

野村 泰志

目的別テーマ：光・電気応答性巨大分子の研究

研究テーマ

15-4-6：光学のおよび電氣的諸機能を持つ巨大分子の分子設計

ABSTRACT

Fullerenes and carbon nanotubes are expected to be applied to functional materials, because of their π -electron network over the whole molecule. There are many theoretical and experimental studies on the physical properties of them. In general, the optical and the electric properties of a molecule reflect the nature of its electronic states. Thus, theoretical analysis of the electronic states of fullerene molecules may help to design the functional fullerene molecules.

In this work, there are three main theme: (1) Optical properties of tube-like fullerene C_{60+10n} (tube-length dependence). (2) Optical properties of open (N,N) carbon tubules (Polarization dependence), (3) Electronic structures of tube-like fullerene dimers $(C_{60+10n})_2$.

(1) The energy of the allowed transition varies periodically with the tube length, and the periodicity is the same as those found in the HOMO-LUMO gap. The oscillator strength of the allowed transition is proportional to the tube length.

(2) The oscillator strength of the transition induced by lights polarized along the transversal axis increases with both the tube length and caliber. On the other hand, that along the cylindrical axis increases with only the tube caliber.

(3) The MO's of the dimers $(C_{60+10n})_2$ with their optimized structures are analyzed, and it is found that these MO's are quite similar to those of the corresponding monomers, i.e., the electronic structures of the dimers may be similar to those of the monomers. Therefore, it is expected that the several physical properties of the dimers are similar to those of the monomers.

研究目的

フラーレンおよびカーボンナノチューブ（以下フラーレン類と総称）は、分子全体に拡がった π -電子ネットワークを持つことから、その特徴を生かした機能性材料への応用が期待されている。そのため、様々な種類のフラーレン類の諸物性に関する研究が、実験と理論の両面から盛んに行われている。一般に、分子の光学のおよび電氣的特性はその分子の電子状態の性質が強く反映されることから、本研究では、いくつかの種類のフラーレン類の電子状態を理論的に解析することにより、それらの光学特性を検討し、機能性材料の分子設計のための知見を得ることを目的とする。そのためには、フラーレン類の種類（構造）に注目し系統立てた検討が有効と考えられる。

本研究では、アームチェア型の筒状構造を持つフラーレン類の電子構造や光学特性に対して、そのチューブの長さや口径がどのような影響を与えるか、の検討を行った。そのようなアームチェア型フラーレン類の一種である分子群 C_{60+10n} （筒状フラーレンと呼称）に関しては、HOMO-LUMO ギャップのチューブ長依存性に周期性が現れることが知られているが、それとの関連性についても考察する。また、筒状フラーレンの中でも最小の分子でもある C_{70} においては、高圧条件下で、ポリマーや二量体が生成されることが報告されている。その二量体の構造については詳細な検討がなされており、キャップ部分での [2+2]環状付加体であるとされている。さらに、これまでの検討によると、そのキャップ部分での π 電子環境は、全ての C_{60+10n} に対して共通であることがわかっている。従って、 C_{70} よりも大きなサイズの筒状フラーレンでも同様な二量体の生成が期待される。そこで、本研究では、その生成の可能性を検討するとともに、その場合の安定構造と電子構造を明らかにすることを目的とする。

5年間の研究内容と成果

(1) 筒状フラーレン C_{60+10n} の光学特性

半経験的分子軌道法である CNDO/S 近似の下 Tamm-Damcoff approximation (TDA) 計算を行い、励起状態の励起エネルギーと振動子強度を求めた。計算結果の解析によると、低励起エネルギー領域の光学遷移は HOMO-LUMO ギャップ近傍の MO が関与することが明らかにされた。また、最低励起遷移

である HOMO→LUMO 遷移は禁制遷移であるが、その近くに、強い許容遷移 ([HOMO→LUMO+1]および[HOMO-1→LUMO]が寄与)があり、その遷移エネルギーのチューブ長 (n) 依存性は、HOMO-LUMO ギャップのそれと同じ周期性があることが示された。また、その許容遷移の振動子強度はチューブ長にほぼ比例することもわかった。

論文発表：Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, "Low-lying transition-allowed states of tube-like fullerenes C_{60+10n} ", *Internet Electron. J. Mol. Des.*, **3**, 29-36 (2004).

(2) アームチェア型カーボンナノチューブの光学特性

キラルベクトル $(n,m) \equiv na+mb$ (n, m : 任意の整数、 a, b : 六角格子の単位ベクトル) で特徴づけられる単層カーボンナノチューブ (SWNT) の様々な物性の中でも、光物性は最も興味深いテーマの一つである。今回は、両端が開いた (N,N) SWNT である $C_{4N+2Nn}H_{4N}$ ($N=5\sim 8; n=0\sim 11$) 分子の光学特性を考える。 D_{Nd} または D_{Nh} の対称性を持つ (N,N) SWNT は、 C_N 回転軸 (z 軸にとる) を持ち、その軸に平行な偏光による光遷移 (z -遷移) と垂直な (x,y -遷移) があり、これらは互いに等価でないため、この SWNT の光応答は異方性を示す。ここでは、上記 (1) でも用いた CNDO/S-TDA 計算に基づき、それら 2 種類の遷移各々の、チューブ長 (n) と口径 (N) 依存性を検討した。

結果をまとめると、チューブ口径を大きくすることにより、 z -と (x,y) -遷移の両方の振動子強度が大きくなることが期待されるが、チューブを長くした場合には、 (x,y) -遷移の振動子強度の増大は期待できるが、 z -遷移の振動子強度の増大は期待できないことがわかった。また、それらの z -と (x,y) -遷移に関与する電子状態の CNDO/S-TDA データを詳しく解析することによって、どのような電子励起がそれらの遷移に強く関与するかを明らかにすることができた。

論文発表：Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, "Polarization-dependent optical properties of open (N,N) carbon tubules", *Chem. Phys. Lett.*, **391**, 212-215 (2004).

(3) 筒状フラーレン二量体 $(C_{60+10n})_2$ の電子構造

筒状フラーレン C_{60+10n} は、両端に五角形があり、それらの中心を通る C_5 回転軸を持った構造をしている。報告者のこれまでの検討によれば、その五角形の頂点からのびた結合の二重結合性は高く、付加反応が起こり易いと考えられる。実際、実験で確認されている C_{70} 二量体の構造は、下図

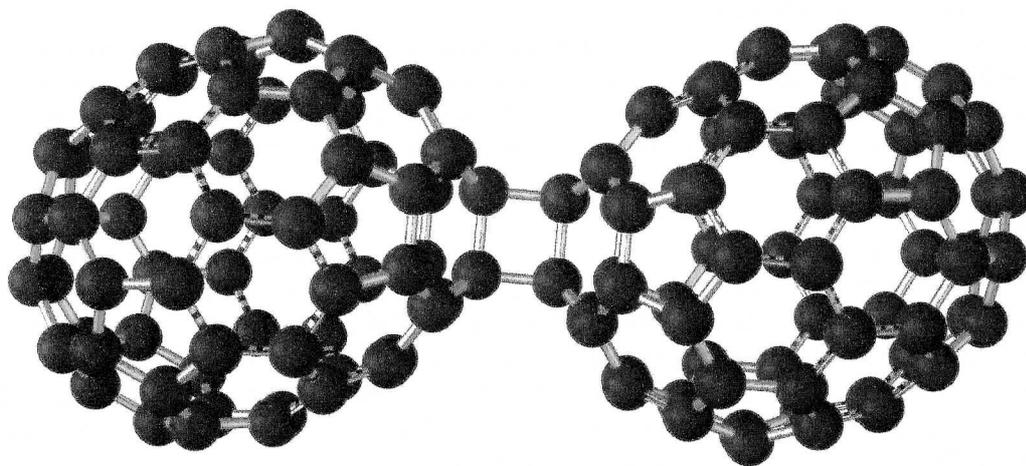


図1 C_{70} 二量体の分子構造 (C_{2h} 対称)

のように、その結合部分同士での [2+2] 環状付加体である。本研究では、図1と同様の C_{2h} 対称を有する、筒状フラーレン二量体 $(C_{60+10n})_2$ の安定構造を分子軌道計算 (CNDO/S 近似) により決定し、その電子構造に関する検討を行った。

計算は、 $n=1$ (C_{70}) から $n=12$ (C_{180}) までの二量体分子に対して行ったが、それら全てで最適化構造が得られ、それら二量体が安定に存在し得る可能性があることが示された。また、分子の反応性や種々の物性に深く関わる HOMO-LUMO ギャップエネルギーを調べてみたところ、非常に興味深い結果が得られた。すなわち、そのギャップエネルギーの分子サイズ (n) 依存性は、単量体で知られているのと全く同様の周期性を示し、また、ギャップエネルギーの値は、二量体と単量体で非常に近いことが確認された。そこで、二量体の MO を解析してみたところ、単量体の MO と非常に似通っていることがわかった。よって、両者は同じような電子構造を持つため、互いに良く似た物性を示すことが期待される (振動・回転状態が関与するものを除く)。

論文発表：Y. Nomura, H. Arai, and S. Narita, "Electronic structures of tube-like fullerene dimers $(C_{60+10n})_2$ ", *Internet Electron. J. Mol. Des.*, **5**, 355-363 (2006).