

野村 泰志

目的別テーマ：光・電気応答性巨大分子の研究

16年度研究テーマ

15-4-6 : 光学的および電氣的諸機能を持つ巨大分子の分子設計

ABSTRACT

The discovery of carbon tubules or nanotubes has greatly stimulated research work on single-wall nanotubes (SWNT's), which are characterized by a chiral vector $(n,m) \equiv na+mb$ (a and b : the unit vectors of the hexagonal honeycomb lattice) with integers n and m . The optical property is one of the interesting subjects on SWNT's. In this work, we consider polarization-dependent optical properties of the open (N,N) SWNT's $C_{4N+2Nn}H_{4N}$ ($N=5\sim 8$; $n=0\sim 11$) with the D_{Nd} or D_{Nh} symmetry. Hereafter, transitions induced by lights polarized along the cylindrical and transversal axes are called z - and (x,y) -transitions, respectively. To obtain the excitation energies and the oscillator strengths, we employ the Tamm-Dancoff approximation (TDA) scheme in the CNDO/S approximation. We analyze the optical transitions of the SWNT's for the longest absorption edges and the prominent peaks in the low energy region, and also discuss their dependence on the tube radius (N) and length (n). We first note that the HOMO-LUMO gap energies periodically decrease with n , taking minimum values at $n=1, 4, 7, 10$. Such a periodic decrease has been shown for the capped $(5,5)$ nanotubes. According to the CNDO/S-TDA data, the low-lying optical transitions are practically the π - π^ transitions including the HOMO's and LUMO's (and their neighboring MO'S). It is shown that excitation energies of the lowest z - and (x,y) -transitions almost periodically decrease with n but not with N . Oscillator strengths for the second lowest z -transitions (prominent peaks) increase with both N and n . On the other hand, for the lowest (x,y) -transitions (prominent peaks), they increase with N but not with n . The expansion of the SWNT system in the transversal directions increases the oscillator strength for both the low-lying z - and (x,y) -transitions, though the expansion along the cylindrical axis increases it for the z -transitions but not for the (x,y) -transitions,*

研究目的

フラーレンおよびカーボンナノチューブは（以下フラーレン類と総称）は、分子全体に広がった 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、分子の光学的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・電氣的特性を検討し、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。例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）は筒構造を特徴づけるキラルベクトルにより様々なタイプに分類できるが、その各々のタイプごとの電子状態の特徴を調べることは、それらの物性を系統的に明らかにすることになる。また、この場合、チューブの長さの電子状態に及ぼす効果を調べることにより、さらに詳細な検討をすることができる。そこで、本研究では、いくつかの種類のフラーレン類において、サイズの異なったいくつかの分子に対して分子軌道計算を初めとする理論的解析を行い、フラーレン類の物性の系統的な考察を行う。

一年間の研究内容と成果

キラルベクトル $(n,m) \equiv na+mb$ (n, m : 任意の整数、 a, b : 六角格子上的単位ベクトル) で特徴づけられる 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。この

SWNT の光学特性を調べるため、半経験的分子軌道法である CNDO/S 近似の下で、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。この CNDO/S-TDA 計算は、昨年度における筒状フラレン C_{60+10n} の光応答の検討の際 [1] にも用いられた。ここでは、 z -と (x,y) -遷移の各々に対して、特に、最長吸収端およびその近辺の強い吸収ピークの、チューブの口径 (N)、長さ (n) 依存性を調べ、さらに、その光遷移に関わる電子状態の解析も行う。

まず、HOMO-LUMO ギャップに関しては、任意の N に対して、周期的な n 依存性 ($\Delta n=3$) が得られた。このような依存性は、以前、我々が [2] 筒状フラレン C_{60+10n} に対して明らかにした、 π -電子共役系のシクロポリフェニレン構造上での局在化により説明でき、キラルベクトル (N,N) で特徴づけられる、いわゆるアームチェア型ナノチューブに共通した特徴の一つである。

次に、低エネルギー許容遷移に関しては、CNDO/S-TDA データの解析により、HOMO と LUMO およびその近傍の MO が関与した π - π^* 遷移であることが明らかにされた。このことから、そのような許容遷移には、この SWNT の筒上に広がる (擬似的) π -電子系の性質が、強く反映されるであろうことが推測される。

z -遷移に関しては、その最長吸収端はチューブ長とともに周期的 (HOMO-LUMO ギャップに対するの周期と同様) に振動しながら赤方シフトしたが、チューブ口径に対してはあまり変らなかった。ただし、この最長吸収端に対応する光遷移の振動子強度は比較的小さく、その大きさのチューブの長さとの目立った依存性は見られなかった。第二許容 z -遷移は、強い吸収ピークとして現れるが、その振動子強度は、チューブの長さとの両方にほぼ比例して増大することがわかった。

(x,y) -遷移に関しては、最長吸収端のチューブ長および口径への依存性は z -遷移の場合と同様であった。この最長吸収端に対応する光遷移の振動子強度は比較的大きく、チューブ口径とともに増大するが、チューブ長にたいしてはそれほど依存しないことがわかった。これを言い換えると、今回扱った (N,N) SWNT においては、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のが期待されるが、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。以上の結果は、詳しく文献 [3] で述べている。

(参考文献)

[1] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, *Internet Electron. J. Mol. Des.*, **3**, 29-36 (2004).

[2] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 72-75 (2003).

[3] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita and T. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **391**, 212-215 (2004).

展望

昨年度には筒状フラレン C_{60+10n} (チューブの両端の閉じた (5,5) SWNT と見なすことができる)、今年度には両端の開いた (N,N) SWNT の光応答性を調べ、そのチューブ長さらには口径依存性を示し、また、その光応答に関与する電子状態の性質を明らかにすることができた。その際扱ったのは、原子数にして二百個程度の大きさの系であったが、それら (N,N) SWNT の光応答に対する本質的な特性は明らかにされたと考えられる。従って、以降は、 (N,N) SWNT 以外の別の種類のフラレン類の物性の検討を行う予定である。

現在、研究対象の一つとして考えているのは、筒状フラレン C_{60+10n} の二量体である。 C_{60} に対して、ある条件の下で、隣接分子間に結合を持つ結晶状ポリマーが得られることが知られている。このようなポリマーにおいては、通常分子性結晶の場合に比べ、隣接分子間に強い相互作用が働いていると考えられる。そのため、個々の分子の場合にはなかった、ポリマー特有の物性が現れることが期待される。そこで、 C_{60} より高次のフラレンに対するポリマーの最も単純なモデル系として、二量体を取り上げ、その電子構造を調べ、単量体分子の場合との比較を行い、二量体に特徴的な電子状態の性質さらには物性を明らかにする。以上のことを考えている。