

野村泰志

目的別テーマ：光・電気応答性巨大分子の研究

15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

Fullerenes and carbon nanotubes are allotropes consisting of a large number of carbon atoms. Because of their extended conjugations of the π -electron, their applications to the functional materials are expected. Optical and electronic properties of molecules strongly reflect natures of molecular electronic states, in general. In this work, electronic states of some kinds of fullerenes and nanotubes are theoretically analyzed and their optical and electronic properties are examined. For the tube-like fullerenes C_{60+10n} , several groups theoretically showed that their HOMO-LUMO gaps periodically vary. Moreover, we also showed that the π -conjugations are regularly localized at the central cylindrical parts of the tubes and concluded that the periodicity originates in the localizations. Making CNDO/S-SECI calculations on the C_{60+10n} molecules, we have obtained their ground and excited states and simulated the absorption spectra. In each spectrum, we see the weak longest edge and the prominent peak with a large oscillator strength value. Both positions of the longest edge and of the prominent peak move periodically. These periodicities are similar to the periodicity of the HOMO-LUMO gaps. Analyzing the CNDO/S-SECI data, it is shown that two electronic excited states corresponding to the longest edge and the prominent state are described by the linear combinations of two singly-excited configurations which the HOMO and LUMO participate in. It is also shown that the intensity of the prominent peak almost linearly increases with the tube length. Study on other types of nanotubes is in progress.

研究目的

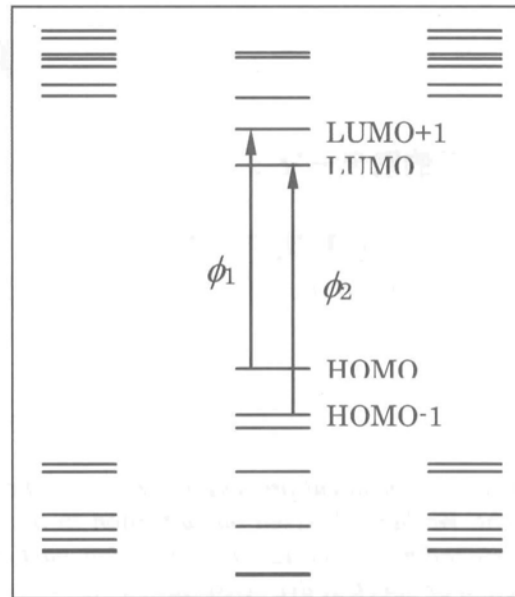
炭素クラスターであるフラーレンおよびカーボンナノチューブ（フラーレン類）は、分子全体に広がった π -電子ネットワークを持つことから、機能性材料の応用が期待されている。そのため、実験・理論の両面から、様々な種類のフラーレン類に対する諸物性の研究が行われている。一般に、分子の光学的および電子的特性はその分子の電子状態の性質が強く反映されることから、本研究ではいくつかの種類のフラーレン類の電子状態を理論的に解析することにより、それらの光学・電子的特性を検討し、機能性材料の分子設計のための知見を得ることを目的とする。

カーボンナノチューブとある種のフラーレン（チューブにキャップを付けた構造：筒状フラーレン）は、チューブの巻き方（キラルベクトルで特徴づけられる）により分類できる。そこで、それによって分類された各タイプの電子状態を調べることは、カーボンナノチューブの電子状態さらにはその物性を系統的に明らかにすることになる。また、それら電子状態のチューブ長依存性を調べることにより、さらに詳細な検討が可能になる。そこで、本研究では、いくつかのキラルベクトルで特徴づけられるカーボンナノチューブ（および筒状フラーレン）の各々に対して、チューブ長の異なったいくつかの分子での分子軌道計算を始めとする理論的解析を行い、チューブの巻き方だけでなく、チューブ長に対する系統的な考察を行う。

一年間の研究内容と成果

一般式 C_{60+10n} と表される一群のフラーレン類に対し、その HOMO-LUMO ギャップが n とともに周期的に変化することが知られていたが、本研究では、そのフラーレン類分子に対して、CNDO/S 法による分子軌道計算と、電子相関の効果を考慮した CI（配置間相互作用）計算を行い、それら分子の基底および励起状態を求め、さらに、それらの分子の吸収スペクトルのシミュレーションも行った。その結果、

スペクトルの最長吸収端と特徴的な強い吸収ピーク位置は、HOMO-LUMO ギャップと同じ様な周期的 n 依存性を持つことを示した。また、それら吸収に対応する二つの励起状態は、HOMO と LUMO が関与する二つの電子励起配置の線形結合により表されることを、電子状態の解析により明らかにした。右図に CNDO/S 近似での MO 計算により得られた C_{60-10n} に対する典型的な MO 順位図を示す。図中の矢印で表された電子励起配置 ϕ_1 と ϕ_2 の互いに独立な二種類の線形結合が、最低吸収端と強い吸収ピークに対応する状態となる。今回計算した $n=1\sim 12$ までの C_{60-10n} に対しては、右図と同じような MO 準位が得られ、低励起エネルギー領域での光学応答を考える上で、HOMO と LUMO を含む 4 つの MO が、特に重要である事がわかった。この HOMO および LUMO の寄与が、吸収端とピーク位置の n 依存性が、HOMO-LUMO ギャップと同じ様な周期性を示す原因となっているものと推定される。また、低励起エネルギー領域における特徴的な強い吸収ピークの強度は、チューブ長と共にほぼ線形に増大することもわかった。



展望

今回扱ったフラーレン類 C_{60-10n} は、カーボンナノチューブの観点からは、capped (5,5) nanotube と呼ばれるものであるが、これと全く同じ筒構造を持つ open (5,5) nanotube と呼ばれるキャップを持たない一群について、現在、今回と同様の計算および解析を行っている。それにより、これらナノチューブの電子状態とそれに関わる物性に対するキャップの効果を検討することができるものと考えられる。また、今回の C_{60-10n} に対しては、主に光物性のチューブ長依存性を中心にして検討を行ったが、チューブの口径依存性も興味深い。そこで、口径を変えた (4,4) あるいは (6,6) nanotube などに対する検討も随時行っていく予定である。