

## カーボンナノリボンの振動分散の統一的説明

(東北大院理) ○山北 佳宏, 山田 恵美, 大野 公一

【序】本研究では、リボン状の縮合 6 員環構造を持つ炭素ナノリボン(Fig. 1)に、任意の多環芳香族炭化水素 (PAH)に適用可能な分子内ポテンシャル力場を適用し[1]、その振動分散曲線を構築した。多くの PAH 分子系で実証された基準振動力場が 6 員環を数 100 個以上含む”無限”ナノ構造に適用できることを示し、逆格子空間からのアプローチが振動状態ならびに励起状態の振電状態の問題を研究して行く上で有用であることを示す。炭素ナノリボン構造は、表面ステップ構造などとして作成することができ[2]、その振動の特徴は、無限に広がるグラファイト格子に境界条件を課したフォノン、または、巨大な PAH の分子振動としての性質を併せ持つことにある。振動と電子の相互作用はナノ構造で顕著であり、電子物性を研究する上でも重要と考えられる。電子状態については、理論計算[3]ならびに走査トンネル顕微鏡 (STM) 観測[4]によって研究され、端に特異的に局在する高い電子状態密度が報告されている。しかし、振動分散は数例を除き[2]、ほとんど報告されていなかった。理想的なグラファイト格子の振動分散については密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算によってよく研究されているが、そこでは固体物理の理論が適用されており、多様な分子構造における挙動については未知な点が多かった。

【計算】本研究の手法では実空間の分子分光学的な描像を逆格子空間へ変換することで、周期性に着目しつつナノ構造の知見を得ることができる。すなわち、上述の MO/8 モデルによる力の定数[1]を分子内座標系から直交座標系に変換し、Fig.1 の太線に示す単位格子について zone folding する方法を採用している[5]。振動力場は、単純な PAH から最大 400 個程度の 6 員環を含む PAH またはグラフェンに対して得られ、これ

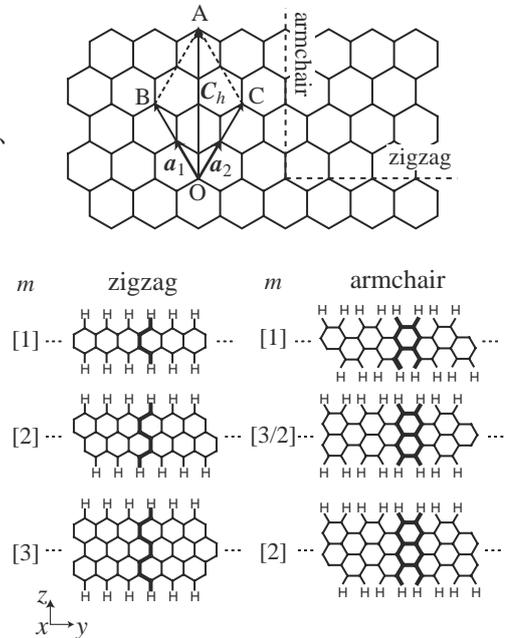


FIG. 1. Definitions for (a) primitive unit vectors  $a_1$  and  $a_2$ , (b) primitive unit cells (bold lines) for zigzag and armchair nanoribbons, respectively. Chiral vector  $C_h$  specifies the positions of carbon atoms that are located at edges in nanoribbons, or meet each other in nanotubes.  $C_h = (2,2)$  in this case.

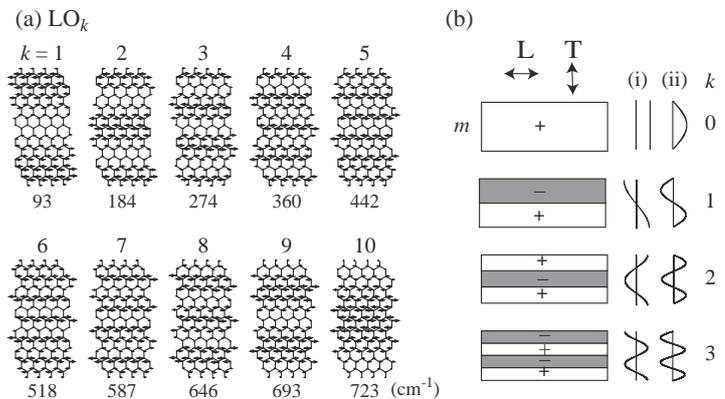


FIG. 2. (a) Longitudinal elastic harmonics,  $LO_k$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ), for [10] zigzag nanoribbons at  $\Gamma$  point and (b) a schematic showing nodal structures in the direction of width. These nodes are the characteristic vibrations of an elastic sheet with both ends (i) free or (ii) fixed.

を利用してリボンの幅方向の環の数  $m$  について  $m = 1 - 20$  の範囲で計算を行った。

【結果と考察】 Fig. 2 は音響倍音の系列を示す。環構造と振動変位の整合・不整合にかかわらず規則的な振動となっており、(b)に示した弾性体の固有振動と同じ振動パターンが見られる。縦波(Longitudinal)、横波(Transversal)の音響倍音それぞれについて、リボンの幅に現れる節の数を  $k$  とおくと、 $k = 1, \dots, m$  の系列が倍音として現れる。ここで、振動の振幅が(i)開放端のものとなるか、(ii)固定端のものとなるかはくり返し構造の対称性、換言すれば  $m$  (zigzag のとき)または  $2m$  (armchair のとき)のパリティに依存する。

Fig. 3 は、すべての面内振動が  $k$  の系列として系統的な振動数の振る舞いを見せることを示したものである。特に、純粋な光学モード  $LO'_k$ ,  $TO'_k$  でも系統的な変化が得られた点は興味深い。音響倍音と光学倍音の振動数はリボンの幅  $m$  に対して異なる依存性(それぞれ  $1/\sqrt{m}$ ,  $1/m$ )を示すことが明らかとなった。これは、異なる弾性体の力学が関与しているためと考えられる。

すべての基準振動は次の4種類に分類される。(1) リボン方向の位相差がゼロのとき、すなわち  $\Gamma$  点において重心の並進または回転にあたるモードは音響分枝である。基本的にこれらのモードでのリボン幅の節の数は  $k = 0$  である。(2) 一方、 $k = 0$  と同様なパターンを示すがリボンの幅方向に位相差を持つ  $k \neq 0$  のモード(Fig.2)を、音響倍音と呼んでいる。これらの振動数は  $\Gamma$  点でもゼロとまらない。(3) 純粋な光学モードは  $\Gamma$  点で T, L 型の振動に完全に分かれる。 $k = 0$ ,  $m$  の節を持つモードは環の構造に整合するが、これ以外の  $k$  で不整合なモードも  $k$  に対して系統的な挙動を示す(Fig. 3 上)。この系列を光学倍音と呼ぶ。(4) 端の CH 結合に由来する振動は、伸縮、面内変角、面外変角振動として得られる。これらは殆ど分散を示さず、CH 結合の独立性を示している。

以上の分類をもとに、さらに下記の点について議論を行うことが可能である。(a) 単位格子の対称性ごとの振動遷移の選択律、(b) 振動分散曲線と環の数  $m = 1 - 20$  の幅のリボンの  $k$  に対する離散的な振動状態、(c) PAH の DFT 計算から予想される赤外・ラマン強度の特徴、(d) 振動状態密度の外形依存性と一般則。

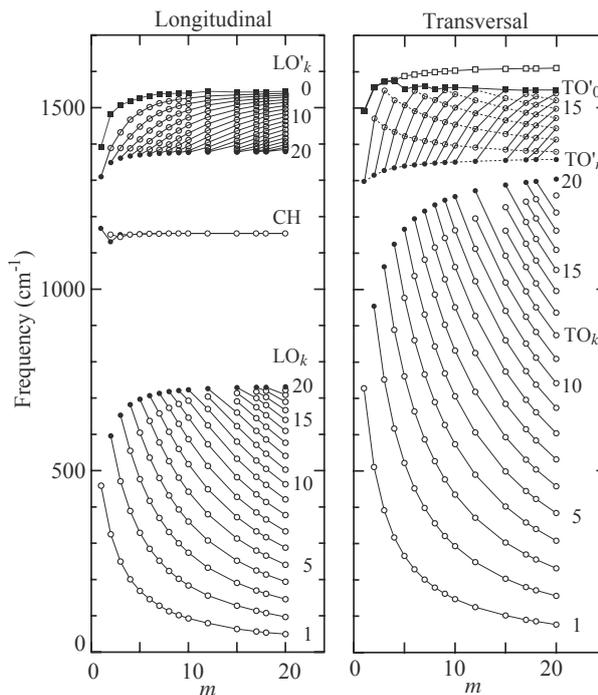


FIG. 3. Frequency shifts for the transversal and longitudinal modes of hydrogenated  $[m]$  zigzag nanoribbons as a function of ribbon width,  $m$ .  $k$  is the number of nodes in the direction of width ( $k = 1 - m$ ). Modes with the same  $k$  are connected with lines, and those of subtractive series ( $k = m, m-1, \dots$ ) are also connected by broken lines.

[1] K. Ohno, R. Takahashi, M. Yamada, and Y. Isogai, *Int. Elec. J. Mol. Design* **636**, 1 (2002).

[2] T. Tanaka, A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S. Otani, *Solid State Commun* **123**, 33 (2002).

[3] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).

[4] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, and K. Kusakabe, *Phys. Rev. B* **73**, 125415 (2006).

[5] Y. Yamakita, J. Kimura, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **126**, 064904 (2007).