

有限長ジグザグナノチューブのNBMOの組み立てとHOMOの局在化

(明治薬大) 溝口 則幸

**Construction of NBMO and Localization of HOMO
in Finite Length Zigzag Nanotubes
(Meiji Pharmaceutical University) Noriyuki Mizoguchi**

1 序論

非結合性分子軌道(NBMO)は共役化合物の電子状態の研究において重要な量である。ジグザグ端を持つナノグラフェンはゼロギャップ半導体であり、端の炭素原子に局在したHOMO (エッジ状態という)を持つ。このエッジ状態は局在スピンを有することから、ナノグラフェンはスピントロニクスへ応用が期待されている。ジグザグカーボンナノチューブは直径が増大すると、周期2でHOMO-LUMOギャップが振動することが知られている。このHOMO-LUMOギャップの振動はHOMOがNBMOであるときとNBMOでないときの繰り返しによるものである。

HMOレベルにおいて、sum ruleを使うことにより、計算なしに、NBMOの各サイトにおける係数を組み立てられる。ここでは、sum ruleを用いて、有限長 $(n,0)_L$ ジグザグナノチューブのNBMOを組み立てる。次に、STO-3G* を基底関数とするDFT B3LYP計算により、構造最適化された有限長ジグザグナノチューブのHOMOの特徴を調べる。

2 ジグザグナノチューブのNBMOの組み立てとHOMOの完全局在化

$(n,0)_L$ ジグザグナノチューブのNBMOをsum ruleを用いて、組み立てた。ここで、添え字のLはチューブの長さ(ベンゼンベルトの数)を表す。nが偶数のときと奇数のときでは、結果が異なり、nが偶数のときは、NBMOを得られたが、nが奇数のときは、得られなかった。nが偶数のときに得られたNBMOの係数は0でないものは、ジグザグ端上のみであり、一方のジグザグ端における係数は $a, -a, a, -a, \dots, a, -a$ であり、他方のジグザグ端における係数は $b, -b, b, -b, \dots, b, -b$ であった。このNBMOは二重に縮退していて、もう一つのNBMOの係数は一方のジグザグ端における係数は $-b, b, -b, b, \dots, -b, b$ であり、他方のジグザグ端における係数は $a, -a, a, -a, \dots, a, -a$ であった。ただし、これらのNBMOは規格化されていないものである。その結果の一例を図1に示した。この結果は、ジグザグナノチューブの長さに依らない。

ジグザグナノチューブは交互炭化水素であるので、二重に縮退しているNBMOはHOMOとLUMOになる。n=evenのジグザグナノチューブのHOMOの空間分布はジグザグ端にある炭素原子のみに完全に局在化しており、ジグザグ端上にある炭素原子に均一の存在確率を持つ。これらの結果はジグザグナノチューブの太さと長さに依らない。

STO-3G* を基底関数とするB3LYPにより、構造最適化された有限長ジグザグナノチューブのHOMOの特徴を調べた。その結果、 $(2n,0)$ のジグザグナノチューブのHOMOはチューブのサイズ(長さや直径)に依らず、完全に局在化していることを確認した。図2を参照。

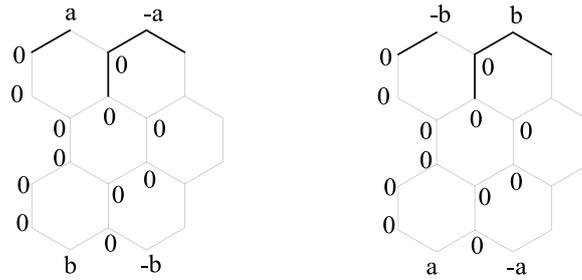


図1 $(2,0)_3$ ジグザグナノチューブの二重に縮退しているNBMO

HMOレベルにおいては、 n が奇数のときのジグザグナノチューブはNBMOを持たないことをみた。NBMOがなければ、ジグザグナノチューブは端に局在した特異な電子状態を持たないのであろうか。 n が奇数のとき、ジグザグナノチューブのHOMOはサイズ（長さや直径）が小さいときは非局在化している。図2を参照。しかし、サイズが大きくなり、HOMOのエネルギーがNBMOのエネルギーに近づくと、HOMOの局在化は進み、ついには完全に局在化する。



図2 $(8,0)_2$ ジグザグナノチューブのHOMOと $(7,0)_3$ ジグザグナノチューブのHOMO

n が偶数のときと奇数のときでは、局在化の形が異なる。 n が偶数のときは、HOMOは円周上のすべてのジグザグ端に一樣な大きさで局在化しているが、 n が奇数のときは、円周上のすべてのジグザグ端に局在化するのではなく、円周上の一部のジグザグ端のみに完全に局在化し、この部分のジグザグ端における係数の大きさは均一ではなく、中央部分で最大であり、中央から離れるに従い減少していく。その一例を図3に示した。

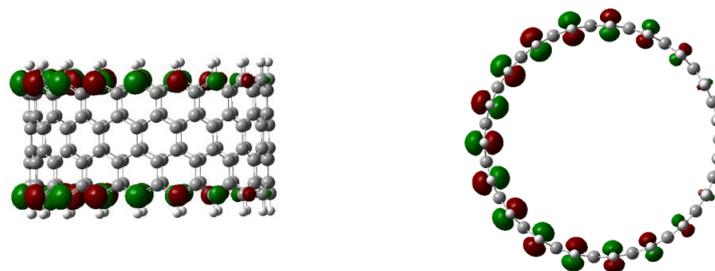


図3 $(19,0)_3$ ジグザグナノチューブのHOMO 横からみたものと上からみたもの