

## Carbon nanocage異性体の安定性と光吸収スペクトル

<sup>1</sup>静大工, <sup>2</sup>東大物性研

○野口良史<sup>1</sup>, 杉野修<sup>2</sup>

### Stability and UV-vis absorption spectra of isomers of carbon nanocages

○Yoshifumi Noguchi<sup>1</sup> and Osamu Sugino<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Shizuoka University, Japan

<sup>2</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** First-principles GW+Bethe-Salpeter method is applied to three-dimensionally extended  $\pi$ -conjugated carbon nanocages consisting of 156 atoms. We simulated the UV-vis absorption spectra of six possible isomers under the vacuum condition and compared with the experimental spectra measured in the solution. The best agreement with the experiment is found for the most unstable isomer. Our simulation strongly suggests that the external experimental conditions such as solution and finite temperature affect stability.

**【序】** 実験技術の発展により、近年様々な炭化水素化合物（～200 原子系）が新たに合成されている。特に 3 次元的に広がった $\pi$ 電子を持つ $\pi$ 電子共役系分子は特異な光学特性を示すことが報告されており注目を集めている。いくつかの分子ではすでに大量合成やサイズ選択的な合成が可能になっており、工業面での応用も期待が高まってきている。光学特性の詳細な知見を得ることは、今後の応用を考える際に重要であることから実験だけではなく理論的な取り組みも必要になってくるはずである。

第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法は、結晶系や孤立系など幅広い物質の光学特性を高精度に評価することのできる計算手法である。実際に、～数十原子系に対してはすでに数多くの計算が行われており、詳細なベンチマークテスト計算から本手法の計算精度の高さが実証されている。しかし 100 原子系を超えるサイズに対しては主に計算コストの問題からあまり適応例がないのが現状である。

本研究では、200 原子程度の系に対して精度よく光学特性を評価することができる第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法のプログラム開発を行った。まず、 $\pi$ 電子共役系分子に対する本手法の計算精度を確認するために、ベルト型分子（carbon nanobelt (C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>), benzocyclacene (C<sub>90</sub>H<sub>30</sub>), cyclacene (C<sub>60</sub>H<sub>12</sub>), Vogtle belt (C<sub>70</sub>H<sub>28</sub>)) と [n,n,n]carbon nanocage (C<sub>12+18n</sub>H<sub>6+12n</sub>, n=3, 4, 5, 6)に GW+Bethe-Salpeter 法を適応し、実験の UV-vis 吸収スペクトルと比較を行った。これらの分子に対して計算精度を確認したのちに、図 1 に示すより複雑な分子構造を持った carbon nanocage (C<sub>96</sub>H<sub>60</sub>) へ本手法を適応した。この分子は 6 つの異性体が報告されているがこのうちいくつかはエネルギー的に非常に近いために、通常の密度汎関数理論 (DFT) による全エネルギー比較では実験で測定されている carbon nanocage の構造を特定することができない。そこで本研究ではこれら 6 つの異性体の光学特性を計算し、詳細な解析をするとともに、UV-vis 吸収スペクトルの比較から実験で測定されている carbon nanocage 異性体の推定を行った。

**【理論】** 理論的に光学ギャップあるいは UV-vis 吸収スペクトルを精度よく求めるためには、励起子効果を正しく取り扱う必要がある。グリーン関数法では応答関数 ( $L$ ) に対する Bethe-Salpeter 方程式 (BSE)

$$L = L_0 + L_0 \Xi L \quad (1)$$

の電子-ホール相互作用核( $\Xi$ )を通して励起子効果が入り入れられる。しかしこの電子-ホール相互作用核は一電子自己エネルギー演算子 ( $\Sigma$ ) を一粒子グリーン関数 ( $G$ ) で汎関数微分した形 ( $\Xi \equiv \partial \Sigma / \partial G$ ) で定義されるために厳密な評価は不可能である。そこで通常は GW 近似 (GWA) による一粒子自己エネルギー演算子 ( $\Sigma^{GW} = iGW$ ) を用いて

$$\Xi^{GW} = \partial \Sigma^{GW} / \partial G \approx W - 2v^{ex} \quad (2)$$

と表し GWA の範囲で BSE を解く (この手法を GW+Bethe-Salpeter 法と呼ぶ)。ここで  $W$  は動的遮蔽クーロン相互作用 (直接項)、 $v^{ex}$  は裸のクーロン相互作用 (交換項) である。式 (2) で評価される励起子効果には動的でさらに非局所効果まで考慮されているために信頼性のある光学特性を求めることができる。

本手法は計算精度の面で強みがある一方、膨大な計算コストがかかるために取扱可能な系のサイズには制限がある。そこで本研究ではこの問題を克服すべく、OpenMP と MPI によるハイブリッド並列アルゴリズムを取り入れてプログラム開発を行った。現在、独自に開発を行ってきた全電子混合基底法プログラムでは全国共同利用施設スーパーコンピュータを用いて、200 原子程度の分子を計算できるようになりつつある [1,2]。

**【結果・考察】** 図 1 に carbon nanocage ( $C_{96}H_{60}$ ) の 6 つの異性体の構造を示す。エネルギーがもっと低い異性体から  $D_2$ ,  $S_4$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $T$  とラベルづけされている。真空中で行った DFT による計算によると  $D_2$  と  $S_4$  のエネルギーが非常に近く実験の環境によって順序は容易に入れ替わることが予想される。事実、結晶化した際には、X 線解析の結果は  $S_4$  と最もよく一致することが報告されている [3]。しかし UV-vis 吸収スペクトルの測定は溶液中で行われているためどの異性体のものかが特定できていない。

本研究ではこれら 6 つの異性体に対して UV-vis 吸収スペクトルを計算し実験と比較を行った (図 2)。いずれの異性体にも大きな違いは見られないが、第一、第二ピークの位置及び相対的なピークの高さが実験と最もよく一致する異性体は (少なくとも真空中では) 最も不安定な  $T$  であることがわかった。また  $D_2 \rightarrow S_4 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow T$  と安定性が減少するにつれて実験のスペクトルとの一致が増していることもわかった [2]。本発表ではこの他に詳細な励起子解析の結果を示すとともに溶液がスペクトルに与える影響などを議論する予定である。

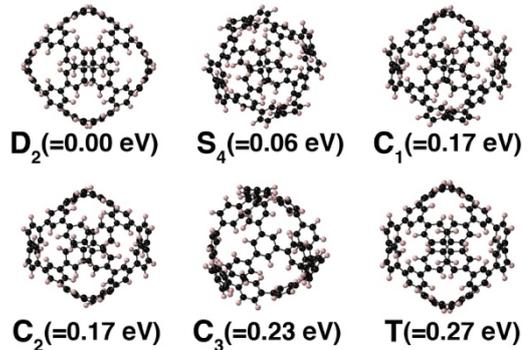


Fig. 2 Atomic geometries of carbon nanocages. Six isomers are labeled as  $D_2$ ,  $S_4$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , and  $T$ .

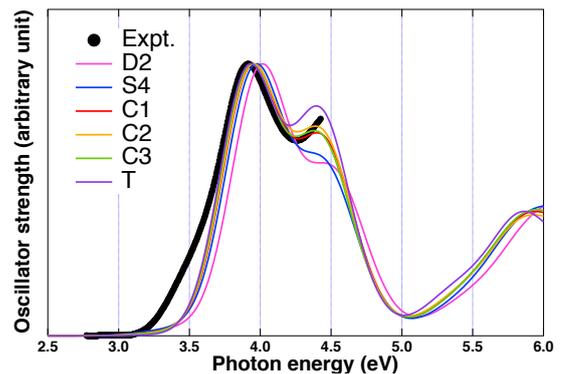


Fig. 1 UV-vis absorption spectra.

## 【参考文献】

- [1] Y. Noguchi, D. Hirose, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **146**, 144304 (2017).
- [2] Y. Noguchi, D. Hirose, and O. Sugino, *Euro. Phys. J. B*, **91**, 125 (2018).
- [3] E. Kayahara, et. al., *Nat. Comm.* **4**, 2694 (2013).