

ナノチューブの NMR 化学シフトは一定か？

(京大院理) ○久保 厚

【序】例外に興味を持つということは、科学の発見においては重要である。少なくとも教室で原理を理解しやすくする例え話としての価値はある。NMRの化学シフトは磁場によらず一定とされ、市販の分子軌道計算のプログラムでもある磁場中の分子の中を流れる電流を計算するかわりに、エネルギーの磁場および核スピンに対する微分を計算して化学シフトとしている。小さな分子や原子についての精密な計算では化学シフトの磁場依存性は非常に小さいことがわかっている。金属では de Haas-van Alphen 効果とよばれる現象が Fermi 面の形状を調べるのによく用いられている。伝導電子の軌道運動が磁場に直交する面内に量子化されることにより、磁化が磁場の逆数の周期で振動する現象である。この現象による Knight シフト(電子スピンによる NMR 信号のシフト)の振動が報告されている。[1] 同様な機構で化学シフト(電子の軌道運動によるシフト)が磁場依存性を示すことは考えられる。

境界面が無視できない大きさの金属では電子の運動の量子化が起こり、Aharonov-Bohm (AB) 効果と呼ばれる別の現象が起こる。超伝導体では AB 効果が最初に問題にされた。リング状や円筒状の超伝導体では巨視的波動関数の 1 価性の要請からループを貫く磁束が量子化される。外部磁場の連続的な変化との差を埋めるようにリング内には磁場に比例した周期で変化する電流が流れる。後に同様な現象が微細加工で作られた通常の金属のリングや円筒でも報告された。カーボンナノチューブは最も小さい金属円筒の代表で AB 効果による大きな磁気抵抗を示すことがよく知られている。AB 効果の重要な点は磁場がベクトルポテンシャルと電荷の積だけ運動エネルギーの原点を変化させるという点である。

化学者に最も親しみやすいリングはベンゼンをはじめとした芳香族分子であろう。昨年の討論会では磁場とリングを大きくすれば芳香族分子の AB 効果を研究することは可能であることを述べた。有機化学者ならよく知っていることであるが、リング状の共役系は環の中に含まれる電子の数が $4n+2$ または $4n$ であるかにより芳香族あるいは反芳香族となり、環電流の向きが逆になる。後者は 1 電子近似でゼロ磁場の HOMO と LUMO が縮重しており、 π 電子系が不安定になっている。そのため平面性を持たなかったり、結合交代を示したり、3 重項となったりする。計算化学からも芳香族性と反芳香族性はよく研究されている。芳香族と反芳香族を一番よく区別する性質は、環の中心の位置で計算した NMR の化学シフトが、それぞれ負と正になる点である。[2]

本研究では Geiler ら[3]の円筒状の自由電子のモデルを解き、円筒の中心での化学シフトの磁場強度と方向依存性を調べた。その結果、Fermi 半径と磁場強度の関数として芳香族性を持つ状態と反芳香族性を持つ状態が存在することがわかった。こ

れは金属、半導体という性質とは直接関係ない。(このモデルでは円筒は常に金属である。)カーボン・ナノチューブでも自由エネルギーを中性状態から変化させると特定の半径で不安定になることが計算からわかっており、反芳香族性の状態が出現するとして説明できる。[4]

【結果】円筒上の自由電子のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} \left\{ (p_\phi + eA_\phi)^2 + (p_z + eA_z)^2 \right\} \quad (1)$$

$$= \varepsilon \left\{ (-i\partial/\partial\phi + \xi_z)^2 + (-i\rho\partial/\partial z + 2\xi_x \sin\phi) \right\}$$

ここで (ρ, ϕ, z) は円筒座標、ただし円筒の半径 ρ は固定

する。 $\xi_\alpha, \alpha = x, z$ は規格化された磁場で、 $\xi_\alpha = \pi\rho^2 eB_\alpha/h$

で与えられる。x方向の磁場がゼロの時、固有関数は

$|n, \kappa\rangle = (2\pi L)^{-1/2} \exp\{i(\kappa z/\rho + n\phi)\}$ となる。1電子エネルギー

は $\varepsilon\{(n + \xi_z)^2 + \kappa^2\}$ となる。自由エネルギーを

$\mu = \varepsilon\eta^2$ と書けば Fermi 半径 η の円の中

にある状態が占有されていることがわかる。 n の方向は量子化されているので線

で表す。(図1) 原子軌道が円筒の ϕ 方向に N_ϕ あり、 z 方向にも

同じ間隔であるとするると電気的に中性の円筒では $\eta \approx N_\phi/\sqrt{2\pi}$ となる。図

2は z 磁化あるいは円筒の中心の局所磁場に比例した量 Σ_M を計算した。

ξ_z と η の周期関数となる。 $\Sigma_M > 0$ の領

域(線 $\eta = n + \xi_z$ の近傍)では円筒は反芳香族性を示していることになる。

【謝辞】反芳香族性について指摘下さった京大理・化学の今城文雄氏に感謝します。

(1) R.G.Goodrich, et al., Phys.Rev. B3, 2379 (1971). (2) K.B.Wiberg, Chem.Rev. 101, 1317 (2001). (3) V.A.Geiler, et al., JETP 88, 800 (1999). (4) M.S.Ferreira, et al., Phys.Rev. B63, 245111 (2001).

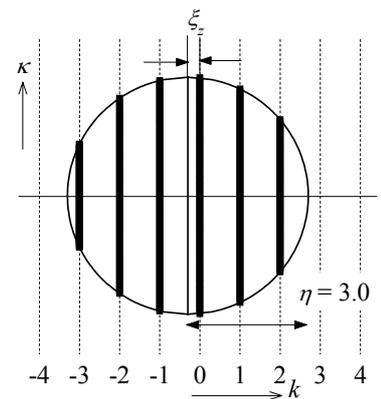


図1 円筒のエネルギー準位

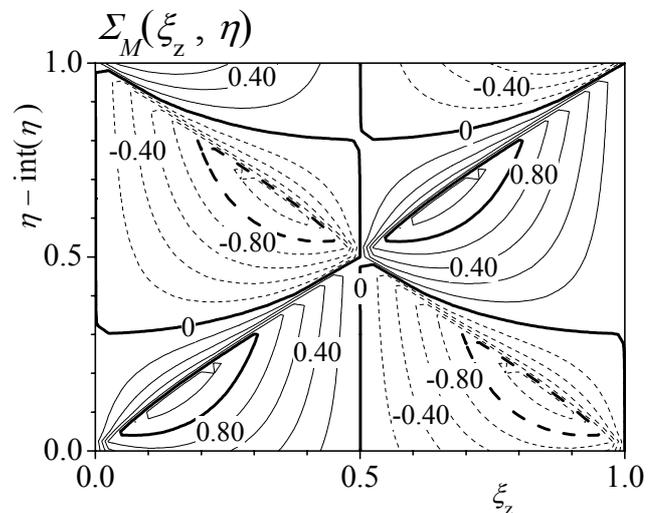


図2 磁化の磁場および Fermi 半径依存性