

3P122 アームチェア型ナノチューブにおける許容遷移の偏光特性に関する理論的研究

(信州大繊維) 野村泰志, 藤田紘也, 成田 進, 渋谷泰一

【序】 単層のカーボンナノチューブ (single-wall nanotube: SWNT) の電子状態に関しては、これまで、実験的にも理論的にも数多くの研究がなされている。SWNT は、その筒部分の構造 (グラフェンシートの巻かれ方) を示すキラルベクトル (通常、二つの整数の組 (N,M) のように表記される) により特徴づけられる。 (N,N) で特徴づけられる SWNT は、アームチェア型と呼ばれ、サイクリックに連なった N 個の p-phenylene 骨格を基本構造として持ち、典型的な SWNT の一群として、種々の物性が盛んに調べられている。例えば、その電気伝導性については、1990 年代の始めの頃から、(様々な他の種類の SWNT に対しても) 詳細に検討されている。

SWNT の光学応答性もまた興味深いテーマの一つである。Liang らは、いくつかの種類の SWNT に対して、PM3 レベルでの計算を行い、低エネルギー領域における (電気双極子) 許容遷移においては、 π -遷移が主要な寄与をすることを示した[1]。また、我々は以前、両端が閉じたアームチェア型 $(5,5)$ -SWNT (C_{60+10n}) の許容遷移を、CNDO/S 近似に基づいた Tamm-Dancoff approximation (TDA) 計算により評価し、そのチューブ長依存性を検討するとともに、それら C_{60+10n} の各々の最低低許容遷移は、二つの一電子励起[HOMO LUMO+1]と [HOMO-1 LUMO]によるものであることを示した[2]。

本研究では、両端が開いたアームチェア型 (N,N) -SWNT ($C_{4N+2Nn}H_{4N} T(N;n)$) の許容遷移を、CNDO/S-TDA 計算に基づき理論的に検討することを目的とする。これらの SWNT は、 C_N -回転軸を持ち、 D_{Nh} または D_{Nd} 対称性を有するので、許容遷移は、 C_N -回転軸に平行な遷移 (以下、 z -遷移) と垂直な遷移 ((x,y) -遷移) の二種類に分けられる。この二種類の遷移各々について、SWNT のチューブ長および口径に対する依存性を検討する。さらに、主要な許容遷移を CNDO/S-TDA データにより解析し、それらに寄与する電子励起配置およびその励起に関わる分子軌道の性質についての検討も行う。

【計算方法】 Gaussian 98 を用いて、AM1 レベルでの構造最適化を行い、得られた最適化構造に対して、CNDO/S 近似による分子軌道計算、さらに、TDA 計算を行い、アームチェア型 SWNT 分子の励起状態の励起エネルギーおよび波動関数を求める。ここでは、低励起エネルギーの許容遷移に注目することとし、TDA 計算は HOMO-LUMO ギャップ周辺の MO 空間に対して行うものとする。具体的には、約 20 個ずつの占有および非占有 MO を考慮した。

【結果と考察】 今回の CNDO/S-MO 計算で得られたアームチェア型 SWNT 分子 $T(N;n)$ ($N=5-8; n=0-11$) の HOMO-LUMO ギャップエネルギーは、全ての N に対して、 $n=1,4,\dots$ のところで極小となりながら、 n とともに減少していくことがわかった。この n が 3 ごとの周期的な変化は、両端が閉じたアームチェア型 $(5,5)$ -SWNT (C_{60+10n}) においても見られたものである。我々は以前、 C_{60+10n} において基本構造であるサイクリックに連なった 5 個の p-phenylene 骨格 (C_{30}) 上に π -電子共役系が局在する傾向がその周期性の原因となっていることを指摘した[3]が、今回の SWNT 分子 $T(N;n)$ においても同様の共役系の局在性

により周期性が現れることが推測される。

Table 2 に、 $T(N;n)$ 分子各々に対する最低 z -遷移と (x,y) -遷移の励起エネルギーを示す。

Table 2 Excitation energies (in eV) of the lowest z -and (x,y) -transitions

n	$T(5;n)$		$T(6;n)$		$T(7;n)$		$T(8;n)$	
	z	(x,y)	z	(x,y)	z	(x,y)	z	(x,y)
0	7.04	4.52	7.29	4.16	7.48	3.89	7.61	3.67
1	3.78	3.29	3.96	3.38	4.08	3.40	4.17	3.39
2	2.87	3.47	3.03	3.55	3.14	3.59	3.20	3.61
3	2.30	3.18	2.43	3.02	2.47	2.84	2.53	2.69
4	2.61	2.75	2.79	2.82	2.90	2.80	2.96	2.76
5	2.23	2.99	2.37	3.00	2.46	2.97	2.55	2.99
6	1.91	2.89	2.02	2.72	2.09	2.55	2.16	2.41
7	2.05	2.47	2.17	2.49	2.28	2.47	2.34	2.43
8	1.86	2.73	1.96	2.72	2.05	2.66	2.07	2.57
9	1.67	2.73	1.74	2.57	1.81	2.41	1.87	2.27
10	1.02	2.01	1.82	2.35	1.89	2.32	1.93	2.24
11	1.64	2.57	1.70	2.55	1.77	2.47	1.81	2.38

これを見ると、 n が小さい場合のいくつかの例外を除くと、最低 z -遷移の方がより低エネルギー側に位置していることがわかる。次に、励起エネルギーの n (チューブ長)、 N (口径) に対する依存性を見てみると、 z -と (x,y) -の両遷移とも、 n の増加に対して振動しながら減少していくのが明らかであるのに対し、 N に対してはそれほどはっきりした依存性は見られない。

ここで、それら最低 z -遷移の CNDO/S-TDA データを解析すると、数少ない例外を除き、非縮重の二つの占有 MO (HOMO を含む) と二つの非占有 MO (LUMO を含む) がその遷移に関与していることがわかった。そのため、その励起エネルギーは、HOMO-LUMO ギャップを反映した n 依存性を示すものと推測される。また、最低 z -遷移の振動子強度は小さいが、最低 z -遷移に関与する四つの MO は、比較的大きい振動子強度を持つ二番目の z -遷移にも主要な寄与をしている。一方、最低 (x,y) -遷移に対しては、HOMO-LUMO ギャップ付近の縮重 MO が、HOMO と LUMO とともに関与していることがわかった。これら最低 z -および (x,y) -遷移は、それらに関わる MO が、チューブ表面に垂直な擬似的 p -原子軌道により表されていることより、 π - π^* 遷移であることがわかった。

当日は、振動子強度の計算結果を、二番目の z -および (x,y) -遷移に関しても示し、合わせて、それら種々の遷移に対して、その励起エネルギーと振動子強度のチューブ長および口径に対する依存性に関して議論する。

[1] W. Liang, X. J. Wang, S. Yokojima, G. Chen, J. Am. Chem. Soc., **122**, 11129 (2000).

[2] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita, T. Shibuya, Internet Electron. J. Mol. Des., **3**, 29 (2004).

[3] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita, T. Shibuya, Chem. Phys. Lett., **375**, 72 (2003).