

アセンの振動分散関係とナノ炭素ネットワークにおけるフォノン

(東北大院理) ○山北佳宏、木村迅、山田恵美、大野公一

【序】 本研究では、 $[n]$ -オリゴアセン(n は環の数)についての FT-ラマン実験($n=2-5$)と密度汎関数計算($n \leq 15$)をもとに無限ポリアセンの振動分散関係を構築し、グラファイトなどのバルクに近い系との対応関係を探った。分子とバルクとの中間領域を分子分光の精度で研究することは有用であると考えられる。これまでにグラファイトやカーボンナノチューブの振動の特性は研究されてきているが、対象とされているモードが限定されており、スピン状態と振動遷移強度との対応や、振動に現れる有限領域の効果に関する知見は十分ではなかった[1,2]。本研究の計算は、環の数が8個以上のオリゴアセンで基底状態として理論的に予測されている1重項開殻ダイラジカル状態の振動遷移強度についての知見を与え、閉殻分子から開殻ナノ構造が形成される過程についての分光学的知見を提供する。また、振動分散関係はすべての振動モードを含み、アセン類の共鳴ラマン効果でのモード依存性、ナノグラファイトの力学的強度、中性子非弾性散乱過程についての知見を与える。これらは1次元に限定された炭素ネットワークの理解に有用であると考えられる。

【方法】 $n=2-5$ のオリゴアセンのフーリエ変換ラマンスペクトルを 1064 nm を励起光として測定し、赤外スペクトル[3]と共に、B3LYP/6-31++G(d,p)による構造最適化と振動数計算で帰属を行った。さらに、ペンタデカセン($n=15$)の力の定数を B3LYP/4-31G レベルで計算し、直交座標系のまま zone folding 法により縮約し、無限ポリアセンの分散関係を構築した。非共鳴ラマン強度は分極率近似で計算し、 $n=4,5$ で観測された共鳴ラマン強度については、半経験的量子化学計算と MO/8 振動力場モデル[4]で振動子強度を計算し、Franck-Condon 型と振電相互作用型からの寄与を見積もった。

【結果と考察】 Fig. 1 (a),(b)にペンタセンの例を示すように、ラマンバンド C~F が $n=4,5$ では計算より強く観測される。これらのバンドを除けば、 $n=2-5$ のオリゴアセンの赤外ラマンスペクトルはおおむね良好に再現される。アセン類では、 n が増すにつれて電子スペクトルの最長吸収帯が長波長シフトすることから、 n が大きな場合共鳴ラマン効果による増強を受けると予想される。実際に $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移についての振電解析を行うと、Fig. 1(c)のように、モード D~F は Franck-Condon 型、C は振電相互作用型としての遷移強度を持つことが示される。モード C はグラファイトやカーボンナノチューブで強く観測される“G バンド”に対応しており、モード E はバルクのナノ構造に敏感な“D バンド”に対応している。ただし、モード E に関与する $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直

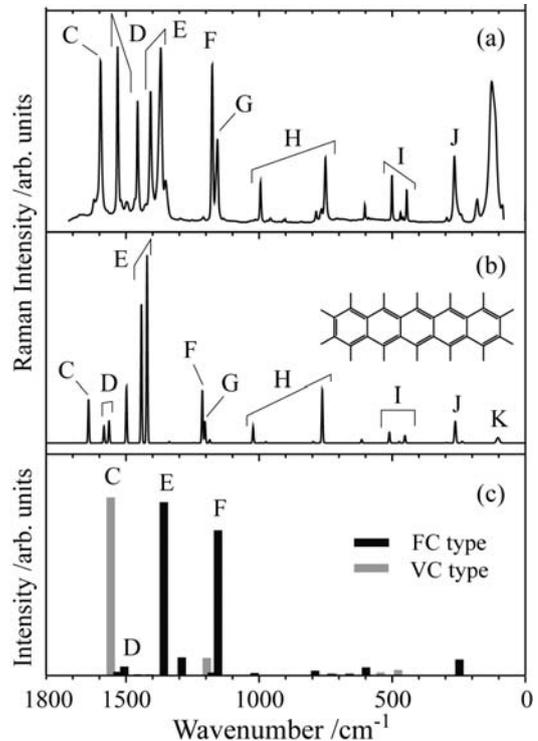


Fig. 1. (a) Observed and (b) calculated Raman spectra (1064 nm) for pentacene. (c) Calculated vibronic bands associated with the $S_1 \leftarrow S_0$ transition. Scales between the Franck-Condon type and the vibronic-coupling type are arbitrary.

遷移における環縮合方向と直交する遷移モーメントは、“D バンド”の場合の電子遷移とは異なる。

Fig.2 には、デカセン($n=10$)について計算された、1 重項閉殻状態と 1 重項開殻ダイラジカル状態の赤外吸収スペクトルを示す。1350 cm^{-1} 付近の CCC 面内変角振動に赤外強度として差異が認められるものの、振動数の全体的傾向は一致している。これは、閉殻状態の振動力場を用いても無限系の振動スペクトルを考察できることを示している。実測の $n=2-5$ のアセンの赤外吸収スペクトルは Fig. 2(a)と同様の傾向を示しており、系統的な類似性が認められる。一般に、有限アセンの赤外ラマンスペクトルでは、環が 5 つ程度を超えるとバンド数が増えて隣接バンドの波数差が計算誤差に近くなり、強度の弱いモードの帰属が難しくなる。そこで、分散曲線を用いて基準振動を系統的に理解することが望まれる。

Fig.3 に本研究で構築された無限ポリアセンの分散曲線を示す。ここで、くり返し単位は Fig.1(b)の縦方向の HCCCCH であり、分散曲線の横軸は隣接する単位間での位相差を表している。ポリアセンの振動は 4 つの対称種に分類され、同一対称種において位相差に応じてモードの混合が起こる。この分散曲線を用いると振動数と遷移強度の点から系統的な知見が得られ、異なる対称種に属するモードとの比較ばかりでなく、環数の異なるアセン分子間での比較が可能になる。例えば、 v_2, v_3 分枝は無限系ではそれぞれ縦方向と横方向に変位する面内変角振動だが、特定の位相差では両者の混合によって環としての独立性が高まり、所謂 Kekulé 振動と関連する。

【結語】 本研究では、オリゴアセン分子における振動と共鳴ラマン効果が、大きな炭素ネットワークの場合とどのように関連しているかを考察した。ポリアセンは、仮想的な炭素ネットワークであるが、環縮合方向のみの分散を反映する系である。実在のオリゴアセン分子と比較しながら解析を行うと、バルクの局所領域やナノ構造における量子効果を議論するための手段となり、これは電子の分散関係と組み合わせた光学遷移の議論や中性子非弾性散乱の解析へつながる。さらに、対象とする無限系を zigzag 端や armchair 端を持つグラファイトリボン、2次元あるいはチューブ状に広がった炭素ネットワークへ拡張することができる。

[1] Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F.; Zerbi, G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 963.

[2] Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A. Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1997**, *275*, 187.

[3] Hudgins, D. M.; Sandford, S. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 329.

[4] Ohno, K. *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *72*, 238.

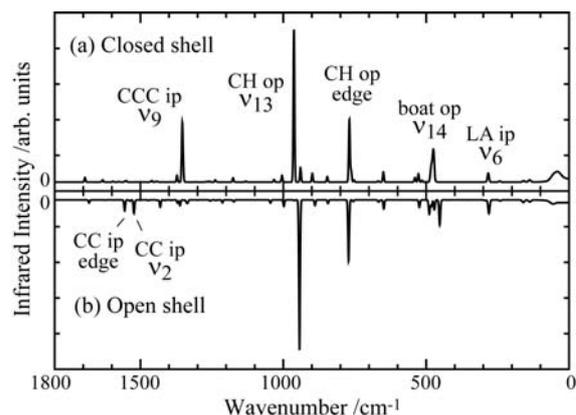


Fig. 2. Infrared spectra calculated at the B3LYP/4-31G level for decacene in (a) the singlet closed-shell state and (b) the singlet open shell diradical state. Bandwidths are proportional to the thermal factor.

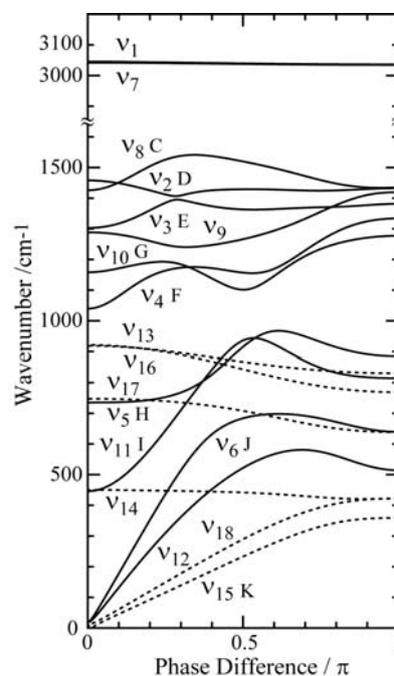


Fig. 3. Calculated phonon dispersion relations for polyacene. Broken lines are out-of-plane modes.