

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

一維共軛體系與半導體奈米碳管之結構與激發態的理論探討 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2113-M-002-030-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：金必耀

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：范原嘉、張耀文、許良彥

報告附件：國外研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 12 月 14 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 95-2113-M-002-039-

執行期限：2006年08月01日至2007年09月31日

主 持 人：金必耀 副教授 執行機構：國立台灣大學化學系

一、中文摘要

我們在本計畫中發展出一套半經驗量子化學方法，利用中介激子理論（Intermediate exciton theory），正確將體系的對稱引入，因此可以處理一維複雜奈米碳管的激發態性質。我們所採用 Matlab 語言，寫出相當完整的量子化學工具箱，可是用在以碳氫為主的共軛 π 電子系統，這包括單分子，雙聚物，團聚物，以及一維螺旋共軛系統。我們以針對幾類不同的體系，進行激發態的計算：第一類系統為 4N 系列的 biphenylene dimer；第二類系統為單層半導體奈米碳管；第三類系統為環型碳管的研究。

我們並對碳管的對稱的影響做了仔細的研究，發現一般所認為碳管的手性向量為 $n-m=0, 1, 2$ 分別為導體與半導體並不正確。當正確地使用自恰場後，除了 armchair 形態的碳管外，均為半導體。

關鍵詞：有機共軛材料、激子、螢光，奈米碳管

Abstract

We developed and generalized our matlab toolbox for semiempirical charge-transfer exciton calculation based on Pariser-Parr-Pople model to one-dimensional nanotubes with or without helical symmetry. The codes are easy to modify and extend for various applications including standard electronic calculations, linear and nonlinear optical response functions, small molecules or systems with translational symmetry. Recently, we have successfully perform the calculation on SWNT and obtained

the corresponding excitonic spectrum.

We present general symmetry considerations of carbon nanotubes, and their implication on the degeneracy of the corresponding energy bands. It has been shown that single-wall carbon nanotubes could be either semiconducting or metallic depending on the modulus of $n-m$ w.r.t. 3 is 0, 1, 2. We discovered that this conclusion is valid only in the tight-binding limit where the three-fold rotational symmetry is preserved. When the three-fold rotational symmetries of the graphene sheet are removed upon the formation of a single-walled carbon nanotube, the accidental degeneracy at high symmetry point will be removed except armchair SWNTs.

Additionally, we have also obtained pretty good results on the quantum transport through a single molecular junction containing extended metal atom chains (EMACs). We applied non-equilibrium Green's function method at the level of the extended Huckel theory to the calculation of the I-V characteristics for quantum transport through a single molecular wire containing EMAC molecules of the type, $M_3(m_3-dpa)_4(NCS)_2(dpa=2,2'$ -dipyridylamide), $M = Co, Ni, \text{ and } Cr$. The agreement with experimental observation is quite satisfying.

Keywords: exciton, biphenylene, nanotube, quantum chemistry

二、緣由與目的

此計畫的主要目的是要利用半經驗量子化學方法探索一維體系，特別是奈米碳管的能帶與激發態之特性；另外我們也對分子導線的傳輸性質進行計算。這兩者有許多共通之處，例如兩者均是一維延伸的系統，具有許多一維體系常出現的失穩特性。在碳管的情形，我們採用包含有電子電子作用作用的半經驗 PPP 模型處理其激發態；而在分子導線的部份，我們主要的對象是過度金屬配位化合物所形成體系，由於 d 電子的重要性，我們採用的獨立電子的緊束縛模型。

過去的經驗顯示，半經驗量子化學的計算量較小，所以可以處理較複雜的體系，問題中的物理圖像，也比較能夠形成。另外，在程式的編纂上，也比較容易。我們實驗室在使用 Matlab 程式進行量化計算上有許多的經驗，應此在這兩個問題上我們以都使用 Matlab 進行。奈米碳管中介激子理論基本上與化學家用在小分子上的 SCI 非常類似，我們所發展的演算法，可以非常有效的進行能帶與激發態的計算。而在金屬分子導線上，我們採用的緊束縛計算，可以大量簡化計算的複雜度，並且給出不同分子導線的變化趨勢。

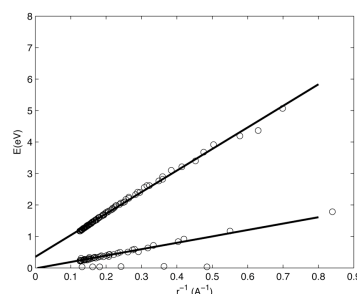
三、具體成果：

我們較過去一年執行此計畫，獲得不少結過，大致上可以分為下面幾個方面：

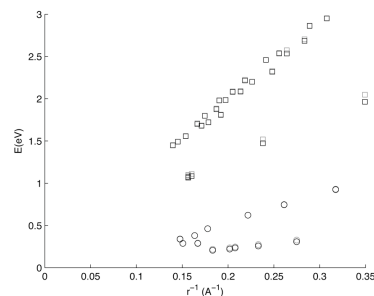
1. 奈米碳管的激發態研究

我們發展出 PPP/SCF-Exciton 方法，利用到碳管的螺旋對稱，所有的自恰計算均可以縮減到一個 2×2 的矩陣方程式，因此大量的縮減計算時間。我們更進一步發現，一般使用緊束縛近似，所得到的 $\text{mod}(m-n,3)=0,1,2$ 分別對應到導體、半導體、半導體的圖像，實際上使用了在緊束縛近似下才成立的一個對稱，即單層石墨所具有的 C_3 旋轉對稱，若是採用此近似，這個對稱在碳管中依然存在。但將考慮電子電子作用，

這個對稱就消失，因此除了 armchair 的情形下，所有的體系均為半導體。實際的計算顯示（下兩圖），PPP 的能隙與激發能，均與實驗所得的結果相吻合。這並不令人訝異，因為碳管本身也是一個共軛體系。



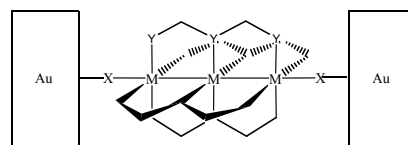
能隙與手性向量的關係

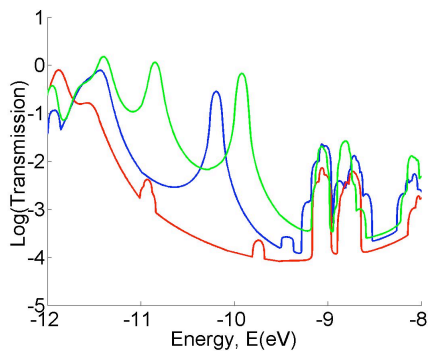


碳管的激發能與手性向量的關係

2. 分子導線的輸送特徵

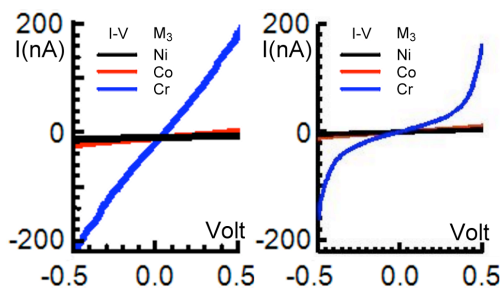
多核金屬串分子導線的量子傳輸是一個重要，且極具挑戰性的問題，我們這個部份，有一些初步的成果。我們將利用非平衡格林函數法，用 Extended Huckel 模型描述分子的電子構造，進行多核金屬串的電流與電壓特徵曲線之計算，目前三核體系的金屬串（這包括 Co、Ni、Cr）的導電特徵已經完成。





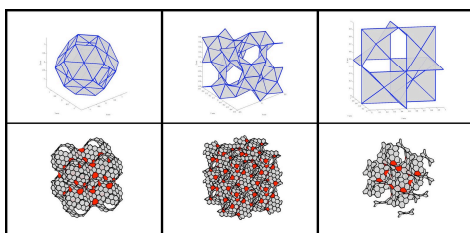
鉻、鈷、鎳串的穿遂係數

計算結果與陳俊顯教授所量的結果在定量與定性上都非常接近，顯示軌域圖像可以用來描述短的金屬串之導電特性。



3. 環型碳管的建構與物理性質（間接與本計畫相關）

利用物理空間中的貼壁磚規律，我們發展出建構出各種環型碳管，螺旋型碳管，週期最小曲面的系統建構規律。



P、G、D 型最小曲面的芙類分子

4. 串珠分子模型研發（間接與本計畫相關）

我們在發展環型碳管的建構規則中，發現一般生活上，常用於裝飾、藝術用途上的串珠，來製作任意結

構的芙類（fullerenes）分子。透過直角編織法，編織出的多圓環，可以代表芙類分子中的多碳環。由於圓形串珠的硬殼球排斥與微觀 sp^2 碳碳鍵的價殼層電子對排斥非常類似，所以串珠間的排斥力場可以模擬微觀分子內之力場，因此芙類分子的串珠模型的幾何結構與真實分子的結構非常相似，這與我們所知的其他種類之分子模型，極為不同。我們並有系統地研究出各種芙類分子結構的串珠實體模型與其建構方法，包括各類籠形構造、甜甜圈結構、螺旋管結構、沸石結構、週期最小曲面。簡言之，串珠可以說是建構芙類分子之最佳材料，而且所做出來的串珠模型，本身就是一個結構優美，極具藝術價值的展示品，其所隱含的幾何意義、化學觀念，更可引人深思，進而深入探索其中的奧妙。



四、即將發表論文

1. Hsu, L.-Y.; Huang, Q.-R.; Jin, B.-Y., 2005, Charge Transport in Linear Multimetal Complexes: A Non-Equilibrium Green's Function Approach, submitted to NanoLetters.
2. Hsu, L.-Y.; Jin, B.-Y., Free-Electron Network Model for Conjugated Systems: Another Viewpoints of

Electron Transport in Single
Molecular Wires, submitted to
Phys. Rev. B.

3. Hsu, L.-Y.; Jin, B.-Y. Bandwidth, Intensity, and Lineshape of A Transmission Function in the Single Molecular Junction, in preparation.
4. Jin, B.-H; Chuang, C.; Tsou, C.-C.; The Beaded Fullerenes of Spheroidal Shapes, submitted to J. Chem. Edu.
5. Chuang, C.; Jin, B.-Y. Jin; Generalized Classification Scheme of Toroidal Carbon Nanotubes, in preparation.
6. 金必耀，莊宸，左家靜，『串珠分子模型的美妙世界』，以送至『化學』季刊。

此次全球華人理論化學會議在雲南昆明市世博花園舉行，會議進行從2006年八月七日到八月十日共進行四天，除了少數幾個主要的講演外，會議分為兩個會場進行。參與此次會議的除了大多數來自中國大陸各個研究單位之外，也有不少來自歐美各地的華裔科學家，主辦單位也邀請日本京都大學的 Nakatsuji，荷蘭Groninger的J. Knoester，美國 Duke 大學的 D. Baraten 與 CMU 的 Yaron 等少數非華裔人士參與。他們的參與可能是因為主辦人中科院帥志剛與他們熟識之故。我本人的博士後研究是跟 Yaron，所以在此次華人理論會議，碰到他更是感到有朋字遠方來之喜悅，Yaron 是第一次到中國，也是我第一次到中國大陸，會後的大理麗江之旅，我自然當起了他與 Baraten 夫婦的翻譯。台灣的參加者有林聖賢院士、周大新教授、楊大衍夫婦、王伯昌與 Hayashi 等人。

會議第一天，有許多量子化學的講演，包括 W.T. Yang 與 H. Nakatsuji Plenary 講演。下午在第二會議廳有許多 Quantum Dynamics 的報告，比較有意思的包括 Knoester 講 Molecular aggregates 中的線性與非線性光譜與來自香港的 Y.J. Yang 他報告的是 Molecular donor-acceptor system 中的電子轉移過程。我在第一天晚上報告了江瑛芝與我在能量轉移的古典理論與此理論在 molecular aggregates 以及表面電漿激發元對能量轉移增強之作用，我們的理論證明中長程能量轉移，例如 Foster 機制與輻射過程，其本質基本上是古典電磁學，結合 Fano-de Voe 理論，我們能夠用處理複雜的 Donor aggregates 到 Acceptor Aggregates 間的能量轉移。Yaron 與 Knoester 對此理論都感到高度的興趣，並且提供許多有趣的建議。

第二天，Nakatsuji 給了另一個講演，內容是 Giant SAC/SAC-CI 方法，而 Yaron 則介紹了他的半經驗方法在有機共軛分子的光譜模擬上的研究，他將 torsional 方向的運動所造成的影響考慮近來，成功地解釋 OPP 的吸收光譜中光譜線的來源。當天下午，大會安排我們到距昆明一個多小時車程的石林，這裡有世界聞名之喀斯特地形，果然可稱是天下第一奇觀。

第三天，會議持續進行，下午王伯昌講他們有關碳管的研究，晚間周大新介紹了他的研究是一些有關光物理之探討。最後一天，林院士對激發態動力學做了一個歷史性的回顧，讓我們了解到，目前有關光物理的研究，幾乎都可以回溯其早期

之研究。MIT 的曹建樹講了複雜液體中的圖案之形成，這與他過去所作之量子弛緩現象有很大的不同。除此，以色列的 E. Pollak、紐約大學的 J. Zhang、Duke 的 Baraten 也都各自給了一個 Planery talks。