

カーボンナノチューブのサイズ依存性に関する理論的研究

倉林佑二、菊池那明、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

カーボンナノチューブ(CNT)は強靱な機械的強度や電導性などが注目されており、実験・理論の両面から広く研究されている。電気特性については、CNTの構造を規定するカイラルベクトル (n,m) により、 $n-m$ が3の倍数の場合、金属的、その他が半導体的であるといわれているが、これは1次元無限鎖を仮定した拡張Hückel法から導かれた結論である[1]。ところで、実際のCNTは有限の長さを有しており、サイズの違いによって、無限鎖とは異なる物性を持つ可能性が予想される。本研究では、CNTのサイズ依存性を *ab initio* 計算により理論的に検討する。

【計算方法】

本研究では、金属・半導体的な代表として (n,n) および $(n,0)$ CNTを主に取り扱う。 (n,n) および $(n,0)$ CNTは C_{4n} をユニットセルにもっている。ここでは、 $(C_{4n})_N$ ($N=1, 3, 5, 7, 9$) に対する *ab initio* 計算を行った。いずれのCNTも末端のC原子はH原子でキャップを行った。また、1次元周期境界条件(PBC)を課した計算も行った。PBC計算では全てのC原子は等価なので、1原子あたりのエネルギーは全エネルギーをユニットセルサイズで割ることにより求められる。一方、クラスター計算ではすべてのC原子が等価にならない。そこで、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA)[2]を用いることにより、各C原子のエネルギーを見積った。

【結果と考察】

Fig. 1に、クラスターサイズを変化させたときの各CNTの凝集エネルギーを示す。これより、カイラルベクトルが等しい場合は、クラスターサイズが大きくなるにつれて、PBC計算によって見積られた凝集エネルギーに収束する傾向が見られた。

Fig. 2に $(5,5)$ CNT、Fig. 3に $(5,0)$ CNTのサイズがそれぞれ $(C_{20})_N$ ($N=1, 3, 5, 7, 9$)であるクラスターの各サイトごとのC原子のエネルギーの違いを示す。 $(5,5)$ CNTでは、どのサイズの場合でも末端を除けば各C原子の持つエネルギーに大きな差は見られない。一方、 $(5,0)$ CNTでは、 C_{20} 、 C_{60} 、 C_{180} ではFig. 2と類似した挙動を示すが、 C_{100} と C_{140} で特異な振動が見られた。この振動は末端と中心に節を持つように見える。このようなCNTの特異なサイズ依存性は実験的に報告されてはいない。今後、他のCNTについてもこのような特異なサイズ効果を示すものがあるかを調べるとともに、その物理的意味を考えていきたい。

[1] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).

[2] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 73 (2002).

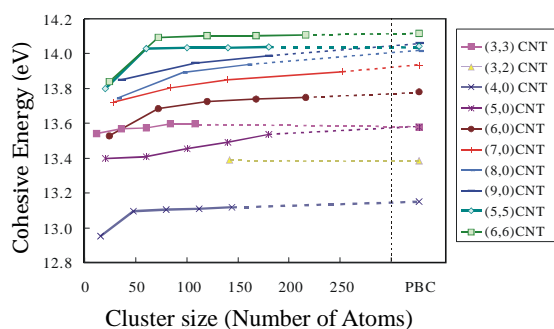
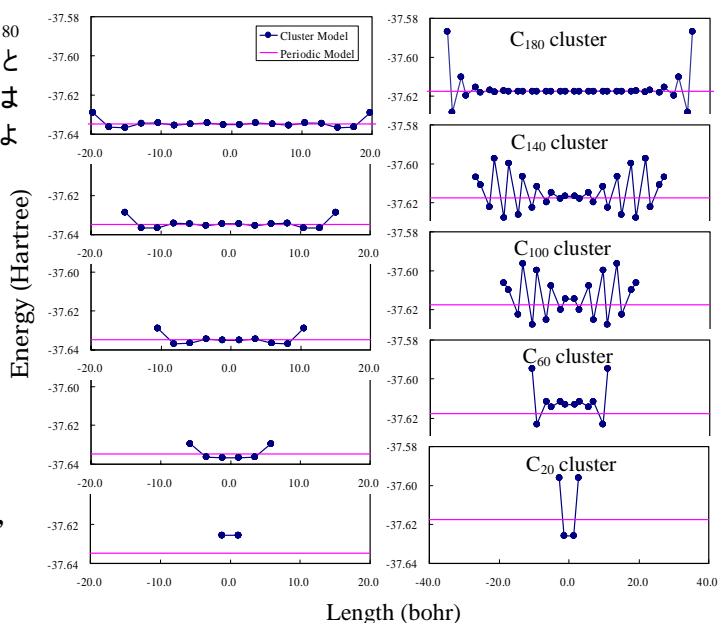
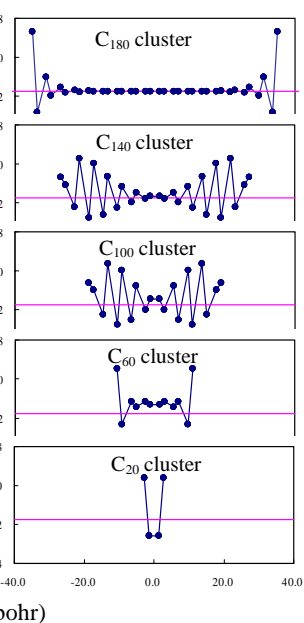


Fig. 1. Number of Atoms vs CNT Cohesive Energy

Fig. 2. $(5,5)$ CNT site EnergyFig. 3. $(5,0)$ CNT site Energy