

キラル型 CNT における π 電子分布の解析

○森川大, 成田進, 野村泰志

信州大学 繊維学部(〒386-8567 上田市常田 3-15-1)

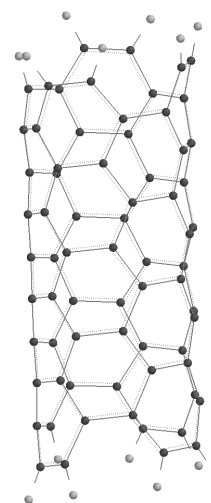
【緒言】

CNTは様々な構造をとり得るが、その構造を指定するものとしてキラル指数[1]がある。これは二つの自然数(0を含む)の組として、 (n,m) で表される。このキラル指数が $m=0$ 、もしくは $m=n$ となる特徴的な構造のCNTをそれぞれジグザグ型、アームチェア型と言い、それ以外のCNTをキラル型と言う。なお、キラル型CNTは m 重のキラルらせん構造を取る事になる。この n と m の組み合わせのうち、 $2n+m$ が3の倍数の場合は金属的性質を、それ以外は半導体又は絶縁体的性質を示す事がヒュッケル法に基づく結晶軌道法によって予測されている[2]。これまで理論的な考察は、ジグザグ型、アームチェア型CNTに対し主に行われてきた[3][4]が、キラル型CNTは非常に多くの種類があるため系統立てた検証はあまり行われていない。

当研究室は予てより古典的共鳴理論に基づいたPauling Bond Order (PBO)法による π 共役系の物性の予測を行ってきた。平成15年度には、当研究室の堀本によってジグザグ型、アームチェア型CNTに関する π 電子分布解析を行っていた[5]。そこで本研究ではPBO法と、その方法を発展させた過剰環状 π 電子容量法[6]を用いてキラル型CNTの π 電子分布解析を行い、その結果を密度汎関数法による計算と比較した。

【方法】

今回扱うモデル系は、 $(4,m)$ CNT ($m=1\sim 3$)、 $(5,m)$ CNT ($m=1\sim 4$)である。この内、 $(4,3)$ キラル型CNTのモデルを図1に示す。これらのモデルを対象にPBO法及び過剰環状 π 電子容量法によって π 電子分布の解析を行った後、それぞれの六員環上に Li^+ を外部付加し、B3LYP/3-21Gで構造最適化、B3LYP/6-31G(d)でシングルポイントエネルギー計算を行った。なお、この構造最適化計算にはGaussian 03プログラムを使用した。

図1. $(4,3)$ キラル型CNT

【結果】

PBO 法による π 電子分布の解析によると、(4,1)CNT と(4,2)CNT はチューブ軸に垂直な方向に線形ポリエン状に連なる結合に π 電子が偏り、(4,3)CNT ではチューブ全体に π 電子が広がっている事がわかった。

過剰環上 π 電子容量法による π 電子分布の解析によると、末端部の六員環上で π 電子容量が大きく変化し、中腹部の環の π 電子容量は比較的グラフェンに近くなる事などがわかった。

密度汎関数法による計算においては、環の中心に付加した Li^+ は、(4,1)CNT と(4,2)CNT では環の中心より大きく移動し、環を構成する結合への偏りを見せたが、(4,3)CNT では中心より移動は起きなかった。

一例として表 1 に(4,3)CNT に対する計算結果を記載する。なお、図 2 の左が PBO 法によって π 電子が多いと考えられる結合を、中央及び右が過剰環状 π 電子容量法によって分類した環を A~N と示している（中央：表、右：裏）。

以上の結果からキラル型 CNT の π 電子分布は、キラルリティによって線形ポリエン系、もしくはベンゼノイド系の二種に大別出来る、と考えられる。

これらの結果よりキラル型 CNT の π 電子分布の予測には、線形ポリエン系に対しては PBO 法が、ベンゼノイド系には過剰環上 π 電子容量法がそれぞれ有効な方法である、と考えられる。当日は、残りのキラル型 CNT に対する計算結果についても発表したい。

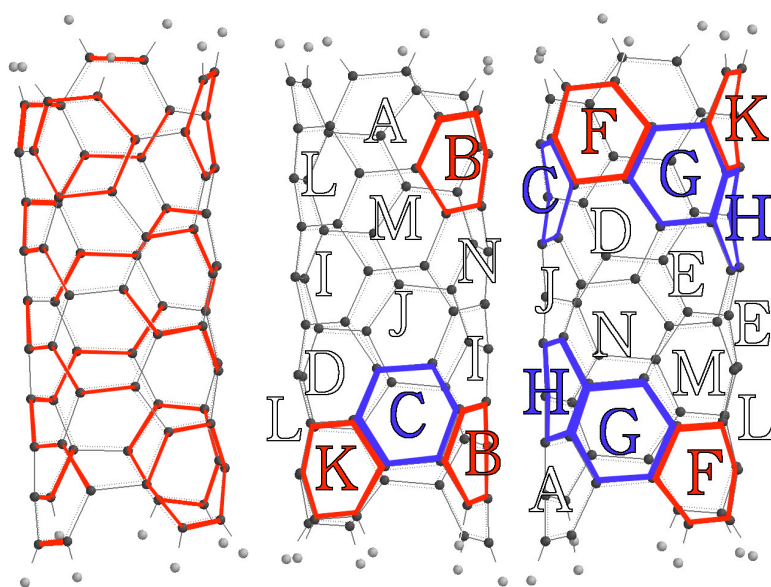


図 2. (4,3)CNT

表 1. (4,3)CNT 各環における過剰環状 π 電子容量及びエネルギー差

環	EX (R)	ΔE (Kcal/mol)
A	-0.054	0.748
B	0.307	0.013
C	-0.363	0.716
D	-0.094	0.983
E	0.076	1.095
F	0.266	0
G	-0.149	0.764
H	-0.114	0.946
I	0.019	1.177
J	0.133	0.222
K	-0.007	0.857
L	-0.097	0.982
M	-0.012	1.261
N	0.09	1.129

参考文献

- [1] 遠藤守信/飯島澄男 「ナノカーボンハンドブック」 エヌ・ティー・エス 第 1 章. P11 (2007)
- [2] 同上 第 1 章. P13
- [3] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita, T. Shibuya, *Internet Electron. J. Mol. Des.*, 3, 29 (2004).
- [4] C. Jingzhe, C. Xing et.al. *Chin Phys Lett*, Vol.25, No.8, 2985-2988 (2008).
- [5] 堀本尚, 成田進 他, *Journal of Computer Chemistry*, Vol. 1, No. 4, 143-148 (2002).
- [6] Ivan Gutman et al., *Chemical Physics Letters* **397** (2004) 412-416.