

小直径の CNT における π 電子分布の解析 — Li^+ イオンとの相互作用 —

○森川大, 島田将吏, 小須田翔平, 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 (carbon nanotube) 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。前回[2]、一部の小直径なキラル型 CNT に関して、古典的共鳴理論に基づいた Pauling Bond Order (PBO) 法と環状過剰 π 電子容量法 (REPEC) [3]、密度汎関数法を用いて π 電子分布の解析を行った。今回は、前回に行ったキラル型 CNT だけでなく、ジグザグ型 CNT、アームチェア型 CNT についても同様に解析を行い、構造の違いに対する小直径の CNT の π 電子分布変化についての検討を行った。

【方法】

今回扱うモデル系は直径が 4~8Å の CNT の内、(3,3)CNT、(4, m)CNT ($m=1\sim 4$)、(5, m)CNT ($m=0\sim 5$)、(6, m) ($m=0\sim 6$)、(7, 0)CNT である。これらのモデルを対象に PBO 法及び REPEC 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、得られた再安定構造のモデルを用いて B3LYP/6-31G(d) でシングルポイントエネルギー計算を行った。さらに、ジグザグ型 CNT、アームチェア型 CNT に関しては、構造最適化によって得られた CNT に対する Li^+ の外部付加距離を基に、基準とした環から隣接する環の中心まで環の面に対して平行にスキャンさせた場合 (図 1) について、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、一連の計算には Gaussian 09 プログラムを使用した。

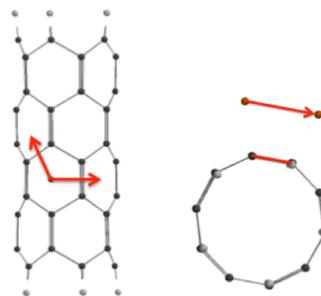


図 1 Li^+ による CNT 上スキャンの例

【結果】

PBO 法および REPEC による計算においては、これまで得られた結果と今回の結果に大きな違いは無かった。

Li^+ を探針とした密度汎関数法による計算においては、三種の CNT においてそれぞれ異なった結果が得られた。キラル型 CNT の π 電子分布は、 π 電子が環としてではなく結合に大きく偏って分布しているもの ((4,2)、(5,1) CNT など)、 π 電子が末端に偏りつつそれ以外の部分では均等に分布しているもの ((5,2)、(6,1) CNT など)、 π 電子が末端を含めチューブ全体に均等に分布しているもの ((4,3)、(5,3) CNT など)、の三種が見られた。ジグザグ型 CNT の π 電子分布は、チューブ軸に対して垂直な結合上と平行な結合上で大きな違いが見られた。アームチェア型 CNT の π 電子分布は、チューブ全体への均等な分布が見られた。これらの偏りの違いは、それぞれの CNT がどのような形で、どの程度歪んでいるかと大きな関係があると考えられる。

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] 森川大, 成田進, 野村泰志, 日本コンピュータ化学会 2011 年秋季年会予稿集, 1P10 (2011)
[3] Ivan Gutman et al., *Chemical Physics Letters* **397** (2004) 412-416.