

1P054

MP2/SVP 及び SCC-DFTB-D 計算によるアセトン-単層カーボンナノチューブ相互作用

(名大・理) ○西村 好史,IRLE Stephan

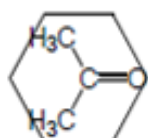
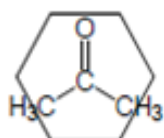
【序】

カーボンナノチューブは様々な分子とその表面上で相互作用を起し、特に超音波条件下でアセトン蒸気にさらされると高い相互作用を示すことが徐々に明らかになりつつある。特に Borguet 教授らの研究によって 3 カ所の結合位置があり、その各場所における結合エネルギーが異なるということが明らかとなった。しかし、その相互作用形態についてはまだ十分に解明されていない。そこで本研究では、アセトン 1 分子と単層カーボンナノチューブの物理吸着に関して MP2/SVP 及び SCC-DFTB-D 計算を用いることで、理論的な視点から結合エネルギーと最適化後の構造について検討を行った。

【計算方法】

単層カーボンナノチューブは長さ 10 Å、(11,9)キラルで両末端を水素原子で修飾したものとし、末端の影響を受けないようナノチューブの中心付近にアセトン 1 分子を配置した。この初期配置の仕方には何通りもの可能性が存在するが、今回はアセトンを単層カーボンナノチューブの外側に配置するか内側に配置するかでまず場合分けをし、さらにそれぞれについて以下の Figure1 に示すようにある 6 員環に対して 6 通り、計 12 通りについて MP2/SVP 及び SCC-DFTB-D 計算を行った。

Planar parallel



Perpendicular

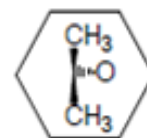
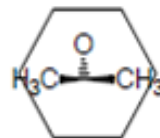
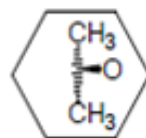
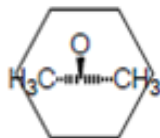


Figure 1. 単層カーボンナノチューブ 6 員環に対するアセトン分子の配置方法

また、これとは別にコロネン中心の 6 員環にアセトンを Figure1 の 6 通りの方法で配置した場合についても計算を行い、ナノチューブの場合との比較に利用した。

【結果と考察】

SCC-DFTB-D 計算により得られた結合エネルギーの値は、アセトンを外側に配置した場合は約 7kcal/mol、内側に配置した場合は約 11~12kcal/mol であり初期配置による差はあまり見られなかった。このことから内側に存在する方がより安定であるといえる。また、アセトン炭素鎖の 6 員環に対する方向は相互作用にあまり影響を及ぼしていないことが予想される。

最適化後の構造については、まずアセトンと 6 員環を平行に配置した場合は最適化後もほぼ平行関係は保たれており、カルボニル酸素とナノチューブ炭素原子との最近接距離はアセトンが外側にあるとき約 3.1 Å、内側にあるとき約 3.0 Å であった。また 6 員環の整列関係について次ページの Figure2 に示したような違いが見られた。カルボニル酸素が 6 員環の 1 つの頂点と平行にあるときは左側のようなジグザグ型であったのに対し、2 つの頂点の間に位置していたときは右側のようなアームチェア型と

なっていた。次に垂直に配置してカルボニル酸素原子が 6 員環側を向いていた場合、最適化後の構造は最適化後の構造はカルボニル酸素が 6 員環に対して垂直になっておらず、むしろ平行に配置した場合の最適化後の構造と近いものになっていた。最後に垂直に配置してカルボニル酸素原子が 6 員環側を向いていない場合、最適化後の構造は初期配置の時のものと似ておりアセトンのメチル水素とナノチューブ炭素原子との最近接距離は約 2.8~3.0Åであった。ただしナノチューブ内側においては初期配置が異なると Figure3 に示すような違いが観察された。

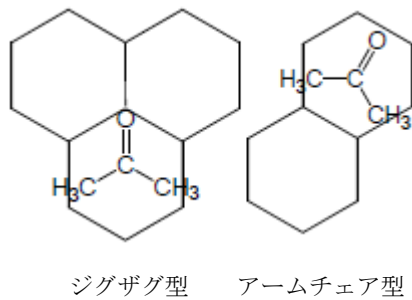


Figure 2. 平行に配置した場合の整列関係

さて、比較のために計算したコロネンとアセトンとの計算結果は RIMP2/SVP によれば安定性の高い順にコロネン平面とアセトンを平行に配置した場合、垂直に配置してカルボニル酸素原子が 6 員環側を向いていない場合、6 員環側を向いていた場合であった。この結果から安定性が高いほどアセトンとコロネンとの接触面が大きく、従ってファンデルワールス相互作用も大きくなっているといえる。このことをナノチューブの場合に応用してみると、ナノチューブの壁は曲面であるために内側にある分子に対しては平面の場合よりもより接近しているため相互作用が大きくなるといえる。逆に外側にある分子に対しては離れていっているため相互作用は減少する。従って、アセトンにとってはナノチューブの内側に吸着されている方が安定であると説明される。またこの結果からアセトンを垂直に配置してカルボニル酸素原子が 6 員環側を向いていた場合については、より大きなファンデルワールス相互作用を獲得しようとしたために最適化後の構造が平行に近づいたと考えられる。

この他にもコロネンの吸着とナノチューブ外側の吸着は結合エネルギーを比較すると近い値を示すこと、アセトンを 2 通りの方法で平行に配置する際、コロネンの時は約 3kcal/mol の結合エネルギー差が見られたのに対しナノチューブの時はそのような差は見られなかったことが比較によって明らかとなった。

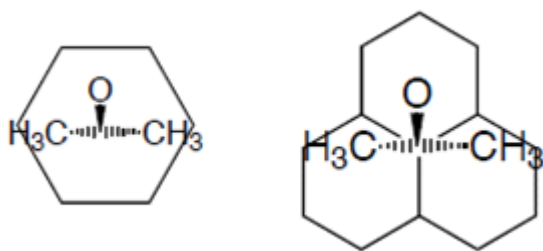


Figure3. ナノチューブ内側において観察された 2 通りの最適化後の構造(右側)