

1P029

カーボンナノチューブ内部の閉じ込め効果 に関する理論的研究

(京工織大・Georgetown 大学) ○湯村尚史・Miklos Kertesz

[緒言] カーボンナノチューブは、グラフェンシートを円筒状にしたナノメートルサイズの新規炭素材料であり、直径数ナノメートル程度の細孔を有する。従って、このナノ細孔にさまざまな分子を詰め込むことが可能であり、それを利用してナノチューブ内部に様々な機能を付与することが期待される。反対に内包されたゲスト分子はナノチューブの閉じ込めの影響を受け、ナノチューブ内部での特異な化学現象が予想される。

例えば、ナノチューブホストに内包されたフラレンゲスト分子が構造変形を起こし、ナノチューブ内壁と共有結合を生成することが、高分解能透過型電子顕微鏡観察により報告されている[1]。これは、電子線照射により誘発される現象であるが、ナノチューブの閉じ込め効果を考察する上で興味深い。そこで本研究は、ナノチューブ内部に生成する結合がどのような結合様式をしているのかを検討するため大規模密度汎関数法計算を行った。

[計算方法] ナノチューブ内部に生成する共有結合に関する知見を得るため、周期的境界条件を考慮した密度汎関数法 (PW91) 計算を実行した。内包フラレンには C_{60} 分子、ナノチューブには (10,10) ナノチューブを採用した。ここで、内殻の取り扱いに Vanderbilt ウルトラスソフト型擬ポテンシャルを用いた平面波-擬ポテンシャル法による密度汎関数法計算を行った。平面波のエネルギーカットオフ値は 290 eV を用いた。フラレンを内包したナノチューブ (ナノピーポッド) の現実的なモデルとして、隣接した内包フラレン同士の相互作用が無視できるほどの大きなスーパーセルを選択する必要がある、実際には 260 個の炭素原子からなる大規模量子化学計算を行った。

[結果・考察] 極限的反応座標 (IRC) 解析の結果、 C_{60} 分子の構造変形により生じる最初の中間体は、 C_1 - C_{59} 構造を有していることが明らかとなった[2a]。この欠陥構造は化学活性の高い C_1 原子を有しているため、ナノチューブ内壁と直接結合を生成する可能性を有している。密度汎関数法計算の結果、図 1 に代表的な二つの最適化構造を示す。これらの局所安定構造は、ナノチューブ一欠陥フラレン間で結合生成した構造と結合の存在しない構造 (解裂構造) である。解裂構造でのゲストとホストとの間隔は、ファン・デル・ワールズ距離に保たれている。驚くべきことに、この二つの安定構造は、エネルギー的にほぼ等価であることが分かった。この結果は、ナノチューブ一欠陥フラレン間で生成する二つの結合 (CC 結合距離: 1.47 Å) が驚異的に弱いことを示唆している。実際、この結合エネルギーは 22.5 kcal/mol であり、一般的な C-C 結合および C=C 結合の結合エネルギーよりも非常に小さいことが明らかとなった[2c]。この特異性は、内部共有結合の引力がホスト-ゲスト間の反発力により弱められることに由来し、これが“制限された空間での閉じ込

め効果”の起源である。

さらに、この共有結合生成は、ナノチューブの表面構造の局所変形をもたらすという側面も持っている。この局所変形は図 1 及び図 2 赤部にキノイドパターンが生じることに対応する。この局所変形は、ナノチューブ表面上の特定の CC 結合のみに二重結合性を増加させるため、外部表面の化学修飾分子の結合サイトの限定が期待される [2b].

これらの結果は、原子価結合 Clar 表記に基づいた π 電子カウントで理解できる。従って本研究は、化学修飾ナノチューブの物性を理解する上で、Clar 表記に基づいた π 電子カウントの有用性を示した例であり、新規機能性材料設計においてマテリアルサイエンスと構造有機化学の概念を直接結びつけることの重要性を示したものである。

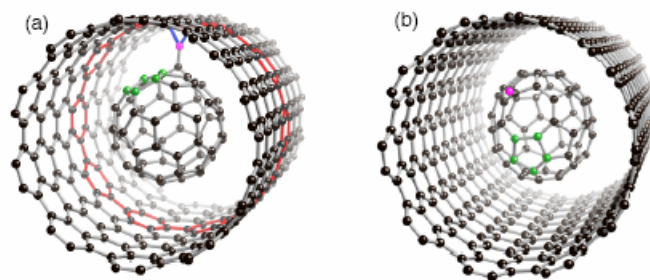


図 1 ホスト-ゲスト間での結合生成と解裂状態。

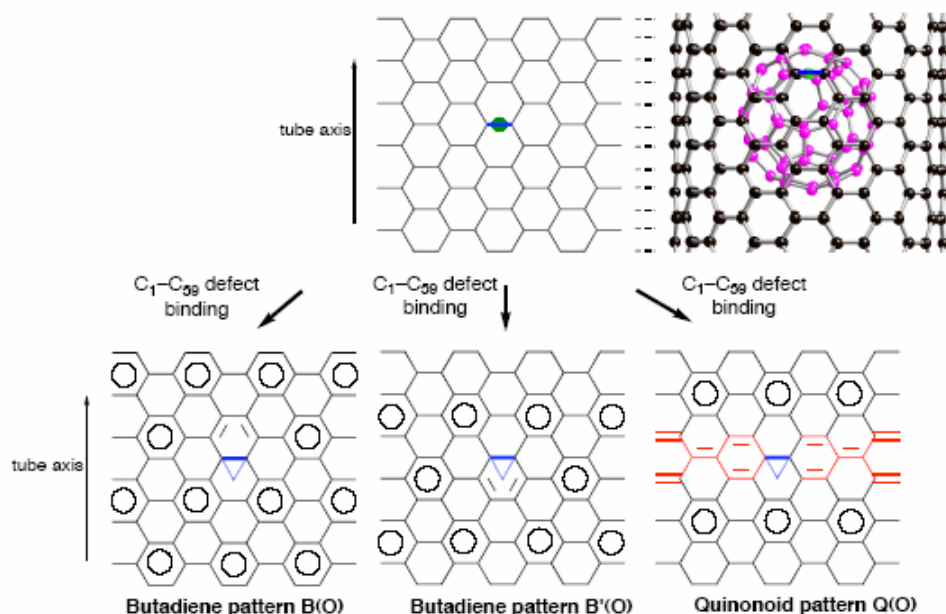


図 2 ホスト-ゲスト間での結合生成によるナノチューブ表面の変形。

[参考文献]

- [1] Urita, K *Nano Lett.*, **2004**, 4, 2451.
 [2] (a) Yumura, T.; Kertesz, M.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 19, 1099. (b) Yumura, T.; Kertesz, M. *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 1028. (c) Yumura, T.; Kertesz, M.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 444, 155.