

## 多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の電子状態及び電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学)

○福岡昭一、塚本貴志、早野薫、香村郁代、栗田典之

【序】カーボンナノチューブ(Carbon nanotube : CNT)は、機械的、電氣的に優れた特性を持つため、様々な分野での応用が提唱されている[1-3]。しかし、CNT をナノサイズ材料として利用するには、様々な研究課題が存在する。その1つが、CNT のバンドル構造である。CNT は、van der Waals 相互作用により、互いに結合する特性を持つ。そのため、様々な構造を持った CNT が束になったバンドル構造が生じてしまい、同じ特性を持った CNT を単離することが困難となっている。

近年、実験 [4]により、多環芳香族アンモニウム誘導体が CNT の表面に吸着し、CNT の水中分散化を可能にすることが見出された。Fig.1 (a) (b) に示す1あるいは2個の6員環を含むアンモニウム誘導体は、CNT を水中分散化させないが、Fig.2 (c) (d) の3あるいは特に4個の6員環を含むアンモニウム誘導体は、CNT を水中分散化させた。しかし、これらのアンモニウム誘導体がどのように CNT を水中分散化したかは未解明であり、これらの誘導体と CNT の相互作用機構も、原子・電子レベルでは明らかになっていない。

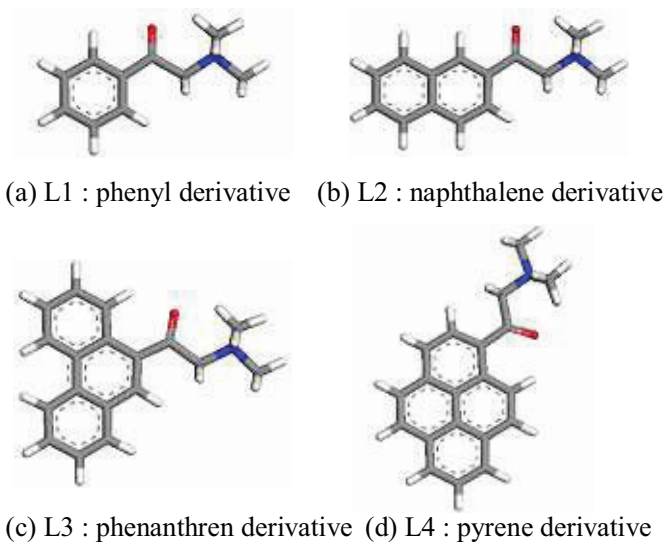


Fig.1 多環芳香族アンモニウムの最安定構造

本研究では、CNT と Fig.1. に示す多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の安定構造、及び電子状態を解析し、CNT と誘導体間の相互作用機構を明らかにする。さらに、その結果を基に、新規の誘導体と CNT との結合特性を解析し、CNT のバンドル構造をより容易に分離できる新規 CNT 分散剤を提案する。また、誘導体が付加したことによる CNT の電気伝導特性の変化を解析し、CNT をベースにしたナノスイッチングデバイスの可能性を検討する。

【モデル及び計算方法】モデリングソフト CoNTub1.0 を使い、長さ 20 Å で、金属の性質を持つ (6,6) の CNT、及び半導体の性質を持つ (10,0) の CNT を作成した。多環芳香族アンモニウム誘導体の構造は、分子設計支援ソフト HyperChem を用いて作成した。CNT への誘導体の付加には、ドッキングプログラム AutoDock4 を用いた。HyperChem の古典分子力場 AMBER99 を使い、誘導体の構造のみを最適化し、各構造のエネルギーを比較した。さらに、安定構造をより高精度に得るため、各複合体構造の中で最もエネルギーが低い構造に対し、

誘導体の構造のみを密度汎関数 (DFT) 法を用いて最適化し、これらの複合体の安定構造を決定し、電子状態を計算した。この際、DFT 法の汎関数には GGA の RPBE、基底関数には DNP を用いた。また、CNT への誘導体の付加による電気伝導特性の変化を明らかにするため、電気伝導特性計算プログラム TRANSPLAYER [5]を用い、電気伝導度を解析した。

【結果と考察】4種類の誘導体の最適化構造を Fig.1 に示す。4種類の誘導体は全て平面構造を取る。次に、Autodock4 を用いて、これら4種類の誘導体の安定構造を CNT にドッキングさせ、それらの構造を最適化した結果を Fig.2 に示す。4種類の誘導体は CNT に吸着しているが、CNT を分散させない誘導体 L1、L2 の構造は非平面であり、分散させる誘導体 L3、L4 は L1、L2 に比べ、平面構造を保ったままで、CNT に吸着していることが明らかになった。この結果より、L3、L4 は、L1、L2 と比較して、バンドル化した CNT の間に入り込み易く、CNT 間に大きな隙間を作り出し、バンドル構造を分散させると考えられる。

また、各複合体の構造の違いを定量的に明らかにするため、CNT の中心軸からアンモニウム部分に結合した 6 員環の重心への距離、及び CNT の中心軸から CNT に最も近い CH<sub>3</sub> の C への距離を調べた。CNT を分散させる L3、L4 に関しては、L1、L2 と比較して、CNT と 6 員環の距離は短く、CNT と CH<sub>3</sub> の C の距離は長いことが明らかになった。さらに、CNT と 6 員環の重心間の距離と CNT と CH<sub>3</sub> の C 間の距離の差を求めると、実験 [4]で、CNT を最も強く分散させた L4 は、L1、L2、L3 と比較して、最も距離の差

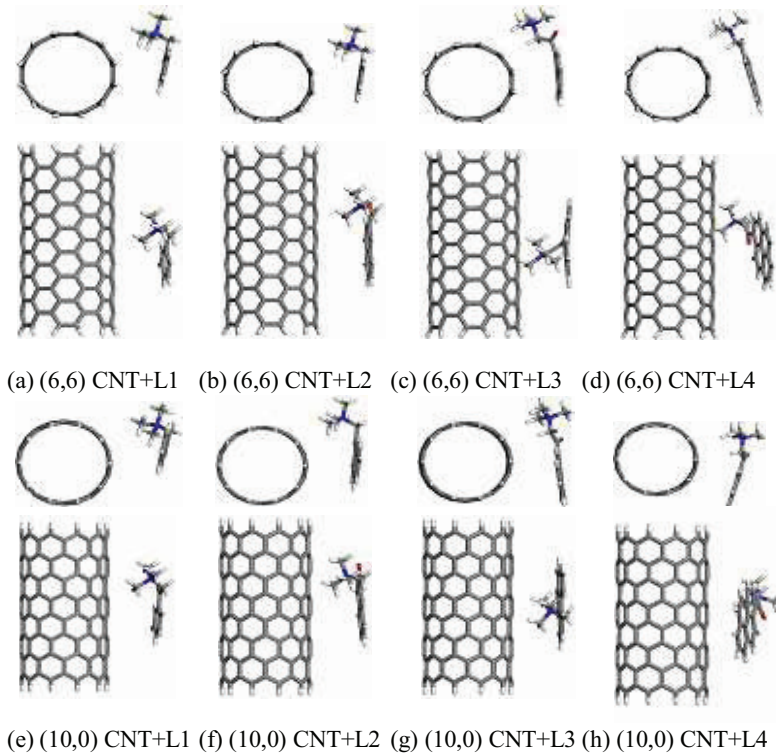


Fig.2. CNT と多環芳香族アンモニウムの複合体安定構造が小さく、(6,6) 及び (10,0) CNT との複合体においては 0.16、0.32 Å である。

CNT と誘導体間の結合エネルギー、電気伝導特性については、ポスター発表時に示す。

#### 【参考文献】

- [1] S. Iijima et al., *Nature* 1993, 363, 603.
- [2] D. S. Bethune et al., *Nature* 1993, 363, 605.
- [3] S. Niyogi et al., *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1105.
- [4] Y. Tomonari et al., *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 4027-4034.
- [5] V. Meunier et al., *Chem. Phys. J.*, 2005, 123, 024705.