

1P112 分子シミュレーションによるカーボンナノチューブと多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学)

福岡昭一、前田躍、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(CNT)は、機械的、電氣的に優れた特性を持ち、様々な材料への応用が提唱されている[1]。しかし、CNT間の van der Waals 相互作用により、様々な構造を持った CNT が束になりバンドル構造を形成してしまい、同じ構造と特性を持つ CNT を単離することが困難となっている。実験[2]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。例えば、Fig. 1(a)(b) に示すアンモニウム誘導体は CNT を水中分散化させないが、Fig. 1(c)(d) に示す 3 あるいは 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、これらの誘導体がどのように CNT を水中分散化させるかは未解明である。本研究では、CNT とこれらの多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の安定構造を決定し、CNT と誘導体間の相互作用機構を電子レベルで明らかにした。その結果を基に、新規の誘導体を提案し、CNT との結合特性を解析した。また、CNT の電気伝導特性が誘導体付加によりどの程度変化するかを解析し、CNT をベースとしたナノスイッチングデバイスの可能性を検討した。

【計算手順の詳細】

CNT として、長さ 20 Å、金属の性質を持つ (6,6) CNT、及び半導体の性質を持つ(10,0) CNT を作成した。多環芳香族アンモニウム誘導体の構造は、密度汎関数 (DFT)法を用いて最適化した。その際、汎関数には GGA の RPBE、基底関数には DNP を用いた。次に、ドッキングプログラム AutoDock4 を用い、誘導体を CNT に付加し、複合体の候補構造を複数個作成した。各候補構造に対し、誘導体の構造のみを古典分子力場 AMBER99 を用いて最適化し、そのエネルギーを比較することにより、最安定な複合体構造を決定した。さらに、複合体の安定構造をより高精度に得るため、誘導体の構造のみを DFT 法を用いて最適化し、真空中での複合体の安定構造を決定した。また、水中での特性を解析するため、複合体の周囲に 8 Å の厚さで水分子を付加し、水分子の位置のみを TIP3P 力場を用いて最適化し、水中での複合体の安定構造を決定した。最後に、真空中及び水中で求めた複合体の構造に対し、DFT 法を用いて、CNT と誘導体間の結合エネルギー、及び電気伝導特性を解析した。

【計算結果と考察】

DFT 計算によって得られるハミルトニアンを基に、非平衡 Green 関数を作成し、電気伝導特性計算プログラム[3]を用い、CNT と誘導体の複合体の真空中及び水中構造に対する電気伝導特性を解析した。DFT 計算の際、複合体表面から 8 Å 以内の全ての水分子を考慮することは不可能であるため、複合体の周囲 3.5 Å 以内に存在する水分子のみを考慮した。また、

(6,6)及び(10,0)の CNT は、軸方向に周期性を持つため、CNT の両側を電極と見なし、電極部分と導体部分を含めた長さ 45 Å の CNT の構造を作成した。(10,0) CNT+L1 の真空中及び水中での最適化構造を Fig. 2 に示す。

(10,0) CNT + Lx 複合体の最適化構造に対し、電子の透過関数を計算した結果を Figs. 3、4 に示す。電極のフェルミレベルは-6.2 eV であり、その付近の透過確率がほぼ 0 であるため、(10,0) CNT+Lx は半導体の特性を持つと結論できる。この結果は、(10,0) CNT に対する実験結果を定性的に再現している。また、複合体の電気伝導特性は、水分子が付加しても、大きな影響を受けないことが分かった。これは CNT の疎水性のため、CNT の周囲 3 Å 以内には水分子が存在せず、誘導体の周囲のみに水分子が存在するためであると思われる。

金属的な特性を持つ(6,6) CNT に対する結果は、当日のポスターで発表する。

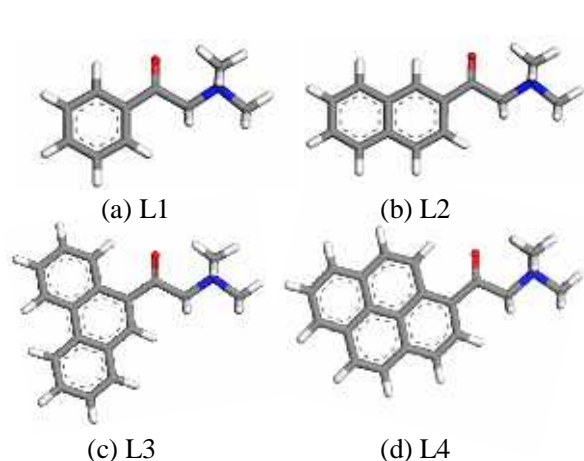


Fig. 1 Optimized structures of pyrene-carrying ammoniums investigated in the experiments [2]

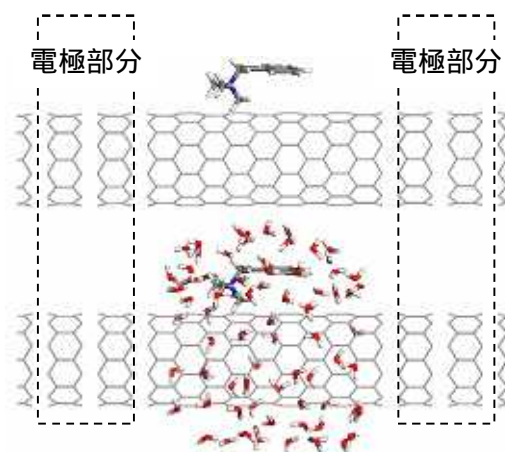


Fig. 2 Optimized structures for (10,0) CNT+L1 in vacuum and water

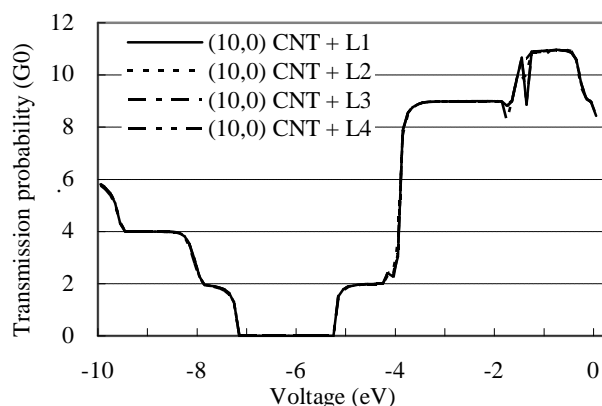


Fig. 3 Transmission probability for (10,0) CNT + Lx in vacuum

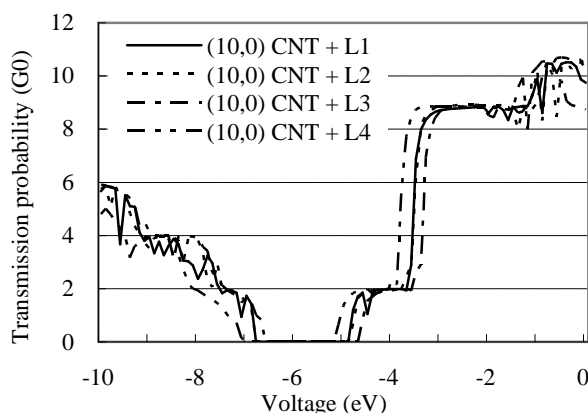


Fig. 4 Transmission probability for (10,0) CNT + Lx in water

【参考文献】

- [1] S. Iijima et al., *Nature* 1993, 363, 603. [2] Y. Tomonari et al., *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 4027.
[3] V. Meunier, et al., *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 024705