

4P066

カーボンナノチューブ成長とフラレンの生成機構に関する理論研究

(首都大・院・理工) 橋本健朗, ○大町 岳, 兒玉 健, 阿知波 洋次

[序] (m,n) の記法で表されるカイラル指数 (言い換えると直径、あるいはネットワーク) の揃ったカーボンナノチューブ(CNT)の作成が重要な課題となっている。レーザーアブレーションでは(5,5)はフラレンが、(6,5)はCNTが生成しやすいことがわかっているが、成長機構に関する知見は乏しい。(5,5)の種は C_{30} で、

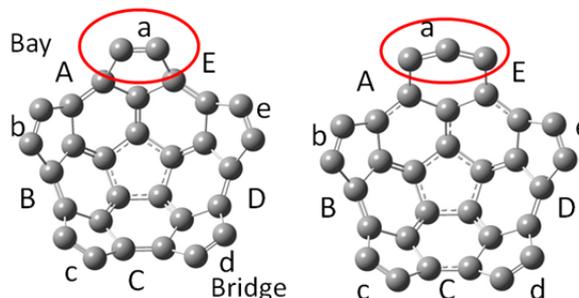


図 1. (5,5) C_{30} (左)、(6,5) C_{31} の構造

図 1 左に示した縁に 5 つの Bay(A-E) (Arm Chair 型構造) と 5 つの Bridge(a-e)を持つ。一方、(6,5)の種 C_{31} は一つの Bridge が 6 員環となった構造 (図 1 右) で両者はよく似ている。本研究では、(5,5) C_{30} 及び(6,5) C_{31} への段階的 C_2 付加反応 ($C_{30} + C_2 \rightarrow C_{32}$, $C_{32} + C_2 \rightarrow C_{34}$, ..., $C_{31} + C_2 \rightarrow C_{33}$, $C_{33} + C_2 \rightarrow C_{35}$, ...) の機構、エネルギー関係を密度汎関数法(B3LYP/6-31G)により計算し、反応経路や実験結果の背景にある分子論的な情報を得ることを目的とした。

[(5,5) C_{30} への C_2 付加反応] C_2 が Bay に結合して 6 員環ができる場合と 5 員環ができる場合がある。5 回 C_2 付加した際、全ての Bay が 6 員環となるとチューブ型の C_{40} ができ、さらなる(5,5)CNT成長の種となる。 C_{40} では、元々 C_{30} で Bay だった場所が Bridge に、Bridge だった場所が Bay に変換される。一方、全て 5 員環となり 5 員環の先の炭素同士が結合して閉じるとフラレンの C_{40} ができる。

$C_{30} + C_2$ では Bay に 6 員環を持つ C_{32} が最安定生成物で約 8eV 発熱であった。その構造を C_{30} から見て 6 員環が 1 個、5 員環がゼロ個増えたという意味で[1,0]と記す。次に[1,0] C_{32} に C_2 を付加した異性体を探索し、得られた安定な構造を次の C_2 付加の反応物とした。生成物はすでに付加している C_2 が他の Bay には移動しないが Bay 内で回転した異性体は尽くした。同様に C_{36} 、 C_{38} 、 C_{40} について、それぞれの Bay に 5 員環または 6 員環で付加した異性体、異性体間の遷移状態を求めてエネルギー関係を確認した。 C_{32} 、 C_{34} 、 C_{36} は隣接する Bay に 6 員環を持つ[1,0]、[2,0]、[3,0]構造が最安定であった。一方、 C_{38} は[0,4]構造であるフラレン前駆体が最安定であった。図 2 に C_{38} の異性化のエネルギー関係

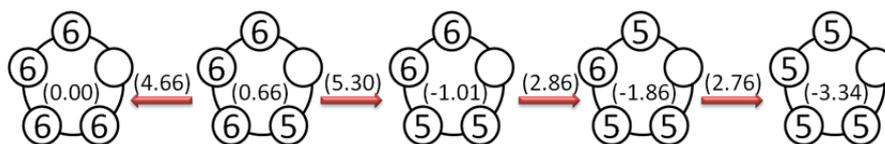


図 2. C_{38} の異性体のエネルギー関係。左から[4,0],[3,1]...[0,4]。括弧内の数字は相対エネルギー(eV)。矢印の上の数字は遷移状態のエネルギー。

係を示した。

[3,0] $C_{36} + C_2$ で [4,0] ないし [3,1] の C_{38} ができる。[3,1] から [0,4] までの異性化反応の最大の障壁も C_2 付加で得られる約 10eV の安定化エネルギーで十分超えられる。 C_{40} では [0,5] が最安定で、[5,0] は約 5.44eV 高い。

各サイズで安定な構造に落ち着く前に C_2 付加した場合を考えても C_{40} では [5,0] [4,1] ... [0,5] のいずれかに行き着く。Bay 内での C_2 の回転による異性化を考慮すると [0,5] フラーレンが生成物の安定性という意味では最も有利だが、[5,0] C_{40} CNT を生成する反応経路も開いている。[5,0] C_{40} CNT から C_{50} 、[5,0] C_{50} CNT から C_{60} にも同様な議論ができる。(5,5) C_{30} を種として成長する過程でフラーレンにならなかった生き残りが CNT というシナリオは実験と矛盾しない。

[(6,5) C_{31} への C_2 付加反応] C_{41} までの C_2 付加反応を (5,5) と同様の方法で調べたと

ころ、 C_{41} ではすべての Bay が 6 員環となった構造が最安定であった。この構造では図 3 の中で a の位置が zigzag 構造となる。 C_{43} では、a の左側に C_2 付加した構造が最安定であった。この構造の特徴は青で示した階段(Near Arm Chair)構造を持つこと

で、HOMO の中で階段の炭素の 2p の係数が大きい (反応点)。 $C_{43} + C_2 \rightarrow C_{45}$ では階段構造の Bay に C_2 付加した場合が最安定であり、出来た C_{45} は新たに階段構造 (反応点) も隣の Bay に移動する。図 5 に C_{65} から C_{75} について示したように、HOMO 中 2p の係数の大きい炭素の移動はより大きいサイズでも同様にみられる。そこで C_{45} から C_{97}

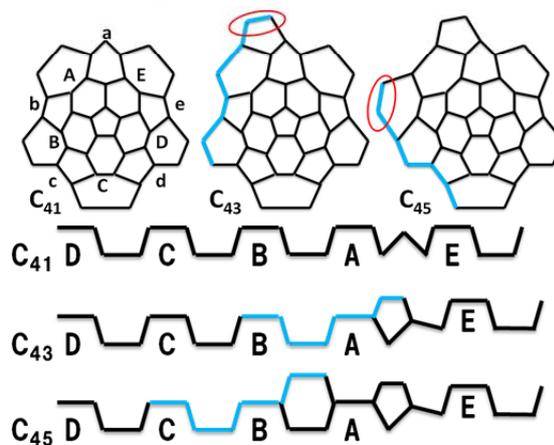


図 3. C_{41}, C_{43}, C_{45} の展開図と階段構造

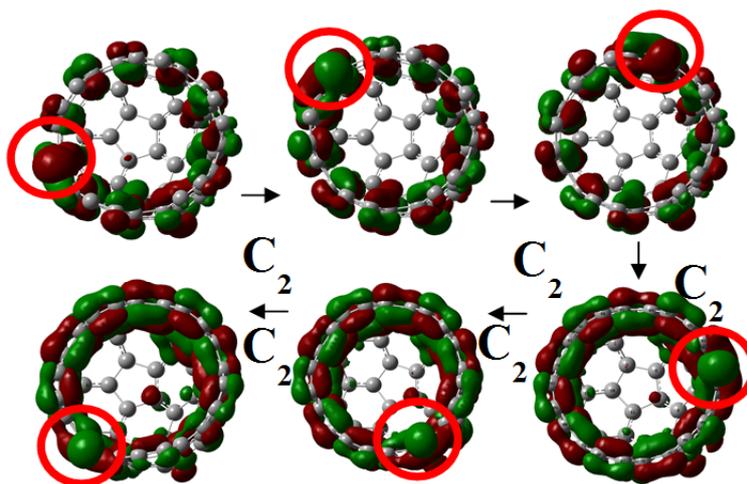


図 4. C_{65} から C_{75} の HOMO

まで階段に次々と C_2 が付加し、螺旋状に CNT が成長する場合と他の Bay に C_2 が付加する場合のエネルギーを比較した。その結果、 C_{63}, C_{73}, C_{81} で後者にエネルギーの低い構造が見つかった。これらの異性体では CNT の口が閉じた構造になっている。(6,5)CNT では螺旋状成長反応はエネルギーに可能だが、いくつかのサイズで CNT の口が閉じる停止反応の競争になっていることが示唆される。現在、各サイズでの停止反応の検討を進めている。