

3P073

(5,5)、(6,6)カーボンナノチューブ成長とフラレン生成機構に関する理論研究

(首都大学東京) 橋本健朗, 大町岳, 阿知波洋次

Formation Mechanism of (5,5) and (6,6) carbon nanotubes and fullerenes

(Tokyo Metropolitan Univ.) Kenro Hashimoto, Takashi Omachi, Yohji Achiba

【序】カーボンナノチューブ(CNT)研究において、直径の揃った CNT 作成は未解決の重要課題である。CNT はグラフェンシートを巻いた構造をしており、縁の構造から(m,n)の記法で表されるカイラリティで分類できる。カイラリティを揃えると直径も揃った CNT が生成する。CNT の作成にはレーザーアブレーションや CVD 等の方法が用いられ、温度や金属触媒効果の検討に基づき反応条件の最適化が実験的・経験的に進められてきた。しかしながら、目的のカイラリティを持つ CNT の種炭素クラスターにさらに炭素を付加させた時、ネットワークが開いた (CNT 型) 構造と閉じた (フラレン型) 構造のどちらが生成しやすいのかという基礎的情報の欠如が、合理的な触媒設計や反応条件設定を妨げる原因の一つとなっている。本研究では、レーザーアブレーションでは開いた構造が生成しにくい(5,5)型の種である C_{30} への段階的 C_2 付加反応に焦点を当て、理論計算でこの課題に取り組んだ。

【(開いた)CNT 構造と(閉じた)フラレン型構造のエネルギー】 図 1 に C_{30} 、 C_2 が 20 個付加した構造と 5 個付加した構造を示した。 C_{30} は縁に 5 つの Bay と 5 つの Bridge が交互に並んだ構造である (左上)。Bay に C_2 が横向きに結合すると 6 員環が生成し Bridge に代わる。図 1 右上のように、専らこの反応が続くと開いた構造で CNT として成長する。左下は C_{30} の 5 つの Bay に C_2 が縦向きに結合した構造で、Bay は 5 員環に代わる。さらに 5 つのダンダリング炭素が結合すると閉じたフラレン型構造が生成する (右下)。

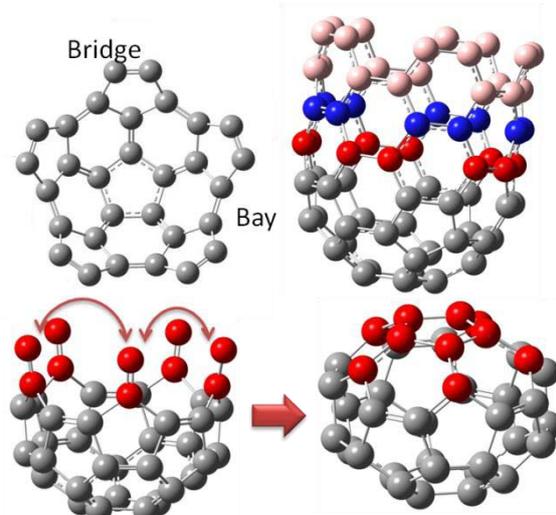


図 1. C_{30} (左上)、(5,5) C_{70} CNT (右上)、(5,5) C_{40} フラレン (下) の構造

B3LYP/6-31G レベルの量子化学計算により、 C_{32} 、 C_{34} 、 \dots と C_{70} まで各サイズで開いた CNT 構造と閉じた構造のエネルギーを比較したところ、 $C_{32}\sim C_{36}$ 、 $C_{42}\sim C_{44}$ 、 C_{52} 、 C_{62} では CNT 型の構造が安定であるが C_{38} 、 C_{46} 、 C_{54} 、 C_{64} を境にフラレン型が安定となり、 C_{40} 、 C_{50} 、 C_{60} 、 C_{70} ではフラレンが安定であった。また、 C_2 付加による安定化エネルギーは CNT 型を基準に約 8~12eV であった。

【CNT とフラレンの異性化反応】 フラレン型が安定となる最小境界サイズである C_{38} で、CNT 型とフラレン型を結ぶ異性化のポテンシャルエネルギー面を計算したところ、8 つ

の遷移状態を経る経路で最大の障壁は CNT 型から見て 4.31eV であった。この値は $C_{36}(\text{CNT})+C_2 \rightarrow C_{38}(\text{CNT})$ の反応熱 (10.38 eV) より低いので、 C_{36} まで CNT 型で成長したとしても C_{38} でフラレーン型への異性化がエネルギー的に可能となる。

図 2 は、 C_{40} の異性化反応経路図である。小さい○は C_{30} の Bay を表し、中の数字 6 と 5 は C_2 付加で 6 員環と 5 員環のどちらが形成されたかを示す。左端中ほどの 5 つの○内が全て 6 の構造は開いた CNT 型に、右下の全て 5 で二重の五角形の構造は閉じたフラレーンに対応する。五角形内の数字は CNT を基準とした相対エネルギー(eV)である。同じ記法で CNT とフラレーンを結ぶポテンシャル面上の他の異性体も示し、隣り合う異性体の高い方から低い方に向けて実線矢印を、障壁の低い方向に破線矢印を引いた。矢印の傍の【】内の数字は遷移状態のエネルギーを表す。縁に 6 員環と 5 員環が混在した準安定な C_{38} に C_2 付加しても図中の何れかの構造が生成する。各構造から障壁のより低い経路でも、より安定な異性体への経路でも矢印の多くは閉じた構造へ向かっているが、CNT への経路も残されている。 C_{50} 、 C_{60} でも同様な結果が得られた。従って、(5,5)構造は炭素数増加により閉じた構造になりやすく、フラレーン型への異性化を免れた少数の構造しか CNT へ成長できないと考えられる。このことは、(5,5)CNT が得られにくいという実験事実と矛盾しない。

【(6,6)構造】 (6,6)CNT とフラレーンについて、中央に 6 員環、縁に 6 個の Bay と Bridge を持つ C_{36} を種とした C_2 付加反応に焦点を当てた。(5,5)同様、開いた構造と閉じた構造のエネルギーを比較したところ、 C_{48} 、 $C_{56} \sim C_{60}$ 、 $C_{64} \sim C_{72}$ で閉じた構造が安定となった。完全に閉じたフラレーンは C_{48} 、 C_{60} 、 C_{72} である。これらのサイズで開いた構造とのエネルギー差は、 -0.22 (C_{48})、 -7.01 (C_{60})、 -15.02 (C_{72}) eV で、炭素数が増えると急激にエネルギー差が増大する。計算による異性体のエネルギー関係は(5,5)と似ているが、実験的には(6,6)は CNT が成長しやすいことが解っている。現在、異性化経路の研究を進めている。

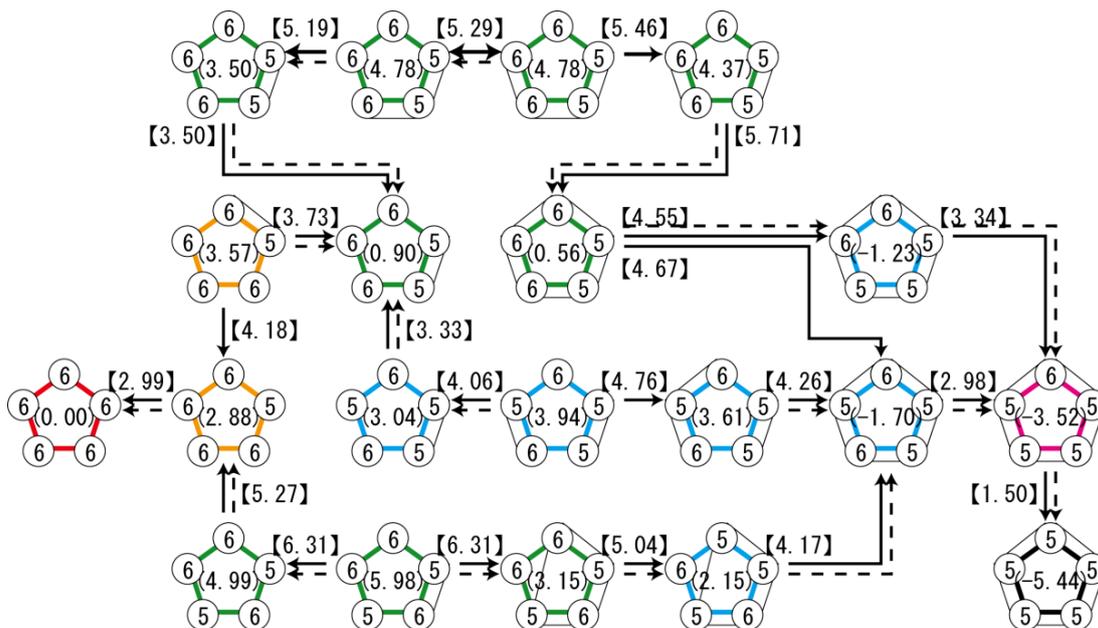


図 2. C_{40} CNT とフラレーンをつないだ異性化経路地図