

pentaheptite ナノチューブの端に局在化した分子軌道の理論的研究

(明治薬大) 溝口 則幸

A Theoretical Study of Molecular Orbitals Localized at Edges in Pentaheptite Nanotubes

(Meiji Pharmaceutical University) Noriyuki Mizoguchi

1 序論

ジグザグ型ナノチューブは直径が増大すると、周期2でHOMO-LUMOギャップが振動することが知られている。このHOMO-LUMOギャップの振動はHOMOが非結合性分子軌道(NBMO)であるときとNBMOでないときの繰り返しによるものである。¹⁾ 先に、 $(2n,0)$ のジグザグ型ナノチューブのHOMOはチューブのサイズ(長さや直径)に依らず、完全に局在化していること、 $(2n+1,0)$ のジグザグナノチューブのHOMOはチューブのサイズ(長さや直径)が小さいときは非局在化しているが、チューブのサイズが大きくなると、HOMOは完全ではないが局在化していることを示した。²⁾ 炭素ナノチューブのすべての6員環を5員環と7員環で置き換えたナノチューブはpentaheptiteナノチューブといわれる。 π 電子の6員環のネットワークから、5員環と7員環のネットワークへの変換が、ナノチューブのエッジ状態にどのような影響を与えるかは興味ある問題である。ここでは、STO-3G* を基底関数とするDFT B3LYP計算により、エッジ状態がpentaheptiteナノチューブにおいても存在するかどうかを検討した。

2 pentaheptite ナノチューブの分子軌道の局在化

pentaheptite ナノチューブは次の5員環と7員環のベルトから構成されていると考えることができる。



両端がジグザグ型であり、ベルトを2層重ねたpentaheptiteナノチューブのHOMOとLUMOのチューブ半径依存性を調べた。その結果を図1に示した。HOMOの形はチューブの半径の大きさに依存し、チューブの半径が小さなときは、HOMOは非局在化していて、チューブの半径が大きくなると、HOMOは徐々にジグザグ端に局在化していき、チューブの半径が十分大きくなると、HOMOはほぼ完全にジグザグ端に局在化することがわかった。一方、LUMOはチューブの半径の大きさによらず、完全に局在化していることがわかった。しかし、HOMOとLUMOの局在化の仕方は異なり、LUMOはジグザグ端の全体に均一に局在化しているが、HOMOはジグザグ端の一部のみに局在化している。

pentaheptiteナノチューブには一端はジグザグ型であるが他端はアームチェア型のものがある。これは正規のジグザグ型ナノチューブにはないタイプである。ジグザグ型の端の電子的性質がアームチェア型の端に影響されるかどうかを調べるために、3層のベルトを連結したZ-A型のpentaheptiteナノチューブC80H20とC224H56のHOMOとLUMOを計算した。その結果を図2に示した。C80H20のHOMOは非局在化しているが、LUMOは不完全ではあるがジグザグ端に局在

化している。さらに半径の大きなC224H56のHOMOは非局在化しているが、LUMOは完全にジグザグ端に局在化している。これらの例からわかるように、他端がアームチェア型であっても、LUMOはジグザグ端に局在化する。

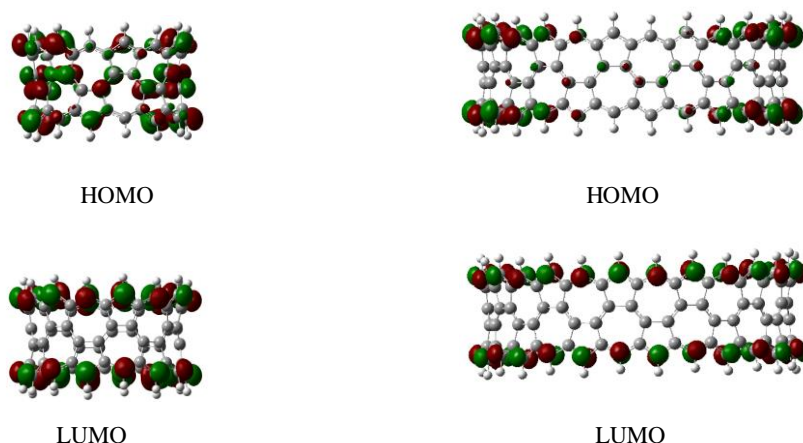


図1 Z-Z 型の pentaheptite ナノチューブの HOMO と LUMO の局在化のチューブ半径依存性

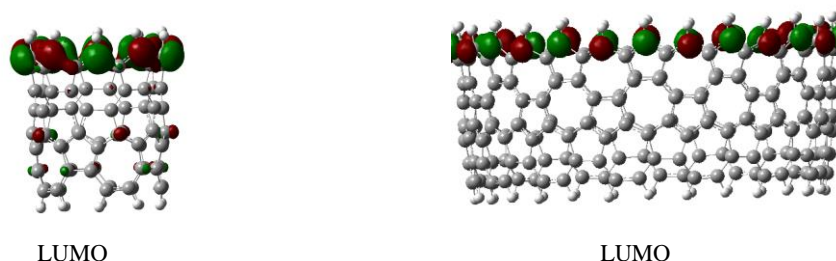


図2 Z-A 型の pentaheptite ナノチューブの LUMO の局在化のチューブ半径依存性

3 結論

5員環と7員環からなるpentaheptiteナノチューブの π 電子のネットワークはジグザグ型ナノチューブの π 電子のネットワークとは内部のみならず、端のトポロジーも異なる。STO-3G* を基底関数とするDFT B3LYP計算を用いて、このようなpentaheptiteナノチューブにおいてもMOの局在化が可能かどうかを検討した。その結果、両端が共にジグザグ型であるpentaheptiteナノチューブのLUMOはその半径の大きさによらず、ジグザグ端に完全に局在化していること、片端はジグザグ型であり、他端はアームチェア型であるpentaheptiteナノチューブのLUMOは、その半径が十分大きいときには、ジグザグ端に局在化していることを確認した。

文献 1 溝口 則幸, 第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011/3, 名古屋, 3p-8

2 溝口 則幸, 第7回分子科学討論会, 2013/9, 京都, 3P101