

2P067

新型炭素単体 Prism Carbon の構造とエネルギー

(量子化学探索研¹, 国立情報研², 東北大院理³, 和歌山大学⁴)

○大野公一^{1,2,3}, 佐藤寛子², 岩本武明³, 時子山宏明⁴, 山門英雄⁴

Novel Carbon Allotropes: Structures and Energies of Prism Carbons

(Institute for Quantum Chemical Exploration¹, National Institute for Informatics², Tohoku University³, Wakayama University⁴)

Koichi Ohno^{1,2,3}, Hiroko Satoh², Takeaki Iwamoto³, Hiroaki Tokoyama⁴, Hideo Yamakado⁴

【序】炭素の単体にはグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等、種々のものが知られるが、その多くは、六員環を主として含む構造である。最近、我々は、炭素四員環が連なった側面構造をもつ多角柱型の炭素骨格からなる Prism Carbon およびその重合体が種々存在しうることを量子化学計算により明らかにした[1-3]ので、その構造とエネルギーについてまとめて報告する。

【方法】電子状態計算には Gaussian 09、構造及び反応経路の探索には GRRM14 を使用した。得られた構造の電子密度解析による結合状態の確認には AIM2000 を用いた。

【結果・考察】GRRM 法[4]で C_4H_4 , C_6H_4 について構造探索を行ったところ平面四角炭素骨格構造の存在が確認できたので、さらに梯子型炭素骨格構造 $C_{2n}H_4$ について探索を進めた。 $n > 3$ では梯子構造の湾曲が見いだされ、 n が大きくなると閉環する可能性が予想されたので、両端の水素を除き、梯子型閉環構造 C_{2n} の最適化を

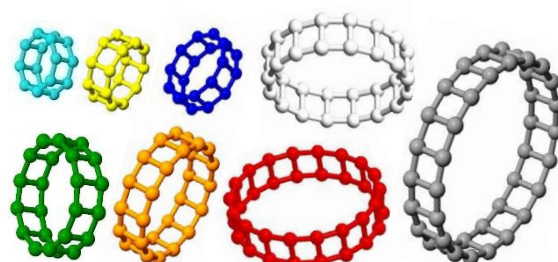


Fig.1 Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)

試みたところ、 D_{10h} の正十角柱型構造が得られた。さらに、種々のサイズの多角柱構造の可能性を調べ、Fig.1 に示す各種の Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$) を見出だした[1]。

多角柱を構成する CC 結合の素性を明らかにするため、AIM 法による電子密度解析を C_{2n} に適用したところ、多角柱を構成する全ての CC 結合に結合臨界点が見出され正常な化学結合であることが確認された。Prism- C_{2n} の CC 結合長は、ベンゼン等の芳香環の 0.140 nm より長く、単結合の標準値 0.154 nm より短い。このため、多角柱を構成する CC 結合には不飽和性があり、さらに結合をつくる可能性が予想された。

そこで、Prism- C_{2n} を水平に並べて構造最適化したところ、2量体や3量体が見いだされたため、周期境界条件を用いて2次元シート構造の最適化を行い、Fig.2 に示す種々の Prism- C_{2n} Sheet を得た[2]。

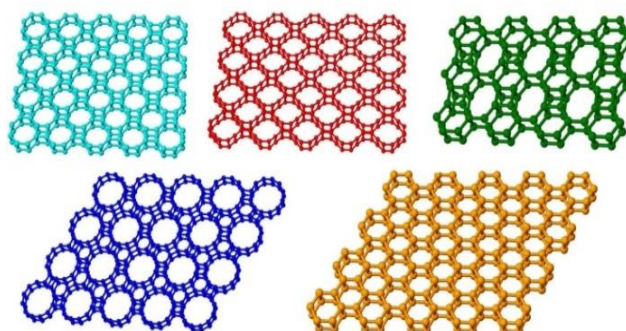


Fig.2 Prism- C_{2n} Sheets (From top left, $n=8$ (D_{4h}), $n=12$ (D_{4h}), $n=6$ (D_{2h}), $n=12$ (D_{6h}), $n=6$ (D_{6h}))

一方、多角柱構造を一方向に積み上げた Prism- C_n Tube 構造の最適化を、周期境界条件を用いて行ったところ、Fig.3 に示すように、種々の ($n=3-8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$) Prism- C_n Tube が得られた[3]。

Prism- C_{2n} -Sheet は、0.15-0.16 nm の CC 単結合で構成されており、炭素の van der Waals 半径を考慮した sheet の厚さは約 0.50 nm と見積もられる。Fig.2 の sheet のうち、Prism- $C_{12}(D_{6h})$, Prism- $C_{16}(D_{4h})$, Prism- $C_{24}(D_{6h})$ の C 原子はすべて同等であるが、Prism- $C_{12}(D_{2h})$, Prism- $C_{24}(D_{4h})$ では、2 種類の C 原子があり、反応性に違いがあると予想される。

Fig.3a の Prism- C_n Tube は、正多角柱型の構造で全部の C 原子が同等である。Tube の外径・内径は n とともに増加し、7 角柱で内部に空孔が生じ、12 角柱では空孔の内径が 0.28 nm 以上となって水素分子等の小分子を内包できると推定される。

Prism 型炭素は、歪の大きな炭素 4 員環を基本構造として含むため、黒鉛やダイヤモンドと比べてかなり大きなエネルギーを保有する。炭素原子 1 個当たりのエネルギーを同じ計算レベルでのグラフェンの値と比較したところ、Prism- C_{20} では、237.5 kJ/mol ものエネルギーをグラフェンより余分に保有していることがわかった。Prism- C_{2n} Sheet では Prism- C_{2n} の重合化による安定化でエネルギーが失われるものの 96-160 kJ/mol ものエネルギーを保有し、Prism- C_n Tube では軸方向の重合で安定化するが十字型の 4 配位型炭素の歪みがかなり大きいため 250-350 kJ/mol もの高エネルギーを保有することがわかった (Fig.3b)。

各 Prism 構造の熱的・化学的安定性は、最低エネルギー障壁を調べることで評価できる。このため、GRRM 法による反応経路探索によって Prism 構造の周囲の最低エネルギー障壁の見積りを試みた。Prism- C_{20} では、GRRM 法のオプションである FirstOnly を用いて最低エネルギー障壁を調べたところ、158 kJ/mol で炭素 10 員環を結ぶ 2 つの CC 結合が切れる経路が見いだされた。Prism Sheet の場合は、無限系 2 次元シートの反応経路探索は困難なので、2 量体および 3 量体について最低エネルギー障壁を調べたところ、約 30 kJ/mol の障壁を超えて、sheet 面の上下を結ぶ CC 結合が隣同士で 2 つ同時に切断される経路が見出された。また、Tube 構造については、無限周期系では探索が困難なので、四角柱および六角柱を 3 段積みした形の Tube 状炭化水素について、反応経路探索を行ったところ、約 80 kJ/mol の障壁を超えて、Tube の軸に垂直で隣り合う 2 組の CC 結合が同時に切断される経路が見いだされた。

Prism Carbon 類の HOMO-LUMO ギャップは、非常に大きく、Prism- C_n Tube では、4.9 eV 以上となるため(Fig.3c)、無色の絶縁体として振る舞うと予想される。

【結論】 新種の炭素単体として四員環を側面にもつ Prism-Carbon 類が種々存在することを量子化学計算で見出した。熱的に安定であり、炭素 1 原子あたり数百 kJ/mol の高エネルギーを保有するので、余分な物質の授受を伴わないエネルギー貯蔵物質候補として期待がもたれる。

[1] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* 44, 712 (2015).

[2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.* 633, 120 (2015).

[3] K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* 635, 180 (2015).

[4] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 110, 8933 (2006).

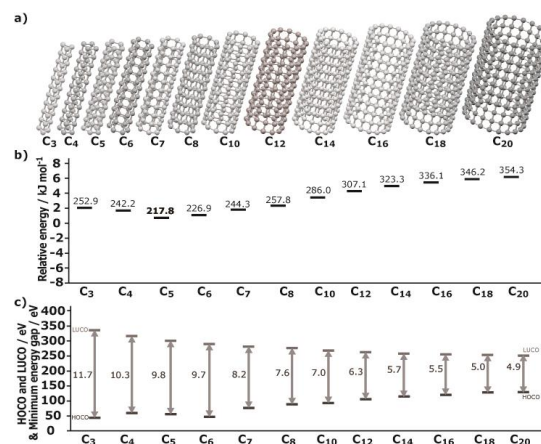


Fig.3 Prism- C_n Tubes. a: C_3 - C_{20} Tubes, b: Relative Energies, c: Energy Gaps.