

有限長カーボンナノチューブにおけるサイズ依存性

(名城大¹・九大先導研²) ○湯村尚史¹, 野崎大二郎², 坂東俊治¹, 吉澤一成², 飯島澄男¹

【序】 単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、グラフェンシートを筒状に丸めた形状を有する擬一次元物質であり、グラフェンシートの巻き方によって、金属的性質や半導体的性質を示すことが知られている。しかし、有限長ナノチューブについては、端の効果により無限長ナノチューブとは異なった電子特性を有することが予測される。実際、有限長ナノチューブは、 C_{60} ピーポッド ($C_{60}@SWNT$) の加熱により SWNT の内部空間に生成することが報告されており、これらの直径は、フラーレン C_{60} の直径 ($\sim 7\text{\AA}$) と同程度であることが共鳴ラマン分光法により確認されている。^[1]

そこで本研究では、有限長ナノチューブの構造特性を密度汎関数法を用いて詳細に検討した。ここで直径 7\AA を有する有限長ナノチューブとして、端をフラーレン半球で終端したアームチェア型 (5,5) ナノチューブ C_{40+20n} およびジグザグ型 (9,0) ナノチューブ C_{42+18n} を選択した (Figure 1)。ここで n は、ナノチューブ内に含まれる環状ポリイン鎖の数を表す。さらに有限長ナノチューブにおけるフラーレンキャップの効果調べるため、端を水素原子で終端したナノチューブ ($C_{20n}H_{20}$, $C_{18n}H_{18}$) についても同様の手法を用いて解析した。

【計算方法】 計算方法として密度汎関数法の一種 B3LYP 法を、基底関数には 6-31G* 基底を用い、有限長カーボンナノチューブの構造最適化および振動解析を行った。計算プログラムは Gaussian 98 および Gaussian 03 を用いた。

【結果と考察】 アームチェア型ナノチューブの最適化構造を Figure 2 に示す。ここで太線は 1.42\AA 以下の C-C 結合を、破線は $1.421\sim 1.430\text{\AA}$ の C-C 結合を、単線は 1.431\AA 以上の C-C 結合を表す。Figure 2 に示すように、アームチェア型ナノチューブの円筒部分の構造は、含有するポリイン鎖の数 n に関して 3 の周期性で変化した。

このサイズ依存性はシス型ポリイン鎖の鎖間相互作用に由来するものと考えられる。また、フラーレンキャップを有するアームチェア型ナノチューブのポリイン鎖は、同一の結合交替

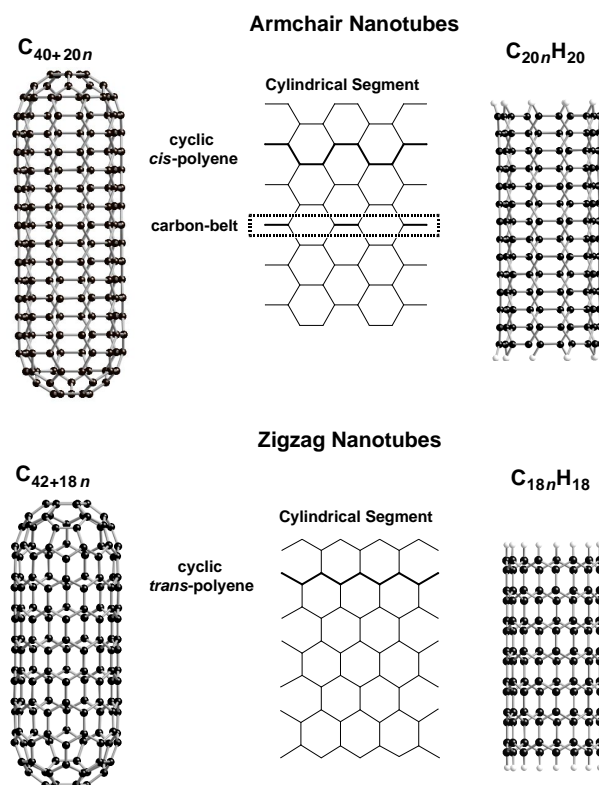


Figure 1 Possible structures of finite-length carbon nanotubes with a diameter of $\sim 7\text{\AA}$.

様式を有するものの、水素原子で終端したナノチューブでは様々な結合形態をとることが明らかとなった。これらフラーレンキャップの有無による構造の違いは、フラーレンキャップとナノチューブの円筒部分との軌道相互作用によりフロンティア軌道の対称性が保持されることに起因する。^[2]

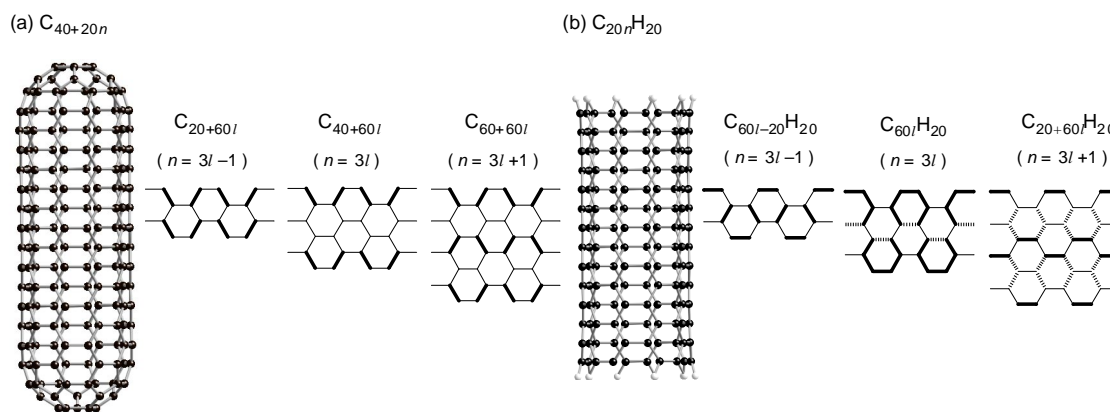


Figure 2. Bond-deformation patterns in the cylindrical part of (a) C_{40+20n} and (b) $C_{20n}H_{20}$. The bold lines indicate C-C bonds shorter than 1.42 Å, the broken lines those falling in the range of 1.421–1.430 Å, and the single lines those larger than 1.431 Å.

一方、ジグザグ型ナノチューブの結合様式は、含有するポリイン鎖の数 n に依存せず、フラーレンキャップを有するジグザグ型ナノチューブの場合、ケクレ構造を、水素原子で終端したジグザグ型ナノチューブの場合、クラー構造を有する (Figure 3)。ジグザグ型ナノチューブの構造がサイズ依存性を示さない

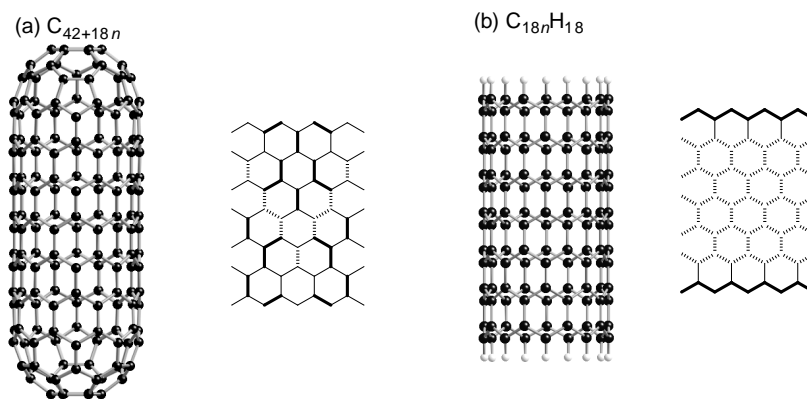


Figure 3. Bond-deformation patterns in the cylindrical part of (a) C_{42+18n} and (b) $C_{18n}H_{18}$.

理由としては、フェルミレベル近傍に存在するトランス型ポリイン鎖の非結合性軌道のため、鎖間相互作用が弱いためであると考えられる。^[2]

【参考文献】

- [1] (a) Bandow, S.; Hiraoka, T.; Yumura, T.; Hirahara, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 320–325.
 (b) Yumura, T.; Hirahara, K.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 38–43.
 [2] Yumura, T.; Bandow, S.; Yoshizawa, K.; Iijima, S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, in press