Armchair α -Graphyne Nanotube の HOMO-LUMO Gap のチューブ長依存性

森川 大^{a*}, 野村 泰志^a, 溝口 則幸^b

^a信州大学繊維学部, 〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

^b明治薬科大学薬学教育研究センター, 〒204-8588 東京都清瀬市野塩 2-522-1

*e-mail: 13st309e@shinshu-u.ac.jp

(Received: July 29, 2016; Accepted for publication: August 25, 2016; Online publication: October 8, 2016)

Graphyne nanotubes (GNTs) are new carbon-based nanotubes and have a structure similar to the carbon nanotubes (CNTs). In the GNTs, armchair α -GNT is the highest resemblance to armchair CNT, and algebraic structure counts (ASC) are equal. This correspondence suggests that the HOMO-LUMO gaps in the finite-length armchair α -GNT oscillate with the increase of the tube length in the same fashion as the oscillation of HOMO-LUMO gaps in finite-length armchair CNT. In this work, the tube length dependences of the HOMO-LUMO gaps in the finite-length armchair α -GNT were examined by means of the Hückel method and density functional theory (DFT). It was found that the HOMO-LUMO gaps in armchair α -GNT oscillate as functions of the tube length with the period of 3.

キーワード: Graphyne nanotube, Carbon nanotube, Algebraic structure count, Kekulé structure, HOMO-LUMO gap

1 はじめに

1991年に飯島澄男によって発見されたcarbon nanotubes (CNTs) [1]は, グラフェンシートを巻いた円筒状の構造を持ち, 得意な物性を示すナノマテリアルである. CNTの構造は, 二つの自然数 n, m ($n \geq m$)の組であるカイラル指数(n, m)によって定義される. $m = 0$ となるCNTをジグザグ型, $m = n$ となるCNTをアームチェア型と呼び, それ以外のCNTをカイラル型と呼ぶ. 近年, このCNTに似た構造を持つ新しい炭素ベースのナノチューブが注目されている. それがgraphyneをベースとするgraphyne nanotubes (GNTs)である [2–4].

Graphyneとはgrapheneの炭素結合間にアセチレン構造を組み込んだ炭素同素体の一つであり, sp^2 及び sp 炭素からなるシート状分子である (Figure 1左) [5]. Graphyneはgrapheneにアセチレン構造を組み込むパターンによって幾つかの構造に分類されるが, この内, grapheneの全ての炭素結合間にアセチレン構造を組み込んだものを α -graphyneと呼ぶ. この α -graphyneのシートをCNTと同様に巻く事で得られる α -GNT (Figure 1右)はCNTに最も近い構造をしており, CNTと同様にジグザグ型, アーム

Figure 1. α -graphyne and (5,5) α -GNT.

チェア型, カイラル型による構造の分類が可能である. この内, 周期的境界条件を課したジグザグ型 α -GNTは, ジグザグ型CNTと同様のバンドギャップのカイラル指数依存性を持つ事が報告されている [4].

このようなCNTと α -GNTの構造の類似性は, これまで有限長のアームチェア型CNTに見られていたHOMO-LUMO gapのチューブ長依存性 [6,7]が, アームチェア型 α -GNTのHOMO-LUMO gapにも同様に見られる可能性を示唆するものである. 特に, α -GNTのケクレ構造と, それに対応する構造を持つCNTのケクレ構造は,

Figure 2. $(5,5)_{N=1-3}$ α -GNT.

1対1の対応をしているため、これら二つの共役系のケクレ構造の総数は等しい。かつ、これら二つの共役系の conjugated circuit [8] のサイズ mode ($4k$ か $4k+2$ か) は共通なので $((n,n)\alpha$ -GNT の持つ最小の $4k+2$ -conjugated circuit のサイズは 18, 最小の $4k$ -conjugated circuit のサイズは $12n(n,n)$ CNT の持つ最小の $4k+2$ -conjugated circuit のサイズは 6, 最小の $4k$ -conjugated circuit のサイズは $4n$), 二つの共役系の algebraic structure count (ASC) [9,10] も等しい。この事は、アームチェア型 CNT の HOMO-LUMO gap のチューブ長依存性の起源となる ASC が 0 となる構造の周期的な出現 [11] が α -GNT にも存在する事を意味している。そこで本研究では、量子化学計算を用いて有限長のアームチェア型 α -GNT の HOMO-LUMO gap のチューブ長依存性を検討した。

2 計算方法

正負の符号をつけたケクレ構造の代数和である ASC は、分子の HOMO-LUMO gap の大きさの優れた指標となる。ASC が 0 となる時、その分子の HOMO-LUMO gap は 0 となり、高い化学反応性を持つ。なお、ASC は一般的に炭素数の増大に対して指数関数的に増加するため、本研究で用いる指標としては、ケクレ構造の総数(SC)に対して ASC が占める割合を用いた。

HOMO-LUMO gap の計算にはヒュッケル分子軌道法、及び DFT 法を用いた。DFT 計算については、Gaussian 09 を使い、B3LYP/6-31G (d) レベルで構造最適化、及び HOMO, LUMO エネルギーの計算を行った。なお、構造最適化に際しては対称性を維持するため、`symm = veryloose` コマンドを用いた。

HOMO-LUMO gap のチューブ長依存性については、シクロパラフェニレンの全ての炭素結合間にアセチレン構造を組み込んだ最小の α -GNT を $N = 1$ とし、チューブ軸方向に環が一つ増えるごとに N を増加するように延伸を行い、それぞれの HOMO-LUMO gap を計算する事で評価

Figure 3. ASC/SC (solid line) and HOMO-LUMO gap ($|\beta|$) (dashed line) of $(4,4)_{N=1-9}$ α -GNT.

した。計算は $(4,4) \sim (7,7)$ α -GNT を対象とし、 N が 1 から 9 の α -GNT まで行った。 $(5,5)_N$ α -GNT における延伸の例を Figure 2 に示す。

3 結果と考察

$(4,4)\alpha$ -GNT における ASC の結果を Figure 3 に示す。なお、比較のためにヒュッケルレベルにおける HOMO-LUMO gap の結果についても同時に記載した。 N の増加に伴い、ASC = 0 が周期 3 で出現している事が分かる。この結果は、計算した全ての α -GNT に見られた。さらに、ヒュッケルレベルにおける HOMO-LUMO gap は同じ N の場合、カイラル指数によらず、つまりチューブの直径によらず常に一定となった。

次に、DFT 計算により得られた $(5,5)$, $(6,6)\alpha$ -GNT における HOMO-LUMO gap を Figure 4 に示す。双方共に N の増加に伴い HOMO-LUMO gap に周期的振動が生じている事、それは N が三の倍数となる時に極小値をとるために生じている事が分かる。なお、 N が三の倍数となる時のヒュッケル法での HOMO-LUMO gap は 0 であるが、Jahn-Teller 効果により α -GNT の対称性は低下するため、DFT 法における N が三の倍数となる時の HOMO-LUMO gap は 0 ではなくなっている。

以上の結果から、有限長のアームチェア型 α -GNT の HOMO-LUMO gap は、アームチェア型 CNT と同様にチューブ長依存性を持つ事、そしてそれは N が三の倍数となる α -GNT の ASC が 0 となり、HOMO-LUMO gap が極小となる事で生じる事が明らかとなった。

Figure 4. HOMO-LUMO gap (eV) of (5,5) $_N$ and (6,6) $_N$ α -GNT vs. N . (B3LYP/6-31G (d))

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991). [[CrossRef](#)]
- [2] V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvão, R. H. Baughman, *Phys. Rev. B*, **68**, 035430 (2003). [[CrossRef](#)]
- [3] V. R. Coluci, D. S. Galvão, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3228 (2004). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [4] B. Kang, J. Y. Lee, *Carbon*, **84**, 246 (2015). [[CrossRef](#)]
- [5] R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6687 (1987). [[CrossRef](#)]
- [6] J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8485 (2002). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [7] Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *Org. Lett.*, **5**, 3181 (2003). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [8] N. Trinajstić, "Chemical Graph Theory Vol. 2", CRC Press, Florida, (1983), pp. 79.
- [9] C. F. Wilcox, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **9**, 795 (1968). [[CrossRef](#)]
- [10] C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2732 (1969). [[CrossRef](#)]
- [11] D. Morikawa, Y. Nomura, N. Mizoguchi, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 293 (2014). [[CrossRef](#)]