

共同利用研究ハイライト

キャップ構造解析プログラムの開発

菅井 俊樹 東邦大学理学部化学科 准教授

カーボンナノチューブ (CNT) は直径 1 nm 程度で長さが 1m 程度にも達する円柱状ナノ炭素物質であり、電子デバイスなどの応用に高いポテンシャルを持っている。これらの特性は分子構造 (カイラリティー) に強く依存し、最近の研究では、構造規定された CNT が精製され、高性能デバイスが実現されつつある^[1]。さらに進んだカイラリティー選択的生成についても、構造選別 CNT からの再成長、有機合成 CNT 壁や、CNT 先端構造である半球状湾曲多環芳香族分子 (キャップ) からの成長など、様々な試みが行われている。構造自由度や構造選択性などから、キャップ成長機構は極めて可能性が高い。実際 C₆₀ 半球構造のキャップも有機合成されている^[2]。さらにごく最近キャップ前駆体有機分子を合成、白金基板上に蒸着・成長させ (6,6)CNT を選択的に合成した例が報告された^[3]。キャップは通常 5 員環が 6 個、残りが 6 員環で構成された SP² 結合炭素で構成され、面配置によってカイラリティーが決定されるが、対称性が低いキャップは目視で対応するカイラリティーを把握することが難しい。そこで今回湾曲多環芳香族分子の合成を研究している櫻井先生 (現大阪大工学研究科) と共同でキャップ構造とカイラリティーの対応を解析するプログラムを開発した。キャップ構造をカイラリティーに対応させることに加え、一つのカイラリティーに対応する多数のキャップ構造を全て数え上げることも可能で分子設計に有用である。類似の研究として、グラフ理論^[4]や欠陥グラフェンシ-

ト^[5]を活用することが行われてきたが、分子構造解析的なものは存在しない。

例として図 1 のように、円錐状の構造を持ち、頂点近辺に 5 個の 5 員環が集まり、一つ離れた 5 員環が周辺部に存在し、ナノチューブ壁と接続している構造を取り上げる。プログラムは以下の 4 段階で構成される。まず①キャップ分子の 3 次元原子座標と結合パターンを記述する Protein Data Bank ファイルを基に、sp² 炭素は 3 個の分子面に共有される面・原子双対変換を使用して原子接続を面接続に変換する^[6]。その後、面間の相互距離を最小面経度数として算出する。次に②キャップの円錐構造の頂点面を、湾曲をもたらず 5 員環の密度が最も高い面として求める (図 1 ×)。さらに③で、この頂点面から最も離れている 5 員環が、図 1 点線で示すキャップ-CNT 境界に接してい

ることを利用して境界を見出す。この面の距離は 5 であり図中に 5 と示している。境界に対して 5 の面の反対側に接している面は CNT 壁に属する 6 員環であり、頂点面からの距離が 6=5+1 である。特に円錐対称キャップの場合は、頂点面から CNT 壁までの距離は一定であり、それらの面を選び取ることで図 1 鎖線のように境界を見出すことが出来る。図 1 の非対称なキャップの場合は、この鎖線の境界は暫定的で、余分の 6 員環を含み正しくない。最後に周長が最小になる図 1 点線で示される CNT 軸に直交する円周である真の境界を手順④で求め、カイラリティーを判別する。

図 2a は図 1 を ○印で示す原子を含む面から出発、そして到着する経路で左右に展開したものである。(a₁), (a₂) はグラフェン構造の基本ベクトルである。鎖線、点線、頂点面からの面間距離数

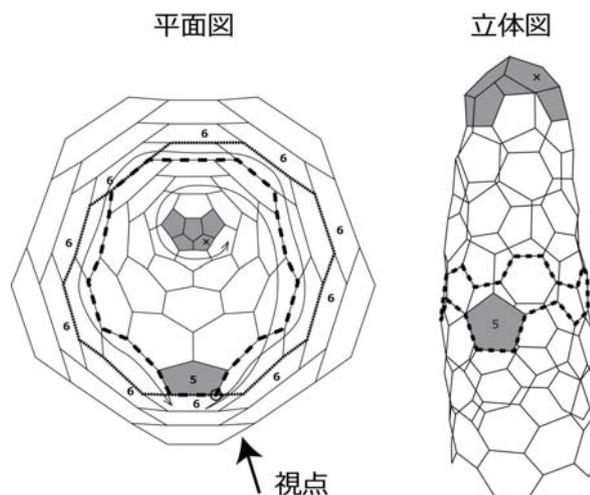


図 1 (5,5)キャップ構造の平面図と平面図の視点から見た場合の立体図。灰色部分が 5 員環で、×印が円錐とらえた場合の頂点面。この頂点面からの距離が 5 の 5 員環が 5 と示され、距離が 6 の面が 6 と示されている。暫定キャップ-ナノチューブ境界とそれに接するナノチューブ面を鎖線および 6 で、真の境界を点線で示す。矢印は図 2 および本文で示すカイラリティー解析を示す。

が、それぞれ図1と対応している。暫定および真の境界は共に10個の6員環に接しており、一周の面間距離は10と同じであるが、実際の空間距離は真の境界が短い。空間距離は、CNTの円柱状グラフェン構造から、図2bのアームチェア接続（ア接続）とジグザク接続（ジ接続）を把握することで算出できる。接続する3面は、ア接続は面間距離2の経路が2種類あり、ジ接続は1種類しかない。空間距離はア接続では $L_A=|\vec{a}_1+\vec{a}_2|=\sqrt{3}|\vec{a}|$ 、ジ接続では $L_Z=2|\vec{a}|$ である。ここで $|\vec{a}|=\sqrt{3}L_{CC}$ は \vec{a}_1, \vec{a}_2 のノルムで炭素結合長 L_{CC} の $\sqrt{3}$ 倍である。図2の暫定および真の境界の周長はそれぞれ $3L_A+2L_Z$ 、 $5L_A$ である。ア接続の個数が m 、ジ接続の個数が $(n-m)/2$ という関係からCNTカイラリティー (n,m) が求められる。暫定境界は図2cの(7,3)カイラリティーと同じ周長を持つ。この暫定カイラリティーを基に最小周長を持つ真の境界を探索する。図1,2aに示すように、真のカイラリティー(5,5)に対応する経路はCNTを一周できるが、より周長が短い(9,0)に対応する経路では一周出来ない。今回の手順は、面間距離および連続する3面の接続パターン解析という単純かつ局所的な情報のみで、構造判断が可能になる点の特徴である。現在ユーザーインターフェイスの改善や、グラフィックプロセッサを活用した高性能化、そして量子化学計算との連携を図っている。

分子研は櫻井先生のような物質創成

の専門家も多く、「最先端測定のみならず」というイメージばかりではない。定期的に直接「顔合わせ」を行い、討議によってお互いの強みを高め合う新しい試みやアイデア交換を行うような共同研究を、今後も援助して頂けたらと思う。今回の共同研究で、分子設計への

新しい提言が、プログラム開発という新しい試みで可能になったと考えている。さらに分子研の装置開発室とも共同開発が開始されたことなど、人的交流が新しい展開を引き出したことも付け加えたい。

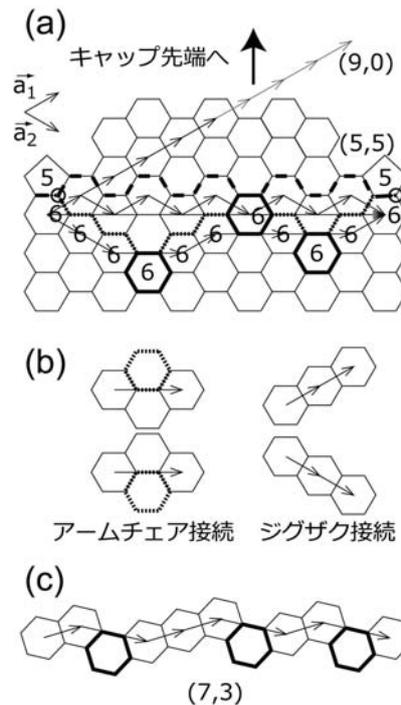


図2 正しいキャップナノチューブ境界を求める手順。(a)図1の平面図を周方向が左右になるように展開したもの。○印や→、頂点からの距離を示す数、暫定境界の鎖線、真の境界の点線がそれぞれ対応している。(b)境界に接するナノチューブ側面の接続パターン。左がアームチェア接続で矢印元から先端への最短経路が二通りある。右はジグザク接続で、最短経路は1種類。アームチェア接続のほうがジグザク接続よりも矢印の長さは短い。(c)(7,3)カイラリティーの境界。(a)で示す暫定境界と同じ、矢印の長さを持つ。太い六角形はアームチェア接続をしている。



すがい・としき

1994年東京大学理学系大学院化学専攻で博士号取得後、同年名古屋大学理学部化学科助手、2008年から東邦大学理学部化学科准教授。専門は物理化学・ナノ科学。新規物質創成と新規測定法開発を新しい機器や計算機プログラム開発で進めている。

参考文献

- [1] S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, H. Kataura, *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2849 (2009).
- [2] L. T. Scott, E.A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, and B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 107 (2012).
- [3] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amshavov, P. Ruffienux, R. Fasel, *Nature* **512**, 61 (2014).
- [4] G. Brinkmann, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, and A. H. R. Palser, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 335 (1999).
- [5] S. Reich, L. Li, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **72**, 165423 (2005).
- [6] P. W. Fowler and D.E. Manolopoulos, "An Atlas of Fullerenes" Dover Publications, New York, 2007.