

(5, 4) (6, 4) (6, 5) (8, 6) カーボンナノチューブ酸化過程の第一原理計算

Ab Initio Study on Oxidation of (5,4), (6,4), (6,5), and (8,6) Carbon Nanotubes○大淵 真理¹ (1. 富士通研)○Mari Ohfuchi¹ (1.Fujitsu Labs.)

E-mail: mari.ohfuti@jp.fujitsu.com

近年、発光量子効率を増加させることから、オゾンによる単層カーボンナノチューブの酸化が注目されている[1]。本研究では、オゾンではなく、酸素分子によるカーボンナノチューブの酸化について第一原理計算を用いて調べる。酸素分子による酸化過程の第一原理計算は、これまでは単位格子の小さいジグザグ型やアームチェア型に限られてきた。今回は、現実的な(5,4) (6,4) (5,6) (8,6)のカイラリティを持つナノチューブについて調べた。

カーボンナノチューブに近づいた酸素分子は、三重項状態のまま 0.31nm の距離で物理吸着する。図に示すように、吸着エネルギーは、カイラリティや酸素分子の向きによらず-2-3kcal/mol である。よりカーボンナノチューブに近づいた酸素分子は (0.15nm)、三重項から一重項状態に遷移し、最初の化学吸着準安定構造である環状構造を形成する。ナノチューブ軸に垂直な炭素-炭素結合と環状構造を形成する場合を a、平行な場合を b とする。その吸着エネルギーは、カイラル角に依存して酸素分子の向きにより逆のジグザグ様のふるまいを見せるものの、おおむねナノチューブが太くなるにつれ大きくなる。反応経路の計算により、物理吸着から環状構造への反応障壁は、それらの構造のエネルギー差にほぼ等しいことが分かった。そのエネルギー差とそれから求められる反応速度を表に示す。この結果は、カイラリティ分離された細いナノチューブだけに酸化の発光ピークが観測される現象[2]をよく説明する。

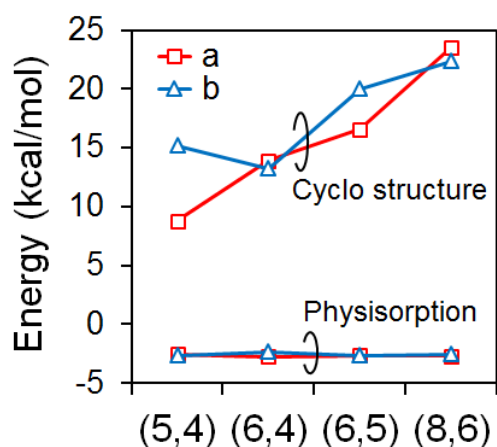


Fig. Adsorption energies of oxygen molecules on carbon nanotubes. The bonds a and b are nearly perpendicular and parallel to the nanotube axis, respectively.

Chirality	Bond	E (kcal/mol)	R (s ⁻¹)
(5,4)	a	11.31	6.5×10^4
	b	17.81	1.3
(6,4)	a	16.68	8.4
	b	15.60	51
(6,5)	a	19.22	0.12
	b	22.65	4.0×10^{-4}
(8,6)	a	26.23	1.0×10^{-6}
	b	24.87	1.0×10^{-5}

Table. Energy difference E and reaction rate R . The prefactor was assumed to be a standard value of 10^{13} s⁻¹.

[1] Y. Miyauchi *et al.* Nature Photon. 7, 715 (2013). [2] H. Liu *et al.* Nat. Commun. 2, 309 (2011).