

学位論文の審査結果の要旨

グラフェンシートを巻いた構造を持つカーボンナノチューブ (CNT) は、その巻き方の違いにより、ジグザグ型、アームチェア型、カイラル型に分類される。このうち有限長のアームチェア型 CNT に対しては、HOMO-LUMO gap ばかりではなく、Pauling bond order や Clar 構造のようなトポロジー的指標に周期的なチューブ長依存性が見られることが知られている。しかしながら、有限長の CNT に対する系統的なトポロジー解析は、これまで十分に行われていない。

申請者は、トポロジー解析の一種である化学グラフ理論に基づいて、トポロジカル共鳴エネルギー (TRE) や algebraic structure count (ASC)、および、ケクレ構造の重ね合わせによって生じる環状共役である conjugated circuit などのトポロジー的な指標を用いて、アームチェア型のみならず、様々なタイプの CNT の電子構造のトポロジー依存性の系統的な解析を試みている。

第一章では、有限長のアームチェア型 CNT の理論的解析の現状と、本研究の目的である系統的なトポロジー解析の方針が述べられている。

第二章では、本研究で採用されている化学グラフ理論に基づいたトポロジー的指標である TRE と ASC、および、conjugated circuit について、TRE はヒュッケル π 電子エネルギーと参照構造の全 π 電子エネルギーの差、ASC は符号付きケクレ構造の代数和、conjugated circuit はケクレ構造の重ね合わせによって生じる環状共役であることが記述されている。そして、それぞれ、熱力学的安定性の、化学的安定性の、化学的安定性への $4n$ と $4n+2$ 環状共役の寄与に関する指標であることが述べられている。

第三章では、本研究で用いた計算プログラムのアルゴリズムを述べている。

第四章では、アームチェア型 CNT に対して、TRE は HOMO-LUMO gap と同様に周期的なチューブ長依存性をもつことを明らかにしている。そして、その周期性の起源は ASC=0 となる構造の周期 3 での出現によること、さらに、その根源は、熱力学的、化学的不安定化を引き起こす $4n$ -conjugated circuit の存在であることを明らかにしている。

第五章では、Clar 構造を持つようにエッジを切り取ったジグザグとカイラル型 CNT に対しての解析を行っている。そして、 $4n$ -conjugated circuit を持ち、ASC が全ケクレ構造数 (SC) と異なる CNT の場合には、アームチェア型と同様のチューブ長依存性を持つことを明らかにしている。また、ASC=SC となる CNT の場合には、アームチェア型とは全く異なるチューブ長依存性であることを示した。

第六章では、第四と第五章で扱った CNT のヒュッケルレベルでの HOMO-LUMO gap のチューブ長依存性をより詳細に検討している。炭素原子のトポロジーのみに依存するヒュッケルレベルによる検討により、CNT の立体構造の影響を排除した議論により、CNT の電子構造に対するトポロジーの効果を明快に示すことを目的にしたものと推察され、それに成功している。

第七章では、本研究のまとめと結論を述べている。

申請者は本論文で、有限長の CNT の電子構造がそのトポロジーに強く依存していることを明らかにするとともに、ASC や conjugated circuit などの化学グラフ理論的指標を用いることで、そのトポロジー依存性を簡潔に特徴付けすることができる事を示している。そして、例えば、HOMO-LUMO gap は導電性の指標であるため、CNT の HOMO-LUMO gap がトポロジーに依存するという事実は、有限長の CNT の電子材料の開発の際に CNT のトポロジーに注目した分子設計の指針となる、とも述べている。このことは、本論文の結果は、CNT の電子構造の系統的な分類にとどまらず、機能性 CNT 設計の指針の 1 つとなることを示唆しており、学術的価値が非常に高いものと言える。

公表主要論文名

・森川大、野村泰志、溝口則幸

ジグザグ型 CNT の電子構造のチューブ長依存性とチューブ径依存性

Journal of Computer Chemistry, Japan

Vol. 14, No. 3, 85–87, (2015)

・森川大、野村泰志、溝口則幸

Reduced HOMO-LUMO Gap を用いた CNT の電子構造の炭素数依存性の解析

Journal of Computer Chemistry, Japan

Vol. 14, No. 6, 186–188, (2015)

・D. Morikawa, Y. Nomura, N. Mizoguchi

The tube length dependence of topological resonance energy in armchair carbon nanotubes

(アームチェア型 CNT のトポロジカル共鳴エネルギーのチューブ依存性 9

Synthetic Metals, Vol. 221, 176–178, (2016)