

氏名	森川 大
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲 第 116 号
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 20 日
学位授与の要件	信州大学学位規程 第 5 条第 1 項該
学位論文題目	Theoretical study on topology dependence of electronic structures in carbon nanotubes based on chemical graph theory (カーボンナノチューブにおける電子構造のトポロジー依存性に対する化学グラフ理論に基づいた理論的研究)
論文審査委員	主査 准教授 野村 泰志 准教授 服部 義之 准教授 森 正悟 教 授 後藤 康夫 研究部門長 長嶋 雲兵（計算科学振興財団）

論 文 内 容 の 要 旨

グラフエンシートを巻いた筒状物質であるカーボンナノチューブ (CNT) は、その巻き方によってジグザグ型、アームチェア型、カイラル型の三つに分類される。この内、有限の長さを持つアームチェア型 CNT について、その HOMO-LUMO gap がチューブ長の延伸に従い周期的に変化する事が以前より知られている。この事は、アームチェア型 CNT の化学反応性がチューブ長依存性を持つ事を意味している。さらに、こうしたアームチェア型 CNT のチューブ長依存性は、Pauling bond order や Clar 構造など、Kekulé 構造に基づく反応性や安定性の指標にも同様に見られる。

これらの結果は CNT の電子構造がトポロジー（炭素原子の隣接関係）に依存している事を強く示唆するものであるが、有限長の CNT に関するトポロジー的解析は未だ十分に行われているとは言い難い。そこで本研究では、トポロジカル共鳴エネルギー (TRE) や algebraic structure count (ASC)などを用いて、化学グラフ理論に基づき、アームチェア型 CNT のみならず、様々な CNT の電子構造のトポロジー依存性を系統的に解析する事を試みた。

第一章では、本研究における背景と目的を述べる。

第二章では、本研究で用いる化学グラフ理論的手法の理論的背景について述べる。本研究で取り扱う化学グラフ理論的手法は、おおよそ二つに大別にできる。一つはヒュッケル分子軌道法に基づく Dewar 型共鳴エネルギーのグラフ理論的取り扱いによるものであり、ヒュッケル π 電子エネルギーとその参照構造の全 π 電子エネルギーの差である TRE がこれにあたる。もう一つは Kekulé 構造に基づくものであり、符号付きケクレ構

造の代数和である ASC や、Kekulé 構造の重ねあわせによって生じる環状共役である conjugated circuit がこれにあたる。TRE は熱力学的安定性の、ASC は化学的安定性の、トポロジカルな指標となり、conjugated circuit は安定性に対する $4n$ 及び $4n+2$ の環状共役の寄与に関する指標となる。

第三章では、本研究で用いる化学グラフ理論的計算プログラムのアルゴリズムについて述べる。

第四章では、アームチェア型 CNT の電子構造のチューブ長依存性のトポロジー的解析を行った。この解析によりアームチェア型 CNT の TRE は HOMO-LUMO gap と同様にチューブ長依存性を持つ事、そしてこれらの周期性は ASC=0 となる構造が周期 3 で出現する事によるものである事が明らかとなった。これら熱力学的、化学的安定性の周期的変化は CNT がチューブ軸に垂直な $4n$ -conjugated circuit を持つために生じるものであり、この事は、アームチェア型 CNT と同様のチューブ長依存性が、 $4n$ -conjugated circuit を持つ全ての CNT に存在する可能性を示唆している。

第五章では、特徴的な Clar 構造を持つようにエッジを切り取ったジグザグ及びカイラル型 CNT の電子構造のチューブ長依存性のトポロジー的解析を行った。その結果、 $4n$ -conjugated circuit を持ち、ASC≠SC となる CNT は全てアームチェア型 CNT と同様のチューブ長依存性を持つ事、そしてその他の $4n$ -conjugated circuit を持たず、ASC=SC となる CNT はアームチェア型 CNT とは異なるチューブ長依存性を持つ事が明らかとなつた。さらに、ヒュッケルレベルの HOMO-LUMO gap をその参照構造の HOMO-LUMO gap で割る事で得られる reduced HOMO-LUMO gap を用いて、その炭素数依存性を検討した所、ASC≠SC となる CNT は全て炭素数の増加に対して周期的变化を示すのに対し、ASC=SC となる CNT は炭素数の増加に対して全て単調に増大する事、それら二つの依存性は reduced HOMO-LUMO gap が 3.0 を境として区別される事が明らかとなつた。

第六章では第四章、及び第五章の結果より得られた CNT のヒュッケルレベルでの HOMO-LUMO gap のチューブ径依存性（一定性）についてより詳細な解析を行った。その結果、チューブ径方向に対して周期的な Clar 構造を持ち、かつ $4n$ -conjugated circuit を持つ全ての CNT において、ヒュッケルレベルの HOMO-LUMO gap は同じチューブ長の場合に、カイラル指数の増加に対して一定となることが明らかとなつた。

最後に第七章では、本研究の結論について述べる。

以上の結果は、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共に、ASC や conjugated circuit などの化学グラフ理論的指標を用いる事で、そのトポロジー依存性を極めて簡潔に特徴付け、理解する事が可能であることを示すものである。さらに、HOMO-LUMO gap は導電性の指標となるものであり、CNT の HOMO-LUMO gap がトポロジーに依存するというこれらの結果は、有限長の CNT を電子材料へと応用する際、化学グラフ理論に基づく理解が、分子設計の重要な指針となることを示している。