3D01

カーボンナノチューブ内部での複数チオフェンオリゴマーの配向に関する計算化学的研究

（京工繊大）山下裕生，湯村尚史，小林久芳

Computational Study of Orientation of a Few Thiophene Oligomers in Carbon Nanotube

(Kyoto Institute of Technology) Hiroki Yamashita, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

［緒言］ カーボンナノチューブはグラフェンシートを円筒状にした新規炭素材料で，直径数ナノメートル程度の細孔を有する．このナノ細孔にはさまざまな分子を詰め込むことが可能であり，それを利用してナノチューブ内部に様々な機能を付与することが期待される．最近，チオフェンオリゴマーをナノチューブ内部に取り込んだ複合材料が特異な発光特性を示すという実験報告がなされている [1]．この機能発現にはチオフェンオリゴマーの分子配向が重要な役割を演じるものと考えられる．チオフェンオリゴマーそれ自体の分子配向に関してはヘリングボーン型やパイスタッキング型が知られているものの，制限された空間での分子配向に関しては分かっていない．特に，チューブ直径がチオフェンオリゴマーの積層構造にどのような影響を与えるかに興味が持たれる．そこで本研究では，ナノチューブ内部でのチオフェンオリゴマーの分子配向に関する知見を得るために密度汎関数法計算を行った．

［計算方法］ ナノチューブホスト–チオフェンゲストにおいては，ホスト–ゲスト間，およびゲスト–ゲスト間に弱いπ–π 相互作用が働くものと考えられる．従って遠距離力を考慮した密度汎関数法 (B97D) 計算を実行することで，n 個 ($1 \leq n \leq 3$) のチオフェンオリゴマーのナノチューブ内部での挙動に関する知見を得た． この汎関数は Grimme によって提案された分散力補正を含んでいる [2]．今回用いたチオフェンオリゴマーは m 個 (m=2, 3) の五員環を有しその端はメチル基で終端されている (以下 mT と略記)．ナノチューブホストとして 11.3 (13.3) Å の直径を持つ水素終端アームチェア(8,8) ((10,10)) チューブを考えた．この有限長モデル（長さ； 22.1 Å) ではそれぞれ 304 および 380 個の炭素原子を含んでおり，無限長チューブに匹敵する小さな HOMO–LUMO ギャップを有する．チオフェン内包チューブ (以下 $n \times m$T@(l, l) と略す)の構造を最適化するために基底関数としてチオフェン部分には 6-31G** 基底，チューブ部分には 3-21G 基底を使用した．

［結果・考察］ 一つの 3T オリゴマーがチューブに内包されたときの最適化構造を図 1 に示す．この図よりチオフェンゲストは，チューブの中心よりも表面に近寄っている方が安定であることが分かった．この傾向はチューブ直径やチオフェン鎖長には依存しない．ここで (8,8) チューブと (10,10) チューブとオリゴマー間での安定化エネルギーを見積もったところ，1×3T@(8,8) および 1×3T@(10,10) の場合，それぞれ 38.0 および 30.3 kcal/mol であった[3].

複数のチオフェンオリゴマーをチューブ内部に内包させた場合も同様の検討を行った (図 2). この場合, チューブ直径に依存してチオフェンゲストの配向が大きく異なることが分かった. 直径 11.3 Å を有するチューブの場合, チオフェンオリゴマーはパイスタッキング型に配向する. この時の鎖間距離は 3.8 ~ 3.9 Å 程で, 二つのオリゴマーの間には十分な鎖間相互作用 (6.9 kcal/mol) が働き安定化する. 一方, 直径 13.3 Å を有するチューブの場合, 鎖間に有意な相互作用は働かなかった. 今回得られた二つの最適化構造はエネルギー的にほぼ等価なものの, チオフェンゲストの配向は大きく異なっていた. 一つ目の配向は, 二つのオリゴマーそれぞれがチューブ壁に近寄ったものであり, もう一つは二つのオリゴマーが互いに垂直に配向したものである. これらの配向は今までに観測されたものとは異なっており, 複数チオフェンゲストは制限された空間において特異な配向をとることが分かった. 同様の現象は三量体を内包したチューブでも確認できる.

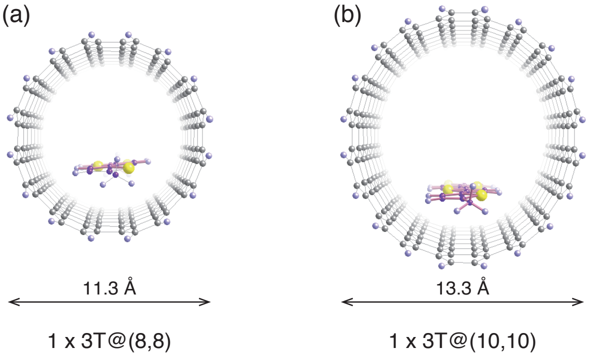

図 1. 一つのチオフェンオリゴマーがナノチューブに内包されたときの最適化構造.

以上の計算結果は, チューブ内部でのチオフェンオリゴマーの配向を決定するうえで, チューブ直径が重要な役割を演じることを示している. つまり, ある程度内部空間に余裕がある場合, チューブホストとチオフェンゲストとの安定化エネルギーを最大にするようにゲストを配列するものの, 内部空間に余裕がない場合, ホストとゲストとの相互作用と隣接するゲストとの鎖間相互作用のバランスでゲストの配向が決定されるものと考えられる. 以上の知見から, チオフェン内包チューブの発光特性の制御においてチューブの大きさが重要になることが予測される.

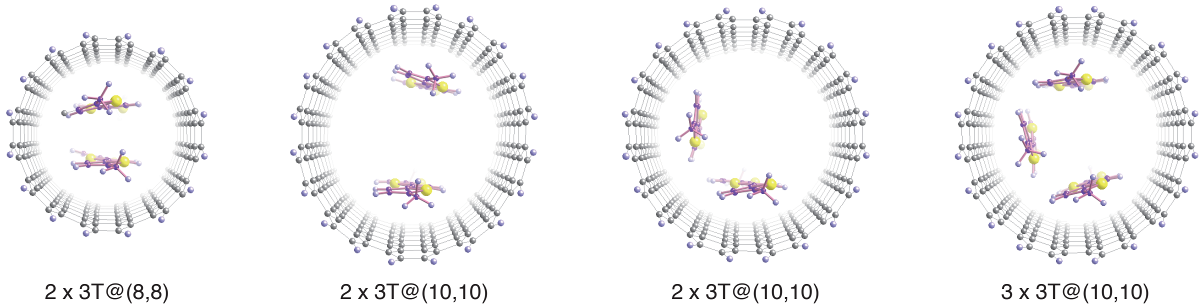

図 2. 複数のチオフェンオリゴマーがナノチューブに内包されたときの最適化構造.

［参考文献］

[1] (a) Loi, M. A. et al. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1635. (b) Gao, J. et al. *Small* **2011**, *7*, 1807. (c) Alvarez, L. et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11898.
[2] (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787 (b) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 03108.
[3] Yamashita, H.; Yumura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9681.