

1P090

カーボンナノチューブ内部空間におけるジメチル
アミノニトロスチルベンの配向に関する密度汎関
数法計算 (京工織大) 山本航、湯村尚史、若杉隆

Density functional theory calculations of on orientation of
dimethylaminonitrostilbene inside carbon nanotubes

(Kyoto Institute of Technology) Wataru Yamamoto, Takashi Yumura,
Takashi Wakasugi

[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、この性質を利用して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[1]。その一例として、チューブ内部に *p,p'*-dimethylaminonitrostilbene (DANS) を取り込んだという実験報告[2] が挙げられる。DANS 分子は共役分子の末端にジメチルアミノ基とニトロ基が存在するため分極を有する。このため DANS 分子は二次の非線形光学特性を有する。さらに、この分子をチューブ内部に一系列に配列させることによる非線形光学特性の増強が観察されている。この知見は一次元の制限された空間を利用して分子の機能の最大化に成功した例である。しかし DANS 分子がチューブ内部でどのように配向しているかなどの知見が得られていないのが現状である。そこで、本研究ではチューブのナノ空間内部に存在する DANS 分子集合体の配置を調べるため密度汎関数法 (DFT) 計算を行った。

[計算方法] チューブホストと DANS ゲストには弱い 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 DFT 計算(B97D)[3]を実行することで、 n 個 ($1 \leq n \leq 3$) の DANS 分子のチューブ内部での挙動に関する知見を得た。チューブホストとして 8.5~14.1 Å の直径を持つ有限長水素終端アームチェア(m,m)チューブを考えた($m=6\sim 10$)。 n 個の DANS 分子を内包したチューブの構造($n \times \text{DANS} @ (m,m)$)の最適化には、基底関数として DANS 部分には 6-31++G** 基底、チューブ部分には 6-31G** 基底を使用した。

本研究では $n \times \text{DANS} @ (m,m)$ 最適化構造における安定化エネルギー ($E_{\text{stabilize}}$) を以下の式で見積もった。

$$E_{\text{stabilize}}(n \times \text{DANS} @ (m,m)) = E(n \times \text{DANS} @ (m,m)) - (E((m,m)) + n \times E(\text{DANS}))$$

さらに、 n 個の DANS 分子がチューブに内包される際の配置の安定性に関する知見を得るため、以下のように ΔE を定義した。

$$\Delta E = E_{\text{stabilize}}(n \times \text{DANS} @ (m,m)) - n \times E_{\text{stabilize}}(1 \times \text{DANS} @ (m,m))$$

負の ΔE 値は、一系列に n 個の DANS 分子が並ぶ一列配置よりも n 個が互いに積層した n 列配置の方が安定化することを示している。また、エネルギー的に安定な配置の二次の非線形光学特性における超分極率 β は振動子強度 f の二乗に比例するため、 f および吸収波長 λ を時間依存密度汎関数法計算 (TD-DFT) により算出した。

[結果・考察] DANS 一分子または二分子がチューブに内包されたホスト-ゲスト構造の $E_{\text{stabilize}}$ を算出したところ、すべての構造で負の値をとった。この結果は、このホスト-ゲスト材料がエネルギー的に安定であることを示唆している。さらに、 $E_{\text{stabilize}}$ はチューブ直径に依存することがわかった。 $|E_{\text{stabilize}}|$ が最大化するチューブは、一分子内包の場合は (7,7) チューブ、二分子内包の場合は (8,8) チューブであった。この構造でのホスト-ゲスト間の炭素原子間距離は 3.8 Å 程で、 $2 \times \text{DANS} @ (8,8)$ の場合にはさらに、ゲスト同士の炭素原子間は 3.9 Å 程と近接していた。これらの原子間隔は、ホスト-ゲストおよびゲスト-ゲスト間に有効な安定化相互作用が働く距離に相当する。

次に ΔE を算出し DANS 分子がチューブ内部でどのように配置するかを予測した。その結果、 $m=6,7$ の場合では一列配置が、 $m=8,9$ の場合では二列配置が、 $m=10$ の場合では三列配置がエネルギー的に安定であることがわかった。これらの最適化構造の典型例を図 1 に示す。以上の計算結果は、チューブ内部での DANS の配置を決定するうえで、チューブ直径が重要な役割を演じることを示唆している。実際、チューブの内部空間にある程度余裕がある場合、チューブホストと DANS 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置するものの、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置が決定されるものと考えられる。

以上の結果を踏まえ、エネルギー的に安定な $n \times \text{DANS} @ (m,m)$ 構造の分子配置における TD-DFT 計算を行った。その結果、一分子の場合と比較して一列に n 個の分子が並ぶ配置の振動子強度 f 値はほぼ n 倍になることがわかった。この時、吸収波長 λ の変化は見られなかった。一方、 $n \times \text{DANS} @ (m,m)$ 構造の分子配置の f 値は、一分子の時と比べ $0.9n$ 倍程度大きくなった。この場合の吸収波長は短波長側シフトすることがわかった。つまり、DANS 分子のチューブ内部での配置が光学特性に影響することが示唆される。以上の知見から、チューブ内部の DANS 分子の光学特性の制御においてチューブ直径が重要になることが予測される。

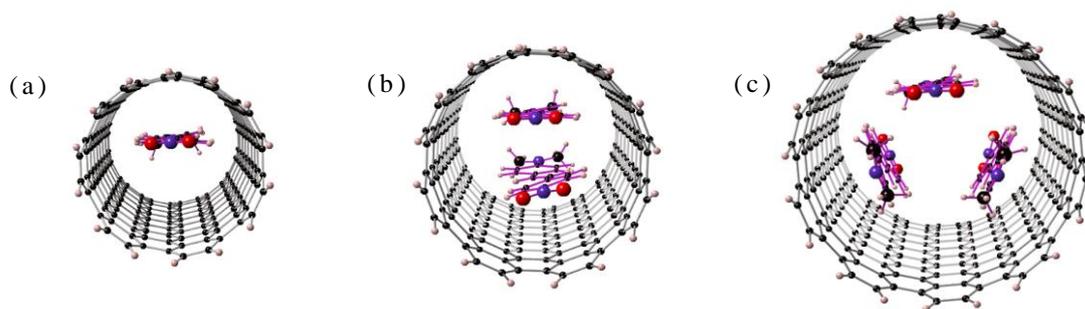


図 1. 最も顕著 $E_{\text{stabilize}}$ 値を有する構造. (a) $1 \times \text{DANS} @ (7,7)$, (b) $2 \times \text{DANS} @ (8,8)$, および (c) $3 \times \text{DANS} @ (10,10)$.

[参考文献]

- [1] (a) Yamashita, H.; Yumura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9681. (b) Yumura, T.; Yamashita, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5510.
 [2] Cambré, S. et al., *Nature Nanotech.* **2014**, *10*, 248.
 [3] (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787 (b) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 03108.