

4P056

## 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非線形光学特性に関する密度汎関数法計算

京工織大院工芸  
○山本航、湯村尚史

### Density functional theory calculations on non-linear Optical Properties of *p,p'*-dimethylaminonitrostilbenes inside carbon nanotubes

○Wataru Yamamoto, Takashi Yumura  
*Kyoto Institute of Technology*

**【Abstract】** We employed DFT calculations with dispersion corrections to investigate energetically-preferable alignments of some *p,p'*-dimethylaminonitrostilbenes (DANS) molecules inside an armchair (*m,m*) carbon nanotube ( $n \times \text{DANS}@(\text{m,m})$ ). Here three types of DANS alignment were considered: linear alignment in a parallel fashion, as well as with stacking alignments in parallel and antiparallel fashions. According to DFT calculations, we found threshold tube-diameter for containing DANS molecules in linear or stacking alignments is about 1.0 nm. The alignments of DANS molecules inside a nanotube are responsible for their second-order non-linear optical properties represented by static hyperpolarizability ( $\beta_0$  values). In fact, we computed  $\beta_0$  values of DANS assemblies taken from optimized  $n \times \text{DANS}@(\text{m,m})$  structures, and their values were compared with those of a single DANS molecules. DFT calculations found that linear alignments have more significant  $\beta_0$  value than that in the case where same number molecules are isolated. Therefore, linear alignments of DANS molecules, which are only allowed inside a smaller-diameter nanotube, can strongly enhance second-order non-linear optical properties.

**【序】** 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。このナノ細孔には様々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直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 分子集合体の配置および、光学特性を調査す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  $\pi$ - $\pi$  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 B97D 汎関数 [3] を用いた DFT 計算を実行することで、 $n$  個の DANS 分子のチューブ内部での挙動に関する知見を得た。まず、チューブホストとして異なる長さを持つ二種類の水素終端アームチェア (*m,m*) チューブを用いた。22.1 Å の長さを有する (*m,m*) チューブ ( $m = 6 \sim 10$ ) では、DANS 二分

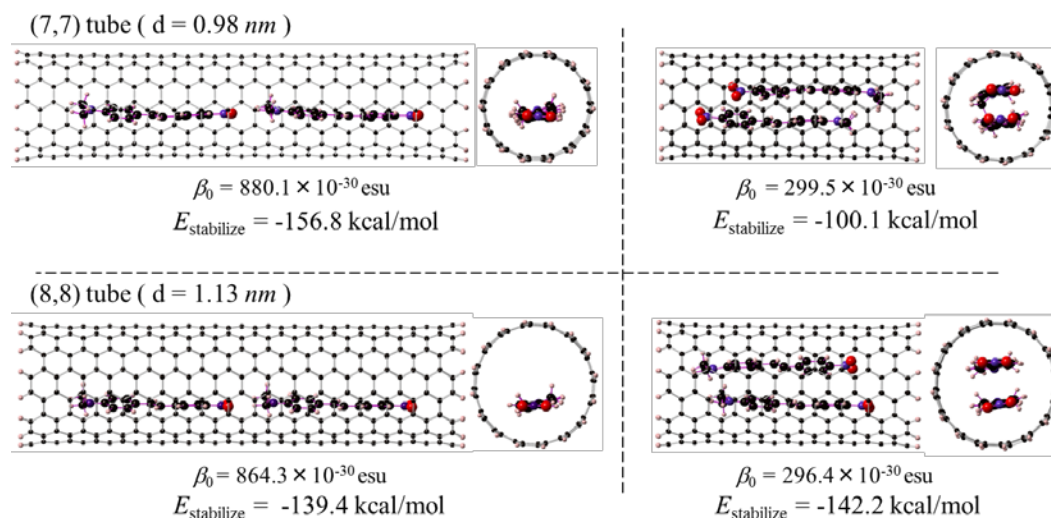
子が積層した構造を, 39.8 Å の長さを有する  $(m,m)$  チューブ ( $m = 7, 8$ ) では, DANS 二分子が直線状に並んだ構造を考えた. ここで,  $n$  個の DANS 分子を内包したチューブの構造 ( $n \times \text{DANS}@ (m,m)$ ) を最適化した. 基底関数として DANS 分子には 6-31++G\*\* 基底, チューブには 6-31G\*\* 基底を用いた. その後,  $n \times \text{DANS}@ (m,m)$  最適化構造における安定化エネルギー ( $E_{\text{stabilize}}$ ) を以下の式で見積もり, チューブ内部での DANS 分子の安定な配列を調査した.

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

さらに, チューブ内部における DANS 分子の安定な配列において, その二次の非線形光学特性をあらわす超分極率  $\beta_0(n \times \text{DANS}@ (m,m))$  を算出した.

**【結果・考察】** Fig.1 に,  $(m,m)$  チューブに内包された DANS 二分子の最適化構造を示す. これらの構造においてホスト-ゲスト間の炭素原子間距離は 3.8 Å 程であり, ホスト-ゲスト相互作用が,  $n \times \text{DANS}@ (m,m)$  構造を決定する上で重用であると考えられる. 次に, それぞれの構造の  $E_{\text{stabilize}}$  値を比較することで, チューブ内部での DANS 分子の安定な配列に関する知見を得た. その結果, (7,7) チューブに内包される場合, 直線構造が, (8,8) チューブに内包される場合, 積層構造がエネルギー的に安定であることがわかった. この結果より, チューブ内部での DANS の配列を決定するうえで, 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. つまり, 積層構造と直線構造を決めるチューブ直径のしきい値は約 1.0 nm であることがわかった.

さらに, チューブ内部で安定に存在する DANS 二分子配列における超分極率  $\beta_0$  を算出した. その結果, 積層構造の超分極率  $\beta_0(2 \times \text{DANS}@ (m,m))$  値は二分子が遠方に離れた場合の値  $2 \times \beta_0(1 \times \text{DANS})$  より小さく, 逆に, 直線構造の  $\beta_0(2 \times \text{DANS}@ (m,m))$  値は,  $2 \times \beta_0(1 \times \text{DANS})$  より大きくなることがわかった. つまり, チューブ内部での DANS 分子の配列が非線形光学特性に影響を及ぼすことが示唆される. 以上の密度汎関数法計算の結果, チューブ内部の DANS 分子の非線形光学特性を制御するためにはチューブ直径のコントロールが重要になることが明らかとなった[4].



**Fig. 1.** Optimized structures for two DANS molecules encapsulated in a nanotube

### 【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.
- [4] Yumura, T.; Yamamoto, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* in revision.