

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04864

研究課題名(和文) 一次元ナノ空間内部スチルベン誘導体の分子配列制御による新規波長変換素子の創製

研究課題名(英文) Controlling molecular orientation of Stilbene-derivatives by utilizing one-dimensional nano space: Toward constructing novel wavelength-conversion devices

研究代表者

湯村 尚史 (Yumura, Takashi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：80452374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大量子化学計算を行うことによりカーボンナノチューブの内部空間にジメチルアミノニトロスチルベンなどのパイ共役分子を内包することにより、その分子配向をコントロールすることにより二次的非線形光学材料の設計指針を得た。実際には、ジメチルアミノニトロスチルベンのチューブ内部の移動における活性化エネルギーを算出することにより、1ナノメートル以上のチューブ内部においてもジメチルアミノニトロスチルベン一列配列が速度論的に安定に存在することを明らかとした。これらの知見により、スチルベン誘導体を内包したチューブを用いた波長変換材料を効率化が図られるものと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、量子化学計算を行った結果、カーボンナノチューブの閉じ込めを利用して二次的非線形光学特性を示す分子集合体が安定に存在することを示した最初の例である。特に、内部のゲスト分子の移動に必要なエネルギー障壁を算出することにより、一般的な方法で合成されるチューブにおいても内包されたジメチルアミノニトロスチルベン分子集合体を用いて二次的非線形光学材料が構築可能なことを理論的に提案しており、学術的意義が高い。また、この成果は、理論研究が先導してモノづくりの設計指針を得た例であり、今後のモノづくりの効率化が期待され、持続可能な開発目標 SDGs を達成するための貢献度は高い。

研究成果の概要(英文)：This study performed large-scale quantum chemistry calculations to propose a strategy for constructing second-order nonlinear optical materials composed by dimethylaminonitrostilbene (DANS) molecules inside a carbon nanotubes. A key in this strategy is utilizing of confinement of carbon nanotubes to control molecular orientation and alignment of inner DANS aggregates. In fact, the theoretical studies revealed potential energy surface of insertion of DANS molecules, and the activation energy for the insertion process. According to the current study, one can kinetically control the alignments of the DANS molecules inside a thicker tube whose diameter is larger than 1 nm, and accordingly one can construct linearly-aligned DANS aggregates, which can exhibit significant second-order nonlinear properties. The above findings provide an important step to effectively construct wavelength conversion devices derived from stilbene-derivatives inside carbon nanotubes.

研究分野：量子化学

キーワード：密度汎関数法計算 カーボンナノチューブ ナノ空間 二次的非線形光学 パイ共役

1. 研究開始当初の背景

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 分子は二次的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にどのように内包されるか、また、内部 DANS 分子がどのような配列をとるかなどの知見が得られていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究ではチューブのナノ空間内部に存在する DANS 分子集合体の配列および、光学特性の調査を、密度汎関数法計算を用いて実施し、その結果として二次的非線形光学特性を発現するのに適した分子配列を見出す。その後、チューブホストのチューブ直径を変調させることにより、二次的非線形光学特性を発現に適した DANS 分子配列を選択的に生成させる技術を確立し、その結果として生じる二次的非線形光学材料を用いて波長変換素子の設計指針を理論的に提案する。

3. 研究の方法

チューブホストと DANS ゲストには弱い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計算を実施する必要がある。このため、本研究では、分散力を考慮した B97D 汎関数を用いた密度汎関数法計算を実施した。1個、または2個の DANS 分子のチューブ内部での最適化構造を得た。チューブホストとして二種類の長さを持つ水素終端アームチューブ (*m,m*) チューブを用いた。長さ 22.1 の短いチューブでは $m = 6 \sim 10$ までのチューブを用いて二分子が積層した構造を、また、長さ 39.8 の長いチューブでは直径 1.0 nm 付近のチューブ ($m = 7, 8$) を用いて二分子が直線型に配列した構造を考えた。 n 個 ($n = 1, 2$) の DANS 分子を内包したチューブの構造 ($n \times \text{DANS}@ (m,m)$) の最適化に用いた基底関数として DANS 部分に 6-31++G** 基底、チューブ部分に 6-31G** 基底を使用した。本研究では $n \times \text{DANS}@ (m,m)$ における安定化エネルギー ($E_{\text{stabilize}}$) を見積もり、安定な配列を調査した。また、これらの構造は、チューブへの DANS 分子の挿入により生成されるが、その時のポテンシャルエネルギー曲面に関する知見も得た。その後、エネルギー的に安定な配列の二次的非線形光学特性における超分極率 β_0 を算出し、熱力学的および速度論的に安定に存在する分子配列が二次的非線形光学特性発現にどのように影響を及ぼすかを調べた。

さらに、同様の解析を複数のトリヨードベンゼン (Bzl_3) がチューブに内包された構造 $n \times \text{Bzl}_3@ (m,m)$ ($m = 7 \sim 9$) についても行った。この分子は三つのヨウ素原子がフェニル基に存在することによって三つの異性体が存在する (1,3,5-triiodobenzene (135Bzl₃), 1,2,4-triiodobenzene (124Bzl₃), および 1,2,3-triiodobenzene (123Bzl₃))。このため、この三つの異性体においてチューブ内部の安定は分子配列およびその安定な配列における超分極率を算出した。その後、軸方向に長い DANS 分子とは異なる等方的な分子構造を有する Bzl_3 分子を取り込んだチューブにおいても同様の解析を行い、チューブに取り込まれる分子構造が二次的非線形光学特性発現に与える影響も調べた。

4. 研究成果

カーボンナノチューブ内部空間における DANS 分子の安定配列 [3]

上述の研究方法に従い、 $n \times \text{DANS}@ (m,m)$ のエネルギーの最適化を行い、その結果として安定構造を得た。Fig. 1 に DANS 二分子が内包された最適化構造の代表例を示す。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 程であり、CH- π 相互作用や π - π 相互作用に由来する引力的な遠距離相互作用により構造が決定される。これらの遠距離相互作用は、他にも環状パラシクロパラフェニレンがナノチューブを巻いたハイブリッド構造の生成においても重要な役割をする [4]。次に、それぞれの構造の $E_{\text{stabilize}}$ 値を比較することにより、複数の DANS 分子が内包された際の安定な配列を調査した。その結果、直径 0.98 nm のチューブに DANS 二分子が挿入される場合、分子が直線型に配列するものの、直径 1.13 nm のチューブに内包される場合は積層構造をとることがわかった。つまり、チューブ直径約 1.0 nm がゲスト分子の配列を変えるしきい値であることが明らかとなった。この結果は、チューブ内部の DANS 分子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。

DANS 分子の配列による超分極率 β_0 の変化 [3]

チューブ内部でエネルギー的に安定な DANS 二分子の配列における超分極率 β_0 を算出した。その結果、積層する配列の超分極率 $\beta_0(2 \times \text{DANS}@ (m, m))$ 値は二分子が相互作用していない場合の値 ($\beta_0(2 \times \text{DANS}) = 520 \times 10^{-30}$ esu) より小さくなることがわかった。

一方、直線型に配列した場合の $\beta_0(2 \times \text{DANS}@ (m, m))$ 値は、 $\beta_0(2 \times \text{DANS})$ より増幅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列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もチューブ直径が重要になることが予測される。

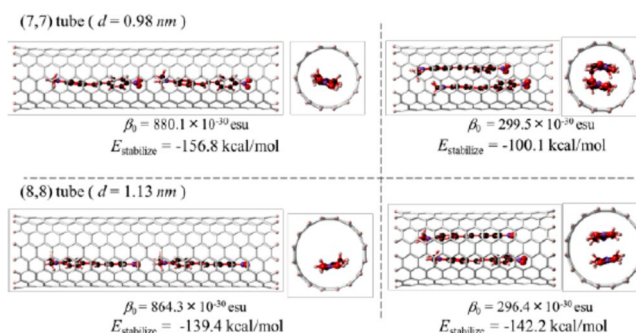


Fig. 1 Optimized structures for two DANS molecules encapsulated in a nanotube

カーボンナノチューブ内部への DANS 分子内包過程 [3]

前節で得られた $n \times \text{DANS}@ (m, m)$ 最適化構造の生成におけるエネルギー論を議論する。実際には、最適化構造の一つの DANS 分子を長軸方向に 0.4 Å 刻みで動かし外部に完全に出るまでこの操作を繰り返し、それぞれの構造における全エネルギーを算出した。ここで、DANS 分子が完全に出た構造 ($x = 0$) を基準とし、ゲスト分子の移動距離 (x) に対するポテンシャルエネルギーを得た (Fig. 2)。Fig. 2 から $n \times \text{DANS}@ (m, m)$ 構造が自発的に生成することがわかる。さらにこのグラフの詳細をみると、ゲスト分子の移動距離が 13 Å 以下の範囲でエネルギーが線形的な減少し、ゲスト分子の移動距離が 13 Å 以上の範囲で緩やかな減少になることがわかった。 x が 13 Å 以下の範囲のエネルギー (Fig. 2(a)) を x に対する一次微分することにより DANS 分子がチューブに入る際の毛管力を得た。その結果、細い (7,7) チューブに入る DANS 分子は、太い (8,8) チューブに入る場合よりも大きな毛管力が働くことがわかった。さらに、 $2 \times \text{DANS}@ (8,8)$ および $1 \times \text{DANS}@ (8,8)$ のエネルギープロファイル (Fig. 2(b) と 2(a)) を比較すると、 $2 \times \text{DANS}@ (8,8)$ の最も安定な積層構造の生成過程の際に、約 20 kcal/mol のエネルギー障壁が存在することが明らかとなった。この結果から、DANS 分子がチューブ内部に内包される場合、直線型配列が始めに生成した後、エネルギーを加えることにより逐次的に積層構造が生成されることが予想される。以上の結果から、カーボンナノチューブの一般的な手法で合成されやすい、直径 1 nm 以上のチューブ内部のジメチルアミノニトロスチルベン集合体の場合においても、速度論を利用することにより一列配列を安定に存在させることが可能なことも見出してした。この時、エネルギー障壁 約 20 kcal/mol 以下の熱エネルギーに相当する温度領域であれば、直径 1 nm 以上のチューブに内包されたジメチルアミノニトロスチルベン集合体により、二次的非線形光学材料が生成することが示唆された。

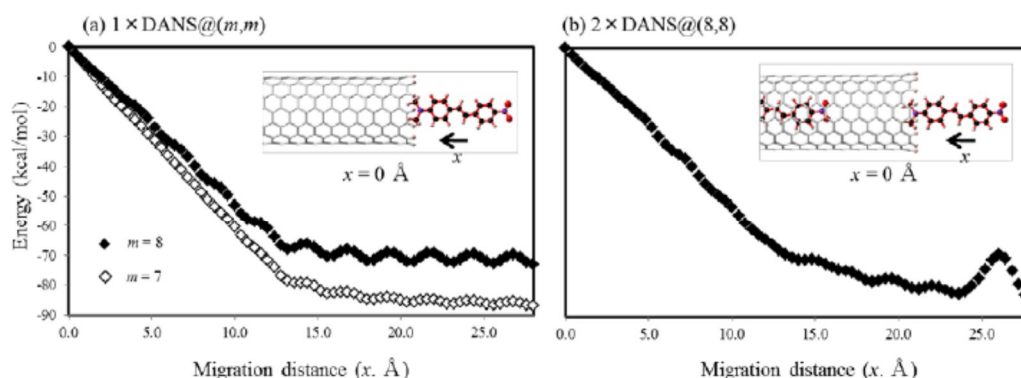


Fig. 2 Potential energy surfaces of the formation of the formation of (a) $1 \times \text{DANS}@ (m, m)$ where m is 7 or 8, and (b) $2 \times \text{DANS}@ (8,8)$.

カーボンナノチューブ内部空間における Bzl₃ 分子の安定配列と二次的非線形光学特性 [5]

軸方向に長い DANS 分子とは異なる等方的な構造を有するトリヨードベンゼン (Bzl₃) を取り込んだチューブの構造最適化を行った。ここで、 123Bzl_3 、 124Bzl_3 、および 135Bzl_3 で略記される三種類の異性体を考え、最大 4 個の Bzl₃ 分子がチューブに含有されたハイブリッド構造体についての最適化構造を得た。その結果、異なる異性体の種類およびチューブ直径に依存して、チューブ内部のモノマー分子の配向の多様性を見出した。さらに、それぞれの異性体を取り込むのに必要なチューブ直径 ($D_{\text{threshold}}$) を見積もり、それとホストチューブの直径 (D) との差 ΔD ($\Delta D: D_{\text{threshold}} - D$) を算出することにより、これらモノマー分子配向が選択的に安定に存在することを明らかとなった。すなわち、 ΔD が零に近い、または負の値をとる場合 (チューブ閉じ込め効果が顕著な場合)、 $D_{\text{threshold}}$ が最も小さくなる配列を Bzl₃ は選択する。一方、チューブ閉じ込め効果が顕著でない場合は、 ΔD を 1.4 Å 以下にするように Bzl₃ が配向する

ことが明らかとなった、この条件は、引力的な遠距離相互作用がチューブと内包分子間に働くことに相当する。さらに、 ΔD 値を考えることにより、次に取り込まれる分子の位置も理解することが可能である。実際、チューブ閉じ込め効果が顕著な場合、 BzI_3 分子は一行に配列する構造が選択的に安定化するものの、それ以外の場合は、多様な配列が見られた。チューブ内部の BzI_3 分子集合体における分子配向および分子配列により、ハロゲン-ハロゲン相互作用、ハロゲン-水素結合相互作用、カチオン-パイ相互作用、パイ-パイ相互作用といった多様な分子間相互作用が働くことがわかった。この様々な分子間相互作用が働く $n \times BzI_3 @ (m, m)$ 構造において超分極率を算出した結果、二次的非線形光学特性発現には、ハロゲン-ハロゲン相互作用が内包分子間に働く BzI_3 分子の存在が不可欠であることがわかった。実際、チューブ軸に対して平行に $124BzI_3$ 分子が配向し、それと同時に、 $124BzI_3$ 分子が一行に配列した $n \times 124BzI_3 @ (8, 8)$ 構造が最も顕著な超分極率を有することが明らかとなった。この結果は、この系において二次的非線形光学特性発現には最適なチューブ直径が存在することを示唆している。

得られた成果の国内外の位置づけとインパクト、および今後の展望

大規模量子化学計算を行って得られた本研究の成果は、カーボンナノチューブの閉じ込め効果を利用して二次的非線形光学特性を示す分子集合体を安定に存在させることが可能であることを世界に先駆けて報告したことである。本研究のように、カーボンナノチューブを基盤とした大規模系に精密な量子化学計算を適応した研究例は世界的にまれであり、その成果のインパクトは高い。特に、内部のゲスト分子の移動に関するポテンシャルエネルギー曲面、および活性化エネルギーなどの速度論的な知見に基づき、一般的な合成法で生成されるチューブに複数の $DANS$ 分子を内包することで生成される材料が二次的非線形光学特性を示すことを理論的に提案しており、今後、これらの設計指針に基づいた実際のモノづくりが期待される。また、この研究は、量子化学計算に基づく理論研究が先導してモノづくりの設計指針を得たという側面も有しており、将来的にモノづくりの効率化が期待され、持続可能な開発目標 $SDGs$ の達成にむけたマイルストーンである。従って、社会的意義は高い。

<引用文献>

- [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] Cambre, S. et al., *Nature Nanotech.* **2014**, *10*, 248.
- [3] Yumura, T.; Yamamoto, W. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 18151.
- [4] Yumura, T.; Miki, R.; Fukuwura, S.; Yamamoto, W. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17836.
- [5] Yumura, T.; Fukuura, S.; Miki, R. *in preparation*.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imoto, H.; Wada, S.; Yumura, T.; Naka, K.	4. 巻 2019
2. 論文標題 Transition Metal Catalyzed Direct Arylation of Caged Silsesquioxanes: Substrate Scope and Mechanistic Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2202-2207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201900126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sasaki, H.; Imoto, H.; Kitao, T.; Uemura, T.; Yumura, T.; Naka, K.	4. 巻 55
2. 論文標題 Fluorinated Porous Molecular Crystals: Vapor-Triggered On-Off Switching of Luminescence and Porosity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communication	6. 最初と最後の頁 6487-6490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc02309g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yumura, T.; Ishikura, M.; Urita, K.	4. 巻 123
2. 論文標題 Why Interlayer Spacing of Nanopore Carbon Materials Determines the Preferred Solvated States of Alkaline Cation: A Density Functional Theory Calculation Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21457-21466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03568	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imoto, H.; Konishi, M.; Nishiyama, S.; Sasaki, H.; Yumura, T. Naka, K.	4. 巻 48
2. 論文標題 Construction of a Bidentate Arsenic Ligand Library Starting from a Cyclooligoarsine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1312-1315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yumura Takashi, Yamamoto Wataru	4. 巻 122
2. 論文標題 Kinetic Control in the Alignment of Polar -Conjugated Molecules inside Carbon Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18151 ~ 18160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b05455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imoto Hiroaki, Fujii Toshiki, Tanaka Susumu, Yamamoto Shunsuke, Mitsuishi Masaya, Yumura Takashi, Naka Kensuke	4. 巻 20
2. 論文標題 As-Heteropentacenes: An Experimental and Computational Study on a Novel Class of Heteroacenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5952 ~ 5955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oda Akira, Ohkubo Takahiro, Yumura Takashi, Kobayashi Hisayoshi, Kuroda Yasushige	4. 巻 58
2. 論文標題 Room-Temperature Activation of the C?H Bond in Methane over Terminal ZnII?Oxyl Species in an MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Computational Study of the Reactive Frontier Molecular Orbitals and Their Origins	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 327 ~ 338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b02425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yumura, T.; Miki, R.; Fukuwura, S.; Yamamoto, W.	4. 巻 124
2. 論文標題 Energetics of Hybrid Structures between Cycloparaphenylene and Carbon Nanotubes: A Dispersioncorrected Density Functional Theory Study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17836 ~ 17847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inaba, R.; Kawashima, I.; Fujii, T.; Yumura, T.; Imoto, H.; Naka, K.	4. 巻 26
2. 論文標題 Systematic study on catalytic arsa-Wittig reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 13400 ~ 13407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sumida, A.; Kobayashi, R.; Yumura, T.; Imoto, H.; Naka, K.	4. 巻 57
2. 論文標題 Dibenzoarsacrowns: a novel class of heteroatom-fused crown ethers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communication	6. 最初と最後の頁 2013 ~ 2016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07191A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi, R.; Yumura, T.; Imoto, H.; Naka, K.	4. 巻 57
2. 論文標題 Homo- and hetero-metallophilicity-driven synthesis of highly emissive and stimuli- responsive Au(I)-Cu(I) double salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communication	6. 最初と最後の頁 5382 ~ 5385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01316E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 三木 涼平, 湯村 尚史
2. 発表標題 カーボンナノチューブ内部のトリヨードベンゼン集合体の分子配向に関する理論的研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Yumura
2. 発表標題 Controlling properties of π -conjugated molecules inside carbon nanotubes by tuning inner molecular alignments
3. 学会等名 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (SMARC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 湯村尚史
2. 発表標題 量子化学計算を用いた機能性ナノ材料創製
3. 学会等名 名城大学理工学部 応用化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yumura, T.; Ohta, Y.; Yoshizawa, K.	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 29
3. 書名 Enzymatic Methane Hydroxylation: sMMO & pMMO: A Review (Chapter 3 in Direct Hydroxylation of Methane edited by Yoshizawa K.)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都工芸繊維大学 研究者総覧 湯村尚史 https://www.hyokadb.jim.kit.ac.jp/profile/ja.16ca147af00e4743f5e4906c77130f8d.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------