

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790001

研究課題名(和文)パイ共役系分子含有カーボンナノチューブを用いた可視光応答スイッチの創製

研究課題名(英文) Designing visible-response switches based on carbon nanotubes containing pi-conjugated molecules

研究代表者

湯村 尚史 (Yumura, Takashi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：80452374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では分散力を考慮した密度汎関数法計算を行うことにより、カーボンナノチューブ内部のパイ共役系分子集合体の配向がチューブ直径に依存して変化するを見出した。ここで、パイ共役系分子としてオリゴチオフェン、オリゴフラン、およびジメチルアミノニトロスチルベンを取り扱った。これらパイ共役系分子集合体の配向は、光吸収特性や二次の非線形光学特性との相関を持つことも明らかとなった。その結果、ナノチューブ内部のパイ共役系分子の光学特性は、チューブ直径を変化させることで調整できることがわかった。以上の知見は、ナノチューブを基礎にした可視光応答材料を構築する上で重要になるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Dispersion force-corrected density functional theory (DFT) calculations revealed that structures of pi-conjugated molecules inside a carbon nanotube depend on tube diameter. Here, oligothiophene and oligofuran, as well as p,p'-dimethylaminonitrostilbene (DANS) were considered as pi-conjugated molecules. We found that orientation of pi conjugated molecules determines absorption and second-order nonlinear optical properties. Accordingly, such optical properties of inner pi-conjugated molecules can be modulated by diameter of tube-hosts. The DFT findings can provide a nice clue to design nanotube-based materials exhibit visible-light response.

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 パイ共役 分散力 構造機能相関性 光応答性 分子配向

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、その内部空間に様々な分子を取り込むことによりホストゲスト構造を作成する。このゲスト分子がパイ共役分子の場合、カーボンナノチューブにない特性がホストゲスト構造に付与される。一般に、制限された空間での分子やその集合体の構造は、内部表面からの影響を受ける。このため、ホストゲスト相互作用を調整することでゲスト構造の制御が可能となる。しかし、ゲストの構造決定におけるホストゲスト相互作用の役割すら明らかでないのが現状である。

2. 研究の目的

上記の状況を踏まえ、本研究課題では、高精度な計算化学によりホストゲスト相互作用を正確に予測し、その知見に基づいたゲスト分子集合体の配置を制御する技術を確立する。このゲスト分子集合体は光吸収特性に影響を与えるため、配置の制御により可視光吸収特性および二次の非線形光学特性のチューニングを行い、カーボンナノチューブを基本にした可視光応答スイッチの設計指針をえる。

3. 研究の方法

関連した実験報告を参考にして、オリゴチオフェン、オリゴフラン、ならびにジメチルアミノニトロスチルベン (*p,p'*-dimethylaminonitrostilbene) (DANS) をカーボンナノチューブに内包されるゲスト分子と考えた。このゲスト分子とカーボンナノチューブホストの間には、弱いファンデルワールス力が働くものと考えられる。このため、本研究課題では、分散力を考慮した密度汎関数法計算を行った。カーボンナノチューブモデルとしては、2.2 nm および 4.0 nm の長さを持つ有限長モデルを用いた。このとき、チューブ直径の範囲として、0.8 nm ~ 1.4 nm を考えた。この直径範囲は、実験で用いられているものに匹敵する。

4. 研究成果

[1] パイ共役系オリゴマーを内包したカーボンナノチューブにおける電子状態制御に関する研究

パイ共役系オリゴマーを内包したカーボンナノチューブにおける電子状態制御に関する知見を得た。パイ共役系オリゴマーとして、炭素五員環を有するオリゴチオフェンとオリゴフランを考えた。密度汎関数法計算の結果、内部パイ共役系オリゴマーの配向はオリゴマーの種類、鎖数、さらにチューブ直径に依存することが分かった。特に、オリゴマーの種類によりオリゴマーの積層様式が異なることも明らかになった。

カーボンナノチューブ内部のパイ共役系オリゴマーの配向を決定する最も重要な要

因としてホストゲスト相互作用が挙げられる。太いカーボンナノチューブにパイ共役系オリゴマーが内包される場合、ホストゲスト相互作用由来の安定化エネルギーを最大化するようにオリゴマーが配向することが分かった。一方、細いカーボンナノチューブに多数のパイ共役系オリゴマーの内包される場合、ホストゲスト相互作用とゲストゲスト相互作用、つまり鎖間相互作用のバランスによりオリゴマーの配向が決定されることが明らかとなった。この鎖間相互作用はパイ共役系オリゴマーの種類で異なり、その結果としカーボンナノチューブ内部の配向の差異を引き起こすことも見出した。

カーボンナノチューブ内部のパイ共役系オリゴマーの配向は鎖間相互作用の強さを支配するため、オリゴマー集合体のフロンティア軌道のエネルギー準位を決定する上での重要なファクターになる。このフロンティア軌道は、パイ共役系オリゴマーの光吸収特性を支配する。その結果、ホストチューブの直径やゲストオリゴマーの種類により、オリゴマー集合体の電子状態や光吸収特性をチューニング可能なことが密度汎関数法により明らかとなった。

[2] ジメチルアミノニトロスチルベンを内包したカーボンナノチューブにおける非線形光学特性の制御に関する研究

カーボンナノチューブ内部におけるジメチルアミノニトロスチルベン *p,p'*-dimethylaminonitrostilbene (DANS) 分子集合体の特性について理論的な解析を行った。DANS 分子は分子内に分極を有するため、分極を持たないチオフェンオリゴマーとは異なる挙動を有することが分かった。実際、1 nm 以下の直径を有するカーボンナノチューブに DANS 分子が複数内包される場合、DANS 分子は一列に並んだ直線型配向のみがエネルギー的に安定に存在することが分かった。一方、1 nm 以上の直径を有するカーボンナノチューブに DANS 分子が複数内包される場合、直線型配向のみならず積層型配向が許された。

カーボンナノチューブ内部のゲスト集合体はその二次の非線形光学特性、つまり超分極率に影響を与えることが予想される。これを確かめるため、内包分子集合体の超分極率を算出した。その結果、ゲスト集合体の配向に依存して超分極率が変化することがわかった。実際、パラレル配向の場合、有為な超分極率を有するものの、アンチパラレル配向の超分極率は消失した。さらに、パラレル配向において、直線型の超分極率は積層型のそれよりも大きいことがわかった。特に、直線型配向では、同数の分子が遠方に存在した場合よりも顕著な超分極率を有することも明らかとなった。この違いは、双極子モーメントの大きさに依存す

る。

以上の結果は、カーボンナノチューブ内部の DANS 分子の配向は二次の非線形光学特性を決定する要因になることが明らかとなった。従って、カーボンナノチューブの直径を変化させることで内部ジメチルアミノニトロスチルベン集合体の電子特性が制御可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

[1] **Yumura, T.**; Yamashita, H.: “Modulating the Electronic Properties of Multimeric Thiophene Oligomers by Utilizing Carbon Nanotube Confinement”

The Journal of Physical Chemistry C 査読有 **2014**, *118*, 5510–5522.

DOI: 10.1021/jp5006555

[2] **Yumura, T.**; Yamasaki, A.: “Roles of Water Molecules in Preventing CO₂ From Migrating between Graphene Oxide Layers”

Physical Chemistry Chemical Physics. 査読有 **2014**, *16*, 9656–9666.

DOI: 10.1039/C4CP00658E

[3] Oda, A.; Torigoe, H.; Itadani, A.; Ohkubo, T.; **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “An Important Factor in CH₄ Activation by Zn Ion in Comparison with Mg Ion in MFI: The Superior Electron-accepting Nature of Zn²⁺”

The Journal of Physical Chemistry C 査読有 **2014**, *118*, 15234–15241.

DOI: 10.1021/jp5013413

[4] **Yumura, T.**; Oda, A.; Torigoe, H.; Itadani, A.; Kuroda, Y.; Wakasugi, T.; Kobayashi, H.: “Combined Experimental and Computational Approaches to Elucidate the Structures of Silver Clusters inside the ZSM-5 Cavity”

The Journal of Physical Chemistry C 査読有 **2014**, *118*, 23874–23887.

DOI: 10.1021/jp508150w

[5] Oda, A.; Ohkubo, T.; **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Kuroda, Y.: “Synthesis of an unexpected Zn₂²⁺ species utilizing an MFI-type zeolite as a nano-reaction pot and its manipulation with light and heat”

Dalton Transactions 査読有 **2015**, *44*, 10038–10047.

DOI: 10.1039/C5DT01088H

[6] **Yumura, T.**; Yamashita, H.: “Key Factors in Determining Arrangements of π conjugated oligomers inside Carbon Nanotubes”

Physical Chemistry Chemical Physics 査読有 **2015**, *17*, 22668–22677.

DOI: 10.1039/C5CP03433G

[7] Itadani, A.; Sogawa, Y.; Oda, A.; Ohkubo, T.; **Yumura, T.**; Kobayashi, H.; Sato, M.; Kuroda, Y.: “Possibility of Copper-Ion-Exchanged MFI as the C-H Bond Activation Material for Propane, as well as Its Driving Force”

The Journal of Physical Chemistry C 査読有 **2015**, *119*, 21483–21496.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05577

[8] **Yumura, T.**; Hirose, Y.; Wakasugi, T.; Kuroda, Y.; Kobayashi, H.: “Roles of Water Molecules in Modulating the Reactivity of Dioxygen-bound Cu–ZSM-5 toward Methane: A Theoretical Prediction”

ACS Catalysis 査読有 **2016**, *6*, 2487–2495.

DOI: 10.1021/acscatal.5b02477

[9] Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; Watase, S.; Matsukawa, K.; **Yumura, T.**; Naka, K.: “Solid-State Emission of Platinum Dihalide Complexes with 9-Phenyl-9-Arsafluorene”

Organometallics 査読有 **2016**, *35*, 364–369.

DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00944

[10] Morisue, M.; **Yumura, T.**; Sawada, R.; Naito, M.; Kuroda, Y.; Chujo, Y.: “Group 14 Dithienometalole-Linked Ethynylene-Conjugated Porphyrin Dimers”

Chemical Communication 査読有 **2016**, *52*, 2481–2484.

DOI: 10.1039/C5CC08488A

[11] Morisue, M.; Hoshino, Y.; Nakamura, M.; **Yumura, T.**; Ooyama, Y.; Shimizu, M.; Ohshita, J.: “Oligoamylose-Twinned Porphyrin: Excited-State Induced Fit for Chirality Induction”

Inorganic Chemistry 査読有 **2016**, *55*, 7432–7441.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00667

[12] Morita, R.; Gotoh, K.; Fukunishi, M.; Kubota, K.; Komaba, S.; Nishimura, N.; **Yumura, T.**; Deguchi, K.; Ohki, S.; Shimizu, T.; Ishida, H.: “Combination of Solid State NMR and DFT Calculation to Elucidate the State of sodium and lithium in Hard Carbon Electrodes”

Journal Material Chemistry A 査読有 **2016**, *4*, 13183–13193.

DOI: 10.1039/C6TA04273B

[13] Iijima, S.; **Yumura, T.**; Liu, Z.: “One-dimensional nanowires of aluminum monohydroxide-pseudoboehmite γ -AlO(OH)”

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS) 査読有 **2016**, *113*, 111759–111764.

DOI: 10.1073/pnas.1614059113

[14] Imoto, H.; Tanaka, S.; Kato, T.; **Yumura, T.**;

Watase, S.; Matsukawa, K.; Naka, K.: "Molecular Shape Sensing by Using a Switchable Luminescent Nonporous Molecular Crystal" *Organometallics* 査読有 **2016**, *35*, 3647–3650. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00614

[15] **Yumura, T.**; Kumondai, M.; Wakasugi, T.; Kuroda, Y.; Kobayashi, H.: "Utilizing Super-atom Orbital Ideas to Understand Properties of Silver Clusters inside ZSM-5 Zeolite" *RSC Advances* 査読有 **2017**, *7*, 4950–4959. DOI: 10.1039/C6RA26492A

[16] Tanaka, S.; Imoto, H.; **Yumura, T.**; Naka, K.: "An Arsenic Halogenation of 9-Arsafluorene and Utilization for As–C Bond Formation Reaction" *Organometallics* 査読有 **2017**, *36*, 1684–1687. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00198

[学会発表] (計 5 件)

[1] **Yumura, T.**; Yamasaki, A.: "Roles of Water Molecules in Trapping Carbon Dioxide Molecules inside the Interlayer Space of Graphene Oxides" *Carbon* **2015** (2015/07/12–7/17) Dresden (Germany)

[2] **Yumura, T.**; Yamashita, H.: "A Computational Study on Properties of Multimeric Pi Conjugated Oligomers inside Carbon Nanotubes" 第 48 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (2015/02/21–02/23) 東京大学 (本郷)

[3] **湯村尚史**: "パイ共役系オリゴマーを内包したカーボンナノチューブの電子状態制御" 日本化学会第 95 春季年会 (2015/03/26–03/29) 日本大学 (船橋)

[4] 山本航・**湯村尚史**・若杉隆: "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" 日本化学会第 97 春季年会 (2017/03/16–03/19) 慶応義塾大学 (日吉)

[5] 石倉真璃絵・**湯村尚史**・若杉隆: "二層グラファイト中のアルカリイオンの溶媒和構造に関する密度汎関数法計算" 日本化学会第 97 春季年会 (2017/03/16–03/19) 慶応義塾大学 (日吉)

[図書] (計 2 件)

[1] **湯村尚史**: "ナノ空間に内包された機能性分子の配向制御に向けた計算化学的アプローチ" 日本吸着学会学会誌 *Adsorption News* 査読有 **2016**, *29*, 6–11.

[2] **湯村尚史**: "銅担持ゼオライトを用いた生体酵素模倣触媒の創製における計算化学的アプローチ"

ゼオライト 査読有 **2017**, *34*, 57–65. DOI: 10.20731/zeoraito.34.2.57

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<https://www.hyokadb.jim.kit.ac.jp/profile/ja.16ca147af00e4743f5e4906c77130f8d.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯村尚史 (YUMURA, Takashi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号 : 80452374

(2) 研究分担者 なし

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 なし

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者 なし

()

研究者番号 :