

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19810011
 研究課題名（和文） カーボンナノチューブ内部の金属原子配位位置の制御によるナノデバイスの創製
 研究課題名（英文） Design of Nanopeapod-based Devices by Controlling Binding Sites of Encaged Metal Atoms
 研究代表者
 湯村 尚史（YUMURA TAKASHI）
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
 研究者番号：80452374

研究成果の概要：

本研究では大規模量子化学計算を用いて、カーボンナノチューブと外部もしくは内部化学修飾基との相互作用に関する知見を得た。その結果、内部修飾基とナノチューブとの共有結合生成により、結合部位近傍の特定の炭素炭素結合の二重結合性が顕著になることが分かった。一方、外部修飾基との相互作用の場合、結合部位の炭素炭素結合のみが切断されることが分かった。これら化学修飾によるナノチューブの局所変形は、チューブ内部の金属原子の選択的配位およびナノチューブ内部表面での金属原子移動度に影響を与えるものと期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：量子化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ構造科学

キーワード：(1) ナノチューブ (2) 第一原理計算 (3) 遷移状態 (4) 軌道相互作用
(5) 構造有機化学

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、二次元グラフェンシートを円筒状にしたナノメートルサイズの新規炭素材料であり、グラフェンシートの巻き方（螺旋度）に依存し、金属的性質または半導体的性質を有する。この特異な電子特性のため、現在、ナノチューブのナノデバイスへの応用が期待される。ナノデバイス応用への第一歩は、ナノチューブの電子状態を思いのままに変化させることであり、最も有望な方法としてナノチューブの化学修飾が

知られている。これまでに申請者は、大規模量子化学計算と構造有機化学の概念を併用することで、化学修飾分子とナノチューブとの共有結合生成で、ナノチューブの炭素骨格に局所変形が生じることを見いだしている。

一方、カーボンナノチューブのもう一つの特徴は、ナノメートルサイズの中空空間がその内部に広がっていることである。従って、このナノ細孔内部に分子を詰め込むことでホスト・ゲスト材料を生成することが

可能である。実際、ナノメートルサイズの内包空間に金属内包フラーレンが取り込まれることが報告されている。このホストゲスト材料“ナノピーポッド”では、ホストゲスト材料の特異な構造に由来した新規機能の発現が期待される。近年、申請者は実験グループとの共同研究により、金属内包フラーレンを有するナノピーポッドの外的刺激により、内包金属原子がフラーレンケージから離脱することを見いだしている。これらは外的刺激によりゲストの構造変形を利用した現象であるが、金属原子が直接ナノチューブの内壁に配位するため、ナノチューブの電子状態と金属単原子の電子的特性が直接カップルした特異な特性が予想される。従って、ナノチューブ内部での金属単原子操作技術の確立は、ナノデバイスを構築する上での重要ステップのひとつであると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブの化学修飾による炭素骨格の局所変形の制御および局所変形を用いたナノ細孔内部での金属原子配位位置の制御についての知見を得、金属内包フラーレン含有ナノピーポッドを基礎とした機能性ナノデバイスの創製を目的とする。この機能性ナノデバイスでは、ナノチューブ内部での金属原子の動きを制御することで、金属原子とナノチューブとの直接的な相互作用に由来した新規機能が期待される。従って、化学修飾によるナノチューブの局所変形及びナノチューブ表面と金属原子との相互作用を精密に理解する必要があり、本研究ではそれを、周期的境界条件を考慮した第一原理計算で実行する。

3. 研究の方法

本研究では、14 Åの直径を有する(10,10)アームチェアナノチューブと内部または外部化学修飾基との共有結合生成を調べるため、第一原理密度汎関数法計算を行った。ここで電子の交換相関ポテンシャルは局所勾配密度近似(GGA)の一種PW91汎関数を用いた。内部化学修飾基として欠陥フラーレン(C₆₀)を(図1a)、また外部化学修飾基として2,3-ブタンジオールで連結されたビスマロネートを選択した(図1b)。実際、内部化学修飾のスーパーセル(図1赤色破線部)には260原子が、外部化学修飾の場合は308原子からなる大規模密度汎関数法計算である。これは、隣接するユニットセルに存在する修飾基間の相互作用を防ぐための最小セルサイズである。

この系において、kポイントサンプリングに関する全エネルギー依存性を調べた結果、チューブ軸方向に関して5kポイントメッシュで全エネルギーが収束することを見い

だした。従って、このkポイントサンプリングをもちいて、ナノチューブ内部もしくは外部化学修飾における構造最適化を行った。

ここで、最適化構造におけるナノチューブの局所変形を理解するため、原子価結合クラスタ表記に基づいたパイ電子カウントに注目し解析し、構造有機化学の知見をもとに金属原子の配位位置に関する考察を行った。

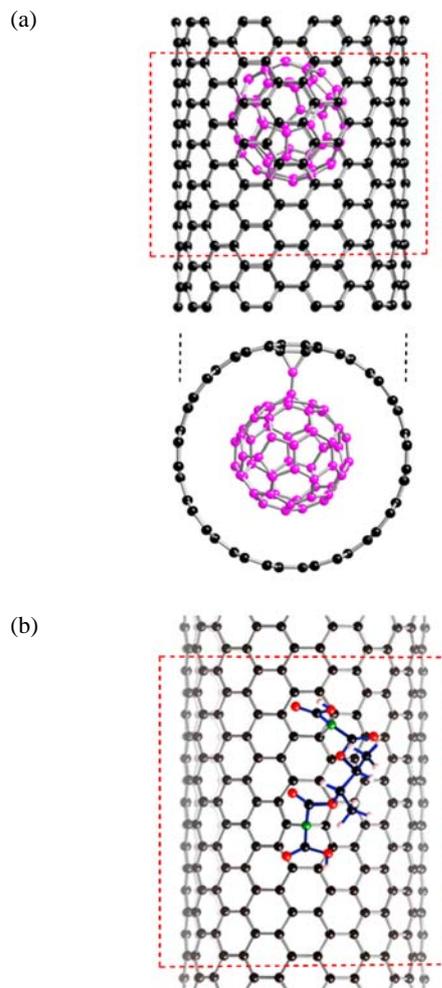


図1 (a) 内部欠陥フラーレンによるナノチューブの修飾 (b) 外部ナノチューブ表面の化学修飾。

4. 研究成果

4.1 内部欠陥フラーレンによるナノチューブの修飾

本研究成果 4.1 において、カーボンナノチューブ内壁と内包欠陥フラーレンゲスト分子との共有結合生成を利用して、ナノチューブ表面での局所変形生成がコントロール可能であることを見いだした。実際には、ナノチューブホストゲスト間で結合生成した構造と結合の存在しない構造(解裂構造)がともに局所安定であることを、大規模密度汎関数法計算によ

り明らかにした (図2). ここで, 解裂構造でのゲストとホストとの間隔は, ファン・デル・ワールス距離に保たれている. これらの構造は, 高分解能透過型電子顕微鏡観察の結果を再現したものである. さらに興味深いことに, この二つの構造はエネルギー的にほぼ等価である. この結果は, ホスト-ゲスト間に生じる共有結合が驚異的に弱いことを示している. この特異性は, 内部共有結合の引力がホスト-ゲスト間の反発力により弱められることに由来する. これは“制限された空間での閉じ込め効果”である.



図2 ナノチューブに内包された欠陥フラーレンの局所安定構造.

さらに, この共有結合生成は, ナノチューブの表面構造の局所変形をもたらすという側面も有している. この局所変形は結合部位近傍のみに存在し, キノイドパターンおよびブタジエンパターンに相当する. このナノチューブ構造の変化は, 原子価結合クラスタ記に基づいたパイ電子カウントで理解できる. また, この描像は欠陥フラーレン-ナノチューブ間の軌道相互作用でも合理的に説明でき, 構造有機化学の知見は妥当である. 以上の結果により, ナノチューブ内部での共有結合生成解裂を利用することで, ナノチューブ表面の局所変形の有無を制御できることが分かった. この局所変形は, 内部金属原子移動度に大きな影響を与えるもので, 本研究課題における重要な知見である.

4.2 外部ナノチューブにおける化学修飾

2,3-ブタンジオールで連結されたビスマロネートと (10,10) アームチュアナノチューブとの結合を調べるため周期的境界条件を考慮

した大規模密度汎関数法計算を行った. 実際には 308 原子からなるユニットセルを用いて, 十数個の配置の全エネルギーを算出した. さらに, ナノチューブ化学修飾における 2,3-ブタンジオール連結部の影響を調べるため, 二つのカルベン分子 (CH_2) による化学修飾についても同様の解析を行った. 大規模密度汎関数法計算の結果, 二つのカルベン分子を用いた化学修飾の場合, チューブ軸に沿って垂直な CC 結合がエネルギー的に有利な結合部位であることが分かった. この際, いくつかの安定な配置は, エネルギー的に近接していることが分かった. 一方, 2,3-ブタンジオールで連結されたビスマロネートの場合, ナノチューブは位置選択的に化学修飾されることが分かった. この位置選択性の向上の理由として, 数多くの配置において 2,3-ブタンジオール連結部の構造制限によりナノチューブへの結合自身を弱められたことが挙げられる.

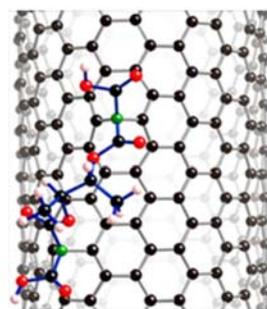


図3 2,3-ブタンジオールで連結されたビスマロネートによるナノチューブ外部の化学修飾.

また, この結合部位におけるナノチューブの炭素炭素結合が解裂することを見いだした (この成果は, 現在投稿中). この部位は, 金属原子の選択的な配位位置になる可能性が示唆される. ナノチューブ外部の位置選択的の化学修飾により内部金属原子の位置制御に重要な役割をすることが予想される. これはカーボンナノチューブ内壁と化学修飾基との共有結合生成では見られない現象である. つまり, ナノチューブ内部の金属原子の選択的配位には, 外部修飾基の選択的の化学修飾が不可欠であることが分かった.

さらにナノメートルスケールの直径を有するゼオライト触媒についても, ナノ細孔内部での金属原子位置に依存した特異な触媒現象を明らかにしている. 実際には, 金属原子の配環境に依存して, ゲスト分子 (酸素分子やメタン分子) とゼオライト担持銅原子との相互作用エネルギーが大きく変化することを見いだしている. ゼオライトが, ナノチューブと同様にナノメートルサイズの直径の細孔を有することを考えると, ナノチューブの制限され

たナノ空間を利用した、機能性触媒設計の可能性が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Yumura, K. Kimura, R. Tanaka, N. Okumura, T. Yamabe “The use of Nanometer-sized Hydrographene Species as Support Material for Fuel Cell Electrode Catalysts: A Theoretical Proposal” *Phys. Chem. Chem. Phys.* accepted for publication. 査読有
- ② A. Itadani, H. Sugiyama, M. Tanaka, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda “Potential for C–H activation in CH₄ utilizing CuMFI-type Zeolite as a Catalyst” *J. Phys. Chem. C* 113, 7213-7222, 2009. 査読有
- ③ T. Yumura, M. Takeuchi, H. Kobayashi, and Y. Kuroda “Confinement Effects of ZSM-5 Zeolite on the Dioxygen Activation by Enclosed Dicopper Cations.” *Inorg. Chem.* 48, 508-517, 2009. 査読有
- ④ T. Yumura, M. Kertesz, and S. Iijima “Confinement Effects on Site Preferences for Cycloadditions into Carbon Nanotubes” *Chem. Phys. Lett.* 444, 155-160, 2007. 査読有
- ⑤ 湯村尚史 “大規模量子化学計算による新規ナノ炭素材料設計” 京都工芸繊維大学情報科学センター広報 26, 6-10, 2007 査読無

[学会発表] (計 7 件)

- ① 湯村 尚史 ZSM-5 ナノ細孔中でのキセノン原子の異常挙動: 計算化学による新たな知見 日本化学会第 89 回春年会 3/30/2009 (4B3-05) 日本大学
- ② 湯村 尚史 銅担持 ZSM-5 での酸素分子活性化におけるナノ細孔閉じ込め効果 日本化学会第 89 回春年会 3/29/2009 (3M1-39) 日本大学
- ③ 湯村 尚史 カーボンナノチューブ内部の閉じ込め効果 第 52 回 日本学術会議材料工学連合講演会 10/22/2008 (314) 京大会館
- ④ 湯村 尚史 カーボンナノチューブ内部の閉じ込め効果に関する理論的研究 第 2 回分子科学討論会 9/24/2008 (1P029) 福岡国際会議場
- ⑤ 湯村 尚史 Roles of Conformational Restrictions of Carbene-derivatives in the Interactions with a Carbon Nanotubes 第 35 回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム 8/27/2008 (1P-28) 東京工業大学

⑥ 湯村 尚史 カーボンナノチューブの化学修飾における修飾サイト制御 日本化学会第 88 回春年会 3/28/2008 (3D1-29) 立教大学

⑦ 湯村 尚史 Cooperative Behaviors in Carbene Additions through Local Modifications of Nanotube Surface 第 34 回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム 3/3/2008 (1P-29) 名城大学

[図書] (計 1 件)

① T. Yumura “Density Functional Theory Studies on Chemical Reactions in Nanocarbon Materials” DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes (edited by Vladimir A. Basiuk and Stepaha Irie) Chapter 9, 367-389, 2008. Research Signpost, Kerala, India.

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・工芸科学研究科・助教
研究者番号: 80452374

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者