

単層カーボンナノチューブに内包された チオフェンオリゴマー分子の構造と動的性質

○緒方 啓典¹⁻³、田畑 裕夢¹、関根 亮典¹、井上 和美²、片岡 洋右¹

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

²法政大学生命科学部環境応用化学科 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

³法政大学マイクロナノテクノロジー研究センター (〒184-0003 東京都小金井市緑町 3-11-15)

【緒言】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は直径数ナノメートル程度の中空空間に様々な分子を内包することが可能であり、内包により多様な機能を発現することが期待される。最近、チオフェンオリゴマー内包 SWNTs が合成され、特異な光学的性質について報告がなされているが、内包されたチオフェンオリゴマーの分子配向に関しては十分な知見が得られていない。特に、チューブ直径がチオフェンオリゴマーの分子配向にどのような影響を与えるかに興味もたれる。本研究では、チオフェンオリゴマー内包 SWNT において、SWNT のチューブ直径およびカイラリティとチオフェンオリゴマー分子の分子配向および分子運動性の関連性を明らかにすることを目的として分子動力学計算を行った。

【方法】

今回の計算では、チオフェンオリゴマーとしてチオフェン 4 量体(4T) $C_{16}H_{10}S_4$ を用いた。4T 分子のモデリングおよび計算は SCIGRESSVer.2.5.1 (富士通株式会社)を用いて行った。SWNT は SCIGRESS 付属の Carbon Nanotube Builder を使用して、表 1 に示す 8 種類のチューブのモデリングを行い、シミュレーションを行った。数値積分法には 5 次の GEAR 法を、温度制御法には速度スケーリング法を適用した。また、計算時間短縮のために周期境界条件を適用せずに計算を行った。カットオフ距離は 20 Å とした。本研究では、4T 分子内ポテンシャルとして Dreiding ポテンシャルを、4T - 4T 間および 4T - SWNT 間に OPLS(Optimized Potentials for Liquid Simulations)を用いた。また、SWNT 内は Dreiding ポテンシャルを用いた。まず NVT アンサンブル、温度 1 K、時間刻み幅 0.1 fs で 150 万ステップ緩和計算を行うことによりチューブに 4T 分子を内包した。その後、セル内の全ての内包していない 4T 分子をすべて削除した。この配置を用いて NVT アンサンブルによる本計算を行った。50 万ステップかけて 1 K から 298 K まで昇温し、さらに 100 万ステップ計算することで 298 K における安定構造を得た。

表 1. 計算に用いた SWNT のリスト

Chirality	Type	Diameter (Å)	Length (Å)
(11, 11)	Armchair	14.92	74
(10, 10)	Armchair	13.56	74
(9, 9)	Armchair	12.22	74
(8, 8)	Armchair	10.85	74
(7, 7)	Armchair	9.49	74
(7, 6)	Chiral	8.82	48
(11, 0)	Zigzag	8.61	51
(6, 6)	Armchair	8.14	74

【結果】

図1に各チューブに内包された4T分子の298 Kにおける安定構造を示す。チューブ直径が大きくなるにつれて内包される4T分子数は増加していることが分かる。(9,9)チューブ以上の直径を持つチューブでは、4T分子は複数の分子を1ユニットとしてチューブ長軸方向に配向していることがわかる。さらに(8,8)および(11,11)チューブでは、4T分子が曲がることにより密に充填されていることがわかる。また、(7,6)チューブ(直径 8.82 Å)よりも直径の小さなチューブでは4T分子内包を確認することができなかった。

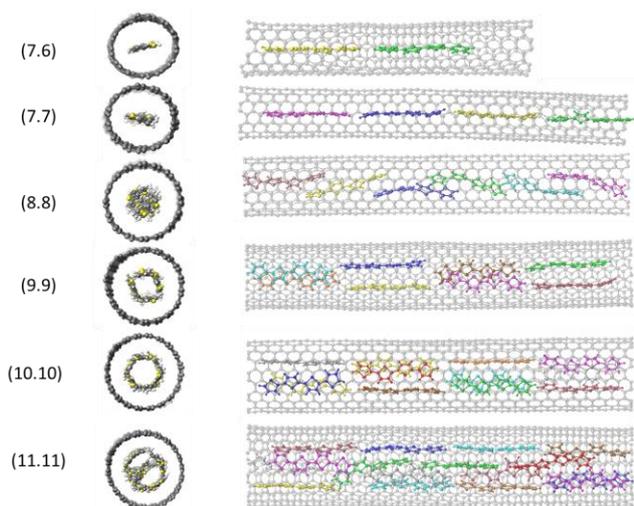


図1. 各チューブに内包された4T分子の298 Kにおける安定構造

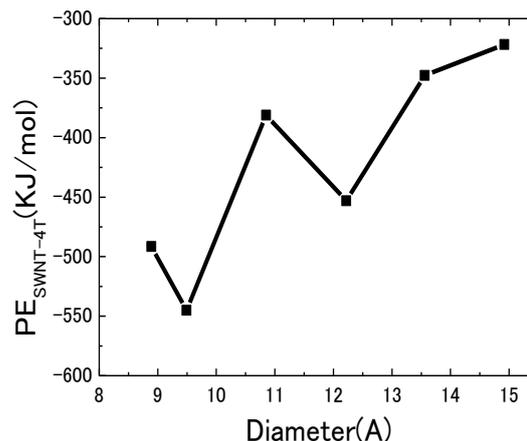


図2. SWNT・4T間の相互作用エネルギー(PE_{SWNT-4T})のチューブ直径依存性

SWNTと4T分子間に働く相互作用の大きさを見積るために、計算結果から直接得られる系全体のポテンシャルエネルギー(PE_{Tot})から、SWNTのみのポテンシャルエネルギー(PE_{SWNT})および4Tのみのポテンシャルエネルギー(PE_{4T})を差し引くことにより、SWNT・4T間のポテンシャルエネルギーPE_{SWNT-4T}を求めた。チューブ直径とPE_{SWNT-4T}の関係を図2に示す。SWNT・4T間のポテンシャルエネルギー(PE_{SWNT-4T})は基本的にはチューブ直径とともに増大していく傾向にあることが分かる。これは、内包4T分子のユニットを構成する分子数が増えることにより、1つの4T分子と相互作用するSWNT中の炭素原子の数が減っていくためと考えられる。

4T分子を構成する各原子(C,S,H)および4T分子の重心の拡散係数および回転相関関数を求め、内包4T分子の動的性質について評価を行った。拡散係数および回転相関関数から、チューブに内包された4T分子は主にチューブ長軸方向を回転軸とした回転運動をし、チューブ長軸方向の並進運動の寄与は少ないことがわかった。

詳細な解析結果については、当日報告する。

参考文献

1. M.A.Loi *et al.*, *Adv.Mater.* **22**(2010)1635.
2. J. Gao *et al.*, *Small* **7**(2011)1807.
3. L. Alvarez *et al.*, *J. Phys. Chem.C* **115**(2011)11898.
4. Yamashita, H.; Yumura, T. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**(2012)9681.
5. 田畑 裕夢、井上 和美、片岡 洋右、緒方 啓典、日本コンピュータ化学会 2013年秋季年会講演要旨(1P02)