

カーボンナノチューブ内部チオフェンオリゴマー間に働く鎖間相互作用に関する密度汎関数法計算

(京工繊大院工芸) ○湯村尚史・山下裕生

【緒言】最近、チオフェンオリゴマーがカーボンナノチューブ内部に取り込まれたという実験報告がなされている [1]。この複合材料は特異な発光特性を示すため、多くの研究者を魅了している。この機能発現にはチオフェンオリゴマーの配向が重要な役割を演じるものと考えられる。チオフェンオリゴマーそれ自体の配向に関してはヘリングボーン型やパイスタッキング型が知られているものの、制限された空間での配向に関しては未だ明らかではない。そこで本研究では、チューブ内部でのチオフェンオリゴマーの配向に関する知見を密度汎関数法計算で得た。

【計算方法】ナノチューブホストチオフェンゲスト材料においては、ホストゲスト間、およびゲストゲスト間に弱い相互作用が働く [2]。従って遠距離力を考慮した密度汎関数法 (B97D) 計算を実行することで、 n 個 ($1 \leq n \leq 3$) チオフェンオリゴマーのナノチューブ内部での配向に関する知見を得た。今回用いたチオフェンオリゴマーは 3 つの五員環を有しその端はメチル基で終端されている (3T と略記)。チューブホストとして 11.3 (13.3) Å の直径を持つ水素終端 (8,8) ((10,10)) チューブを考えた。チオフェン内包チューブ ($n \times 3T @ (l, l)$ と表記) の最適化をするために基底関数としてチオフェンには 6-31G** 基底、チューブには 3-21G 基底を使用した。

【結果・考察】複数のチオフェンオリゴマーをチューブ内部に内包させた複合材料の構造最適化を行った。図 1 にその安定構造を示す。この図よりチューブ直径に依存してチオフェンゲストの配向が異なることが分かった。(8,8) チューブに二つの 3T オリゴマーを内包させた場合、その集合体はパイスタッキング型をとり、その鎖間には十分な相互作用が働く。一方、(10,10) チューブに内包させた場合、二つの 3T オリゴマーは互いにチューブ壁に近づき、その鎖間に有意な相互作用は働かなかった。同様の現象は三つのオリゴマーを内包したチューブでも確認できる。この鎖間相互作用は、チオフェン由来のフロンティア軌道を分裂させる。チューブ内部チオフェンオリゴマーのフロンティア軌道分裂は、チューブ直径に依存することが分かった。実際、小さなチューブに内包された 3T オリゴマーのフロンティア軌道分裂は、大きなチューブに内包された場合よりも顕著であった。この違いに伴い、内包 3T オリゴマーの電子遷移もチューブ直径に依存することが分かった。

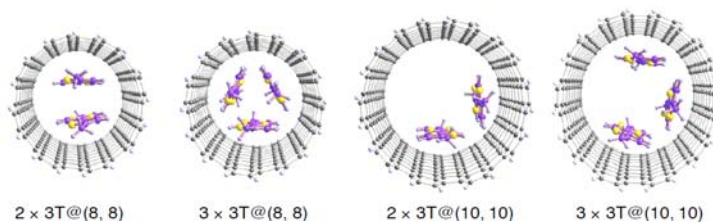


Fig. 1 複数のチオフェンオリゴマーが内包されたナノチューブ。

【参考文献】 [1] (a) Loi, M. A. et al. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1635. (b) Alvarez, L. et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11898. [2] Yamashita, H.; Yumura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9681.

Density functional theory calculations on interchain interactions operated between a few thiophene oligomers inside carbon nanotubes

T. YUMURA, H. YAMASHITA (Kyoto Institute of Tech., yumura@chem.kit.ac.jp)

We investigated the arrangement of methyl-terminated terthiophenes inside a nanotube by density functional theory (DFT) including dispersion corrections. After conducting DFT calculations, a variety of arrangements of the inner terthiophene chains was found, depending on host-tube diameters. Because of the various inner thiophene arrangements, the chains interact differently. The interactions are stronger in a smaller tube compared to within a larger tube, indicating importance of tube confinements to the interchain couplings. Accordingly, tube confinements are key factors in determining the energy levels of the frontier orbitals of contained multimetric terthiophenes, concomitantly with their electronic transitions.