

分子動力学計算によるチオフェンリゴマー内 包単層カーボンナノチューブの分子配向と直径 依存性

田畑, 裕夢 / TABATA, Hiromu

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

3

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010428>

分子動力学計算によるチオフェンオリゴマー内包単層カーボンナノチューブの分子配向とチューブ直径依存性

Molecular structure and tube diameter dependence of the thiophene oligomers encapsulated in single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics simulations

田畑裕夢

Hiromu TABATA

指導教員 緒方啓典

法政大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程

The effects of the chirality and the diameter of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) on the molecular orientations and molecular motions of the quarterthiophenes (4T) encapsulated in SWNTs were investigated by using Molecular Dynamics (MD) simulations. The Dreiding intramolecular potential and the OPLS intermolecular potential were used. It was found that encapsulated 4T molecules are oriented along the longitudinal axis of the tube. It was also found that 4T molecules is not encapsulated in the SWNT of a diameter that is smaller than 8.7Å.

Key Words: Molecular Dynamics simulations, Single-Walled Carbon Nanotubes, quarterthiophene

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)[1]は優れた機械的強度、電気特性を持つことから、次世代のナノテクノロジー材料として期待されている物質である。SWNTs は直径数ナノメートル程度の中空空間を有し、この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[2,3]。この系の光学特性は内包チオフェンオリゴマーの分子配向に大きく依存すると考えられる。チオフェンオリゴマーの分子配向についてはヘリングボーン型やパイスタッキング型が報告されているものの、内包空間における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をもたれる。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動的性質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い、考察を行った。

2. 計算方法

2.1. チューブのカイラリティと直径

Table 1 に今回計算に用いた SWNT のカイラリティと

直径の一覧を示す。

Table 1 Tube chirality and diameter for the simulation

chirality	(11,11)	(10,10)	(9,9)	(8,8)	(7,7)	(7,6)	(11,0)	(6,6)
diameter (Å)	14.92	13.56	12.22	10.85	9.49	8.82	8.61	8.14

2.2. 計算条件

本研究では Fujitsu 計算化学統合プラットフォーム SCIGRESS Ver2.5.1 を用いて分子動力学計算を行った。初期配置として 40×40×121 Å の長方形セルの中心に SWNT を一本、その両端付近に任意の数のチオフェン 4 量体 (4T) を配置し、NVT アンサンブル、時間刻み幅 0.1 fs で計算を行った。

まず 1 K, 1.5×10⁶ STEP で構造緩和計算することにより 4T 分子をチューブに内包させ、その後内包しなかった 4T を削除し、セル内の 4T が全て内包されている状態を作った。その後、5.0×10⁵ STEP で一定の速度で 298K まで昇温し、298 K で 1.0×10⁶ STEP 計算することにより室温での安定構造を得た。

2.3. ポテンシャル関数

2.3.1. 分子内相互作用ポテンシャル

SWNT のチューブ内ポテンシャルとしての適合性について Brenner-Tersoff I, 同 II, AMBER, Dreiding の 4 つのポテンシャル関数を用いて SWNT の構造緩和計算を行い、検討を行った。Table 2 に各ポテンシャルにおける緩和後

の SWNT の C-C 最近接距離を示す。Brenner-Tersoff I と Dreiding が実験値として得られている C-C 最近接距離 1.42 Å をよく再現しており、計算コストを考慮した結果、今回の計算では Dreiding が最適であると判断しこれを適用した。

Table 2 C-C nearest neighbor distance	
	C-C nearest neighbor distance(Å)
BT2	1.44-1.45
BT1	1.41-1.42
AMBER	1.44-1.45
Dreiding	1.41-1.42
Ref.	1.42

4T 分子の内ポテンシャルにも Dreiding を適用した。また、比較のため SWNT を剛体とした計算も行った。

2.3.2. 分子間相互作用ポテンシャル

4T-4T 間および 4T-SWNT 間には OPLS ポテンシャルを、SWNT-SWNT 間には UFF ポテンシャルを適用した。

3. 結果

Fig.1 に (10,10) カイラルベクトルチューブ (直径 13.56 Å) に内包された 4T 分子の 298 K での安定構造を示す。

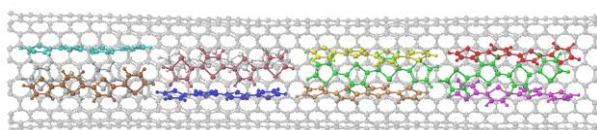


Fig.1 The structure of 4T@SWNT

4T 分子はチューブの長軸方向に平行に 3 分子を 1 ユニットとして配向していることが分かる。さらに他のチューブについても計算を行った結果、チューブ直径が大きくなるにつれて内包される 4T 分子数が増加し、1 ユニットあたりの 4T 分子数も段階的に増加する傾向が見られた。

SWNT-4T 間の 2 体相関関数から算出した直径ごとの SWNT-4T 相互作用距離を Fig.2 に示す。Dreiding を適用した計算では(7,6)カイラルベクトルチューブ (直径 8.82Å) で内包が確認されたが、(11,0)カイラルベクトルチューブ (直径 8.61Å) では内包されなかった。また、SWNT を剛体として行った計算では(7,6)カイラルベクトルチューブでも内包が確認されなかった。これは、チオフエン骨格の幅がおよそ 4.3 Å であり、C (SWNT) - H (4T) の最小相互作用距離がおよそ 2.46 Å であるため、チューブの歪みも含めて考えても 9.32 Å 以下の直径では 4T-SWNT 間の相互作用による安定距離を十分に確保できないためと考えられる。このことから 4T が内包される最小直径は約 8.7 Å であることが示唆された。

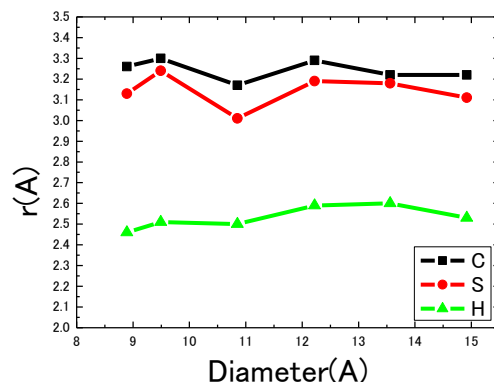


Fig.2 Interaction distance of C (SWNT) - C, S, H (4T)

計算によって求めた軌跡から、内包された 4T 分子は 298 K において回転運動をしていることが分かった。また、内包している 4T のユニットを構成する分子数が増えると、そのユニットの分子構造およびユニットを構成する 4T 同士の分子間距離を保ったまま回転することが分かった。Fig.3 に内包された 4T の回転の様子を示す。(7,7) カイラルベクトルチューブにおいては、4T 分子は長軸方向に一列に配列しており、各 4T 分子は、単独で回転運動をするが、(10,10) カイラルベクトルチューブではユニットを構成する 4T 分子が協同的な回転運動をする事が分かった。

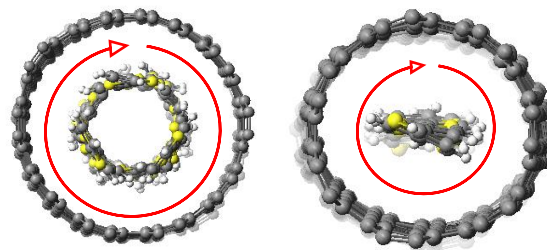


Fig.3 Rotation of 4T @ SWNT

Fig.4 に拡散係数と回転相関関数の減衰速度の相関図を示す。どちらも同じ傾向が見られることから、内包 4T 分子の運動性は、チューブ直径ではなく分子配向に依存していると考えられ、4T の短軸における回転運動が拡散係数に大きく寄与していることが分かった。ただし、直径の小さいチューブではその相関に若干のズレが見られることから、4T 内包数と分子配向によってはチューブ長軸方向の並進運動の寄与も現れることが分かった。

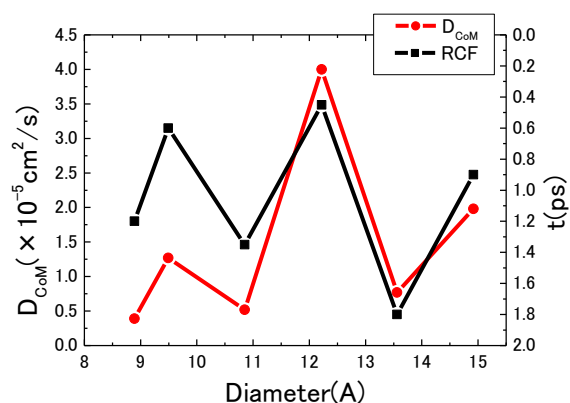


Fig.4 Correlation of diffusion coefficient and damping of rotational correlation function

4. 結言

分子動力学法を用いて 4T@SWNT において 4T が内包される最小チューブ直径および 4T@SWNT 内の 4T 分子の構造の直径依存性について調べた。SWNT 内に適用するポテンシャル関数を 4 つの関数から検討した結果、C-C 最近接距離と計算コストの観点から Dreiding が妥当であると分かった。SWNT 内の 4T 分子配向はチューブの長軸方向に平行になり、直径が大きくなるにつれて内包する 4T 分子数も増えることが確認でき、約 8.7 Å 以下の直径の SWNT には 4T 分子は内包されないことが分かった。SWNT に内包された 4T は主にチューブ短軸方向に回転運動をし、長軸方向の並進運動はほとんど見られない。チューブ直径に依存して内包 4T 分子数が増大することで分子配向が大きく変化し、その安定構造によって動的性質も変わることが分かった。

5. 参考文献

- [1] Loi, M. A. *et al. Adv. Mater.* **2010**, 22, 1635.
- [2] Gao, J *et al. Small* **2011**, 7, 1807.
- [3] Yamashita, H.; Yumura, T. *et al., J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9681