

氏 名	ふくうら しゅうた 福浦 秀太
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 1 1 6 5 号
学位授与の日付	令和 7 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Theoretical Studies on the Confinement Effects of Carbon Nanotubes: Efficient Prediction Strategies for Molecular Orientation in Host-Guest Systems</b> (カーボンナノチューブの閉じ込め効果に関する理論的研究： ホスト-ゲスト系における分子配向の効率的予測戦略)
審 査 委 員	(主査)教授 湯村 尚史 教授 若杉 隆 教授 細川 三郎 准教授 野々口斐之

## 論文内容の要旨

カーボンナノチューブ (CNT) はグラフェンシートを巻くことにより得られる一次元物質であり、その巻き方に依存して金属または半導体的性質をとるといった特異な電子的特性を有する。また、CNT はその内部にナノメートルサイズの細孔を有し様々な分子を取り込むことでホスト-ゲスト材料を構築することが可能である。このホスト-ゲスト材料は、CNT の特異な電子的特性を保持しつつ、ゲスト分子やその集合体由来の電子特性をも合わせ持つことが可能であり、新規機能性材料として期待されている。この材料では、ホスト内部のゲスト分子の配向、その集合体の配列、またゲスト分子同士の反応はホストからの影響を受けることが予想されるため、ホスト-ゲスト材料の機能を制御するためには、ホストとゲストとの間の相互作用を理解する必要がある。しかしながら、今までのところホスト-ゲスト相互作用の起源、また、ホスト-ゲスト相互作用がゲスト分子の挙動に与える影響に関する知見が得られていないのが現状である。

本論文は、分散力を考慮した密度汎関数法 (DFT) 計算を用いて CNT の基礎としたホスト-ゲスト材料の原子レベルの構造情報を得ている。この情報に基づき、ホスト-ゲスト相互作用の起源を明らかにするとともに、ゲスト分子の配向やその集合体の配列の制御におけるホスト-ゲスト相互作用の重要性を見出している。さらに、ホスト-ゲスト材料における分子配向を高速に予測する手法を新たに提案しており、ホスト-ゲスト材料を用いた機能材料の設計に向けた有益な指針をあたえるものである。本論文は、序論、三章よりなる各論、および総括により構成される。各論は、二次の非線形光学特性を有する  $\pi$  共役分子であるトリヨードベンゼン(BzI<sub>3</sub>)を CNT に内包した材料において、ホスト-ゲスト相互作用がゲスト分子の配向やその集合体の配列を決定するメカニズムを明らかにした第 1 章、CNT 内部での化学反応における位置選択性にホスト-ゲスト相互作用が与える影響を調査した第 2 章、CNT 内部のゲスト分子の配向を高速に予測する手法を新たに提案した第 3 章からなる。

第 1 章では、CNT 内部での BzI<sub>3</sub> の構造最適化を行い、その安定なゲスト配向の決定要因を見出した。ここで、ホストとゲストとの間の分散力由来の相互作用に注目することにより、BzI<sub>3</sub> をエネ

ルギー的に安定に取り込むために必要なチューブ直径の閾値を算出した。このチューブ直径の閾値は CNT 内部の  $\text{BzI}_3$  の最安定配向を予測するうえでの重要なパラメータである。実際、CNT 内部の  $\text{BzI}_3$  の最安定配向はチューブ直径の閾値を最小とする配向であることが明らかとなった。

第 2 章では、CNT 内部でのアジド化合物とフェニルアセチレンとの 1,3-双極子付加環化反応を DFT 計算により追跡した。この 1,3-双極子付加環化反応では、1,4-トリアゾールおよび 1,5-トリアゾールの二つの生成物が得られるため、この二つの反応経路におけるポテンシャルエネルギー曲面を算出した。その結果、CNT 内部の 1,3-双極子付加環化反応では、1,4-トリアゾールが 1,5-トリアゾールより優先して生成されることが明らかになった。この位置選択性の向上は、CNT の立体制約による 1,5-トリアゾール生成反応の遷移状態の不安定化に起因するものであり、ホスト-ゲスト相互作用の重要性を示唆するものである。

第 3 章では、CNT 内部の  $\text{BzI}_3$  ゲストの配向を高速に予測する手法を開発した。この手法は、人工知能 (AI) の一種である粒子群最適化(PSO)をホスト-ゲスト材料に適応したものであり、分散力由来のホストとゲストとの相互作用エネルギーを目的関数として設定した。PSO で得られるチューブ内部の  $\text{BzI}_3$  ゲストの配向はおおむね DFT 計算で得られるゲストの配向と一致することがわかった。さらに、PSO での計算時間は DFT 計算のそれに比べて格段に短いことを考えると、本研究の成果は PSO によるゲスト配向の高速スクリーニングの可能性を示唆するものである。

## 論文審査の結果の要旨

カーボンナノチューブ (CNT) はその内部にナノメートルスケールの空間を有し、様々な分子を取り込むことが可能であり、この現象を利用してホスト-ゲスト材料が構築される。CNT ホスト内部のゲスト分子やその集合体の構造、またゲスト同士の化学反応は、ホストからの相互作用の影響を受ける。その結果、CNT ホストに付与されるホストの電子特性は、ホスト-ゲスト相互作用により制御可能であるため、ホスト-ゲスト間の相互作用の起源を理解することが新規機能性材料を構築するうえでは不可欠である。そこで本論文では分散力補正密度汎関数法(DFT)計算を用いたホスト-ゲスト材料の構造最適化を行い、ホスト-ゲスト相互作用の起源を明らかにするとともに、その相互作用がどのようにホスト-ゲスト材料の構造および電子特性に影響を及ぼすかを議論している。本論文で得られた知見は以下の三つに大別される。

一つ目は、ホスト-ゲスト材料におけるゲストの配向の決定因子を明らかにしたことである。具体的には、第 1 章において二次の非線形光学特性を有するトリヨードベンゼン( $\text{BzI}_3$ ) が CNT 内で取りうる配向を議論している。実際、反発的なホスト-ゲスト相互作用を生じることなくゲストを内包できる最小のチューブ直径に注目することで、エネルギー的に安定なゲストの配向を予測可能なことを見出した。さらに、1 ナノメートル程度の CNT に複数の  $\text{BzI}_3$  を閉じ込めた場合、 $\text{BzI}_3$  が直線状に並ぶことで二次の非線形光学特性が向上することも見出している。これらの知見は、新規非線形光学材料の設計指針を与えるものであり、本研究の意義を一層際立たせるものである。

二つ目は、CNT 内部の化学反応の選択性においてホスト-ゲスト相互作用の重要性を明らかにしたことである。CNT はナノメートルサイズの試験管として使用されており、CNT 内部の化学反応の制御が期待される。関連する実験報告に基づき、第 2 章では CNT 内部のアジド化合物とフェ

ニルアセチレンとの 1,3-双極子付加環化反応のポテンシャルエネルギー曲面を DFT 計算で調べるとともに、その位置選択性に及ぼすホスト-ゲスト相互作用の役割を議論している。その結果、嵩高い遷移状態を経る反応経路において、その活性化エネルギーがホスト-ゲスト相互作用により増加することを見出している。この成果は、CNT 内部の化学反応を制御する指針を与えるものであり、意義深いものである。

三つ目は、CNT ホスト内部のゲストの配向を高速に予測する手法を開発したことである。第 3 章では、人工知能 (AI) の一種である粒子群最適化 (PSO) を基礎としたホスト-ゲスト構造予測手法を提案している。この新規手法では、DFT 計算に比べて計算コストが大幅に軽減されるものの、得られる CNT ホスト内部のゲストの配向は DFT 計算のそれと同等であった。この結果は、この PSO を用いたホスト-ゲスト材料の高速スクリーニングを可能にするものであり、新規機能性材料を構築するうえでの革新的な手法を提案するものである。

以上のように、本論文は、CNT を用いた機能性材料の設計における基礎的知見と応用指針を提供する研究として重要な意義を持ち、その内容は高く評価できる。なお、本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌 3 編に掲載され、うち 2 編は申請者が筆頭筆者である。

#### 【公表論文】

- 1) Yumura, T.; Fukuura, S.; Miki, R.  
“Roles of Carbon Nanotube Confinement in Enhancing Second-Order Nonlinear Optical Properties of Triiodobenzene Aggregates”  
*J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (1), 365–377.
- 2) Fukuura, S.; Yumura, T.  
“Roles of Carbon Nanotube Confinement in Modulating Regioselectivity of 1,3-Dipolar Cycloadditions”  
*J. Phys. Chem. A* **2023**, *127* (33), 6962–6973.
- 3) Fukuura, S.; Nishidate, Y.; Yumura, T.  
“Performance of Particle Swarm Optimization in Predicting the Orientation of  $\pi$ -Conjugated Molecules Inside Carbon Nanotubes Compared with Density Functional Theory Calculations”  
*J. Phys. Chem. A* **2024**, *128* (25), 5054–5064.