

カーボンナノチューブ複合系の物性と計算機実験 Properties of Carbon Nanotube Complex Systems and Computer Experiments

首都大学東京
理工学研究科

松田 和之、花見 圭一、真庭 豊

物質を制限された空間内に閉じ込めると、バルクにない構造と性質を示す。本稿では、単層カーボンナノチューブのサブナノメートルの円筒空洞内のフラーレンと水の構造と相転移挙動について紹介する。X線回折実験、NMR実験などと並行して、対応した計算機実験を行うことにより、ナノ空間での物質についてミクロな視点から詳細な情報が得られる。

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (Single-wall carbon nanotubes; SWCNT) はグラフェンシート (1枚のグラファイトシート) を丸めてつないだ構造の円筒形状の均質なチューブである (図1)。典型的なSWCNTは、サブナノメートルから数ナノメートルの直径とマイクロサイズの長さを持つ¹⁻³⁾。その構造は2つの整数からなる指数 (n, m) により一義的に決定される。ニッケル、コバルト、イットリウムなどの金属触媒を含有した炭素棒のアーク放電や電気炉中でのレーザー蒸発の方法、アルコールなどを原料としたCVD

法などにより合成できる。通常、多数のSWCNTが弱いファンデルワールス的な相互作用により凝集して、ストローを束ねたような三角格子 (2次元六方晶) のバンドルをつくる。SWCNTの網目構造は、炭素間の極めて強固な sp^2 結合で繋がっているため、SWCNTは軽くて強い“ナノワイヤー”であると考えられる。また、指数 (n, m) に依存して電子状態が金属から、バンドギャップが直径に反比例する半導体になる。また、特異な熱伝導特性を示す。これらの特異な性質のため、SWCNTはエレクトロニクス材料、熱伝導材料、光学材料など様々な分野において

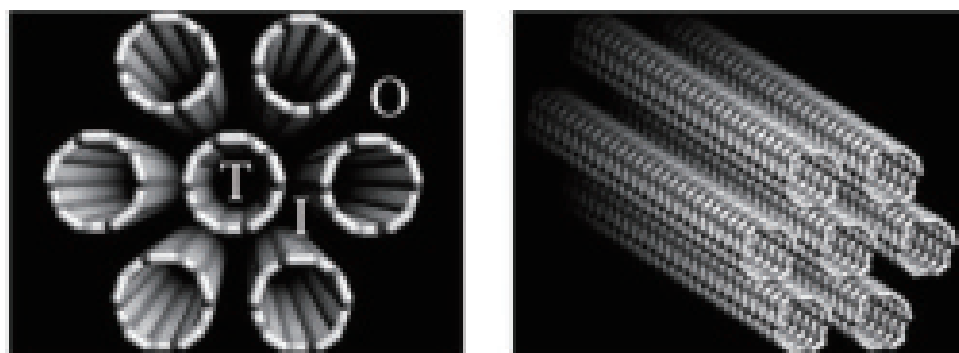


図1 7本の (5, 5) SWCNTバンドルの構造模式図
チューブ内(T)、チューブ間(I)、バンドル表面(O)に分子吸着サイトがある。

広い応用が提案されている。

SWCNTの他の際立った特徴のひとつは、そのporousな構造にある。SWCNTバンドル内のチューブ間およびSWCNT内部にはサブナノメートルあるいはナノメートルサイズの1次元チャンネルが形成されている(図1)。また、バンドル表面にも1次元の溝がある。これらの1次元ナノ構造を利用して、新規SWCNT複合体を創製し、新しい機能をもった物質の開発が可能であると期待される。本稿では、SWCNTとフラーレンおよび水の複合体についての最近の筆者らの研究を計算機実験の結果とともに紹介したい。これらの複合体では、SWCNTは理想に近い1次元容器として働き、その中でフラーレン、水がバルクにない特異な構造と性質を示すことがわかってきた。

2. C₆₀ピーポッド(C₆₀@SWCNT)のダイナミクス

サッカーボール形状のC₆₀やラグビーボール形状のC₇₀に代表される、炭素のみからなるかご状物質をフラーレンと総称している。SWCNTはフラーレンを内包でき、フラーレン内包SWCNTをピーポッドという。直径1.4nm程度のSWCNTのピーポッドでは、フラーレン分子はSWCNT内部でチューブ軸方向に配列して1次元結晶をつくる。(図2)筆者らは、このような1次元C₆₀結晶中のC₆₀ダイナミクスが、3次元結晶と比較してどのように異なるかに興味をもち、炭素核のNMR

実験を行った⁴⁾。

バルクの3次元C₆₀結晶は、柔粘性結晶と呼ばれる樟脳やアダマンタンの仲間であることはよく知られている。260K以上では、結晶中のC₆₀分子は各格子点に固定されているが、分子の向きに関して準等方的に高速回転しているため、配向に関して動的無秩序状態にある。このように、並進の自由度が凍結し、配向の自由度が“融解”しているのが柔粘性結晶である。

筆者らは、SWCNT内部のC₆₀分子を選択的に観測するために、C₆₀の炭素を同位体¹³Cに30%程度エンリッチしたピーポッドを作製し、4.2Kから300Kの間で¹³C-NMR実験を行った。図3にNMRスペクトルの温度依存性の結果を示す。4.2Kのスペクトルは、C₆₀分子のsp²炭素特有の粉末NMRスペクトルの形状と線幅をもつが、温度の上昇により30K以上でスペクトルの線幅が減少を始めるのがわかる。これは、C₆₀分子が大振幅の回転を始め、NMRスペクトルが運動により先鋭化されたとして説明される。運動によるNMRスペクトルの先鋭化は、NMRの分野で広く知られている現象のひとつである。先鋭化は、回転の相関時間がNMRの線幅(数十kHz)の逆数程度以下になった場合に起こるため、30Kにおける相関時間は $\sim 10^{-5}$ secと見積もられる。回転の相関時間についてのより詳細な情報は、NMRのスピン-格子緩和時間T₁の解析から得られる。C₆₀分子回転が、炭素核の位置に磁場の揺らぎをつくり、スピ

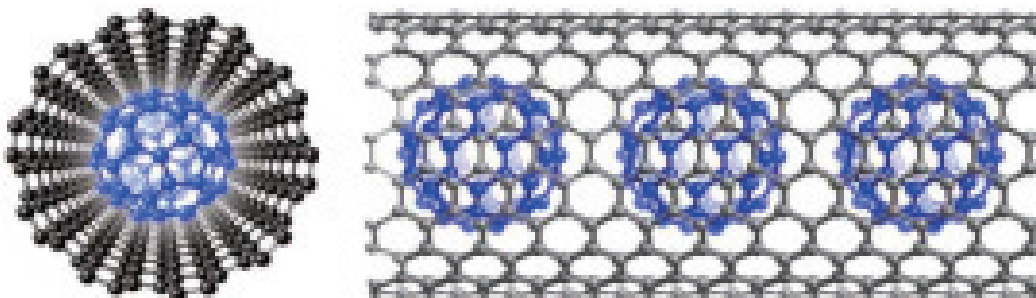


図2 フラーレンC₆₀内包SWCNT (ピーポッド、C₆₀@SWCNT)

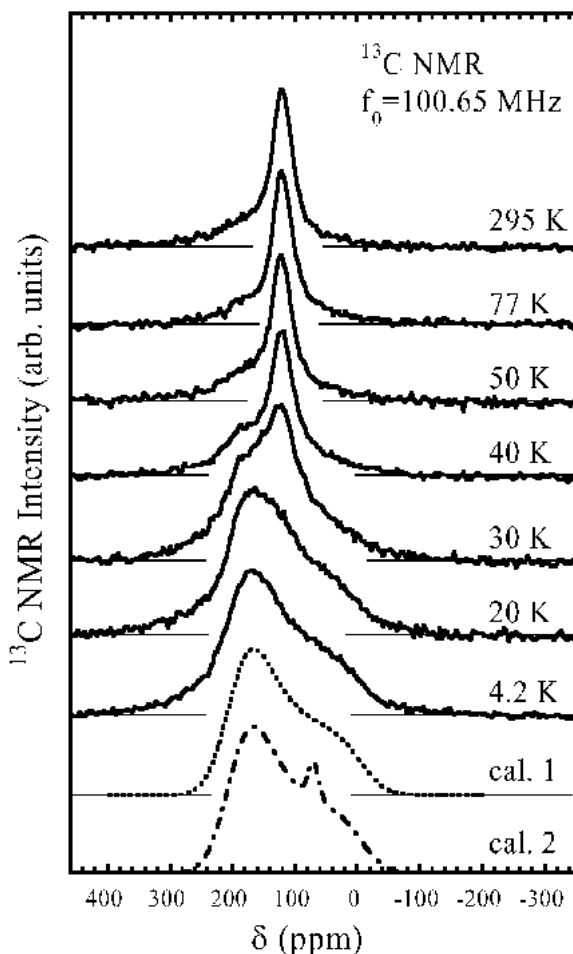


図3 C₆₀@SWCNTの¹³C-NMRスペクトルの温度依存性

Cal.1: sp²炭素のスペクトル (シミュレーション)。Cal.2: SWCNT内部でC₆₀がポリマー化している場合のスペクトル (シミュレーション)。C₆₀がポリマー化するとsp³炭素のスペクトルが重なる。測定されたスペクトルと比較して、使用した試料のC₆₀分子はポリマー化していないことがわかる。

ン—格子緩和を引き起こすからである。

図4はT₁から見積もられた回転相関時間の温度依存性である。比較のため、バルク3次元結晶のC₆₀、C₇₀、C₇₆の場合も示した。ピーポッドとバルクC₆₀結晶における回転相関時間は、室温近傍ではどちらも同じ程度であるが、低温で極めて顕著な違いが現れる。バルク結晶では260Kにおいて配向転移を起こし2桁以上相関時間が長くなるが、ピーポッド

では熱活性化タイプの温度依存性が室温から～30Kまで継続し、配向転移の兆候を示さない。SWCNT内のC₆₀結晶のこのような挙動は、短距離相互作用している1次元系においては有限温度で秩序構造をもたない、という統計力学の一般的予測と一致している。すなわち、観測された低温における異常とも考えられる高速分子回転は1次元揺らぎによるものであると推測される。

しかし以上の推測は、実際のシステムが空洞内にC₆₀分子を内包したSWCNTの3次元格子であることを考えると必ずしも自明ではない。そこで、筆者らはC₆₀分子の動的挙動のマイクロな過程を明らかにするため古典分子動力学 (MD) 計算を試みている。まだ予備的段階であるが、固定したSWCNT空洞内部の剛体C₆₀分子のMD計算を紹介しよう。計算では、周期境界条件を課し、C₆₀分子同士とC₆₀-SWCNT間には、炭素原子の間に12-6型レナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルを仮定した：

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

MD計算には富士通(株) Materials Explorer 5.0を用い、時間ステップを0.5fsとした。まず、容易に想像できるようにダイナミクスがSWCNTの直径に大変敏感であることが確認された。次いで、NMR実験に対応する平均直径1.35nmの(10, 10) SWCNTにおいて、図4の挿入図中の赤丸で示すような回転相関時間が得られ、実験をほぼ再現できることがわかった。すなわち、SWCNTの分子振動・格子振動を無視して、SWCNT空洞をリジッドであるとしたモデルで実験結果をほぼ再現できるように思われるのである。この結果は、極めて示唆的で先の推論を支持するが、今後、C₆₀分子およびSWCNTの個々の炭素座標の自由度を入れた、より詳細、大規模な計算との比較が必要である。

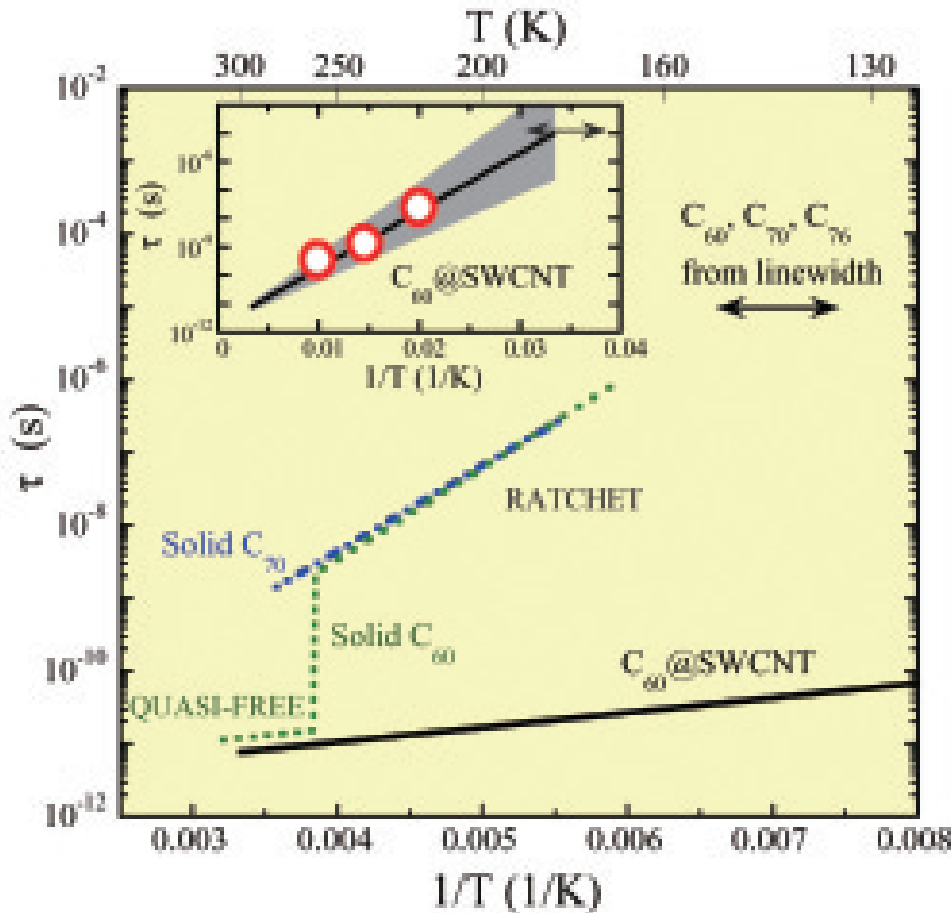


図4 NMR実験から得られたフラーレン分子の回転の相関時間の温度依存性
 バルクの3次元C₆₀結晶は260Kで分子配向に関する相転移を起こすため、低温側で相関時間が2桁以上長くなる。1次元C₆₀ピーポットでは低温まで高速回転が継続する。矢印はNMRスペクトルの先鋭化現象から見積もられた相関時間。他はT₁から得られた。挿入図中の○はMD計算から得られた相関時間。

3. 水内包SWCNT(water@SWCNT):アイス ナノチューブ(ice NT)の形成と交換転移

水は我々の身の回りに何処にでも存在する最もよく知られている物質のひとつであるが、4℃で密度が極大になる等の異常な性質を示す不思議な物質の一つでもある。このような水が微細空間に閉じ込められるとどのような性質を示すかは大変興味深い。このような微細空間内の水は、生体イオンチャネル、クライオバイオロジー、地殻岩石中の水などの役割を理解する上で大変重要である^{5, 6)}。筆者らは、1 nm程度の空洞径を持つSWCNT内の水の構造と相転移挙動の観察に成功したので⁷⁻¹²⁾、本稿ではその結果を紹介

する。

SWCNTは疎水的なグラフェン壁からなるが、空気中において加熱開口処理を行うことにより、室温飽和蒸気圧下で容易に高密度(～1 g/cm³)の水をその内部空洞に保持できる⁷⁻⁹⁾。そこで筆者らは、放射光を用いたX線回折(XRD)実験^{9, 10)}および水のNMR実験¹²⁾を行ってその構造と相挙動を調べた。

まず、室温近傍ではSWCNT内部の水は、規則的配列を示さないこと、およびバルクの水と同様に速い並進運動と回転運動を行っていることがわかった。すなわち、室温では液体的状態にあることが強く示唆された。次に、温度を下げるとXRDパターンに新しいブ

ラッグピークが出現して、水分子が規則的に配列した新しい水の“結晶”が形成された。XRDパターンを詳細に解析して、この新しい氷はアイスナノチューブ (ice nanotube; ice NT) と呼ばれるチューブ状の氷であることがわかった(図5)。ice NTは水 n 分子が n 員環クラスター (n は整数、5~8) を形成し、これがSWCNTのチューブ軸方向に積み重なった1次元的な“結晶”である。ice NTの存在は、最初、甲賀らにより理論的に予言され^{13, 14)}、ついで古典MD計算により、実際SWCNT内に形成されることが予想されていた¹⁵⁾。筆者らのXRD実験によれば¹⁰⁾、SWCNTの直径が小さくなると順次8員環から5員環のice NTが生成され、その融点は190K (8員環)、220K (7員環)、280K (6員環)、300K (5員環) と上昇することが明らかになった。

ついで、ice NTは図5に示すようにそれぞれ自己チューブ状の構造をもつため、この空洞内部へのガス分子の吸着が興味深い。ice NTの

構造から容易に推測されるように、ice NTの水素結合ネットワークの隙間にガス分子を取り込んだ、新しいガスハイドレート (ナノチューブハイドレート) が生成できる可能性が考えられる (図5)¹⁶⁾。そこで、ガス中の水を内包したSWCNTのX線回折実験、NMR実験、電気抵抗測定を行った¹¹⁾。

一例として、図6 aに1気圧のメタンガス雰囲気下の水内包SWCNTのXRD実験の結果を示した。点線は、メタンが無い場合のXRDパターン、実線はメタンガス中のパターンである。試料は、レーザー蒸発法によって作製された平均直径1.35nmのSWCNT煤を精製後、開口処理を行なっている¹⁷⁾。図6 aからメタン雰囲気中では、240K以下でXRDパターンに顕著な異常が現れることがわかる。この異常は、図6 bの挿入図に示したように、 $Q \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の指数10のピークに特に顕著である。また、ガス圧とガスの種類に強く依存し、一気圧以下の水素、ヘリウム、ネオンでは見られなかった。このようにガスの

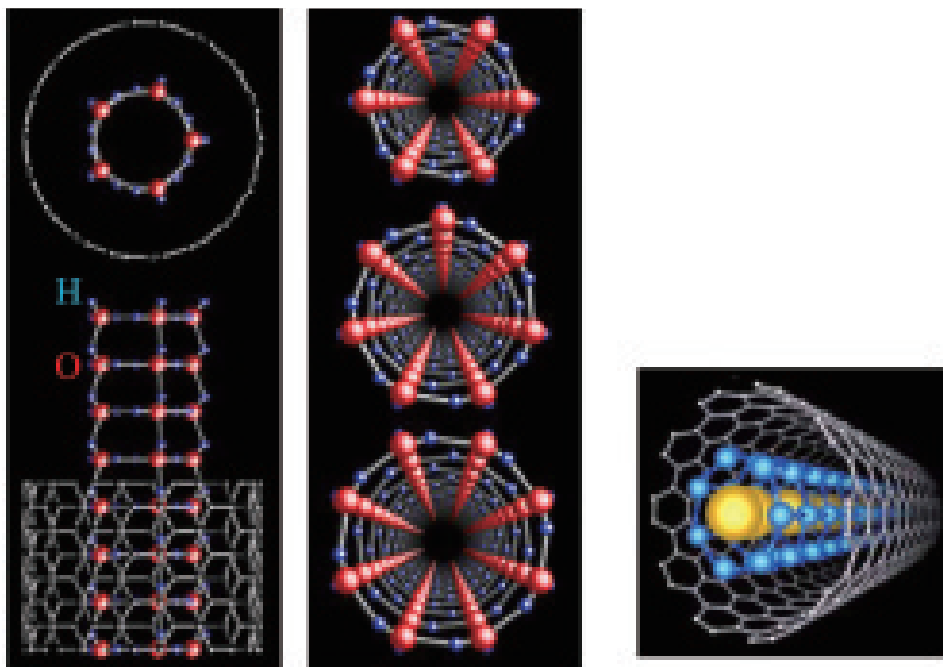


図5 アイスナノチューブ (Ice NT) およびナノチューブハイドレートの構造模式図

左：(9, 9) SWCNT内部の5員環ice NT。中央上より、6、7、8員環ice NT。右：ナノチューブハイドレート。右図の中心の大きな球はガス分子。水素原子は示していない。

種類に強く依存することから、見出された現象は単純な圧力効果では説明できないことがわかる。

得られたXRDパターンの詳細な解析 (図6 b) と対応したメタンの¹H-NMRから、メタン雰囲気中では240K以下でメタンがSWCNT内部へ進入して水分子を追い出すことがわかった。(X線回折強度は電子密度に依存し、メタンと水分子は同じ電子数、10個/分子、を持つがメタンの方が大きな体積を有していることに注意する。) すなわち、これらの実験から240K近傍においてメタンと水が交換する“交換転移”が起こることが強く示唆されたのである。

4. SWCNTに内包された水の計算機シミュレーション

これらの現象の原子レベルの構造とマイクロ過程を理解するために計算機シミュレーションを行なうことは極めて有効である。SWCNT内の水については、これまで多数の報告がある。まず、これらを以下に簡単に整理しよう。

前述したように甲賀らは、古典MD計算¹⁵⁾により高圧力下においてSWCNT内部にアイスナノチューブ (ice NT) が生成されうることをはじめて予想した。続いて塩見らは¹⁸⁾、圧力を加えることなく、実験的に確認された5~8員環ice NTの融点のSWCNT直径依存性をMD計算によりほぼ再現できることを示した。また、Baiら¹⁹⁾は、高圧力下において太目のSWCNT内部の水のMD計算を行い、多層ice NTやヘリカルアイスなど多彩な構造の出現を予想した。

これらの古典MD計算で使われている水の構造モデルを図7に示す。これらの計算において、甲賀らはTIP4Pモデルを、丸山らはSPC/Eモデルを用いた。水分子上の電荷分布の様子はこれらのモデルで若干異なるが、水分子間の相互作用としては、電荷間に働く

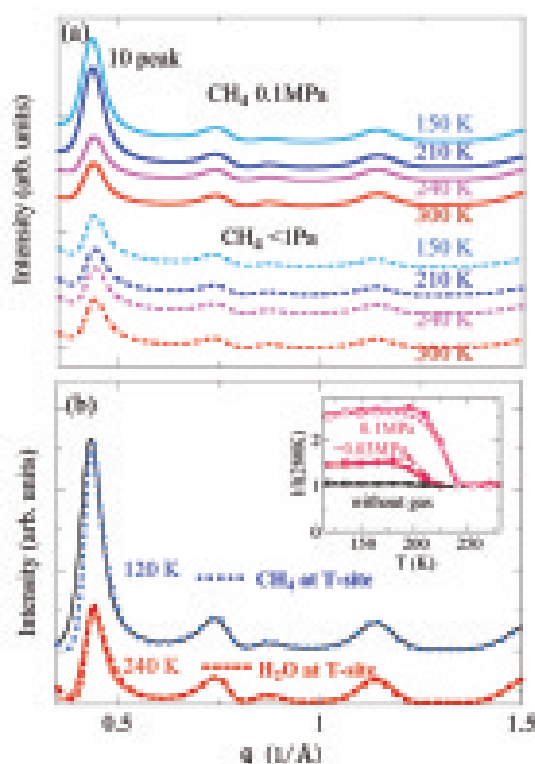


図6 水を吸着した平均直径13.5ÅのSWCNTのXRDパターン

(a) 実線：メタン1気圧 (0.1MPa) 中。点線：水のみの場合。(b) 120Kと240Kにおける1気圧のメタンガス中のXRDパターン。バックグラウンドを差引後。実線：測定。点線(上)：メタンがチューブの空洞内に吸着され、一部の水がチューブ外に追い出された場合の計算。点線(下)：水のみがチューブ内にある場合の計算。挿入図：メタンガス1気圧、0.3気圧、真空(水のみ)雰囲気における(10)ピーク強度の温度依存性。メタンガス中では低温で一部の水がバンドル外に追い出されるため、10ピーク強度が大きくなる。

クーロン相互作用と酸素原子間に働くレナード・ジョーンズ (LJ) 型の相互作用を仮定している。SWCNTと水の間にもLJ型の相互作用が働く。筆者らはTIP3Pモデルによる同種のMD計算を行い、実験結果をよく再現する結果を得た。

一例として、筆者らによるMD計算機実験によるice NT転移の様子を図8に示した。(9, 9) SWCNT (直径12.2Å) 内部のTIP

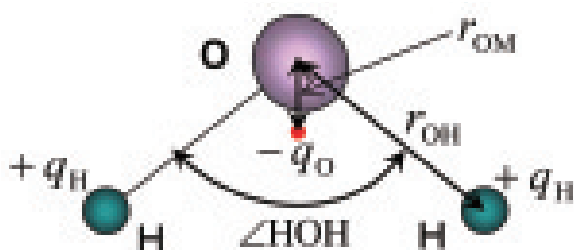


図7 水分子の電荷分布モデル

SPC/E : $r_{OM} = 0 \text{ \AA}$, $r_{OH} = 1.00 \text{ \AA}$,
 $\angle HOH = 109.47 \text{ deg}$, $q_O = 0.8476e$
 $q_H = 0.4238e$

TIP3P : $r_{OM} = 0 \text{ \AA}$, $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$,
 $\angle HOH = 104.52 \text{ deg}$, $q_O = 0.834e$,
 $q_H = 0.417e$

TIP4P : $r_{OM} = 0.15 \text{ \AA}$, $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$,
 $\angle HOH = 104.52 \text{ deg}$, $q_O = 1.04e$,
 $q_H = 0.52e$

ここで e は素電荷である。分子（原子）間の相互作用として、電荷間に働くクーロン相互作用のほかに、レナード・ジョーンズ (LJ) 型の相互作用が水分子の酸素原子間、水分子の酸素原子と他の原子の間に働いている。

3P水分子84個について計算した。まず、高温 ($>260\text{K}$) では水は液体的状態にあることがわかった。特に、水の分布をチューブ軸方向から見ると、SWCNTの内壁部分の他にSWCNT空洞の中央にも多数存在していることに注意しよう。温度を下げるとice NTを形

成し、水分子の分布が高温の“液体的一様分布”からチューブ状に変化することがわかる。この傾向は太いチューブでより顕著である。また、太いSWCNTでは7員環や8員環の水のチューブが形成され、その融点がSWCNT直径にしたがって減少することが確認され、X線回折実験の結果と一致した。ice NTの構造と融点は、SWCNTの直径に依存し、らせん度には殆んど依存しないように思われる。ついで水内包SWCNTのガス吸着特性についても、田中・甲賀は計算機シミュレーション¹⁶⁾を行っている。しかし、かれらはSWCNTの空洞内にガスと水を閉じ込めた閉鎖系で計算しているため、実験で示唆された交換転移を確認できなかった。

そこで筆者らは、実験と比較可能なガス雰囲気中の水を内包したSWCNT（すなわち、SWCNT内部の水と外部のガスが交換可能な開放系）のMD計算を行った¹¹⁾。図9に、(10, 10) SWCNTに100個の水分子を入れて、雰囲気ガスとしてメタンとネオンを満した系についての結果を示す。メタンとネオンについて同一条件のもと、100Kから200Kまで温度上昇の後、200Kにおいて0.3ns程度保持された。その結果、時間の経過によって、メタンでは、メタン分子が水を追い出し、0.3ns後には水とメタンが完全に入れ替わる

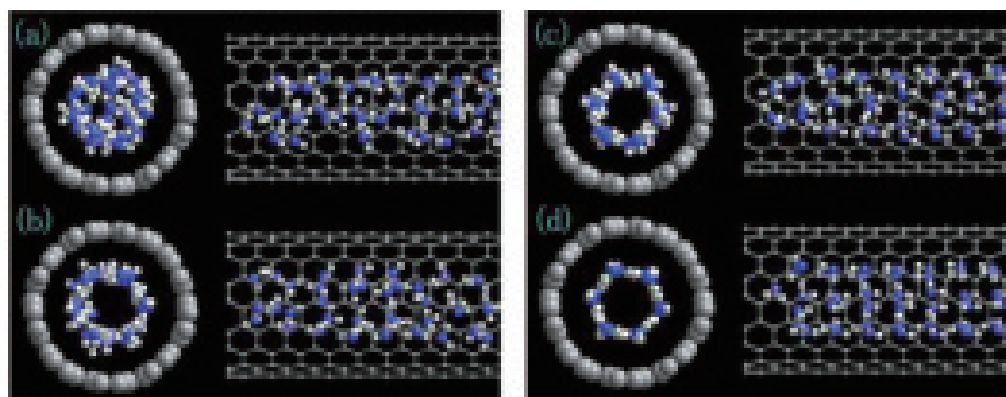


図8 (9, 9) SWCNT内部の水分子84個の分子動力学計算

水としてTIP3Pモデルを使用。300Kにおいて1 ns計算した後、200K/nsで100Kまで冷却した。

(a)~(d) : 300, 260, 200, 100K

ことが確認された (図9 a)。一方ネオンでは、水は安定にSWCNT内部に保持されていることがわかった (図9 b)。この結果は、実験で示唆された交換転移の存在を示し、その強いガス依存性を定性的に再現することに成功している。

交換転移がガスの種類に強く依存することは、雰囲気ガス分子とSWCNT壁との相互作用の強さによると考えられる。実際、SWCNT壁 (炭素) とメタンの相互作用ポテンシャルは、ネオンと比較して約2倍大きい。また実験で確認された交換転移温度は原子番号が大きなガスほど高く、この傾向に一致する。

見出された交換転移は、二つの容器をつなぐナノバルブへの応用が考えられる¹¹⁾。この

ような系として、メタン(a)とネオン(b)の場合について行った古典MD計算の結果を図10に示す。ここで気体分子はSWCNTの左室から右室へSWCNT内部を通過することによってのみ透過できる。最初、左室にはメタン(a)またはネオン(b)が満たされ、右室は真空になっている。MD計算によって時間変化を追跡すると、(a)ではメタン分子がSWCNT内部に進入して水を追い出し、ついには他方の容器に抜け出ることがわかる。一方、ネオン(b)ではSWCNT内部の水がネオンの進入をブロックして通さない。すなわち、水を内包したSWCNTは分子選択的な透過特性を示すことが確認された。分子の透過、あるいはナノバルブのオン・オフは、気体の圧力、SWCNTの温度により制御できる。さらに、

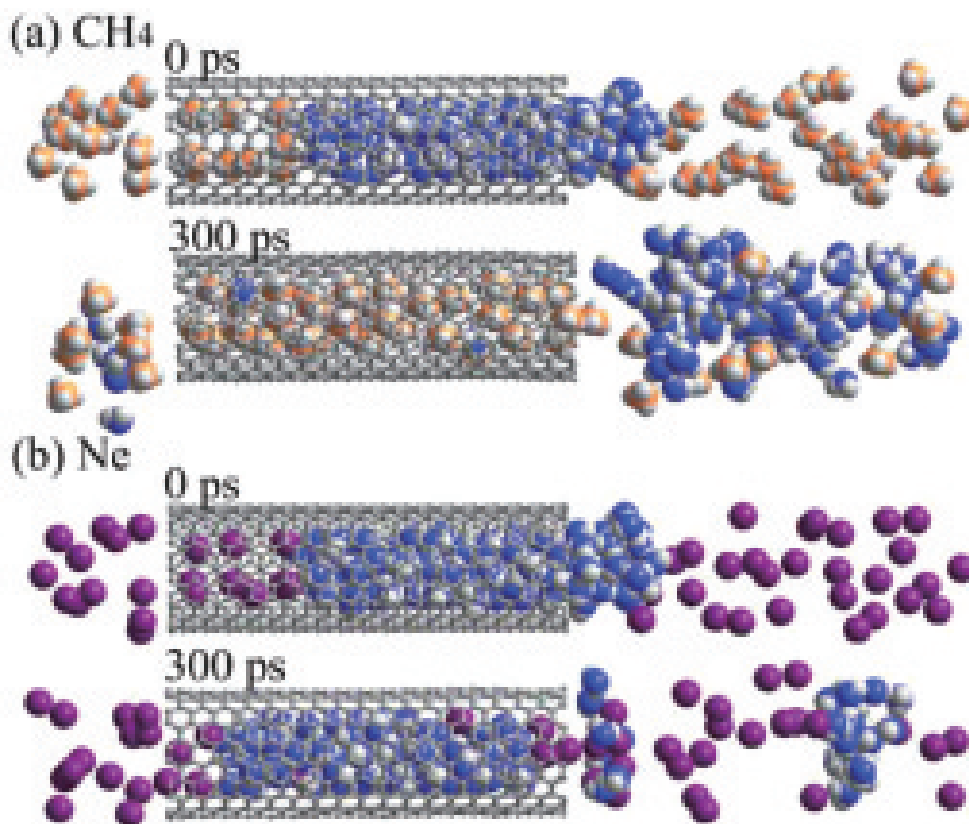


図9 交換転移の計算機シミュレーション

メタンガス(a)およびネオンガス(b)中に置かれた水を吸着した(10,10)SWCNTをMD計算によって調べた。メタンでは時間の経過(300ピコ秒)によって水とメタンが入れ替わる。一方、ネオンでは水は安定にSWCNT内部に留まっている。(a)と(b)で分子数、温度、圧力は同じである。図中、白は水素原子を表す。

化学的修飾などの方法でSWCNT壁とガス分子との相互作用を変えて、分子の通過を制御する方法が考えられよう。

5. おわりに

SWCNTのサブナノ空洞内に閉じ込められたフラーレン C_{60} 分子は、その1次元性を反映して、バルク結晶にない異常ともいえる大振幅の回転運動を低温まで継続できることが示唆された。また、SWCNT内の水ではアイスナノチューブと呼ばれる新しい氷を形成することが明らかになった。その融点は、空洞径が大きくなるほど下がることが示された。この融点の空洞径依存性は、バルクのキャピラリー内の水の融点の空洞径依存性と逆であり、バルク領域から原子スケール領域へのクロスオーバー現象の一例であると考えられ

る。また、ガス雰囲気下における水内包SWCNTは、雰囲気ガス分子と水が交換する交換転移を示すことがわかった。

これらの興味深い、ナノメートル領域に特徴的な現象の解明において、X線回折実験やNMR実験などの実在系の実験と並行して、対応する計算機シミュレーションを行うことは極めて有効であった。計算機シミュレーションは、しばしば現実のシステムにおいて実験が困難な場合に特にその利用価値が強調される場合がある。しかし、本研究に示したように、現実系の実験と並行して行う計算機シミュレーションもまた極めて有効である。特に、ナノ領域の物質では、多くの場合、マクロ系で利用可能であった実験手法が制限されたり、実験データの品質低下がおこる。このような場合、計算機シミュレーションは、

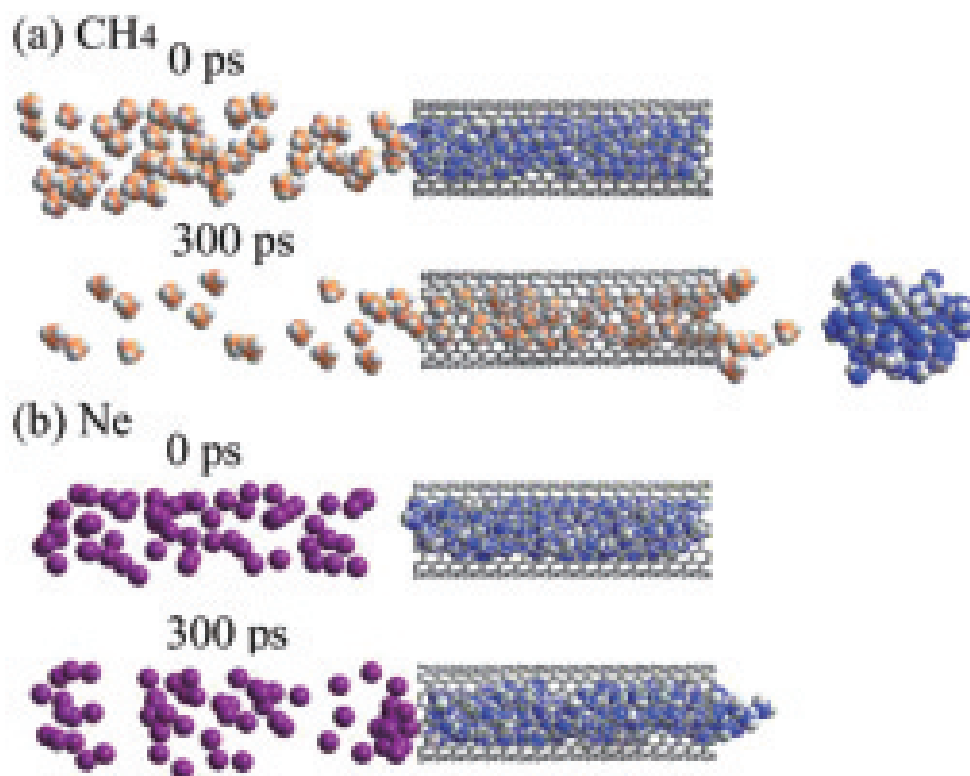


図10 分子選択的ナノバルブの計算機シミュレーション

水が入ったSWCNTを(a)メタン CH_4 および(b)ネオン Ne が通過する様子を計算機シミュレーションにより調べた。最初、SWCNTの左側の領域にガスが満たされ、右側は真空状態にある。時間の経過で、メタンは水分子を追い出し右側の領域に抜け出すことができるが、ネオンでは水分子によりブロックされ通過できない。ガスと水の温度、圧力、分子数は(a)と(b)で同じである。

これらを補完する強力な手法として極めて重要であると思われる。

参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 2) 齊藤理一郎、篠原久典編「カーボンナノチューブの基礎と応用」(培風館)。
- 3) 手島正吾、中村賢、中村壽、RIST News **43**, 12 (2007).
- 4) K. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421.
- 5) G. Hummer, J.C. Rasaiah, J.P. Noworyta, *Nature*, **414**, 188 (2001).
- 6) M.S.P. Sanson and P.C. Biggin, *Nature*, **414**, 156 (2001).
- 7) Y. Maniwa, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L668.
- 8) Y. Maniwa, *et al.*, *Mol.Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, 671 (2000).
- 9) Y. Maniwa, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2863 (2002).
- 10) Y. Maniwa, *et al.*, *Chem.Phys. Lett.*, **401**, 534 (2005).
- 11) Y. Maniwa, *et al.*, *Nature Materials*, **6**, 135 (2007).
- 12) K. Matsuda, *et al.*, *Phys. Rev., B* **74**, 073415 (2006).
- 13) K. Koga, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **113**, 5037 (2000).
- 14) T. Kurita, *et al.*, *Phys. Rev., B* **75**, 205424 (2007).
- 15) K. Koga, *et al.*, *Nature*, **412**, 802 (2001).
- 16) H. Tanaka and K. Koga, *J. Chem. Phys.*, **123**, 094706 (2005).
- 17) H. Kataura, *et al.*, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 18) J. Shiomi *et al.*, *J. Phys. Chem, C* **111**, 12188 (2007).
- 19) J. Bai, *et al.*, *PNAS*, **103**, 19664 (2006).