



# カーボンナノチューブ内部の 1 次元的ナノ空間に閉じ込められた水の誘電物性

松田 和之\*, 相澤 啓仁\*\*, 真庭 豊\*\*\*

## Dielectric Properties of Water Confined Inside Pseudo-one-dimensional Nanoscopic Space of Carbon Nanotubes

Kazuyuki MATSUDA\*, Hirohito AIZAWA\*\*, Yutaka MANIWA\*\*\*

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single Walled Carbon Nanotubes) は、マイクロメートルオーダーの長さを持ち、直径はナノメートルオーダーという大きな縦横比を有する理想的な 1 次元構造をしている<sup>(1)</sup>。SWNT の立体構造はグラフェンシートを丸めてつなぎ合わせた円筒構造である。図 1 にカーボンナノチューブの展開図とカイラルベクトル  $C_h$  を示す。カイラルベクトルは 2 次元六角格子の基本並進ベクトル  $a, b$  を用いて  $C_h = na + mb$  ( $n, m$  は整数) と表され、係数の組  $(n, m)$  をカイラル指数と呼ぶ。このようにグラフェンシートの巻き方により直径の異なる SWNT をつくることができ、その構造により電子状態が変化して半導体型 SWNT や金属型 SWNT となる。通常、SWNT は数十から数百本が束になってバンドルと呼ばれる結晶を組んでいるため、このバンドルの隙間や SWNT 内部にさまざまな分子や原子を吸蔵することができる。このようなナノサイズの空間に吸蔵された物質はバルクでは見られない秩序構造や相転移挙動などを示すことが多数報告されている。

ナノ空間中で特異な振る舞いをする物質の 1 つに水がある。水は wet-dry 転移で知られているように、1 気圧では疎水性の~1500 nm の狭い空間には浸入できない。しかし、ナノ空間である SWNT 中には SWNT 壁との相互

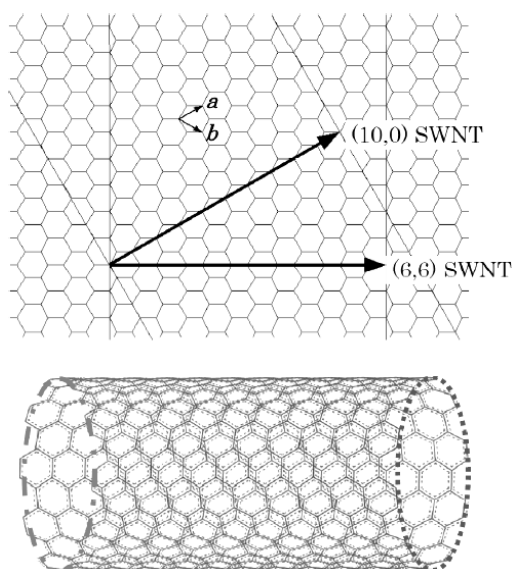


図 1. 単層カーボンナノチューブ (SWNT) の展開図 (上図). 矢印で示した 2 本のカイラルベクトルが円周となるようにグラフェンシートを円筒状に丸めると、それぞれカイラル指数 (10,0) と (6,6) の SWNT となる。カイラル指数 (10,10) の単層カーボンナノチューブ ((10,10) SWNT) の構造 (下図)。

作用によって多量の水を吸蔵することができる。実際に SWNT は疎水性であるにも関わらず多量の水をチューブ内部に吸蔵することが粉末 X 線回折 (XRD) 実験によって明らかにされている<sup>(2),(3)</sup>。室温で SWNT を水にさらすことで容易に水を吸蔵させることが可能であるが、

\*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

\*\*特別助教 物理学教室

Research associate, Institute of Physics

\*\*\*教授 首都大学東京

Professor, Tokyo Metropolitan University

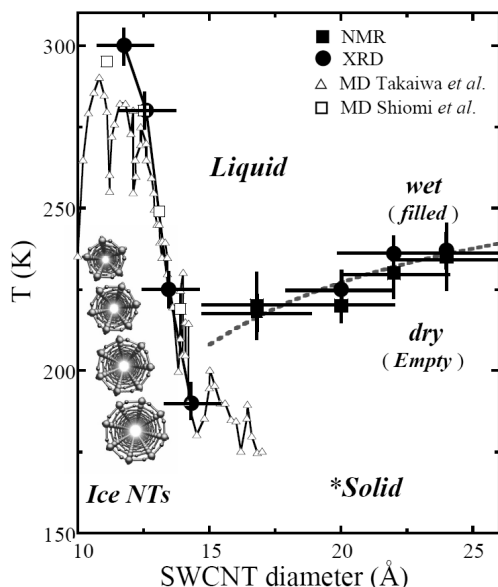


図 2. SWNT 内部の水のグローバル相図。■と●はそれぞれ NMR と XRD 実験により決定された相転移温度<sup>(2)(5)</sup>。また、点線はバルク水の液体-固体相転移温度からの外挿を示している。□と△は、それぞれ塩見らと高岩らによる計算機シミュレーションから得られた相転移温度<sup>(7)(8)</sup>。挿入図は、それぞれ 5, 6, 7, 8 員環 ice-NTs を軸方向から見た構造モデル。

室温より高温 (~330 K) では、液体気体相転移を起こし、内包されていた水がチューブの外へ放出される。

また、低温では内包水は液体固体相転移を起こし、アイスナノチューブ (Ice-NT) と呼ばれる秩序構造をとることが XRD 実験や古典分子動力学 (MD) 計算によって明らかにされている<sup>(2)(6)</sup>。図 2 にこれまでの研究で得られている SWNT 内包水のグローバル相図を示す<sup>(5)</sup>。Ice-NT は水素結合により 5 個から 8 個の水分子がリング状に配列し、そのリングを重ねたチューブ状の構造をしている。この  $n$  個の水リングからなる Ice-NT を  $n$  員環 Ice-NT と呼ぶ。例として図 3(a) に SWNT 内に形成した 5 員環 Ice-NT の構造を示す。一般に水の融点は狭い空間ほど下がることが知られているが、図 2 に示すように Ice-NT の融点 ( $T_m$ ) は SWNT 直径が細いほど高くなる。図 3(c) に MD 計算にて得られた 5 員環 Ice-NT の構造を示す。この 5 員環 Ice-NT 構造は 5 本の水チェーンから構成されているとも見ることができる。図 3(c) に示す 5 員環 Ice-NT を上から見た図では、水素原子 (図の小さい白球) を上に向けたチェーン 3 本と酸素原子を上に向けたチェーン 2 本があることがわかる。

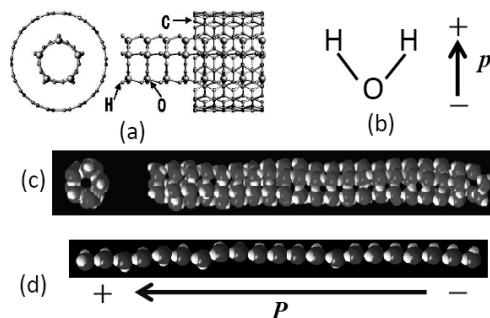


図 3. (a) 単層カーボンナノチューブ中に形成した 5 員環アイスナノチューブの構造モデル。

(b) 水分子の永久電気双極子モーメント  $p$ 。

(c) 分子動力学シミュレーションにより得られた 5 員環アイスナノチューブの構造。大きな球は酸素原子、小さな白球は水素原子を表わしている。

(d) アイスナノチューブを構成する水チェーンの構造とその電気双極子モーメント  $P$ 。

よく知られているように水分子は大きな永久電気双極子モーメント ( $p \sim 6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ) を有する極性分子である。しかし、水はバルクの液体状態では自発分極は生じず、結晶性固体状態であっても 1 方向に水分子の方向が揃うことはなく自発分極は発生しない。一方、Ice-NT では図 3(d) に示す水チェーンを構成する水分子の配向によって自発分極を持つことが示唆される。すでに述べたように、図 3(c) では水素を上に向けたチェーンが 3 本、酸素を上に向けたチェーンが 2 本ある。すなわち、5 員環 Ice-NT は全体として水チェーン 1 本分の自発分極を持つフェリ強誘電体であると考えることができる。

一方、偶数員環である 6 員環 Ice-NT は水素原子を向けたチェーンと酸素を向けたチェーンが同数で安定構造となり、Ice-NT 全体としては電気双極子モーメントを持たない。しかし、個々のチェーンは分極を持つことから 6 員環 Ice-NT は反強誘電体であると予想される。

近年の電子機器の小型高性能化により、強誘電体不揮発メモリや積層コンデンサーなどのデバイス材料としての誘電体も微細化が進んでおり、このような微細化にともなう誘電特性の変化が重要な研究課題となっている。特に、従来の研究では誘電体材料のサイズが小さくなりすぎると、強誘電体相が消失することが報告されており、この微小限界サイズを明らかにすることは重要である。本稿では、MD シミュレーションによる SWNT 内包水の誘電特性予測と、Ice-NT の誘電特性測定に必要となる高純度の半導体型・金属型 SWNT の物性測定の結果について紹介する。

## 2. 古典分子動力学計算法

本稿では、まず古典分子動力学 (MD) 計算により調べた SWNT 内の水の誘電特性について紹介する。古典 MD 法では対象となる多数の原子や分子について運動方程式を数值的に解き、各時刻におけるその位置と運動量を決定する。各粒子に対しポテンシャル関数と初期状態 (初期配置、初速度) を与えれば、この入力情報をもとに運動方程式を数値積分することにより系の運動の時間発展を求めることができる。

すなわち  $i$  番目の粒子の運動方程式が

$$F_i = m_i \left( \frac{d^2 r_i}{dt^2} \right)$$

で与えられるとすると、シミュレーションの開始時間を  $t_0$  として、以下の一連の手続きを繰り返すことにより系の運動の時間発展を求めている。

- (1) 時刻  $t=t_0$  における原子配置の下で各原子、分子に働く力  $F_i$  を計算する。
- (2) 求められた力に従い、各々の原子・分子について数値積分により運動方程式を解く。
- (3) 時刻  $t=t_0+dt$  における各原子の座標を求める。
- (4)  $t_0+dt \rightarrow t_0$  と置き換えて (1) に戻る。

さらに、得られた結果を解析することにより、動径分布関数や拡散係数などの物理量を得ることができる。古典 MD 法は物質の静的・動的性質を評価・予測することを可能とする有力なシミュレーション技法の一つである。本研究では古典分子動力学シミュレーションソフトウェア、(株) 富士通 Materials Explorer, Scigress を使用した。SWNT 内の最近接の C 原子—C 原子間の結合長は 1.42 Å とし、原子座標を固定して計算した。また、水分子には TIP3P モデルを用いた。TIP3P モデルでは、

- ・ O 原子-H 原子間

結合長  $r_{OH}=0.9572$  Å

結合角  $\angle HOH = 104.52^\circ$

- ・ O 原子の電荷:  $-0.834e$  [C]

- ・ H 原子の電荷:  $+0.417e$  [C]

である。ここで  $e$  は電気素量  $1.602 \times 10^{-19}$  [C] である。

粒子に加わる力  $F_i$  はポテンシャル関数で与えられる。TIP3P モデルの水分子間相互作用ポテンシャルは、O 原子間に働く 12-6 Lennard Jones 型の相互作用ポテンシャルと、O 原子と H 原子に置かれた電荷間に働くクーロン相互作用ポテンシャル  $V_{Coulomb}$  の和で与えられる：

$$V_{WW} = 4\epsilon_{ww} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ww}}{r_{ww}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ww}}{r_{ww}} \right)^6 \right\} + V_{Coulomb}$$

ここで、 $r_{ww}$  は O 原子間の距離、 $\epsilon_{ww}$ 、 $\sigma_{ww}$  は Lennard Jones パラメータである。

SWNT は空間に固定したため、分子内振動や並進・回転の自由度はない。水分子と SWNT の C 原子との間の相互作用は 12-6 Lennard Jones 型ポテンシャル関数を用いて

$$V_{CW} = 4\epsilon_{cw} \left\{ \left( \frac{\sigma_{cw}}{r_{cw}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{cw}}{r_{cw}} \right)^6 \right\}$$

とした。ここで、 $r_{cw}$  は SWNT 内の C 原子と水分子の O 原子との距離である。パラメータは以下に示す Lorentz-Berthelot 則を用いて算出した。

$$\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

C 原子の Lennard Jones パラメータは、

$$\epsilon_{CC}=28 \text{ K}, \quad \sigma_{CC}=3.4 \text{ Å},$$

TIP3P モデルの Lennard Jones パラメータは、

$$\epsilon_{ww}=76.6 \text{ K}, \quad \sigma_{ww}=3.15061 \text{ Å}$$

である。よって、Lorentz-Berthelot 則により C 原子 (SWNT) —O 原子 (TIP3P) 間相互作用の Lennard Jones パラメータは、

$$\epsilon_{C,W}=46.3 \text{ K}, \quad \sigma_{C,W}=3.27531 \text{ Å}$$

と求まった。

粒子数  $N$  と基本セルの体積  $V$  は一定とし、温度  $T$  を制御する  $NVT$  アンサンブルを用いた。温度制御は速度スケールリング法で行った。速度スケールリング法では各原子のもつ運動エネルギーの総和が系の設定温度  $T_{ex}$  と原子系の全自由度  $g$  から得られる熱エネルギーに等しくなるように各原子の速度を一様にスケールする。スケール前の

原子の速度を  $v_i$ 、スケール後の原子の速度を  $\tilde{v}_i$  としたとき、スケールリングの式は

$$\tilde{v}_i = \alpha v_i$$

$$\alpha = \sqrt{\left( \frac{1}{2} g k_B T_{ex} \right) / \left( \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right)}$$

で与えられる。

スケールリング操作はシミュレーションステップ 1 ステップごとに行った。また、時間積分には Gear 法 (予測子修正子法) を用いた。

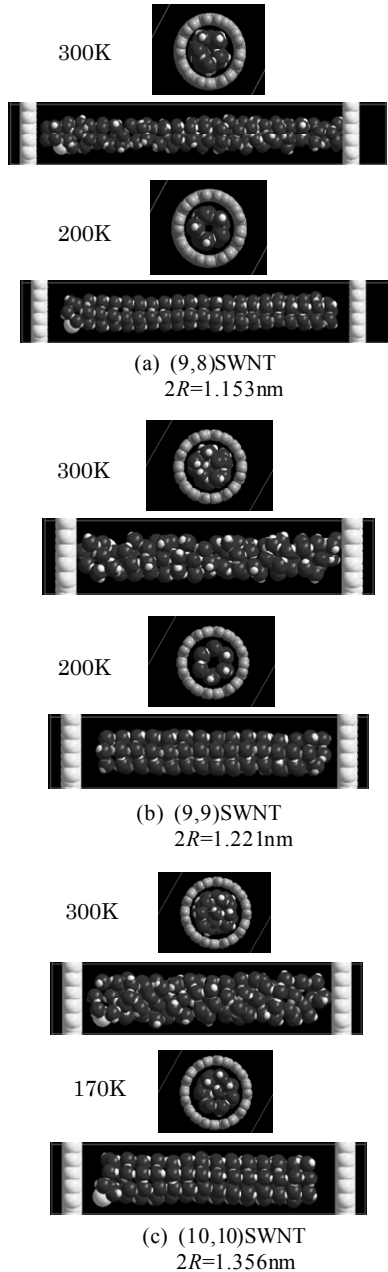


図 4. 分子動力学シミュレーションで得られた(9,8), (9,9), (10,10) SWNTs 内包水の構造。上にはチューブ軸方向から見た図, 下には横から見た図(SWNT は表示していない)を示している。高温 300 K では水は液体状態であるが, 低温でアイスナノチューブを形成しているのが見てとれる。

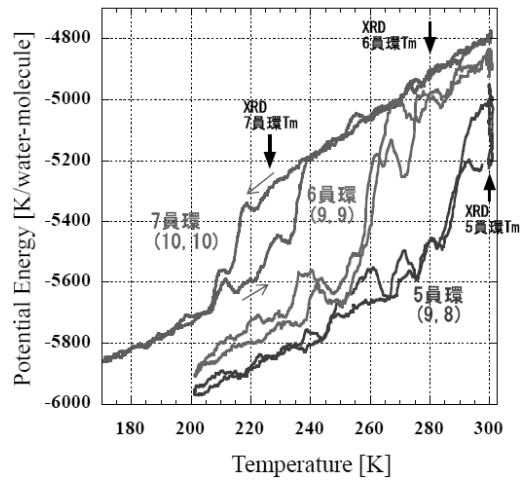


図 5. 5, 6, 7 員環アイスナノチューブ (Ice-NT) の生成溶解を示すポテンシャルエネルギーの温度依存性。低温で Ice-NT が生成するとポテンシャルエネルギーが急落する。ポテンシャルエネルギーの急落温度は X 線回折実験の結果から決定されたそれぞれの Ice-NT の融点  $T_m$  とよく一致している。

### 3. ゼロ電場におけるアイスナノチューブの物性評価

ここではゼロ電場での SWNT 内に内包された水の MD シミュレーションの結果を紹介する。

#### 3.1 ゼロ電場における水の構造

孤立した SWNT を考え, 水を SWNT 内部に配置し, 3 種類のカイラリティが異なる SWNT についてシミュレーションを行なった。SWNT の指数, 直径  $2R$ , 内包した水分子数は以下の通りである。

- (9,8)SWNT:  $2R=1.153$  nm, 104 個
- (9,9)SWNT:  $2R=1.221$  nm, 83 個
- (10,10)SWNT:  $2R=1.356$  nm, 98 個

SWNT の両端には相互作用の小さい原子を仮定し壁として固定し, この壁により高温や非熱平衡において SWNT 内から水が無制限に飛び去ってしまうことを防いだ。また, SWNT 中に同様の仮想原子 1 個を配置し, 水クラスタ全体が並進運動や回転運動を行なうことを防いでいる。SWNT と壁は固定し水は剛体とした。クーロンおよび Lennard Jones ポテンシャルのカットオフ距離を 20 Å とし, 周期的境界条件は使用せず, また Ewald 法は用いていない。(9,8), (9,9), (10,10) SWNTs それぞれの系の計算条件を表 1 に示す。

表 1. MD 計算の条件

カイラル指数	直径 [nm]	長さ [nm]	H <sub>2</sub> O [個]	温度変化の速度[K/ns]
(9,8)	1.153	6.2	104	67
(9,9)	1.221	4.3	83	67
(10,10)	1.356	4.3	98	22

まず 300 K で 1 ns 保持した後、温度を表 1 に示した速度で冷却した。最低温に到達後、同じ速度で昇温過程を追跡した。積分さざみ幅は 1.0 fs とし、5 ps ごとに座標と速度を出力した。

300 K と各最低温度 (200 K または 170 K) での構造を図 4 に示す。図の 300 K の状態は十分時間 (~1 ns) が経過した後の状態であり、熱平衡状態に達している。300 K と最低温度の構造を比較すると、300 K では水は乱れた状態であるのに対し、低温では規則的に配列し Ice-NT を形成していることがわかる。すなわち 300 K では液体的状態であり、低温では水が結晶化している。この液体固体相転移は系全体のポテンシャルエネルギー (PE) の温度変化から明確に見ることができる。図 5 に温度と水分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギーの関係を示した。3 種類の SWNT について、ポテンシャルエネルギーはある温度以下で急落し、液体から固体への相転移挙動に対応していると考えられる。急落を示す温度は XRD 実験によって決定された液体固体相転移温度に近い。

次に酸素と水素の座標から水 1 分子あたりのチューブ軸方向の電気双極子モーメント ( $P$ ) を求めた (図 6)。ポテンシャルエネルギーが急落を示すオンセット温度を Ice-NT の融点 ( $T_m$ ) と考えると、 $T_m$  以上では  $P$  がばらばらに振動しているのに対し、 $T_m$  以下では  $P$  が一定の値をとっており、水分子が配向していることがわかる。また偶数員環は  $P=0$  で安定しているのに対し、奇数員環は最低温で分極した状態にあり  $P$  は有限の一定値をとっている。

ポテンシャルエネルギーと電気双極子モーメントは (9,8), (9,9) SWNTs では 75 ps ごとの平均をとり、(10,10) SWNT では 200 ps ごとの平均をとった。XRD 実験の結果と MD 計算の結果の比較を表 2 に示す。

表 2. MD 計算と XRD 実験により得られた  $T_m$  の比較

XRD 平均直径 [nm]	MD 直径 [nm]	環構造	XRD $T_m$ [K]	MD $T_m$ [K]
1.17	1.153	5 員環	300	290
1.26	1.221	6 員環	280	260
1.35	1.356	7 員環	225	220

XRD 実験では Ice-NT 由来の 1 次元のブラッグピークが出現する温度、MD 計算ではポテンシャルエネルギーが落ち始める温度を  $T_m$  とした。以上のように、本 MD シミュレーションは XRD 実験で見出されている液体状態から Ice-NT への相転移を再現することに成功していることが確認できる。

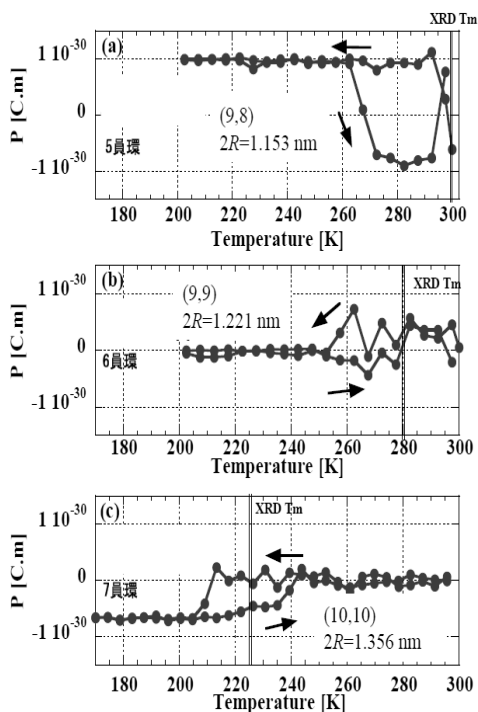


図 6. (9,8), (9,9), (10,10) SWNTs 内の水 1 分子あたりの電気双極子モーメント  $P$  の温度依存性。  $P$  はチューブ軸方向成分として求めている。奇数員環の 5, 7 員環アイスナノチューブ (Ice-NT) が形成される (9,8), (10,10) SWNTs では低温で  $P$  は有限値となるが、偶数員環の 6 員環 Ice-NT が形成される (9,9) SWNT ではゼロとなる。

### 3.2 アイスナノチューブの安定性：ゆらぎ

SWNT 内部は 1 次元的ナノ空間である。このような 1 次元系では顕著なゆらぎを示すことが期待される。そこで 5 員環 Ice-NT についてその構造の時間的な安定性 (ゆらぎ) を調べた。(9,8) SWNT について、ポテンシャルエネルギーが急落し始める温度 ( $T_m$ ) 以下の低温 100, 175, 200, 225, 250, 270, 290 K および、 $T_m$  以上の高温 310 K について一定時間保持して水の構造の時間変化を

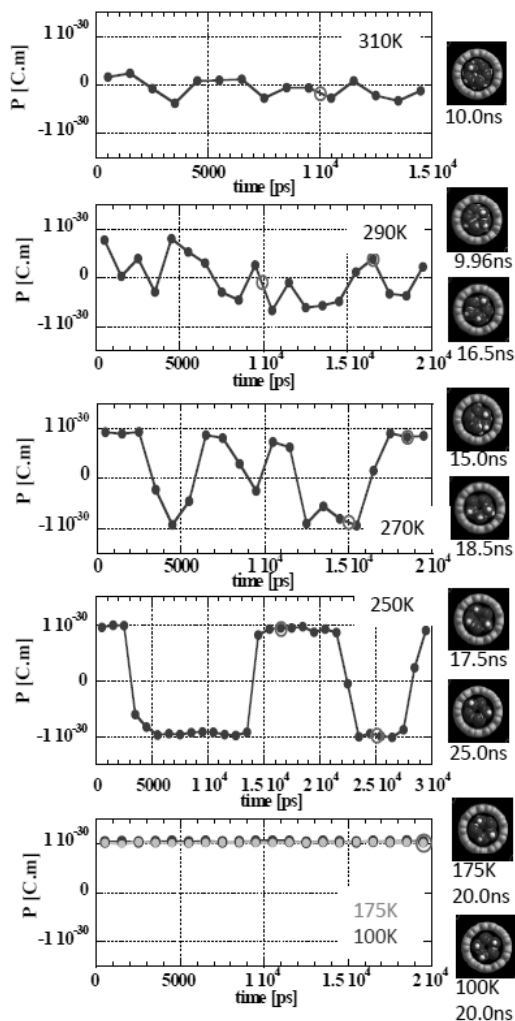


図 7. 一定温度条件下での(9,8) SWNT 内の水 1 分子あたりの電気双極子モーメント  $P$  の時間変化.  $P$  はチューブ軸方向成分として求めている. 右図は各時間における, チューブ軸方向から見た SWNT 中央部分の水の構造. 高温 310 K では内包水は液体状態にあるため,  $P$  はゼロに近い値で揺らいている.

低温 175 K 以下では, 5 員環アイスナノチューブを構成する水チェーンの反転運動が凍結しているために  $P$  が有限の一定値となる.

追跡した. 各温度における分子の初期配置は 3-1 に示したシミュレーションにより得られた構造を仮定している (図 4). 計算結果を図 7 に示す. 縦軸  $P$  は水分子 1 個あたりの電気双極子モーメントの値であり, 1.0 ns ごとの平均の値である.

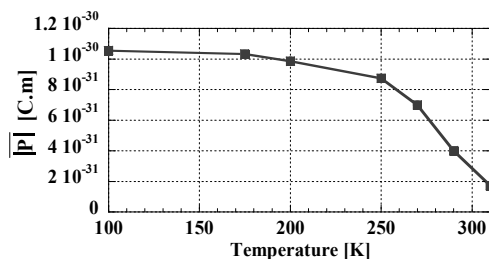


図 8. 水 1 分子あたりの電気双極子モーメントの絶対値  $|P|$  の温度依存性. 5 員環アイスナノチューブ生成に伴い  $|P|$  は増大し, 低温 175 K 以下で飽和する.

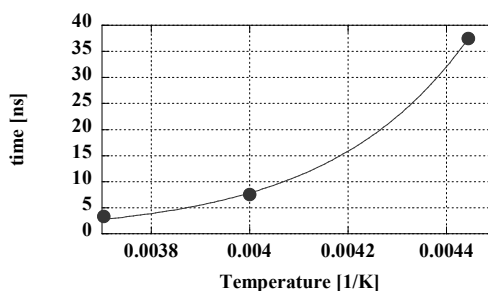


図 9. 5 員環アイスナノチューブを構成する水チェーンの反転時間の温度依存性.

$T_m$  以上の高温 310 K では  $P=0$  でゆらいていることから, 水分子は配向しておらず, 水が液体状態であることと矛盾しない.  $T_m$  (~290 K) 以下では  $P$  のゆらぎが大きくなり水分子が配向し始めていることを示唆している. 温度が低くなるにつれ, このゆらぎの振幅は大きくなっている. このとき SWNT 内包水の構造は部分的に Ice-NT を形成しているが時間的に安定していない. また Ice-NT を構成する水チェーンにも欠損やドメインが多く見られる. 250 K 以下では  $P$  はある一定の値になるが, この温度領域では SWNT 内包水は安定した 5 員環 Ice-NT を形成しており水チェーンに欠損はほとんど見られない.

ここで  $P$  が正の一定値では  $z$  軸プラス方向に 3 本の水チェーンの水素原子が向いた状態であり, 負の一定値では 3 本がマイナス方向を向いた状態である. すなわち, 250 K 以下の正負の反転は, Ice-NT を構成している水チェーン 1 本単位の反転である. 図 7 から明らかのように, 水チェーンが反転した直後であっても電気双極子モーメントの値は乱れていない. よって水チェーンは反転する際に Ice-NT を壊すことはない. また降温に伴い水チェーンの反転の時間は長くなり, 175 K 以下では 20 ns まで反転は起こっていない.



図8に電気双極子モーメントの絶対値  $|P|$  の温度依存性を示す。  $|P|$  は  $T_m$  以下で増加し始め、250 K 付近から傾きが緩やかになり飽和する。

$T_m$  以下 (特に 250 K 以下) の  $|P|$  の時間変化は、Ice-NT を形成する水チェーンの反転によることがわかった。図7から 温度 270, 250, 225 K の水チェーンが反転する平均的な時間  $\tau$  は以下のように見積もられる。

- 270 K:  $\tau = 20/6 = 3.3$  ns
- 250 K:  $\tau = 30/4 = 7.5$  ns
- 225 K:  $\tau = 75/2 = 37.5$  ns

温度  $T$  [K] と水チェーンの反転が起こる時間  $\tau$  [ns] との関係を図9に示す。この温度依存性に対し単純な熱活性化型を仮定すると、以下のように表わされる。

$$\tau \approx 5.88 \times 10^{-6} \times \exp\left(\frac{3525.6}{T}\right)$$

#### 4. 電場中でのアイスナノチューブの物性評価

すでに述べたように、アイスナノチューブはそれを構成する水チェーンが電気双極子モーメントを有するため、奇数員環アイスナノチューブでは自発分極が生じることが明らかとなった。ここではアイスナノチューブに電場を印加した場合の分極過程についての MD 計算結果を紹介する。

##### 4.1 アイスナノチューブの初期分極過程

(9,8), (9,9), (10,10) SWNTs 内の 5, 6, 7 員環 Ice-NTs の電場依存性を MD シミュレーションにより調べた。温度 100 K で一定にした状態で、電場をチューブ軸方向に印加し、ゼロからステップ状に印加電場を増加させた。自発分極の方向に対して正負の両方の向きについて計算している。このとき、印加電場を変化させた後、各電場で 500 ps 保持した。初期構造は 3-1 で得られた最低温の 5, 6, 7 員環 Ice-NTs 構造とした。システムサイズは表1に示してある。

5 員環と 7 員環 Ice-NTs での結果をそれぞれ図 10, 11 に示す。電気双極子モーメント  $P$  は各電場中で 500 ps 保持し、そのうちの 400 ps から 500 ps の時間平均をとった。図の下側にはチューブ軸方向から見た Ice-NT の構造も示している。図の Ice-NT 構造にある小さな白球は水素原子を表わしており、印加電場が大きくなるに従い Ice-NT 構造を保持したまま水チェーンが反転していることが見てとれる。

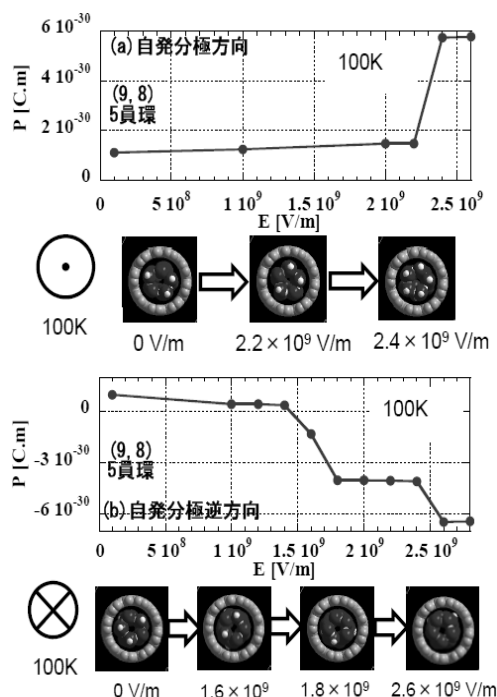


図10. 低温(100 K)での5員環アイスナノチューブの初期分極過程。下にはチューブ軸方向から見た、SWNT 中に生成したアイスナノチューブ構造と印加磁場の向きを示している。内包水分子の水素原子は小さな白球で表わしており、印加電場が大きくなるにつれ、水チェーンが反転する様子が見てとれる。

この水チェーンの反転と同時に電気双極子モーメント  $P$  がステップ状に変化している。すなわち水分子の永久双極子モーメントが電場方向に力を受け、水チェーン 1 本が反転している。偶数の 6 員環 Ice-NT についても奇数の 5, 7 員環 Ice-NTs と同様に  $P$  がステップ状に変化する結果を得ている。

##### 4.2 5員環アイスナノチューブの分極履歴

5 員環 Ice-NT についてチューブ軸方向に電場を印加し、詳細な分極過程を調べた。初期構造は 4-1 と同様に 5 員環 Ice-NT 構造とし、各電場で 500 ps 保持し、温度 100, 175, 200, 225, 250 K について計算した。印加電場  $E=0$  V/m から  $z$  軸方向に電場を強くしていき、5 本すべての水チェーンが揃ったところで、 $z$  軸の逆方向に電場を強くしていくという操作を繰り返し、分極ヒステリシスループを観察した。また 320 K については液体状態の初期構造を用いて行なった。

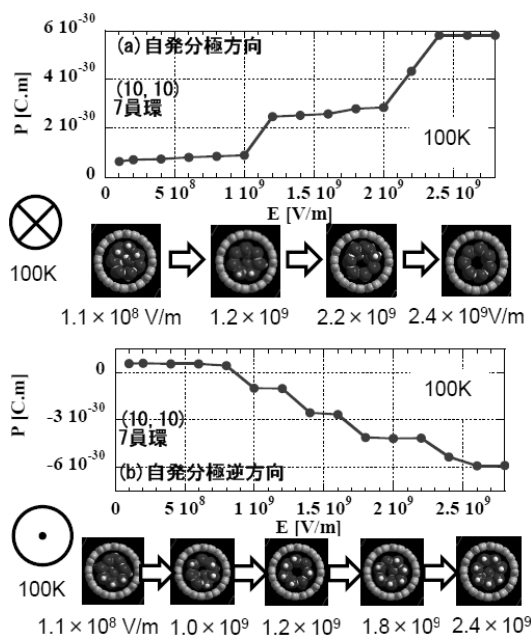


図 11. 低温(100 K)での7員環アイスナノチューブの初期分極過程. 下にはチューブ軸方向から見た, SWNT 中に生成したアイスナノチューブ構造と印加磁場の向きを示している. 内包水分子の小さな白球は水素原子を表わしている.

図 12 に得られた分極ヒステリシスループを示す. ここでの双極子モーメント  $P$  は水 1 分子あたりの値で, 各電場中で 500 ps 保持を行なったうちの 400 ps から 500 ps の平均をとっている. 225 K 以下の分極過程はステップ状の変化を示しており, 低温ほどそのステップがはっきりと見える. また 175 K 以下では残留分極が大きく, 175 K では 4.6 本, 100 K では 5 本の水チェーンが揃った状態を保持している. これは Ice-NT が低温で強誘電体となることを示している.

一方, 液体状態の 320 K では常誘電性の振る舞いを示し, ヒステリシスは見られない. 図 13 に 225 K 以下における分極ヒステリシスループを示す. 低温では全体として強誘電性のヒステリシスを持つことがわかる.

この強誘電性ヒステリシスに対応する印加電場方向 (z 軸正方向) を向いている水チェーン数の電場依存性を図 14 に示す. これら図 13, 14 から明らかなように, Ice-NT の分極ヒステリシスループに特有なステップ状の変化は Ice-NT の分極が水チェーン 1 本単位の分極で起こっていることに起因している.

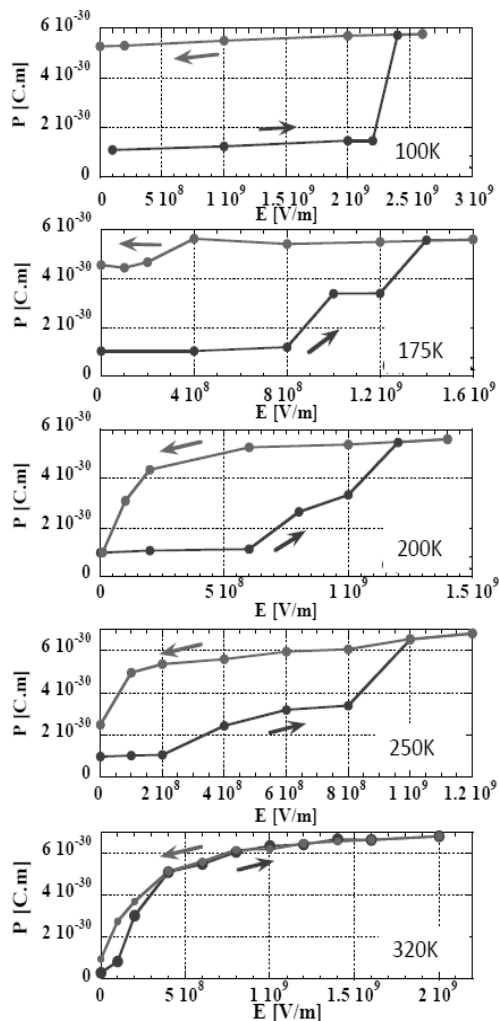


図 12. 一定の温度で保持したときの (9,8) SWNT 内包水(5員環アイスナノチューブ)の分極過程.

### 4.3 5員環 Ice-NT の電場中の冷却

有限電場中での内包水の液体から Ice-NT への相転移挙動を明らかにするため, 電場中での (9,8) SWNT の内包水の冷却過程を MD 計算により調べた. 電場  $E$  は SWNT 軸方向へ印加した. 350 K で 1.5 ns 保持し, その後, 降温速度 12.5 K/ns で 200 K まで冷却した. 使用した系は 3.1 のシミュレーションで用いた (9,8) SWNT である.

350 K で 1.5 ns 保持した後の構造と 200 K の構造を図 15 に示す. ゼロ電場と同様に, 電場においても 5 員環 Ice-NT への転移が見られる. 水 1 分子あたりの電気双極子モーメント  $P$  の温度依存性を図 16 に示す.



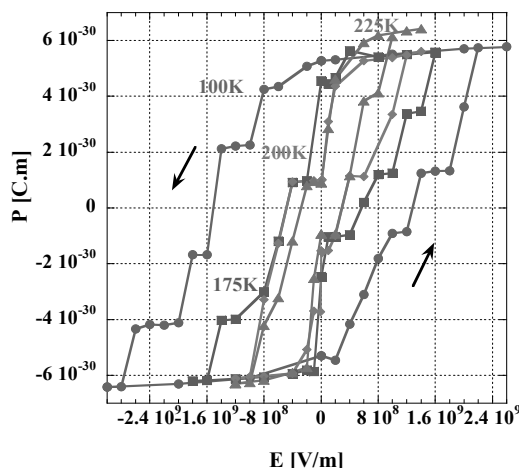


図 13. 一定温度(●: 100 K, ■: 175 K, ◆: 200 K, ▲: 225 K)での 5 員環アイスナノチューブの分極ヒステリシスループ.

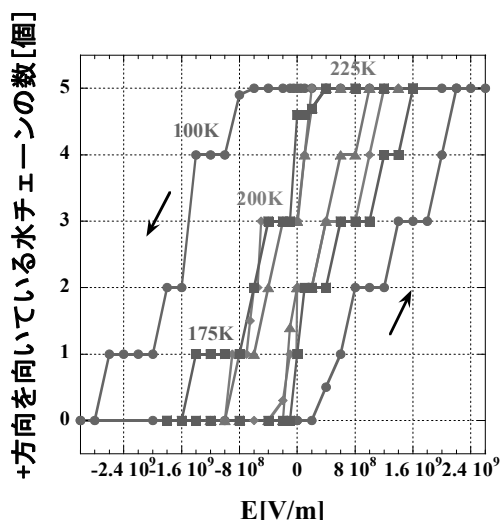
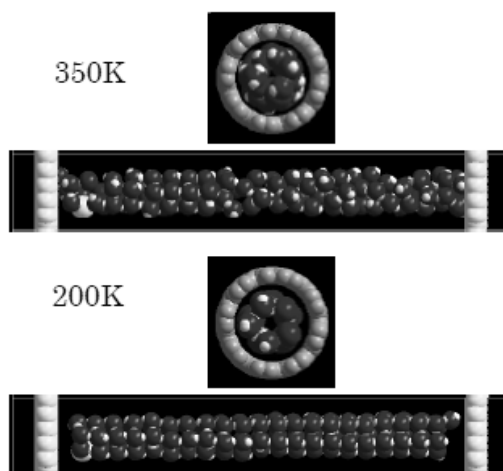
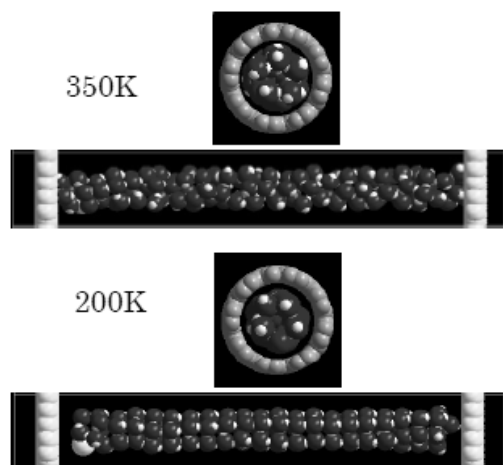


図 14. 5 員環アイスナノチューブ中の電場方向を向いた水チェーンの本数(●: 100 K, ■: 175 K, ◆: 200 K, ▲: 225 K).

なお、この値は 400 ps ごとの平均値として求めている。各グラフの左の数字は最低温の 200 K で電場印加方向 (+ 軸正方向) を向いている水チェーンの本数である。この温度依存性から 300 ~ 280 K あたりから水チェーンの向きが揃うことがわかり、この温度はゼロ電場での 5 員環 Ice-NT 転移温度  $T_m$  にほぼ一致している。すなわち、転移温度  $T_m$  は印加電場によらず一定である。



(a)  $E=5.0 \times 10^7$  V/m



(b)  $E=2.0 \times 10^8$  V/m

図 15. 電場中での(9,8) SWNT 内包水の構造。上にはチューブ軸方向から見た図、下には横から見た図(SWNT は表示していない)を示している。電場を印加した場合でも、低温で 5 員環アイスナノチューブが生成しているのが見てとれる。

一方、図 5 と図 17 のポテンシャルエネルギー  $PE$  の温度依存性を比較すると、印加電場が大きくなるに従い転移温度  $T_m$  直下に見られる  $PE$  の急激な減少は見えにくくなっているのがわかる。この相転移挙動の冷却過程による変化を調べるために、同じ系を用いて 300 K で 1 ns 保持した後に降温速度 50 K/ns で 200 K まで冷却する計算も行ったが同様の結果が得られた。

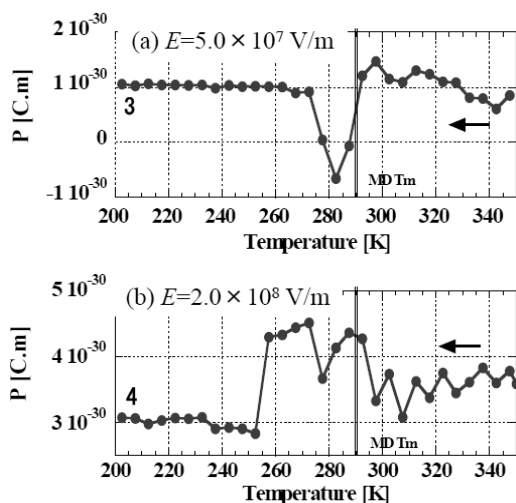


図 16. 電場中での(9,8) SWNT 内の水 1 分子あたりの電気双極子モーメント  $P$  の温度依存性。低温で 5 員環アイスナノチューブが形成されるため、 $P$  は一定値となる。

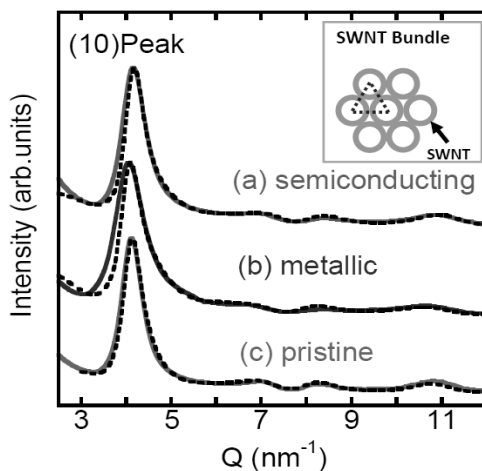


図 18. (a) 半導体型、(b) 金属型、(c) 未分離 SWNT バンドル試料の粉末 X 線回折パターン。挿入図はチューブ軸方向から見た SWNT バンドル構造の三角格子<sup>9)</sup>。

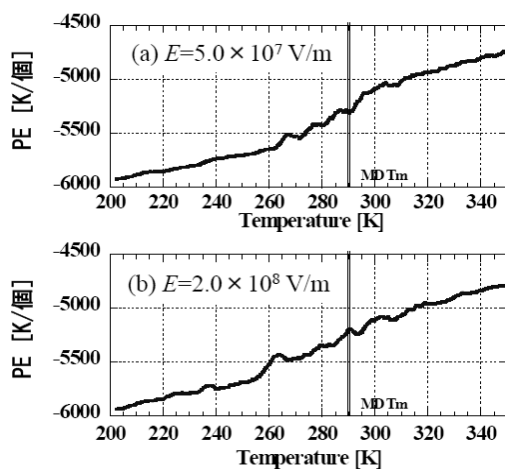


図 17. 電場中での 5 員環アイスナノチューブの生成を示すポテンシャルエネルギーの温度依存性。

## 5. 半導体型・金属型カーボンナノチューブの物性

すでに述べたようなアイスナノチューブの強誘電特性を測定するには、高純度な半導体 SWNT 試料が必要である。しかし、一般に SWNT は半導体型と金属型が混在したバンドル試料として作製され、また金属触媒やアモルファス炭素等の不純物を含んでいる。そこで密度勾配遠心分離法により未精製 SWNT 試料から半導体型と金属型に分離した SWNT 試料を作製し、その物性評価を行った。

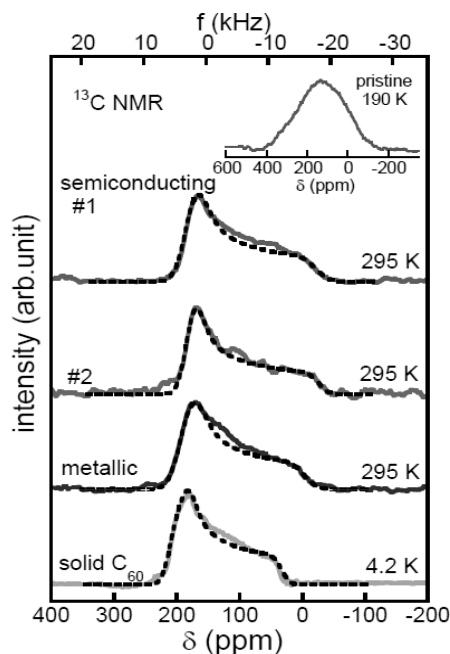


図 19. 半導体型、金属型、カーボンナノチューブの固体  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトル<sup>9)</sup>。半導体試料は精製条件が異なる 2 種類(#1と#2)のスペクトルを示している。参考のためにフラーレン  $\text{C}_{60}$  結晶のスペクトルも表示している。挿入図は未分離試料のスペクトル<sup>10)</sup>。

図18に未分離、半導体型、金属型SWNTバンドル試料の粉末XRDパターンを示す。3つの試料すべてについて波数 $Q \sim 4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にはバンドル構造の三角格子に由来するピークが確認できる。これらのXRDパターンからSWNT平均直径は1.44 nmと決定される。また光吸収スペクトル測定結果から分離試料の純度は $>95\%$ と見積もられる。これらの試料を用いて、金属型SWNT試料と半導体型SWNT試料の固体 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル観測に世界で初めて成功した(図19)。図から明らかのように、未分離試料に比較し、金属型・半導体型の試料の共鳴線幅は十分小さく、また $\text{C}_{60}$  フラーレン結晶と同様に $sp^2$ カーボン特有の非対称スペクトルとなっている。これは分離精製により、試料中の金属触媒がほぼすべて取り除かれていることを示している。これら観測された半導体型SWNTの $^{13}\text{C}$  NMRシフトは、 $sp^2$ 混成軌道による化学シフトと外部磁場誘起超電流による化学シフト、金属型SWNTではこれら2つの化学シフトに伝導電子スピンによるKnightシフトを加えることにより説明できることを明らかにした<sup>(9)</sup>。

## 6. まとめ

水分子を内包したSWNTのMDシミュレーションを行い、奇数員環アイスナノチューブはフェリ強誘電体、偶数員環アイスナノチューブは反強誘電体となり、これらアイスナノチューブの分極の向きは外部電場により制御可能であることが明らかになった。これらの結果は、アイスナノチューブは原理的に極微小の多値誘電体メモリ材料として利用可能であることを示している。一般にSWNTは金属型と半導体型が混在したバンドルとして作製されるが、これらの誘電特性を観測するには高純度の半導体型SWNT試料が必要となる。そこで、密度勾配遠心分離法により半導体型と金属型の高純度SWNT試料( $>95\%$ )を作製し物性評価を行った。特にNMR

測定では、半導体型・金属型分離SWNT試料の個体 $^{13}\text{C}$  NMR信号を世界で初めて観測し、微視的な電子状態を明らかにした。今後、この高純度半導体型SWNT試料を用いることにより、MDシミュレーションにより示されたアイスナノチューブの強・反強誘電特性を検出することが期待される。

本研究は、三上史記、客野遥、柳和弘准教授(首都大学東京)、片浦弘道博士(産業技術総合研究所)をはじめとする多くの方々との共同研究である。共同研究者の方々に深く感謝いたします。

## 参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
- (3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Uda, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe: *Chem. Phys. Lett.*, **401** (2005) 534-538.
- (4) K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 073415.
- (5) H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 083802.
- (6) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka and X. C. Zeng: *Nature*, **412** (2001) 802.
- (7) J. Shiomi, T. Kimura, and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12188.
- (8) D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105** (2008) 39.
- (9) K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, and Y. Maniwa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 015001.
- (10) K. Matsuda, Y. Maniwa, and H. Kataura: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421.