

# 炭素ナノ材料に内包された水の分子ダイナミクス

客野 遥\* 佐々木 志剛\*

## Molecular Dynamics of Water Confined in Carbon Nanomaterials

Haruka KYAKUNO\* Munetaka SASAKI\*

### 1. 緒言

制限ナノ空間内の水は、通常サイズの水とは異なる性質を示す[1]. たとえばナノ細孔における水の非常に高い輸送度[2]や、プロトン伝導度[3]などがその一例である. このようなナノ空間内の水の性質を理解することは、高性能なナノ流体デバイスの開発や生体膜のチャネル機構の解明など、基礎科学からナノテクノロジーに至るまで幅広い分野において必要とされている.

ナノサイズの空洞を有する物質は数多く存在し、その空洞次元、空洞サイズ、空洞壁の性質（親水/疎水性）などはさまざまである. たとえば図 1 に示すように、単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes; SWCNTs）は炭素原子のみから成るナノ構造物質であり、疎水性の 1 次元空洞を有する[4]. 一方、Mobil composition of matter 41 (MCM-41) はシリカ材料から合成され、親水性の 1 次元空洞を有する[5]. 本研究では、このようなナノ空洞の性質が、内包水の性質（構造やダイナミクスなど）にどのように影響するかに着目した. 炭素ナノ材料である SWCNT とゼオライト鋳型炭素（zeolite templated carbon; ZTC）[6]について内包水の性質を調べ、その結果を親水性空洞に内包された水と比較した. X 線回折（XRD）実験、核磁気共鳴（NMR）測定、示差走査熱量（DSC）測定などの実験を行い、得られた実験結果は古典分子動力学（MD）計算を用いて解析した. 本研究において、MD 計算は非常に重要な役割を果たした. 実験に即した条件で計算を行うことにより、内包水の構造やダイナミクスに関して分子レベルのマイクロな描像を得ることができた. そこで本稿では、MD 計算から得られた成果を中心に報告する.

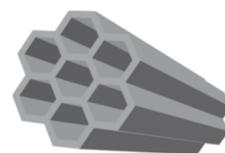
### 2. カーボンナノチューブに内包された水

さまざまなナノ空洞物質の内、本研究では SWCNT と ZTC に着目して研究を行った. 本稿では紙面の都合により、SWCNT に関して得られた成果を中心に述べる. これに先立ち、本節では SWCNT に内包された水の性質について、これまでの研究によって明らかになっていることを簡単に紹介する.

### 1 次元



カーボンナノチューブ



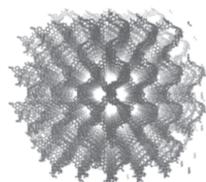
MCM-41

### 2 次元

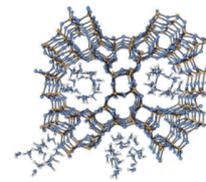


グラフェン層間

### 3 次元



ゼオライト鋳型炭素



ゼオライト

図 1 さまざまなナノ空洞物質の模式図. どの物質も、その内部空洞に水を内包することができる. これらの物質は、空洞次元、空洞サイズ、空洞壁の性質（親水/疎水性）などの特徴が異なる. このような空洞の特徴は、内包水の性質に大いに影響すると考えられる. ゼオライトの模式図は、文献(7)から引用した.

SWCNT は、グラフェンのリボンを筒状に丸めてつなげた中空円筒空間（直径 1 nm から 4 nm 程度）を有する 1 次元性のナノ炭素物質である[4]. 疎水性である炭素原子から構成されるにも関わらず、SWCNT はその空洞内に高密度の水を内包することができる. 比較的直径の小さい SWCNT ( $1.1 \text{ nm} < D < 1.5 \text{ nm}$ ) においては、これまでにさまざまな計算機シミュレーションや実験が盛んに行われ、内包水は低温で液体-固体様転移を起し、筒状の氷（ice-NT）を形成することが明らかになった[8-11]. 一方、より直径の大きい SWCNT ( $1.6 \text{ nm} < D$ ) については実験、シミュレーションともに報告が少な

\*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

く、最重要課題の一つとして残されていた。計算機シミュレーションでは、 $D > \sim 1.5$  nm の SWCNT に内包された水の低温構造として、多層筒状氷や螺旋構造の多層筒状氷が予測されている[12,13]。しかし実験による検証は未だ十分に行われていない。また大部分の計算機シミュレーションでは、SWCNT の長さ方向に周期境界条件を課した「無限に長い SWCNT」を扱っていた。そこで本研究では、比較的直径の大きい SWCNT ( $D > \sim 1.5$  nm) について、種々の実験と有限長 SWCNT を用いた古典 MD 計算を行い、内包水の構造とダイナミクスを調べた。

### 3. 一般的な古典 MD 計算の概要

物質の構造や物性を評価・予測するための手法として、モンテカルロ (MC) 法、分子動力学 (MD) 法などの計算機シミュレーションが広く用いられている。MC 法や MD 法は多数の原子や分子からなる集合を主なシミュレーション対象としている。MC 法では、原子や分子の集団の配置を、その出現確率がボルツマン分布に従うようにコンピュータの中に発生させ、配置のアンサンブル平均として集団系の性質を解析する。したがって、この手法では静的性質を得ることはできるが動的性質を議論することはできない。一方 MD 法では、原子・分子を古典力学の運動方程式にしたがって運動する質点あるいは剛体とみなし、その運動を時々刻々と追っていく。よって、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが可能である。本研究では、古典 MD 法を用いた。図 2 に、古典 MD シミュレーションの計算フローを示す。以下ではこのフローチャートに基づき、古典 MD 法の計算プロセスの概要を述べる (詳細は、文献(14), (15) などの専門書を参照)。

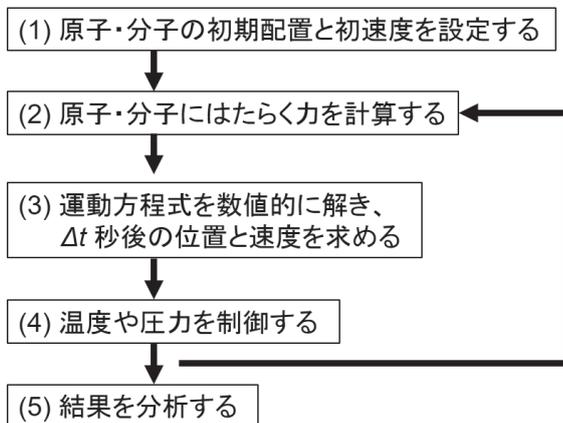


図 2 MD シミュレーションの計算フローチャート。

まずユニットセルのサイズを決め、そのセル内に分子 (または原子) を配置する。単にセル内に分子を並べた場合、それは表面を持ったクラスターとなる。表面はバルクと異なった性質をもつため、表面に注目しない場合には周期境界条件を用いる必要がある。周期境界条件とは、ユニットセルとまったく同じセル (イメージセル) が周囲に続いていると仮定して計算する手法である。周期境界条件を用いると、系は疑似的にサイズ無限と考えることができる。これにより、表面のないバルクでの性質を調べることができる。

次に、分子間にはたらく相互作用を仮定する。一般に、分子間相

互作用にはファンデルワールス相互作用と静電相互作用を考慮することが多い。すなわち、

$$V_U^{\text{inter}} = V_U^{\text{vdW}} + V_U^{\text{est}} \quad (1)$$

$V_U^{\text{vdW}}$  は斥力相互作用や分散相互作用などからなるファンデルワールス相互作用であり、次式のようなレナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルがよく用いられる。

$$V_U^{\text{vdW}} = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

ここで、 $r_{ij}$  は原子  $i$  と  $j$  との間の距離であり、 $\epsilon_{ij}$  と  $\sigma_{ij}$  の組を、分子  $I$  中の原子  $i$  と分子  $J$  中の原子  $j$  との間の LJ パラメータとよぶ。

この関数の概形を図 3 に示す。一方、 $V_U^{\text{est}}$  は静電相互作用であり、電荷間のクーロン相互作用として以下のように表現することができる。

$$V_U^{\text{est}} = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

ここで、 $q_i$  は原子  $i$  の有効点電荷、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率を表す。

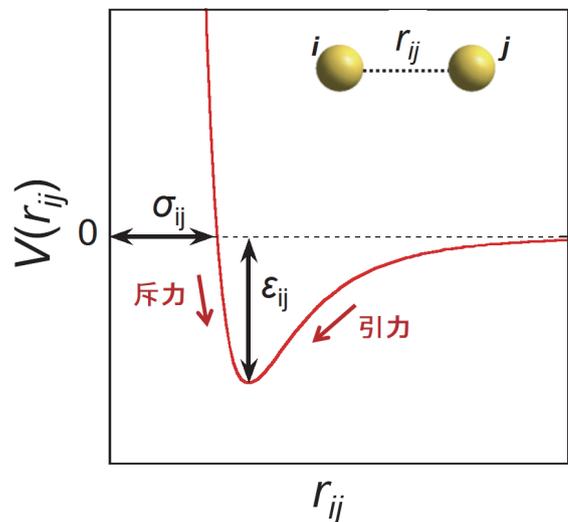


図 3 2 原子間におけるレナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャル関数の概形。 $\epsilon_{ij}$  はポテンシャルエネルギーの深さ、 $\sigma_{ij}$  はポテンシャルエネルギーがゼロとなるときの 2 原子間距離に対応する。

以上のような準備を終えたら、いよいよ MD 計算を行う。MD 計算では運動方程式を解く (すなわち、2 階微分方程式を解く) ので、初期条件として初期配置と初期速度の両方が必要である。これらは任意のもので構わない。互いに力を及ぼし合って運動している  $N$  個の粒子からなる物質系の運動方程式は、

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (4)$$

と表せる。ここで  $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{F}_i(t)$  はそれぞれ、粒子  $i$  の質量、位置ベクトル、粒子  $i$  が他の粒子から受ける力である。この式を時間について積分すれば、任意の時刻での各粒子の速度や位置を予測することができる。ただし  $\mathbf{F}_i(t)$  が  $\mathbf{r}_i$  の複雑な関数の場合には、解析解を求めることは困難なので、MD 法では数値解法を用いる。微分方程式の数値解を求める方法には、これまでさまざまなものが提案されている。その内、MD 計算でよく用いられている方法には、差分近似法、予測子-修正子法、時間発展演算子法などがある。ここでは、並進運動に関して最も広く用いられているベルレの差分近似法について説明する。

まず、現在の時刻  $t$  から  $\Delta t$  だけ未来と過去での粒子  $i$  の位置  $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$  を、時刻  $t=t$  のまわりでテイラー展開する。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad (5)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad (6)$$

式(5)と式(6)を足し合わせ、式(4)を代入して整理すると、以下のようになる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (7)$$

これは、粒子  $i$  の現在の位置と力、そして  $\Delta t$  秒前の位置を用いて  $\Delta t$  秒後の位置を求めるものである。ここで、力は粒子間ポテンシャル関数の位置微分として、以下のように表される。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (8)$$

つまり、力は  $t=t$  での分子集団の位置から直接計算することができる。式(7)の計算を未来に向けて繰り返し実行すれば、系の時間発展を求めることができる。このとき粒子の速度は、式(5)から式(6)を差し引いて、

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (9)$$

と求まる。なお実際には数値計算の桁落ちを防ぐために、式(7)と式(9)を少し変形した速度ベルレ法と呼ばれる形式が用いられることが多い。なお、式(8)の力の計算は相互作用対の数だけ行うため、粒子数  $N$  が大きいとそれだけ計算コストがかかることになる(各粒子にはたらく相互作用が二体間相互作用ならば、相互作用対の数は  $N$  の二乗に正比例する)。そこで、ある距離  $r_c$  以上離れている粒子同士の間相互作用を無視することにより、考慮すべき相互作用対の数を制限する。この  $r_c$  をカットオフ距離と呼ぶ。

以上の計算において、粒子数  $N$  とセル体積  $V$  が固定されているならば、系の全エネルギー  $E$  は保存される。すなわち、扱う粒子集団はミクロカノニカル ( $NVE$ ) アンサンブルを構成することになる。

ミクロカノニカルアンサンブルでは、系の温度や圧力は計算の結果として与えられる。しかし、通常の実験のほとんどは温度や圧力一定の条件の下で行われており、計算結果と実験結果を比較するためには、温度と圧力を実験と同じにすると有用である。

MD 計算において、温度と圧力の制御にはいくつかの方法がある。例えば、温度制御には能勢の方法、圧力制御にはアンダーソンの方法などがあり、これらの方法をより高度に展開したバリネロ・ラーマン法やフーバー法、能勢・ポアンカレ法などもある。ここでは、最もシンプルな温度制御法として速度スケール法を紹介する。系に含まれる粒子は互いに相互作用を及ぼし合いながら運動しており、運動エネルギーは常に変化している。一方、系全体が熱力学的に平衡状態にあり、ある一定温度になると仮定すると運動エネルギーの総和は一定になる。そこで速度スケール法では、各粒子のもつ運動エネルギーの総和が、系の設定温度  $T_a$  と粒子系の全自由度  $g$  から得られる熱エネルギーに等しくなるように各粒子の速度を一様にスケールする。すなわち、スケール前の速度  $\mathbf{v}_i$ 、スケール後の速度  $\mathbf{v}'_i$  として、以下のような操作を行う。

$$\mathbf{v}'_i = \sqrt{\left(\frac{1}{2} g k_B T_a\right) / \left(\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2\right)} \mathbf{v}_i \quad (10)$$

これにより、系の温度を一定に制御することができる。

## 4. 水内包 SWCNT の MD 計算

### 4.1. 計算条件

本研究では周期境界条件は用いず、有限長の孤立 SWCNT1 本に内包された水分子の MD 計算を行った。図 4 (a) に示すように、SWCNT の両端には、水分子との相互作用の小さい人工の壁を配置した。これは高温や非熱平衡状態において、SWCNT の外部へと水分子が飛び去ってしまうことを防ぐためである。また、SWCNT 内部に座標を固定された水分子を数個配置し、水クラスター全体が並進運動や回転運動をすることを防いだ。SWCNT を構成する炭素 (C) 原子は空間に固定し (すなわち、SWCNT の分子内振動、並進運動、回転運動の自由度はないものとし)、C-C 原子間の結合長は 0.142 nm とした。水分子には、剛体の SPC/E モデル[16]を用いた。SPC/E モデルは単純な点電荷モデルであり、酸素 (O) 原子と水素 (H) 原子にそれぞれ、 $q_o = -0.82e[C]$  と  $q_H = +0.41e[C]$  の部分電荷が置かれておりと仮定する。ここで、 $e$  は電気素量である。SPC/E モデルの模式図を、図 4 (b) に示す。

SPC/E モデルの水分子間の相互作用は、O 原子間にはたらく LJ ポテンシャルと、O, H 原子の位置にそれぞれ置かれた部分電荷間にはたらくクーロンポテンシャルとの和で表される。SPC/E モデルの LJ パラメータは、 $\epsilon_{oo}/k_B = 78.5 \text{ K}$ 、 $\sigma_{oo} = 0.317 \text{ nm}$  である。

SPC/E モデルと SWCNT との間における分子間相互作用は、O 原子と C 原子との間の LJ ポテンシャルとし、LJ パラメータは

$\varepsilon_{oc}/k_B = 46.9\text{K}$ ,  $\sigma_{oc} = 0.329\text{nm}$ とした. ここで  $\varepsilon_{oc}$  と  $\sigma_{oc}$  は,

$\varepsilon_{cc}/k_B = 28.0\text{K}$ ,  $\sigma_{cc} = 0.340\text{nm}$ として, ローレンツ・ベルテロー

則 (Lorenz-Berthelot rule) を用いて求めた. ローレンツ・ベルテロー則は, 異種原子間の LJ ポテンシャルを決定するために用いられる混合則であり, 以下のように表される.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (11)$$

LJ ポテンシャルとクーロンポテンシャルのカットオフ距離は, ともに  $2.0\text{nm}$  とした.

数値積分法には予測子-修正子法の一つである Gear 法を用いた. Gear 法におけるテイラー展開の次数は 5 次までとし, 数値積分の時間刻み幅  $\Delta t = 1.0\text{fs}$  として計算を行った. 系の粒子数と体積は一定とし, 温度は速度スケージング法によって制御した.

直径の異なる 7 種類の SWCNT について図 4 (a) のようなシステムをそれぞれ作成し, 内包水分子の MD 計算を行った. 各システムの詳細を表 1 に示す. まず温度を  $360\text{K}$  一定としてシミュレーション時間  $2\text{ns}$  程度の MD 計算を行い, 系を熱平衡状態にした. その後, 降温速度  $25\text{-}50\text{K/ns}$  で徐々に  $100\text{K}$  まで冷却した. また, この徐冷 MD 計算の結果から  $10\text{K}$  ごとに系のスナップショット構造を抽出し, 各温度で熱平衡状態になるまで MD 計算を行った. シミュレーション時間は,  $3\text{-}10\text{ns}$  程度である. ただし低温 (おおよそ  $200\text{K}$  以下) においては, このシミュレーション時間で系を十分な熱平衡状態にすることはできなかった. これは水分子の運動の相関時間が低温では長いためである.

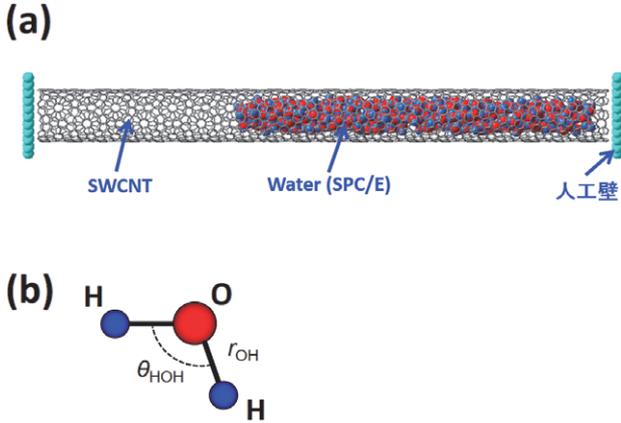


図 4 SWCNT に内包された水の MD 計算条件. (a) 水内包 SWCNT システムの模式図. SWCNT の両端を人工の壁で塞ぎ, 人工壁と SWCNT は空間に固定した. 周期境界条件は適用していない. (b) SPC/E モデルの模式図. 赤球は酸素 (O) 原子, 青球は水素 (H) 原子を表す. HOH 角度  $\theta_{\text{HOH}} = 109.47^\circ$ , OH 間距離  $r_{\text{OH}} = 0.10\text{nm}$  である.

表 1 7 種類の水内包 SWCNT システムの構成. ここで, カイラル指数  $(n, m)$  は SWCNT の構造を指定する整数組である. SWCNT の直径と長さは, 炭素原子を質点とみなしたときの値を示した.

カイラル指数	直径 (nm)	長さ (nm)	内包水分子数
(9, 8)	1.15	25.1	190
(13, 6)	1.32	7.17	100
(15, 5)	1.41	15.5	155
(18, 6)	1.69	9.22	239
(22, 13)	2.40	13.1	395
(22, 22)	2.98	13.3	890
(30, 30)	4.07	13.3	1660

#### 4. 2. 計算結果の解析法

得られた MD 計算結果を用いて, 系のポテンシャルエネルギーの温度変化や水分子の配位数の温度変化などを求め, 内包水の相転移挙動のようすを調べた. また, 内包水のダイナミクスを解析するために, 水分子の回転運動の時間相関関数 (回転相関関数) を計算した. 回転相関関数とは, 分子が集団の中でどのような回転運動を行っているかを表す関数である. さまざまな定義があるが, 本研究では以下に示す相関関数を用いた.

$$C_1(t) = \langle P_\ell [\cos \theta(t)] P_\ell [\cos \theta(0)] \rangle \quad (12)$$

ここで  $P_\ell [\cos \theta(t)]$  はルジャンドルの多項式であり,  $C_1(t)$  は誘電分光,  $C_2(t)$  はラマン散乱や NMR 測定と関係づけることができる量である. 本研究では, NMR 測定の結果と比較するために  $C_2(t)$  を求めた. 注目している分子軸方向の単位ベクトルを  $\mathbf{u}_i(t)$  とすると,

$$C_2(t) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \{ \mathbf{u}_i(t) \cdot \mathbf{u}_i(0) \}^2 - 1 \rangle \quad (13)$$

となる. ここで,  $\theta(t)$  は  $\mathbf{u}_i(t)$  と  $\mathbf{u}_i(0)$  との間の角度である. 一般に, 液体に対する  $C_2(t)$  は  $t=0$  において 1 から出発し, 分子の回転運動が速ければ急速に, 遅ければゆっくりと 0 へ収束していく.

回転相関関数  $C_\ell(t)$  の時間減衰が非指数関数的な場合, その時間変化は以下に示す Kohlrausch 式によりしばしば表現される.

$$C_\ell(t) \propto \exp \left[ -(t/\tau_\ell)^{\beta_\ell} \right], \quad \beta_\ell \leq 1 \quad (14)$$

ここで定義される  $\tau_\ell$  は, 回転相関時間と呼ばれる. 式(13)より, 分子の回転運動が速いほど, 回転相関時間は短くなるのが分かる. なお本研究において, SWCNT 内包水の回転相関関数は,

$\beta_i = 0.5 - 1.0$  でよく再現された。

#### 4. 3. 結果と考察

##### 4. 3. 1. SWCNT 内包水の構造

図5に、温度360Kと100Kにおける内包水の構造の一例を示す。360Kでは、SWCNT直径 $D$ に依らず内包水は乱れた液体様の構造である。一方100Kでは、その構造は $D$ によって著しく異なることが分かる。すなわち低温において、 $D = 1.15, 1.32, 1.41$  nmでは、水分子が規則的に配列したice-NT構造(中空ice-NTまたは充填ice-NT構造)が形成されるのに対し、 $D = 2.40$  nmでは、内包水は低温でも乱れた液体様の構造である。

これらの構造変化は、系のポテンシャルエネルギーの温度変化や、水分子の配位数の温度変化からも明白に見てとれる。図6に、水分子の配位数の温度変化を示す。図の縦軸は、系の全水分子数に対して配位数4の水分子数が占める割合、 $f_4$ とした。ここで配位数とは、ある水分子に着目したときに、その水分子に最隣接する水分子の数のことである。本研究では、水分子同士のO-O原子間距離 $d_{oo}$ を測定し、着目した水分子を中心として $d_{oo} \leq 0.33$  nmの範囲に存在する水分子を最隣接分子と定義した。図6を見ると、 $1.15 \leq D \leq 1.41$  nmでは、ある温度 $T_m$ 以下で $f_4$ が著しく変化することが分かる。この変化が、液体からice-NTへの液体-固体相転移挙動に対応している。本研究で得られた $T_m$ は、X線回折実験や、条件の異なるMD計算(たとえば無限長SWCNTや、異なる水モデルを用いた計算)によって求められた値とおおよそ一致する[8-12,17]。

一方 $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmにおいては、 $f_4$ は降温とともに緩やかに増加し、相転移様の挙動は見られない。また、 $D$ が大きいほど $f_4$ は低温で増加する。このような $f_4$ の振る舞いについては、次項で実験結果と比較しながら議論する。

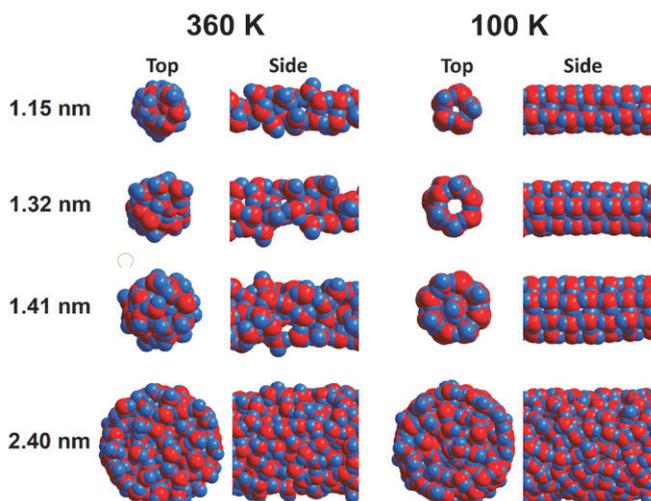


図5 SWCNT内包水のスナップショット構造。 $D = 1.15, 1.32, 1.41, 2.40$  nmでの結果を代表例として示した。SWCNTは非表示とし、内

包水分子のみを表示している。赤球が酸素原子、青球が水素原子を表す。左図は360K、右図は100Kにおける構造である。それぞれ、SWCNTのチューブ軸に平行な方向から見た図(top)と、チューブ軸に垂直な方向から見た図(side)を示している。

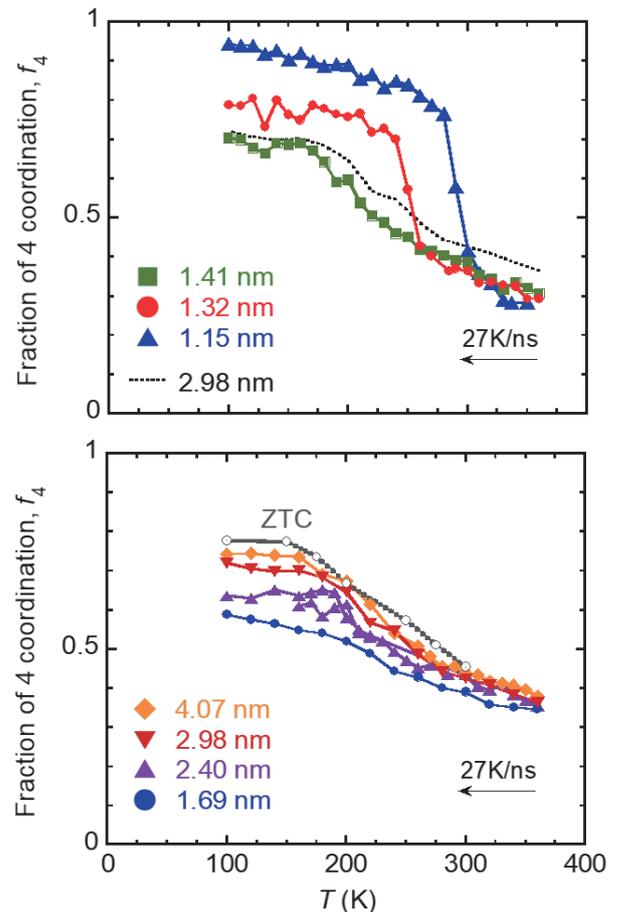


図6 SWCNTに内包された水分子の配位数の温度変化。図の縦軸は、系の全水分子数に対して配位数4の水分子数が占める割合、 $f_4$ である。上図は $1.15 \leq D \leq 1.41$  nm、下図は $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmでの結果を示す。比較を容易にするために、 $D = 2.98$  nmでの結果は両方の図に示している。また、下図にはZTC内包水の結果も示した。

##### 4. 3. 2. SWCNT 内包水の回転ダイナミクス

図7(a)に、本研究により求めた内包水の回転相関時間 $\tau$ の温度変化を示す。 $1.15 \leq D \leq 1.41$  nmでは、 $\tau$ はある温度以下で急激に増加する。これは、配位数に見られた急激な温度変化(図6)と同様に、内包水がある温度以下でice-NTを形成するためである。一方、 $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmでの $\tau$ は、 $\tau = \tau_0 \exp[B/(T - T_0)]$ で表現されるVogel-Fulcher-Tammann (VFT)型の温度依存性を示し、直径が大きいほどその温度依存性も強い。この特徴は、図7(b)に示すNMR測定の結果[18]と定性的に一致する。このようなVFT型の温度依存性について、その起源を以下に考察する。

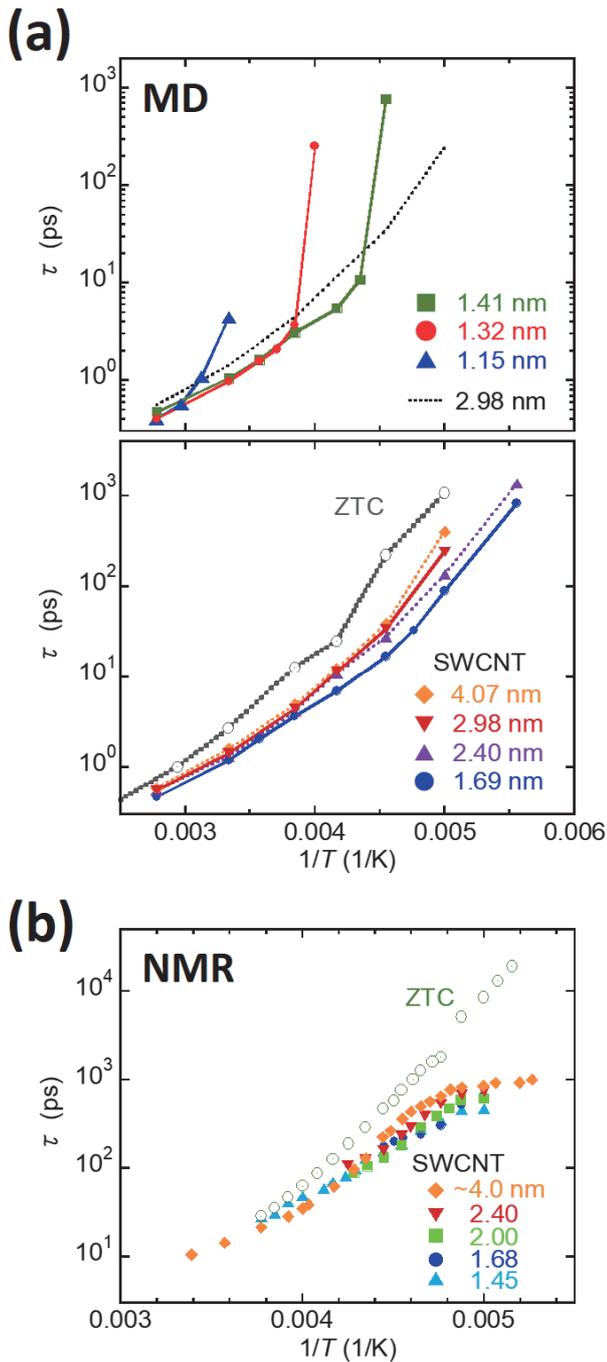


図7 SWCNTに内包された水分子の回転相関時間の温度変化。(a)はMD計算,(b)はNMR測定により求めた。(a)の上図は $1.15 \leq D \leq 1.41$  nm,下図は $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmでの計算結果を示す。比較を容易にするために, $D = 2.98$  nmでの結果は両方の図に示している。また,(a)の下図にはZTC内包水の計算結果も示した。(b)において,NMR測定は重水を内包した5種類のSWCNT試料およびZTC試料について $^2\text{H}$ 核スピン-格子緩和時間 $T_1$ を測定することにより $\tau$ を求めた[18,19]。

図6を見ると, $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmにおいて, $f_4$ は $D$ が大きいほど低温で増加することが分かる。 $f_4$ は、水素結合に寄与している水分子の割合の指標であると見なすことができる。つまり, $D$ が大きいほ

ど、内包水の水素結合が低温で発達することを示している。これは、直径の大きいSWCNTほど水素結合に対する空間的な制限が緩いと考えれば矛盾しない。そこで、 $\tau$ のVFT型(もしくは非アレニウス型)の振る舞いの一因は、水素結合の発達の温度依存性にあると推測し、 $\tau$ を $f_4/T$ に対してプロットした(図8)。図8より、少なくとも高温においては、 $\tau = \tau_0 \exp[E_0 f_4 / k_B T]$ という式で $\tau$ の温度依存性をおおよそ表現できることが分かる。これは、降温とともに $f_4$ が増加(すなわち水素結合が発達)することにより、水分子の回転の活性化エネルギー $E_0 f_4$ が増加することを示唆している。なお図8より、 $E_0/k_B$ の値は2500-2900 K程度と見積もられた。これは典型的な水素結合の結合エネルギーである2400 Kとおおよそ一致している。

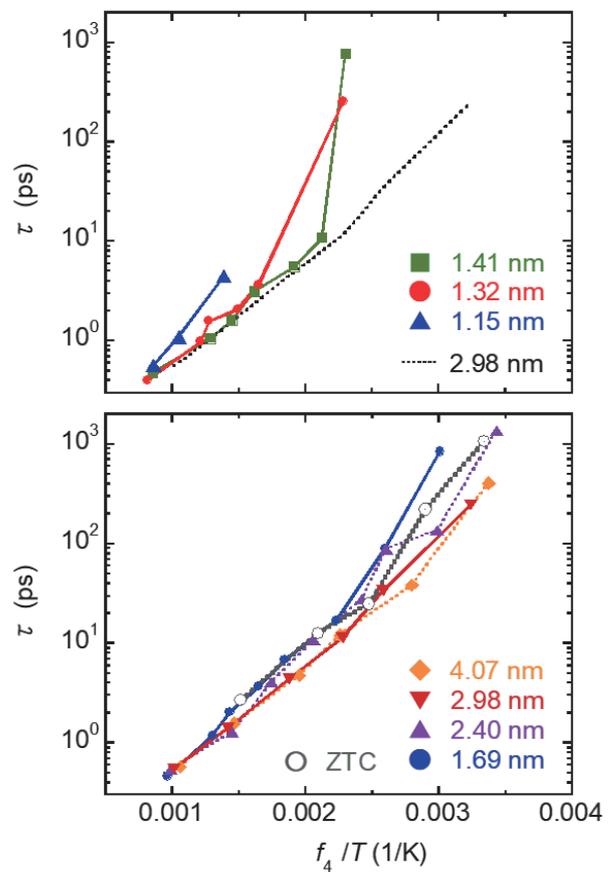


図8 SWCNTに内包された水分子の回転相関時間の温度変化。横軸を $f_4/T$ としてプロットした。上図は $1.15 \leq D \leq 1.41$  nm,下図は $1.69 \leq D \leq 4.07$  nmでの結果を示す。比較を容易にするために, $D = 2.98$  nmでの結果は両方の図に示している。また、下図にはZTC内包水の結果も示した。

#### 4. 3. 3. 空洞次元と水分子ダイナミクス

本研究ではSWCNTに加えて,ZTCに内包された水のダイナミクスも調べた。ZTCとは、Y型ゼオライトを鋳型として合成された新しい多孔性炭素材料であり、均一な直径(1.2 nm)のナノ空洞、および鋳型であるY型ゼオライトに由来する規則的な3次元構造を有する[6]。ここではSWCNTの1次元空洞とZTCの3次元空洞とで、

内包された水分子の運動にどのような違いが生じるかを比較する。

図7に、MD計算とNMR測定から得られた回転相関時間 $\tau$ をそれぞれ示す。図より、ZTC内包水の $\tau$ はVFT型の温度依存性を示し、SWCNTに比べて温度依存性が強いことが分かる。また図6を見ると、ZTC内包水の $f_4$ は、低温でSWCNT ( $1.69 \leq D \leq 4.07$  nm) よりも増加している。以上の結果は、4.3.2.で述べた「 $\tau$ がVFT型の温度依存性を示すのは、内包水の水素結合が降温とともに発達するためである。」という議論と矛盾しない。SWCNTの1次元空洞に比べて、ZTCの3次元空洞は水素結合に対する空間的な制約が緩く、降温とともにZTC内包水は3次元的な水素結合のネットワーク構造を発達させる。そのため、ZTCでは $\tau$ の温度依存性がより強くなったと考えられる。

#### 4.3.4. 空洞壁の親水/疎水性と水分子ダイナミクス

次に、空洞壁の親水/疎水性が、内包水の運動にどのように影響するかを議論する。これまでの研究により、SWCNTの空洞壁は疎水的（もしくは弱親水的）であることが示されている[20]。そこで本研究では、SWCNTと親水性1次元細孔であるMCM-41とで、内包水のダイナミクスがどのように異なるかを比較した。図9(b)に、NMR測定によって求められた内包水の回転相関時間を示す。ここで、MCM-41内包水のデータは文献(21)より引用した。図より、MCM-41に比べて、SWCNT内包水の $\tau$ は温度依存性が弱く、低温では2ケタ以上値が小さいことが分かる。すなわち、親水的なMCM-41と比べて、疎水的なSWCNT内部において、水分子は低温まで速い回転運動をしている。

このような空洞壁の性質に依存する $\tau$ の振る舞いの起源を明らかにするため、MD計算を行った。本MD計算では、SWCNT内のC原子と水分子内のH原子との間のLJパラメータ、 $\epsilon_{CH}$ の値を変化させることにより、SWCNT空洞壁の疎水/親水性を人工的に変化させた。 $\epsilon_{CH}$ の値が大きければSWCNT壁と水分子のH原子との間の相互作用が強くなり、水分子がSWCNT壁に留め置かれやすくなる。

図9(a)に示すように、 $\epsilon_{CH}$ を大きくすると内包水の液面形状はより親水的（下に凸）になり、それと同時に、内包水の $\tau$ はより強い温度依存性を示した。この結果は、水分子と空洞壁との間の相互作用が内包水のダイナミクスに著しく影響することを示唆している。親水的であるMCM-41では、水分子はMCM-41壁のシラノール基と容易に水素結合をつくる。これにより内包水の水素結合発達が促進され、降温とともに回転運動は急速に遅くなっていく。一方疎水的なSWCNTでは、SWCNT壁と水分子との間の相互作用はファンデルワールス相互作用が支配的であり、これは水分子同士の相互作用に比べて非常に弱い。よって、水分子は空洞壁に留め置かれることなく、低温でも速い運動をすることができるものと考えられる。

#### 5. 結言

本研究では、炭素ナノ材料に内包された水分子の回転ダイナミクスを調べた。実験結果と比較可能なMD計算を行うことにより、内包水のダイナミクスがナノ空洞の次元、サイズ、親水/疎水性に

どのように影響されるかを分子レベルのミクロな視点から明らかにした。SWCNTの疎水性1次元空洞 ( $D > \sim 1.5$  nm) では、SWCNT直径が小さいほど内包水の回転運動は速い。また、ZTCの3次元空洞やMCM-41の親水性1次元空洞と比べて、SWCNTに内包された水は低温まで速い回転運動をしている。このような運動性の違いは、内包水の水素結合の発達に起因することが示された。本研究成果は、ナノ空洞に内包された水の物性理解に留まらず、新たな親水/疎水性ナノ材料の開発や高性能ナノ流体デバイス（水分離膜やプロトン伝導膜など）の設計などに役立つ知見を与えることが期待される。

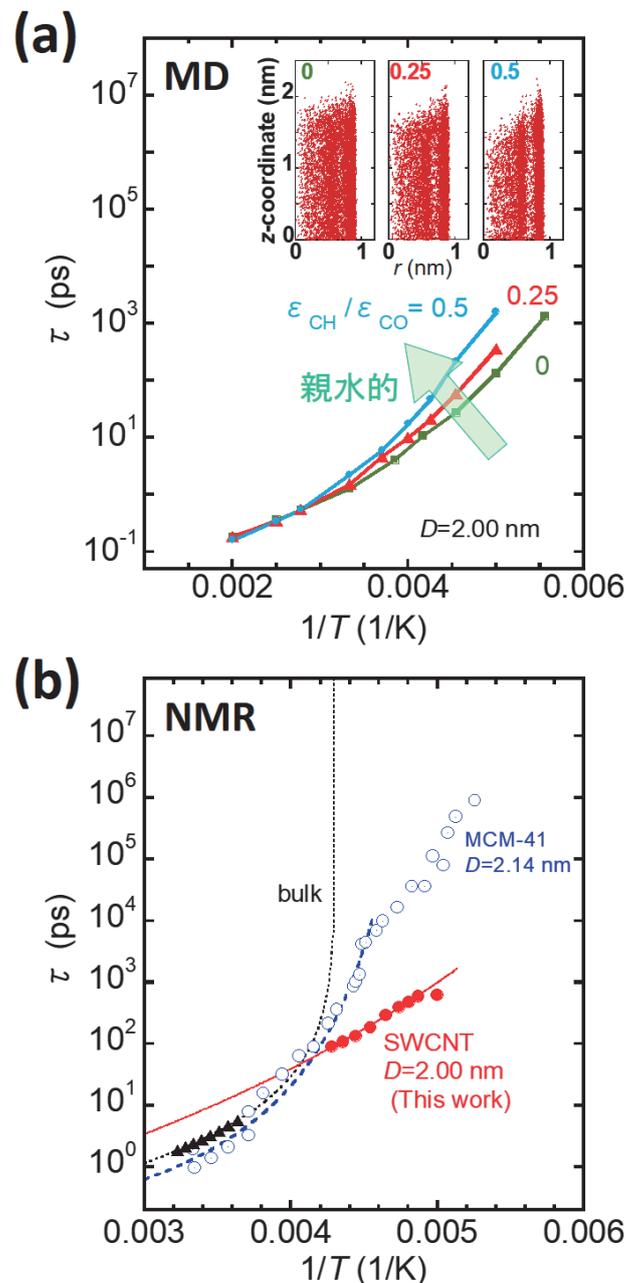


図9. ナノ空洞物質に内包された水分子の回転相関時間の温度変化。(a)はMD計算、(b)はNMR測定の結果。(a)のMD計算では、SWCNT壁の疎水/親水性を人工的に変化させた。挿入図は、温度285 Kにお

ける内包水のメニスカス（液面形状）である。(b)に示したMCM-41内包水の実験結果は、文献(21)から引用した。

#### 謝辞

本研究は、真庭豊教授（首都大学東京）、斎藤毅博士、畠賢治博士（産業技術総合研究所）、京谷隆教授、西原洋知准教授（東北大学）をはじめとする多くの方々との共同研究として行われたものです。共同研究者の方々に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] N. E. Levinger, Water in confinement, *Science* 298(5599), 1722-1723 (2002).
- [2] A. Noy, H. G. Park, F. Fornasiero, J. K. Holt, C. P. Grigoropoulos, and O. Bakajin, Nanofluidics in carbon nanotubes, *Nano today* 2(6), 22-29 (2007).
- [3] C. Dellago, M. M. Naor, and G. Hummer, Proton transport through water-filled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 90(10), 105902 (2003).
- [4] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363(6430), 603-605 (1993).
- [5] J. S. Beck et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114(27), 10834-10843 (1992).
- [6] H. Nishihara et al., A possible buckybowllike structure of zeolite templated carbon, *Carbon* 47(5), 1220-1230 (2009).
- [7] P. Demontis, J. Gulín-González, M. Masia, and G. B. Suffritti, The behaviour of water confined in zeolites: molecular dynamics simulations versus experiment. *J. Phys.: Condens. Matt.* 22(28), 284106 (2010).
- [8] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, and X. C. Zeng, Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes, *Nature* 412(6849), 802 (2001).
- [9] J. Shiomi, T. Kimura, and S. Maruyama, Molecular dynamics of ice-nanotube formation inside carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 111(33), 12188-12193 (2007).
- [10] Y. Maniwa et al., Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 401(4), 534-538 (2005).
- [11] F. Mikami et al., Dielectric properties of water inside single-walled carbon nanotubes, *ACS nano* 3(5), 1279-1287 (2009).
- [12] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, Phase diagram of water in carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105(1), 39-43 (2008).
- [13] J. Bai, J. Wang, and X. C. Zeng, Multiwalled ice helices and ice nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103(52), 19664-19667 (2006).
- [14] 上田顯, 分子シミュレーション—古典系から量子系手法まで—, 裳華房 (2003).
- [15] 岡崎進, 吉井範行, コンピュータ・シミュレーションの基礎, 化学同人 (2000).
- [16] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 91(24), 6269-6271 (1987).
- [17] H. Kyakuno et al., Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length, *J. Chem. Phys.* 134(24), 244501 (2011).
- [18] H. Kyakuno et al. Rotational dynamics and dynamical transition of water inside hydrophobic pores of carbon nanotubes. *Sci. Rep.* 7(1), 14834 (2017).
- [19] H. Kyakuno et al., Amorphous water in three-dimensional confinement of zeolite-templated carbon, *Chem. Phys. Lett.* 571, 54-60 (2013).
- [20] H. Kyakuno et al., Diameter-dependent hydrophobicity in carbon nanotubes, *J. Chem. Phys.* 145(6), 064514 (2016).
- [21] M. Rosenstihl, K. Kämpf, F. Klameth, M. Sattig, and M. Vogel, Dynamics of interfacial water, *J. Non-Cryst. Solids* 407, 449-458 (2015).