

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K13518

研究課題名（和文）1次元リボン状氷の構造と物性：楕円筒形カーボンナノチューブを用いた研究

研究課題名（英文）Ice Nanoribbons Confined in Uniaxially Distorted Carbon Nanotubes

研究代表者

客野 遥（Kyakuno, Haruka）

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：10746788

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、チューブ軸に垂直な一軸方向の外力により変形させた単層カーボンナノチューブ（SWCNT）に内包された水の物性を分子動力学計算によって調べた。その結果、十分につぶれて扁平化したSWCNTにおいて、低温で新規な氷結晶（リボン状の氷）が形成されることを見出した。リボン状氷ではプロトンの配向が秩序化しており、SWCNTの長さ方向に並ぶ水分子鎖の本数によって誘電特性を制御可能である。また、リボンのエッジ（端）構造に沿った特異なプロトン輸送が起こることが示された。これらの新規な物性は、リボン状氷がチューブ軸に垂直な方向に有限の幅をもつことに由来している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、SWCNTの空洞形状を変化させることにより、内包水の構造、ダイナミクス、誘電特性、プロトン輸送特性などを制御可能であることを示した。リボン状氷は、二次元氷を帯状に切り出したような構造であり、そのエッジ（端）では水分子の水素結合が遮断される。この端構造に由来して特異な物性を発現する。本研究の成果は、新たなナノ流体デバイス、プロトン伝導体、およびナノ誘電体デバイスの創製などに繋がること期待される。

研究成果の概要（英文）：We investigated effects of the pore geometry on water properties inside single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) by means of molecular dynamics simulations. SWCNTs were uniaxially compressed in a direction perpendicular to the SWCNT axis. It was found that a new form of ice, ice nanoribbon, forms when the shortened diameter of a SWCNT after the compression becomes less than about 0.9 nm. The protons of water molecules are ordered in the ice nanoribbons. It was demonstrated that dielectricity of an ice nanoribbon can be controlled by the number of ferroelectric water chains forming the nanoribbon. Proton transport properties through the ice nanoribbons were also examined. An excess proton diffused along edge water chains of the ice nanoribbon via the Grotthuss mechanism. These unusual physical properties are caused by finite widths of the ice nanoribbons perpendicular to the tube axis.

研究分野：物性物理学、ナノサイエンス

キーワード：ナノ氷 水 カーボンナノチューブ ナノサイエンス プロトン輸送 誘電体

1. 研究開始当初の背景

水は私たちにとって最も身近な物質のひとつであり、あらゆる環境下に存在する。中でも、制限された空間に閉じ込められた水は、バルクとは異なる振る舞いを示す。このような空間的な制限下にある水は生体や地殻内などに多数存在し、非常に重要な役割を担っている。これまでに、ナノサイズの制限空間に閉じ込められた水の研究は、ナノサイズの空洞をもつさまざまな物質を用いて行われてきた。ナノサイズ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。このような空洞の性質は、内包水の物性に大いに影響すると期待される。

たとえば、単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes; SWCNTs、図 1) 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。SWCNT に内包された水の研究は、世界的に盛んに行われてきた。直径が比較的小さい SWCNT ($1.1 < D < 1.5 \text{ nm}$) に内包された水は、低温で筒状の水 (ice-NTs) を形成することが実験と計算機シミュレーションによって明らかにされた[1,2]。一方、比較的直径の大きい SWCNT ($D > 1.5 \text{ nm}$) では、(i) 内包された水分子の回転運動が低温でも十分に速いこと、(ii) 内包水の構造と回転ダイナミクスが 220 K 以下で不連続に変化することが明らかにされた[3,4]。これまでに我々は、SWCNT に閉じ込められた水の物性研究を長年行ってきた。最近の研究では、得られた結果を親水性の 1 次元空洞をもつ Mobil composition of matter 41 (MCM-41) での結果と比較することにより、水の液体-固体転移や分子ダイナミクスなどに対して空洞壁の親水/疎水性が果たす役割について議論を行った[4]。

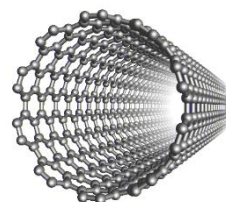


図 1. SWCNT の模式図

2. 研究の目的

これまでに行ってきた SWCNT の 1 次元円筒空洞内の水に関する一連の研究を踏まえて、本研究では、これまででない形状を有する新たなナノ炭素制限空間として、チューブ軸に垂直な一軸方向の外力によって変形させた SWCNT を提案する。具体的には、以下の事項を実験とシミュレーションの両面から明らかにすることを目的とする。

- (1) 外部圧力により SWCNT の空洞形状を制御し、新規な氷結晶（プロトンが秩序化したリボン状の水など）を実現する。
- (2) 外部圧力と SWCNT 直径を制御することにより、内包水の物性（構造、ダイナミクス、プロトン伝導、誘電特性など）の空洞形状依存性と空洞サイズ依存性を明らかにする。

3. 研究の方法

当初の計画では、分子動力学 (MD) 計算による物性予測とともに、粉末 X 線回折実験や核磁気共鳴実験などによる実証実験を行うことを予定していた。しかし、新型コロナウイルス感染症の影響（共同利用実験の一部キャンセルや、大学の入構規制など）により、当初の計画通りに実験を進めることが困難な期間が長く続いた。そこで計画を一部変更し、比較的コロナ禍の影響を受けずに推進することのできる MD 計算を研究の中心に据えた。

(1) 内包水の構造と相転移挙動

有限長の孤立 SWCNT 1 本に内包された水分子の古典 MD 計算を行った。まず図 2(a)に示すように、SWCNT を 2 枚のグラフェンシートで挟み、一方のシートを固定したうえで他方に外力を加えることにより SWCNT を変形させた。なお、グラフェンシートは剛体として取り扱った。このように作成した変形 SWCNT について、変形後の空洞の短幅を d 、元の直径を D とし、変形度を次式で定義した。

$$\gamma = (D - d)/D \tag{1}$$

変形後、SWCNT を構成する炭素原子は空間に固定し、水分子を SWCNT の空洞内部に配置した。水分子には、剛体の SPC/E モデル[5]を用いた。なお水分子が外部に出ないように、SWCNT 両端には人工の壁を配置した。Lennard-Jones 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 nm とした。数値積分法には Gear 法を用い、積分の時間刻み幅は 1.0 fs とした。系の粒子数と体積は一定とし、温度は速度スケールリング法によって制御した。まず、温度 $T = 350 \text{ K}$ または 300 K でシミュレーション時間 2 ns 程度の MD 計算を行い、系を熱平衡状態にした。その後、徐々に 100 K まで冷却した。また、この徐冷 MD 計算の結果から 10 K

ごとに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。そのシミュレーション時間は 3 ns 程度以上である。

(2) プロトン輸送特性

反応力場を用いた MD 計算（反応 MD 計算）を行った。反応 MD 計算では、通常の古典 MD 計算とは異なり、結合の生成と切断を記述することができる。本研究では、reactive force-field (ReaxFF) [6]を用いた。数値積分法には速度ベルレ法を用い、積分の時間刻み幅は 0.25 fs とした。系の粒子数と体積は一定とし、温度は Nose-Hoover 法によって制御した。前述の古典 MD 計算で用いたものと同様の水内包 SWCNT システムについて、まず各温度でシミュレーション時間 0.5 ns 以上の MD 計算を行い、系を熱平衡状態にした。そこに余剰のプロトン (H^+) を 1 つ加えて、シミュレーション時間 0.3 ns 以上の独立な MD 計算を 20 回以上行い、ヒドロニウム (H_3O^+) の平均二乗変位を計算した。SWCNT 内部は 1 次元空洞であるので、SWCNT のチューブ軸 (z 軸) 方向での H_3O^+ の平均二乗変位 $\langle \text{MSD}_z \rangle$ に着目した。ここで、 $\langle \text{MSD}_z \rangle$ と拡散係数 D_z には次式（アインシュタインの関係式）が成り立つ。

$$\langle \text{MSD}_z \rangle = 2D_z t \quad (2)$$

なお本研究では、近接する水素原子を 3 つもつ酸素原子を H_3O^+ と見なした。

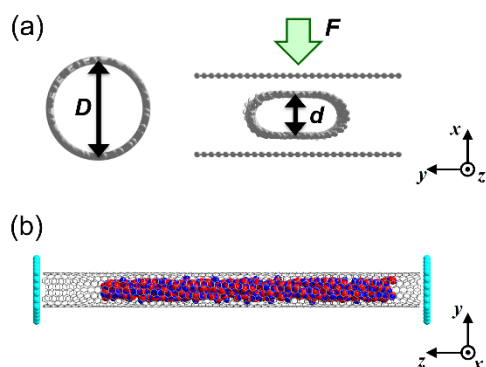


図 2. MD 計算のセットアップ. (a) デフォルトである円筒形状の SWCNT (左) およびチューブ軸に垂直な方向の外力によって変形させた SWCNT (右). (b) 水分子を内包させた SWCNT. 水分子が外部に出ないように、SWCNT の両端には人工の壁を配置した。

4. 研究成果

(1) 内包水の構造と相転移：新規な“リボン状氷”の構造と誘電特性を予測

古典 MD 計算により、水の構造と相転移挙動は、SWCNT の変形の度合 γ によって著しく変化することが明らかになった。図 3 に、 $D = 1.24$ nm の SWCNT での結果の一例を示す。 $T = 300$ K では γ によらず内包水は液体様の状態であるが、 $T = 100$ K での構造は γ に著しく依存している。すなわち、 $\gamma = 0\%$ (SWCNT が理想的な円筒形状) のとき、内包水の低温構造は ice-NT である。 γ を徐々に大きくすると、ice-NT は変形してやがて崩壊し、乱れた液体様の構造になった。さらに γ を大きくすると SWCNT が扁平化し、内包水はこれまでにない新しい氷結晶（準 1 次元性の扁平な“リボン状”の氷）を形成した。

内包水の $T - \gamma$ 相図を図 4 に示す。この相図は、 $\gamma \sim 24\%$ を境に 2 つの領域に区分することができる。すなわち $\gamma < \sim 24\%$ では ice-NT または歪んだ ice-NT が低温で形成される。一方、 $\gamma > \sim 24\%$ では、低温でリボン状氷が形成される。なお、どちらの領域でも $\gamma \sim 24\%$ に近づくにつれて転移温度 T_m は減少する。 $\gamma \sim 24\%$ では、200 K 以下まで内包水は液体状態であった。 $\gamma \sim 24\%$ は、空洞の短幅で表すと $d \sim 0.9$ nm に対応する。

図 3 に示した $\gamma = 48\%$ におけるリボン状氷の側面図から見てとれるように、リボン状氷において水分子のプロトンは秩序化している。この図のリボン状氷の構造は、例えば、SWCNT のチューブ軸方向に水分子の 1 次元鎖が 4 本並んだものとみなすことができる。ここで、水分子のプロトンの配向が秩序化しているために、それぞれの水分子鎖は SWCNT のチューブ軸方向に自発分極をもつ。そして注目すべきは、隣り合う 1 次元鎖どうしの分極は反並行になっていることである。つまり、偶数本の水分子鎖からなるリボン状氷では、水分子鎖の分極は互いに打ち消され反強誘電性となる。一方、SWCNT の直径を変えて、奇数本の水分子鎖からなるリボン状氷を作った場合には、水分子鎖 1 本分の分極が残るため、強誘電性となる。すなわちリボン状氷は、リボンの幅を変える (SWCNT の直径を変える) ことにより、その誘電特性を制御することが可能であると考えられる。以上の成果は、2018 年 7 月に The Journal of Physical Chemistry C 誌に発表された。

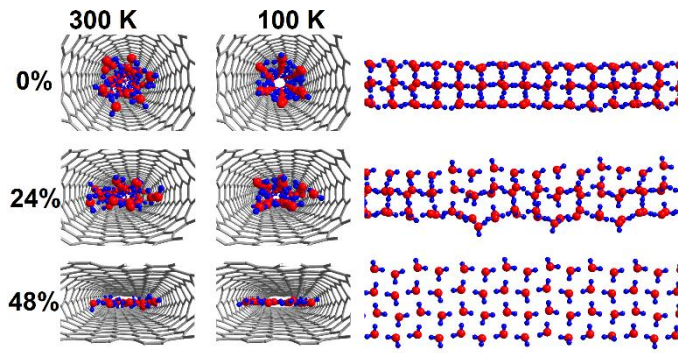


図 3. 変形 SWCNT に内包された水の構造のスナップショット ($D = 1.24 \text{ nm}$). 左は温度 300K と 100K での断面図。右は温度 100K での側面図。側面図では SWCNT を省略し、水分子のみを表示している。上から順に $\gamma = 0, 24, 48\%$ 。 $\gamma = 48\%$ では SWCNT が扁平化し、内包水は有限の幅をもつリボン状の構造 (リボン状氷) になる。

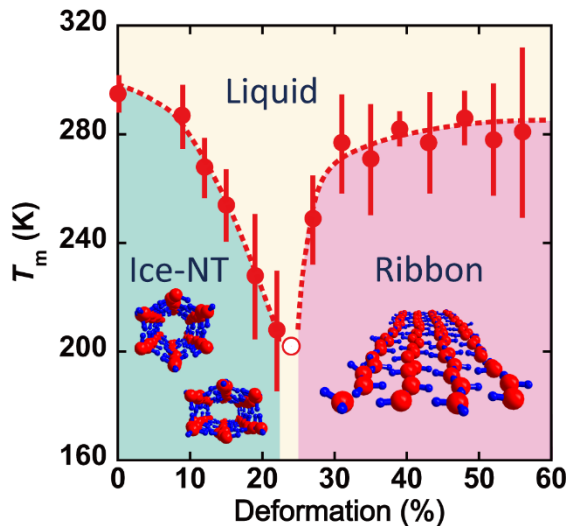


図 4. SWCNT 内包水の温度-変形 ($T - \gamma$) 相図 ($D = 1.24 \text{ nm}$). 液体-固体相転移の転移温度 T_m は、系のポテンシャルエネルギーの温度変化から見積もった。エラーバーは、降温・昇温プロセスでのヒステリシスの幅を表す。 $\gamma \sim 24\%$ では、内包水は 200 K 以下まで液体状態であった。

(2) リボン状氷のプロトン輸送特性

リボン状氷は二次元氷を帯状に切り出したような構造であり、そのエッジ (端) では水分子の水素結合が遮断される。この端構造に由来する特異な水分子のダイナミクスの発現が期待される。そこで反応力場を用いた MD 計算により、変形 SWCNT に内包された水のプロトン輸送度 (H_3O^+ の拡散係数 D_z) および、その輸送メカニズムを調べた。図 5 に、じゅうぶんに扁平化した SWCNT ($D = 1.24 \text{ nm}$, $\gamma = 56\%$) に内包された水における D_z の温度依存性を示す。 H_3O^+ とともに水分子 (H_2O) の D_z も示した。もし、余剰のプロトン (H^+) がある 1 つの H_3O^+ イオンを形成して H_2O とともに拡散するならば、 H_3O^+ と H_2O の D_z は同程度の値になると予想される。しかし図 5 において、 H_3O^+ は H_2O と比べて 1 桁近く D_z が大きい。これは余剰プロトンが水素結合のネットワーク上をホッピング拡散することを示している (Grotthuss メカニズム)。さらに、液体から固体 (リボン状氷) への相転移にともない、 H_3O^+ の D_z が著しく変化することが分かった。

図 6 に、温度 300 K における H_3O^+ の拡散運動の軌跡を示す。図より、 H_3O^+ の拡散は主にリボン状氷のエッジで起こることが分かる。その振る舞いは内包水分子数 N (すなわち、チューブ軸方向の圧力) に敏感であり、とくに $N = 148$ では、 H_3O^+ はエッジの水分子鎖に沿って拡散する (H^+ が水分子鎖に沿ってホッピングする)。このようにリボンのエッジに沿った H_3O^+ の拡散が起こる要因としては、(i) エッジでは水分子の水素結合が遮断されており水分子の配位数が 3 であること、そしてとくに任意の N では、(ii) エッジの水分子鎖のジグザグ構造の角度が、プロトンのホッピングに適していることが挙げられる。以上の結果は、SWCNT の変形度、内包水分子数、温度によって、内包水のプロトン輸送特性の制御が可能であることを示している (論文投稿準備中)。

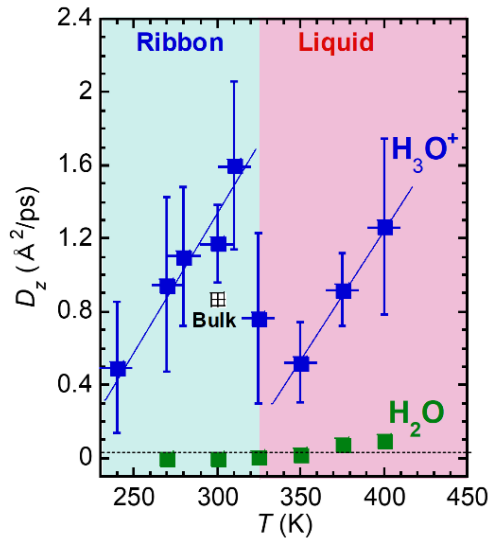


図 5. H_3O^+ の拡散係数 D_z の温度依存性 ($D = 1.24 \text{ nm}$, $\gamma = 56\%$, $N = 148$). H_3O^+ とともに水分子 (H_2O) の D_z も示した。 $T \sim 325 \text{ K}$ で、液体から固体 (リボン状氷) への相転移が起こる。この相転移にともない、 D_z は著しく変化する。

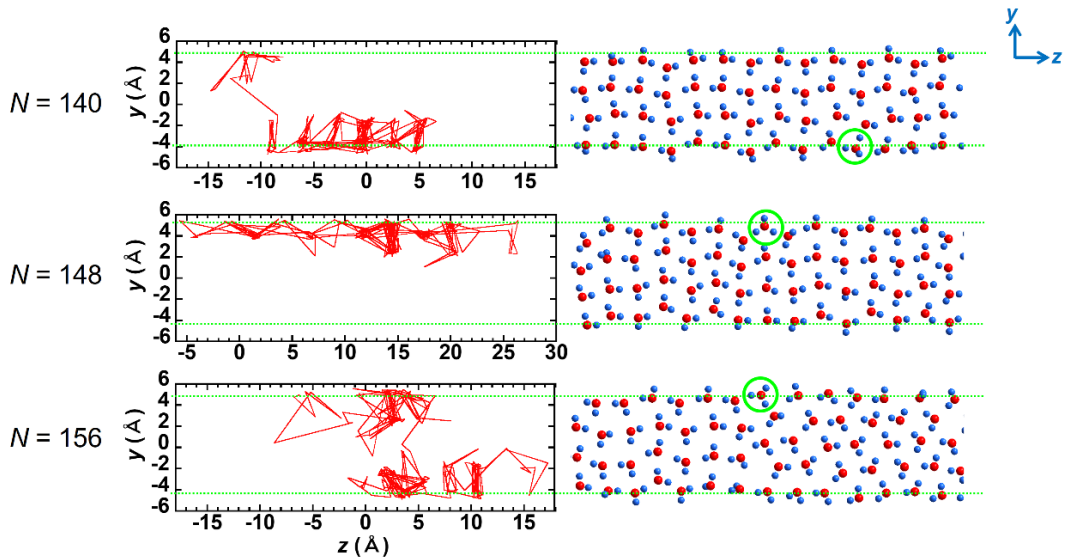


図 6. H_3O^+ の拡散運動の内包水分子数依存性 ($D = 1.24 \text{ nm}$, $\gamma = 56\%$, $T = 300 \text{ K}$). 左図は、 $y-z$ 平面における H_3O^+ の拡散運動の軌跡 (シミュレーション時間 0.3 ns)。右図は内包水の構造のスナップショット。上から順に、内包水分子数 $N = 140, 148, 156$ での結果。SWCNT の長さは $L = 10.1 \text{ nm}$ である。

引用文献

- [1] K. Koga *et al.*, Nature 412, 2001, 802.
- [2] Y. Maniwa *et al.* Chem. Phys. Lett. 401, 2005, 534.
- [3] H. Kyakuno *et al.* J. Chem. Phys. 145, 2016, 064514.
- [4] H. Kyakuno *et al.* Sci. Rep. 7, 2017, 14834.
- [5] H. J. C. Berendsen *et al.* J. Phys. Chem. 91, 1987, 6269.
- [6] O. Rahaman *et al.* J. Phys. Chem. B 115, 2011, 249.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 客野 遥	4. 巻 77
2. 論文標題 制限ナノ空間における水の物性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 215 ~ 221
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11316/butsuri.77.4_215	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kyakuno Haruka, Ogura Hiroto, Matsuda Kazuyuki, Maniwa Yutaka	4. 巻 122
2. 論文標題 Ice Nanoribbons Confined in Uniaxially Distorted Carbon Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18493 ~ 18500
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b04289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 H. Kyakuno, H. Ogura, K. Matsuda, Y. Maniwa
2. 発表標題 Proton transport through ice nanoribbons
3. 学会等名 11th LIQUID MATTER CONFERENCE 2020/2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスIV
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 形状を変化させたカーボンナノチューブ内の水II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 一次元リボン状氷のプロトン輸送
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 カーボンナノチューブの内部空洞における水輸送
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスII
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Kyakuno
2. 発表標題 Water confined inside carbon nanospace
3. 学会等名 International Symposium on Water on Materials Surface 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 客野遥, 小倉宏斗, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 つぶれたカーボンナノチューブに内包された水の構造とダイナミクスIII
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小倉宏斗, 客野遥, 松田和之, 真庭豊
2. 発表標題 形状を変化させたカーボンナノチューブ内の水
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------