

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04817

研究課題名（和文）カーボンナノチューブ同期振動の解明と応用

研究課題名（英文）Synchronized Oscillations of Carbon Nanotubes in Solution

研究代表者

佐野 正人（SANO, Masahito）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・客員教授

研究者番号：40344816

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）：界面活性剤と蛍光色素からなる水溶液にカーボンナノチューブ（CNT）を分散させたところ、多数のCNTが自発的に同期振動する様子が蛍光顕微鏡観察された。この動画のパワースペクトル測定により、およそ20Hzに極めて狭い半値幅のピークを検出した。界面活性剤濃度依存性は非線形振動子理論のKuramotoモデルと非常に良い一致を示した。また、外部振動に同期振動は影響されず、共鳴も起こらなかった。さらに、同期は常にべき関数ノイズを伴った。これらの結果から、界面活性剤で被覆されていない部分がファンデルワールス力と色素吸着により連結したCNTクラスターが多数存在し、それらの熱力学的振動が同期したと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液中に分散したカーボンナノチューブ（CNT）は熱運動により動くことが可能である。そのような動的なCNTが多数共存した場合、どのようなネットワークができるであろうか。やや薄い界面活性剤と濃い色素溶液中では、連結部が可変な多数多様なCNTクラスターが生成される。今回観察されたのは、それらの熱運動による振動が同期した現象である。これは可変結合によってネットワーク化されたクラスターの自己組織的挙動である。すなわち、多数のネットワーククラスターから統一された出力が自然に出現する定量的な例であり、脳のニューラルネットワークや生成AIに用いられる技術と類似している。

研究成果の概要（英文）：We have observed by a fluorescence microscope that a large number of carbon nanotubes (CNTs) dispersed in an aqueous mixture of the surfactant and dye execute synchronized oscillations spontaneously. The movement was quantified to give a power spectrum, revealing a single, sharp synchronization peak at 20 Hz. It was found not to be affected nor created by external vibrations. The surfactant concentration dependence demonstrates that the Kuramoto model is applicable to describe the CNT synchronization. It is always associated with the power-law noise, indicating the presence of complex heterogeneous networks. These results suggest a highly cooperative form of the sparse CNT network connected with variable linkages.

研究分野：ナノ材料・物理

キーワード：カーボンナノチューブ 同期振動 蔵元モデル

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) 1本の物性は詳細に研究されているが、多数のCNTからなる集合体の構造や物性は不明な点が多く、これまでのほとんどの研究はパーコレーションモデルに限定されていると言っても過言ではない。また、対象となるネットワークは孤立したCNTより形成されていると仮定したことが多いが、現実的にはCNTは凝集しやすく、クラスターを形成している。すなわち、ネットワークはCNT単位でなく、クラスター単位で構成される。これまでに、自由に動くことができる液中におけるCNTクラスターのネットワークに関する報告例は無い。

一方、同期振動は多くの振動子が共通の周波数で振動する自己組織化現象で、自然界の様々な分野に見られる現象である。例えば、フィードバックが張り巡らされた電気回路、固定されていない板に取り付けられた多くのメトロノーム、カエルの鳴き声、ホタルの発光などが良く知られた例である。これらを総合的に理解するための数学理論も様々な手法で研究されている。しかしながら、パラメータが制御可能で、理論と直接比較できる実験系は少ない。

我々は、液体に分散している単層グラフェンを直接観察できる蛍光顕微鏡の開発に成功した。<sup>1, 2)</sup> この手法をCNT (直径 15 nm、長さ 5-20 μm) 分散液に適用したところ、個々のCNTは分解できないが、僅かに濃度の高い領域が低濃度で明るい背景に対して暗い雲のように見える画像が観察された。分散状態が良好な場合、雲はゆっくりと流れるだけである。分散状態がやや貧弱のとき、全ての雲が同期して動き、画面全体がブレているような像になった (図 1a)。これはCNTの界面活性剤溶液と色素溶液を混ぜるだけで自発的に発現する。

### 2. 研究の目的

今回、発見されたCNT同期振動について、何が同期振動しているのか、どういう機構で同期しているのかを明らかにする。

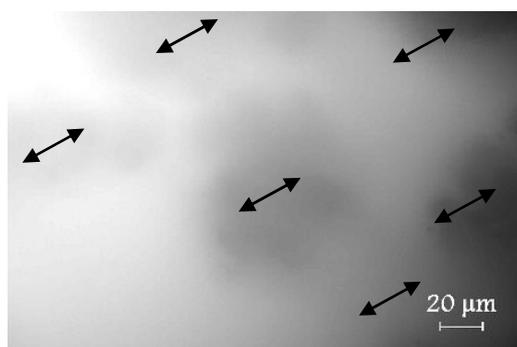
### 3. 研究の方法

画面全体がブレるような像では、画像内に基準となる点をとることができない。そこで2次元位置検出器に像を直接投影して、光強度  $I$  で重付けされた光重心

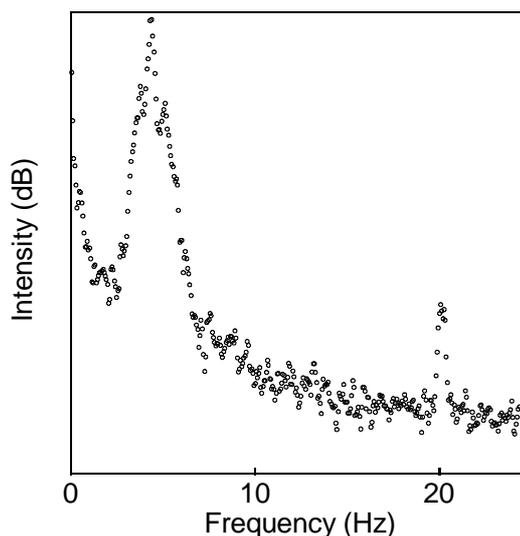
$$\vec{r}_{OCM}(t) = \frac{\sum_{x,y} I(x,y;t) \vec{r}(x,y)}{\sum_{x,y} I(x,y;t)} \quad (1)$$

をアナログ電気信号として出力させ、それをフーリエ変換することでパワースペクトルを得た (図 1b)。

(a)



(b)



およそ 4 Hz にある大きなピークは顕微鏡本体の振動である。同期振動はおよそ 20 Hz に非常に半値幅の狭いピークとして現れた。検出器の周波数帯域である 3 KHz 以内にこのピーク以外の振動は検出されなかった。

同期振動が定量化できたので、理論と比較するため界面活性剤濃度依存性を調べた。また、機構解明のために、外部振動の影響やノイズ解析も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) Kuramoto モデル

理論的に、同期振動は非線形振動として研究されてきた。特に、Kuramoto モデルは解析学的な解が得られるので多くの報告例がある。<sup>3)</sup>  $j$  番目の振動子の位相  $\phi_j$  の時間発展を決定する相互作用は他の振動子との位相差の  $\sin$  で与えられる。

$$\frac{d\phi_j}{dt} = \omega_j + \frac{K}{N} \sum_{k=1}^N \sin(\phi_k - \phi_j) \quad (2)$$

ここで、 $\omega_j$  は自然周波数、 $K$  は平均場とした相互作用強度、 $N$  は振動子数である。

オーダーパラメータ  $R$  を

$$R e^{i\theta} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i\phi_j} \quad (3)$$

と定義すると、 $R=0$  のとき同期せずにバラバラで、 $R=1$  のとき全振動子が完全に同期している状態を示す。

位相の単純な初期分布を仮定して、 $N \rightarrow \infty$  の極限において(2)を解くことができ、同期させるには最低限の相互作用閾値  $K_C$  が存在すること、および、 $R$  は

$$R = \sqrt{\frac{K - K_C}{K}} \quad (4)$$

のように増加することが結果として得られる (図 2a)。

##### (2) 界面活性剤濃度依存性

全ての CNT 間には強力なファンデルワールス (VDW) 引力が常時働いているので、液中では CNT は直ぐに凝集してしまう。凝集を防ぎ、分散を安定化させる目的で、非イオン性界面活性剤 (Triton X-100) を添加した。界面活性剤濃度が十分に高いとき、CNT 表面は界面活性剤分子で覆われ、互いに近づくことができない。VDW 力は大きくなれず凝集しない。しかし濃度が不十分な場合、素の CNT 表面が露出している部分があり、その部分では他の CNT と VDW 接合できる。また、顕微鏡観察のために添加している色素 (ローダミン 6G) は CNT 表面に吸着することが知られている。さらに、高濃度では色素自体が自己会合体を形成するので、隣接する CNT を色素会合体が接合する。VDW 接合も色素接合も CNT の界面活性剤で覆われていない箇所で行われるので、界面活性剤濃度を下げると CNT 間の相互作用が増強され、相互作用する CNT の数も増える。

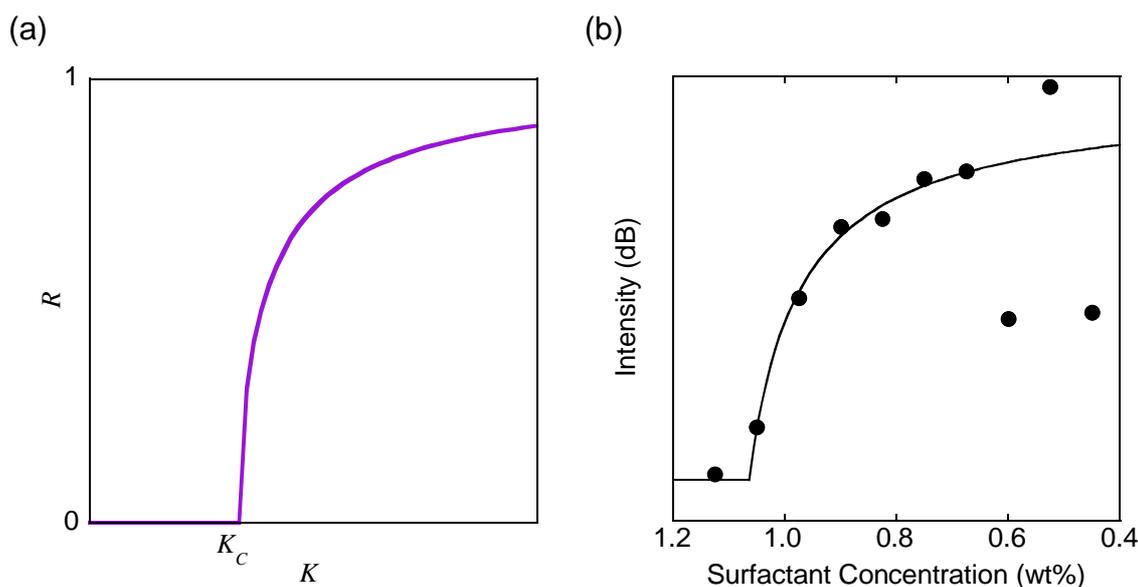


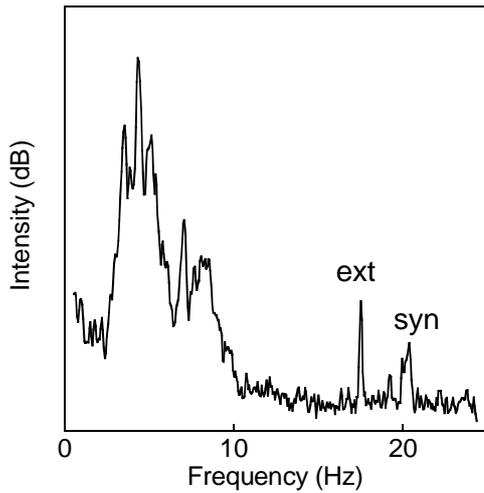
図 2b に同期ピーク強度の界面活性剤濃度依存性を示す。高濃度のとき分散は安定で同期振動は現れない。濃度がおよそ 1 wt% のとき突然同期が始まり、濃度の低下とともにピーク強度は増加する。0.6 wt% 付近で分散が不安定化し始め、0.4 wt% 以下では大きな凝集体となり沈殿する。

同期が起こる閾値の存在は理論どおりである。図 2b の曲線は式(4)で、理論と非常に良い一致を示している。ここで、 $R$  と  $K$  は純粋な数学理論のパラメータであり、それらとピーク強度と界面活性剤濃度の正確な関係は不明なので、この一致は多くの要因が重なった結果なのかもしれない。しかしながら、独立して行った再実験は全て似たような曲線を与えたので、 $K$  の単純な修正により CNT 同期振動は Kuramoto モデルで記述可能であろう。さらに、この結果はピーク強度が同期の程度を測る目安となることを実証している。

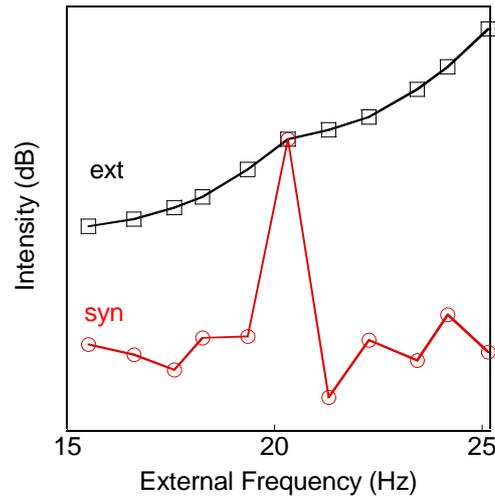
### (3) 外部振動

周波数が制御可能な機械振動を外部から顕微鏡本体に与えた(図 3a)。外部振動周波数を同期周波数近傍で走査したところ、同期振動には全く影響しなかった(図 3b)。特に、両者が一致しても共鳴は起こらなかった。まに、安定な分散液に 20 Hz の外部振動を与えても、同期振動(ブレ画像)は観察されなかった。よって、CNT 同期振動は外部振動で引き起こされたものではない。

(a)



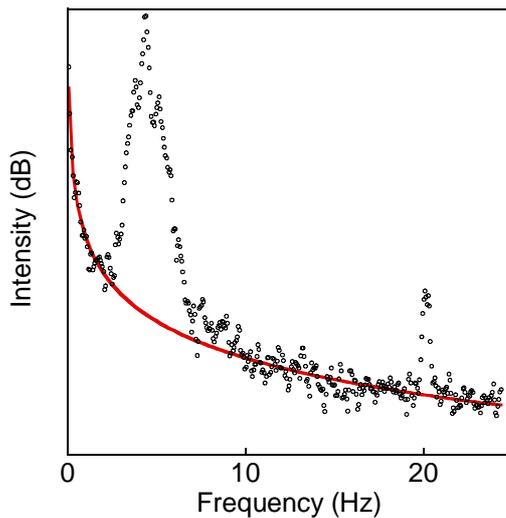
(b)



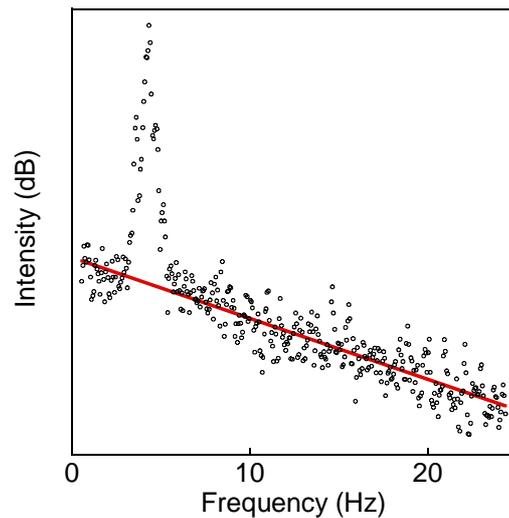
### (4) べきノイズ

同期振動は極めて再現性良く観察されたが、同期しないサンプルもあった。そのときの両者のパワースペクトルには明らかな違いがあり、同期しないサンプルは線形ノイズを示し(図 4b)、同期サンプルは  $1/f^n$  ノイズを常に伴った(図 4a)。溶液中べきノイズは不均一で複雑なネットワークにより発生することが知られている。我々は、べきノイズも同期振動も同じ熱運動に起因す

(a)



(b)



ると考えている。

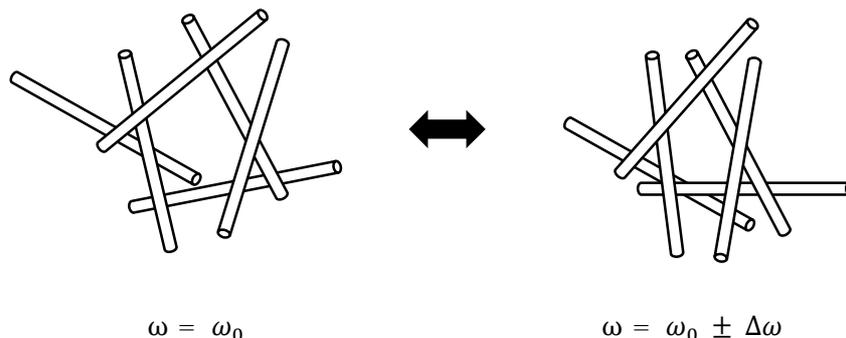
### (5) 可変接合によるクラスター形成

今回の CNT 濃度は 0.15 wt% であり、パーコレーションは起こっていない。1 本の CNT の共鳴振動周波数は水中でも 0.5 MHz なので、20 Hz は個々の CNT が同期したのではないのは明らかである。一方、凝集体は固体微粒子として振る舞い、ブラウン運動するだけである。分散状態がやや貧なので、CNT は疎なクラスターを形成していると考えられる。クラスターは、界面活性剤で覆われていない露出部分の VWD 力と色素接合により形成される。

べきノイズは、多種多様な大きさを持つクラスターが多数共存していて、それぞれが遅い熱運動していることを示唆している。すると、今回観察されたのは、これらのクラスターの一部が同期した結果であると結論できる。同期はサンプルサイズの  $1 \text{ cm}^2$  の全体で観察されたので、

クラスターはマクロな領域で相互作用していることになる。

疎な CNT クラスター同士がどのように同期するのは依然不明である。Kuramoto モデルは純な数学モデルであり、現実に sine 相互作用が存在する証拠は今のところ確認できていない。ここで注目されるのは、クラスターの CNT 接合部は界面活性剤や色素の脱着・吸着で成り立っていることである。そのような熱力学的な接合は固定されていない。すなわち、接合部は CNT 長軸に沿って移動が可能で、また、2 本の CNT の接合角も変わることができる。液中 CNT の熱運動は長さに大きく依存することが知られているので、僅かな接合部の変化がクラスター構造を少しだけ変え、それが振動周波数の変化を引き起こしたと推測される (図 5)。



クラスター間の振動はクラスターに属しない CNT や液中の色素会合体により伝わり、フィードバックにより同期できるような構造に変化したクラスターだけが同期に加わる機構が提案できる。

今回の研究は、ネットワークの自己組織化において、可変接合が重要な役割を果たす可能性を示唆している。

#### 参考文献

1. Matuno, Y., Sato, Y., Sato, H. & Sano, M. Direct observations of graphene dispersed in solution by twilight fluorescence microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2425-2431 (2017).
2. Ishikawa, Y., Watanabe, Y. & Sano, M. Contrast mechanisms of solution-dispersed graphene compounds in twilight fluorescence microscopy. *Langmuir* **35**, 10334-10340 (2019).
3. Kuramoto, Y. *Chemical oscillations, waves, and turbulence*. (Springer-Verlag, 1984).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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<br>Fukumoto Makoto, Akai Ryunosuke, Yoshida Yume, Sakuma Shin-nosuke, Ono Hayato, Mori Rintaro, Sano Masahito | 4. 巻<br>13              |
| 2. 論文標題<br>Synchronized oscillations of carbon nanotubes dispersed in solution                                       | 5. 発行年<br>2023年         |
| 3. 雑誌名<br>Scientific Reports   | 6. 最初と最後の頁<br>4522-4527 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1038/s41598-023-31813-3  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hayato Ono, Rintaro Mori, Masahito Sano                            |
| 2. 発表標題<br>Synchronized oscillation of carbon nanotubes dispersed in solution |
| 3. 学会等名<br>フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>小野颯斗・森麟太郎・佐野正人         |
| 2. 発表標題<br>液中分散カーボンナノチューブの自発的同期振動 |
| 3. 学会等名<br>高分子討論会                 |
| 4. 発表年<br>2022年                   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|