

フッ化カーボンナノチューブの構造と振動様態の研究：
分子動力学シミュレーションによる赤外応答の解析

京都大学大学院理学研究科化学専攻
量子化学分科

上田 哲

2009 年 1 月 30 日

目次	
1 序論	2
2 フッ化カーボンナノチューブ	5
2-1 カーボンナノチューブの構造と電子状態の特性	5
2-2 付加構造の選択性	9
2-3 C-F 間の結合性	11
3 分子動力学シミュレーション	13
3-1 解析方法	13
3-2 計算設定	16
4 結果・考察	19
4-1 速度相関スペクトル	19
4-2 赤外スペクトル	24
5 結論	38
 謝辞	 41
 参考文献	 42

1 序論

単層カーボンナノチューブの発見[1]以来、カーボンナノチューブ(CNT)への大きな関心は物理化学の分野にとどまらずナノテクノロジーの分野まで広がり、特に電気デバイスやエネルギー関連の様々な研究がなされてきた。しかしながら、炭素同士の強力な結合により、CNT は化学的に不活性であり、力学的にも変形しにくく、そのため現状では電気・エネルギーデバイスとしての実験的な応用は制限されている。

CNT 表面に原子を結合させると、炭素原子間の構造が変化し、蓄電や導体としての性能が高まる可能性がある。そのため、強力な反応性をもつフッ素を CNT に付加させたフッ化カーボンナノチューブ(F-CNTs)への関心が近年高まっており、実験での生成[2-12]や F-CNTs の様々な分野への応用[7,13-18]の研究が活発になされている。

F-CNTs の構造は実験と理論の双方で研究が進んでおり、CNT 側面にフッ素が付加するパターンとして主に二種類の構造があると言われている。CNT 内のベンゼン環にフッ素が付加する場合、C-C 間の二重結合が切れることより、2 個の F が付加する。図 1 はベンゼン環のオルト位に二個の F が付加した構造であり、図 2 はパラ位に二個の F が付加した構造である。前者を 1,2-フッ素付加、後者を

1,4-フッ素付加と呼ぶ。

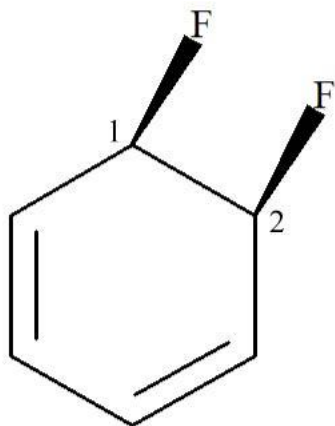


図 1 : 1,2-フッ素付加

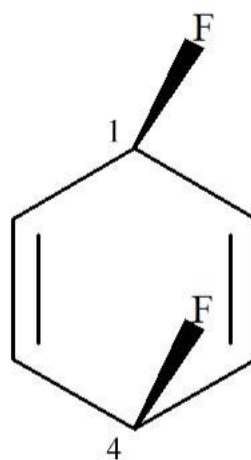


図 2 : 1,4-フッ素付加

走査トンネル顕微鏡(STM)の映像、および半経験的量子化学計算を用いた考察[4]より、1,4-フッ素付加の構造がより安定である事が確認されている。一方、DFT計算[19]によると、1,2-フッ素付加の方がエネルギー的には得である。しかしながら、どちらの結果でもそれぞれの構造のエネルギー差が小さく、実際の生成物の STM 映像でもそれら二構造が共存した状態であることが確認できる。

本研究は、上記理由により現時点での実験では区別することのできない、1,2-フッ素付加と 1,4-フッ素付加それぞれの構造独自の振動状態を理論的に考察することを目的とする。これにより、生成された F-CNTs の構造決定に役立つ情報を提供できることを期待する。手法として、分子動力学(MD)シミュレーションによる赤外応答の計算法[20-23]を用いる。

本論文は、まずこの章で F-CNTs に対するこれまでの研究の背景と本研究の目

的を述べてきた。次いで 2 章では F-CNTs の構造について、3 章では MD シミュレーションを用いた解析方法や計算設定について、4 章では計算結果と振動様態の解析・考察を述べ、最後に 5 章で本論文の統括を述べる。

2 フッ化カーボンナノチューブの構造

2-1 カーボンナノチューブの構造と電子状態の特性

カーボンナノチューブ(CNT)は図3のようなグラファイトの一枚面(グラフェンシート)を巻いて筒形にした形状をもっている。

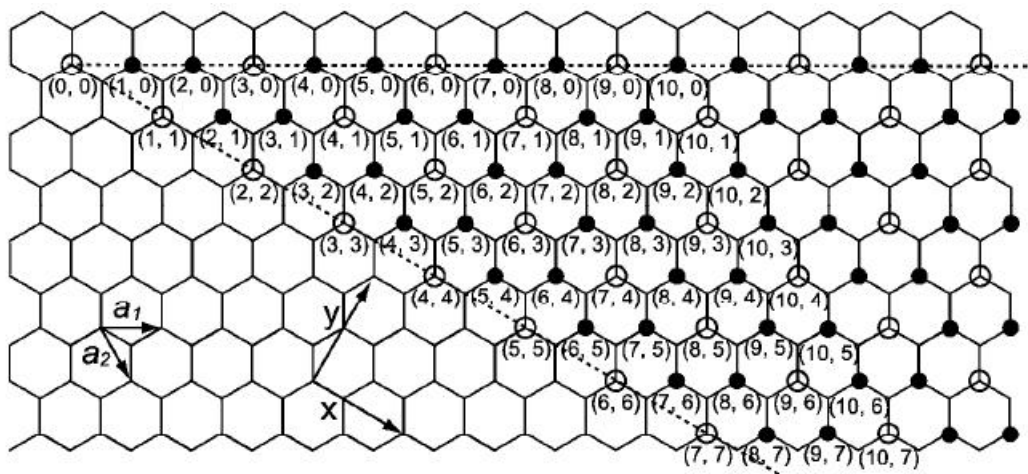


図3：CNTの形状指定のためのベクトル図

a_1 と a_2 は格子ベクトル

y はチューブ軸方向ベクトル、 x はチューブ円周方向ベクトル

巻き方としては、例えば図3の白丸をつけた六角形がいずれかの六角形(例えば白丸をつけた六角形)に重なるように、かつ半径が一樣な円筒ができあがるようにする。このようにしてできあがったCNTの形状を指定するために、図3に示すような各六角形の一つの頂点に格子ベクトルを基準とした座標を割り当てておく。そして座標が(0,0)である原点を、点(n,m)に重なるようにしてできたもの

を $\text{tube}(n,m)$ とよぶことにする。あらゆる CNT を表すためには、点 (n,m) が $(0,0)$ の位置を中心として 30° の中心角で開いている扇形の中にあれば充分である。図 3 では、この扇形の方の半径上にある六角形群を $(1,0)$ 、 $(2,0)$ のように $(n,0)$ 型の座標で表し、 30° 開いた半径上のそれらを $(1,1)$ 、 $(2,2)$ のように (n,n) 型の座標で表している。さらにこれら二つの半径の間にある六角形には、 (n,m) で定まる座標 (ただし、 $n > m \geq 1$) を割り当てる。

以上の (n,n) 、 $(n,0)$ 、および (n,m) 型の CNT の形状は図 4 に示すようにそれぞれ特徴があり、順にアームチェア型、ジグザグ型、キラル型と呼ばれる。

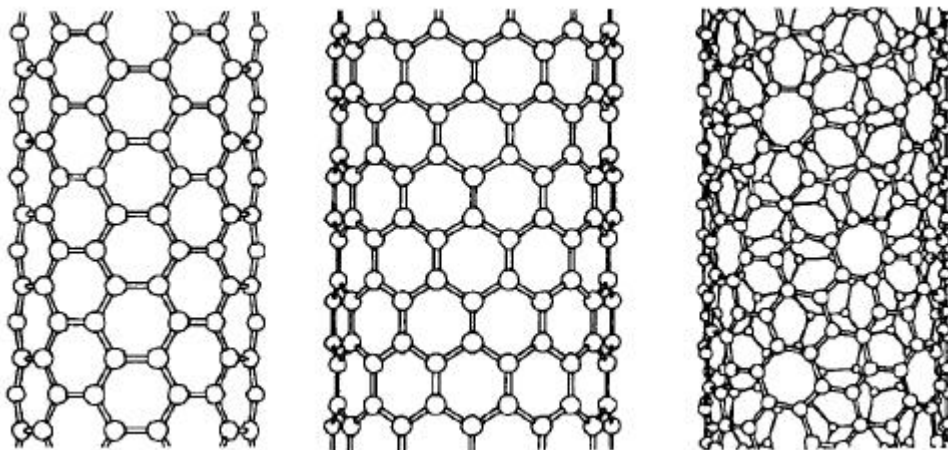


図 4 : 巻き方の違いによる三種類の CNT

左から順にアームチェア型、ジグザグ型、キラル型

アームチェア型は $\text{tube}(n,n)$

ジグザグ型は $\text{tube}(n,0)$

キラル型は $\text{tube}(n,m)$ (ただし、 $n > m \geq 1$)

特にキラル型は、その名のとおりらせん構造をもっていて光学活性がある。ただし、図 3 の扇形によってできるらせん構造では左巻きか右巻きの一方ができ

るのみである。しかし、光学活性以外の性質を論じるときには本質的な差異は生じない。

以上のように決定される $\text{tube}(n,m)$ の CNT の電子状態はヒュッケル法に基づく結晶軌道法で計算されている[24]。その結果は、 $2n+m$ が 3 の倍数となる構造のときには最高被占(HO)バンドと最低空(LUMO)バンドのエネルギーが縮退してバンドギャップがゼロになり、金属的な電子状態になっている。一方、 $2n+m$ が 3 の倍数でないときにはバンドギャップが発生し、電子状態は半導体的(ギャップが大きければ絶縁体的)になる。図 3 の白丸で記されている座標の tube では、この規則にのっとれば金属的な電子状態である。とくにアームチェア型の $\text{tube}(n,n)$ では、つねに $2n+m$ が 3 の倍数であることが満たされるので、金属的になる。

これら計算結果はヒュッケル法の枠組みで求められたものであり、より厳密的には金属－絶縁体転移(パイエルス転移)のように、結合組替が起こって二重結合が局在化する可能性なども考慮にいれなければならない[25]。これにより、 $2n+m$ が 3 の倍数であってもバンドギャップが生じ、電子状態が半導体的なものになる場合がある。二重結合の局在化も考慮に入れた、エネルギー的に最も安定な構造を半経験的ハートリー・フォック法で調べた結果によると[26]、アームチェア型では結合組替が起こっても金属的バンド構造を保持でき、逆にジグザ

グ型ではバンドギャップが発生してしまうことが知られている。現在のところ推測の域はでないが、アームチェア型では結合組替が起こっても、金属的な電子状態を保持できる可能性が強いといわれている。

2-2 付加構造の選択性

1 章で述べたとおり、CNT 側面にフッ素が付加する構造として、図 1 のような 1,2-フッ素付加、図 2 のような 1,4-フッ素付加の 2 パターンが考えられる。一般にフッ素は反応性が強いので、このようにただ一つの F_2 分子だけが CNT に付加するとは考えにくく、次々に付加反応が進んでいき、ある程度の一様なフッ素付加構造を形成したところで付加反応は終了すると考えられる。グラフェン上に上記 2 パターンの付加が続いた場合の構造を図 5, 6 に示す。メタ位に 2 個の F が付加する 1,3-付加構造が考えられない理由として、これら二構造のように 2 重結合と F 付加とが一様に分布した構造を形成することができないからである。

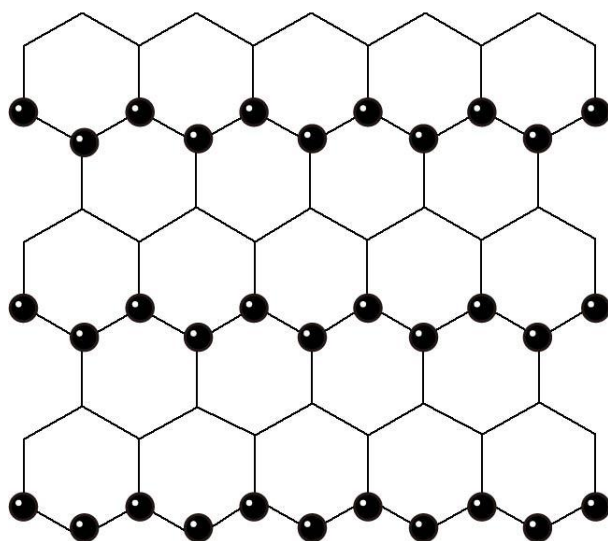


図 5 : 1,2-付加構造

図内の黒丸はフッ素付加した炭素を示す。

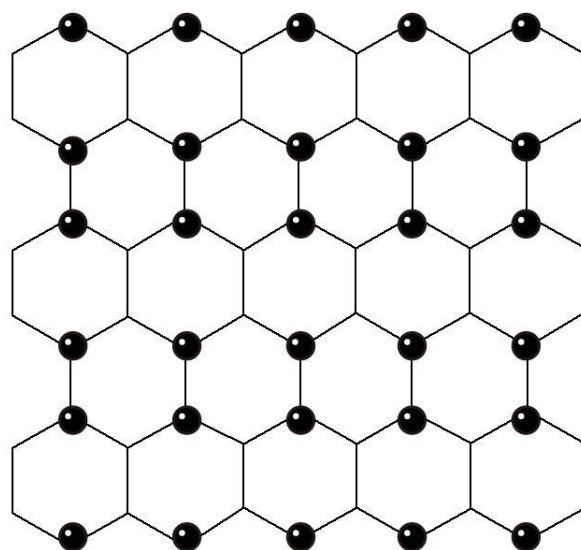


図 6 : 1,4-付加構造
図内の黒丸はフッ素付加した炭素を示す。

半経験的量子化学計算を用いたエネルギー計算の結果[4]、既に一つの F_2 分子が 1,2-付加、1,4-付加している tube(10,10)のアームチェア型のそれぞれの系に新たに F_2 が付加する場合には、1,2-付加では新たな 1,2-付加、1,4-付加では新たな 1,4-付加をとるように選択した方が他の構造をとるよりもエネルギー的に安定になる。よって、アームチェア型、ジグザグ型、キラル型によって多少違いはあるが、フッ素付加反応が進んだ系は図 5, 6 のような 1,2-フッ素付加の集団、1,4-フッ素付加の集団を形成することが予測される。また、とくにアームチェア型の場合は、CNT 円周に沿って 1,4-付加構造の集団が、CNT 軸方向に沿って 1,2-付加構造の集団が形成され、構造と CNT 軸方向とに関連性ができる。

2-3 C-F 間の結合性

フッ化カーボンナノチューブ(F-CNTs)を生成する場合、一般的には 300°C から 400°C のフッ素ガスを CNT に吹きつける。十分な温度の場合では付加反応は順調に進行し、図 5, 6 のような完全に F 付加が進行した F-CNTs が生成されるが、150~200°C 以下の温度の場合では、たとえ長時間噴射しても F 付加が充分に進行しない。

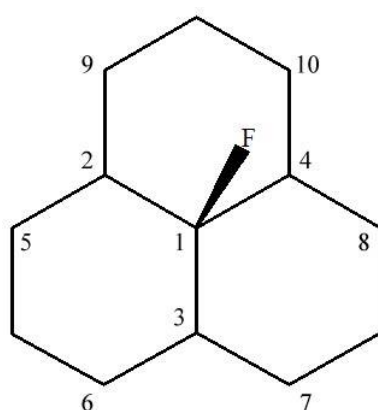


図 7 : F から近接した位置にある 10 個の C 原子

F 付加数が少ない場合には、他の F 原子の影響が小さいため C-F 間の電荷のやりとりがスムーズになり、結果 C-F 間の結合がイオン結合となる。F 付加数と C-F 間結合性の関連性を表す式として、

$$\text{C:F} = 10:\text{x} \quad \text{x} = \begin{cases} < 1 : \text{ionic bonds} \\ \geq 1 : \text{covalent bonds} \end{cases} \quad (1)$$

が与えられている[2,27]。これは図 7 にあるように、F 原子と結合した C 原子から、メタ位以内の近接した C 原子に F 原子が結合しているかどうかを示す指標

であり、メタ位以内にある場合には F 原子同士で電荷分布に影響し合っ C-F 間結合が共有結合性になる。

X 線電子分光実験による結合エネルギーの評価や赤外分光実験での C-F 間の振動の解析でもこれら結合性の違いによる影響が示されている[2,27]。フッ素ガスの温度の上昇に伴い、フッ素付加数も増加し、各性質もイオン性から共有結合性へと遷移していく。だいたい 200°C から 300°C の間でこれら性質の主たる遷移が見られるが、現段階では上記フッ素ガス温度によるフッ素付加数の制御は難しい。

3 分子動力学シミュレーション

3-1 解析方法

本研究は、1,2-付加構造と 1,4-付加構造のフッ化カーボンナノチューブ (F-CNTs)それぞれの独自の振動状態を解析することを目的とする。各構造独自の振動様態をもとめる方法として、赤外応答の解析、および速度相関スペクトルの解析が考えられる。

F-CNTs の二構造は F 原子の配置が違うので、主に C-F 間の振動にそれら影響による違いが表れると考えられる。C 原子と F 原子には電気陰性度に差があるため、C-F 間では C 側に正電荷が、F 側に負電荷が偏り、電気双極子モーメントが生じる。よって、C-F 間の振動によって電気双極子モーメントが変動し、赤外活性となる。これより、分子動力学シミュレーションを行い、赤外応答[20-23]を計算することにより、C-F 間の振動の様態を解析することができる。赤外スペクトルの吸収係数 $\alpha(\omega)$ は次式で与えられる[21,28]。

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{\hbar cn(\omega)V} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) I(\omega) \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2)$$

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mu(t)\mu(0) \rangle \quad (3)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は系の温度、 $\hbar$ はプランク定数、 c は真空中の光の速度、 $n(\omega)$ は屈折率、 $\mu(t)$ は時刻 t における系全体の双極子モーメントである。 $I(\omega)$

は吸収線形を表す関数である。 V は測定容器の体積であり、ここではその数値を決定しない。また、MD シミュレーションで計算される線形関数 $I_{MD}(\omega)$ は実数の時間相関関数を使っているため、複素数で表される量子力学的な時間相関関数を用いた $I(\omega)$ に代入するために次式のような詳細釣り合い条件の補正をかける必要がある。

$$I(\omega) = \frac{2}{1+e^{-\beta\hbar\omega}} I_{MD}(\omega) \quad (4)$$

(2)、(3)、(4)を用いて、さらに定数などの項を比例定数として、赤外スペクトルの吸収係数 $\alpha(\omega)$ は次式で計算される[21,29]。

$$\alpha(\omega) \propto \omega \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) I_{MD}(\omega) \quad (5)$$

$$I_{MD}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mu(t)\mu(0) \rangle \quad (6)$$

本研究は上記(5)、(6)式をもちいて系の赤外応答を計算する。

C-F 間の振動だけでなく、F-CNTs 全体のフォノンの違いを考察するため、速度相関スペクトルによる解析も合わせて行う。速度相関関数は次式で与えられる[30]。

$$C_V(t) = \sum_{i=0}^N v_i(t)v_i(0) \quad (7)$$

(7)式でもとまる $C_V(t)$ にフーリエ・ラプラス変換を行う。

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_V(t) e^{-i\omega t} dt \quad (8)$$

(8)式でもとまる速度相関スペクトル $S(\omega)$ は特定のスペクトルを定義する値では

ないが、系の振動数密度を示す指標である[30]。 $S(\omega)$ に合わせて基準振動解析も行い、F-CNTs 全体の振動様態を解析する。

3-2 計算設定

フッ化カーボンナノチューブ(F-CNTs)の分子動力学(MD)シミュレーションは以降の設定で行った。C-C 間、C-F 間、F-F 間の半経験的ポテンシャル関数は AMBER ポテンシャル関数[31]を用いた。原子数は炭素原子数 200 個、フッ素原子数 100 個の計 300 個とした。これは、上述のように温度による F 付加数の制御は難しいため、フッ素付加がフルに進んだ図 5、6 を対象としている。

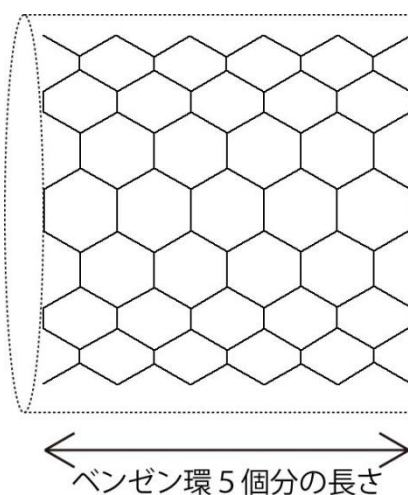


図 8 : 周期境界の設定

特にデバイス性能等の応用が期待されるため、カーボンナノチューブ(CNT)の巻き方は `tube(10,10)` のアームチェア型とした。チューブ軸方向を x 軸、それを基にして直行座標系の y 軸と z 軸を設定して、`tube(10,10)` を形成するように C 原子と F 原子を配置させた。周期境界条件は、AMBER での C-C 間結合の結合長 $1.4\text{\AA}$ を基に、ベンゼン環五個分の長さをチューブ軸方向に設定した(図 8)。温度は $\sim 0\text{K}$

の極低温とした。運動方程式の時間発展は、時間刻み 0.1fs の速度ベルレ法を用いて行った。また、計算を簡素化するため、AMBER 内では 1,4-ファンデルワールス相互作用を用いた。

2-3 で述べたが、上述の系では F 付加数が十分多いので C-F 間の結合は共有結合性のものでとすることができる。そのため、F 原子が持つ電荷は固定されているとし、また C 原子は F 原子と結合しているもののみが F 原子と同量で符号が反対の電荷を持つとする。1,2-付加構造(図 5)、1,4-付加構造(図 6)ともに F 原子同士が隣接する構造を持つので、図 9 のような簡素な系において量子化学計算ソフトウェア GAMESS を用いて量子化学計算を行い、F の電荷を決定した。なお、量子化学計算において、基底関数は SVP を使い、B3LYP 法で DFT 計算を行った。電荷は CHELPG 法で決定された。

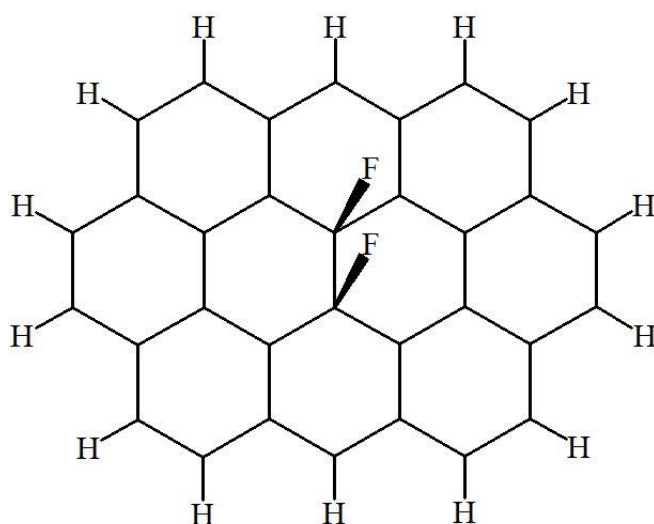


図 9 : F の電荷を計算する際に用いた系

以上の設定で MD シミュレーションを行い、(5)、(6)式を用いて赤外応答を、(7)、(8)式を用いて振動数密度をもとめた。また、MD シミュレーションで各原子の Hessian をもとめ、それを基に MKL ルーチンを使って振動数解析を行った。また赤外応答については、

条件 1 : F 原子同士の相互作用をゼロとして計算した系

条件 2 : F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系

条件 3 : 両条件ともに課した系

の三つの場合も計算を行った。ただし、条件 1 は、パラメータとして直接設定される、F 原子の静電相互作用、F-C(sp³)-C(sp³)-F 間捻じれ角の相互作用をゼロとした。条件 1 と通常の F-CNTs を比較することにより、F 原子間相互作用が系に与える影響を見ることができる。条件 2 との比較で、sp² 炭素や sp³ 炭素の配置による振動形体を解析する。条件 3 との比較はそれら両条件を合わせた振動状態への影響を考慮することができる。これら条件下での赤外応答と元の赤外応答を比べ、各ピークに現われる振動を特定した。赤外応答、速度相関関数は 200,000 アンサンブルで平均をとった。

4 結果・考察

4-1 振動数密度

3-2 の設定で MD シミュレーションを行い、(7)、(8)式を用いて速度相関スペクトル $S(\omega)$ を求めた。図 10 はチューブ軸方向の、1,2-付加構造、1,4-付加構造の速度相関スペクトルである。また、チューブ軸方向を x 軸として、直交座標系の y 軸、z 軸方向成分もあわせて計算を行ったところ、y 軸と z 軸でほぼ同一のピーク位置、強度を示した。アームチェア型のカーボンナノチューブ(CNT)は yz 平面でチューブ円周を描く。これより、チューブ動径方向成分およびチューブ円周の接線方向成分についての情報が y 軸成分、z 軸成分に等価に現れる。よって、以降より y 軸方向成分をチューブ動径・円周方向の成分として表す。図 11 はチューブ動径・円周方向成分の、1,2-付加構造、1,4-付加構造の速度相関スペクトルである。

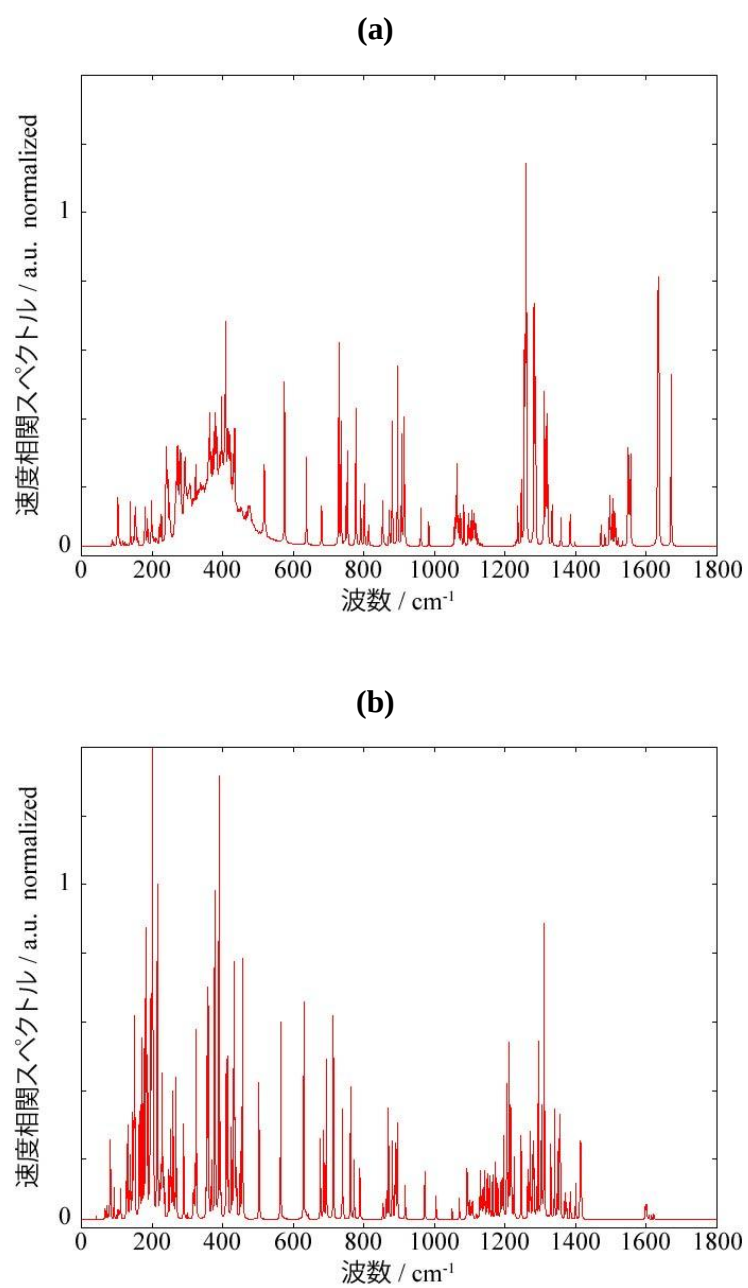


図 10 : (a)1,2-付加構造における速度相関スペクトルのチューブ軸方向成分。
(b)1,4-付加構造における速度相関スペクトルのチューブ軸方向成分。シグナル強度は図縦軸 1 を基準とした相対強度を示す。

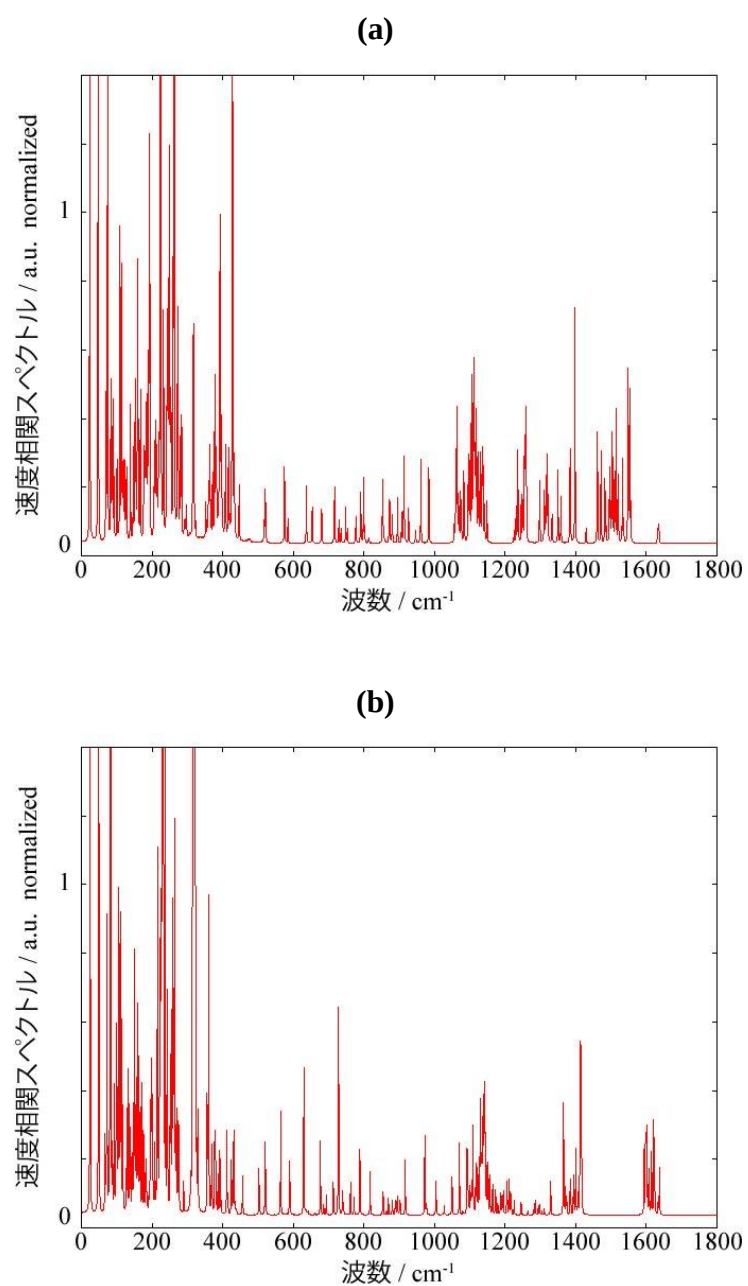


図 1 1 : (a)1,2-付加構造における速度相関スペクトルのチューブ動径・円周方向成分。(b)1,4-付加構造における速度相関スペクトルのチューブ動径・円周方向成分。シグナル強度は図 1 0 と同じ基準を用いた相対強度を示す。

カーボンナノチューブ(CNT)のフォノン振動は、チューブ由来振動とグラフェンシート由来振動の主に2パターンに分けることができる[31]。グラフェンシート由来の振動はCNTの巻き方を解き、二次元シート状にしても表すことができる振動である。一方、チューブ由来の振動は、チューブ動径の振幅、チューブが捩れる振動のようにチューブの形状由来の振動であり、二次元シート上にしても表すことができない。図12の(a)、(b)にそれぞれの振動の主たる例を示す。

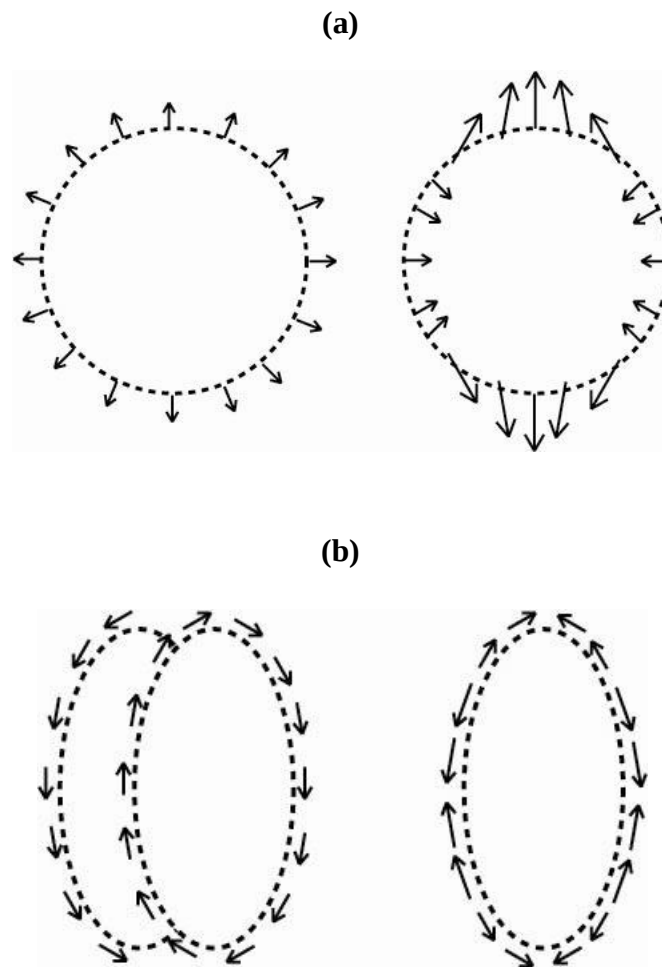


図12：カーボンナノチューブの代表的な振動モード。
(a)はチューブ由来の振動、(b)はグラフェンシート由来の振動である。

基準振動解析の結果、 500cm^{-1} 以下のピークはチューブ由来の振動であり、 1500cm^{-1} 以上はグラフェンシート由来の振動であると推測される。フッ化カーボンナノチューブ(F-CNTs)のIR・ラマン分光実験結果[27]によれば、イオン性のC-F結合のストレッチは約 1100cm^{-1} 、共有結合性のC-F結合のストレッチは約 1210cm^{-1} 、 sp^3 炭素由来の振動は約 1360cm^{-1} のピークを現す。MDシミュレーションによる結果がこれら実験結果に近いピークを与えていると考えらる。図10、11の(a)、(b)で $1000\sim 1500\text{cm}^{-1}$ に現れるピークはそれら振動に由来すると推測されるが、ピーク数が多いため、どれがどのような振動に対応するかを特定することができない。従来のCNTでも、対称性の考察から、ラマン活性なモードは15～16個、赤外活性なモードは7～9個あるとされている[31]。さらにF-CNTsでは、F原子、およびF付加によって生じる sp^3 炭素がチューブ由来の振動とグラフェンシート由来の振動と影響し合い、 $500\sim 1500\text{cm}^{-1}$ により複雑で多くのモードが現れ、ピーク数の増大に繋がると考えられる。また、そのピーク数の多さから、図10、11の(a)、(b)で振動を特定し、独自の振動様態を解析して違いを見つけることは難しい。よって、振動数密度や基準振動解析でこれら二構造の特異なピークや振動を区別・考察するのは困難である。

4-2 赤外スペクトル

3-2 の設定で MD シミュレーションを行い、(5)、(6)式を用いて赤外スペクトルを求めた。4-1 の速度相関スペクトルと同様に、チューブ軸を x 軸として、y 軸成分、z 軸成分を計算し、それらに大きな違いが見られなかったので、y 軸をチューブ動径・円周方向として表す。図 1 3、図 1 4 は 1,2-付加構造、1,4-付加構造のチューブ軸方向の赤外スペクトルである。1,2-付加構造のチューブ動径・円周方向の赤外スペクトルのうち、 $0\sim 500\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 1 5 に、 $800\sim 1400\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 1 6 に示す。同様に、1,4-付加構造のチューブ動径・円周方向の赤外スペクトルのうち、 $0\sim 500\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 1 7 に、 $800\sim 1400\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 1 8 に示す。これら 2 つの範囲以外ではピークは観測されなかった。各図の(a)は通常の F-CNTs、(b)は F 原子同士の相互作用をゼロとして計算した系、(c)は F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系、(d)は両条件ともに課した系のスペクトルである。チューブ軸方向(図 1 3、1 4)について、どの程度の波数でピークが現れるかを分類したものを表 I に記す。また、同様にチューブ動径・円周方向についてのピーク波数の分類を、 500cm^{-1} 以下(図 1 5、1 7)については表 II に、 800cm^{-1} 以上(図 1 6、1 8)については表 III に記す。

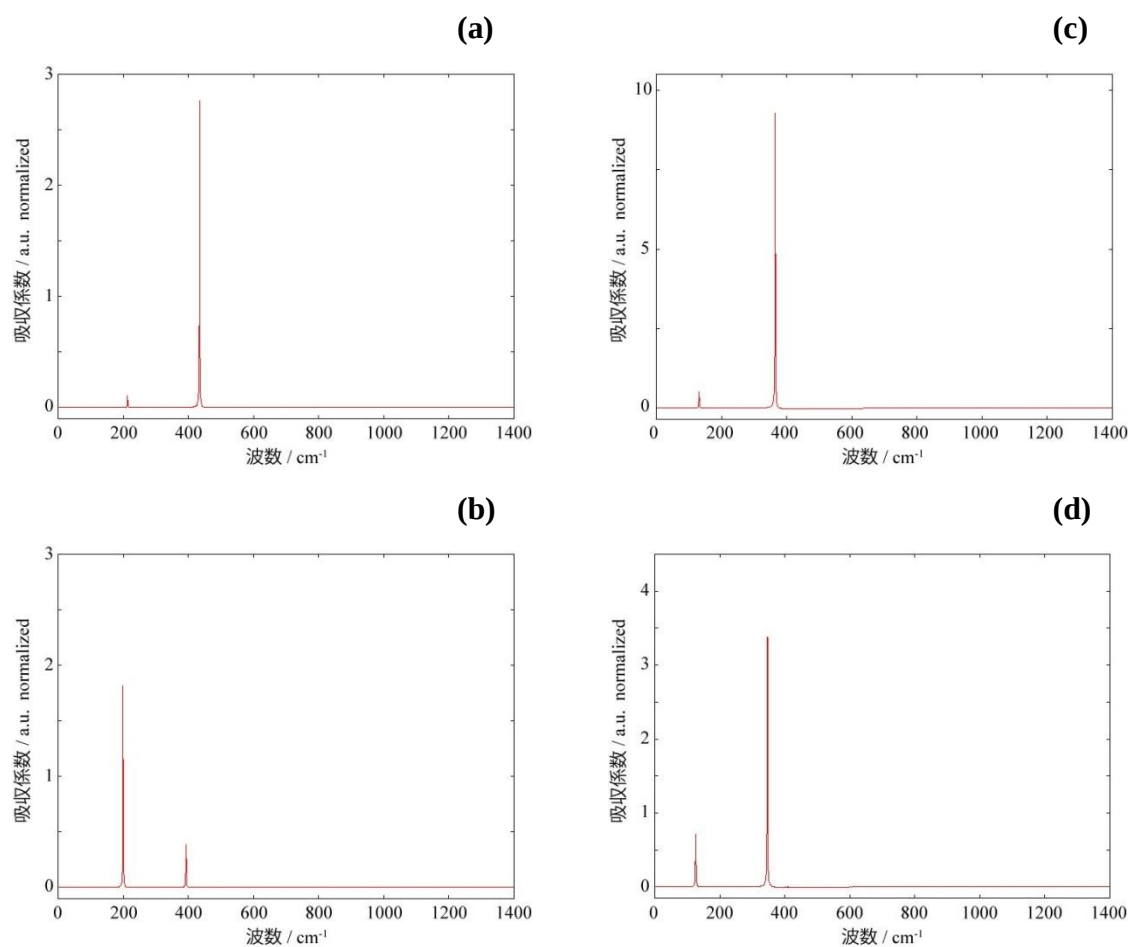


図 1 3 : 1,2-付加構造における赤外スペクトルのチューブ軸方向成分。シグナル強度は図縦軸 1 を基準とした相対強度を示す。(a)1,2-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

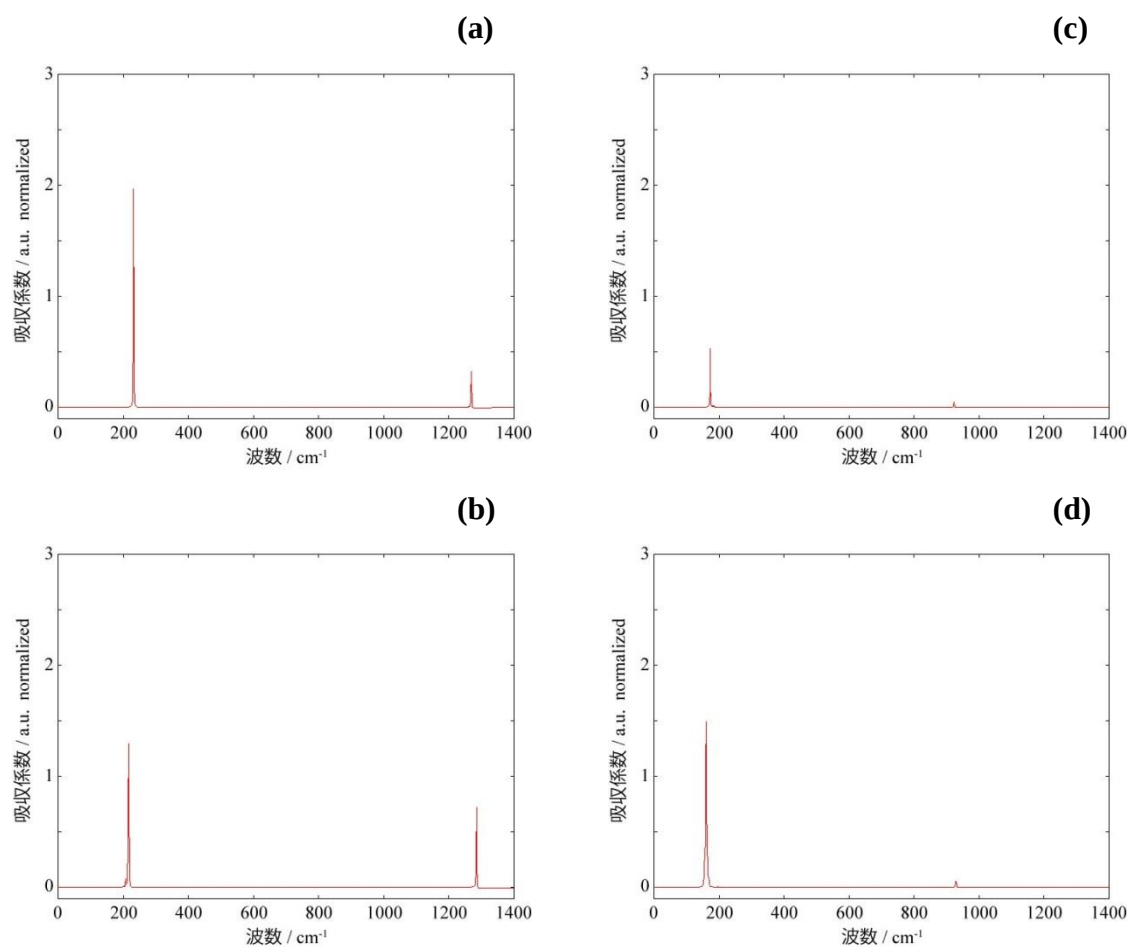


図 1 4 : 1,4-付加構造における赤外スペクトルのチューブ軸方向成分。シグナル強度は図 1 3 と同じ基準を用いた相対強度を示す。(a)1,4-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

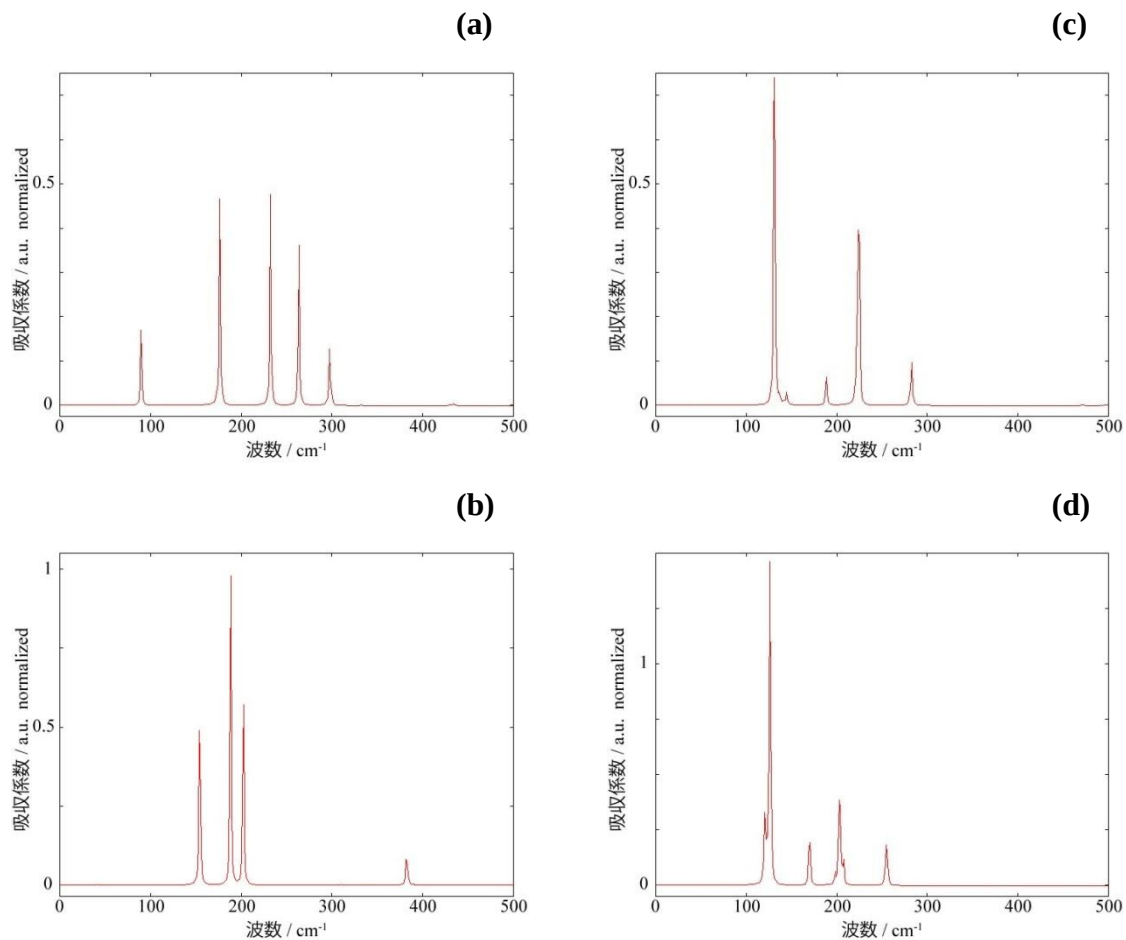


図 1 5 : 1,2-付加構造における赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向成分のうち、 500cm^{-1} 以下の部分。シグナル強度は図 1 3 と同じ基準を用いた相対強度を示す。(a)1,2-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

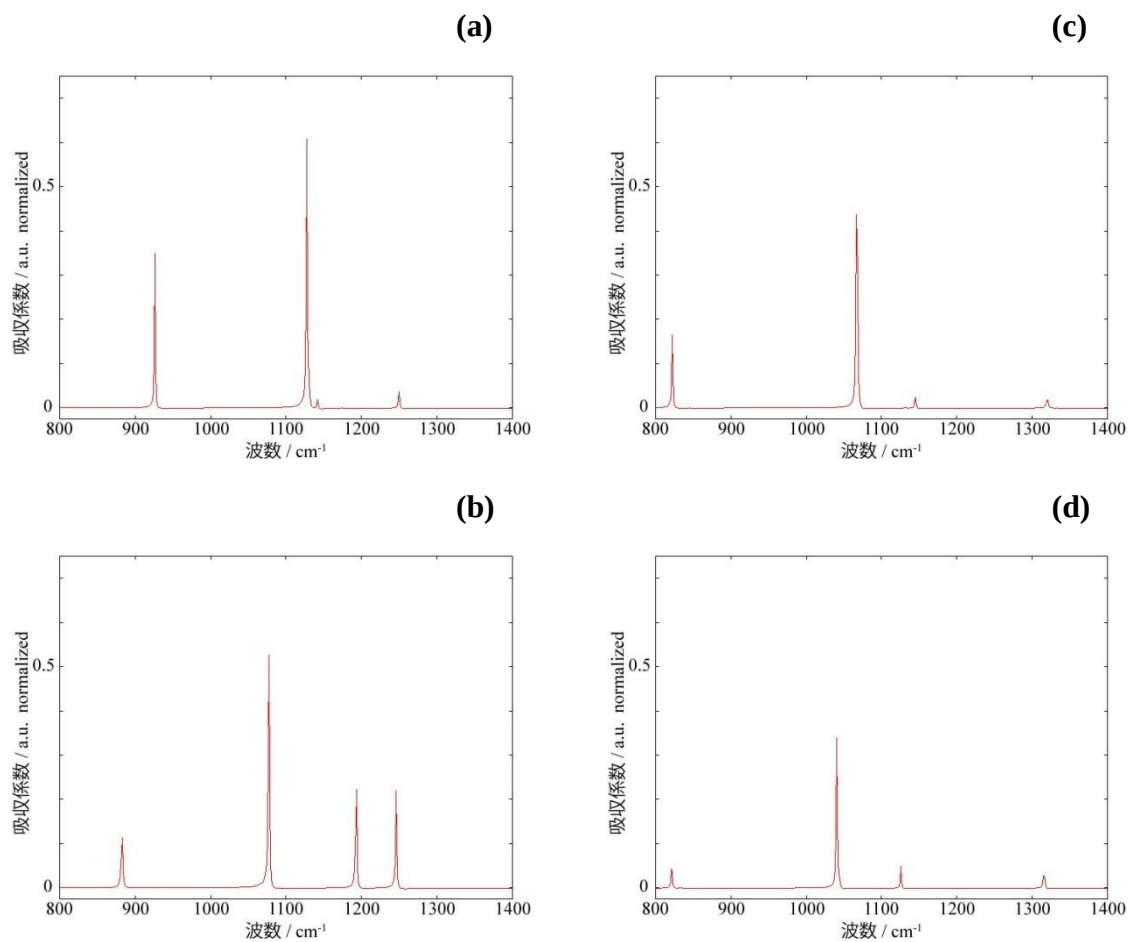


図 1 6 : 1,2-付加構造における赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向のうち、 800cm^{-1} 以上の部分。シグナル強度は図 1 3 と同じ基準を用いた相対強度を示す。
 (a)1,2-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

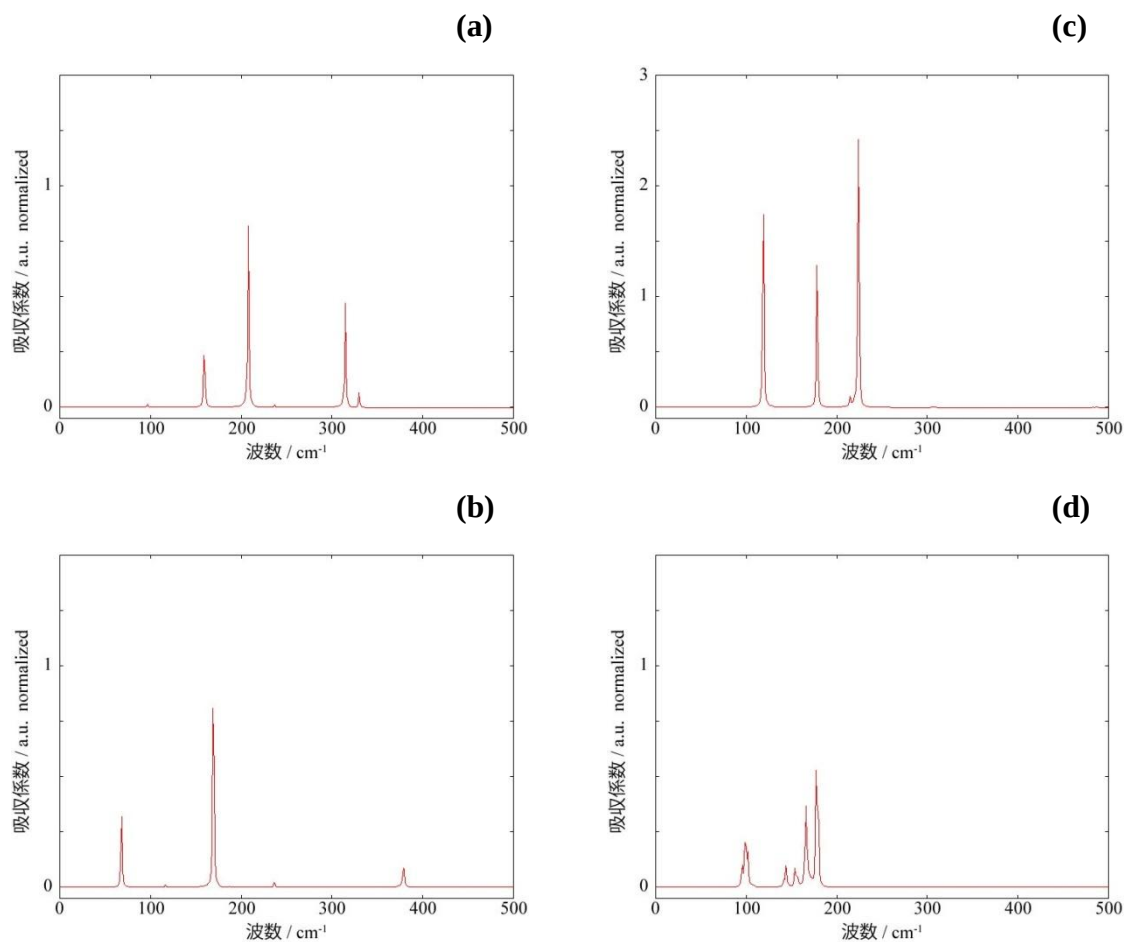


図 1 7 : 1,4-付加構造における赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向のうち、 500cm^{-1} 以下の部分。シグナル強度は図 1 3 と同じ基準を用いた相対強度を示す。
 (a)1,4-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

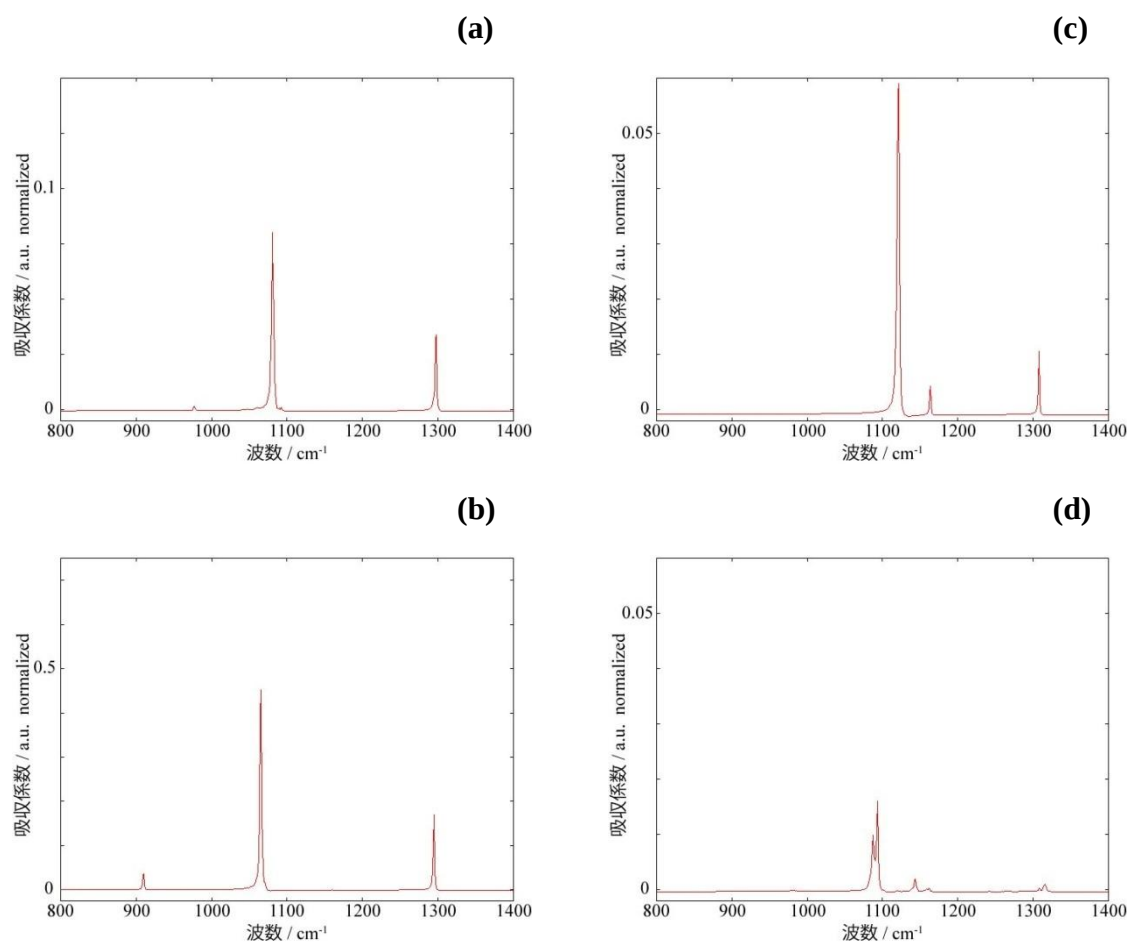


図 1 8 : 1,4-付加構造における赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向のうち、 800cm^{-1} 以上の部分。シグナル強度は図 1 3 と同じ基準を用いた相対強度を示す。
 (a)1,4-付加構造。(b)F 原子同士の相互作用をゼロとした系。(c)F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系。(d)両条件ともに課した系。

表 I : 赤外スペクトルのチューブ軸方向成分の分類

	$\sim 200\text{cm}^{-1}$		$\sim 400\text{cm}^{-1}$		$\sim 900\text{cm}^{-1}$		$\sim 1300\text{cm}^{-1}$	
	12	14	12	14	12	14	12	14
Normal	○	○	○	×	×	×	×	○
条件 1	○	○	○	×	×	×	×	○
条件 2	○	○	○	×	×	○	×	×
条件 3	○	○	○	×	×	○	×	×

12 は 1,2-付加構造、14 は 1,4-付加構造を、○×はその波数でピークが現れるかどうかを示す。

Normal : 通常の F-CNTs

条件 1 : F 原子同士の相互作用をゼロとして計算した系

条件 2 : F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系

条件 3 : 条件 1 と条件 2 の両方を課した系

表Ⅱ：赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向成分の分類(500cm⁻¹以下)

	~100cm ⁻¹		150~300cm ⁻¹		~300cm ⁻¹		~400cm ⁻¹	
	12	14	12	14	12	14	12	14
Normal	○	○	○	○	○	○	×	×
条件 1	×	○	○	○	×	×	○	○
条件 2	×	○	○	×	×	×	×	×
条件 3	×	○	○	×	×	×	×	×

表Ⅰと同様、12 は 1,2-付加構造、14 は 1,4-付加構造を、○×はその波数でピークが現れるかどうかを示す。

Normal：通常の F-CNTs

条件 1：F 原子同士の相互作用をゼロとして計算した系

条件 2：F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系

条件 3：条件 1 と条件 2 の両方を課した系

表Ⅲ：赤外スペクトルのチューブ動径・円周方向成分の分類(800cm⁻¹以上)

	~900cm ⁻¹		~1050cm ⁻¹		~1150cm ⁻¹		~1300cm ⁻¹	
	12	14	12	14	12	14	12	14
Normal	○	○	×	○	○	×	○	○
条件 1	○	○	○	○	○	×	○	○
条件 2	○	×	○	×	○	○	○	○
条件 3	○	×	○	○	○	○	○	○

表 I と同様、12 は 1,2-付加構造、14 は 1,4-付加構造を、○×はその波数でピークが現れるかどうかを示す。

Normal : 通常の F-CNTs

条件 1 : F 原子同士の相互作用をゼロとして計算した系

条件 2 : F 原子とそれに結合した C 原子以外の動きを止めた系

条件 3 : 条件 1 と条件 2 の両方を課した系

4-1 より、 500cm^{-1} 以下のピークはチューブ由来の振動に、 800cm^{-1} 以上は局所の原子間振動に関係しているとして、図 5、6 の構造を基に、表 I、II、III を用いて各ピークに現れる振動を考察する。

$\sim 100\text{cm}^{-1}$ に現れるピークは、通常の 1,2-付加構造のチューブ動径・円周方向成分、および全条件においての 1,4-付加構造のチューブ動径・円周方向成分で現れる。これらに共通する構造特性として、チューブ円周に動くことができる C が配置されている。よって、これらピークは、図 1 2 (a) のようなチューブ動径の振幅振動に由来していると推測される。また、yz 平面の対称性から、一様でない振幅振動、もしくは一様でない C-F 間の振動とのカップリングを成している。

$150\sim 250\text{cm}^{-1}$ に現れるピークは、全条件下で 1,2-付加構造、1,4-付加構造ともに、またチューブ軸方向、チューブ動径・円周方向全ての成分に現れた。F 原子同士の相互作用に影響されず、また二構造の違いによらず全方向に現れるため、これらピークは図 1 9 のようなファンデルワールス相互作用に由来する振動だと推測される。

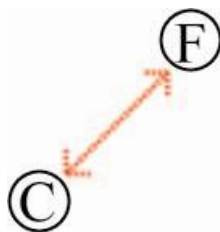


図 1 9 : $150\sim 250\text{cm}^{-1}$ のピークに予測される振動モード。
主として、C-F 間のファンデルワールス相互作用に由来する。

300~400 cm^{-1} に現れるピークは、チューブ軸方向では 1,2-付加構造の全条件において現れ、1,4-付加構造では現れない。チューブ動径・円周方向では sp^2 炭素が動ける条件において二構造ともに現れる。これらから、チューブ軸方向に沿った、もしくはチューブ円周方向に沿った C 原子集団の振動を成せるかどうか、このピークに関係していると推測される。また、各構造のそれら C 原子集団の種類から、チューブ軸方向では図 20 (右) のような $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)-]$ 集団の振動、チューブ円周方向では図 20 (左) のような $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)-]$ 集団の振動であり、互いの振動形態が異なる。

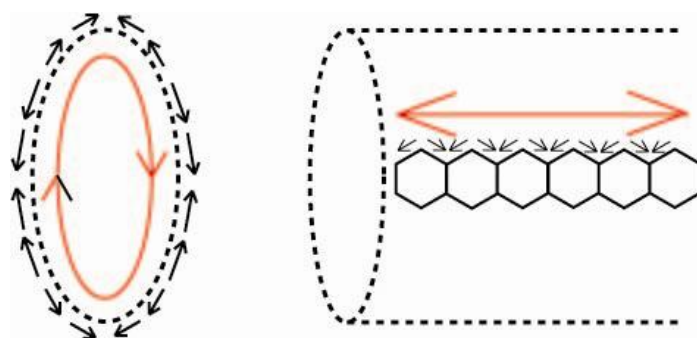


図 20 : 300~400 cm^{-1} のピークに予測される振動モード。

左図は主に 1,4-付加構造に現れ、 $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)-]$ 集団が円周沿いに振動する。

右図は主に 1,2-付加構造に現れ、 $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)-]$ 集団がチューブ軸沿いに振動する。

~1300 cm^{-1} のピークは、チューブ動径・円周方向において二構造ともに全条件で現れる。また、チューブ軸方向においては $\text{C}(\text{sp}^2)$ が動くことができる条件で現れる。よって、このピークはチューブ軸とチューブ動径・円周で形態の異なる

振動である。4-1 より、これらは図 2 1 のような C-F 結合のストレッチ振動に対応し、特に 1,4-付加構造のチューブ軸方向では、図 2 2 のような F-C(sp³)-C(sp²) のカップリングをなしていると推測される。1,2-付加構造のチューブ円周方向でも F-C(sp³)-C(sp²) の構造があり、これらカップリング振動をしている可能性があるが、C(sp²)を固定するかしないかでピーク位置が大きく変化するわけではないので、これだけではカップリングの有無を推測できない。



図 2 1 : $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ のピークに予測される振動モード。
C-F 結合のストレッチ振動に由来する。

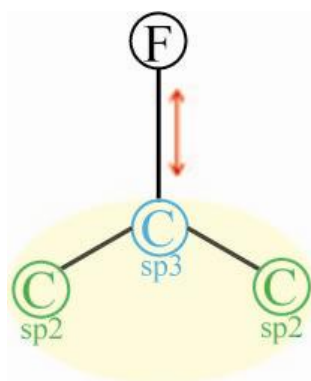


図 2 2 : 特に 1,4-付加構造での $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ のピークに予測される振動モード。
C-F 結合のストレッチ振動に C(sp³)-C(sp²)間の振動がカップリングしている。

$\sim 900\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1150\text{cm}^{-1}$ のピークは 1,2-付加構造、1,4-付加構造のチューブ動径・円周方向でのみ現れる。これらは、図 2 3 のような C-F 結合の首振り振動に関係していると考えられるが、各条件下のピークの有無を比較しても、その振動の形態を特定することができなかった。

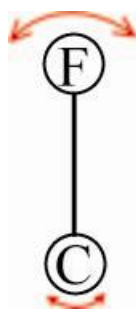


図 2 3 : $\sim 900\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1150\text{cm}^{-1}$ のピークに予測される振動モード。
C-F 結合の首振り振動に対応している推測される。

5 結論

実験で生成されたフッ化カーボンナノチューブは 1,2-付加構造(図 5)と 1,4-付加構造(図 6)が共存した状態にあると言われ、各構造独自の情報を分光実験等で観測・区別することは難しい。本論文では、それぞれの構造のフッ化カーボンナノチューブに対して分子動力学シミュレーションを行い、その赤外応答を解析することによって、2 構造の違いを振動様態の面から区別できるか確かめることを目的としている。

1,2-付加構造、1,4-付加構造の振動形態を区別する上で、チューブ軸方向のスペクトルに顕著な違いが見られる。図 1 3 (a)と図 1 4 (a)を比べると、 $\sim 400\text{cm}^{-1}$ のピークは 1,2-付加構造でしか現れなく、一方、 $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ のピークは 1,4-付加構造でしか現れない。これらピークは、1,2-付加構造では図 2 0 (右)のような $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)-]$ 集団のチューブ軸に沿った振動に、1,4-付加構造では図 2 2 のような $\text{F}-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)$ 構造によるカップリング振動に対応し、 $\text{C}(\text{sp}^2)$ と $\text{C}(\text{sp}^3)$ の配置の違いに由来する各構造独自の振動形態を示している。

以上より、1,2-付加構造と 1,4-付加構造は、それぞれが独自の振動形態を持ち、特にチューブ軸方向の赤外応答にそれら二構造の違いが現れるという結論に達した。また、実験で生成された F-CNTs に対して、チューブ軸方向の赤外スペク

トルを測定し、それら強度比を計算することによって、1,2-付加構造と 1,4-付加構造のおおよその割合をもとめることができる。これにより、生成された F-CNTs の構造決定ができると考えられる。

問題点として、ここで使われた AMBER ポテンシャルでは sp² 炭素の量子性が十分に考慮されない、ということがあり、実際の実験結果では、上記振動様態と異なった、量子性由来による新たな振動過程が生じる可能性がある。フッ化カーボンナノチューブにおける、C-C 間二重結合の量子性を考慮に入れたポテンシャルは現段階においては開発されていないので、上記の問題点を考察するにはこれらポテンシャルの開発が待たれる。

また、チューブ軸、チューブ円周どちらもフッ化構造の対称性が良いため、例えば、隣り合う C-F 対同士の対称振動などのように、観測方向に関するモーメントがキャンセルし合い、系全体の双極子モーメントが消える振動形態が考えられる。前述のような線形での赤外応答解析の手法ではこれら振動をピークとして計算できない。また、対称性を崩していないので、F 同士の相互作用をゼロにする等の条件を課してもそれら振動は現れない。これら振動様態を特定し、さらに振動間のカップリングについてより詳細な考察をするために、ラマン分光や多次元光学応答の解析[22,23,33,34]等の手法も用いる必要がある。

研究目的に矛盾した問題であるが、1,2-付加構造と 1,4-付加構造を混成させた

ときに、各構造で特異なピークに与える影響も考察する必要がある。前述のように、これらピークは主に sp² 炭素と sp³ 炭素の配置に由来している。2 構造が共存した場合、系全体としての sp² 炭素と sp³ 炭素の配置が各構造のそれら配置と異なってくるので、特にチューブ軸方向においての振動様態が変化する可能性がある。この問題点を考察するには、2 構造が共存した系について MD シミュレーションを行えばよいが、2 章 2 節より各構造はある程度集団化しているので、2 構造の構成割合など各種設定を慎重に決定する必要がある。

謝辞

本修士論文の作成にあたり、多くの方々にご協力いただきました。この場を借りて感謝の意を述べさせていただきます。

本研究は、ワシントン大学 Oleg Prezhdo 教授にテーマに関するご意見をいただき、谷村吉隆教授のご指導のもとに行われました。両先生に深く感謝いたします。また、研究を進めていくにあたり、永田勇樹先輩、長谷川太裕先輩に様々なご助言ご協力をいただきました。心からの感謝を申し上げます。そして、安藤耕司准教授、金賢得助教、秘書の植野由美子さん、小野純一先輩、その他量子化学研究室の全ての皆様に感謝いたします。

また、学部時代から通じて現在にいたるまで、様々な事柄について議論し合い、学業を修める上で切磋琢磨した、物理学第二分野専攻・原子核ハドロン物理学分科の林勇治君、化学専攻・表面化学分科の海津政久君、その他全ての友人に感謝の意を表したいと思います。

最後に、学生生活に渡って私を支え続けてくれた両親、祖父母、弟に心より感謝いたします。

References

- [1] S.Iijima, Nature **354**,56(1991)
- [2] Y.S.Lee, T.H.Cho, B.K.Lee, J.S.Rho, K.H.An, Y.H.Lee, J.Flourine Chem.
120,99(2003)
- [3] E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, R.H.Hauge,
J.L.Margrave, Chem.Phys.Lett **296**,188(1998)
- [4] K.F.Kelly, I.W.Chiang, E.T.Mickelson, R.H.Hauge, J.L.Margrave, X.Wang,
G.E.Scuseria, C.Radloff, N.J.Halas, Chem.Phys.Lett **313**,445(1999)
- [5] T.Hayashi, M.Terrones, C.Scheu, Y.A.Kim, M.Ruhle, T.Nakajima,M.Endo,
Nano Lett. **2**,491(2002)
- [6] H.Miyagawa, L.T.Drzal, Polymer **45**,5163(2004)
- [7] V.N.Khabashesku, J.L.Margrave, E.V.Barrera, Diamond Relat.Mater. **14**,
859(2005)
- [8] L.Valentini, J.Macan, I.Armentano, F.Mengoni, J.M.Kenny, Carbon **44**,
2196(2005)
- [9] U.Dettlaff-Weglikowska, V.Skakalova, J.Meyer, J.Cech, B.G.Mueller,
S.Roth, Curr.Appl.Phys. **7**,42(2007)
- [10] H.Muramatsu, Y.A.Kim, T.Hayashi, M.Endo, A.Yonemoto, H.Arikai,

- F.Okino, H.Tohara, Chem. Commun. 2002(2005)
- [11] T.Nakajima, S.Kasamatsu, Y.Matsuo, Eur.J.Solid State Inorg.Chem. **33**
831(1996)
- [12] A.Hamwi, H.Alvergnat, S.Bonnamy, F.Beguin, Carbon **35**,723(1997)
- [13] H.Miyagawa, M.J.Rich, L.T.Drzal, Thermochim.Acta **442**,67(2006)
- [14] F.J.Owens, Mater.Lett. **59**,3720(2005)
- [15] H.W.Goh, S.H.Goh, G.Q.Xu, K.P.Pramoda, W.D.Zhang, Chem.Phys.Lett.
379,236(2003)
- [16] S.J.Park, H.J.Jeong, C.W.Nah, Mater.Sci.Eng. **A385**,13(2004)
- [17] R.L.Vander Wal, K.Miyoshi, K.W.Street, A.J.Tomasek, H.Peng, Y.Liu,
J.L.Margrave, V.N.Khabashesku, Wear **259**,738(2005)
- [18] N.O.V.Plank, R.Cheung, Microelectron. Eng. **73-74**,578(2004)
- [19] K.N.Kubin, H.F.Bettingner, G.E.Scuseria, Phys.Rev.B **63**,045413(2001)
- [20] A.Ma, R.M.Stratt, J.Chem.Phys. **116**,4962(2002)
- [21] B.D.Bursulaya, H.L.Kim, J.Chem.Phys. **109(12)**,4911(1998)
- [22] Y.Nagata, Y.Tanimura, S.Mukamel, J.Chem.Phys. **126**,204703(2007)
- [23] T.Yagasaki, S.Saito, J.Chem.Phys. **128**,154521(2008)
- [24] 田中一義 「カーボンナノチューブの基本的性質」 『化学フロンティア②』

カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦』 田中一義編, 化学同人,
2001 年, p25-27

- [25] 田中一義 「カーボンナノチューブの基本的性質」 『化学フロンティア②』

カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦』 田中一義編, 化学同人,
2001 年, p27-31

- [26] K.Tanaka, H.Ago, T.Yamabe, K.Okahara, M.Okada, Int.J.Quantum Chem.
63,637(1997)

- [27] Y.S.Lee, J.Fluorine Chem. **128**,392(2007)

- [28] 『実験化学講座(第 5 版)9 物質の構造 I 分光 上』 日本化学会編,
丸善株式会社, 2005 年, p280

- [29] 『実験化学講座(第 5 版)9 物質の構造 I 分光 上』 日本化学会編,
丸善株式会社, 2005 年, p281

- [30] 上田顕著 『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 年, p105-106

- [31] W.D.Cornell, P.Cieplak, C.I.Bayly, I.R.Gould, K.M.Merz, Jr., D.M.Ferguson,
D.C.Spellmeyer, T.Fox, J.W.Caldwell, P.A.Kollman, J.Am.Chem.Soc.
117,5179(1995)

- [32] 田中一義 「カーボンナノチューブの基本的性質」 『化学フロンティア②』

カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦』 田中一義編, 化学同人,
2001 年, p39-43

[33] Y. Tanimura, S.Mukamel, J.Chem.Phys. **99**, 9496(1993).

[34] T. Hasegawa, Y. Tanimura, J.Chem.Phys. **125**, 084506(2006).