

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

(京大院・理) ○上田 哲、谷村 吉隆

【序】

カーボンナノチューブ(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、実験での生成や F-CNTs の様々な分野への応用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図 1 のような 2 種類の構造があると言われている。各ベンゼン環において F 同士がオルト位に付加した左側の構造を 1,2-F 付加、パラ位に付加した右側の構造を 1,4-F 付加と呼ぶ。半経験的量子化学計算を用いた考察[1]より、1,4-F 付加の構造がより安定である。しかしながら、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 2 構造が共存した状態であることが確認できる。

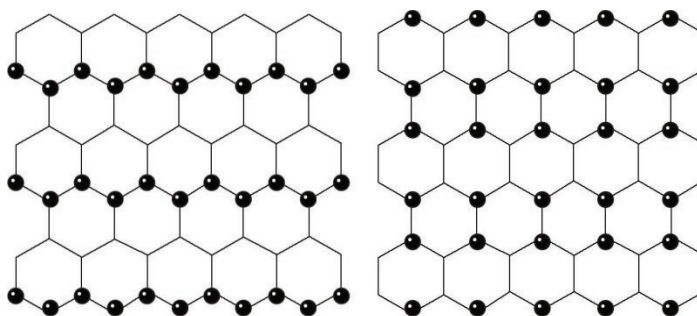


図1. フッ化カーボンナノチューブの構造
(左)1,2-F付加構造 (右)1,4-F付加構造

本研究は、現時点での実験では区別することのできない、1,2-F 付加と 1,4-F 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。

【計算方法・設定】

図 1 の F-CNTs 2 構造を対象として MD シミュレーションを行い、その結果を用いて赤外スペクトルを解析する。各原子の相互作用は AMBER ポテンシャル関数[2]を用いる。また、赤外スペクトルの吸収係数 $\alpha(\omega)$ は次式を用いて計算する[3]。

$$\alpha(\omega) \propto \omega \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) I(\omega), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

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

ここで k_B はボルツマン定数、 T は系の温度(300K で調整)、 \hbar はプランク定数、 $\mu(t)$ 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。

また、F 同士の相互作用をゼロとして計算した系、図 1 での sp^2 炭素の動きを止めた系、両条件をともに課した系での計算も行い、これらの結果を比較して赤外スペクトルの各ピークに対応する振動を考察する。

【結果】

下図は赤外スペクトルのチューブ軸方向(図1横方向)成分についての計算結果であり、図2は1,2-F付加構造、図3は1,4-F付加を示す。

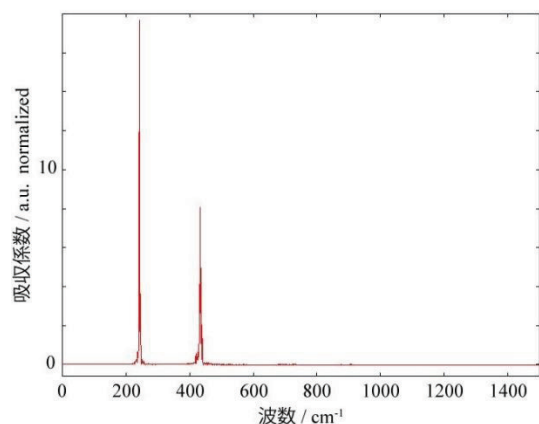


図2. チューブ軸方向における赤外スペクトル
(1,2-F付加構造)

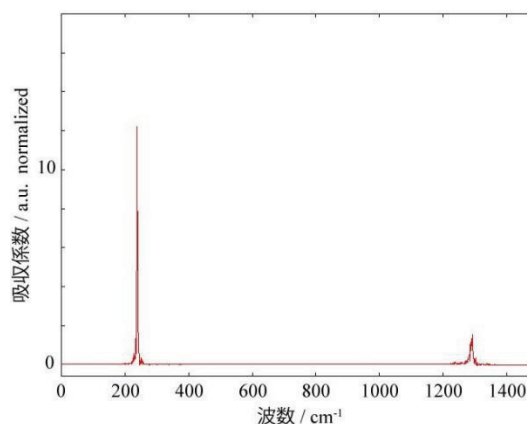


図3. チューブ軸方向における赤外スペクトル
(1,4-F付加構造)

400 cm^{-1} 付近のピークは、図4のような形で予測される $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)-]$ 集団の振動であり、1,2-F付加構造でしか現れない。一方、1300 cm^{-1} 付近のピークは図5のような $\text{F}-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)$ のカップリングによる振動からきており、1,4-F付加構造でしか現れない。これらの違いは、主に sp^2 炭素と sp^3 炭素の配置の違いに由来しており、特にチューブ軸方向について顕著に現れる。400 cm^{-1} 付近のピークと1300 cm^{-1} 付近のピークは各構造独自の振動様態を示し、これらピーク強度から、チューブ軸方向の赤外スペクトルを測定することによって、生成されたF-CNTsの構造決定ができると考えられる。

当日はこれら計算結果の詳細と各ピークに対応する振動について議論する。また、[4,5]等の手法による多次元赤外分光法をもちいれば、非調和的な運動やモード間のカップリングを検出できることが期待される。時間が許せば、2次元の赤外応答についても報告する。

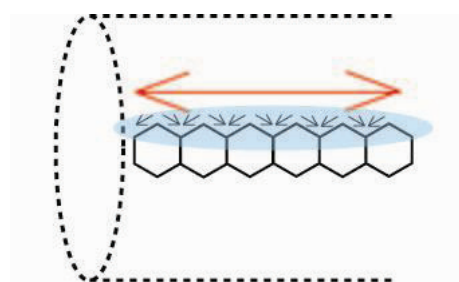


図4. $\sim 400\text{cm}^{-1}$ のピークに予測されるモード
 $[-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)-]$ 集団がチューブ軸沿いに振動する。

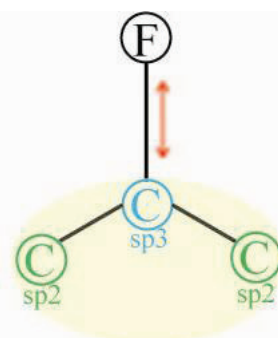


図5. $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ のピークに予測されるモード
C-F間のストレッチ振動に $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)$ 間の振動がカップリングすることによって由来する。

【参考文献】

- [1] 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)
- [2] 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)
- [3] B.D.Bursulaya, H.L.Kim, *J.Chem.Phys.* **109**(12),4911(1998)
- [4] T.Hasegawa, Y.Tanimura, *J.Chem.Phys.* **125**, 084506(2006).
- [5] T.Yagasaki, S.Saito, *J.Chem.Phys.* **128**,154521(2008)