

## カーボンナノチューブの周囲にできる新しい氷

<sup>1</sup>岡山大学院自然科学, <sup>2</sup>岡山大基礎研

○山崎大<sup>1</sup>, 矢ヶ崎琢磨<sup>2</sup>, 松本正和<sup>2</sup>, 田中秀樹<sup>2</sup>

### New ice structure formed around carbon nanotubes

○Masaru Yamasaki<sup>1</sup>, Takuma Yagasaki<sup>2</sup>, Masakazu Matsumoto<sup>2</sup>, and Hideki Tanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan

<sup>2</sup>Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

**【Abstract】** It is known that one-dimensional ice structures, which are different from any bulk ice, form in carbon nanotubes (CNTs). Such unique ice structures may form outside of CNTs. In this study, we perform molecular dynamics simulations of water in the presence of single-walled CNTs arranged in a triangular lattice. We find that a new ice structure forms between CNTs when there is a gap that can accommodate two water molecules between the CNTs. It is also found that the melting point of this ice is higher than that of ice Ih. This result suggests that brush structures of CNTs might be applied to heat storage and desalination.

**【緒言】** カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンを丸めて円筒状にした構造をもつ物質である。特定の大きさの直径をもつ CNT 内部に水を導入すると、特異な構造の氷が生成することが知られている[1,2]。では CNT の外側にできる特別な氷構造はないのだろうか？本研究では単層の CNT を三角格子状に並べ、CNT の間で水がどのような構造を持つのかを分子動力学(MD)シミュレーションを用いて調べた。

**【シミュレーション手法】** Fig. 1 に示すように水のみ領域、水と CNT が両方存在する領域があるように水と CNT を長方形セル内に配置した。ここで CNT は周期境界条件のもとで三角格子状に並ぶように配置している。CNT の筒間距離(CNT の軸間距離から直径を差し引いたもの)とチューブの長さの異なる複数の初期構造を作った。圧力を一定に保つために、これらの初期構造に気相の領域を加え、筒間距離を一定に保つために CNT を空間に固定し、温度体積一定の条件で分子動力学(MD)シミュレーションを行った。水分子のモデルには TIP4P/2005 を、CNT のモデルには OPLS-AA[3,4] を用いた。CNT の形状は、直径約 0.81 nm、カイラリティ(6,6)、両端は水素で修飾し開口とした。

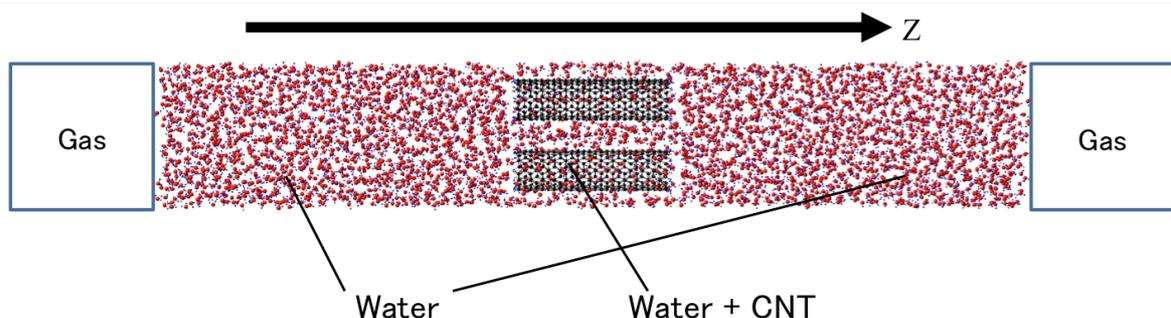


Fig. 1. Initial structure

水の状態が液体か固体かを判断するために以下の式に示す四面体パラメータ  $q$  [5] を用いた。これは、ある分子の最近接 4 分子の配置が四面体に近いかどうかを表す指標で、値が 1 に近づくほど正四面体構造に近いことを意味する。

$$q = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos \psi_{jk} + \frac{1}{3} \right)^2$$

【シミュレーション結果】 Fig. 2 に 270 K と 340 K における、CNT の間に存在する水(間隙水、赤線)とバルクの水(青線)の四面体パラメータの時間変化を示す。ここで筒間距離は水分子 2 個分に相当する 0.9 nm、チューブの長さは 3 nm とした。Fig. 2 より、270 K(実線)と 340 K(破線)のどちらの温度においても 20 ns までには平衡に達していることが分かる。本研究で用いた TIP4P/2005 の融点は 250 K[6]であることから、両温度においてバルクの水は液体である。270 K では、間隙水の四面体パラメータ値の方がバルク水のものよりも大きく、水分子が何らかの秩序構造を形成していることが分かる。

270 K における、間隙水の構造を詳しく調べたところ、dte[7,8]と呼ばれる新しい構造の氷であることが分かった(Fig. 3)。

本研究により、一般的に水をはじく CNT の疎水性表面が、筒間距離を適切に制御することによって水を強く構造化するという新たな知見を得ることができた。またこのように間隔を制御された CNT のブラシ構造により、間隙水の融点を著しく高くできるので、蓄熱や脱塩などさまざまな応用が期待できる。

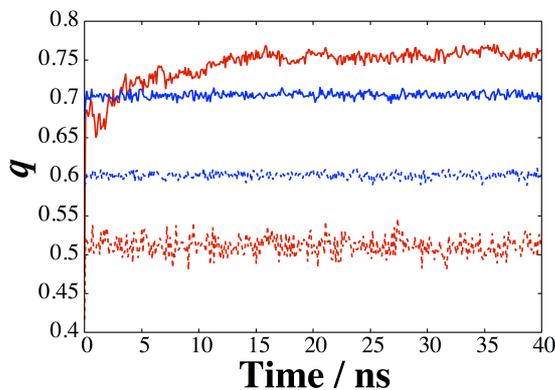


Fig. 2. Tetrahedrality parameter of vicinal water between nanotubes(red line) and bulk water(blue line) at 270 K(solid) and 340 K(dotted).

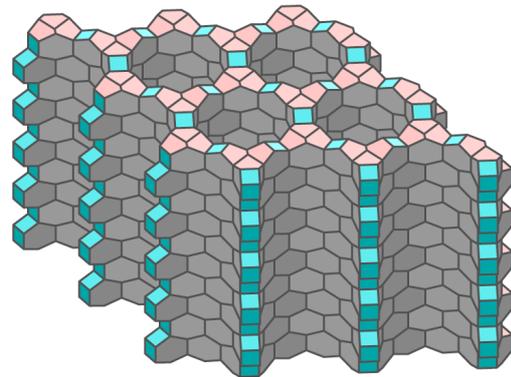


Fig. 3. dte structure.

### 【参考文献】

- [1] K. Koga *et al.*, *Nature*, **412**, 802 (2001)
- [2] Y. Maniwa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 534 (2005)
- [3] W. L. Jorgensen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996)
- [4] G. A. Kaminski *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6474 (2001)
- [5] J. R. Errington and P. G. Debenedetti, *Nature* **409**, 318 (2001)
- [6] M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Chem. Phys.*, **147**, 244506 (2017)
- [7] O. D. Friedrichs *et al.*, *Nature*, **400**, 644 (1999)
- [8] M. O’keeffe *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1782 (2008)