

分子動力学シミュレーションおよび第一原理計算によるカーボンナノチューブに内包されたカルコゲンの構造評価

○佐藤 豊¹、横倉 瑛太¹、片岡 洋右¹、緒方 啓典^{1,2}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

²法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター(〒184-0003 東京都小金井市緑町 3-11-15)

【緒言】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は高強度、高熱伝導率、高キャリア移動度などの多くの優れた特性を持っており、幅広い分野への応用が期待される材料である。SWNTs が二層になった構造を持つものを二層カーボンナノチューブ (Double-Walled Carbon Nanotubes, DWNTs) という。SWNTs(DWNTs)は直径数ナノメートルの制限空間を持ち、その空間に様々な原子・分子を内包することができることが報告され、内包された原子・分子集合体の持つ特異な構造や物性に関心が持たれている。近年、硫黄やセレンを内包した SWNTs(DWNTs)の合成が報告されている。これらの系においては、内包された硫黄は一次元の単原子硫黄鎖構造をとり、電気伝導性を有すること、セレンは二重螺旋構造をとるということが報告されており、内包カルコゲンの構造及び物性に興味を持たれている。本研究では、CNTs に内包されたカルコゲン(S, Se)の局所構造、物性を明らかにすることを目的として分子動力学計算(MD 計算)を行った。さらに、内包カルコゲンの局所構造を調べるための一手法として、固体 NMR 分光法に着目し、第一原理 DFT 計算により ³³S-NMR スペクトルパラメーター(化学シフトテンソルおよび電場勾配テンソル)の評価を行った。

【方法】

直方体セルにあるカイラリティーを持つカーボンナノチューブに関しては単原子硫黄鎖構造体をナノチューブ内に配置した。MD 計算では、数値積分法には 5 次のギア法、温度制御法には速度スケール法を用いた。計算条件としては、アンサンブル NVT、周期境界条件を適用した。ポテンシャル関数は分子内 CNTs については Dreiding、CNT-CNT 間には UFF、硫黄に関しては ME3ORGANIC を使用した。チューブのカイラリティー依存性、温度依存性を評価した。

第一原理 DFT 計算は Quantum espresso の PWscf、GIPAW を用いて ³³S-NMR パラメーター(chemical shift and electric field gradient (EFG) tensor)の計算を行った。計算方法には擬ポテンシャル法を使用した。本計算における初期配置を図 1 に示す。

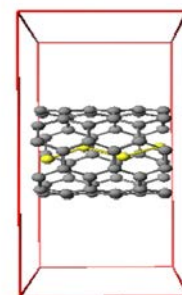


図 1 DFT 計算における初期配置

【結果】

硫黄内包(5,5)SWNT の 297K で得られた安定構造を図 2 に示す。硫黄は SWNT 内でジグザグ鎖をとって内包されていることが分かる。二体相関関数から求めた S-S 原子間距離は 2.06 Å であり、実験データから報告されている値に近い値となった。その他の系で詳しい解析を行った結果(SWNT のチューブ直径依存性、温度性等)について、および ³³S-NMR パラメーターの計算結果については当日報告する。

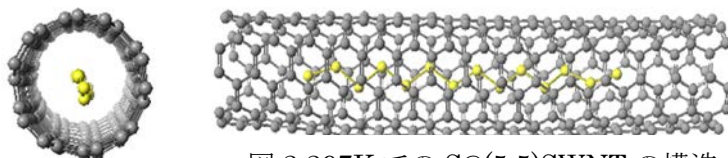


図 2 297K での S@(5,5)SWNT の構造

参考文献

- [1] T. Fujimori *et al.* *Nature Commun.*4(2013)2162.
- [2] T. Fujimori *et al.* *ACS NANO* vol.7 No.6(2013)5067.
- [3] F. H. Stillinger *et al.* *J. Phys. Chem.* 85(1986)6460.