

# 分子動力学法によるカーボンナノチューブ内部での水の相変化

## MD Study of Phase Change of Water inside a Carbon Nanotube

機正 \*木村 達人 (東大院)      伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Tatsuto KIMURA and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Phase change of water to ice inside a single walled carbon nanotube was simulated by the molecular dynamics method. Water molecules were modeled with the SPC/E model and carbon-carbon interaction was expressed by Brenner potential. The carbon-water interaction consisted of a Lennard-Jones term between carbon and oxygen atoms, and quadrupole interaction between carbon atoms and partial charges on the water hydrogen and oxygen atoms of water. The system was cooled by the temperature control of carbon nanotube. Liquid water transformed into ice crystal at 220 K or 200 K. In the case of phase change at 220 K, octagonal ice nanotube was obtained.

*Key Words* : Molecular Dynamics Method, Carbon Nanotube, Water, Phase Change

### 1. はじめに

1993年に飯島ら<sup>(1)</sup>によって発見されて以来、新しい炭素材料として単層カーボンナノチューブ (SWNTs) が非常に注目を集めている。巻き方によって金属や半導体になるなど、機械的、電気的に特異な物性を示すことから、現在様々な応用が考えられている。さらに最近では、その構造自体がナノスケールのキャピラリーを実現していることから、内部に物質を入れることにより、バルク状態にはない新たな特性が得られることが期待されている。特に内部に液体を入れた場合には、内部で相変化させることにより、新たな伝熱特性を発見できる可能性がある。

SWNT の中で水を相変化させる研究については、Maniwaら<sup>(2)</sup>が X 線回折を用いた実験的研究を行っており、235 K で相変化して氷に変化することが報告されている。また Kogaら<sup>(3)</sup>は分子動力学法を用いて SWNT 内の水に 50 MPa から 500 MPa の圧力をかけることにより、六角形あるいは七角形の氷ナノチューブを実現している。

本研究では、常圧下で温度を下げることにより SWNT 内部の水の相変化シミュレーションを行い、相変化温度、および生成された氷の結晶構造について検討を行った。

### 2. 計算方法

本研究では Fig. 1 に示すように、中央に炭素原子 3120 個からなる(10,10)の SWNT (直径 1.4 nm, 長さ 19.5 nm) を配置し、その内部に 192 個の水分子を配置した計算系を用いた。水分子には単純でありながらも、表面張力などをよく再現できる SPC/E モデル<sup>(4)</sup>を適用し、炭素間共有結合ポテンシャルとしては Brenner ポテンシャル<sup>(5)</sup>を用いた。水-炭素間のポテンシャルに関しては、van der Waals 力を表す酸素原子-炭素原子間の Lennard-Jones ポテンシャル ( $\epsilon_{OC} = 0.3126$  kJ/mol,  $\sigma_{OC} = 0.319$  nm) と、水分子の電荷と炭素原子の四重極との

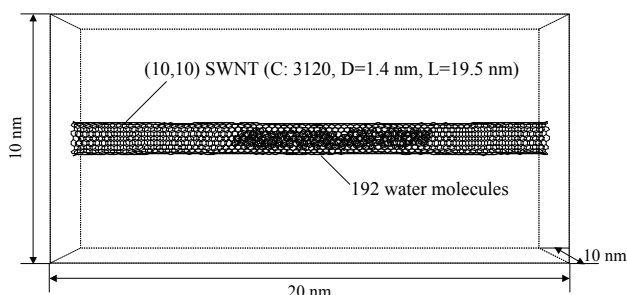


Fig. 1 System configuration.

間のクーロンポテンシャルの和<sup>(6)</sup>で表現した。

計算開始から最初の 50 ps は系全体に対して速度スケールリング法による温度制御を行い、300 K に系の温度を保った。その後、系を冷却していくことにより水の相変化シミュレーションを行ったが、SWNT 内の水を直接温度制御することは避け、外側の SWNT の温度制御のみによって熱流速一定条件で冷却を行った。本研究では、冷却速度を変えたシミュレーションを行い、それぞれ  $5.0 \times 10^{-9}$  W (case 1),  $2.5 \times 10^{-9}$  W (case 2) とした。

### 3. 結果と考察

Fig. 2 に温度の時間変化を示す。どちらの計算条件においても温度変化は直線的であり、通常の熱流速一定条件の相変化で見られる温度一定領域は観測されなかった。これは系が小さいために凝固熱自体も小さいためと考えられる。なお平均の温度変化率はそれぞれ、case 1: 0.03 K/ps, case 2: 0.015 K/ps である。

Fig. 3 に case 1 における酸素原子間距離分布の時間変化を示す。一番上の 2000–2100 ps (246 K) の分布においては、1 nm 以降ならかに単調減少あり、これは水が液体状態であることを表している。その後 2400 ps から 2800 ps にかけて、徐々に 1 nm 以降にピークが立ち始めているのがわかり、この段階で水から氷への相変化が起きていると考えられる。この時の水の温度はおよそ 220 K である。最終的な 3900–4000 ps の分布では周期的なピークが観察され、完全に結晶化していることを表している。Fig. 4 に水分子のスナップショットの時間変化を示すが、この図からも 2500 ps から 3000 ps の間に水から氷へと相変化していることがわかる。

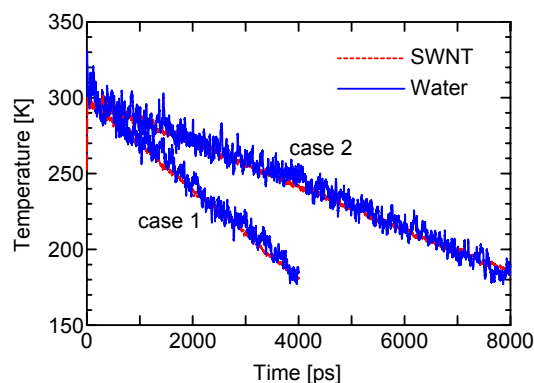


Fig. 2 Temperature variations.

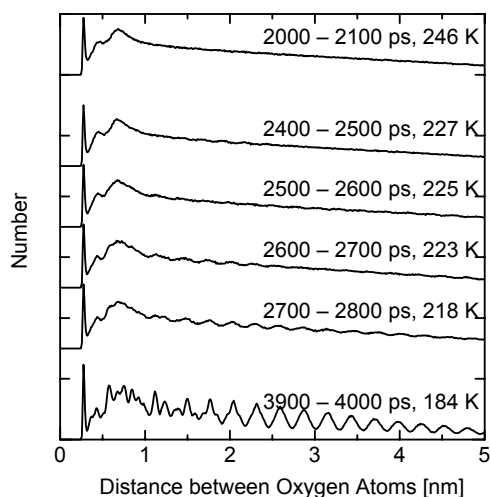


Fig. 3 Distributions of distance between oxygen atoms and average water temperature for case 1.

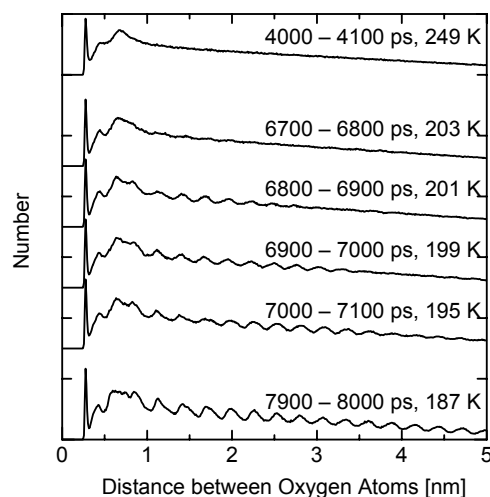


Fig. 5 Distributions of distance between oxygen atoms and average water temperature for case 2.

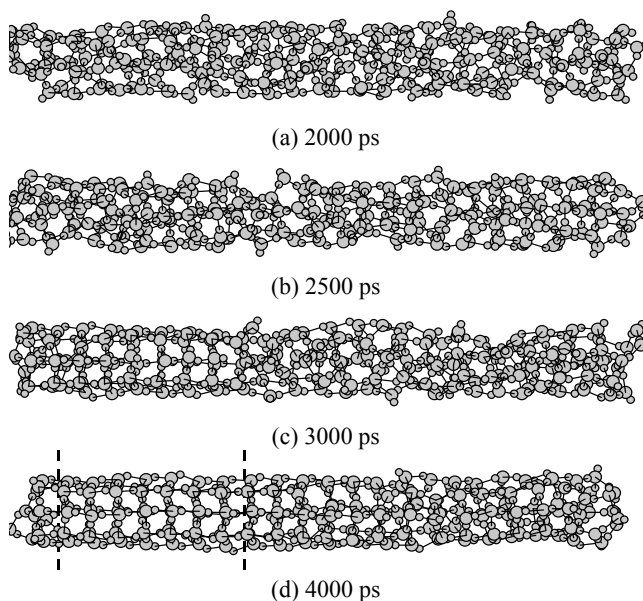


Fig. 4 Snapshots of water molecules for case 1.

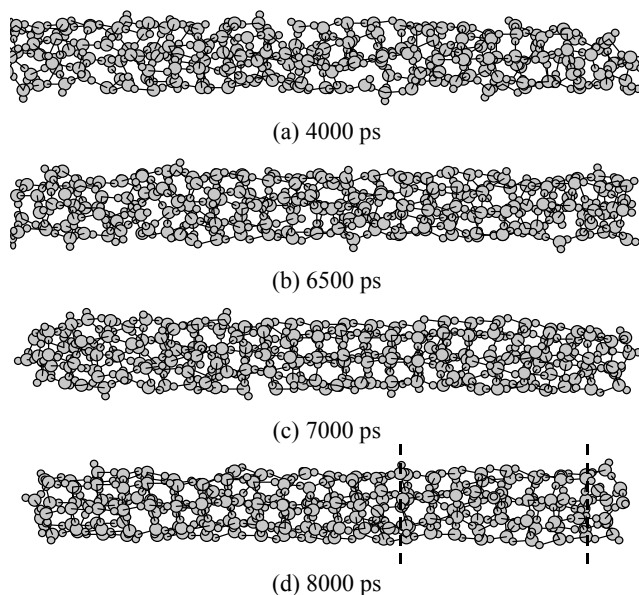


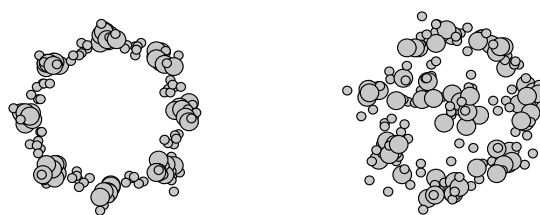
Fig. 6 Snapshots of water molecules for case 2.

同様に、Fig. 5 に case 2 における酸素原子間距離分布の時間変化を示す。この図から case 2 では 6700 ps から 7100 ps の間で相変化が起きていることがわかる。なお、この時の水の温度はおよそ 200 K であり、case 1 の相変化温度より低い温度となっている。また、Fig. 3 に比べてピークの立ち方が急であり、急激に結晶化したことを表している。Fig. 6 に水分子のスナップショットを示すが、6500 ps から 7000 ps の間に確かに相変化しているのがわかる。

最終的にできた氷の結晶構造を調べるために、2 nm にスライス (Fig. 4 (d) および Fig. 6 (d) の点線で示した部分) して軸方向から見たときのスナップショットを Fig. 7 に示す。case 1 においては中空の八角形の結晶ができてのに対して、case 2 では中心に一列水分子が並ぶことによって八角形構造の一部に欠陥が生じていることがわかる。このように case 2 で乱れた結晶構造が得られた原因として、case 1 では高い温度で比較的緩やかに結晶化したのに対して、case 2 では低い温度で急激に結晶化したために、十分な緩和時間が取れなかったためと考えられる。

#### 4. 結論

分子動力学法を用いて単層カーボンナノチューブ内の水から氷への相変化シミュレーションを行った。水分子への直



(a) case 1 at 4000 ps (b) case 2 at 8000 ps  
Fig. 7 Sliced snapshots of final ice crystals (2 nm thickness).

接的な温度制御を避け、カーボンナノチューブのみの温度制御によって系の温度を下げていくことで氷への相変化を実現した。冷却速度を変えて計算した結果、220 K、200 K という2つの異なる相変化温度が観測されたが、220 K での相変化では八角形のチューブ状の氷結晶が得られた。

#### 5. 参考文献

- (1) Iijima, S., et al., *Nature*, **363** (1993), 603.
- (2) Maniwa, Y., et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002), 2863.
- (3) Koga, K., et al., *Nature*, **412** (2001), 802.
- (4) Berendsen, H. J. C., et al., *J. Phys. Chem.*, **91**-24 (1987), 6269.
- (5) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 9458.
- (6) Walther, J. H., et al., *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 9980.