

ナノクラスター薄膜の作製と微小領域NMR

東京都立大学理学研究科 真庭 豊、松田和之

1. はじめに

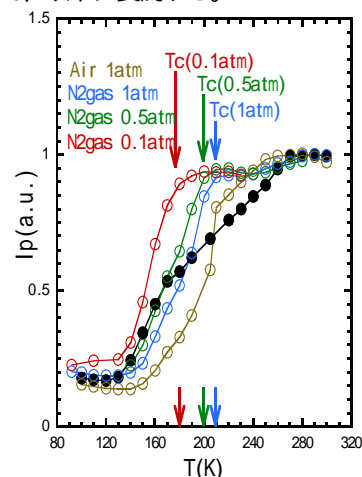
界面や微細な空間内に閉じ込められた物質系ではバルク物質にない特異な現象が期待される。しかし、このような物質系はしばしば微小で、またその物性の測定においてバルク物質との分離が問題となり、観測手段は限られている。本研究では、このような微細な空間や界面において新奇物性を探索するとともに、微小領域を調べる新しい実験手法としてのNMRの開発を目指している。

核磁気共鳴(NMR)法は物質のミクロの構造、電子状態、運動状態を調べる強力な手段であり、物理学、化学、生物学などの広い領域で利用されている。また、医療分野では非破壊的な断層撮像法(MRI)として広く一般に知られている。しかし、感度が他の方法と比較して格段と低いため、界面、薄膜、微細試料などの研究には不向きであるとされてきた。本研究では、このようなNMRの低感度を克服する方法として、光照射により電子系を励起して、その励起電子と核スピンの相互作用をとおしてNMR信号の増大を図る光照射NMR法を検討している。

一方、ナノ空洞内の物質系では、空洞のトポロジー、壁とゲスト分子(原子)との相互作用、ゲスト分子の大きさに対するナノ空洞の相対的サイズなどにより多彩な現象が現れると期待される。このような研究では、制御されたナノ空洞が必要不可欠である。本研究では、直径制御された単層カーボンナノチューブ(SMNT)を用い、その1次元ナノ空洞内に閉じ込められた水の構造と相転移のガス雰囲気効果について調べたので、以下に要約する。

2. 研究経過

SMNT内の1次元ナノ空洞内に水が吸蔵されることは、実験的に、Maniwaらにより見出された。さらに、Maniwaらは、吸蔵された水は低温で液体・固体転移を示し、低温相がMD計算から示唆されていた、水のn員環クラスターが1次元的に重なってできるアイスナノチューブ(ice-NT)であることを報告している。つい最近では、転移温度の直径依存性が調べられ、n員環ice-NTの融点は、直径が細くなるほど上昇する、という従来の傾向に反する傾向が明らかになった。このようなice-NTは、その中心軸上にSMNTのものより一回り小さい1次元空洞を有する。そこで、本研究では、このような空洞へのゲスト分子の吸着の可能性を検討するために、種々のガス雰囲気下に置かれた、水を吸蔵したSMNT試料のX線回折実験、NMR実験などを行った。

図 SMNT 内の水の ^1H -NMR の信号強度の温度依存性

3. 研究成果

図は、水の ^1H -NMR の信号強度の温度依存性を示す。真空中では、ピーク強度は 280 K 以下から徐々に減少し、160 K 近傍で急激に小さくなる。前者は ice-NT の生成によると考えられる。一方、ガス中では、雰囲気ガスの圧力に依存して、170 K から 210 K の温度において急激な変化が観察される。これらの温度において、X線回折実験においても対応する異常が見つかった。我々は、これらの実験データの詳細な解析を行い、SMNT 内部にガスの水和物が生成されたことを結論した。

4. まとめ

〔単層カーボンナノチューブ(SMNT)の内部にガスハイドレート(ナノチューブハイドレート)を発見した。〕

5. 発表(投稿)論文

“Ordered water inside carbon nanotubes: Formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes”, Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Masatoshi Abe, Akiko Uda, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiroshi Kira, Kazuyuki Matsuda, Hiroaki Kadowaki and Yutaka Okabe Chem. Phys. Lett. 401 (2005) pp. 534-538