



Title	分子スケールの曲率を有するカーボンナノチューブの濡れ
Author(s)	今立, 呼南
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/72382">https://doi.org/10.18910/72382</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

分子スケールの曲率を有する  
カーボンナノチューブの濡れ

今立 呼南

2019 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科



# 目次

記号表.....	V
----------	---

## 第 1 章 緒言..... 1

1.1 背景 .....	1
1.1.1 ナノスケールの曲率を有する固体表面の濡れ .....	1
1.1.2 カーボンナノチューブ表面の濡れ .....	3
1.1.3 カーボンナノチューブ内壁の濡れ .....	4
1.2 本研究の目的 .....	5
1.3 本論文の構成 .....	6

## 第 2 章 界面張力と濡れ性..... 7

2.1 界面の定義.....	7
2.2 界面張力, 表面張力 .....	9
2.3 Laplace の式.....	12
2.4 曲率を有する界面における界面張力.....	13
2.4.1 曲率を有する界面における Laplace の式.....	13
2.4.2 張力面とゼロ吸着面 .....	14
2.5 Young の式 .....	17

## 第 3 章 カーボンナノチューブ ..... 18

3.1 はじめに .....	18
3.2 カーボンナノチューブの構造 .....	18
3.3 カーボンナノチューブの濡れ .....	20

## 第 4 章 カーボンナノチューブの濡れおよび界面張力の分子動力学解析 ..... 25

4.1	はじめに .....	25
4.2	分子動力学.....	25
4.2.1	分子動力学法の概要 .....	25
4.2.2	ポテンシャル関数およびポテンシャルモデル .....	26
4.2.3	温度制御.....	27
4.2.4	計算の高速化.....	28
4.2.5	検査面の方法による応力テンソルの計算 .....	28
4.3	円筒面における界面張力の算出.....	31
4.3.1	Bakker の式に基づいた円筒面における界面張力の導出 .....	31
4.3.2	熱力学的積分法に基づく界面張力の導出 .....	34
4.4	濡れによりカーボンナノチューブに働く軸方向の力の計算 .....	42
4.4.1	計算系 .....	42
4.4.2	濡れにより CNT の軸方向に働く力の計算結果.....	44
4.5	接触角, 応力分布の計算および Bakker の式に基づく界面張力の算出.....	46
4.5.1	計算系 .....	46
4.5.2	CNT に形成される Ar 液体の接触角の計算結果 .....	48
4.5.3	応力分布の計算結果 .....	53
4.5.4	円筒面に対する Bakker の式を用いた界面張力の算出.....	59
4.6	熱力学的積分法によるカーボンナノチューブと Ar 液体との界面張力の算出 .....	62
4.6.1	計算系 .....	62
4.6.2	熱力学的積分により得られた付着仕事および界面張力 .....	67
4.7	ナノメートルスケールにおける Wilhelmy の関係式の検証 .....	70
4.7.1	概要.....	70
4.7.2	濡れにより CNT に働く力と Ar 液体に働く応力の関係についての考察.....	70
4.7.3	計算結果に基づく検証.....	76
4.8	ナノメートルスケールにおける Young の式の検証.....	79
4.8.1	概要.....	79
4.8.2	カーボンナノチューブに働くピンング力の存在.....	79
4.8.3	ピンングを考慮した Young の式の導出 .....	85
4.8.4	ピンング力を考慮した Young の式の検証.....	86
4.9	カーボンナノチューブの直径に依存した濡れの要因に関する考察.....	90
4.10	まとめ.....	95

## 第 5 章 カーボンナノチューブ内壁の濡れの電子顕微鏡観察..... 97

5.1	はじめに .....	97
5.2	実験装置および試料作製方法 .....	97
5.2.1	TEM マニピュレーションシステム .....	97
5.2.2	試料作製.....	99
5.3	TEM マニピュレーションによる CNT への Pt ナノ粒子充填方法 .....	106
5.3.1	開端させた CNT 先端からの充填 .....	106
5.3.2	CNT 側壁に形成した空孔からの Pt 液滴の充填.....	109
5.3.3	通電加熱時の CNT 上の温度分布の把握 .....	110
5.4	カーボンナノチューブ先端からの液体 Pt 浸入過程における濡れ .....	114
5.4.1	TEM 観察結果.....	114
5.4.2	カーボンナノチューブ先端からの液体 Pt 浸入過程への界面張力の寄与 .....	118
5.5	カーボンナノチューブ側壁に形成された空孔からの液体 Pt の浸入過程における濡れ ....	123
5.5.1	TEM 観察結果.....	123
5.5.2	カーボンナノチューブ側面からの液体 Pt の浸入過程への界面張力の寄与 .....	127
5.6	カーボンナノチューブの構造再構築による Pt 粒子内包 .....	129
5.6.1	概要.....	129
5.6.2	Pt 粒子内包過程の TEM 観察 .....	129
5.6.3	内包された液体 Pt の蒸発に伴う気液界面の移動のその場観察 .....	132
5.7	カーボンナノチューブ内部に充填された液体 Pt の接触角 .....	135
5.7.1	接触角の計測.....	135
5.7.2	接触角の CNT 内径依存性.....	137
5.8	カーボンナノチューブ内部における液体の動的挙動 .....	140
5.9	まとめ.....	142

## 第 6 章 結言..... 143

### 謝辞 147

### 付録 148

A1: CNT と Ar の固液界面におけるゼロ吸着面 .....	148
A2: カーボンナノチューブと Ar 分子間の相互作用 .....	149
A3 : CNT を覆う Ar の密度分布 .....	150

A4: 炭素原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\phi_C$ の概算.....	151
---	-----

## 参考文献 157

PUBLICATION LIST .....	162
------------------------	-----

## 記号表

$\gamma_{SV}$ : 固気界面張力	$d_{in}$ : CNT の内径
$\gamma_{SL}$ : 固液界面張力	$l_{in}$ : CNT に充填された液体の長さ
$\gamma_{LV}$ : 気液界面張力	$d_{liq.}$ : CNT に充填された液体の外径
$\gamma_{S0}$ : 固体と真空の界面張力	$d_{fit}$ : 気液界面を円近似したときの直径
$\theta$ : 接触角	
$U$ : 内部エネルギー	
$T$ : 温度	
$S$ : エントロピー	
$R$ : 界面の位置	
$\Phi_{L-J}$ : L-J ポテンシャルエネルギー	
$\varepsilon_{Ar-C}^0$ : A-C 間の L-J ポテンシャル曲線の 井戸の深さ	
$\eta$ : 固液間相互作用係数	
$\Phi_{wall}$ : 壁面ポテンシャルエネルギー	
$\tau^{Ar-Ar}$ : Ar-Ar 寄与の応力 (内力)	
$\tau^{Ar-C}$ : Ar-C 寄与の応力 (外力)	
$p_L^{bulk}$ : 液相のバルク圧力	
$\tau_V^{bulk}$ : 気相のバルク圧力	
$r_{SA}$ : 固体表面と液体の第一吸着層の間の空 乏層の任意の位置	
$A^{surf}$ : 界面の面積	
$A_{LV}^{Szero}$ : 気液界面に対するゼロ吸着面の面積	
$A_{CNT}$ : CNT 壁面を界面としたときの面積	
$A_0$ : ゼロ吸着面を界面としたときの面積	
$\lambda$ : coupling parameter	
$\xi_{CL}$ : 接触線近傍に働く単位周長当たりの力	
$\xi_{bot}$ : CNT の底に働く単位周長当たりの力	
$\xi_{top}$ : CNT の上部に働く単位周長当たりの力	
$\xi_{tot}$ : CNT に働く単位周長当たりの力の合力	
$r_{CNT}$ : CNT の半径	
$r_0$ : ゼロ吸着面の位置	
$\Delta p$ : Laplace 圧	
$\zeta_{pin}$ : ピニング力	





# 第 1 章 緒言

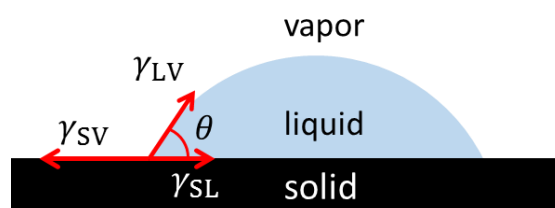
## 1.1 背景

### 1.1.1 ナノスケールの曲率を有する固体表面の濡れ

濡れ性とは、固体表面と液体との相互作用の強さを表す指標の一つである。固体が液体と接触する系を扱う場合、例えば固体表面の潤滑、接着などの用途においては、接触界面における濡れ性を理解し、制御することが重要である。一般に、固体表面の濡れ性は、その表面に担持した液滴のなす接触角により記述される。接触角とは、固体表面と液面が接している接触線において、液面の接線と固体表面がなす角のうち、液相を含む側の角度  $\theta$  として定義される。この接触角と界面張力の間には次の関係が成り立つ[1]。

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.1)$$

ここで  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  はそれぞれ固気界面張力、固液界面張力、気液界面張力である。Young の式と呼ばれるこの式は、接触角を計測することで、対象とする系に働く界面張力を理解できることを示す。界面張力とは、力学的には界面の面積を減らすように面内方向に働く単位長さ当たりの力であり、次元は  $[\text{N/m}]$  である。また、界面張力は熱力学的には界面エネルギーと等価である。この場合、界面面積の増大にともなう単位面積当たりの Helmholtz 自由エネルギー変化として定義され、その次元は  $[\text{J/m}^2]$  である。ここで、それぞれの界面張力は物質の組み合わせによって決まるため、濡れ性は物質依存の性質であると言える。一方で物質の組み合わせが同じであっても固体表面や界面の形状によって濡れ性が変化する場合がある。例えば、固体表面が凹凸を有する場合、Wenzel や Cassie のモデルで知られるように界面張力が見かけ上変化し、濡れ性が変化する[2]。また、界面が分子スケールの曲率を有する場合には界面張力そのものが変化し、濡れ性が変化すると考えられる。



**Figure 1.1.** Liquid droplet on a solid surface and the three interface tensions working at the contact line.

実際に、界面が曲率を有する場合、界面張力はその曲率に応じて変化することが知られている。曲率半径 $r$ の界面における界面張力 $\gamma(r)$ は以下の Gibbs・Tolman の式により表される[3]。

$$\gamma(r) = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta_{\infty}}{r} + \dots \right) \quad (1.2)$$

式中の $\gamma_{\infty}$ は平坦な界面における界面張力である。 $\delta_{\infty}$ は平坦面におけるトルマン長と呼ばれる定数であり、2 節に説明する張力面とゼロ吸着面との間の距離を示す。トルマン長の値は様々な数値計算等が行われているが[3]–[6]、Tolman の報告によると、式(1.2)に従えば、曲率半径 50nm の球面における界面張力は平坦な界面に比べて 0.6%程度減少する[3]。その程度の曲率であれば濡れに対して影響は大きくないが、曲率半径が 10nm 以下になると連続体近似が元となる理論が適用できるかわからない領域となると示唆されている[7]。曲率半径が 10nm ともなると、液体分子のサイズに近い領域となるため、連続体を前提として導かれた Gibbs・Tolman の式で表される界面張力変化だけでなく、分子論的なアプローチにより得られる影響について理解する必要がある。

曲率半径が 10nm オーダーかそれ以下という、究極に高い曲率を有する実際の物質に、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube; CNT) がある。CNT は、炭素原子が六員環状に並んだグラフェンシートを丸めてできる、直径がナノメートルオーダーの円筒形状物質である[8]。CNT は面内強度が大きく[9]、熱伝導率が高く[10]、電気伝導度も高い[11]など、継ぎ目のないグラフェンで構成されていることに由来した特徴的な性質を示す。また、CNT 特有の構造を生かした応用研究も展開されている。例えば、CNT をヤモリの足裏の繊維凝集構造に模倣した配向形状に成長させることによって、高分子粘着剤を用いず、van der Waals 力のみでのクリーンな接着を実現した CNT ヤモリテープ[12]がある。また配向 CNT をナノバブル発生電極に用いたり[13]、そのままの形態で樹脂に埋め込んだ複合材料[14]などの応用もある。さらに、CNT 内部の直径がナノメートルスケールの準一次元的な中空空間を生かした応用も期待されている。例えば、CNT 内部の中空空間を微細な流路として用いる、分子選択的かつ高い流束のフィルタ[15]、[16]などが検討されている。

現在取り組まれている様々な CNT の応用研究のなかには、CNT がなんらかの形で液体と接触するものが多くある。例えば、CNT を樹脂に埋め込む複合材料の作製行程では CNT が樹脂内でどのように濡れるかが、分散性や界面の構造に影響する[14]。CNT を液中で電極として用いるときには、CNT 表面の濡れ性が、電極近傍における反応過程に影響すると考えられる。また、これを用いてナノバブルを発生させた際には電極表面に保持したバブルの形状や安定性を理解するためにも CNT 一本レベルの濡れ性の理解が重要になる。さらに、CNT の内部空間に液体を浸入させる場合においても、CNT 内壁がどのように濡れるかを理解することが、固液界面における流体抵抗等の本質的な理解にも繋がる。従って、CNT の濡れ性を理解することは CNT の応用展開にとって重要な課題である。特に、CNT のようなナノ

メートルスケールの小さな物質においては体積力に比べて表面力の影響が顕著に表れ、濡れ性の影響も巨視的な物質に比べて顕著になることから、CNT の濡れ性を理解することは、ナノメートルスケールの領域における固体表面の濡れを本質的に理解するという意味で学術的にも重要であるといえる。

### 1.1.2 カーボンナノチューブ表面の濡れ

CNT のようなナノメートルスケールの曲率半径を持つ物質はその曲率によって濡れ性が変化する可能性があり、十分な理解が必要となる。では CNT の濡れ性におけるナノメートルスケールの曲面の効果はどのように記述されるのであろうか？

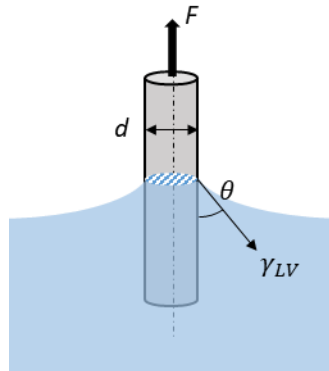
一般に、CNT は疎水性を示すといわれている。これは、CNT が疎水性であるグラフェンからなることと水に溶解しないことによる。CNT 上の水の接触角に関する理論計算では、直径 10nm 以上の CNT では接触角  $82^\circ$  と親水性を示すのに対し、直径 10nm 以下になると接触角が CNT 直径に依存して変化、直径 2.2nm 以下になると疎水性を示すと予測されている[17]。このような CNT の直径に依存した濡れ性の発現は、水分子同士の長距離力が影響していると考察されている[17]。さらに直径 1nm の CNT ではその表面に水の液膜が形成されていることも、実験および分子動力学解析によって報告されている[18]。ほかにも、CNT の濡れ性について実験によって評価した報告があり、CNT と液体のなす接触角の電子顕微鏡観察による直接計測[19]–[22]や、Wilhelmy 法[23]と呼ばれる、濡れにより CNT 表面に生じる力の計測から接触角を間接的に求める方法[24]–[28]がこれまでに行われている。この Wilhelmy 法を用いた評価は、自身の修士論文研究でも行っており、原子間力顕微鏡を用いた CNT 1 本レベルの力計測により、CNT の濡れ性の直径依存性を調べた[26], [28]。直径 1.4nm~21.5nm の CNT 一本一本についてイオン液体に接触させたときに働く力を計測した結果からは、直径 10nm 以上の CNT では、上述の報告と同様に直径依存性が見られなかったのに対し、それより細い CNT になると、直径に依存した濡れ性の変化を示唆する結果が得られた。そのうち、直径 4.5nm~10nm の場合には直径の減少に伴い接触角が増大することが示唆された。これは CNT と水との濡れ性に関する計算[17]と傾向が一致しており、イオン液体を構成しているアニオン–カチオン間の長距離力に由来すると推察される。一方で、CNT 直径が 4.5nm 以下になると、接触角は逆の傾向、つまり直径の減少に伴い減少することが示唆された。すなわち、このような分子スケールの曲面における濡れは、今までの報告でなされてきたような、巨視的な系を扱う熱力学的な観点からの議論では単純に説明できないことを意味している。これに対して、系をなす個々の分子の相互作用を扱う分子動力学法を用いれば、CNT のようなナノメートルスケールの物質の濡れに対しても、CNT と接触する個々の液体分子の振る舞いに基づき応力や界面張力などの巨視的な物理量について解き明かせると考えられる。

さらに、先行研究[26], [28]で CNT の接触角を間接的に求めるために用いた Wilhelmy 法が、そもそも直径 10nm 以下の物質に対しても本質的に適用可能なのか、という疑問もある。

Wilhelmy 法とは，固体が液体に接触したときの接触角 $\theta$ を Wilhelmy の関係式により求める方法であり，直径  $d$  の円柱状固体の場合の Wilhelmy の関係式は，

$$F = \pi d \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.3)$$

と表せる (Fig. 1.2). この式は，円柱表面に働く力と気液界面張力 $\gamma_{LV}$ のつりあいの関係を表しており，元々熱力学をもとにして得られた式である．この式がどれくらい微小なスケールで適用できるかに関して，サブミクロンおよび 10nm オーダーの直径を有する物質では成立することが，Yazdanpanah らや Seveno らによりそれぞれ報告されている[29], [30]．しかしながら，本研究で扱う CNT のような，それより小さなサイズの物質については明らかとなっていない．また，計測される接触角と界面張力のつりあいを記述する Young の式についても，10nm 以下のサイズ領域でどのように記述しうるか，未だに議論がなされている[30]．それに関連して，Wilhelmy 法に基づく力計測から見積もられる接触角を“真の接触角”としてよいのか，真の界面張力に対応しているのか，という疑問も残されている．



**Figure 1.2.** Schematic of the Wilhelmy method with using a cylindrical solid substance.

### 1.1.3 カーボンナノチューブ内壁の濡れ

円筒繊維構造をなす CNT がその内部に有する，直径ナノメートルレベルの中空空間で観察される濡れ現象についても考える．前節で CNT 表面について述べたのと同様に，CNT の内壁の有する曲率にその濡れ性が影響されることも予想できるが，それに加えて，液体分子がナノメートルスケールの小さな空間に閉じ込められるという幾何学的制約も，濡れに影響を与える要因として考えられる．CNT 内部空間の液体の挙動に関する先行研究として，

CNT の内径が 2nm 以下の場合、狭い空間内で水分子の配置に制約が生じることにより、CNT 内部の水が特殊な構造や状態をとるという報告がなされている[31]–[36]. 例えば、CNT の内径が 1.4~1.6nm 以下のとき、CNT 内部の水は常温でも固体になり、ice-nanotube と呼ばれるチューブ状構造を形成する[32]. このような CNT 内部の狭い空間に閉じ込められることによる特有の現象は、水の場合には内径 2nm 以下において発現すると考えられている[34]. また、内径 10nm 以下の CNT 内部における水の管摩擦係数が平坦なグラフェンに比べて減少することが分子動力学シミュレーションによって示されている[37]. CNT 内壁の濡れ性はその曲率により変化するのであれば、管摩擦係数の変化の要因になっている可能性がある. 実際に、CNT 内部を流れる水の流束が十分大きなサイズの円筒よりも速くなることが実験およびシミュレーションによって示されている[15].

では、CNT 内壁の濡れ性は、その曲率や、内部空間のサイズによる制約により、具体的にどのような影響を受けているのであろうか？また、そのような影響があるとすれば、CNT 内部に存在する液体はどのような濡れ挙動を示すのであろうか？そのような微小な局所領域の濡れを知るには透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いた直接観察が最も有効な手段であろう. ただし、CNT 内部の濡れの TEM 観察は多くの報告がなされている[19], [38]–[40]が、水を観察した例は少ない. 水は高真空下の電子顕微鏡内では通常液体として安定に存在できないからである. 例外として、CNT 成長段階でその内部に水を閉じ込め、CNT の両端が閉じた試料について、CNT 内部に存在する水を TEM 観察した報告はある[38], [39]. この観察に用いられた CNT の内径は 80nm であり、その内部の水はバルクの液体と同様の振る舞いを示した. 一方で、CNT 内部で溶融した金属の挙動を観察した例は多い[41]–[47]. しかしながら、これまで観察された CNT の内径は、最小のもので約 4nm であり、上述のような閉じ込めによる影響が発現し得るサイズ領域、すなわち内径 2nm 以下の CNT 内部における濡れ現象の可視化には至っていない. また、CNT 内壁の濡れ性や界面張力に対する曲率効果に着目した議論もほとんどなされていない.

## 1.2 本研究の目的

CNT の直径は自立できるもので最小 0.7nm、市販の CNT では単層 CNT の場合 1~数 nm、多層 CNT の場合最大数十 nm と多岐にわたる. しかし、前節で述べたように、CNT 直径が 10nm 以下になると、その濡れ性は熱力学を基にした Gibbs・Tolman の式が適用できないことが示唆されている. 本研究では分子スケールの曲率表面を有する CNT 表面における濡れ、および内部空間に閉じ込めた液体による濡れを理解することを目的とし、分子動力学解析および電子顕微鏡観察を行う. CNT の円筒構造をなす最外層の表面を、本論文の以下の記述では便宜的に CNT 表面と表記し、内部空間において液体と接触する面を内壁と表記する. 双方ともナノメートルスケールの曲率を有するグラフェンからなるという意味では同じだが、液体分子側から見て曲率の正負が異なる. また、CNT 内部に関しては液体が狭い空間に閉じ込められる影響も考慮しなくてはならない. 以下にそれぞれの濡れにおける具体的

な着眼点について述べる。

分子スケールの曲率表面を有する CNT 表面の濡れ性に関しては、その曲率の影響を解き明かすことがまず成すべき課題である。上述の通り、直径 4.5nm 以下において熱力学では説明できない濡れ性の変化が示唆されている[26]が、CNT の曲率が実際にどのように影響しているのかは明らかでない。本研究では、系をなす個々の分子同士の相互作用をもとに物理現象を扱う分子動力学解析により、直径 10nm 以下の CNT の濡れ性の曲率依存性の要因を、分子論的な観点から明らかにする。具体的には、CNT がアルゴン(Ar)単原子分子からなる液体(Ar 液体)に浸かった系について計算を行い、CNT に形成される Ar 液体のメニスカスの接触角および CNT に働く濡れによる力を調べる。様々な直径の CNT に対して界面張力を計算し、その直径依存性を明らかにする。さらに、一連の計算により得られる結果をもとに、力計測により接触角を求める Wilhelmy 法や、接触角と界面張力の関係を表す Young の式が、そのような微小なスケールにおいて適用できるのか、検証も行う。

CNT 内壁の濡れ性に関して、内径が 10nm 以下になると CNT 内壁の曲率の影響が示唆されている[37]。内径が 2nm 以下になると、液体分子が狭い空間に閉じ込められることによる影響が顕著となることも示唆されているが[32]、これらの影響により CNT 内壁の濡れ性が実際にどのように変化するのかは明らかとなっていない。本研究では、TEM 内において、内径 10nm 以下の CNT 内部へ液体状態の白金(Pt)を充填させる方法を試みた。内径 2nm 以下の CNT 内部に液体が浸入する過程を直接観察した例はこれまでになく、本研究で初めて成功した。CNT 内部に液体が浸入する過程のその場観察から、CNT 内部の濡れにおける界面張力の影響について議論する。また、CNT 内部に充填された液体が内壁となす接触角を調べ、その内径依存性を明らかにする。

### 1.3 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成されている。2 章では、界面張力と濡れ性について、界面の位置の定義や界面張力の熱力学的定義など、本研究で議論する上での基礎について述べる。3 章では、CNT の構造の定義および CNT の濡れ性に関する先行研究について述べる。4 章では CNT 表面の濡れ性に関して行った分子動力学解析について述べる。4.1~4.3 節では計算手法および界面張力の算出方法について述べる。4.4~4.6 節に解析結果を示す。4.7~4.9 節では、得られた結果から、CNT の曲率によって濡れ性が変化する要因やナノメートルスケールにおける Wilhelmy の関係式や Young の式の適用可能性を考察した。5 章では、CNT 内壁の濡れ性を調べるために電子顕微鏡内において CNT 内部に Pt 液体を充填させた実験について述べる。CNT 内部に Pt が浸入する過程のその場観察結果を 5.4~5.6 節に示す。5.7 節では CNT 内部における Pt の接触角の計測結果を示し、その内径依存性を明らかにするとともに、CNT 内壁のなす曲率がその濡れ性に与える影響について考察する。6 章では、本論文の結言を示す。また、本論文の末尾に付録としてゼロ吸着面の求め方およびカーボンナノチューブと Ar 分子間の相互作用に関する計算を掲載した。

## 第 2 章 界面張力と濡れ性

第 2 章では界面張力と濡れ性の定義について述べる。また、理想的な平坦面で考えられる界面張力および論文で扱うような円筒状の界面における界面張力が熱力学的にはどのように表されるかについて説明する。

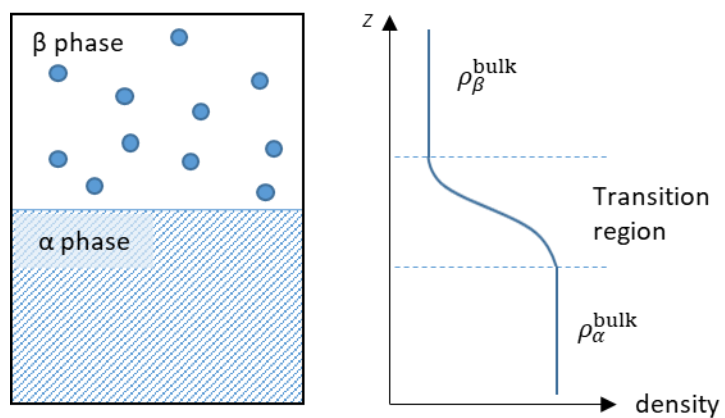
### 2.1 界面の定義[7]

界面とは、性質の異なる二つの相を隔てる境界面である。固体、液体、気体の 3 相が存在する場合には固液界面、固気界面、気液界面の三つの界面が存在する。固気界面で特に気体が真空の場合には、その界面を「表面」とも呼ぶ。界面は、水と油のような液体間にも形成される。厳密には界面近傍は双方の系をなす物質が混ざり合ったり入り組んだりした不均一な状態となっており、界面の位置を確定することはできない。そこで、一般的な界面の定義の方法について Fig. 2.1 に模式的に示すような 1 成分 2 相系の界面近傍の密度分布を例にとり述べる。一般に二種類の方法が存在し、そのひとつはグッゲンハイムの方法である。この方法では均一な密度  $\rho_\alpha^{\text{bulk}}$  を有する領域を  $\alpha$  相、均一な密度  $\rho_\beta^{\text{bulk}}$  を有する領域を  $\beta$  相として、これら二相の間に存在する不均一な遷移領域を第 3 の相、つまり界面相と取り扱う。二つ目はギブスの方法と呼ばれ、均一な二つの相である  $\alpha$  相と  $\beta$  相の間に分割面という、厚さのない数学的な面を設けて界面の位置を確定させ、この分割面までは双方の相が存在して平衡状態にあるという仮想的な系を考える (Fig. 2.2)。この系において、内部エネルギー  $U$ 、エントロピー  $S$ 、分子数  $N$  といった示量変数のうちいずれかを  $X$  とし、 $X$  が分割面まで均一であるとする。このとき、 $\alpha$ 、 $\beta$  相におけるそれぞれの  $X$  の値を  $X^\alpha, X^\beta$  とすると、これらはそれぞれ  $\alpha, \beta$  相をなす領域の体積に比例するが、系全体の量  $X$  は変化しない。このとき表面過剰  $X^S$  が存在し

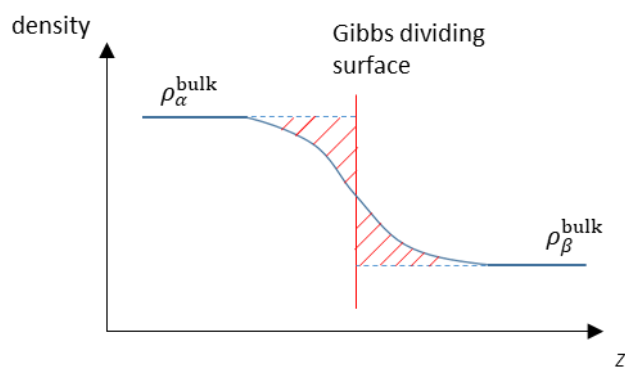
$$X^S = X - X^\alpha - X^\beta \quad (2.1)$$

と表される。つまり、Fig. 2.2 の赤線に部分に分割面を設けたとすると、 $X^S$  (Fig. 2.2 の場合は密度) は左の赤斜線の面積と右の赤斜線の面積の差になる。本論文では、固気、固液および気液界面を考える場合にギブスの方法を用いる。





**Figure 2.1.** (left) Schematic image of the liquid-vapor two phase system and (right) corresponding density distribution around the interface showing the existence of the transition region.



**Figure 2.2.** Definition of the Gibbs dividing surface.

## 2.2 界面張力，表面張力

Fig. 2.3 の模式図に示すような，コの字型の針金と可動する棒の間に石鹸膜を張った系において棒を  $x$  方向に移動させると，棒がピストンのような役割を果たし液体の表面積を増加もしくは減少させることができる．このとき，棒が液膜により引っ張られる力  $F$  の大きさは，界面の単位長さあたりに働く力  $\gamma_{LV}$  および液膜の幅  $L$  を用いて， $F = 2\gamma_{LV}L$  と表せる．ここで， $\gamma_{LV}L$  に 2 を乗じているのは，液膜が裏表の 2 面あるためである．この単位長さ当たりの力  $\gamma_{LV}$  が，気液界面張力である．気体が真空の場合にはこれを表面張力と呼ぶ．この界面張力は，熱力学的には以下のように定義される．Fig. 2.3 に示すピストンを図の右方向に  $x$  移動させる場合，液膜の表面積は  $2Lx$  増大し，系（液膜）に対して外部がする仕事  $\Delta W_{in}$  は

$$\Delta W_{in} = Fx = 2\gamma_{LV}Lx \quad (2.2)$$

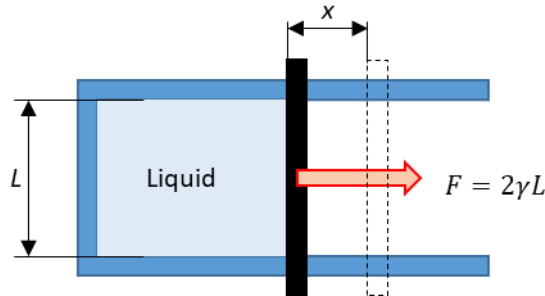
となる．この操作が等積，等温で準静的に行われたとすると系内の Helmholtz の自由エネルギー  $F = U - TS$  の変化量は

$$\Delta F = \Delta W_{in} = 2\gamma_{LV}Lx \quad (2.3)$$

となり，界面張力  $\gamma_{LV}$  が単位面積当たりの Helmholtz の自由エネルギーに等しい．したがって，界面の面積（表面積）を  $A^{surf}$  とすると  $\gamma_{LV}$  は

$$\gamma_{LV} = dF/dA^{surf} \quad (2.4)$$

表せる．同様にして，固液界面エネルギー  $\gamma_{SL}$ ，固気界面エネルギー  $\gamma_{SV}$  についても定義できる．



**Figure 2.3.** Schematic illustration of a liquid membrane (pale blue) surrounded by rectangular frame (blue) and a mobile bar (black), where additional surface area of the liquid is made by moving the bar to the direction pointed by orange arrow.

## 第 2 章 界面張力と濡れ性記号表

一方，界面張力を分子論的な観点からも定義できる．以下に，Fig. 2.4 のように液相と気相が接する系を考える．簡単のために気相側は真空，すなわち気体分子が存在せず，界面は平坦であるとする．ここで，液相中に存在する個々の分子は，平均的に見ればその周囲に等方的に隣接分子が存在している．そして，そのような周囲の分子と引力のはたらく相互作用を及ぼし合うことによりエネルギー的に安定な状態となっている．一方で，気液界面，すなわち液面近傍に存在する液体分子は液相の十分内部に位置する液体分子に比べて，周囲に存在する分子数が少なくなることからポテンシャルエネルギーが高い状態となっている．液相をなす分子の総数を  $N$ ，そのうち気液界面を構成する分子数を  $N_{\text{surf}}$ ，液相中の分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギーを  $e_{\text{bulk}}$ ，気液界面を構成する分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギーを  $e_{\text{surf}}$  とすると，液体全体のポテンシャルエネルギーは次式で表せる．

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= (N - N_{\text{surf}})e_{\text{bulk}} + N_{\text{surf}}e_{\text{surf}} \\ &= Ne_{\text{bulk}} + N_{\text{surf}}(e_{\text{surf}} - e_{\text{bulk}}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで  $N_{\text{surf}}$  が界面の面積  $A^{\text{surf}}$  の大きさに比例すると考えれば

$$E_{\text{total}} = Ne_{\text{bulk}} + A^{\text{surf}}[c(e_{\text{surf}} - e_{\text{bulk}})] \quad (2.6)$$

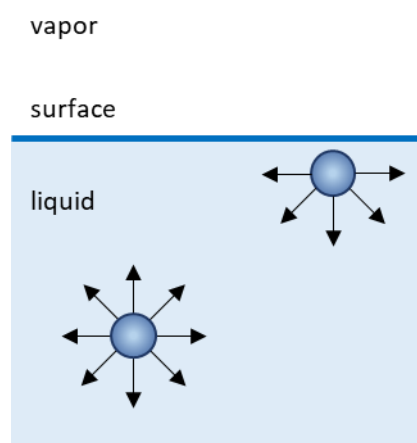
となり， $c$  は定数である．この式において  $e_{\text{surf}} - e_{\text{bulk}} > 0$  であるから，界面の面積  $A^{\text{surf}}$  が増大するほど  $E_{\text{total}}$  は大きくなる．一般に力はポテンシャルエネルギーを小さくする方向に働くため，気液界面においては界面の面積  $A^{\text{surf}}$  を小さくする方向に働く力が生じる．この力を単位長さあたりに規格化したものが界面張力  $\gamma_{\text{LV}}$  である．また，界面張力は単位面積当たりの界面エネルギーとも考えることができ，

$$\gamma_{\text{LV}} = c(e_{\text{surf}} - e_{\text{bulk}}) \quad (2.7)$$

と表せる．この式は，気液界面エネルギーが，気液界面を構成する液体分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $e_{\text{surf}}$  と液相内部の液体分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $e_{\text{bulk}}$  の差に比例する値として表せることを示す．つまり，気液界面エネルギーはバルクの液体が気液界面を形成することで失うエネルギーに比例するものである．

次に分子論のエネルギー的な視点から曲率をもつ気液界面における気液界面張力考える．例えば気液界面がナノメートルスケールの小さい曲率半径を有する凸面の場合，気液界面に存在する液体分子は平坦な気液界面に存在する液体分子に比べて相互作用する分子が少なくなる．つまり，ナノメートルスケールの小さい曲率半径を有する凸面の気液界面を構成する液体分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $e_{\text{surf}}$  は気液界面が平坦な場合に比べて大きくなると考えられる．よって，式(2.7)に従うとナノメートルスケールの曲率半径を有す

る凸面の気液界面張力は平坦な気液界面張力に比べて大きくなると考えられる。逆に凹面の場合、 $e_{\text{surf}}$ は平坦な気液界面に比べて小さくなり、気液界面張力は平坦な気液界面張力に比べて小さくなると考えられる。



**Figure 2.4.** Schematic of the degree of interaction of liquid molecules in liquid. Individual liquid molecules interact with the surrounding liquid molecules. Liquid molecules at surface interact with fewer number of surrounding molecules compared to those existing in significantly deep region of the liquid phase.

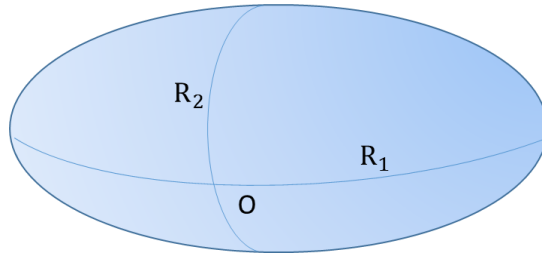
### 2.3 Laplace の式[48]

界面が曲率を持つ場合に界面を隔てて生じる圧力差を Laplace 圧という．界面の形状が Fig. 2.5 に示すような，任意の点 O において 2 つの異なる曲率  $R_1$ ,  $R_2$  により記述される曲面の場合，界面を介して作用する Laplace 圧は次式で与えられる．

$$p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \gamma_{\text{LV}} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.8)$$

ここで， $p_{\text{int}}$  および  $p_{\text{ext}}$  は界面の内側および外側の圧力である．この式は曲面に働く界面張力と界面を隔てて生じる圧力差のつり合いを表す．

固体表面に形成された液滴やメニスカスが曲面を保っているのは Laplace 圧が働くからである．本研究において CNT に形成されたメニスカスにも Laplace 圧が働いている．



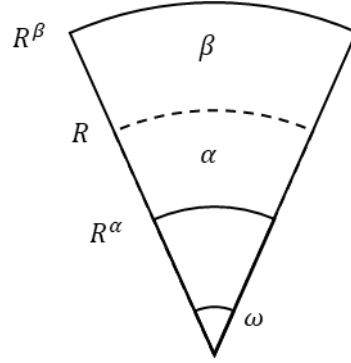
**Figure 2.5.** Surface with difference curvature[48].

## 2.4 曲率を有する界面における界面張力[7]

平坦な界面における界面張力は単位面積当たりの Helmholtz 自由エネルギーで表される (式(2.4)). しかし, 曲率を有する界面の場合には熱力学的に式(2.4)では成立しなくなる. 本節では Ref. [7]を参考に円筒面における Laplace, および界面張力がどのように表されるのかを示す.

### 2.4.1 曲率を有する界面における Laplace の式

本節では円筒を一部切り抜いた形状の界面を有する系における Helmholtz 自由エネルギーの変化から円筒面における Laplace の式を導出する. Fig. 2.6 に示すような半径  $R^\alpha, R^\beta$  の二つの曲面で囲まれた, 中心角  $\omega$ , 厚さ  $h$  の扇形の断面を有する領域を考える.



**Figure 2.6.** Schematic illustration of a curved interface between phase  $\alpha$  and  $\beta$  with curvature radius  $R$ .

$r < R^\alpha$ ,  $r > R^\beta$  の領域においては  $\alpha$  相,  $\beta$  相のそれぞれが存在しており,  $R^\alpha < r < R^\beta$  の領域は 2 つの相 ( $\alpha$  相,  $\beta$  相) が共存した遷移相となっている. ここで, 2.1 節に述べたギブスの分割面を導入すると遷移相中に一定の曲率半径  $R$  を有する曲面となる. このとき, 分割面の両側に存在する  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積  $V^\alpha$ ,  $V^\beta$  および分割面の面積 (界面の面積)  $A^{\text{surf}}$  はそれぞれ

$$V^\alpha = \{\pi R^2 - \pi(R^\alpha)^2\} \frac{\omega}{2\pi} h \quad (2.9)$$

$$V^\beta = \{\pi(R^\beta)^2 - \pi R^2\} \frac{\omega}{2\pi} h \quad (2.10)$$

$$A^{\text{surf}} = R\omega h \quad (2.11)$$

となる．このような系において， $R^\alpha, R^\beta$ を不変として等温，等圧下で準静的に $\omega$ を $d\omega$ だけ増大させたとき，外部から系に対してなされた仕事 $\Delta W_{\text{in}}$ を，定数  $C$  を用いて $\Delta W_{\text{in}} = C d\omega$ とする．それぞれの均一な層中の圧力を $p^\alpha, p^\beta$ とすると，Helmholtz の自由エネルギー変化は

$$dF = dW_{\text{in}} = C d\omega = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA^{\text{surf}} \quad (2.12)$$

となる． $\omega$ を増大させたことにより $V^\alpha, V^\beta$ は増大するので外部から系にされた仕事は負に働く．また同時に分割面の面積  $A$  は増大するので界面張力が系にする仕事は正に働く．ここで式(2.9)，(2.10)，(2.11)において $\omega$ だけを変化させたとして $V^\alpha, V^\beta, A$ の $\omega$ 微分 $dV^\alpha, dV^\beta, dA$ を求め，(2.12)式に代入すると

$$\gamma = \frac{1}{2}R(p^\alpha - p^\beta) + \frac{1}{R}K \quad (2.13)$$

$$K = \frac{C}{h} + \frac{1}{2R}(R^\beta)^2 p^\beta - \frac{1}{2R}(R^\alpha)^2 p^\alpha \quad (2.14)$$

となる．ここで，式(2.13)中の  $K$  は式(2.14)で表される値であり，界面の位置  $R$  によらない値である．ここで，式(2.13)を分割面の半径 $R$ で微分し，再び式(2.13)に代入すると

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{\gamma}{R} + \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial R} \right] \quad (2.15)$$

となる．この式は Laplace の式を円筒に対して界面の位置を厳密に考慮したときの一般形であり， $[\partial \gamma / \partial R]$ は界面の位置の定義によって決まる値であり物理的な意味を持たない量である．

#### 2.4.2 張力面とゼロ吸着面

界面が曲面の場合，分割面の選び方は数学的には任意であるから $[\partial \gamma / \partial R] = 0$ となる面を選ぶことができる． $[\partial \gamma / \partial R] = 0$ となるような分割面を張力面という．張力面の位置に分割面を選ぶことはつねに可能であり，かつ，それが物理的界面の不均一領域，すなわち“界面相”の内に位置することは，Gibbs によって考察されている[49]．張力面において式(2.15)は

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{\gamma_s}{R_s} \quad (2.16)$$

となる．ここで， $\gamma_s, R_s$  の添え字  $s$  は張力面に対して定義した量であることを示す．この式は Laplace の式であり，厳密には Laplace の式が成立するためには界面の位置を張力面で定義しなければいけないことを意味する．

ここで，式(2.13)および式(2.16)から  $K$  を  $\gamma_s$  と  $R_s$  を用いて表し，再び式(2.13)に代入すると，任意の分割面に対する界面張力  $\gamma$  を与える式として

$$\gamma = \frac{1}{2} \gamma_s \left( \frac{R}{R_s} + \frac{R_s}{R} \right) \quad (2.17)$$

が得られる．この式は曲率をもつ円筒界面において分割面の選び方によって界面張力の値がどのように変化するかを示している．この式を見ると  $R = R_s$  において極小値を持ち  $\gamma = \gamma_s$  となる．ここで式(2.17)を  $R_s$  まわりでテイラー展開すると

$$\gamma(R_s + \Delta R) = \gamma_s \left( 1 + \frac{\Delta R^2}{R_s^2} + \dots \right) \quad (2.18)$$

となる．ここで  $\Delta R$  は張力面からの増分であり，この値の取りうる大きさが近似的に遷移相の厚さに相当する．遷移相の厚さが張力面の曲率半径に比べて十分に小さい場合  $\gamma = \gamma_s$  となる．つまり，界面の曲率が十分に小さい場合は界面の位置を遷移相のどの位置にとっても界面張力の値に影響はない．

分割面の選び方には一般的に張力面以外にゼロ吸着面というものが存在する．張力面は式(2.15)で表される一般化した Laplace 圧の式のおつりの項  $[\partial\gamma/\partial R] = 0$  とする面であった．ゼロ吸着とは Gibbs の分割面において吸着量がゼロとなる面を選ぶことで界面張力が単位面積当たりの Helmholtz 自由エネルギーと定義できる分割面のことである．以下にゼロ吸着面の導出を示す．まず，等温等圧で系の粒子数および体積が変化したときの Helmholtz の自由エネルギー  $F$  を考える．均一な系においては

$$dF = -pdV + \mu dN \quad (2.19)$$

と表される．ここで  $\mu$  は化学ポテンシャルである．この微分方程式はオイラーの定理により解くことができ，均一な系における Helmholtz の自由エネルギーは体積および分子数に比例し線形に増大する．したがって

$$F = V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right) + N \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right) \quad (2.20)$$



## 第 2 章 界面張力と濡れ性記号表

となる．また，式(2.19)より  $p = -(\partial F / \partial V)$ ， $\mu = -(\partial F / \partial N)$  であることから Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = -pV + \mu N \quad (2.21)$$

と表される．ここで  $\alpha$  相， $\beta$  相の 2 層系について考える． $\alpha$  相， $\beta$  相それぞれの Helmholtz の自由エネルギーは式(2.21)を用いて以下のように表せる．

$$F^\alpha = -p^\alpha V^\alpha + \mu N^\alpha \quad (2.22)$$

$$F^\beta = -p^\beta V^\beta + \mu N^\beta \quad (2.23)$$

この値は分割面まで  $\alpha$  相， $\beta$  相がそれぞれ均一に満たしているときの Helmholtz の自由エネルギーである．つまり，分割面において表面過剰が存在する．系全体の分子数は一定であるので式(2.1)より，界面における Helmholtz の自由エネルギー  $F^S$  は

$$F^S = \gamma A^{\text{surf}} + \mu N^S \quad (2.24)$$

となる．ここで  $\mu N^S = 0$  となる分割面をゼロ吸着面という．ゼロ吸着面において式(2.24)は

$$F^S = \gamma_0 A_0 \quad (2.25)$$

となる．よって，自由エネルギーから界面を求める際に界面張力が単位面積当たりの Helmholtz 自由エネルギーであるという定義を用いるためにはゼロ吸着面に分割面を取らなければならない．

しかしながら，本研究で扱う界面は CNT と液体の界面であり，固気，固液界面である．固体との界面の場合には液体分子が相間を自由に出入りできないため式(2.25)が成立するかわからない．そこで，本研究では式(2.4)で定義したように固気および固液界面張力を単位面積当たりの Helmholtz 自由エネルギーとして扱う．つまり， $F = \gamma_{\text{sv}} A^{\text{surf}}$  および  $F = \gamma_{\text{sl}} A^{\text{surf}}$  で定義する．ここで，CNT のような円筒形状の場合，界面の面積  $A$  は界面の位置  $R$  に依存する．平坦な固体表面と液体の場合においても界面の位置をどこに取るかは議論の対象となっている[50]．本研究では任意の界面の位置  $R$  において固気および固液界面張力を算出し，Young の式が成立する界面の位置も調べる．

## 2.5 Young の式

固体表面の液体に対する濡れ性は、巨視的には接触角 $\theta$ により表されてきた(Fig. 2.7). 接触角は液体表面の接線と固体表面がなす角のうち、液体を含む側の角度のことである. 接触角がほぼ  $0^\circ$  のときには完全濡れと呼ばれ、それ以外は部分濡れと呼ばれる. また、接触角がほぼ  $0^\circ$  の場合に超親水性、 $90^\circ$  未満を親水性、 $90^\circ$  以上を撥水性、おおよそ  $150^\circ$  以上の場合を超撥水性とも呼ばれる.

接触角 $\theta$ は式(1.1)の Young の式により表され、この式は界面エネルギーの観点からも導出される[48]. 接触角 $\theta$ をなすエネルギー的な平衡状態において、Fig. 2.7 に示すように接触線を微小面積 $\Delta A$ だけ増加させたときに生じる界面の Gibbs 自由エネルギー変化は

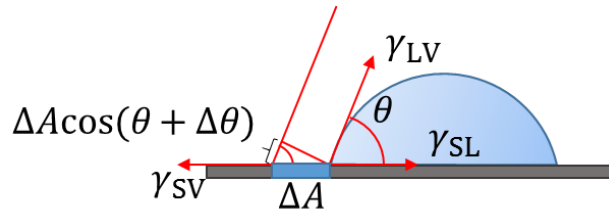
$$\Delta G = \gamma_{SL}\Delta A - \gamma_{SV}\Delta A + \gamma_{LV}\Delta A\cos(\theta + \Delta\theta) \quad (2.26)$$

と書ける. この微小面積について、 $\Delta A \rightarrow 0$  となるとき界面の Gibbs 自由エネルギーが平衡となることから、

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta G}{\Delta A} \right) = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \{(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos(\theta + \Delta\theta)\} \quad (2.27)$$

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\Delta\theta) = 0 \quad (2.28)$$

となり、これらの式より Young の式が導出できる.



**Figure 2.7.** Contact angle and the interface energy.

## 第 3 章 カーボンナノチューブ

### 3.1 はじめに

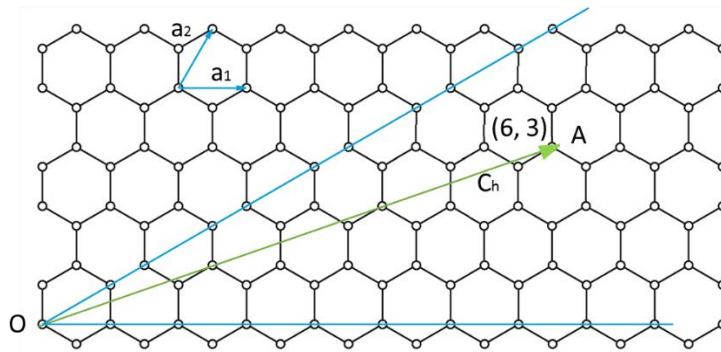
カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンと呼ばれる炭素が六角形格子構造をした物質がナノメートルオーダーの直径の円筒に丸まった中空の繊維状物質である。様々な直径が存在し、自立可能なもので直径 0.7nm の CNT が存在している。CNT は表面構造が同じで様々な直径を有していることから、濡れ性に対する固体表面の曲率依存性を評価するのに適しているといえる。よって、本研究では様々な直径の CNT の濡れ性を調べることによって濡れ性に対する曲率効果の影響を調べる。本章においては CNT の構造およびその濡れ性について述べる。

### 3.2 カーボンナノチューブの構造

CNT のらせん構造はカイラル指数とよばれる 2 個の整数の組  $(n, m)$  により定義される。CNT のらせん構造は、グラフェン上にある任意の炭素原子を、

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

で定義されるカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  の始点として、このベクトルの終点がベクトルの始点に一致するようにグラフェンシートを巻き、シームレスに接続されてできる。ここで、このカイラルベクトルは、グラフェンの基本格子である二次元六角格子における 2 つの基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  をそれぞれ整数倍したものの和であり、それぞれの基本並進ベクトルの係数が、カイラル指数  $(n, m)$  である。また、カイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  の大きさは、チューブ軸方向に垂直な CNT 断面の円周に相当する。CNT を二次元平面に展開したときには、元の繊維形状において重なる点 (Fig. 3.1 では点 O と点 A) を結ぶベクトルで表される。



**Figure 3.1.** Chiral vector defined on the graphene which CNT is expanded. Chiral vector in the figure shows  $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2 \equiv (6, 3)$ .

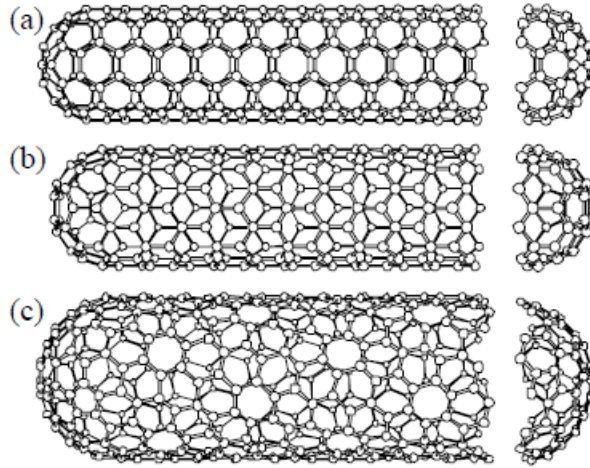
直径  $d$  とカイラル角  $\alpha$  はカイラル指数により一義的に決まる．それぞれカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  あるいはカイラル指数  $(n, m)$  を用いて以下のように表せる．

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (3.2)$$

$$\alpha = \cos^{-1}\left(\frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{a}_1||\mathbf{C}_h|}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (3.3)$$

ここで， $a_{c-c}$  は炭素原子間の最接近距離であり，黒鉛結晶では  $a_{c-c} = 0.141\text{nm}$  である．カイラル指数が  $n=m$  ( $\theta = \pi/6$ ) あるいは， $m=0$  ( $\theta = 0$ ) のときには CNT はらせん構造を持たず，それぞれ，アームチェア型 (Fig. 3.2a)，ジグザグ型 (Fig. 3.2b) と呼ばれる．カイラル指数が  $n \neq m$  となる残りの CNT はカイラル型 (Fig. 3.2c) と呼ばれ，これはらせん構造を有する．

さらに，CNT はその円筒構造を構成するグラフェンの層数によっても分類され，一層からなる CNT を単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube, SWCNT)，直径の異なる SWCNT が入れ子状に二層でできた CNT を二層カーボンナノチューブ (Double Walled Carbon Nanotube, DWCNT)，多層の CNT 層が同心円状に重なってできた CNT を多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon Nanotube, MWCNT) とよぶ．

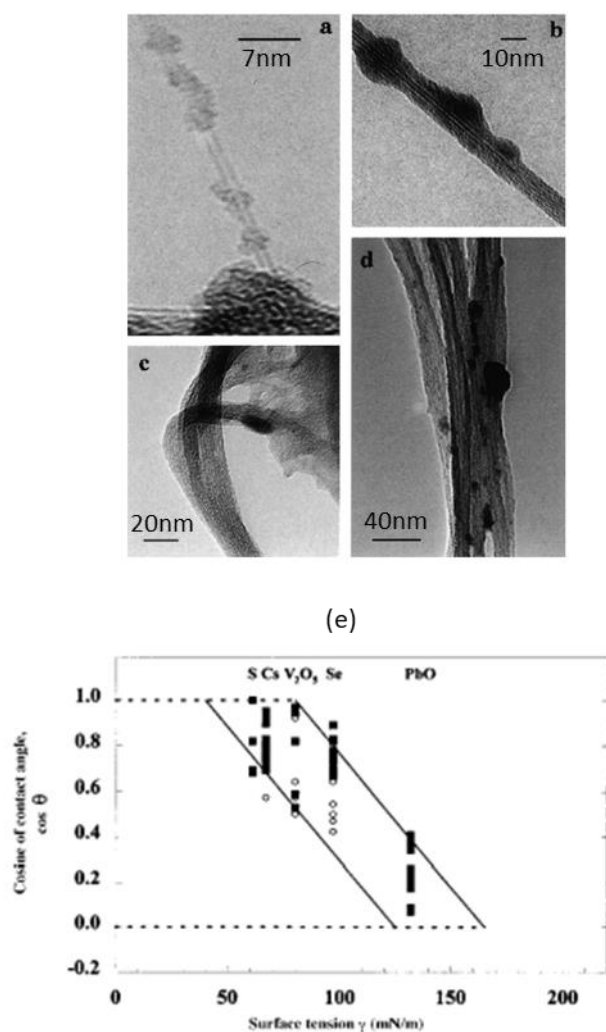


**Figure 3.2.** Schematic of different chirality of CNT. (a) Armchair CNT ( $m=n$ ), (b) Zig-zag CNT ( $n=0$ ), (c) chiral CNT ( $m \neq n \neq 0$ ) (Reprinted from *Carbon*, 33/ 7, M. Dresselhaus, S. G. Dresselhaus, and R. Saito, *Physics of Carbon Nanotubes*, 883-891, Copyright (1995), with permission from Elsevier)[51].

### 3.3 カーボンナノチューブの濡れ

本節においては CNT の濡れに関してこれまでになされている先行研究についていくつか紹介する。

接触角の直接観察は、濡れ性を評価する上で最も直感的で分かりやすい方法であると言える。透過電子顕微鏡(TEM)観察による接触角評価が、E. Dujardin らによりなされている[20]。直径 1.4~2.4nm の SWCNT および、複数本の CNT が束状の凝集体（バンドル）をなした状態で、溶融した硫黄、セシウム、五酸化バナジウム、セレン、一酸化鉛に濡らしたとき接触角が、TEM 像上で計測され、Zisman プロット[52]を作成することにより臨界界面張力 $\gamma_c$ が求められた(Fig. 3.3)。その結果、CNT の臨界界面張力は $\gamma_c=40\sim80$  mN/m、完全濡れから部分濡れに遷移するときの気液界面エネルギーは 130~170 mN/m と見積もられ、直径 2~20nm の MWCNT に対するもの(130~190 mN/m)と良く一致すると述べられている[19], [20]。また、報告されているバルクのグラファイトにおける臨界界面張力が $\gamma_c=46\sim230$  mN/m の様々な値が報告されており、この論文で得られた SWCNT の臨界界面張力の値について単純にバルクの黒鉛と比べて議論を行うのは難しい。



**Figure 3.3.** TEM images of SWCNTs or bundled SWCNTs wet by low surface tension liquids[20]. (a) Sulfur ( $\gamma_{LV} = 61\text{mN/m}$ ). (b) Cesium ( $\gamma_{LV} = 67\text{mN/m}$ ). (c) Vanadium pentoxide ( $\gamma_{LV} = 61\text{mN/m}$ ). (d) Lead monoxide ( $\gamma_{LV} = 132\text{mN/m}$ ) (e) Zisman plot: cosine of the contact angle  $\theta$  versus the surface tension,  $\gamma$ , of various liquids (sulfur, cesium, vanadium oxide, selenium, lead oxide)[20].

このような TEM 観察による接触角計測は、最も直感的で分かりやすい濡れ性評価方法と言える。しかしながら、電子顕微鏡内という超高真空下での観察は飽和蒸気圧が極めて低い液体に限られ、熔融金属などの観察がなされている。水などについては A. H. Barber ら[24] は、常温の大気中で直径 20nm の CNT を接触させ、Wilhelmy 法に基づく力計測を行って接触角を見積もった[24]。これにより得られている接触角の値を Table 3.1 にまとめた。また、

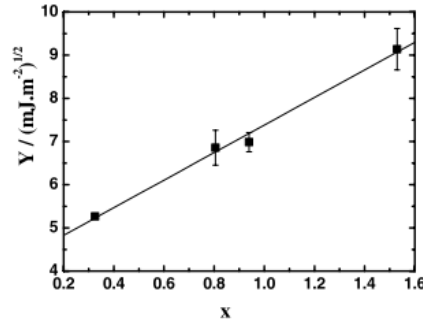
彼らは CNT と様々な液体との相互作用を表すために、次式のように界面張力を分散項と極性項に分けて記述する Owens と Wendt の式[53]が導入されている.

$$\frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^d} \left( \frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d} \right) + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (3.4)$$

ここで,  $\gamma_{SV}$  は固気界面張力であり, 添え字 d, p はそれぞれ分散項, 極性項を表している. なお,  $\gamma_{LV}$  および  $\gamma_{SV}$  はそれぞれ  $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p$ ,  $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$  である. Table 3.1 のさまざまな液体について得られた接触角および界面張力を用いて, 式(3.4)の左辺を y 軸に,  $\left( \frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d} \right)$  を x 軸にとったグラフを Fig. 3.4 に示す. このグラフにおいて, これらの値の相関は線形性を示しており, 式(3.4)に良い一致を示しており, 分散項および極性項がそれぞれ  $\gamma_{SV}^d = 17.6 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma_{SV}^p = 10.2 \text{ mN/m}$ , 固気界面張力が  $\gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = 27.8 \text{ mN/m}$  と見積もられた. この値は本質的には曲率がほぼゼロ, すなわち直径約  $7 \text{ }\mu\text{m}$  黒鉛繊維で得られている  $\gamma_{SV} = 31.5 \text{ mN/m}$  [54]に近い値であると述べられている.

**Table 3.1.** Contact angle  $\theta$ , liquid-vapor interface tension  $\gamma_{LV}$ , dispersive component of liquid-vapor interface tension  $\gamma_{LV}^d$ , and polar component of liquid-vapor interface tension  $\gamma_{LV}^p$  for CNTs wet by various liquids (Reprinted table with permission from [A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. Daniel Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 189103, 2004.] Copy right (2004) by the American Physical Society.) [24].

	Contact angle $\theta$ [deg]	$\gamma_{LV}$ [mN/m]	$\gamma_{LV}^d$ [mN/m]	$\gamma_{LV}^p$ [mN/m]
Polydimethyl-siloxane (PDMS)	0	25.1	22.7	2.4
Polyethylene-glycol (PEG)	$57.4 \pm 5.9$	48.3	29.3	19.0
Glycerol	$74.2 \pm 3.6$	64.0	34.0	30.0
Water	$80.1 \pm 3.6$	72.8	21.8	51.0

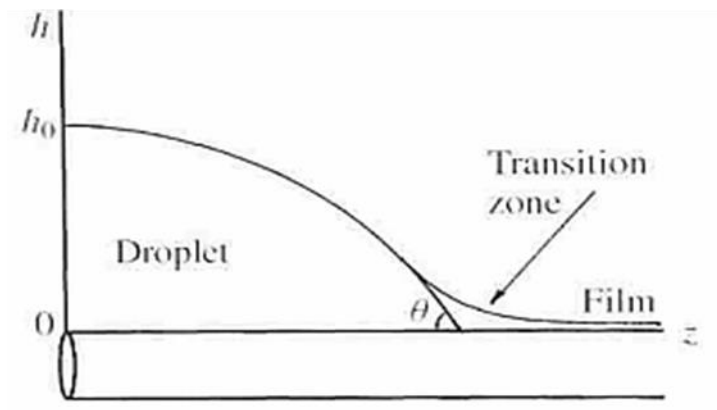


**Figure 3.4.** Relationship between  $Y = \frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}}$  and  $X = \left(\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d}\right)$  of the Owens and Wendt's equation (Reprinted figure with permission from [A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. Daniel Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 189103, 2004.] Copy right (2004) by the American Physical Society.) [24].

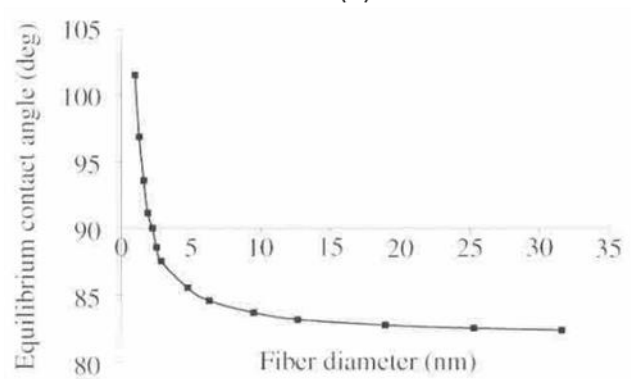
さらに、A. V. Neimark により行われた CNT の濡れ性に関する理論計算[17]では、円柱状固体表面に形成された液滴の接触線近傍において Fig. 3.5(a)の模式図に示すような先行膜が形成されると仮定すると、その液膜に分離圧 $\Pi(e)$ が働いているとしている。この分離圧とは、固液界面の相互作用に起因する、液膜を安定させる圧力に相当し、液膜の厚さ  $e$  の関数で表される。また、分散項 $\Pi^d(e)$ および極性項 $\Pi^p(e)$ の和として $\Pi(e) = \Pi^d(e) + \Pi^p(e)$ と表し、円柱が微小なサイズの場合、表面の曲率増大に伴って固液界面の相互作用が変化して分離圧が変化すると仮定して、ナノファイバーに形成される液滴の接触角を導出した。また、CNT と水のなす接触角の算出において、マクロスケールにおけるグラファイトと水の拡張係数の分散項および極性項を用いて分離圧の導出を行っている。その結果、Fig. 3.5(b)に示すように CNT の直径が小さくなるにつれて接触角が変化すると述べている。このプロットでは、CNT 直径が 2.2nm のとき接触角は 90°となり、それより細い CNT では接触角が 90°以上となり疎水性を示すと読み取れる。



(a)



(b)



**Figure 3.5.** (a) Precursor film formed on the nanofiber and the disjoining pressure acting on the precursor film. (b) Diameter dependent contact angle of water on CNT. [17]

## 第 4 章 カーボンナノチューブの濡れおよび界面張力の分子動力学解析

### 4.1 はじめに

CNT は実在する物質の中で、固体表面の濡れ性に対する曲率の影響のみを純粋に調べるには最も適した物質といえる。その理由としてまず挙げられるのは、原子レベルで凹凸の無いグラフェンから構成されていることである。また、数ナノ～数十ナノメートルと様々な直径の CNT が存在していることから、CNT の濡れが変化し得るスケールに対して直径を選択することにより曲率による濡れの変化を議論することができる。本章では、様々な直径の CNT に対する接触角、濡れによる力、固液界面張力および固気界面張力を分子動力学解析により算出する。

4.2 節では、分子動力学解析における計算手法について述べる。なお、本研究で扱う系では、液体としてアルゴン (Ar) を用いる。Ar–Ar 分子間の相互作用には分散力のみが働き、単原子分子であることから、極性や静電相互作用などの影響や粒子の形状の影響を受けずに純粋に CNT の濡れ性に対する曲率の影響のみを議論できる。4.3 節では CNT のような円筒面に対する固気および固液界面張力を算出する方法について述べる。本研究では界面張力を 2 つの方法で算出する。1 つ目は Bakker の式に基づいた力学的な方法である。これは CNT が Ar の液膜に突き刺さった系に対して応力分布を計算し、その応力から界面張力を算出する方法である。2 つ目は熱力学的積分を用いた Dry Surface 法と呼ばれる方法で CNT と Ar 液体との相互作用を弱めていき、CNT と Ar 液体を引きはがし、このときの付着仕事を熱力学的に積分することで求め、そこから界面張力を算出する方法である。4.4 節以降では接触角、濡れによる力、および界面張力を求めるための計算系について示し、これらの結果を基に CNT の表面曲率の濡れへの影響について議論する。それぞれの方法で得られた界面張力および濡れによる力を基に計算した接触角と実際に計測された接触角を比較することで Wilhelmy の関係式および Young の式の適用性を検証した。

### 4.2 分子動力学

#### 4.2.1 分子動力学法の概要

分子動力学 (MD) 法において、原子もしくは分子の運動は次式のようなニュートンの運動方程式で記述できる。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (4.1)$$

ここで、 $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  は  $N$  個の分子からなる系を考えたときの剛体分子  $i(i=1,2,\dots,N)$  の質量、座

標, および分子 $i$ に働く力である. 系に重力などの外力が働かない場合, 分子に働く力は他の分子との相互作用ポテンシャルのみとなる. このとき, 力が $\mathbf{r}_i$ を変数とするポテンシャル関数 $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  から導かれるとすれば

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (4.2)$$

と表せる. 系の各分子について式(4.2)から時刻 $t$ における分子の位置 $\mathbf{r}_i$ を計算する. 本解析は数値解法の一つである速度 Verlet 法を用いて, 式(4.2)を次式のように差分展開した. ここで, 本研究で用いた Ar 原子の質量は $m = 6.642 \times 10^{-26} [\text{kg}]$ である.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i\} \quad (4.4)$$

#### 4.2.2 ポテンシャル関数およびポテンシャルモデル

MD 法において, 相互作用ポテンシャルおよびそれに基づくポテンシャル関数は計算の良否に大きく関係しており, 様々な物質や構造について提案されている. 本研究では, Ar–Ar, および Ar–炭素(C)原子間のポテンシャル関数として van der Waals 相互作用を表現するのに広く用いられる Lennard-Jones (L–J) ポテンシャルを用いた. また, 後に述べる Ar 原子と仮想的な壁面間には壁面ポテンシャルを適用した.

##### Lennard-Jones (L–J) ポテンシャル

L–J ポテンシャル $\Phi_{\text{L-J}}$ は次式に示すように, 質点 $i, j$ 間の距離 $r_{ij}$ の関数として表される.

$$\Phi_{\text{L-J}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.5)$$

ここで,  $\sigma_{ij}$ は $\Phi_{\text{L-J}}$ がゼロになる分子間距離,  $\epsilon_{ij}$ はL–J ポテンシャル曲線の井戸の深さを示す. 式(4.5)の $r_{ij}^{-6}$ の項は引力,  $r_{ij}^{-12}$ の項は斥力を表している. Ar–C 間のポテンシャルについては Ref. [55]のものを参照した. そして, 本研究では Ar–C 間のポテンシャルに関しては濡れ性を調整するために文献の値 $\epsilon_{\text{Ar-C}}^0$ に固液間相互作用係数 $\eta$  を乗じ, 次式のようにした.

$$\varepsilon_{\text{Ar-C}} = \eta \varepsilon_{\text{Ar-C}}^0 \quad (4.6)$$

### 壁面ポテンシャル

壁面ポテンシャルとは、仮想的に固体分子が均一に分布した壁面を想定し、それがつくる場を表したものである。本研究では Ar 液膜を維持するために用いた。壁面ポテンシャル  $\Phi_{\text{wall}}$  は次式で表される。

$$\Phi_{\text{wall}}(h) = 4\pi\rho_s\varepsilon \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma}{h} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{h} \right)^6 \right] h^2 \quad (4.7)$$

ここで、 $h$  は仮想的な壁面から分子  $i$  までの距離、 $\rho_s$  は面内分子数密度、 $\varepsilon$  は壁面分子と分子  $i$  の分子間ポテンシャル曲線の井戸の深さ、 $\sigma$  は  $\Phi_{\text{wall}}$  がゼロになる分子間距離である。本研究では仮想壁面を固体の Ar で構成されているとし、 $\rho_s = 8.52 \times 10^{18} / \text{m}^2$  とした。

### 4.2.3 温度制御

統計力学における温度  $T$  は 3 次元の場合、熱揺らぎに基づく速度  $\mathbf{v}$ 、運動エネルギー  $E_k$ 、粒子数  $N$ 、ボルツマン定数  $k_B$  を用いて以下の式で表される。

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 \right\rangle = \frac{2E_k}{3Nk_B} \quad (4.8)$$

本研究では速度スケーリング法を用いて温度制御を行った。温度スケーリング法とは、一定ステップ毎に全分子の速度に同一の定数をかけることにより、運動エネルギー、即ち温度を強制的に一定に保つ方法である。以下に制御温度  $T_c$  としたときの計算式を示す。

$$\mathbf{v}_i^{\text{new}} = \mathbf{v}_i^{\text{old}} \sqrt{\frac{T_c}{T}} \quad (4.9)$$

ここで、 $\mathbf{v}_i^{\text{old}}$  は更新前の速度、 $\mathbf{v}_i^{\text{new}}$  は更新後の速度である。これを式(4.3)に代入すると温度  $T$  が制御温度  $T_c$  に等しくなることが分かる。本研究では液体として Ar を扱っており、Ar を液体の状態で維持させるために、制御温度  $T_c$  を Ar の三重点(84 K)および臨界温度(150.5 K)の間の 85K に設定した。

#### 4.2.4 計算の高速化

本研究では計算時間短縮のため、距離が一定値以上の場合に分子間相互作用をゼロにするカットオフを導入した。L-J ポテンシャルの場合においては、分子間距離の増加に対して相互作用が急激に減少し、 $\sigma$  の 3 倍程度で無視できる程度に小さくなる。本研究においては、カットオフ距離を  $r_c = 3.5\sigma$  とした。カットオフを行うことで生じるポテンシャル関数とその勾配の不連続を補正するために、次式で表すように、式(4.5)の L-J ポテンシャル関数に二次の補正項を加えた。これにより、 $r_{ij} = r_c$  でもポテンシャルおよび力がゼロとなり、連続的に接続される。

$$\Phi_{L-J}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left[ 6 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right] \left( \frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 - \left[ 7 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} - 4 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right] \right\} \quad (4.10)$$

#### 4.2.5 検査面の方法による応力テンソルの計算

MD 法において力学的な定義に従い、流体中の任意の検査体積に対する局所的な応力を求める方法が提案されている[56], [57]。Fig. 4.1 に示すように  $\alpha$  方向に垂直な検査面を考え、この面に働く  $\beta$  方向の応力  $\tau_{\alpha\beta}$  について考える。検査面に働く力は検査面を通過する流体の運動量により受ける力積 (Fig. 4.1(a)) および検査面を挟んで相互作用する 2 つの分子の相互作用力 (Fig. 4.1(b)) の二つ存在する。それぞれを検査面に働く力の運動量寄与と相互作用寄与とする。

まず、運動量寄与について説明する。Fig. 4.1(a) に示すように運動量  $m_i \mathbf{v}_i$  をもつ分子  $i$  が時間間隔  $\Delta t$  の間に検査面を  $-\alpha$  側 (内側) から  $+\alpha$  (外側) に通過したとする。このとき、 $-\alpha$  側 (内側) の流体は  $m_i \mathbf{v}_i$  の運動量を失うので、これを  $+\beta$  方向に  $-m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\beta / \Delta t$  の力が働くとみなす。逆に、分子  $i$  が検査面を  $+\alpha$  側 (外側) から  $-\alpha$  側 (内側) に通過したとすると、 $-\alpha$  側 (内側) の流体は  $m_i \mathbf{v}_i$  の運動量を得る。このとき、 $v_{i\alpha} < 0$  であることに注意すると、 $+\beta$  方向に  $m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\beta / \Delta t$  の力が働くとみなすことになる。よって、検査面に働く応力テンソルの運動量寄与  $\tau_{\alpha\beta}^{\text{kin}}$  は次式で表される。

$$\tau_{\alpha\beta}^{\text{kin}} = -\frac{1}{A_\alpha} \left\langle \sum_{i, \Delta t} \frac{m_i \text{sgn}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\alpha) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\beta}{\Delta t} \right\rangle \quad (4.11)$$

ここで  $A_\alpha$ 、 $\text{sgn}$  はそれぞれ検査面の面積および符号関数である。また、 $\mathbf{e}_\alpha$ 、 $\mathbf{e}_\beta$  は  $+\alpha$ 、 $+\beta$  方向の単位ベクトルであり、総和符号  $\sum_{i, \Delta t}$  は時間刻み  $\Delta t$  の間に検査面を通過するすべての分

子について和を取ることを表す．また、 $\langle \rangle$ はサンプル平均を示している．

次に、相互作用寄与について説明する．Fig. 4.1(b) に示すように 2 つの分子が検査面を挟んで相互作用しているとする．このとき、検査面が受ける力は $-\alpha$  側（内側）の分子が $+\alpha$  側（外側）の分子から受ける力である．よって、検査面を挟む 2 つの分子の位置ベクトルをそれぞれ $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ としたときに働く応力テンソルの相互作用寄与 $\tau_{\alpha\beta}^{\text{int}}$ は次式で表される．

$$\tau_{\alpha\beta}^{\text{int}} = \frac{1}{A_\alpha} \left\langle \sum_{i,j} \text{sgn}(\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{e}_\alpha) \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_\beta \right\rangle \quad (4.12)$$

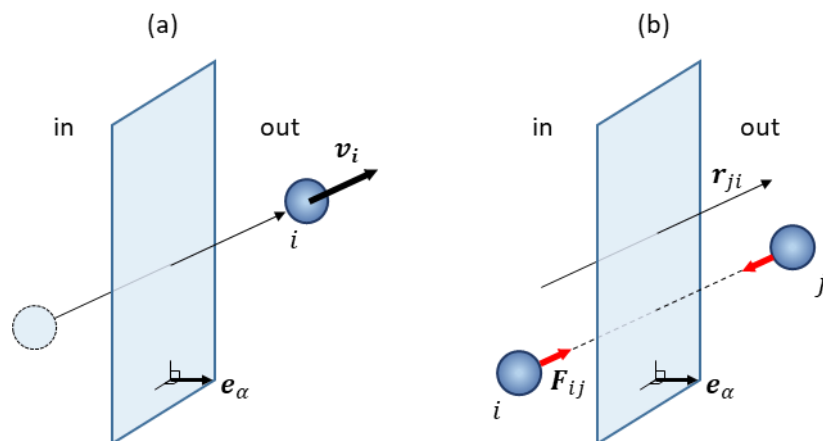
ここで、 $\mathbf{r}_{ji}$ は分子 $i$ から分子 $j$ への位置ベクトルで、 $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ である．また、総和符号 $\sum_{i,j}$ は検査面を挟んで相互作用するすべての分子対 $(i,j)$ について和をとることを示す．また、 $\mathbf{F}_{ij}$ は分子 $i$ が分子 $j$ から受ける力である．

以上をまとめると検査面に働く応力テンソル応力 $\tau_{\alpha\beta}$ は

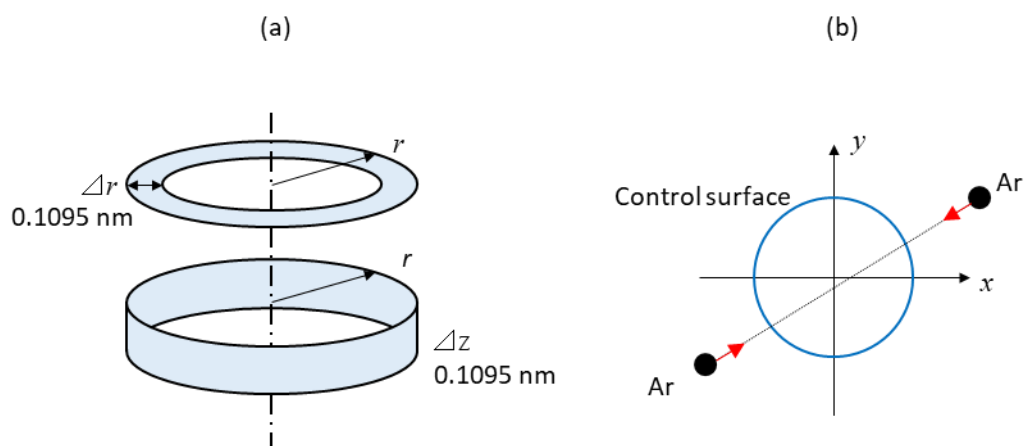
$$\tau_{\alpha\beta} = -\frac{1}{A_\alpha} \left\langle \sum_{i,\Delta t} \frac{m_i \text{sgn}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\alpha) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\beta}{\Delta t} \right\rangle + \frac{1}{A_\alpha} \left\langle \sum_{i,j} \text{sgn}(\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{e}_\alpha) \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_\beta \right\rangle \quad (4.13)$$

となる．今の定義は力学に基づくものでしかないので、実際には式(4.13)の第 2 項の相互作用を及ぼす対象が Ar であるか C であるかに関わらず成り立ち、このように $\boldsymbol{\tau}$ で表しても力学的には整合する．ただし、一般には応力は連続体の内力として定義されるため、Ar–Ar 寄与の $\boldsymbol{\tau}^{\text{Ar-Ar}}$ を応力と呼び、Ar–C 寄与の $\boldsymbol{\tau}^{\text{Ar-C}}$ は形式状、外力と呼ぶ．

また、本研究においては CNT 周りの応力を $r-z$ 系で考えるため、検査面を Fig. 4.2(a) のような系の中心から同心円状に広がるドーナツ状の $z$ 面およびリボン状の $r$ 面で考える．ドーナツ状の検査面からは $\tau_{zr}$ および $\tau_{zz}$ の応力テンソルが計算できる．リボン状の検査面からは $\tau_{rr}$ および $\tau_{rz}$ の応力テンソルが計算できる．それぞれの検査面の幅は  $\Delta r=0.1095\text{nm}$ ,  $\Delta z=0.1095\text{nm}$  とした．また、Fig. 4.2(b)のように 2 つの粒子が検査面の外側から挟んだ場合、検査面に働く相互作用寄与はゼロとした．これは、検査面に作用する力は検査面の内部に存在する分子と外部に存在する分子の力が作用するためであり、この場合は内部に分子が存在しないので検査面に作用する力はゼロとなる．本計算では $\boldsymbol{\tau}^{\text{Ar-Ar}}$ の応力および $\boldsymbol{\tau}^{\text{Ar-C}}$ の外力の両方を別々に計算した．



**Figure 4.1.** Schematics illustrating the stress calculations due to (a) kinetic contribution and (b) inter-molecular force contribution.



**Figure 4.2.** Diagrams of (a) the control surface used for calculation of the axis-symmetric stress and (b) interaction between two out of the control surface.

### 4.3 円筒面における界面張力の算出

#### 4.3.1 Bakker の式に基づいた円筒面における界面張力の導出

本項では Bakker の式[58]に基づき、円筒面における界面張力を応力分布から算出する方法を導出する。Bakker の方法は一般的には気液界面張力を液体の応力分布から算出する方法である。山口らは、この Bakker の式に基づいて平坦な界面における固気界面張力および固液界面張力を算出し、得られた値からナノメートルスケールの液滴に対して Young の式が成立することを示した[50]。本研究では、新たに界面が曲面である CNT に対する固気界面張力および固液界面張力を算出する方法を Bakker の式に基づき考案した。以下に述べるような思考実験を行うことにより、円筒面に対する Bakker の式を導出した。その詳細について述べる。

まず、Fig. 4.3 のような断熱された孤立系を仮定する。上部に上下可能なピストン A が設けられている。また、下部は横方向に円筒状の固体面が配置されており、周囲の外壁は同心円状に配置されている。また、下部にはピストン B が設けられており、円筒状の固体面と同じ半径の穴が開いており、円筒状の固体面をスライドするように稼動する。そして、両ピストン間は液体で満たされている。このとき、上部のピストン A を下方向に押すと、下部のピストン B が円筒状の固体面に沿って右に動く。このときの Helmholtz の自由エネルギーの変化を考える。まず、上部のピストン A を下方向に押したときの系にした仕事は

$$\Delta W_{\text{in}} = p_L^{\text{bulk}} \delta V \quad (4.14)$$

で表される。このとき、上部のピストン A によって液体が押され下部のピストン B が右に動く。このとき、液体が外部にした仕事は

$$\Delta W_{\text{out}} = 2\pi \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot p_{zz}(r) dr \cdot \delta z \quad (4.15)$$

で表される。ここで  $r_{\text{SA}}$  は固体表面と液体の第一吸着層の間の空乏層の任意の位置である。この動作が等温で準静的に行われたとすると系全体の Helmholtz の自由エネルギー変化は仕事の差で与えられる。よって

$$\delta F \equiv \delta W = p_L^{\text{bulk}} \delta V - 2\pi \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot p_{zz}(r) dr \cdot \delta z \quad (4.16)$$

となる。このとき、上部のピストン A が下方向に押した体積は



$$\delta V = 2\pi \int_{r_{SA}}^{r_{bulk}} r dr \cdot \delta z \quad (4.17)$$

と表される．ここで，初期状態と終状態の単位面積当たりの **Helmholtz** の自由エネルギー変化は，下部のピストン **B** が液体に押されることで固体面と真空部の界面が減り，固体面と液体との界面が増大したことにより固液界面張力 $\gamma_{SL}$ および固体の真空に対する界面張力 $\gamma_{S0}$ を用いて

$$\delta F / \delta A^{surf} = \gamma_{SL} - \gamma_{S0} \quad (4.18)$$

と表せる．ここで， $\delta A^{surf}$ は界面の面積の変化であり，界面の位置を  $R$  とすると， $\delta A^{surf} = 2\pi R \delta z$ となる．式(4.16), (4.17), (4.18)を連立させると

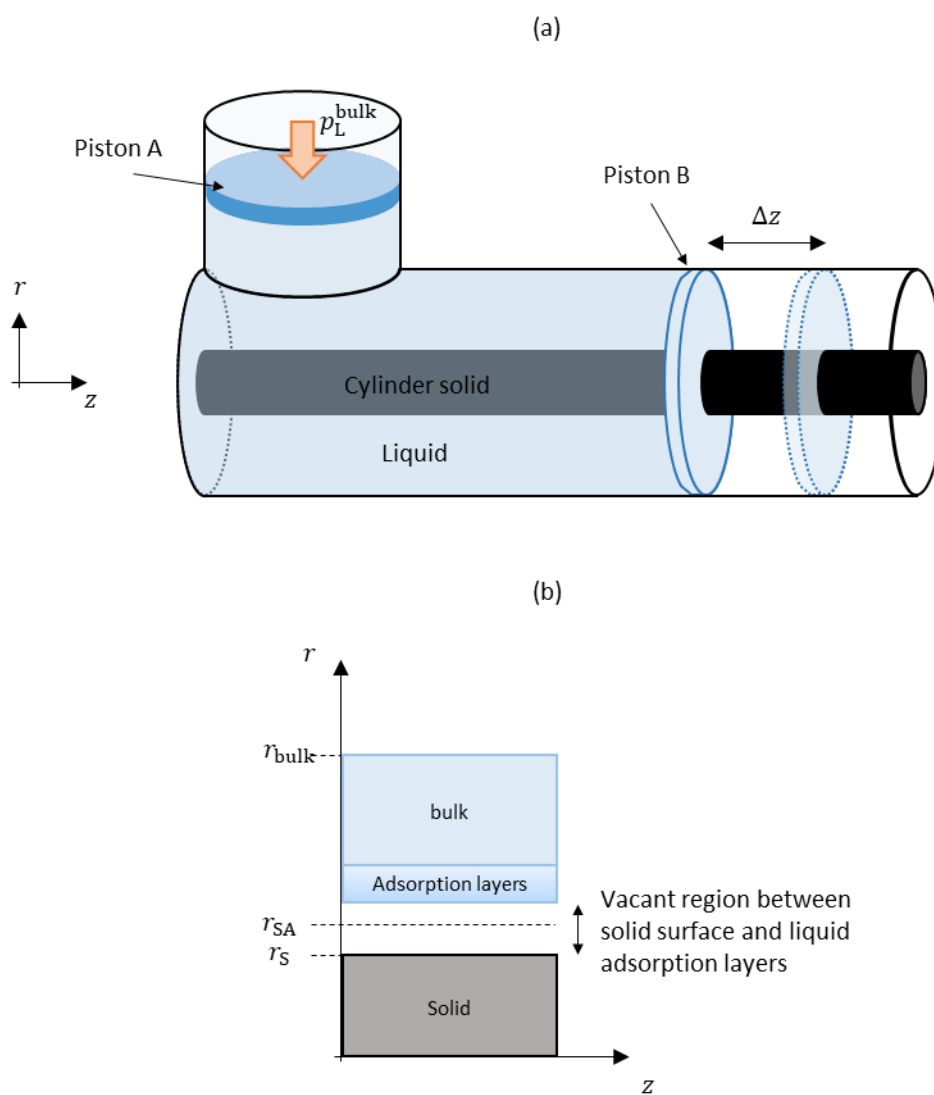
$$\gamma_{SL} - \gamma_{S0} = \frac{1}{R} \int_{r_{SA}}^{r_{bulk}} r \cdot (\tau_{zz}(r) - \tau_L^{bulk}) dr \quad (4.19)$$

が得られる．ここで， $p_{zz} = -\tau_{zz}$ および $p_L^{bulk} = -\tau_L^{bulk}$ を用いた．これが円筒面に対する **Bakker** の式である．同様に液体を気体にした場合も同様に得られ

$$\gamma_{SV} - \gamma_{S0} = \frac{1}{R} \int_{r_{SA}}^{r_{bulk}} r \cdot (\tau_{zz}(r) - \tau_V^{bulk}) dr \quad (4.20)$$

となる．ここで， $\tau_V^{bulk}$ は気体バルク部の応力である．

このようにして得られた式(4.19)および(4.20)が，円筒面に対する **Bakker** の式である．これらの式において積分項の積分開始点 $r_{SA}$ および界面の位置  $R$  は任意のパラメータである．前者は固体表面に液体分子のなす第一吸着層と固体表面との間の空乏層の任意の位置だが，厳密には式(4.17)で決まる値であり，液体の体積の定義の仕方によるものである．山口らが平坦面における固気および固液界面張力を **Bakker** の式に基づき算出する際には， $r_{SA}$ を固体表面と液体の第一吸着層の間の空乏層のなかで液体分子が存在し始める位置としている． $r_{SA}$ が決まると積分項は陽的に求まり，それを任意のパラメータである界面の位置  $R$  で割ることで界面張力が得られる．本研究でもこの二つの任意のパラメータ $r_{SA}$ および  $R$  に注意しながら界面張力を算出する．



**Figure 4.3.** (a) Thought experiment for calculation of the interface tension at a curved interface based on Bakker's equation. (b) Definition of the radial positions of the system.

### 4.3.2 熱力学的積分法に基づく界面張力の導出

熱力学的積分とは状態 A と状態 B の自由エネルギー変化 $\Delta F_{A \rightarrow B}$ を熱力学的に可逆な経路に沿って自由エネルギーを積分することで求める方法である。状態 A と状態 B を可逆な経路でつなぐために任意の熱力学変数としてポテンシャルエネルギー関数のパラメータを用いる。こうすることで二つの平衡系の間の自由エネルギーの差が求められる。

ここでは、分子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  が等しい二つの平衡状態における Helmholtz 自由エネルギーの変化を例にとり考える。状態 A と状態 B に共通する特定の分子間相互作用ポテンシャルエネルギー $\Phi$ について、coupling parameter と呼ばれる変数 $\lambda$ を介して

$$\Phi(\lambda) = \Phi_A + \lambda(\Phi_B - \Phi_A) \quad (4.21)$$

と表す。ここで  $\Phi_A$ 、 $\Phi_B$  は A、B における分子間相互作用ポテンシャルを表し、これらは分子間相互作用ポテンシャル $\Phi$ においてそれぞれ  $\lambda = 0$ 、 $\lambda = 1$  に相当する。この  $\lambda$ を導入することで系の Helmholtz 自由エネルギーは $F(N, V, T, \lambda)$ で表される。これにより変数  $\lambda$  を 0 から 1 へと変化させるときの系の状態変化は 2 つの系 A、B の状態をつなぐ熱力学的な経路として定義できる。A と B の自由エネルギー差は、この経路に沿って自由エネルギーの変化を積分していくことで計算できる。すなわち

$$\Delta F_{A \rightarrow B} = F_B - F_A = \int_0^1 \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (4.22)$$

とできる。また、 $F(N, V, T, \lambda)$ は分配関数 $Z(N, V, T, \lambda)$ を用いて次式で表すことができる。

$$F(N, V, T, \lambda) = -k_B T \ln Z(N, V, T, \lambda) \quad (4.23)$$

ここで、カノニカルアンサンブルにおけるボルツマン因子は位相座標 $\Gamma$ を変数として、 $\exp[-H(\Gamma)/k_B T]$ で表され、分配関数 $Z$ はこのボルツマン因子を位相空間全体にわたって足し合わせることで次式の

$$Z = \sum_{\Gamma} \exp \left[ -\frac{H(\Gamma, \lambda)}{k_B T} \right] \quad (4.24)$$

ように与えられる。 $\sum_{\Gamma}$ は位相空間全体にわたって足し合わせることを意味する。また、 $H(\Gamma, \lambda)$ はハミルトニアンを表し、これは位相座標 $\Gamma$ のみに陽的に依存する。式(4.22)に式(4.23)、(4.24)を代入すると次のように展開できる。

$$\begin{aligned}
 \Delta F_{A \rightarrow B} &= F_B - F_A = \int_0^1 \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \\
 &= - \int_0^1 \frac{k_B T}{Z(\lambda)} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \\
 &= \int_0^1 \frac{k_B T}{Z(\lambda)} \sum_{\Gamma} \frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{H(\Gamma, \lambda)}{k_B T}\right) \frac{\partial H(\Gamma, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \\
 &= \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H(\Gamma, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

ここで、 $\langle \rangle$ はカノニカルアンサンブル平均をとることを意味する．最終項の被積分関数中の  $\partial H / \partial \lambda$  は、式 (4.21) のポテンシャルエネルギー関数の偏微分から陽的に求まり、そのアンサンブル平均はシミュレーションにより計算することができる．

以下に式(4.25)を用いて具体的に本研究で扱う CNT 表面-液体 Ar 間に対する界面張力を求める方法を述べる．

#### CNT 表面の固気界面張力の計算 (NVT 一定系)

熱力学積分法において、熱力学的に異なる二つの状態間をつなぐ coupling parameter  $\lambda$  の選び方には任意性があるため様々な方法が存在するが、固気、固液界面自由エネルギーの計算に用いられる方法として Dry-Surface 法[59]がある．これは、固体分子と気体（液体）分子間のポテンシャルエネルギーを coupling parameter  $\lambda$  を介して始状態 ( $\lambda=0$ ) から弱めていき、終状態 ( $\lambda=1$ ) において固気（固液）界面を完全に引きはがす（固体表面を完全に乾かす）．このときの Helmholtz 自由エネルギー変化は固気（固液）界面を引きはがすための付着仕事に等しく、Helmholtz 自由エネルギー変化の値を熱力学的積分により求めることができる．この付着仕事から固気（固液）界面張力が得られる．先行研究では Dry-Surface 法を用いて平坦な固体表面や凹凸を有する固体表面における固気および固液界面張力の算出が行われている[59], [60]．一方で、今までに CNT のような曲面に対して Dry-Surface 法は適用されていない．本研究では新たに Dry-Surface 法を CNT に適用できる系を考案した．まず、固気界面張力を算出するためのモデルを Fig. 4.4 に示す．このモデルでは NVT 一定系を考え、CNT を覆うように Ar の気相が存在し、固気界面を形成している．また、上部には Ar の液相が存在しており、これは、CNT から引きはがした Ar 分子を上部の液相トラップし、気相の圧力を一定に保つためである．固体を構成する炭素原子(C)と Ar 液体間のポテンシャルエネルギーを  $\Phi_{Ar-C}^0$  としたときに coupling parameter  $\lambda$  を導入したポテンシャルエネルギー  $\Phi_{Ar-C}^{DS}$  は、次式で表される．

$$\Phi_{Ar-C}^{DS}(r_{ij}, \lambda) = (1 - \lambda) \Phi_{Ar-C}^0(r_{ij}) \tag{4.26}$$

実際には Ar-C 間のポテンシャルエネルギーは濡れ性を調整する固液間相互作用係数 $\eta$ を用いて式(4.5)の L-J ポテンシャルで表され,

$$\Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{DS}}(r_{ij}, \lambda) = 4(1 - \lambda) \eta \varepsilon_{\text{Ar-C}}^0 \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.27)$$

となる.  $\lambda=0$  の始状態では  $\Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{DS}}(r_{ij}, 0) = \eta \Phi_{\text{Ar-C}}^0(r_{ij})$  であり, 任意の固液間相互作用係数 $\eta$ に対するポテンシャルエネルギーを表す. また,  $\lambda \approx 1$  の終状態では L-J ポテンシャルの溝が非常に浅くなり, CNT 表面に吸着する分子をほぼゼロとみなすことができ, CNT 表面から完全に Ar 分子を引きはがした状態になる. この系における coupling parameter  $\lambda$ を導入したハミルトニアンは次式で表される.

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j^N \sum_{i>j}^N \Phi_{\text{Ar-Ar}}^0(r_{ij}) + \sum_j^{N_{\text{Ar}}} \sum_i^{N_{\text{C}}} (1 - \lambda) \eta \Phi_{\text{Ar-C}}^0(r_{ij}) \quad (4.28)$$

第一項は Ar 分子の運動エネルギーの総和, 第二項は Ar-Ar 間の全ポテンシャルエネルギー, そして第三項は Ar-C 間の全ポテンシャルエネルギーを表す. 式(4.28)を式(4.25)に代入すると始状態と終状態の Helmholtz 自由エネルギー差が

$$\Delta F = - \int_0^1 \left\langle \sum_j^{N_{\text{Ar}}} \sum_i^{N_{\text{C}}} \eta \Phi_{\text{Ar-C}}^0(r_{ij}) \right\rangle d\lambda \quad (4.29)$$

と求まる. 実際の計算では $\lambda$ が 0 と 1 の間の多数の平衡系を用意し, それぞれの平衡系に対する式(4.29)中の被積分関数を計算し, 台形近似により積分値を得る. また, 式(4.29)中に現れる $\langle \rangle$ 内の要素はエルゴード性を仮定することで時間平均により求める. この Helmholtz 自由エネルギー差 $\Delta F$ , は CNT から Ar 分子を引きはがしたときの付着仕事 $\Delta W_{\text{SV}}$ に相当する. 以下に, 本計算系における始状態と終状態の Helmholtz 自由エネルギー差 $\Delta F$ に, 固気界面張力がどのように結び付けられるのかを考える. 系全体の Helmholtz 自由エネルギーを液相(L), 気相(V)および固相(S)のバルク部(bulk), 気液(LV)および固気(SV)の界面(surf)の成分に分けて

$$\begin{aligned} \Delta F = F_1 - F_0 = & (F_{\text{L},1}^{\text{bulk}} + F_{\text{LV},1}^{\text{surf}} + F_{\text{V},1}^{\text{bulk}} + F_{\text{SV},1}^{\text{surf}} + F_{\text{S},1}^{\text{bulk}}) \\ & - (F_{\text{L},0}^{\text{bulk}} + F_{\text{LV},0}^{\text{surf}} + F_{\text{V},0}^{\text{bulk}} + F_{\text{SV},0}^{\text{surf}} + F_{\text{S},0}^{\text{bulk}}) \end{aligned} \quad (4.30)$$

と表す．ここで，それぞれのパラメータの下 の 2 個の添字は順に相および  $\lambda$  の値を示し，上の添え字はバルクもしくは界面の区別を表す．例えば  $F_{L,1}^{\text{bulk}}$  は  $\lambda = 1$  の状態における液相のバルク部の Helmholtz 自由エネルギーを示す． $F_L^{\text{bulk}}, F_{LV}^{\text{surf}}, F_V^{\text{bulk}}, F_S^{\text{bulk}}$  は  $\lambda$  に依存しないことから，式(4.30)は

$$\Delta F = F_{SV,1}^{\text{surf}} - F_{SV,0}^{\text{surf}} \quad (4.31)$$

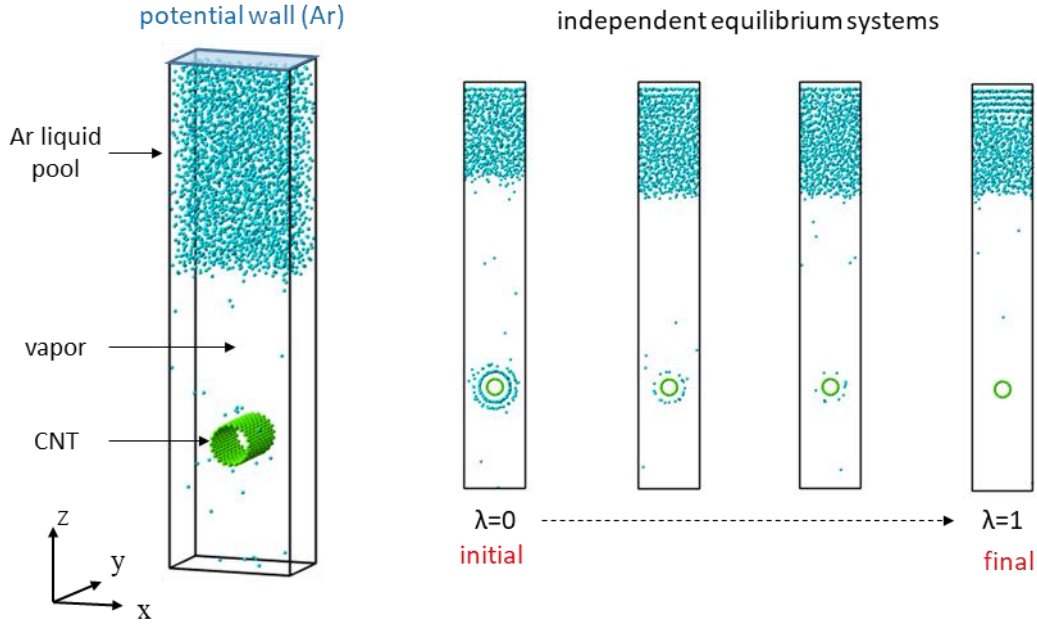
と単純に表せる．界面における Helmholtz 自由エネルギー  $F^{\text{surf}}$  は，界面の位置を  $R$  としたときの界面の面積  $A^{\text{surf}}$  を用いて一般に  $F^{\text{surf}} = A^{\text{surf}}\gamma$  と表せることから，式(4.31)は

$$\Delta F = A^{\text{surf}}(\gamma_{S0} - \gamma_{SV}) \quad (4.32)$$

となる． $\gamma_{S0}$  は固体と真空の界面張力を表すが，これは  $\lambda = 1$  の状態における固気界面には Ar 分子が存在しない前提からである． $\gamma_{SV}$  は  $\lambda = 0$  の状態における固気界面張力を表す．ここで， $F^{\text{surf}}$  は本来，式(2.25)で表され，ギブスの分割面における吸着量を考慮しなければならない．しかし，式(2.25)は気液界面や液液界面など，相間で粒子の移動が可能な系において成り立つ式であり，固気界面において成立するかわからない．そこで本研究では式(4.32)を用いて，様々な界面の位置  $R$  における界面張力を求めることとする．式(4.29)，(4.32)を連立させて固気界面張力と固体と真空の界面張力の差を求めると

$$\gamma_{SV} - \gamma_{S0} = \frac{1}{2\pi R l_y} \int_0^1 \left( \sum_j^{N_{\text{Ar}}} \sum_i^{N_C} \eta \Phi_{\text{Ar-c}}^0(r_{ij}) \right) d\lambda \quad (4.33)$$

となる．ここで  $A^{\text{surf}}$  は CNT の長さ  $l_y$  を用いて  $2\pi R l_y$  とした．4.6 節における計算結果では，式(4.29)により，任意の  $\eta$  における Helmholtz 自由エネルギー差  $\Delta F$ ，つまり，固気界面の Ar 分子を CNT から引きはがすのに要した付着仕事  $\Delta W_{SV}$  を求めた．この付着仕事  $\Delta W_{SV}$  は計算結果から一意的に求まる量であるが，式(4.33)を用いて界面張力を算出する際には得られた  $\Delta W_{SV}$  に対して，任意の界面の位置  $R$  で乗ずる必要があるため，一意的には決まらない．そこで本研究では任意の界面の位置  $R$  に対して界面張力  $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$  を求めた．



**Figure 4.4.** *NVT* constant systems for calculating solid-vapor interface tension through Dry-Surface method.

#### CNT 表面の固液界面張力の計算 ( $NpT$ 一定系)

CNT のような曲面に対して, Dry-Surface 法を用いて固液界面張力を算出するためのモデルを考案した. 実際には Fig.4.5 に示すような分子数  $N$ , 圧力  $p$ , 温度  $T$  が一定の系を考える ( $NpT$  一定系). この系では Ar 液体中に CNT が完全に浸かった状態で存在し, 液体 Ar と CNT との間に固液界面を形成している. 系の上部には上下に可動なピストンを設け, 系の圧力を一定にする. ピストンおよび系下部と Ar 分子間には斥力のみが働く壁面ポテンシャルを課した. 固気界面のときと同様に固体を構成する炭素原子(C)と Ar 液体間のポテンシャルエネルギーに対して coupling parameter  $\lambda$  を導入した. このときのハミルトニアンは, 固気界面の場合と同様にして次式で表せる.

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j^N \sum_{i>j}^N \Phi_{\text{Ar-Ar}}^0(r_{ij}) + \sum_j^{N_{\text{Ar}}} \sum_i^{N_{\text{C}}} (1 - \lambda) \eta \Phi_{\text{Ar-C}}^0(r_{ij}) \quad (4.34)$$

次に, 始状態と終状態の自由エネルギー差を, 熱力学的積分を用いて表す. ただし, 固気界面のときとは異なり,  $NpT$  一定系であるので Helmholtz 自由エネルギーではなく Gibbs 自由

エネルギーで表す必要がある。つまり,

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = G_B - G_A = \int_0^1 \frac{\partial G(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (4.35)$$

とする。ここで,  $G(N, p, T, \lambda)$  は  $T$ - $p$  分配関数  $Y(N, p, T, \lambda)$  を用いて次式で表せる。

$$G(N, p, T, \lambda) = -k_B T \ln Y(N, p, T, \lambda) \quad (4.36)$$

$NpT$  アンサンブルにおけるボルツマン因子は位相座標  $\Gamma$  を変数として  $\exp\{-[H(\Gamma) + pV]/k_B T\}$  と表され, これを位相空間全体にわたって足し合わせることで  $Y(N, p, T, \lambda)$  は

$$Y(N, p, T, \lambda) = \sum_{\Gamma} \exp \left[ -\frac{H(\Gamma, \lambda) + pV(\lambda)}{k_B T} \right] \quad (4.37)$$

のように与えられる。式(4.35)に式(4.36), (4.37)を代入すると次のように展開できる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{A \rightarrow B} = G_B - G_A &= \int_0^1 \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \\ &= \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H(\Gamma, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda + \int_0^1 p \left\langle \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \end{aligned} \quad (4.38)$$

$\lambda$  の変化にともない CNT の固液界面近傍の Ar 分子は徐々に引きはがされるが, この際の体積変化はピストンを押し上げる分の体積に等しくなるため,  $\partial V(\lambda)/\partial \lambda$  については次式が成り立つ。

$$\int_0^1 \left\langle \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda = A_{xy} (\langle z_p|_{\lambda=1} \rangle - \langle z_p|_{\lambda=0} \rangle) \quad (4.39)$$

ここで,  $A_{xy}$ ,  $z_p$  はそれぞれ, ピストンの面積およびピストンの位置である。式(4.38)に式(4.34), (4.39)を代入することで Gibbs 自由エネルギーの差が以下のように表せる。

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = - \int_0^1 \left\langle \sum_j^{N_{Ar}} \sum_i^{N_C} \eta \Phi_{Ar-C}^0(r_{ij}) \right\rangle d\lambda + p A_{xy} (\langle z_p|_{\lambda=1} \rangle - \langle z_p|_{\lambda=0} \rangle) \quad (4.40)$$



ここで、本計算系における始状態と終状態の Gibbs 自由エネルギー差 $\Delta G$ は固気界面のときと同様に考えると固液界面における Gibbs 自由エネルギーの変化と対応し下記のように表せる。

$$\Delta G = G_{\text{SL},1}^{\text{surf}} - G_{\text{SL},0}^{\text{surf}} \quad (4.41)$$

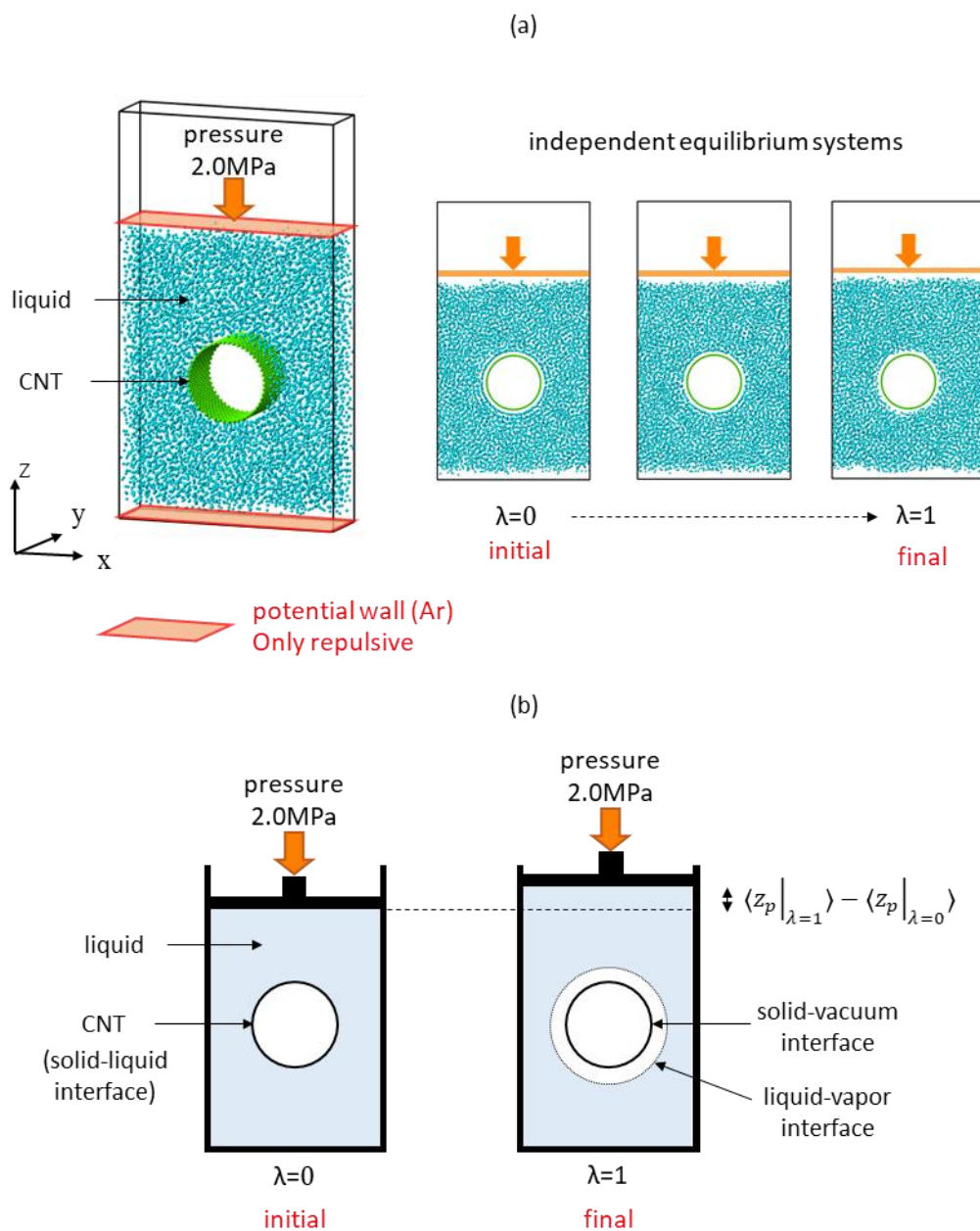
ここで、 $\lambda = 0$ の状態における固液界面の Gibbs 自由エネルギーは曲率を有する場合、半径とり方に任意性を含む界面の面積 $A^{\text{surf}}$ を用いて $G_{\text{SL},1}^{\text{surf}} = A^{\text{surf}}\gamma_{\text{SL}}$ と表せる。 $\lambda = 1$ の状態においては CNT の表面から Ar 分子が完全引きはがされ、固体と真空の界面および気液界面の二つが形成される。よって $\lambda = 1$ における Gibbs 自由エネルギーは $G_{\text{SL},1}^{\text{surf}} = A^{\text{surf}}\gamma_{\text{S0}} + A_{\text{LV}}^{\text{Szero}}\gamma_{\text{LV}}$ となる。ここで、 $A_{\text{LV}}^{\text{Szero}}$ は気液界面に対するゼロ吸着面である。気液界面に関しては 2.4.2 項で説明した通り、ゼロ吸着面を分割面として選ぶことで式(2.25)が成り立つ。以上をまとめると系の Gibbs 自由エネルギー変化は下記のように示される。

$$\Delta G = A^{\text{surf}}(\gamma_{\text{S0}} - \gamma_{\text{SV}}) + A_{\text{LV}}^{\text{Szero}}\gamma_{\text{LV}} \quad (4.42)$$

式(4.40)と(4.42)を連立すると

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}} = & \frac{1}{2\pi R l_y} \int_0^1 \left( \sum_j^{N_{\text{Ar}}} \sum_i^{N_{\text{C}}} \eta \Phi_{\text{Ar-C}}^0(r_{ij}) \right) d\lambda \\ & - \frac{1}{2\pi R l_y} p A_{\text{xy}} \left( \langle z_{\text{p}} |_{\lambda=1} \rangle - \langle z_{\text{p}} |_{\lambda=0} \rangle \right) + \frac{A_{\text{LV}}^{\text{Szero}}}{2\pi R l_y} \gamma_{\text{LV}} \end{aligned} \quad (4.43)$$

となり、固液界面張力と固体の真空に対する界面張力の差が得られる。ここで、 $A^{\text{surf}} = 2\pi R l_y$ を用いた。また、 $l_y$ は CNT の長さである。本研究では、任意の $\eta$ における Gibbs 自由エネルギー差 $\Delta G$ 、すなわち固液界面における Ar を固体表面から引きはがすのに要する付着仕事 $\Delta W_{\text{SL}}$ を式(4.40)により求めた。この付着仕事 $\Delta W_{\text{SL}}$ は計算結果から一意的に決まる値である。一方で、得られた $\Delta W_{\text{SL}}$ から式(4.43)を用いて界面張力 $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}}$ を求める際に界面の位置 $R$ には任意性があるため $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}}$ は一意的に求まらない。そこで本研究では様々な  $R$  の値を用いて、 $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}}$ を求めた。また、本研究では第三項の $\gamma_{\text{LV}}$ は平坦な気液界面に対する値を用いた。実際には Ar 液体を引きはがした際に形成される気液界面はナノメートルスケールの曲率半径を持つ曲面であるため平坦な界面に対する気液界面張力と異なる可能性がある。よって今回計算される $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}}$ は実際の値と異なる可能性がある。



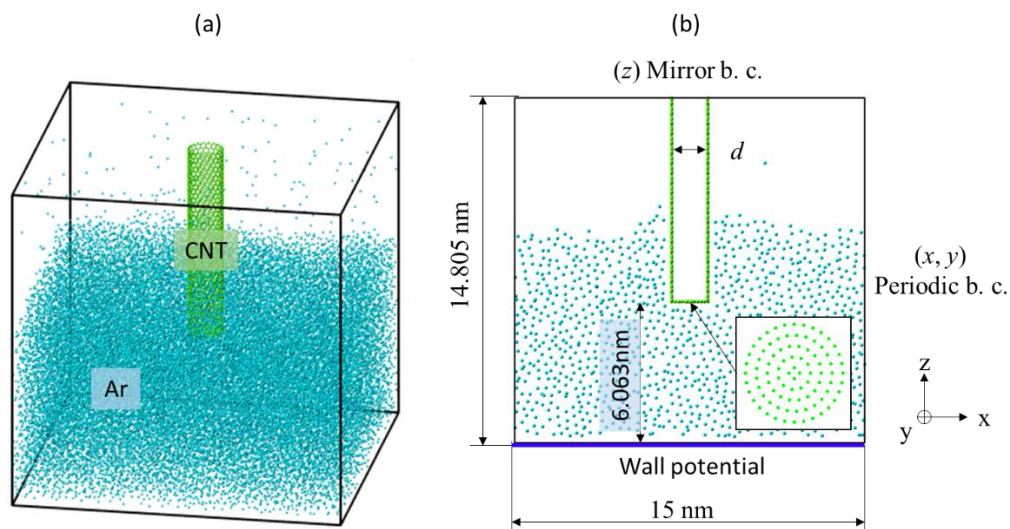
**Figure 4.5.** (a)  $NpT$  constant systems to calculate the solid-liquid interface tension via the Dry-Surface method. (b) Schematics of the initial and final state.

## 4.4 濡れによりカーボンナノチューブに働く軸方向の力の計算

本節では、直径 1.55~7.00nm のキャップのついた CNT が Ar の液膜中に配置された系を考え、濡れにより CNT に働く軸方向の力の分布を計算した。まず、4.4.1 項では計算方法 (条件) について説明する。そして、4.4.2 項では得られた力分布を示す。これらの結果をもとに、4.7 節において Wilhelmy の関係式がナノメートルスケールにおいて成立するかを検証する。

### 4.4.1 計算系

Fig. 4.6(a)に示すようにセル内の下方に Ar 分子からなる液膜を、中央に直径  $d = 1.55, 3.89, 7.00$  nm の zig-zag 型の CNT を垂直に配置し、エネルギー、体積一定の平衡状態にある系を作成した。また、Fig. 4.6(b)に示すように CNT の端部はキャップで閉じられており、Ar 液体が CNT 内部に浸入しないようにした。また、CNT にキャップを設けることで CNT の底に働く力を計算できるようにした。ここで CNT を構成する炭素原子の原子間隔は 0.141nm であり、すべての炭素原子は座標系に固定している。また、CNT のキャップは系の底から 6.063 nm の位置にあり、炭素原子を半径 0.141nm の間隔で同心円状に配置することで CNT の先端を閉じた。境界条件は系の水平方向である  $x, y$  方向に周期境界条件を、上面の  $+z$  方向に鏡面境界条件を課した。系の大きさは CNT の直径に応じて変えており、Table 4.1 に示した。なお、原点  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$  は系の中心とした。分子間相互作用については Ar-Ar および Ar-C 原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを課し、エネルギーのパラメータ  $\epsilon_{\text{Ar-C}}$  については、基準値  $\epsilon_{\text{Ar-C}}^0$  に固液間相互作用係数  $\eta$  を乗じて Ar-C 間の濡れ性を調整した。また、Ar を液膜の状態で維持させるために、系の下部に  $z$  の関数で表される壁面ポテンシャルを適用した。これらの関数形は 4.2 節で示しており、それぞれのパラメータは Table 4.2 に示した。平衡系の作成のため、系の下部から 0.8 nm までの範囲の Ar 分子の水平方向の速度に対して速度スケーリングを行うことで温度を 85 K に制御し 3 ns の計算を行った後、NVE 一定系で 10 ns の計算を行い、諸量の時間平均を求めた。なお空間分布については軸対称性を仮定した。また、運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 5.0 fs とし、これらの計算条件を Table 4.3 に示した。



**Figure 4.6.** An example of the simulation systems of a zigzag carbon nanotube (CNT) dipped in argon (Ar) liquid pool (CNT diameter  $d = 1.55$  nm and solid-fluid interaction parameter  $\eta = 0.15$ ). (a) Bird eye view, (b) cross sectional view with illustrating the bottom structure of the CNT employed in this model.

Table 4.1. Structural parameters of each CNT and system size for MD calculation.

Diameter $d$	Chiral index	System size ( $x \times y \times z$ )
1.55nm	(20, 0)	15 nm $\times$ 15 nm $\times$ 14.805 nm
3.89nm	(50, 0)	17.5 nm $\times$ 17.5 nm $\times$ 14.805 nm
7.00nm	(90, 0)	20 nm $\times$ 20 nm $\times$ 14.805 nm

\*interatomic distance between carbon-carbon:  $a_{c-c} = 0.141$  nm

Table 4.2. Potential functions used for the expression of interactions and related parameters.

Interaction pair	Potential functions	$\epsilon_{A-B}^0$ [J]	$\sigma_{A-B}$ [Å]	$\eta$	$\rho_s$ [1/m <sup>2</sup> ]
Ar—Ar	L—J potential	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	—	—
Ar—C	L—J potential	$1.96 \times 10^{-21}$ [55]	3.573 [55]	0.15	—
Ar—Wall (Ar)	Wall potential	$1.67 \times 0.5 \times 10^{-21}$	3.4	—	$8.52 \times 10^{18}$

\*mass of Ar molecule:  $m = 6.642 \times 10^{-26}$  [kg]

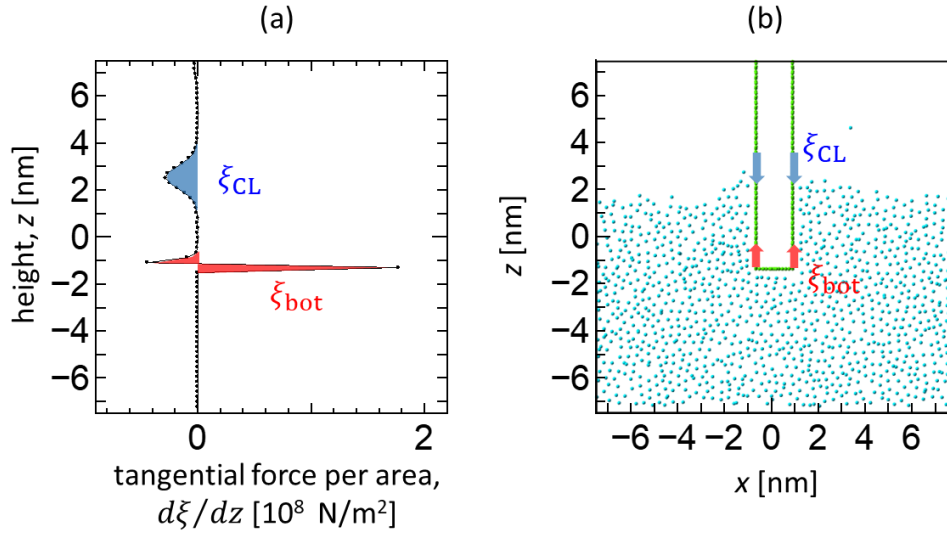
Table 4.3. Simulation conditions.

Boundary condition (x, y)	periodic B. C.
Boundary condition (z top)	mirror B. C.
Numerical integration	velocity Verlet
Control temperature *	85 K
Time step $\Delta t$	5.0 fs
Calculation time	10 ns ( <i>NVE</i> constant)

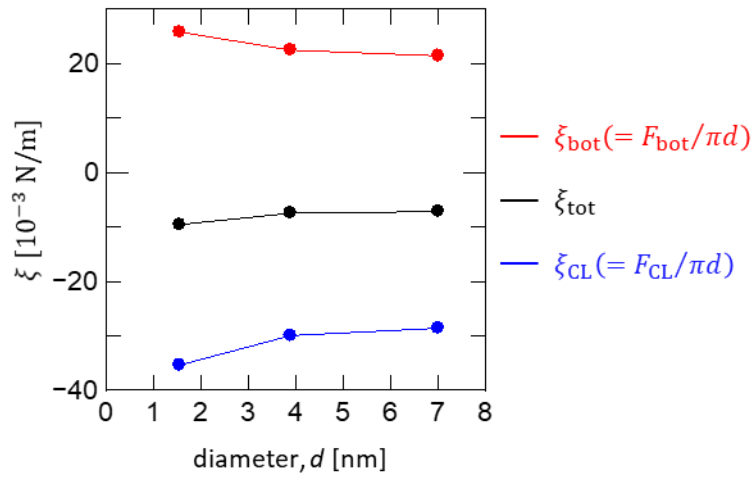
\*Only upon relaxation calculation

#### 4.4.2 濡れにより CNT の軸方向に働く力の計算結果

計算結果の一例として、直径  $d=1.55$  nm、濡れ性パラメータ  $\eta=0.15$  の場合の CNT の軸方向に働く単位面積あたりの力の分布を Fig. 4.7(a)に示す。対応する系の断面のスナップショットを Fig. 4.7(b)に示す。ただし、力の正負は鉛直上向き方向を正とする。力の  $z$  方向の分布に関しては zig-zag の CNT の構造の周期性を考慮し、鉛直チューブ軸方向に  $\delta z=0.2115$  nm の幅のセルに分割し、各セル内の炭素原子に働く鉛直方向の力  $\delta F$  の総和の時間平均を  $\delta z$  と周長  $\pi d$  で除することにより求めた。これを、単位面積あたりの力  $d\xi/dz$  と表す。Fig. 4.7 より、CNT 表面に形成されたメニスカスの接触線近傍において鉛直下向きに力が働いており、液中にある閉じた CNT 先端部において上向きに力が働いていることがわかる (Fig. 4.7(a))。それら以外の CNT 表面の軸方向に液体の密度が均一とみなせる領域で働く力はゼロである。Fig. 4.7(a)のプロットにおいて、接触線近傍、および CNT の底部での  $d\xi/dz$  の  $z$  方向の積分を、それぞれ  $\xi_{CL}$ 、 $\xi_{bot}$  と定義した。これらは界面張力と同じ次元をもつ。同様に直径 3.89nm および 7.00nm の CNT について得られた鉛直方向の力の分布から見積もられた  $\xi_{CL}$ 、 $\xi_{bot}$  とその和  $\xi_{tot}$  の CNT 直径との相関を Fig. 4.8 に示す。その結果、 $\xi_{CL}$  および  $\xi_{bot}$  の大きさは直径の減少とともに大きくなっていることがわかる。また、両者を足し合わせた  $\xi_{tot}$  の大きさも直径の減少に伴い増大した。このように、これらの値が直径に依存することが示された。その要因については 4.9 節に議論する。



**Figure 4.7.** (a) Distribution of the tangential force acting on the unit area of a CNT with  $d = 1.55$  nm and  $\eta = 0.15$ , and (b) a snapshot of cross-sectional view of the corresponding system. The integrated forces acting around the contact line and bottom of the CNT, hatched by blue and red, respectively in the plot, are denoted by  $\xi_{CL}$  and  $\xi_{bot}$ , respectively.



**Figure 4.8.** Diameter dependence of calculated forces acting on the CNT.

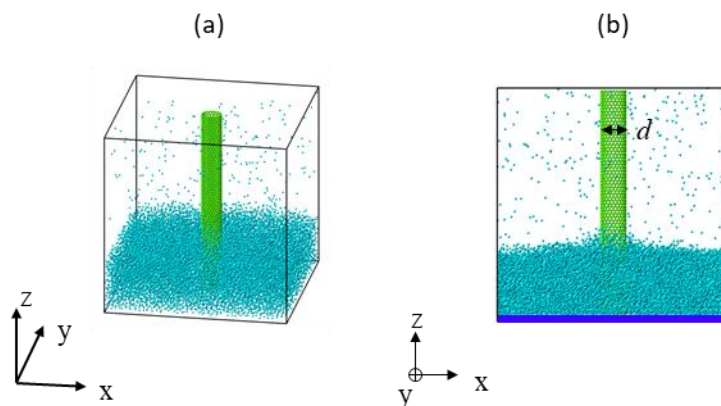
## 4.5 接触角, 応力分布の計算および Bakker の式に基づく界面張力の算出

本節では, CNT が Ar の液膜に突き刺さった系において CNT に形成されるメニスカスの接触角を計算し, その直径依存性を調べた (4.5.2 項). 検査面の方法による Ar 液体の応力分布の計算について 4.5.3 項に述べ, 得られた応力分布から 4.3.1 項で導出した円筒面に対する Bakker の式を用いて CNT と Ar に対する固気界面張力および固液界面張力を算出した結果を 4.5.4 項に示す. さらに, Wilhelmy の関係式および Young の式がナノメートルスケールで成立するかについて, 本研究で行った計算から得られた接触角および界面張力をもとに, 4.7 節および 4.8 節で検証する.

### 4.5.1 計算系

本節で用いた系はエネルギー, 体積一定の平衡系で, 4.4 節で濡れにより CNT に働く力を計算した系と同様に CNT が Ar の液膜中に配置されている. Fig. 4.9 に計算系のスナップショットを示す. 前節で用いた系では CNT の先端が液中で閉じているのに対して, 本節の系では CNT は系を貫通するように配置し, CNT の先端部は存在しない. その他の計算条件は 4.4 節とほとんど同じであり, 異なる点は応力計算の精度を向上させるために計算時間が 20ns となっている.

前節の計算と同様に水平方向である  $x, y$  方向に周期境界条件を, 上面の  $+z$  方向に鏡面境界条件を課した. 下方に Ar 分子からなる液膜を, 中央に直径  $d = 1.55, 3.89, 7.00$  nm の zig-zag 型の CNT を系の鉛直方向に配置した. CNT を構成する炭素(C)原子の原子間距離は 0.141 nm とし, すべての C 原子は座標系に固定した. 系の大きさは用いた CNT の直径ごとに異なり, Table 4.4 にまとめた. また, 系の中心を原点( $x, y, z$ )=(0, 0, 0)とした. 分子間相互作用については Ar-Ar および Ar-C 原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを課し, エネルギーのパラメータ  $\epsilon_{\text{Ar-C}}$  については, 基準値  $\epsilon_{\text{Ar-C}}^0$  に固液間相互作用係数  $\eta$  を乗じて Ar-C 間の濡れ性を調整した. また, Ar を液膜の状態で維持させるために, 系の下部に  $z$  の関数として表される壁面ポテンシャルを適用した. これらの関数形は 4.2 節で示しており, それぞれのパラメータは Table 4.5 に示した. 計算は 20 ns を行い, 諸量の時間平均を求めた. なお, 空間分布については軸対称性を仮定した. また, 運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い, 時間刻みを 5.0 fs とした. これらの計算条件を Table 4.6 に示した.



**Figure 4.9.** An example of the simulation systems of a zig-zag carbon nanotube (CNT) dipped in argon liquid pool (diameter  $d = 1.55$  nm and fluid-wall interaction coefficient  $\eta = 0.15$ ). (a) Bird eye view. (b) y-projection view.

Table 4.4. Structural parameters of each CNT and system size for MD calculation.

Diameter $d$	Chiral index	System size ( $x \times y \times z$ )
1.55nm	(20, 0)	15 nm $\times$ 15 nm $\times$ 15 nm
3.89nm	(50, 0)	17.5 nm $\times$ 17.5 nm $\times$ 15 nm
7.00nm	(90, 0)	20 nm $\times$ 20 nm $\times$ 15 nm

\*interatomic distance between carbon-carbon:  $a_{c-c} = 0.141$ nm

Table 4.5. Potential functions used for the expression of interactions and related parameters.

Interaction pair	Potential functions	$\varepsilon_{A-B}^0$ [J]	$\sigma_{A-B}$ [Å]	$\eta$	$\rho_s$ [1/m <sup>2</sup> ]
Ar—Ar	L—J potential	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	—	—
Ar—C	L—J potential	$1.96 \times 10^{-21}$ [55]	3.573 [55]	0.15	—
Ar—Wall(Ar)	Wall potential	$1.67 \times 0.5 \times 10^{-21}$	3.4	—	$8.52 \times 10^{18}$

\*mass of Ar molecule:  $m = 6.642 \times 10^{-26}$ [kg]



Table 4.6. Simulation condition.

Boundary condition (x, y)	periodic B. C.
Boundary condition (z top)	mirror B. C.
Numerical integration	velocity Verlet
Control temperature *	85K
Time step $\Delta t$	5.0 fs
Calculation time	20 ns ( <i>NVE</i> constant)

\*Only upon relaxation calculation

#### 4.5.2 CNT に形成される Ar 液体の接触角の計算結果

CNT に形成される Ar 液体の接触角は，Ar の密度分布から得られる気液界面の等密度線に対してメニスカスの形状の解析解でカーブフィッティングを行うことにより求めた．この解析解は，一般に液体の静水圧と Laplace 圧のつり合いを表す次式

$$\rho g z = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.44)$$

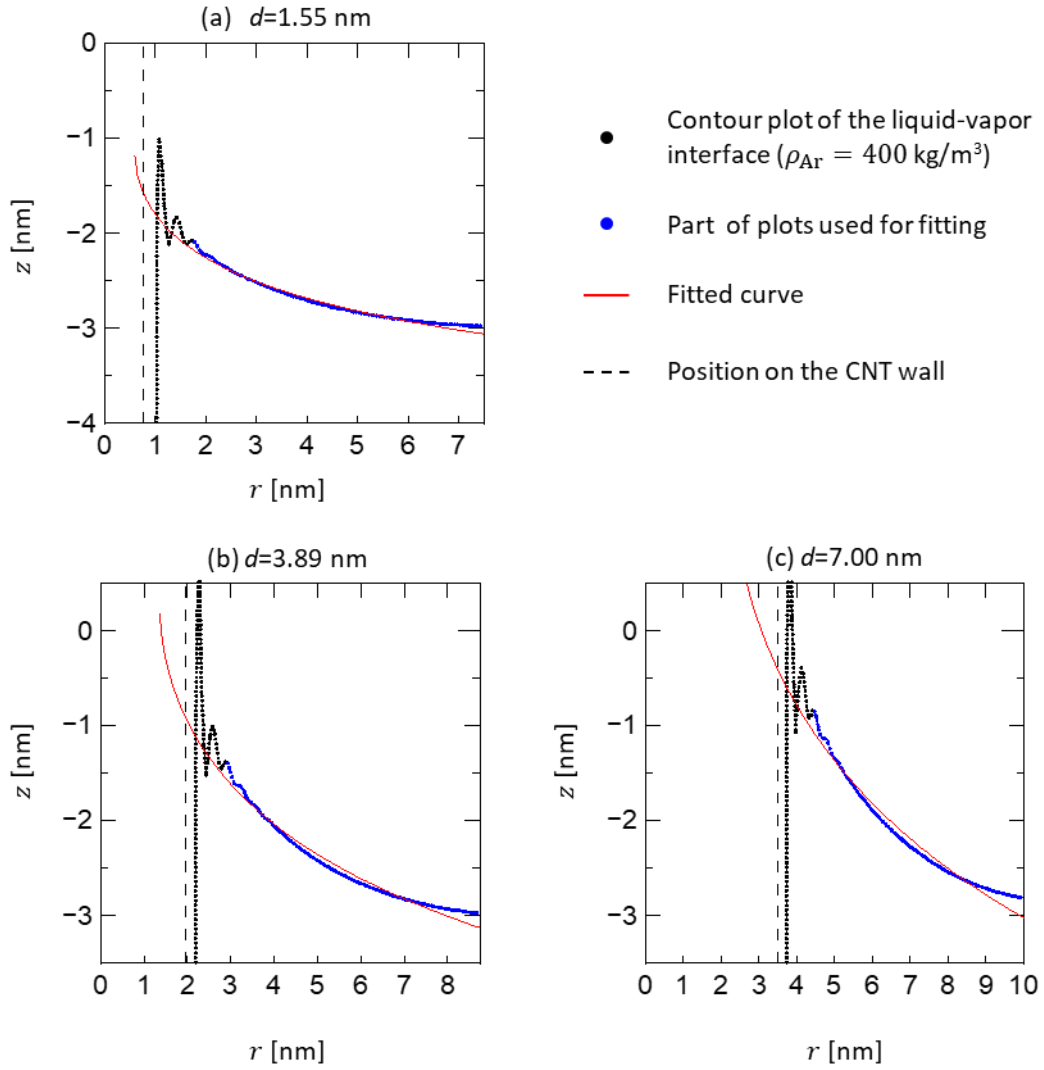
から求まる．ここで  $\rho$  は液体の密度， $g$  は重力加速度， $R_1, R_2$  は直交する二つの曲率円の半径である．本解析では重力を作用させていないため  $g=0$  であり，軸対称条件の下，境界条件として，CNT の半径  $r_{\text{CNT}} = d/2$  の位置での接触角を  $\theta$  として液面高さ  $z$  に関する解を求めると，次のようになる．

$$z = -\frac{d}{2} \cos \theta \ln \left( r + \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{2} \cos^2 \theta} \right) + C_1 \quad (4.45)$$

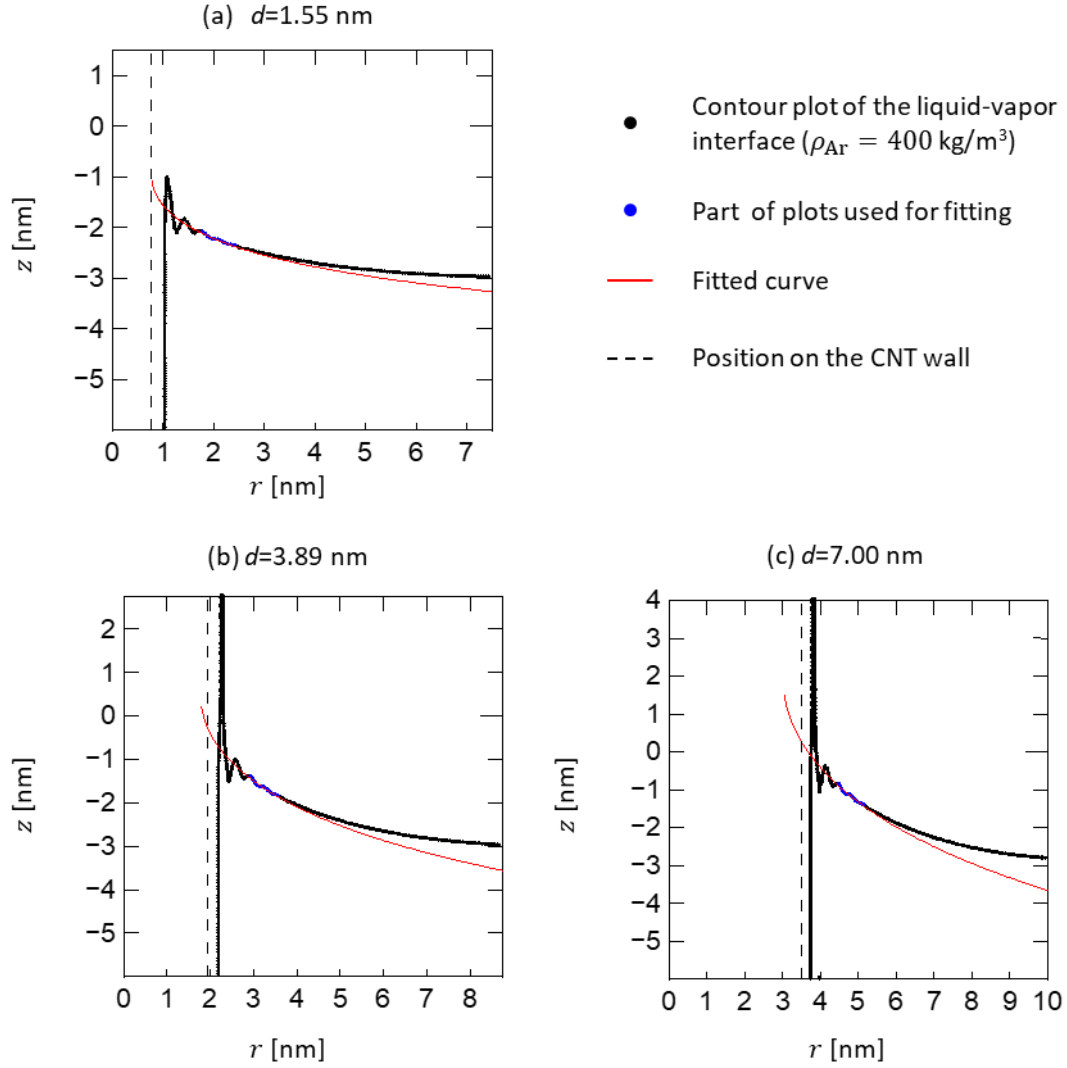
ここで  $C_1$  は積分定数である．本研究では， $400 \text{ kg/m}^3$  の等密度面の形状に対して式(4.45)によりカーブフィッティングすることによって気液界面に対応する位置を決定し，接触角を求めた．ただし，CNT の壁面近傍の Ar 分子の吸着層が形成されている領域では気液界面張力が一定とみなせない可能性があるため，カーブフィッティングの際には CNT の壁面から  $1.0 \text{ nm}$  以内の領域をフィッティング範囲から除外した．

Fig. 4.10 に，直径  $d = 1.55, 3.89, 7.00 \text{ nm}$  の CNT に対して  $\eta = 0.15$  とした場合の， $400 \text{ kg/m}^3$  の等密度面および式(4.45)によるフィッティング曲線を示す．近似曲線を見ると気液界面か

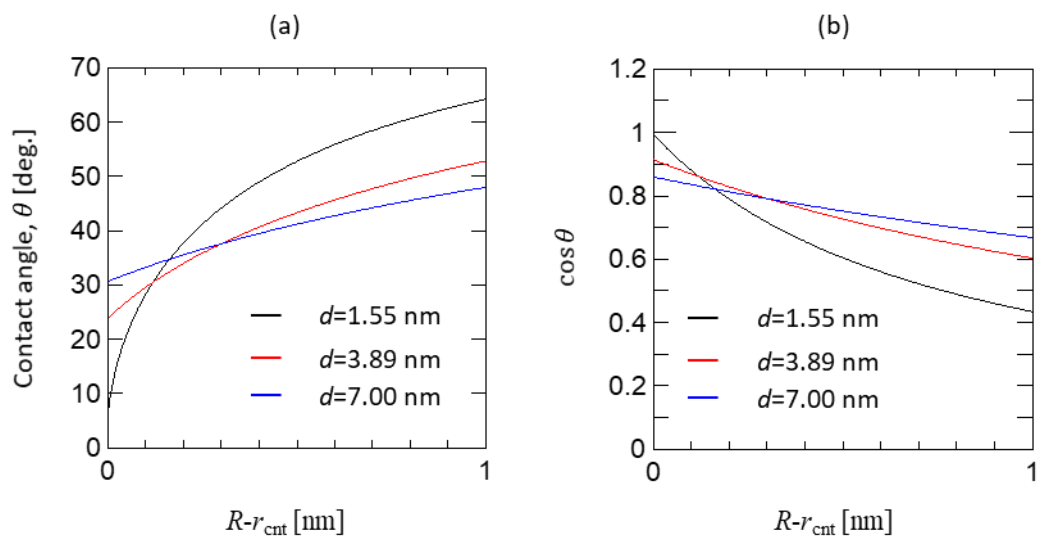
らずれていることがわかる．この原因として，今回の計算系の周期境界条件の設定が考えられる．理想的には本計算系の Laplace 圧はゼロとなるはずだが，次項で説明する応力の計算結果をみると液相と気相のバルク圧力の差である Laplace 圧  $\Delta p$  ( $= p_{\text{liq}}^{\text{bulk}} - p_{\text{vap}}^{\text{bulk}}$ ) は  $-0.7 \sim -0.4 \text{ MPa}$  であった．つまりこれは，周期境界条件により Ar 液体が隣の仮想系に引っ張られていることを意味する．気液界面の近似曲線の式(4.45)は  $\Delta p = 0$  と仮定して得られる式であるため，このことが本計算系においてフィッティングがうまくいかなかったと考えられる．そこで，気液界面のフィッティング範囲を CNT の壁面近傍の  $r_{\text{CNT}} + 1 \text{ nm} < r < r_{\text{CNT}} + 1.7 \text{ nm}$  のみに限定して再度カーブフィッティングを行った．その結果を Fig. 4.11 に示す．得られたフィッティング曲線は  $r$  が大きくなるほど気液界面から離れているが，CNT 壁面近傍ではよく一致しており，このフィッティング曲線から接触角を計測した．ここで，2.2 節で述べたように Gibbs の分割面には任意性があり，Fig. 4.11 に示されるプロットの横軸  $r$  に対して界面の位置  $R$  をどこに取るかによって得られる接触角が変わる．例えば Fig. 4.11 において界面を CNT 壁面にとった場合すなわち， $R = r_{\text{CNT}}$  のとき，直径  $1.55 \text{ nm}$  の CNT における接触角は  $6.4^\circ$  となる．平坦な固体表面上の液滴の場合，固体表面と液体の第一吸着層の間の真空層に界面を定義すれば Young の式が成立すると報告されている[50]が，CNT のように曲率をもつ場合においても同様のことが言えるかはわからない．そこで，得られたフィッティング曲線において任意の界面の位置  $R$  に対する接触角を計算することとした．その結果を Fig. 4.12 に示す．横軸の  $R - r_{\text{CNT}}$  は界面の位置を表し，付録 A3 の Ar の密度分布を参照すると  $0 < R - r_{\text{CNT}} < 0.21 \text{ nm}$  は空乏層， $R - r_{\text{CNT}} = 0.35 \text{ nm}$  は第一吸着層の密度のピーク値に相当する．興味深いことに，このグラフは接触角の直径依存性の傾向が界面の位置  $R$  の取り方によって変化することを表している．例えば  $0 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.12 \text{ nm}$  の場合には  $\theta_{d=1.55} < \theta_{d=3.89} < \theta_{d=7.00}$  あるのに対し， $0.12 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.16 \text{ nm}$  の場合には  $\theta_{d=3.89} < \theta_{d=1.55} < \theta_{d=7.00}$  となり，直径依存性の傾向が変わっている．Table 4.7 に，界面の位置による接触角の直径依存性の傾向をまとめた．



**Figure 4.10.** Calculated liquid-vapor interface and the corresponding fitting curves for CNTs with (a)  $d=1.55$  nm, (b)  $d=3.89$  nm, (c)  $d=7.00$  nm. (Fitting range;  $r > r_{\text{CNT}} + 1\text{nm}$ . Fluid-wall interaction coefficient  $\eta = 0.15$ ).



**Figure 4.11.** Calculated liquid-vapor interface and the corresponding fitting curves for CNTs with (a)  $d=1.55$  nm, (b)  $d=3.89$  nm, (c)  $d=7.00$  nm. (Fitting range;  $r_{\text{CNT}} + 1\text{nm} < r < r_{\text{CNT}} + 1.7\text{nm}$ . Fluid-wall interaction coefficient  $\eta = 0.15$ ).



**Figure 4.12.** (a) Contact angle obtained from the fitting curve at the position of interface  $R$ . (b)  $\cos \theta$  obtained from (a).

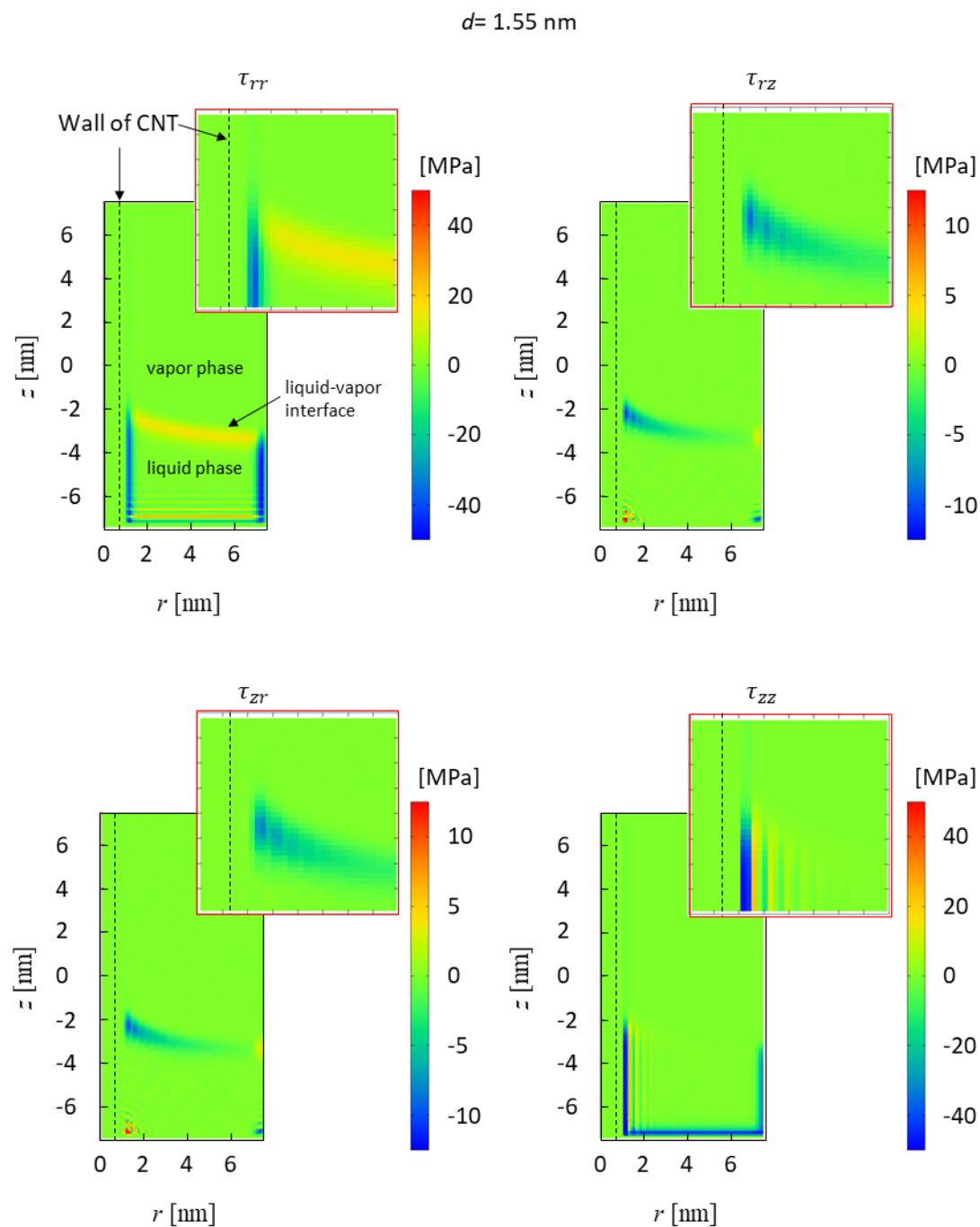
Table 4.7. Diameter dependence of contact angle at each position of interface.

Position of interface	Diameter dependence of contact angle at each position of interface.
$0 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.12 \text{ nm}$	$\theta_{d=1.55} < \theta_{d=3.89} < \theta_{d=7.00}$
$0.12 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.16 \text{ nm}$	$\theta_{d=3.89} < \theta_{d=1.55} < \theta_{d=7.00}$
$0.16 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.31 \text{ nm}$	$\theta_{d=3.89} < \theta_{d=7.00} < \theta_{d=1.55}$
$R - r_{\text{CNT}} > 0.31 \text{ nm}$	$\theta_{d=1.55} < \theta_{d=3.89} < \theta_{d=1.55}$

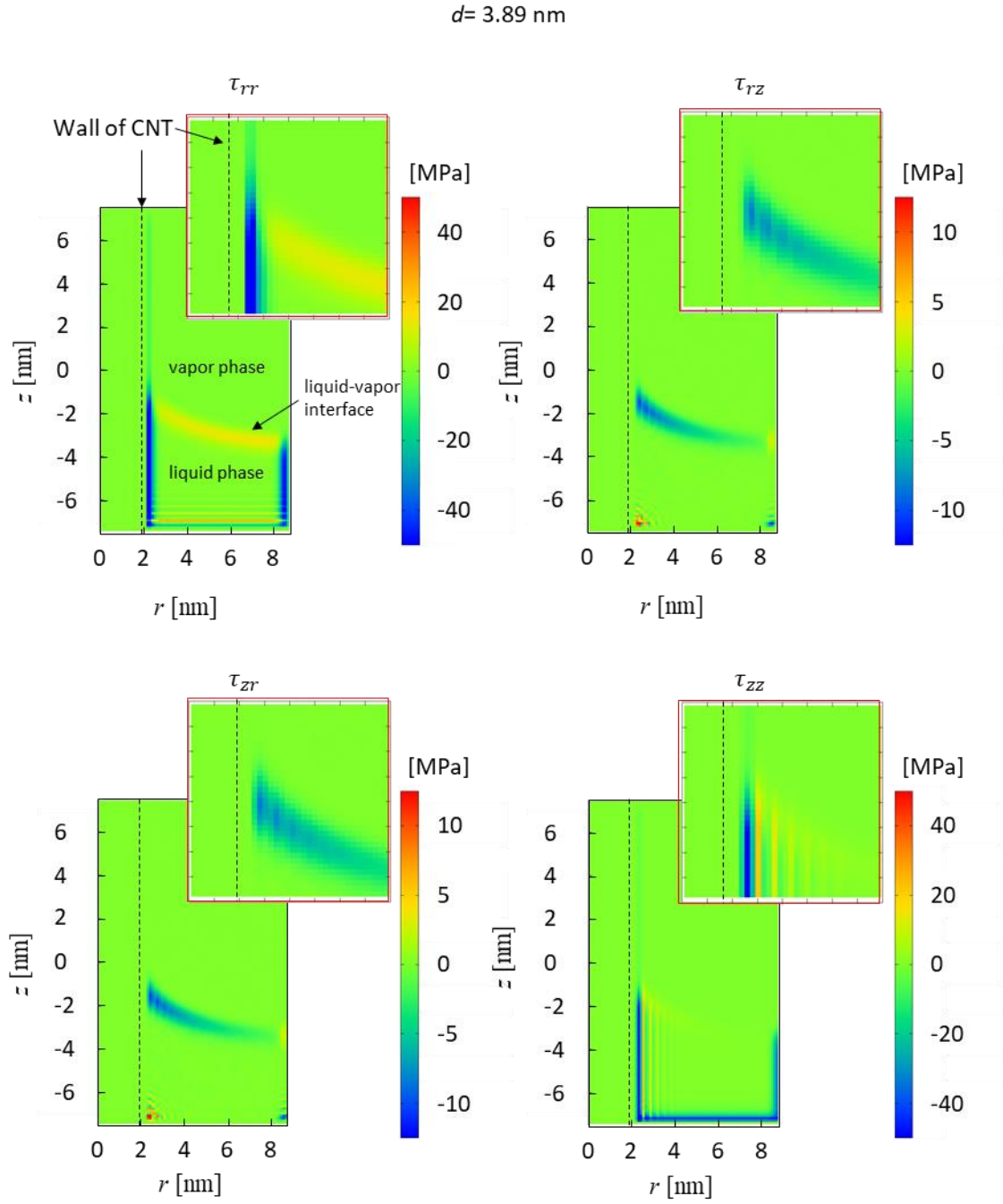
### 4.5.3 応力分布の計算結果

さまざまな直径の CNT に対して計算した Ar 液体の応力 $\tau^{\text{Ar-Ar}}$ の分布を, Fig. 4.13~Fig. 4.15 に示す. これらのグラフに示した応力は, 主に CNT 壁面近傍および気液界面に働いていることがわかる.  $\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}$ を見ると CNT 壁面近傍において圧縮応力が働いており, 気液界面において引張応力が働いていることがわかる. また, 系の下部においては, 底面に配置された壁面ポテンシャルの影響で圧縮と引張応力が  $z$  方向に繰り返される  $z$  方向に垂直な面 ( $z$  面) に平行な分布をしている.  $\tau_{rz}^{\text{Ar-Ar}}$ と $\tau_{zr}^{\text{Ar-Ar}}$ は値も, 分布もほとんど等しく, 気液界面において負のせん断応力が働いていることがわかる.  $\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}$ は CNT 壁面近傍に働いており, 圧縮と引張応力を繰り返す  $r$  方向に垂直な面 ( $r$  面) に平行な分布をしている. これらの応力をより詳細にみるために固気界面近傍( $0 \text{ nm} < z < 3 \text{ nm}$ )および固液界面近傍( $-4.5 \text{ nm} < z < -4 \text{ nm}$ )における $\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}$ ,  $\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}$ の  $r$  方向の分布を Fig.4.16 および Fig.4.17 に示す. Fig.4.16 の $\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}$ は固気, 固液とも CNT 壁面近傍において応力が負, つまり圧縮応力が作用している. 圧縮応力の値は CNT 直径に依存して変化することが分かり, その絶対値は $|\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=1.55} < |\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=7.00} < |\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=3.89}$ となった. また,  $r$  が十分大きな領域, つまりバルク部においてはわずかではあるが気相 (Fig.4.16(a)) において圧縮応力が, 液相 (Fig.4.16(b)) において引張応力が作用している.  $\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}$ の場合, 固気界面近傍 (Fig.4.17(a)) において圧縮応力が作用し, バルク部ではわずかであるが圧縮応力が作用している. その絶対値は CNT 直径により変化することがわかった. しかしながら, 固液界面近傍に働く圧縮応力の絶対値の傾向は $\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}$ の場合とは異なり $|\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=1.55} < |\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=3.89} < |\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}|_{d=7.00}$ と, 直径の増大に伴い増大を示した. 一方で, 固液界面近傍 (Fig.4.17(b)) では直径依存性は見られず, 応力が振動しながら減衰し, 最終的にはバルク部においてわずかな引張応力が作用していることがわかった.

Fig. 4.18 に気相および液相のバルク部における応力の CNT 直径依存性を示す. 気相に働く応力は負の値を示し, 圧縮応力が働いている. 一方で, 液相に働く応力は正の値を示し, 引張応力が働いている. すなわち, 液相に働く圧力は負圧であることになる. ただし, 一般に液体の圧力が負圧になることはない. このような結果が得られたのは適用している周期境界条件によるものと考えられる. また, 直径の増大に伴い, Fig. 4.18 に示してある液相に働く応力が増大していることがわかる. 系の  $x$ - $y$  平面の面積に対して CNT の断面積が占める割合を計算したところ, CNT の直径が大きいほど CNT の面積が占める割合が増大していることがわかる (Table 4.7). このことから, 本計算系の場合, 直径の大きい CNT ほど周期境界条件により隣接する仮想セルの CNT との距離が近くなり, Ar 液体が引っ張られ, 負圧の上昇につながったと考えられる. また, Fig. 4.18 のすべての直径において気相と液相の応力の値が等しくない. すなわち, この系においては Laplace 圧が作用している. Laplace 圧が働いていることにより, 本計算系においては式(4.45)の気液界面の近似曲線は成り立たないことが考えられる.

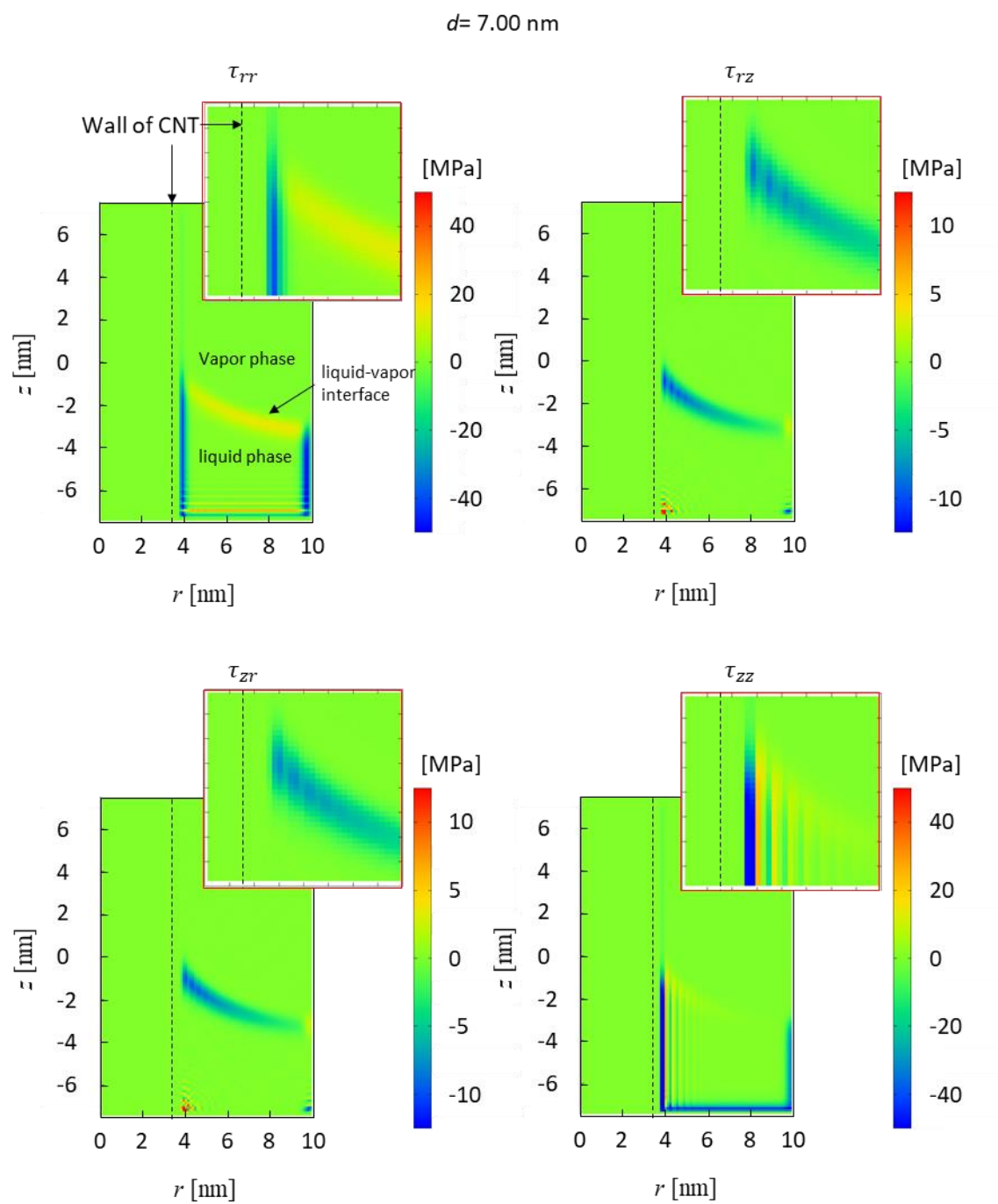


**Figure 4.13.** Stress distribution calculated for a CNT with diameter of 1.55 nm. Insets show the enlarged stress distribution near the contact line.

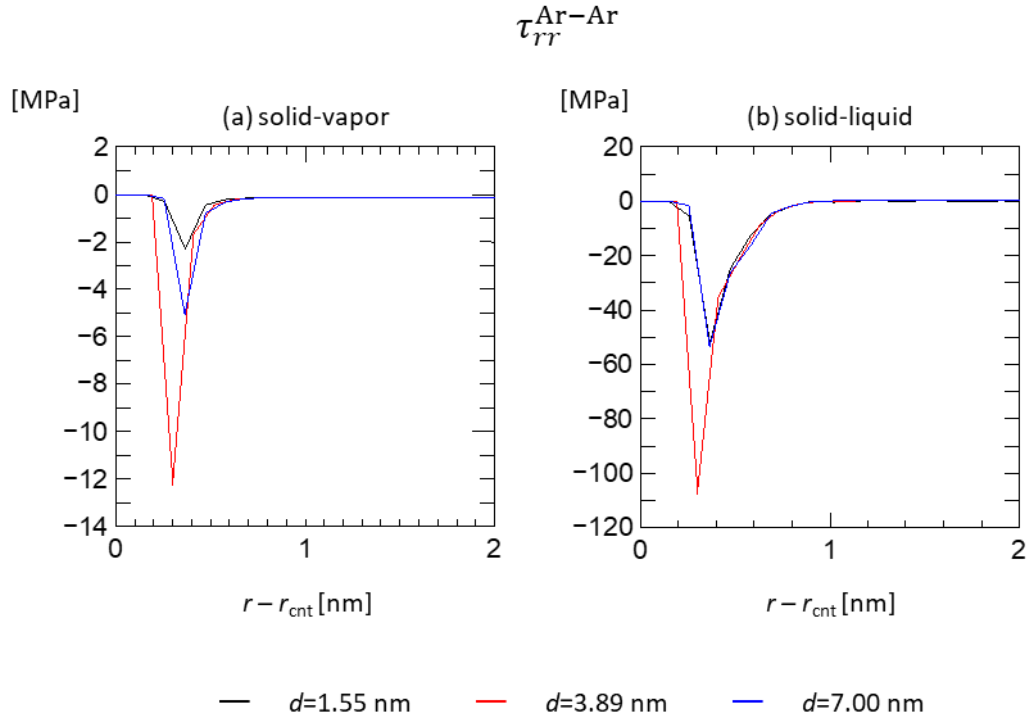


**Figure 4.14.** Stress distribution calculated for a CNT with diameter of 3.89 nm. Insets show the enlarged stress distribution near the contact line.

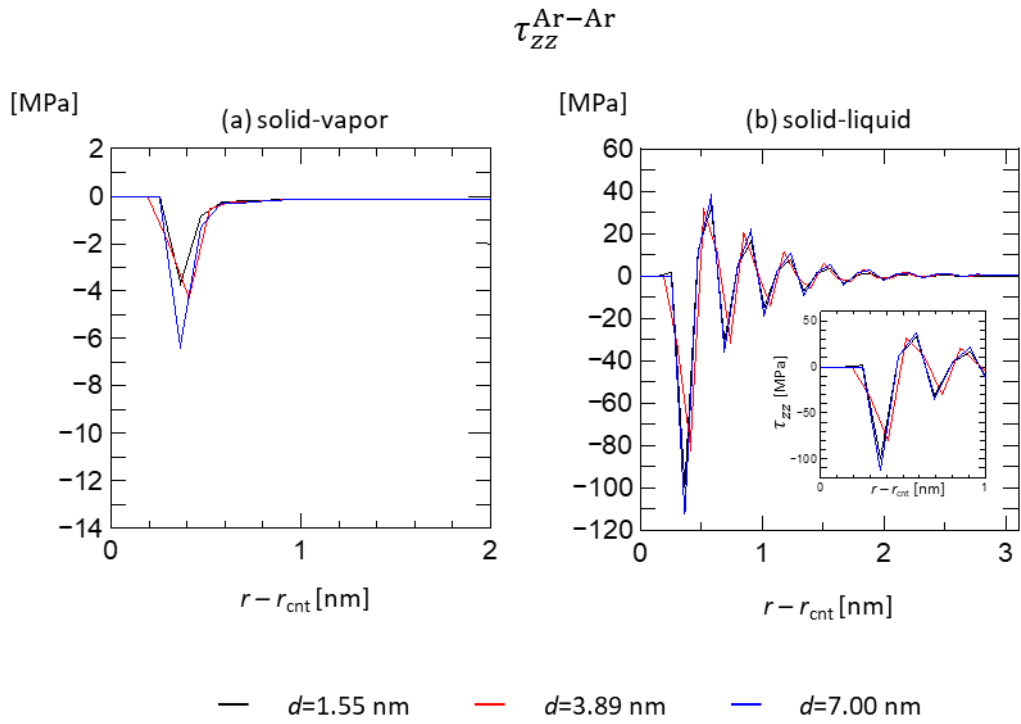




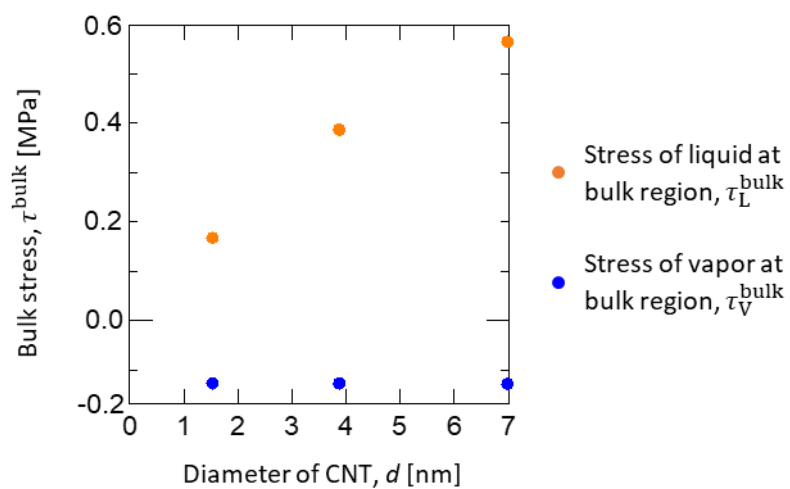
**Figure 4.15.** Stress distribution calculated for a CNT with diameter of 7.00 nm. Insets show the enlarged stress distribution near the contact line.



**Figure 4.16.** Diameter dependence of  $\tau_{rr}^{\text{Ar-Ar}}$  at (a) solid-vapor region and (b) solid-liquid region.



**Figure 4.17.** Diameter dependence of  $\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}$  at (a) solid-vapor region and (b) solid-liquid region.



**Figure 4.18.** Diameter dependence of bulk stress in liquid and in vapor.

Table 4.8 Occupancies of each CNT against the size of system.

Diameter of CNT, $d$	1.55nm	3.89nm	7.00nm
Size ( $x \times y$ ) of each system	15nm $\times$ 15nm	17.5nm $\times$ 17.5nm	20nm $\times$ 20nm
Sectional area of CNT / area of x-y surface	0.84%	3.9%	9.6%

#### 4.5.4 円筒面に対する Bakker の式を用いた界面張力の算出

前節までに得られた CNT と Ar 液体に対する応力分布をもとに，4.3.1 項で導出した円筒面に対する Bakker の式を用いて，固気界面張力および固液界面張力の算出を行った．円筒面に適用した Bakker の式(4.19), (4.20)を改めて記すと

$$\gamma_{SV} - \gamma_{S0} = \frac{1}{R} \int_{r_{SA}}^{r_{bulk}} r \cdot (\tau_{zz}^{Ar-Ar}(r, z_{SV}) - \tau_V^{bulk}) dr \quad (4.20)$$

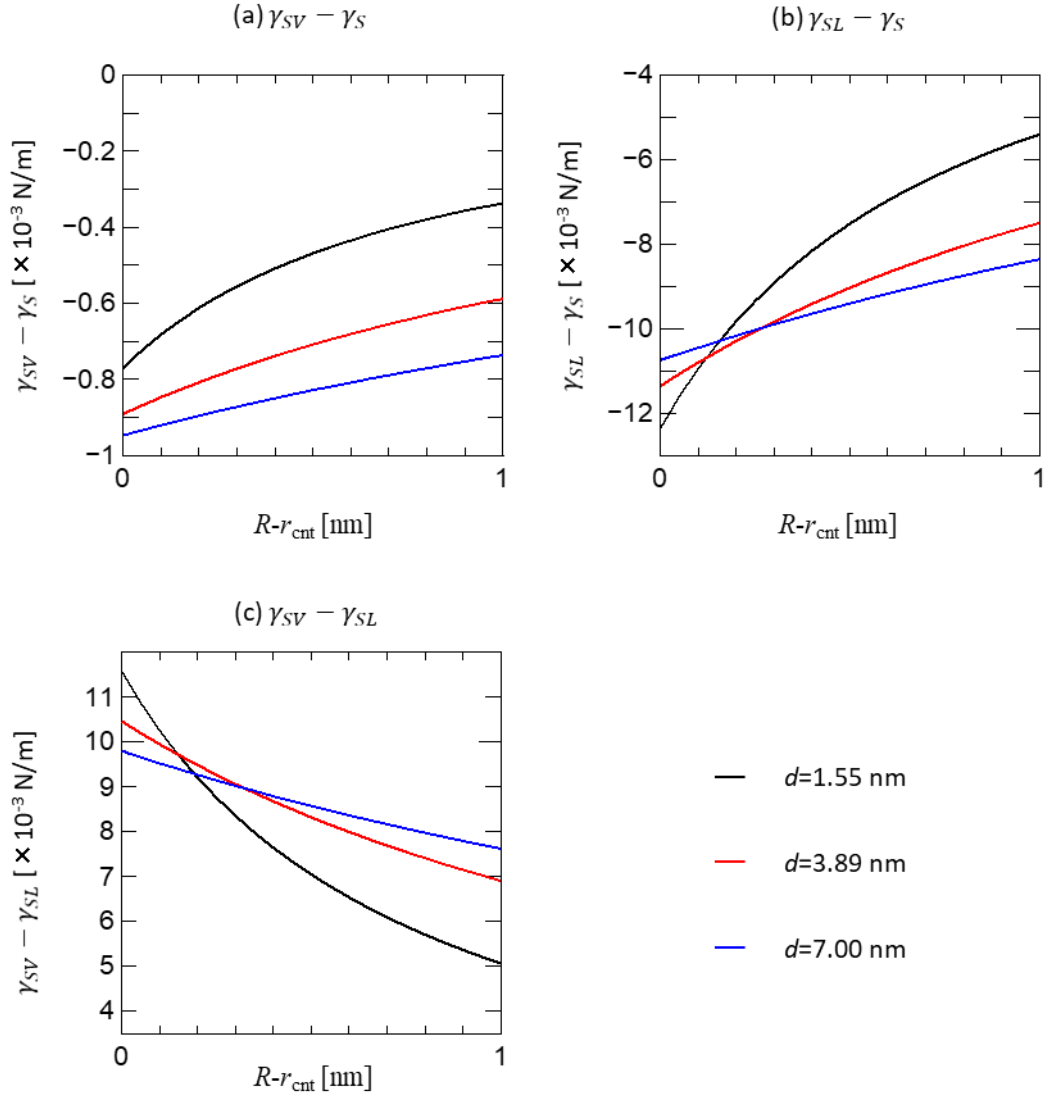
$$\gamma_{SL} - \gamma_{S0} = \frac{1}{R} \int_{r_{SA}}^{r_{bulk}} r \cdot (\tau_{zz}^{Ar-Ar}(r, z_{SL}) - \tau_L^{bulk}) dr \quad (4.19)$$

である．ここで $r_{SA}$ は固体表面と液体の第一吸着層の間に存在する空乏層のなかの任意の位置である．これは式(4.17)から決定ができ，固体表面における液体の体積をどこから考えるかを定義している．本章においては $r_{SA}$ を Ar 原子が存在し始める位置とした．付録 A3 に示すように Ar が存在し始める位置はすべての直径の CNT において，おおよそ $r_{SA} = r_{CNT} + 0.2\text{nm}$ であった．この $r_{SA}$ を決めたことで式(4.19)および(4.20)の被積分項を求めることができる．ここで，式(4.19)および(4.20)中の界面の位置 $R$ は，Gibbs の分割面の考え方からすると固相-気相もしくは固相-液相の間の遷移領域のどこにとっても良いことから， $R$ を変数として $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ および $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ を計算した．また，式(4.19)および(4.20)の差から $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ を算出した．

Fig.4.19 に得られた $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ ， $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ ， $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ を， $R-r_{cnt}$ の関数として示す． $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ および $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ の双方とも CNT 直径( $d = 2r_{cnt}$ )により同じ界面の位置における値が異なることがわかる．なお，次節で行う Young の式の検証には固気界面張力と固液界面張力の差 $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ を求める必要があるが，これはこれらのプロットに示された $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ と $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ の差から求めることができる．

Fig. 4.19(c) に示した $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ の CNT 直径依存性に着目すると，このプロットは $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ が界面の位置 $R$ に対して変化することがみてとれるが，CNT 直径の減少に伴い $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ の $R$ に対する変化の割合が大きくなっていることがわかる．これにより，直径依存性の傾向が界面の位置 $R$ をどこに取るかによって変化する．曲率を有する固体表面の場合にはこの界面の位置をどこに設けるべきかは確定できないが，様々な位置に界面を定義したときの $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ の直径依存性の傾向を Table 4.9 にまとめた．直径依存性の傾向が界面の位置によってなぜ変化するのかについては定かではなく，議論の余地がある．平坦な固体表面では界面の面積は界面の位置によらないため， $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ および $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ は $r_{SA}$ を決めると一義的に決まる．これに対して，本研究で扱った CNT のような曲面からなる固体表面では界面の位置によって界面の面積 $A_{surf}$ が変化する．このことが界面張力を一義的に決めるのを困難にしている要因といえる．今回求めた CNT の $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ および $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ は，被積分項中の積分開始点である $r_{SA}$ の値を固定しているため被積分項は一義的に求まり， $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ および $\gamma_{SL} -$

$\gamma_{s0}$  は界面の位置  $R$  のみに依存する.



**Figure 4.19.** Diameter dependence of (a)  $\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{S}}$  (b)  $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S}}$ , and (c)  $\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}$  obtained by Bakker's equation for tubular surface, where the horizontal axis shows the position of interface  $R$ .

Table 4.9. Diameter dependence of  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$  at each position of interface.

Position of interface	Diameter dependence of $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ at each position of interface.
$0 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.146 \text{ nm}$	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=7.00} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=3.89} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=1.55}$
$0.146 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.194 \text{ nm}$	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=7.00} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=1.55} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=3.89}$
$0.194 \text{ nm} < R - r_{\text{CNT}} < 0.325 \text{ nm}$	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=1.55} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=7.00} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=3.89}$
$R - r_{\text{CNT}} > 0.325 \text{ nm}$	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=1.55} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=3.89} < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})_{d=7.00}$

## 4.6 熱力学的積分法によるカーボンナノチューブと Ar 液体との界面張力の算出

本節では 4.3.2 項で示した熱力学的積分法の Dry-Surface 法を用いて CNT と Ar に対する固気界面および固液界面張力を算出する。固気界面張力を求める際には CNT が Ar の気相に覆われた系を計算した。固液界面張力を求める際には CNT が Ar の液相に覆われた系を計算した。

### 4.6.1 計算系

#### NVT 一定系

まず、固気界面張力を算出するための NVT 一定系について説明する。Fig.4.20 に示すように気液 2 相系の気相部分に CNT を配置している。系の水平方向である  $x$ ,  $y$  方向に周期境界条件を、下面の  $z$  方向に鏡面境界条件を課した。CNT は直径 1.55 nm, 3.89 nm, 7.00 nm のジグザグ型を用いる。系の大きさは用いた CNT ごとに異なり、Table 4.10 にまとめた。また、CNT を構成する炭素原子は座標に固定してある。分子間相互作用は Ar-Ar および Ar-C 原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを課した。また、系の上部には Ar の液膜を維持させるために壁面ポテンシャルを課した。これらの関数形は 4.2 節で示しており、それぞれのパラメータは Table 4.11 に示した。このような計算系を様々な固液間相互作用係数  $\eta$  に対して coupling parameter  $\lambda$  を 0~1 まで変化させた多数の孤立系を作成した。それぞれの孤立系に対して平衡状態で 10 ns 計算を行い、諸量の時間平均を求めた。また、運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 5.0 fs とした。これらの計算条件を Table 4.12 に示した。

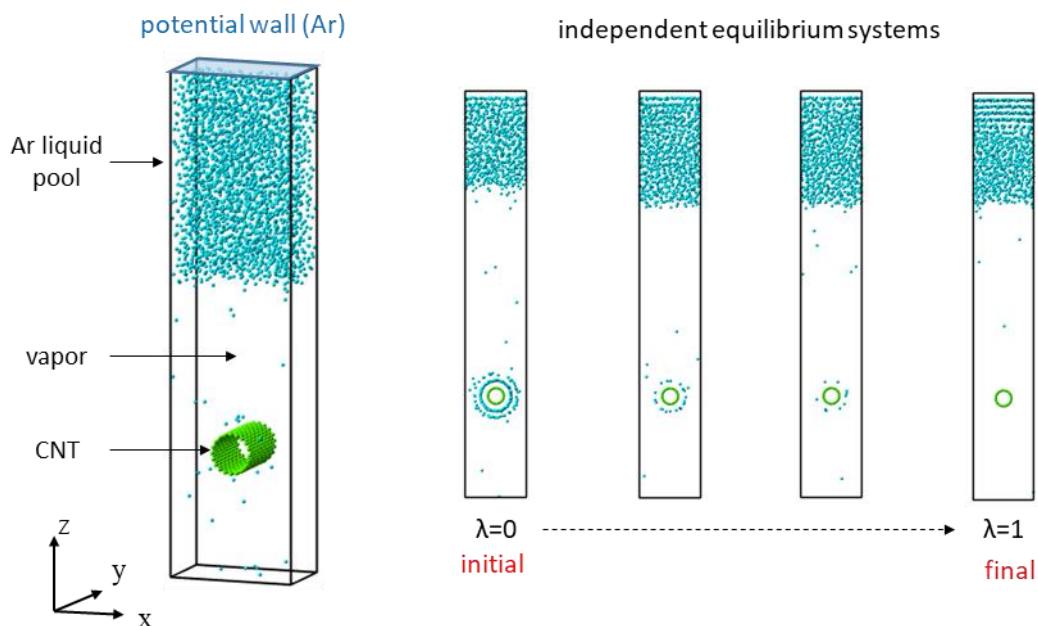

 Figure 4.20. NVT constant systems where  $\lambda = 0$  to 1.

Table 4.10. Structural parameters of each CNT and system size for MD calculation.

Diameter $d$	Chiral index	System size ( $x \times y \times z$ )	Number of Ar molecules
1.55nm	(20, 0)	5 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	2500
3.89nm	(50, 0)	7 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	3000
7.00nm	(90, 0)	10 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	3500

\*interatomic distance between carbon-carbon:  $a_{c-c} = 0.141$  nm

Table 4.11. Type of potential functions used for the expression of interactions and related parameters.

Type of Interaction	Potential functions	$\epsilon_{A-B}^0$ [J]	$\sigma_{A-B}$ [ $\text{\AA}$ ]	$\rho_s$ [ $1/\text{m}^2$ ]
Ar—Ar	L—J potential	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	—
Ar—C	L—J potential	$1.96 \times 10^{-21}$ [55]	3.573 [55]	—
Ar—Wall(Ar)	Wall potential	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	$8.52 \times 10^{18}$

\*mass of Ar molecule:  $m = 6.642 \times 10^{-26}$  [kg]

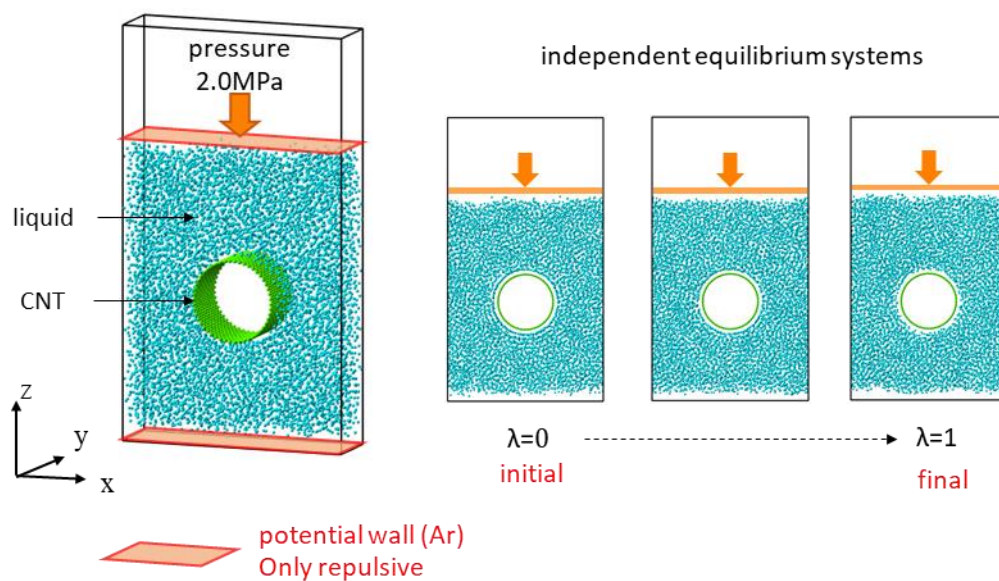


Table 4.12. Conditions of the system.

Boundary condition (x, y)	periodic B. C.
Boundary condition (z bottom)	mirror B. C.
Numerical integration	velocity Verlet
Control temperature	85K
Time step $\Delta t$	5.0 fs
Calculation time	10 ns ( <i>NVT</i> constant)

### $NpT$ 一定系

次に、固液界面張力を算出するための  $NpT$  一定系について説明する。Fig. 4.21 に示すように Ar の液相中 CNT を配置する。CNT は直径 1.55 nm, 3.89 nm, 7.00 nm のジグザグ型を用いる。また、CNT を構成する炭素原子は座標に固定してある。系の水平方向である  $x, y$  方向に周期境界条件を課した。系の大きさは用いた CNT ごとに異なり、Table 4.13 にまとめた。また、系の上端には圧力を制御するためのピストンを設けている。圧力は 2.0MPa に制御した。ピストンおよび系下部には反発項のみの壁面ポテンシャルを課した。分子間相互作用は Ar-Ar および Ar-C 原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを課した。これらの関数形は 4.2 節で示しており、それぞれのパラメータは Table 4.14 に示した。このような計算系を様々な固液間相互作用係数  $\eta$  に対して coupling parameter  $\lambda$  を 0~1 まで変化させた多数の孤立系を作成した。それぞれの孤立系に対して平衡状態で 10 ns 計算を行い、諸量の時間平均を求めた。また、運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 5.0 fs とした。これらの計算条件を Table 4.15 に示した。



**Figure 4.21.**  $NpT$  constant systems where  $\lambda = 0$  to 1. Pressure is set to 2.0 MPa.

Table 4.13. Structural parameters of each CNT and system size for MD calculation.

Diameter $d$	Chiral index	System size ( $x \times y \times z$ )	Number of Ar molecules
1.55nm	(20, 0)	9 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	7500
3.89nm	(50, 0)	11 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	8000
7.00nm	(90, 0)	14 nm $\times$ 2.961 nm $\times$ 20 nm	12000

\*interatomic distance between carbon-carbon:  $a_{c-c} = 0.141$  nm

Table 4.14. Type of potential functions used for the expression of interactions and related parameters.

Type of Interaction	Potential functions	$\epsilon_{A-B}^0$ [J]	$\sigma_{A-B}$ [ $\text{\AA}$ ]	$\rho_s$ [ $1/\text{m}^2$ ]
Ar—Ar	L—J potential	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	—
Ar—C	L—J potential	$1.96 \times 10^{-21}$ [Ref.]	3.573[Ref.]	—
Ar—Wall(Ar)	Wall potential(only repulsive)	$1.67 \times 10^{-21}$	3.4	$8.52 \times 10^{18}$

\*mass of Ar molecule:  $m = 6.642 \times 10^{-26}$ [kg]

Table 4.15. Conditions of the system.

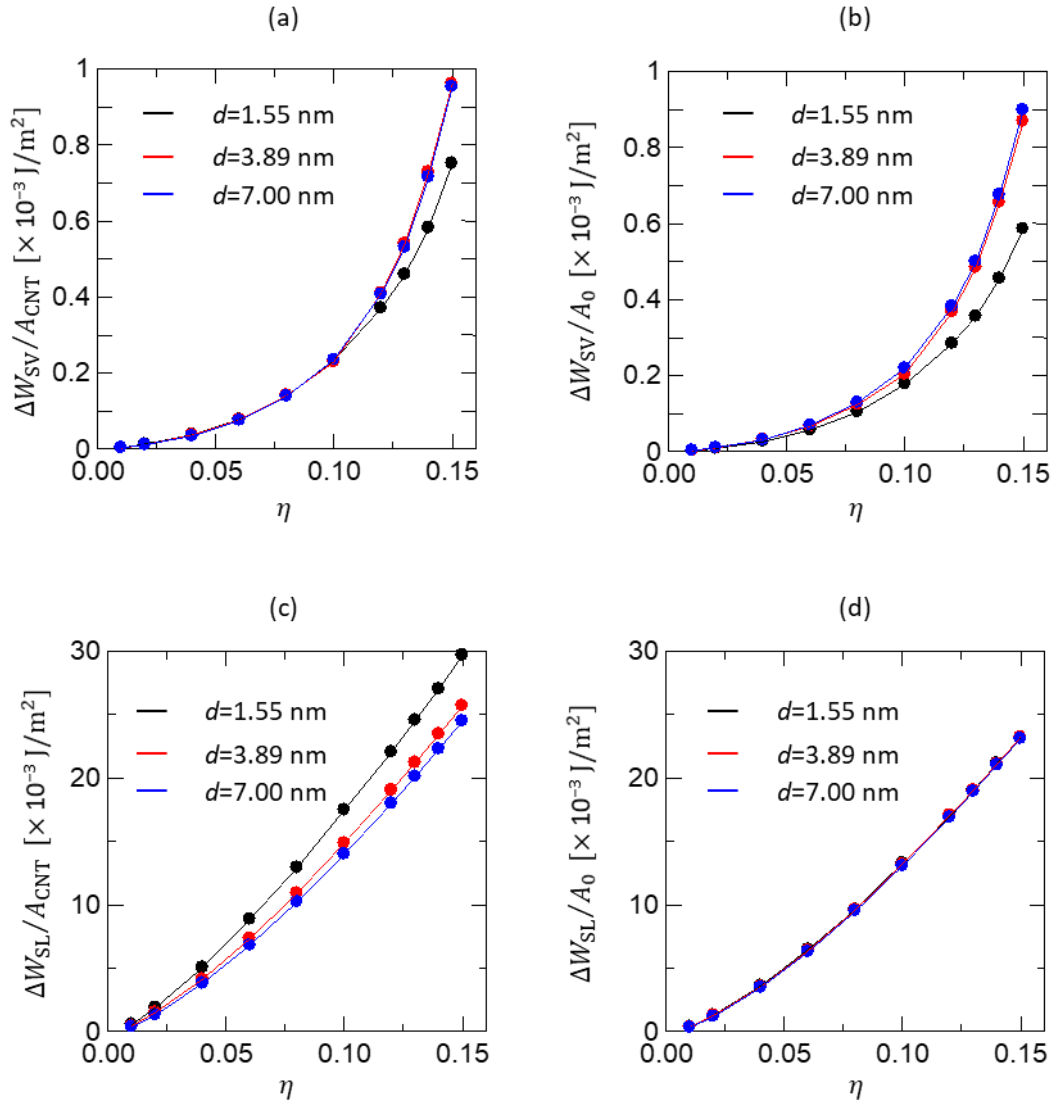
Boundary condition (x, y)	periodic B. C.
Numerical integration	velocity Verlet
Control temperature	85K
Control pressure	2.0MPa
Time step $\Delta t$	5.0 fs
Calculation time	10 ns ( $NpT$ constant)

#### 4.6.2 熱力学的積分により得られた付着仕事および界面張力

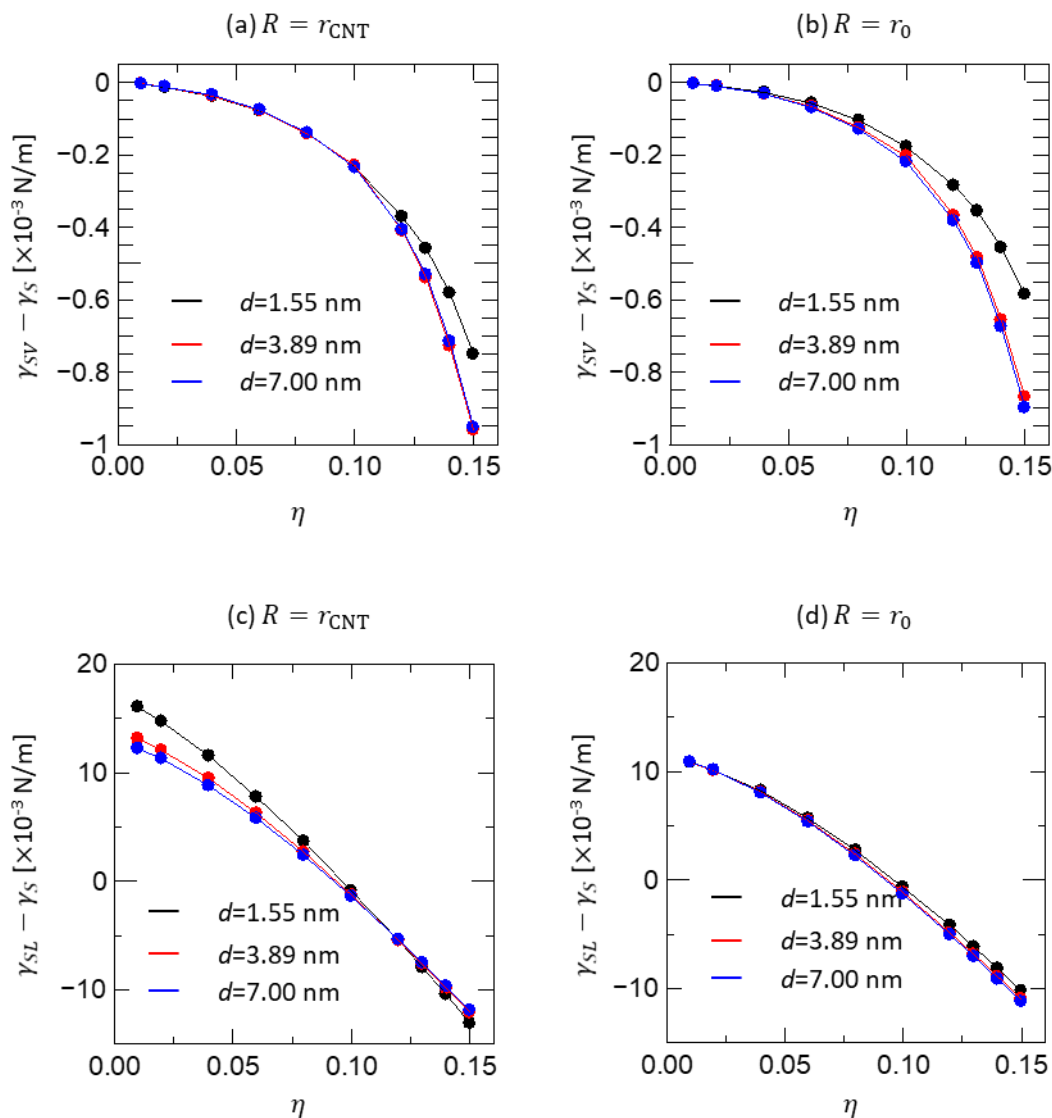
$NVT$  一定系および  $NpT$  一定系の様々な  $\eta$  に対して coupling parameter  $\lambda$  を 0~1 まで変化させた多数の孤立系に対する計算結果から式(4.29)および式(4.40)により付着仕事を算出した。ここで、付着仕事の直径依存性を調べるために、得られた付着仕事の値を界面の面積で規格化した。ここで、界面の面積は界面の位置  $R$  に依存する任意性のある値である。界面の位置を CNT の壁面 ( $R = r_{\text{CNT}}$ ) および  $\lambda = 0$  におけるゼロ吸着面 ( $R = r_0(\lambda = 0)$ ) として得られる、単位面積当たりの付着仕事の直径依存性を Fig.4.22 に示す。(a, b)は  $NVT$  一定系における固気界面の付着仕事を、(c, d)は  $NpT$  一定系における固液界面の付着仕事を示している。また、(a, c)、(b, d)はそれぞれ界面の位置を CNT の壁面としたときの面積  $A_{\text{CNT}}$  ( $R = r_{\text{CNT}}$ ) とゼロ吸着面としたときの面積  $A_0$  ( $R = r_0(\lambda = 0)$ ) で割ったものである。ゼロ吸着面の求め方については付録 A1 に記載した。固気界面における付着仕事は固液間相互作用  $\eta$  が小さいときにはほとんど働かず、 $\eta$  が増大するにつれて大きくなっていることがわかる。また、直径依存性を見ると、直径の小さな CNT ほど付着仕事小さいことがわかる。これは CNT の固気界面に存在する Ar 分子一つあたりのポテンシャルエネルギーの絶対値、すなわち吸着エネルギーは直径が小さいほど大きくなるためと考えられる(付録 A2)。吸着エネルギーが大きいということは直径の大きい CNT に比べてこれを引きはがすのに要するエネルギーが少なく済む。また、直径依存性の傾向は界面の位置に影響していない。

一方で固液界面における付着仕事は界面の位置のとり方に依存することがわかる。界面の位置が CNT の壁面の場合には直径の減少に伴い付着仕事は大きくなっていることがわかる。これは CNT を構成する炭素原子の周囲の Ar 分子の動径分布が直径によって異なり、炭素原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギーが直径によって異なるからと考えられる(4.9 節参照)。このことを考えると CNT の直径が小さいほど CNT はより安定な状態になるため、付着仕事が増大したと考えられる。界面の位置をゼロ吸着面にとったときは興味深いことに付着仕事がどの直径においても同じになることがわかった。

次に得られた単位面積当たりの付着仕事から界面張力を算出する。固気界面に関しては式(4.33)より付着仕事を用いて簡単に求められる。一方で、固液界面に関しては式(4.43)を見てもわかる通り、終状態( $\lambda = 1$ )において新たに形成される気液界面を考慮に入れなければならない。本研究では新たに形成された気液界面の気液界面張力は平坦な液面で計算されたものを用いる( $\gamma_{\text{LV}} = 11.2 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  [60])。また、気液界面の位置は  $\lambda \approx 1$  における固液界面のゼロ吸着面とした(Table 4.16)。得られたそれぞれの界面張力を Fig.4.23 に示す。固気界面に関しては直径が大きいほど、 $\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SO}}$  が減少している、つまり、安定であることがわかる。 $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SO}}$  に関しては界面の位置を CNT の壁面にとったときには  $\eta=0.1$  あたりを境に直径依存性の傾向が反転していることがわかる。界面の位置をゼロ吸着面にとったときには直径の減少に伴い  $\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SO}}$  が減少していることがわかる。



**Figure 4.22.** Work of adhesion per area defined for different interface position  $R$  at CNT surface  $r_{CNT}$  and equimolar surface  $r_0$ . (a) solid-vapor interface, defined at  $R = r_{CNT}$ . (b) solid-vapor interface, defined at  $R = r_0$ . (c) solid-liquid interface, defined at  $R = r_{CNT}$ . (d) solid-liquid interface, defined at  $R = r_0$ .



**Figure 4.23.** Interfacial tensions calculated by thermodynamic integration for various  $\eta$  defined for different interface position  $R$  at CNT surface  $r_{\text{CNT}}$  and equimolar surface  $r_0$ . (a)  $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ , defined at  $R = r_{\text{CNT}}$ . (b)  $\gamma_{SV} - \gamma_{S0}$ , defined at  $R = r_0$ . (c)  $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ , defined at  $R = r_{\text{CNT}}$ . (d)  $\gamma_{SL} - \gamma_{S0}$ , defined at  $R = r_0$ .

Table 4.16. Position of the equimolar surface,  $r_0$ .

Diameter of CNT [nm]	$r_0$ , where $\lambda = 0, \eta = 0.15$ [nm]	$r_0$ , where $\lambda \approx 1$ [nm]
1.55	0.994	1.149
3.89	2.15	2.36
7.00	3.71	3.94

## 4.7 ナノメートルスケールにおける Wilhelmy の関係式の検証

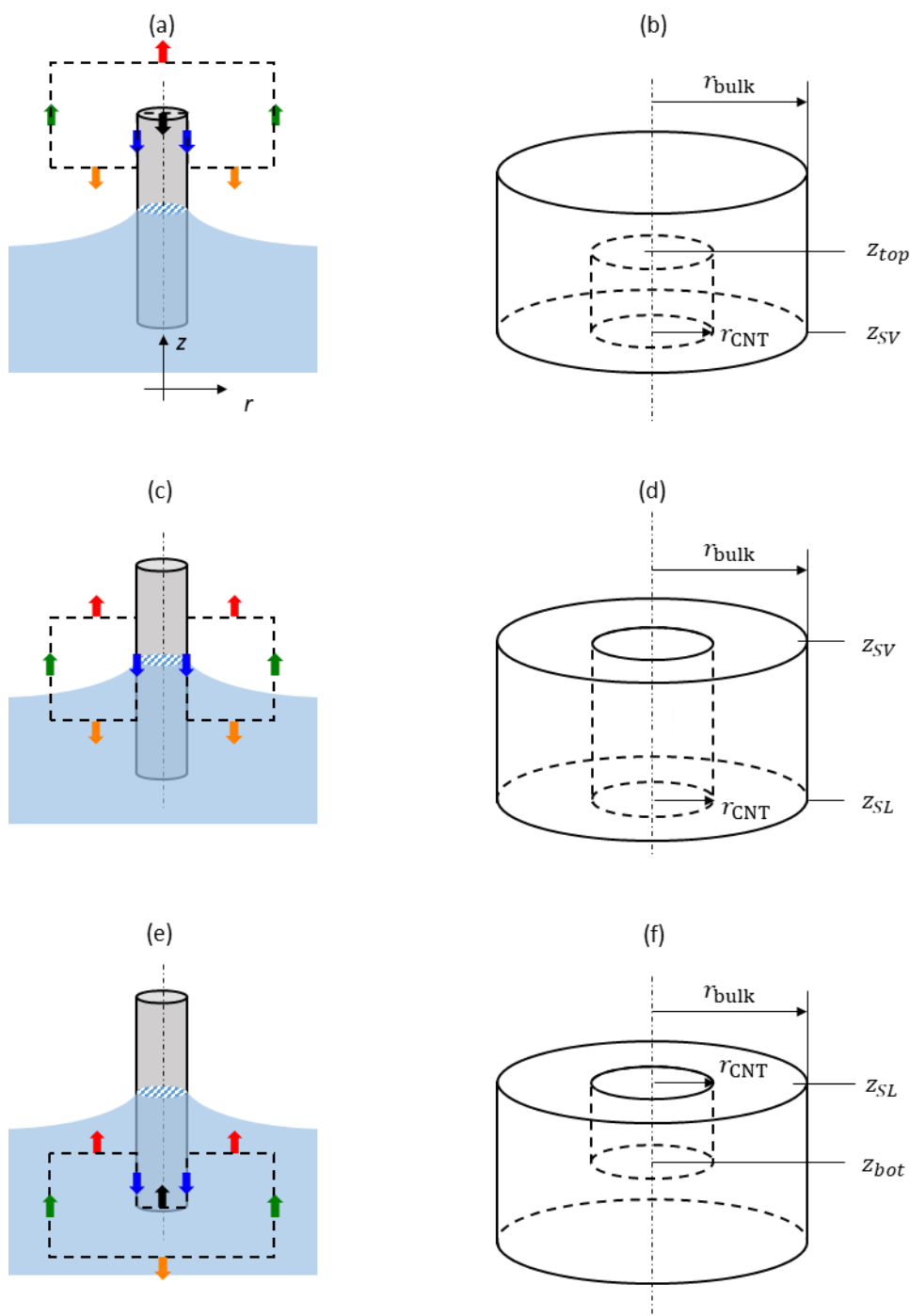
### 4.7.1 概要

1 章で述べたように CNT と液体に対する接触角を評価するために、Wilhelmy 法に基づく力計測が用いられてきた。しかしながら、CNT のようなナノメートルスケールの曲率半径を持つ物質に対して、接触角と濡れによる力のつり合い式である Wilhelmy の関係式が成立するか、という疑問が残されている。本研究では、前節までに述べたように、CNT に働く軸方向の力、接触角、および固気、固液界面張力を算出している。これらの結果を基に、ナノメートルスケールにおいて Wilhelmy の関係式が成立するのか、以下に検証する。

まず、CNT に働く力と Ar 液体に働く応力の関係について考察する。これをもとにマクロスケールの考え方を導入することで Wilhelmy の関係式を導く。4.7.3 項では CNT に働く力と Ar 液体に働く応力との関係式をもとに、ナノメートルスケールにおいて Wilhelmy の関係式が成立かを検証する。

### 4.7.2 濡れにより CNT に働く力と Ar 液体に働く応力に関する考察

Wilhelmy の関係式は、液体に浸かった固体に対する仮想仕事の原理から求められたものである。しかし、この方法では固体全体に働く力と接触角の関係式は得られるものの、固体に働く局所的な力との対応には至っていない。そこで、濡れによって円柱形状の固体に働く局所的な力を界面張力および応力で表し、そこから Wilhelmy の関係式を導くことを試みる。Seveno らの報告では、固体の一部が液体に浸かっているとき、固体に働く濡れによる力は、三相接触線近傍および固体の底面の 2 箇所に働く局所的な力に分解して考えることができるとしている[30]。本研究においても、4.4 節で濡れにより CNT に働く単位周長あたりの力を接触線近傍に働く力 $\xi_{CL}$ と CNT の先端(底面)に働く力 $\xi_{bot}$ に分解して考えた。しかしながら、この前提のもとに Wilhelmy の関係式を導くと、後述のように、これら二つの力に分解するだけでは不十分であると考えられた。そこで、濡れによって CNT に働く単位周長あたりの力を、 $\xi_{CL}$ 、 $\xi_{bot}$ に加えて CNT が気相に接する部分 (CNT 上部) に $\xi_{top}$ の 3 つの力の和として仮定する。この 3 つの力それぞれについて、検査体積に働く力のつり合いを考え、3 つの力それぞれを界面張力および Ar 液体に働く応力を用いて表す。Fig. 4.24 に、一部が液体に浸かった状態の CNT において CNT の底、CNT に形成されるメニスカスの接触線近傍、CNT 上部の 3 箇所に働く力と、それぞれに対応する検査体積を模式的に示す。ここで CNT の両端は閉じているとする。まず、Fig. 4.24 (a) に示すように、CNT の上部に、凹の字を反転させた断面形状を有する検査体積を考える。この検査体積の力のつり合いは、内力および外力の両方を考えると



**Figure 4.24.** Diagrams of the control volume and tangential force acting on each surface. (a, b) control volume to obtain  $\xi_{\text{top}}$ . (c, d) control volume to obtain  $\xi_{\text{CL}}$ . (e, f) control volume to obtain  $\xi_{\text{bot}}$ .



$$\begin{aligned}
 & -2\pi \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-Ar,Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr + 2\pi r_{\text{bulk}} \int_{z_{\text{SV}}}^{z_{\text{V}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-Ar,Ar-C}}(r_{\text{bulk}}, z) dz \\
 & + 2\pi \int_0^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} dr - 2\pi r_{\text{CNT}} \int_{z_{\text{SV}}}^{z_{\text{top}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-C}}(r_{\text{CNT}}, z) dz \\
 & - 2\pi \int_0^{r_{\text{CNT}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr = 0
 \end{aligned} \tag{4.46}$$

と表せる．ここで  $\tau^{\text{Ar-Ar,Ar-C}} = \tau^{\text{Ar-Ar}} + \tau^{\text{Ar-C}}$  で  $\tau^{\text{Ar-Ar}}$ ,  $\tau^{\text{Ar-C}}$  はそれぞれ表面力の Ar-Ar 寄与, Ar-C 寄与を表す．すなわち  $\tau^{\text{Ar-Ar}}$  は Ar 液体に働く内力を,  $\tau^{\text{Ar-C}}$  は Ar 液体に働く外力を表している．この式における左辺第 2 項はバルク部におけるせん断力を示しているが, この力はゼロなので

$$\int_{z_{\text{SV}}}^{z_{\text{V}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-Ar,Ar-C}}(r_{\text{L}}, z) dz = 0 \tag{4.47}$$

となる．また, 第 4 項と第 5 項は検査面を CNT の壁面上に取っていることから応力の寄与は Ar-C のみとしている．ここで,  $\xi_{\text{top}}$  は C が受ける Ar からの力を示しており, CNT 壁面上に検査体積をとったときに働く Ar-C 寄与のせん断力と  $z$  方向に働く外力に書き換えられる．すなわち,

$$\begin{aligned}
 2\pi r_{\text{CNT}} \xi_{\text{top}} &= 2\pi r_{\text{CNT}} \int_{z_{\text{SV}}}^{z_{\text{top}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-C}}(r_{\text{CNT}}, z) dz \\
 &+ 2\pi \int_0^{r_{\text{CNT}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{top}}) dr
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

である．これを式(4.46)に代入し  $\tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}}$  の積分範囲を分けて整理すると,

$$\begin{aligned}
 \xi_{\text{top}} &= \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \left\{ - \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r (\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}(r, z_{\text{SV}}) - \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}}) dr \right. \\
 &\quad \left. - \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr + \int_0^{r_{\text{CNT}}} r \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} dr \right\}
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

となる．ここで式(4.20)に示した, 円筒面に対する Bakker の式を用いると

$$\xi_{\text{top}} = -(\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{S0}}) - \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr + \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} \tag{4.50}$$

と表すことができた。

さらに、 $\xi_{\text{bot}}$  に関しても CNT 壁面に相当する円筒下部に Fig. 4.24 (e)に示すような凹の字形の検査体積をとり、力のつり合いを考えると

$$\xi_{\text{bot}} = (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SO}}) + \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SL}}) dr - \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}} \quad (4.51)$$

と表せる。ここで式(4.51)を求める際に、下記の関係を用いた。これは $\xi_{\text{bot}}$ と Ar-C 寄与のせん断力と  $z$  方向に働く外力の関係を表す。

$$2\pi r_{\text{CNT}} \xi_{\text{bot}} = 2\pi r_{\text{CNT}} \int_{z_{\text{SL}}}^{z_{\text{bot}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-C}}(r_{\text{CNT}}, z) dz + 2\pi \int_0^{r_{\text{CNT}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{bot}}) dr \quad (4.52)$$

次に、 $\xi_{\text{CL}}$  を、Ar 液体に働く応力を用いて表す。この場合には Fig. 4.24(c)のような円筒状の検査体積を考える。力のつり合いの式は

$$\begin{aligned} & \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-Ar, Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr - \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-Ar, Ar-C}}(r, z_{\text{SL}}) dr \\ & + r_{\text{bulk}} \int_{z_{\text{SL}}}^{z_{\text{SV}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-Ar}}(r_{\text{bulk}}, z) dz - r_{\text{CNT}} \int_{z_{\text{SL}}}^{z_{\text{SV}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-C}}(r_{\text{CNT}}, z) dz \\ & = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

と表せる。ここで、左辺第 3 項に示すせん断力は、壁面から十分離れたところに検査面を取っているために Ar-C 寄与はゼロとできる。また、第 4 項は検査面を CNT 壁面上にとっているため Ar-Ar 寄与はゼロである。ここで、気液界面に働くせん断力は気液界面張力で表すことができ

$$\int_{z_{\text{SL}}}^{z_{\text{SV}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-Ar}}(r_{\text{bulk}}, z) dz = -\gamma_{\text{LV}} \cos \varphi r_{\text{bulk}} \quad (4.54)$$

と表せる。また、 $\xi_{\text{CL}}$  は C が受ける Ar からの力を示しており、CNT 壁面上に検査体積をとったときに働く Ar-C 寄与のせん断力に書き換えられる。すなわち、

$$\xi_{\text{CL}} = \int_{z_{\text{SL}}}^{z_{\text{SV}}} \tau_{rz}^{\text{Ar-C}}(r_{\text{CNT}}, z) dz \quad (4.55)$$

である．式(4.54), (4.55)の関係を用いると式(4.53)は下記のようなになる．

$$\begin{aligned} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-Ar,Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr - \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-Ar,Ar-C}}(r, z_{\text{SL}}) dr \\ - r_{\text{bulk}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi^{r_{\text{bulk}}} - r_{\text{CNT}} \xi_{\text{CL}} = 0 \end{aligned} \quad (4.56)$$

ここで，両辺に $-\int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} dr$ および， $\int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}} dr$ を加えて整理すると

$$\begin{aligned} \xi_{\text{CL}} = & \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r (\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}(r, z_{\text{SV}}) - \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}}) dr \\ & - \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r (\tau_{zz}^{\text{Ar-Ar}}(r, z_{\text{SL}}) - \tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}}) dr \\ & - \frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi^{r_{\text{bulk}}} \\ & + \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r (\tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) - \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SL}})) dr \\ & + \frac{1}{2r_{\text{CNT}}} (r_{\text{bulk}}^2 - r_{\text{CNT}}^2) \Delta p \end{aligned} \quad (4.57)$$

となる．ここで $\Delta p = \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} - \tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}} (= p_{\text{liq}}^{\text{bulk}} - p_{\text{vap}}^{\text{bulk}})$ である．右辺第 1 項および第 2 項に式(4.19), (4.20)の円筒面に対する Bakker の式を適用すると

$$\begin{aligned} \xi_{\text{CL}} = & (\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}) - \frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi^{r_{\text{bulk}}} \\ & + \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r (\tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) - \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SL}})) dr \\ & + \frac{1}{2r_{\text{CNT}}} (r_{\text{bulk}}^2 - r_{\text{CNT}}^2) \Delta p \end{aligned} \quad (4.58)$$

が得られる．以上をまとめると，

$$\xi_{\text{top}} = -(\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{S0}}) - \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) dr + \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \tau_{\text{vap}}^{\text{bulk}} \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \xi_{\text{CL}} = & (\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}) - \frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi^{r_{\text{bulk}}} \\ & + \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \left( \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SV}}) - \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SL}}) \right) dr \\ & + \frac{1}{2 r_{\text{CNT}}} (r_{\text{bulk}}^2 - r_{\text{CNT}}^2) \Delta p \end{aligned} \quad (4.58)$$

$$\xi_{\text{bot}} = (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{S0}}) + \frac{1}{r_{\text{CNT}}} \int_{r_{\text{CNT}}}^{r_{\text{bulk}}} r \tau_{zz}^{\text{Ar-C}}(r, z_{\text{SL}}) dr - \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \tau_{\text{liq}}^{\text{bulk}} \quad (4.51)$$

となる．ここで $\xi_{\text{top}}$ および $\xi_{\text{bot}}$ は界面張力項，壁面からの外力項および上(下)端部に働く圧力項で構成されていることが分かる．そして， $\xi_{\text{CL}}$ は固気および固液界面張力の界面張力項に加えて気液界面張力項が存在する．そして，この3つ力の総和の $\xi_{\text{tot}}$ は，固気界面張力，固液界面張力および外力項が消去されて

$$\xi_{\text{tot}} = -\frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi^{r_{\text{bulk}}} + \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \Delta p \quad (4.59)$$

と表せる．ここで $r_{\text{bulk}}$ は Ar 液体に働く応力がバルク部の値を示すの位置を表しており，最小で壁面から数 nm ～ 数十 nm 程度の大きさである．CNT 直径が十分に大きい場合には $\frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \approx$

1,  $\varphi^{r_{\text{bulk}}} \approx \theta$ となり，式(4.59)は

$$\xi_{\text{tot}} = -\gamma_{\text{LV}} \cos \theta + \frac{1}{2} r_{\text{CNT}} \Delta p \quad (4.60)$$

となる．ここで Laplace 圧 $\Delta p$ がゼロと仮定すると

$$\xi_{\text{tot}} = -\gamma_{\text{LV}} \cos \theta \quad (4.61)$$

となり，Wilhelmy の関係式に帰結する．一方で，式(4.59)において $r_{\text{CNT}}$ がきわめて小さい場合には $\frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} \approx 1$ とはみなせない．ここで， $r_{\text{bulk}} \rightarrow r_{\text{CNT}}$ として $\frac{r_{\text{bulk}}}{r_{\text{CNT}}} = 1$ とすることを考える．

この仮定は

$$\int_{z_{SL}}^{z_{SV}} \tau_{rz}^{Ar}(r_{bulk}, z) dz = -\gamma_{LV} \cos \varphi^{r_{bulk}} \quad (4.62)$$

で示されるマクロスケールにおける気液界面張力と Ar 液体に働くせん断力の関係が, CNT 壁面近傍のマクロスケールで表せない領域まで成り立つと仮定するのと等価である. したがって,  $r_{CNT}$  がきわめて小さい場合には, この仮定の元に, 式(4.60)の Laplace 圧を考慮した Wilhelmy の関係式が得られる.

式(4.61) の Wilhelmy の関係式を導くためには式(4.50)の  $\xi_{top}$  を考慮する必要がある, CNT に働く力が  $\xi_{CL}$ ,  $\xi_{bot}$  だけでは式(4.61)を導けないことがわかる. なお, Seveno らは直径 10nm の円柱表面に対して  $\xi_{top}$  を含まない  $\xi_{CL} + \xi_{bot}$  が Wilhelmy の関係式と一致することを示した [30]. この結果はここに示した考察とは矛盾しているようにみえる. しかし, Seveno らの MD シミュレーションでは Ar 液体が揮発しないように 8 個の Ar 分子をチェーンで結合している. そのため, 気相部分には Ar 粒子が存在せず,  $\tau_{vap}^{bulk} = 0$ ,  $\tau_{zz}^{Ar-Ar}(r, z_{SV}) = 0$ ,  $\tau_{zz}^{Ar-C}(r, z_{SV}) = 0$  という条件が付加されている. このことを考えると,  $\xi_{top} = 0$  となり, CNT 上部に働く力を考慮しなくても, 接触線に働く力および底に働く力の和である  $\xi_{CL} + \xi_{bot}$  だけで Wilhelmy の関係式が成立すると結論されたと考えれば矛盾はない.

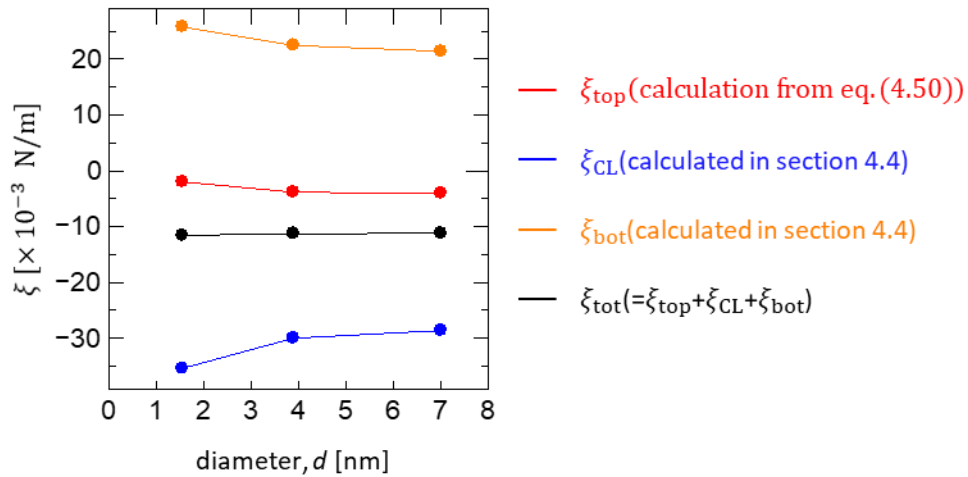
### 4.7.3 計算結果に基づく検証

4.5 節で行った計算では, Ar 液体に働く応力分布が得られた. これと前節に示された式(4.50)をもとに,  $\xi_{top}$  を算出することができる. そして, 4.4 節に述べた力計測から得られた  $\xi_{bot}$  および  $\xi_{CL}$  から, CNT に働く単位周長あたりの力の総和  $\xi_{tot} (= \xi_{top} + \xi_{CL} + \xi_{bot})$  を算出できる. これらの計算結果について CNT 直径依存性を調べることにより, 直径がナノメートルスケールの円柱固体に対する濡れにおいて Wilhelmy の関係式の成立可否を考察する.

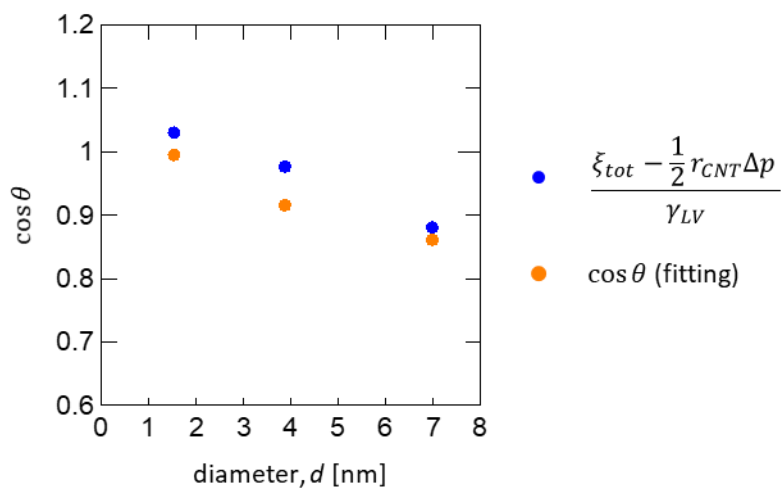
Fig. 4.25 に, 異なる直径の CNT について算出された  $\xi_{top}$ ,  $\xi_{CL}$ ,  $\xi_{bot}$  および  $\xi_{tot}$  を示す.  $\xi_{top}$ ,  $\xi_{CL}$ ,  $\xi_{bot}$  のすべての値が, CNT 直径に依存して変化していることがわかる. これに対して, その総和である  $\xi_{tot}$  は直径に依存せず一定であった. これについては, 偶発的に一定値となったと推察される. 本研究で用いた計算系では Ar の気液界面において Laplace 圧が働いていることがその要因に挙げられる. Laplace 圧の働かない系で計算を行うと  $\xi_{tot}$  は直径の減少に伴い減少するはずである.

次に, この  $\xi_{tot}$  の値と式(4.60)から,  $\cos \theta = (-\xi_{tot} + \frac{1}{2} r_{CNT} \Delta p) / \gamma_{LV}$  を算出した. この  $\cos \theta$  の値が, 4.5.2 項で求めた CNT 表面に形成される接触角から得られる  $\cos \theta$  に一致するならば, Wilhelmy の関係式が成り立つことを意味する. なお, この算出にあたって,  $\gamma_{LV}$  は Ar の気液界面が平坦な場合における値  $\gamma_{LV} = 11.2 [\times 10^{-3} \text{N/m}]$  [60] を用いた. Fig. 4.26 に, 式(4.60)から算出した  $\cos \theta$  と, 4.5.2 項で Ar 液体の気液界面のカーブフィッティングを行い界

面の位置  $R = r_{\text{CNT}}$  としたときの接触角から得られる  $\cos \theta$  を、横軸に CNT 直径を取って示す。これらを比較すると比較的良い一致を示しているように見える。CNT 直径が  $1.55\text{nm}$  のときには比較的ずれが大きいように見えるが、その原因は  $\xi_{\text{top}}$  を応力分布から間接的に求めた過程にあると考えられる。すなわち、Ar 液体に働く応力の計算過程において検査面の間隔を幅  $0.1095\text{nm}$  としたが、そのために得られた応力分布が離散的になってしまっていると考えられる。別の原因として、気液界面のカーブフィッティングから接触角を求める際にフィッティング範囲が狭く、そのためにフィッティングの精度が下がった可能性もある。総じて、本節で行った解析結果からは Wilhelmy の関係式が直径  $1.55\text{ nm}$  以上の円筒状固体に対して成立しているといえる。このことは、先行研究[24], [26], [29]において原子間力顕微鏡を用いて行ったような、CNT1 本レベルの力計測による接触角の見積もりに確証を与えるものである。



**Figure 4.25.** Diameter dependence on forces per circumference of the CNT acting on top, contact line, bottom, and the total force.



**Figure 4.26.** Comparison of  $\cos \theta$  calculated from contact angle obtained from fitting curve and from the force acting on CNT. The value of surface tension  $\gamma_{LV} = 11.2 [\times 10^{-3} \text{N/m}]$  [60] is adopted.

## 4.8 ナノメートルスケールにおける Young の式の検証

### 4.8.1 概要

前節ではナノメートルスケールの曲率半径を有する物質に対して Wilhelmy の関係式が適用できると結論した。本節では Young の式についても、同様に微小なスケールにおいて成立するかを検証する。まず、4.5 節で求めた Ar 液体に働く応力分布を用いて、4.8.2 項において接触線を含む検査体積の力のつり合いについて考察した。先に結果を示すと直径 3.89nm 以下において接触線を含む検査体積の内力はつり合わないことが分かり、CNT 表面にピニングによる外力が働いていることを示す結果を得た。4.8.3 項ではそのようなピニングを考慮した力のつり合いを考え、円筒面に対する Bakker の式およびマクロスケールで考えたときの力のつり合い式を導入することにより、ピニングを考慮するための補正項を付加した Young の式を導出する。ここで導出する Young の式は力学的に導出するもので、2.5 節で述べた熱力学的な導出とはアプローチが異なる。4.8.4 項では導出した Young の式がナノメートルスケールにおいて成立するか検証する。

### 4.8.2 カーボンナノチューブに働くピニング力の存在

Fig. 4.27 に示すような接触線を含むように CNT を覆う円筒状の検査体積の力のつり合いを考える。ここで、Fig. 4.27 で示す  $z_L, z_V, r_{\text{bulk}}$  はそれぞれ  $z$  におけるバルク部の液体および気体の応力の値を持つ位置、 $r$  におけるバルク部応力の値を持つ位置である。また、内側の  $r$  方向の検査面は  $r = r_{\text{SA}}$  の位置にとる。これは CNT 壁面と Ar の第一吸着の間で Ar が存在しない空乏層の任意の位置である。そのため、 $r = r_{\text{SA}}$  における検査面を通過する Ar 分子は存在せず、検査面を挟んで相互作用する分子も存在しない。よって、この検査面に働く力は任意の  $r_{\text{SA}}$  においてゼロであり、この検査体積に働く合力は  $r_{\text{SA}}$  によらない。また、力のつり合いは Ar 液体に働く内力  $\tau^{\text{Ar-Ar}}$  のみを考える。Fig. 4.28 に  $z_L = -4.49 \text{ nm}$ ,  $z_V = 0.98 \text{ nm}$  としたときの、検査体積に働く内力を算出した結果を示す。ここで、横軸は検査体積の大きさをとり、 $r_{\text{bulk}} - r_{\text{CNT}}$  とした。まず、すべての直径の CNT に対して検査体積の内側の  $r$  面に働くせん断力（図中青線）がゼロ、すなわち

$$2\pi r_{\text{SA}} \int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{SA}}, z) dz = 0 \quad (4.63)$$

であった。これは前述の通り内側の検査面を CNT 壁面と Ar の第一吸着層の間の空乏層にとっているためである。Fig. 4.28 の黒のプロットで示した検査体積に働く合力を見ると直径 7.00nm においてはゼロで内力がつり合っている。一方で、直径 1.55nm および 3.89nm において合力はゼロでない値をもち、内力がつり合わないことが明らかとなった。内力がつり合わないということはこの検査体積に何らかの外力が働いていることになる。すなわち、Ar 液体に対して CNT から外力を受けていることがわかる。この検査体積に働く外力を上向きを



正とし，CNT の円周で規格化したものを  $\zeta_{\text{pin}}$  として力のつり合い式を表すと

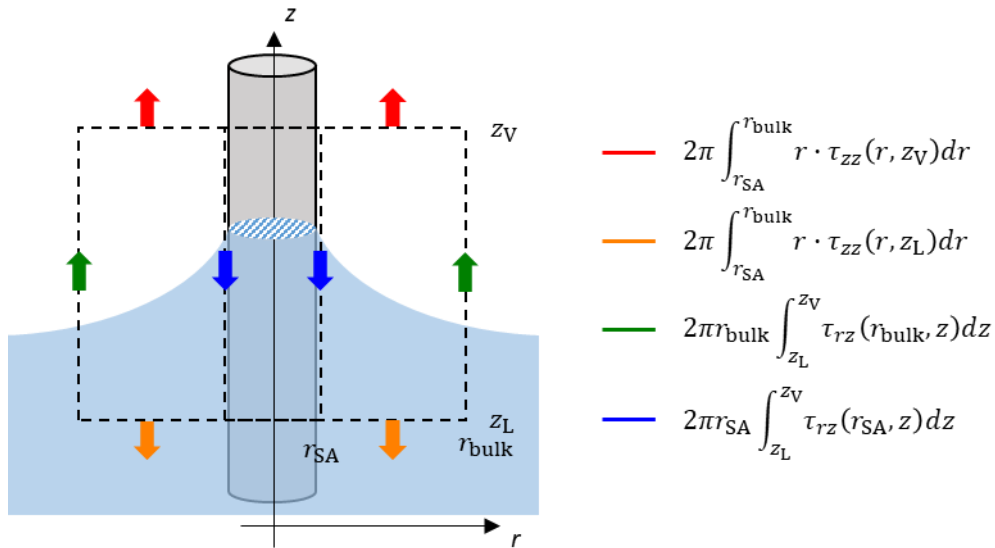
$$\begin{aligned}
 2\pi \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot \tau_{zz}(r, z_V) dr - 2\pi \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot \tau_{zz}(r, z_L) dr \\
 + 2\pi r_{\text{bulk}} \int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{bulk}}, z) dz + 2\pi r_{\text{CNT}} \zeta_{\text{pin}} = 0
 \end{aligned} \tag{4.64}$$

となる．この外力は，CNT に形成されたメニスカスの接触線が CNT 上にピンングされていることに由来すると推察される．ピンングとは，一般には固体表面に局所的に存在する構造異常により，接触線において界面張力以外の力が働くことで接触線がピン止めされる現象である．菊池らは，凹凸構造を有するを固体表面および濡れ性の異なる平坦な固体表面における Ar 液滴の接触線にはピンング力が作用していることを示している[61]．また，fcc(001) 面の Pt 表面ではピンング力が作用しないことも報告している．CNT の表面はグラフェンシートが一様に湾曲してできた曲面からなり，ナノワイヤやラフネスの大きい構造表面に見られるような，ファセットなどのピンングサイトになり得る局所構造異常は存在しない．さらに，ピンング力が作用した軸方向には曲率が無い平坦面である．また，今回 MD 解析に用いた CNT は欠陥の導入など行っていない理想的な構造を有している．それにも関わらず，力のつり合いの結果からはピンング力が働いていると考ええると矛盾なく理解でき，興味深い結果といえる．

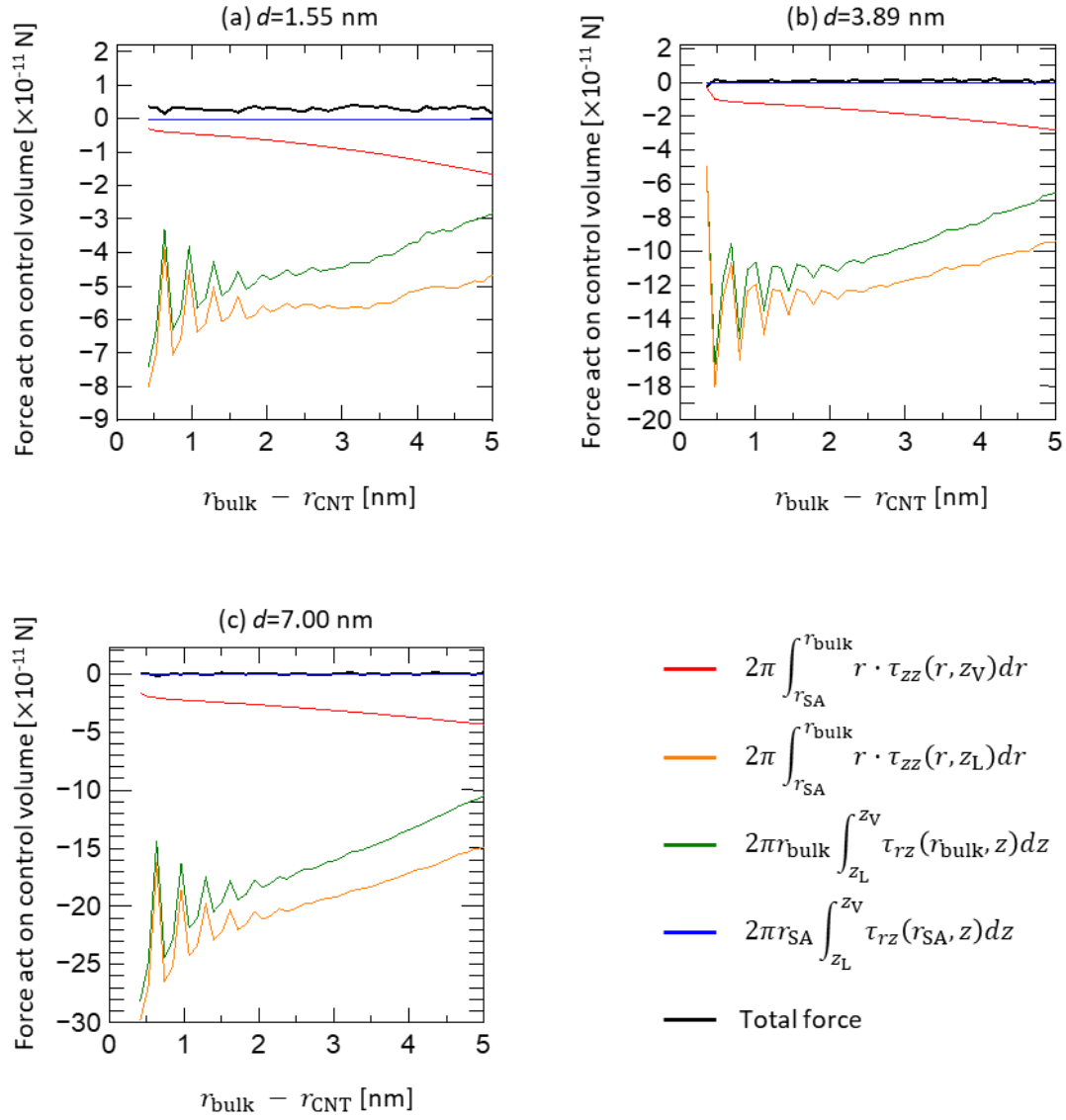
それぞれの直径の CNT に対して得られた  $\zeta_{\text{pin}}$  の値について，CNT 直径依存性を Fig. 4.29 に示す．ピンング力の値が負であることから下向きに働いていることが分かり，CNT 直径の減少とともにその大きさが急激に上昇している．ピンングが生じる要因として，接触線近傍の Ar 分子が CNT を構成する炭素六員環の中心に捕捉されることが考えられる．CNT を構成するグラフェン上において炭素六員環の中心が最も安定であり，分子が捕捉されやすいことが報告されている[62]．Fig. 4.30(a) に直径 1.55 nm の CNT に対して Ar 分子が炭素六員環の中心に捕捉された際の模式図を示す．ここで，CNT と Ar のとの距離（約 0.34 nm）は 4.5 節の計算結果から得られた CNT と Ar の第一吸着層との距離である（付録 A3）．模式図に示すように CNT 表面において隣り合うように捕捉された 2 つの分子の距離は CNT が曲率を有していることにより，平坦なグラフェンの場合に比べて長くなる[63]．直径 1.55 nm の CNT のカイラル指数は (20, 0) であるので断面が正 20 角形であるとする，2 つの Ar 分子が隣り合って CNT に捕捉される場合の原子間距離は約 0.35 nm と幾何学的に求まる．

この値は L-J ポテンシャルが最も安定である Ar-Ar 間の距離  $r_{ij} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma (= 0.382 \text{ nm})$  に近い値であり，比較的安定なポテンシャルを有している．一方で，平坦なグラフェン表面の隣り合った炭素六員環の中心間距離は 0.244 nm である．この距離は Ar-Ar 間の L-J ポテンシャルがゼロを示す Ar-Ar 間の距離  $r_{ij} = \sigma (= 0.34 \text{ nm})$  よりも小さく不安定であり，グラフ

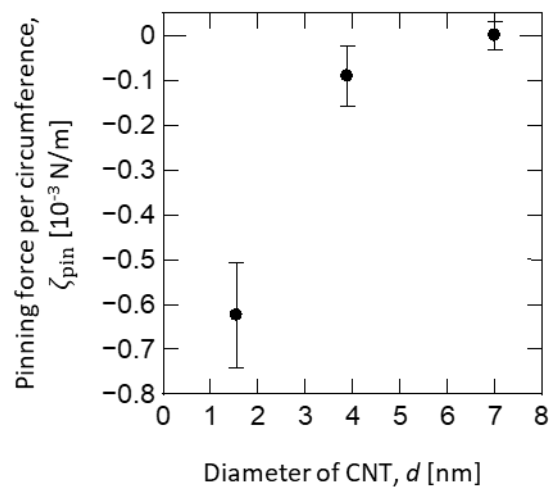
ェン表面において 2 つの Ar 分子は隣り合って炭素六員環の中心に捕捉されないと考えられる．これらのことから，CNT は曲率を有していることから接触線近傍の Ar 分子は炭素六員環の中心に隣り合って捕捉することができる．また，CNT の炭素六員環の中心に捕捉された Ar 分子が隣の六員環の中心に移動する際のエネルギー障壁が CNT の曲率に依存することが報告されている[62]．Ar 分子が隣の六員環の中心に移動する際の方向は 2 つあり，ジグザグ型 CNT の場合には Fig.4.30(b)に示すように CNT 軸( $z$ )方向の ACA と周( $\theta$ )方向の ABA が存在する．このとき，直径 1.55nm のジグザグ型 CNT の場合，Ar 分子が CNT の軸方向(ACA)および周方向(ABA)に移動する際のエネルギー障壁は平坦なグラフェンの場合に比べてそれぞれ約 1.5 倍および約 2 倍高いことが示されている[62]．このことから CNT 表面の接触線近傍にトラップされた Ar 分子は平坦なグラフェンに比べて移動しづらく，これがピンング力に繋がって考えられる．つまり，原子レベルで平坦なグラフェン表面上であっても CNT のように曲率を有することで CNT を構成する炭素六員環が欠陥のような働きをしたといえる．



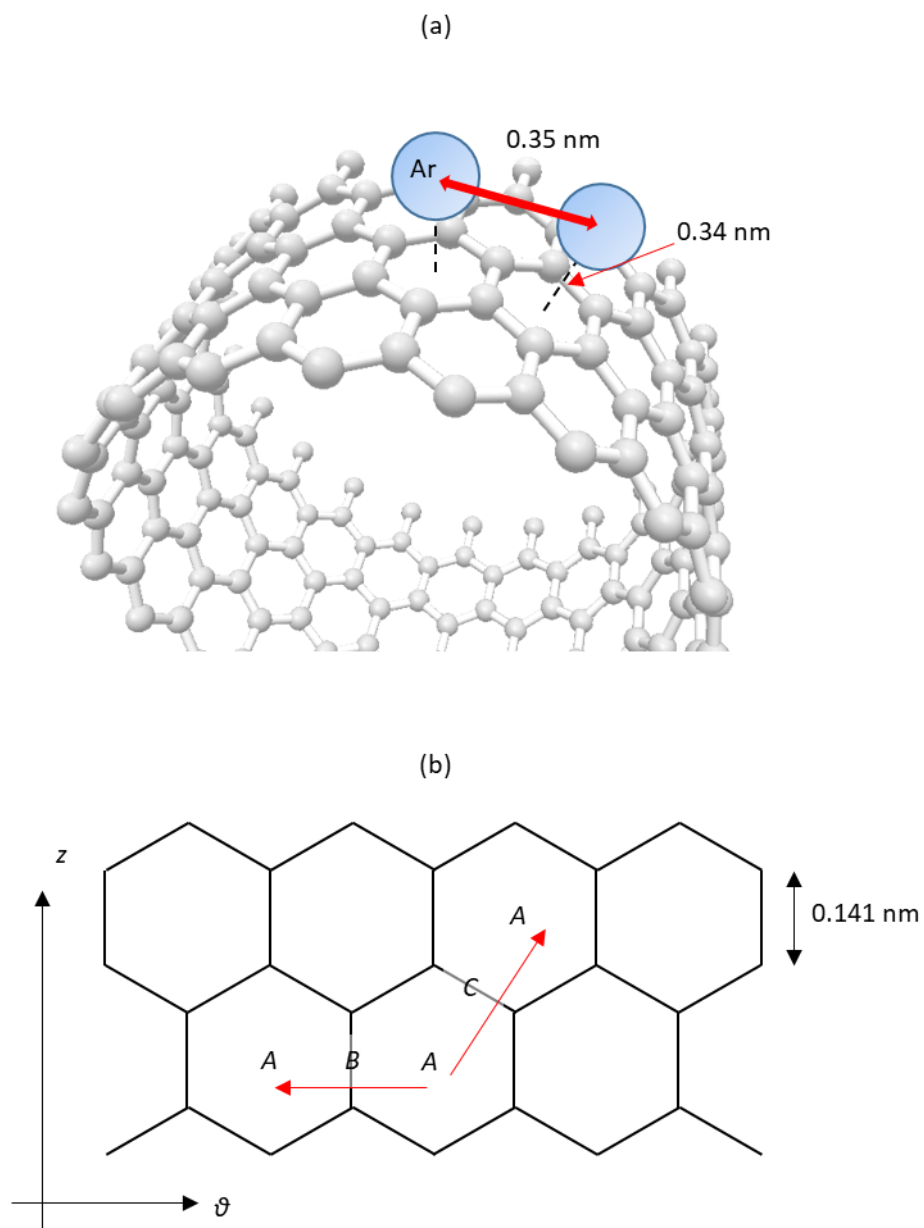
**Figure 4.27.** Control volume and the force acting on each surface. Only inner force is considered.



**Figure 4.28.** Force acting on each surface shown in Fig. 4.27, where  $x$  axis corresponds to the size of control volume  $r_{\text{bulk}}$ . (a)  $d=1.55$  nm. (b)  $d=3.89$  nm. (c)  $d=7.00$  nm.



**Figure 4.29.** Pinning force acting on the CNTs with various diameters.



**Figure 4.30.** (a) Schematic of two Ar molecules trapped next to each other at center of carbon six-membered ring. (b) Schematic of surface of zig-zag CNT. A shows the center of carbon six-membered ring. B and C shows the bridge between two carbon atoms.

### 4.8.3 ピニングを考慮した Young の式の導出

2.5 節では Young の式を熱力学の観点から求めたのに対して本項では Young の式を、ピンング力を考慮した接触線を含む検査体積の力のつり合いから求める。式(4.64)のピンング力を考慮した力のつり合い式において液相のバルク部の応力 $\tau_L^{\text{bulk}}$ と気相のバルク部の応力 $\tau_V^{\text{bulk}}$ を定数として、それぞれ左辺第 1 項と第 2 項の被積分関数中で一項減じて、その寄与を改めて除くと、

$$\begin{aligned} & \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot (\tau_{zz}(r, z_V) - \tau_V^{\text{bulk}}) dr - \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot (\tau_{zz}(r, z_L) - \tau_L^{\text{bulk}}) dr \\ & + r_{\text{bulk}} \int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{bulk}}, z) dz + \int_{r_{\text{SA}}}^{r_{\text{bulk}}} r \cdot (\tau_V^{\text{bulk}} - \tau_L^{\text{bulk}}) dr \\ & + r_{\text{CNT}} \zeta_{\text{pin}} = 0 \end{aligned} \quad (4.65)$$

となる。ここで液相および気相のバルク圧力 $p_{\text{liq}}^{\text{bulk}}, p_{\text{vap}}^{\text{bulk}}$ を用いれば、 $\tau_V^{\text{bulk}} - \tau_L^{\text{bulk}} = p_{\text{liq}}^{\text{bulk}} - p_{\text{vap}}^{\text{bulk}} = \Delta p$ となる。また、円筒面に対する Bakker の式(4.19), (4.20)を用いると

$$R(\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}) + r_{\text{bulk}} \int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{bulk}}, z) dz + \frac{1}{2}(r_{\text{bulk}}^2 - r_{\text{SA}}^2)\Delta p + r_{\text{CNT}} \zeta_{\text{pin}} = 0 \quad (4.66)$$

となる。ここまでの式展開は全て局所的な応力を用いた力のつり合い式から算出しており、ナノメートルスケールにおいても成り立つものである。次に、Fig. 4.27 と同様の検査体積のつり合いを局所的な応力からではなくマクロスケールから考えられる界面張力およびバルク圧力で考える。つまり、検査体積の密度やその他の物理量が均一であるとして考えると、検査体積のつり合いは以下ようになる。

$$2\pi r_{\text{SA}} \gamma_{\text{LV}} \cos \theta - 2\pi r_{\text{bulk}} \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi r_{\text{bulk}} + \Delta p \pi (r_{\text{bulk}}^2 - r_{\text{SA}}^2) = 0 \quad (4.67)$$

ここで、左辺第 1 項は $r = r_{\text{SA}}$ において働く界面張力である。第 2 項は $r = r_L$ において働く界面張力である。そして、第 3 項は上下の検査面に働く圧力である。式(4.67)を式(4.66)に代入し、界面の位置 $R = r_{\text{SA}}$ とすると

$$\begin{aligned} & r_{\text{SA}}(\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{LV}} \cos \theta) + r_{\text{bulk}} \left( \gamma_{\text{LV}} \cos \varphi r_{\text{bulk}} + \int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{bulk}}, z) dz \right) \\ & + r_{\text{CNT}} \zeta_{\text{pin}} = 0 \end{aligned} \quad (4.68)$$

となる。バルク部分において $\int_{z_L}^{z_V} \tau_{rz}(r_{\text{bulk}}, z) dz = -\gamma_{\text{LV}} \cos \varphi r_{\text{bulk}}$ であるので

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta + \frac{r_{CNT}}{r_{SA}} \zeta_{pin} = 0 \quad (4.69)$$

となる. この式は式(1.1)の Young の式にピンングを考慮した補正項を付加したものである. そして, この式から CNT にピンング力が働く場合には Young の式が成立しないことがわかる. つまり計算結果から, 直径 3.89nm 以下においてはピンング力が働くため, この領域においては Young の式が成立しないことが明らかとなった. しかしながら, このピンング力を考慮した Young の式(4.69)であればナノメートルスケールにおいても成立する可能性がある. 次項において 4.5 節において得られた応力分布から円筒面に対する Bakker の式を用いて得られる界面張力を用いてナノメートルスケールにおいて Young の式が成立するかを検証する.

#### 4.8.4 ピンング力を考慮した Young の式の検証

4.8.1 項では接触線を含む検査体積の力学的なつり合いを検証し, 直径 3.89nm 以下においてはピンング力が働いていることがわかった. 4.8.2 項では接触線を含む検査体積の力学的なつり合い式にマクロスケールの概念である界面張力を導入し, 力学的な立場から Young の式を導いた. ここで, ピンング力が働く場合には Young の式が成立しないことも分かった. しかしながら, ピンング力を考慮した Young の式であればナノメートルスケールにおいても成立する可能性がある. そこで本項ではピンング力を考慮した Young の式の適用性を検証する. また, 4.6 節において熱力学的積分により得られた界面張力を用いて Young の式が成立するかも検証する.

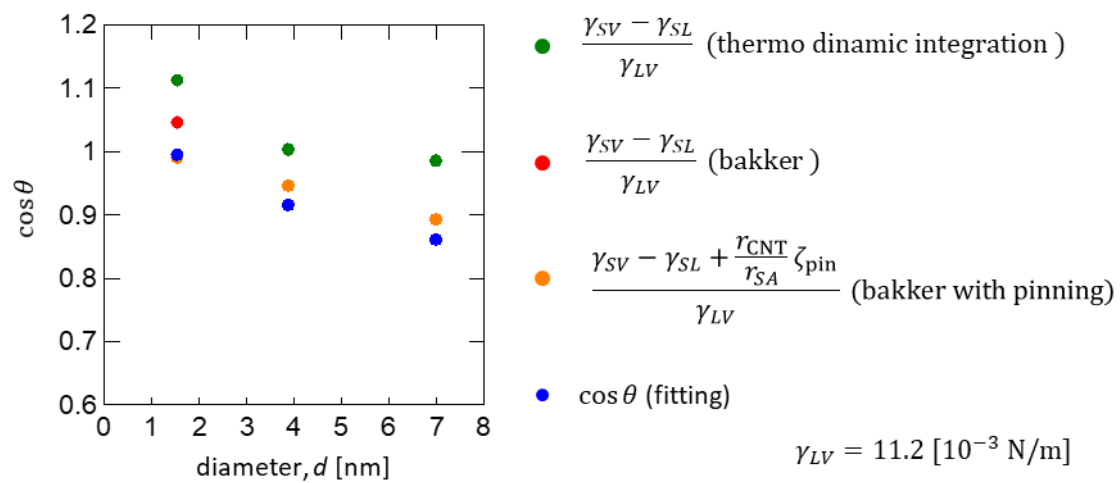
Fig. 4.31 に様々な方法により得られた  $R = r_{CNT}$  における  $\cos \theta$  の直径依存性を示した. 一つ目は 4.5.2 項で気液界面をフィッティングすることにより得られた  $\cos \theta$  である. 2 つ目は円筒面に対する Bakker の式から得られる界面張力を式(1.1) の Young の式に代入して得られる  $\cos \theta$  である. 3 つ目は円筒面に対する Bakker の式から得られる界面張力と CNT に働くピンング力を式(4.69)に代入して得られる  $\cos \theta$  である. そして, 4 つ目は熱力学的積分により得られた界面張力を用いて式(1.1)の Young の式に代入して得られる  $\cos \theta$  である. ここで, 円筒面に対する Bakker の式から得られる界面張力を算出する際に  $R = r_{SA}$  とした. これは式(4.69)のピンングを考慮した Young の式を求める際に必要な操作である.  $R = r_{SA}$  であるということは式(4.19), (4.20)の円筒面に対する Bakker の式における被積分項の積分開始位置と界面の位置  $R$  を等しくするということであり, 界面張力は界面の位置  $R$  を決めると一意的に求まる. Fig. 4.31 を見ると, 円筒面に対する Bakker の式を用いて得られる界面張力と CNT に働くピンング力を式(4.69)に代入して得られる  $\cos \theta$  (オレンジ色のプロット) がフィッティング曲線から得られる  $\cos \theta$  (青色のプロット) によく一致していることがわかる. このこ

とから、ナノメートルスケールにおいてピンングを考慮した Young の式(4.69)は成立するといえる。一方で、ピンングを考慮しない場合（赤色のプロット）は直径の減少に伴い、フィッティング曲線から得られる  $\cos \theta$  と一致しなくなることがわかる。このことから、ナノメートルスケールにおいて Young の式が成立しないことが示唆される。

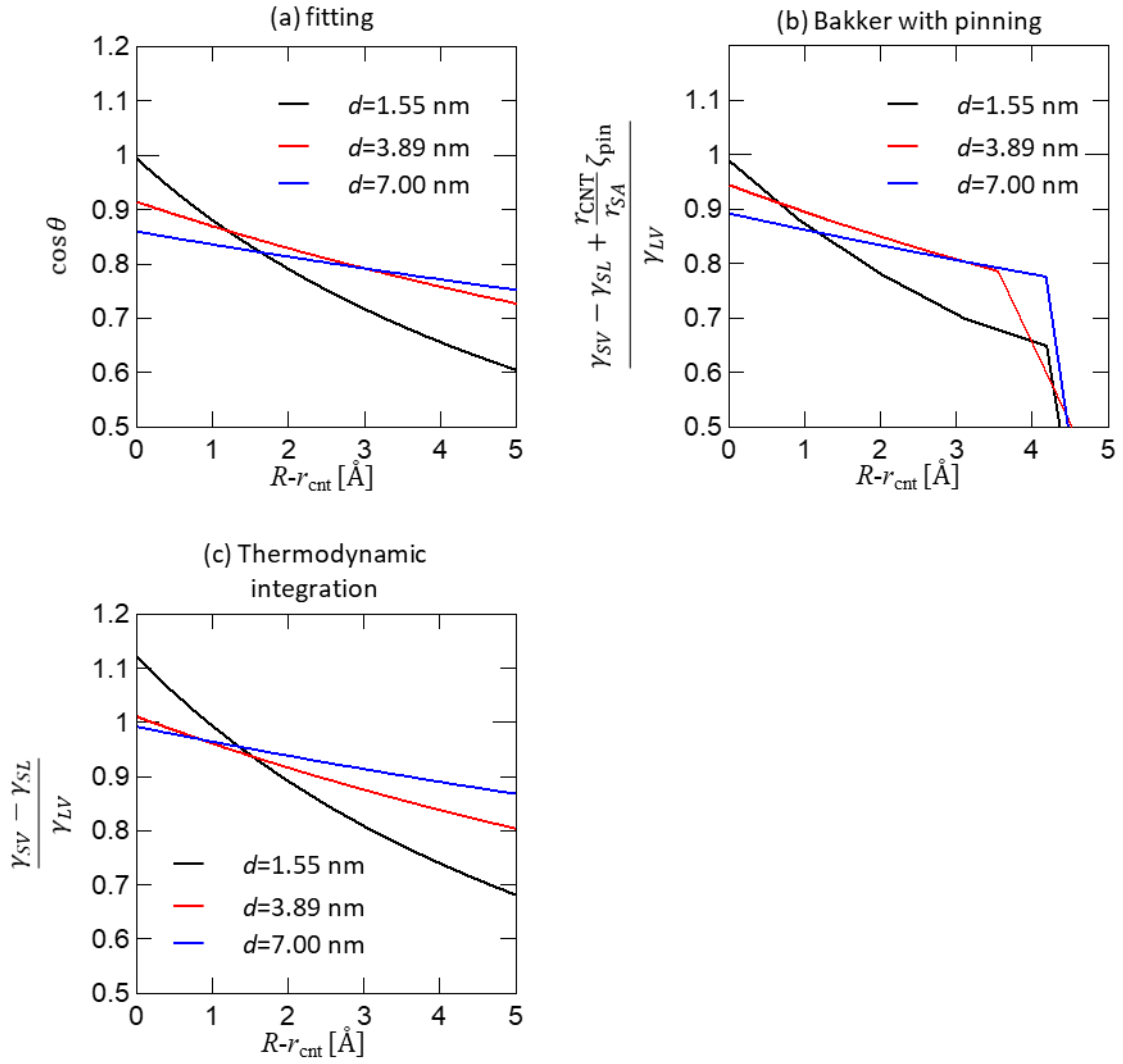
次に熱力学的積分から得られる  $\cos \theta$ （緑色のプロット）とフィッティング曲線から得られるものと比較すると大きく外れていることがわかる。このことから円筒面に対する Bakker の式から得られる界面張力と熱力学的積分から得られる界面張力は異なる意味を持つことが考えられる。まず、Bakker の式から得られる界面張力というのは、4.3 節で示した思考実験のように CNT 上の界面を  $z$  方向に動かしたときの Helmholtz 自由エネルギー変化から得られるものである。つまり、この界面張力は  $z$  方向に働く単位長さ当たりの力と考えられる。一方で、熱力学的積分から得られる界面張力は界面を円周方向に動かしたときの Helmholtz 自由エネルギー変化から得られるものである。つまり、この界面張力は  $z$  方向に働く界面張力とは異なるものであると考えられる。このことは固気界面張力および固液界面張力には方向性があることを示唆している。本研究で考えている Young の式のつり合いの方向は  $z$  軸方向であるので、Bakker の式から得られる界面張力を用いた場合には Young の式が成立し、熱力学的積分から得られる界面張力を用いた場合には成立しなかったと考えられる。

次に界面の位置によってそれぞれの方法で得られた  $\cos \theta$  がどのように変化するかを見ていく。それぞれの方法で得られた  $\cos \theta$  を縦軸にとり、横軸に界面の位置  $R - r_{\text{CNT}}$  でプロットしたものを Fig. 4.32 に示す。ここで、 $R - r_{\text{CNT}} < 0.21 \text{ nm}$  は空乏層を示し、 $R - r_{\text{CNT}} = 0.35 \text{ nm}$  は Ar の第一吸着層の密度がピークを示す位置である（付録 A3）。フィッティングにより得られた  $\cos \theta$  と式(4.69)をもとに得られる  $\cos \theta$  は界面の位置  $R - r_{\text{CNT}} < 0.4 \text{ nm}$  においてよく一致していることがわかる。このことから CNT に形成されるメニスカスの接触角とピンング力を考慮した Young の式は  $R - r_{\text{CNT}} < 0.4 \text{ nm}$  において一対一に対応することがわかる。直径依存性の傾向が界面の位置によってなぜ変化するのか、また曲率を有する固体表面の場合にはこの界面の位置をどこに設けるべきか定かではない。しかしながら、式(4.69)を求める際に  $R = r_{\text{SA}}$  としているので  $R$  の位置は空乏層に取らなくてはならない。よって、界面の位置を空乏層にとった場合にピンングを考慮した Young の式が適用できることといえる。一方で、熱力学的積分法によって得られたものは直径依存性の傾向も、値も異なっていることがわかる。この原因は界面張力の方向の違いによるものであると考えられる。





**Figure 4.31.** Comparison of  $\cos \theta$  calculated by each method with setting  $\gamma_{LV} = 11.2 [10^{-3} \text{ N/m}]$  [60].



**Figure 4.32.** Estimation of  $\cos\theta$  by considering (a) contact angle obtained from the fitting curve, (b) interfacial tensions obtained from Bakker's equation considering the pinning force ( $R = r_{\text{SA}}$ ), and (c) interface tensions obtained from thermodynamic integration ( $\eta = 0.15$ ), respectively, as functions of the position of interface  $R$ .

#### 4.9 カーボンナノチューブの直径に依存した濡れの要因に関する考察

CNT の濡れ性において直径依存性が生じる原因について、以下に考察する。4.5.2 項の Fig. 4.12 で示したように CNT に対する Ar 液体の接触角は直径に依存し、変化することが分かった。しかし、その依存性は界面の位置によって傾向が変わるため、CNT の直径が小さくなるほど濡れやすいのか濡れにくいのかを断定するところまでには至っていない。しかしながら、少なくとも CNT の接触角が直径に依存していることは明らかである。接触角が変化した要因として前節で示した式(4.72)のピンングを考慮した Young の式からも明らかなように①固体からの外力が作用している、②曲率により固気および固液界面張力が変化していることの2つが挙げられる。

①に関して、4.8.1 項の力のつり合いからも直径 3.89 nm 以下において接触線近傍の Ar 液体に外力が働いていることは明らかであり、この外力が接触角に影響することがわかる。この外力は接触線近傍の Ar 液体が CNT に表面にピンングすることで働くと思察された。ピンングが発現する要因としては 4.8.1 項で述べたように CNT 直径の減少に伴い、炭素六員環に捕捉された Ar 分子が隣の炭素六員環に移動する際のエネルギー障壁が大きくなるためと考えられる。このピンング効果は炭素六員環に液体分子が捕捉される必要があるため、液体分子の構造に大きく依存することが予想される。つまり、液体の種類によってはピンング効果が発現しない場合もあると考えられる。また、Fig. 4.29 からわかるとおりピンング力は系の下方向に働き、接触角を大きくする方向に働いていることがわかる。

②に関して、固気および固液界面張力は Fig. 4.19 で示したように CNT 直径に依存することがわかる。界面張力が CNT 直径に依存する要因は界面における自由エネルギーのうち Ar-C 間のポテンシャルエネルギーが直径に依存することが要因の一つとして考えられる。界面における自由エネルギー $F^S$ は界面における内部エネルギー $U^S$ 、エントロピー $S^S$ を用いて

$$F^S = U^S - TS^S \quad (4.70)$$

と表すことができる。右肩の添え字の S は界面における過剰量を示す (2 節参照)。式(4.73)において内部エネルギー $U^S$ のみが CNT 直径に依存すると仮定して自由エネルギーの変化を考察する。本計算系における $U^S$ は運動エネルギー $K^S$ 、Ar-Ar 間のポテンシャルエネルギー $\Phi_{\text{Ar-Ar}}^S$ 、および Ar-C 間のポテンシャルエネルギー $\Phi_{\text{Ar-C}}^S$ で構成される。異なる CNT 直径の $U^S$ を比べたときにすべての系の温度は 85K で一定であり、付録 A3 に示すように固液界面における CNT を覆う Ar の密度分布は直径に依存しないことから $K^S$ および $\Phi_{\text{Ar-Ar}}^S$ は直径にほとんど依存しないと考えられる。すると、CNT 直径  $d$  に依存しうるパラメータは $\Phi_{\text{Ar-C}}^S$ のみとなり、自由エネルギー $F^S$ は下記のようになることが予想される。

$$F^S(d) = \Phi_{\text{Ar-C}}^S(d) + \Phi_{\text{Ar-Ar}}^S + K^S - TS^S \quad (4.71)$$

式(4.71)を界面の面積 $A^{\text{surf}}$ で乗ずると界面張力が得られ

$$\gamma(d) = \frac{F^S(d)}{A^{\text{surf}}} = \frac{\Phi_{\text{Ar-C}}^S(d) + \Phi_{\text{Ar-Ar}}^S + K^S - TS^S}{A^{\text{surf}}} \quad (4.72)$$

となる．ここで，界面における Ar-C 間のポテンシャルエネルギー $\Phi_{\text{Ar-C}}^S$ は実際に求めることはできない．式(2.1)で示したように $\Phi_{\text{Ar-C}}^S$ は系の Ar-C 間の全ポテンシャルエネルギーのうち界面の余剰分である．C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\Phi_C$ ，炭素原子の数密度 $\rho_C[1/\text{m}^3]$ ，CNT 表面の面積 $A_{\text{CNT}}$ を用いると系の Ar-C 間の全ポテンシャルエネルギーは

$$\Phi_C(d)\rho_C A_{\text{CNT}} \quad (4.73)$$

と表される．式(2.1)に従って $\Phi_{\text{Ar-C}}^S$ を Ar-C 間の全ポテンシャルエネルギーで表すと

$$\Phi_{\text{Ar-C}}^S(d) = \Phi_C(d)\rho_C A_{\text{CNT}} - \Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{bulk}} - \Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{solid}} \quad (4.74)$$

となる．ここで $\Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{bulk}}$ ,  $\Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{solid}}$ はそれぞれ Ar のバルク部および固体のバルク部の Ar-C 間の全ポテンシャルエネルギーを表し，直径に依存しない値である．式(4.74)を式(4.72)に代入すると

$$\gamma(d) = \frac{F^S(d)}{A^{\text{surf}}} = \frac{\Phi_C(d)\rho_C A_{\text{CNT}}}{A^{\text{surf}}} + \frac{-\Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{bulk}} - \Phi_{\text{Ar-C}}^{\text{solid}} + \Phi_{\text{Ar-Ar}}^S + K^S - TS^S}{A^{\text{surf}}} \quad (4.75)$$

となる．式(4.75)をみると C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\Phi_C$ の直径依存性がわかったとしても，界面張力は界面の面積 $A^{\text{surf}}$ によるため，CNT 直径の減少に伴い界面張力が増大するか減少するかはわからない．しかしながら，様々な直径の CNT に対する $\Phi_C$ を実際に求めることができれば，少なくとも CNT の直径に伴う界面の自由エネルギー $F^S$ の増減を知ることができる．

実際に固気および固液界面における C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\Phi_C$ の直径依存性を調べた．Fig.4.34(a)に CNT と Ar 液体の接触線近傍の任意の高さ  $z$  の位置における炭素原子一つが周囲の Ar 分子から受けるポテンシャルエネルギーを示す．実際には 4.4 節の計算系の CNT と Ar 分子の位置情報を用いて次式をもとに計算した．

$$\begin{aligned}
 \Phi_C(z) &= \sum_{i=1}^{N_{\text{Ar}}} \phi_{\text{Ar-C}}(r_{\text{Ar}_i\text{C}}(z)) \\
 &= \sum_{i=1}^{N_{\text{Ar}}} 4\eta_{\text{Ar-C}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-C}}}{r_{\text{Ar}_i\text{C}}(z)} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-C}}}{r_{\text{Ar}_i\text{C}}(z)} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{4.76}$$

ここで、 $r_{\text{Ar}_i\text{C}}(z)$ は Fig. 4.34(a)に示すように高さ  $z$  の位置における炭素原子一つから  $i$  番目の Ar 分子までの距離である。計算した結果の直径依存性を Fig. 4.34(b)に示す。ここで、 $z_{\text{CL}}$  は 4.4 節で得られた  $d\xi_{\text{CL}}/dz$  (Fig. 4.7) がピーク値を示した位置であり、接触線のおおよその位置を示す。Fig. 4.34(b)において  $z - z_{\text{CL}} > 0$  でポテンシャルエネルギーが一定の領域は固気界面を表し、 $z - z_{\text{CL}} < 0$  でポテンシャルエネルギーが一定の領域は固液界面を示す。固気界面における  $\Phi_C$  は直径の減少に伴い増大していることがわかる。このことから固気界面の自由エネルギー  $F^S$  は直径の減少に伴い増大することが予想される。Fig. 4.19(a)に示した固気界面張力の直径依存性をみると、界面の位置をどこにとっても固気界面張力は直径の減少に伴い増大していることがわかる。すなわち、これは  $F^S$  の増大を意味しており予想と一致する。固液界面における  $\Phi_C$  は直径の減少に伴い減少していることがわかる。このことから固液界面の自由エネルギー  $F^S$  は直径の減少に伴い減少することが予想される。 $R = r_{\text{CNT}}$  のとき、式(4.78)の右辺第1項は  $A_{\text{CNT}}/A^{\text{surf}} = 1$  となるため、界面張力は  $\Phi_C$  に比例することがわかる。つまり、 $R = r_{\text{CNT}}$  のとき固液界面張力は直径の減少に伴い減少することが予想される。実際に Fig. 4.19(b) に示した固液界面張力の直径依存性をみると、界面の位置が CNT の壁面のとき ( $R = r_{\text{CNT}}$ ) 固液界面張力は直径の減少に伴い減少していることがわかり、予想と一致する。

では、CNT の曲率によって C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $\Phi_C$  がなぜ変化したのであろうか？その要因について考察する。まず、CNT の周りの Ar の密度分布が CNT の直径に依存していることが考えられる。固体表面には液体分子の吸着層が 3, 4 層形成され、その密度はバルク部に比べて比較的高い。この吸着層、特に第一吸着層の密度が直径に依存すると結果的に  $\Phi_C$  が直径に依存することになる。付録 A3 に示すように固気界面に関しては Ar の第一吸着層の密度は直径の減少に伴い減少することが分かった。このことから、固気界面における  $\Phi_C$  は直径の減少に伴い増大したといえる。一方で、固液界面における Ar 液体の密度分布は CNT の直径に依存しないことがわかった (付録 A3)。CNT の周りの Ar の密度分布が直径に依存しないのであれば、CNT を構成する炭素原子一つを中心とした Ar 分子の動径分布が CNT の直径によって大きく異なることが考えられる。Fig. 4.33 はグラフェンおよび CNT を軸方向から見た様子である。グラフェンおよび CNT には Ar の第一吸着層が形成されており、壁面から第一吸着層までの距離  $l_{\text{SA}}$  および第一吸着層の Ar の密度は等しい (付録 A3)。ここで、グラフェンおよび CNT を構成する炭素原子一つに着目し、その

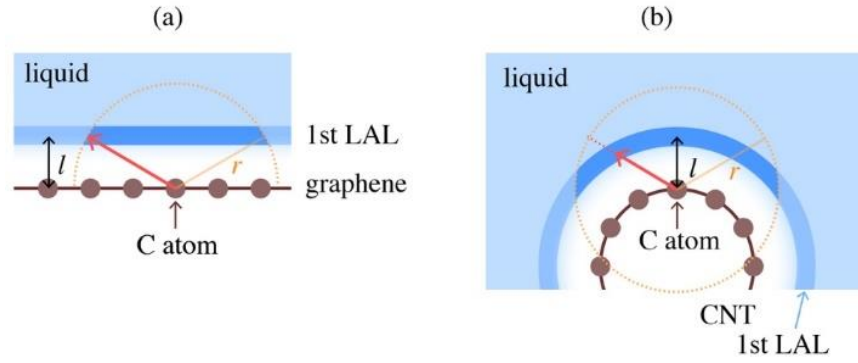
炭素原子を中心とした Ar 分子の動径分布を考える．すると，Fig.4.33(a)のグラフェンと Fig.4.33(b)の CNT を比べると曲率を持った CNT の方が Ar の第一吸着層との距離が近くなっていることがわかる(Fig. 4.33 における赤いベクトルの長さ)．Ar の第一吸着層と炭素原子との距離が短くなるということは Ar-C 間のポテンシャルエネルギーが安定な方向へ向かうことになる．これにより，固液界面における  $\phi_c$  は直径の減少に伴い減少したと考えられる．

ここまでの議論で CNT の濡れ性は①ピンング効果と②界面張力の変化の影響を受けて変化していることが分かった．では，①と②ではどちらの寄与が CNT の濡れ性に対して支配的かについて以下に考察する．Fig. 4.31 の Bakker のプロットに着目すると，直径の減少に伴い  $\cos$  の値が約 0.15 増大しており，CNT の曲率により界面張力が大きく変化していることがわかる．対して，Bakker with pinning のプロットに着目するとピンングを考慮しない場合と比べて  $\cos$  の値が最大で約 0.05 異なることがわかり，②よりも変化が小さい．このことから，CNT の濡れ性に対して①ピンング効果よりも②界面張力の変化の方が大きく寄与していると示唆される．また，①と②が CNT の濡れに対して影響を及ぼし始める直径は，①の場合には直径 3.89 nm 以下においてピンング効果が発現するのに対し，②の場合には直径 7.00 nm 以下においてその影響が表れている．加えて，①のピンングは液体分子が炭素六員環の中心にトラップされる必要があるため液体の種類に依存する．それに対して②は液体の種類によらず CNT が曲率をもつことで炭素原子を中心とした液体の動径分布が直径に依存して固気，固液間の相互作用が変化する．

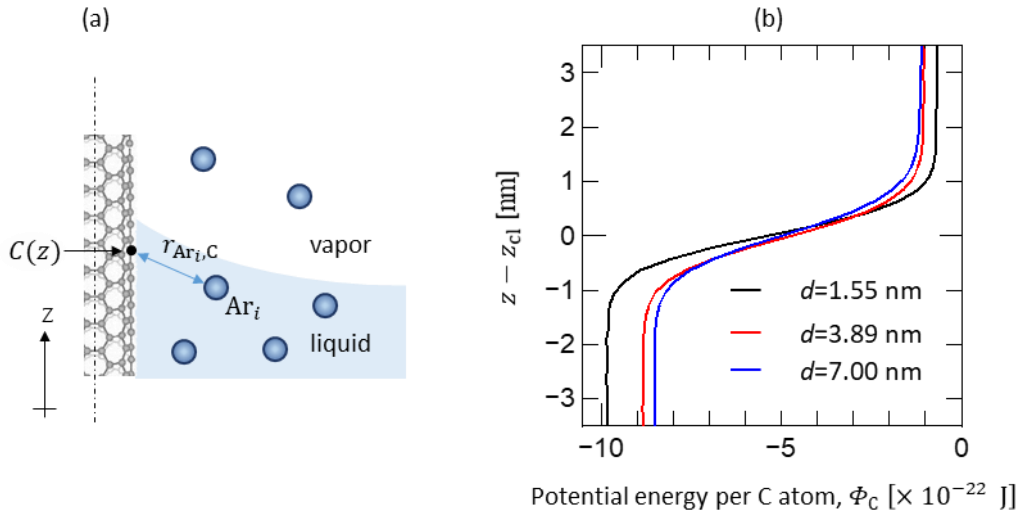
本節で考察した CNT 表面の濡れが直径に依存する要因を先行研究で示された直径 4.5nm 以下の CNT とイオン液体との接触角の直径依存性[26]に適用してみる．先行研究では直径 4.5nm 以下において接触角が直径の減少に伴い減少することを示している．ここで，先行研究において接触角を求める際に界面の位置を CNT の壁面としている．CNT の壁面における接触角が減少するというのは本研究で得られた接触角の直径依存性と同じ傾向である．よって，先行研究の CNT とイオン液体の濡れの場合においても CNT を構成する炭素原子とイオン液体との動径分布が直径によって異なることにより接触角が変化したと考えられる．ピンング効果に関して，先行研究で用いられているイオン液体の構造は Ar 分子に比べるとサイズは大きく，構造が複雑であるため Ar 分子とおなじようにピンング効果が発現する可能性は低いと考えられる．

さらに，4.4 節で得られた濡れによる力が CNT 直径に依存した要因について考察する．Fig. 4.8 に示したように接触線近傍および CNT の底に働く単位周長あたりの力  $\xi_{CL}$  および  $\xi_{bot}$  の両方とも直径に依存していることが分かる． $\xi_{CL}$  に関しては Fig. 4.34(b)の  $z - z_{CL} = 0$  におけるポテンシャルエネルギーの  $z$  方向の傾きが  $\xi_{CL}$  そのものである．ポテンシャルエネルギーの  $z$  方向の傾きは直径の減少に伴い急になっおり， $\xi_{CL}$  の大きさは直径の減少に伴い大きくなっていることが分かる．これは固液界面における C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $\phi_c$  が直径の減少に伴い減少していることに起因する． $\xi_{bot}$  についても C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $\phi_c$  が直径の減少に伴い減少していることに起因して，直径

に依存したと考えられる。



**Figure 4.33.** (a) Schematics of the liquid adsorption layer (LAL) formed at the solid–liquid interface of the (a) CNT flat graphene and (b) CNT. The orange dotted circles are drawn assuming an effective area, with illustrating the interaction between a carbon atom and liquid molecules in the LAL. The distance between the CNT and the LAL,  $l$ , is independent of the diameter of the CNT.[26]



**Figure 4.34.** (a) Schematic model for calculation of the potential for a single carbon atom interacting with surrounding Ar molecules. (b) Potential for the single carbon atom interacting with by the surrounding Ar molecules. Note that  $z_{CL}$  is the position where  $d\xi_{CL}/dz$  showed the peak value.

## 4.10 まとめ

本章では CNT のようなナノメートルスケールの曲率半径を持った固体の円筒表面において Wilhelmy の関係式や Young の式が成立するかについて、分子動力学解析により検証を行った。また、CNT 表面の濡れ性の直径依存性を調べた。実際には、直径 1.55nm~7.00nm の CNT が Ar 液体中に配置されたモデルに関して、CNT に働く軸方向の力および CNT に形成された Ar 液体の接触角を計算した。また、CNT に対する固気および固液界面張力を新たに導出した曲率を有する界面に対する Bakker の式を用いて算出した。加えて、固気および固液界面張力を熱力学的積分法により CNT から Ar 液体を引きはがす際の付着仕事を計算することで求めた。

本研究で行った分子動力学計算によって得られた最も興味深い結果は直径 3.89nm 以下において接触線近傍の Ar 液体に対して CNT から外力が作用していることであり、この外力はピンングによるものであると推察された。CNT は原子レベルで凹凸の無いグラフェンで構成されているにもかかわらずピンング力が作用していることは大変興味深い。ピンングが発現する要因としては CNT の直径の減少に伴い、炭素六員環に捕捉された Ar 分子が隣の炭素六員環に移動する際のエネルギー障壁が大きくなることが推察された。また、このピンングは液体分子の構造に依存するため液体種によってはピンングが発現しない場合も考えられる。そして、このピンング力が作用することによって直径 3.89nm 以下において Young の式が適用できないことが明らかとなった。一方でピンング力を考慮した Young の式であれば直径 3.89nm 以下においても適用できることがわかった。

CNT 表面の濡れの直径依存性に関して、その依存性の傾向は界面の位置  $R$  によって変わることが分かった。そのため、CNT の直径が小さくなるほど濡れやすいのか濡れにくいのかを断定することはできない。しかし、界面の位置を CNT 壁面に定義した場合は直径の減少に伴い接触角が減少することが分かった。この結果は直径 4.5nm 以下の CNT について AFM による力計測から得られた知見と一致する。界面の位置の定義は定まっておらず議論の余地があるが、界面の位置を空乏層にとればピンング力を考慮した Young の式は成立する。CNT の接触角が直径に依存する要因としては①固体からの外力が作用している、②曲率により固気および固液界面張力が変化していることの2つが挙げられた。①に関しては上述の通り、ピンングによると推察された。②に関して CNT の曲率により炭素原子を中心とした Ar の動径分布が変化し、それにより C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $\Phi_C$  が変化することが分かった。そして、界面の自由エネルギー  $F^S$  が  $\Phi_C$  に比例することが予想され、CNT の直径により  $\Phi_C$  が変化することで  $F^S$  が変化することが予想された。ここで界面張力は界面の自由エネルギー  $F^S$  を界面の面積で乗ずることで得られるが、CNT は大きな曲率を有しているため、界面の面積が界面の位置に大きく依存してしまう。よって界面張力の直径依存性は界面の位置に大きく左右され、界面の位置をどこにとるべきかについては議論の余地がある。

濡れによる力の計測結果から  $\xi_{CL}$  および  $\xi_{bot}$  は直径に依存することが分かった。これは炭



素原子を中心とした Ar の動径分布が直径に依存することで C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー  $\Phi_C$  が変化することに起因すると考えられた。Wilhelmy の関係式に関して、 $\xi_{CL}$  および  $\xi_{bot}$  の和  $\xi_{CL} + \xi_{bot}$  では Wilhelmy の関係式は成立せず、CNT の上部に働く単位周長あたりの力  $\xi_{top}$  を考慮に入れる必要があった。 $\xi_{top}$  を考慮に入れた合力  $\xi_{tot} (= \xi_{top} + \xi_{CL} + \xi_{bot})$  と接触角を比較した結果ナノメートルスケールにおいて Wilhelmy の関係式が成立することが分かった。このことから、CNT のようなナノメートルスケールの曲率半径を持つ物質の接触角を Wilhelmy 法により評価できることが分かる。Wilhelmy の関係式を用いる場合には界面の位置を CNT の壁面にとっているため計測される力は CNT 壁面に形成される接触角に対応していると考えられる。ここで、この計測される力には先に説明したピンング力も含まれている。

円筒表面に対する Bakker の式から得られた界面張力と熱力学的積分により付着仕事から得られた界面張力を比較すると大きく異なることが分かった。今回、Bakker の式から得られた界面張力は界面の面積を CNT の軸方向に増やすときの界面張力である。それに対して、熱力学的積分により得られた界面張力は界面の面積を CNT の円周方向に増やすときの界面張力であった。両者の計算は界面の面積を増やす方向が異なることが大きな違いであり、このことからナノメートルスケールの曲率半径を持つ固体壁面の界面張力は方向によって異なることが示唆される。また、本研究で取り扱ったモデルの接触線のつり合いは CNT の軸方向であるため、Bakker の式から得られた界面張力は Young の式とよく一致し、熱力学的積分により得られた界面張力は Young の式と一致しなかったといえる。

## 第 5 章 カーボンナノチューブ内壁の濡れの電子顕微鏡観察

### 5.1 はじめに

本章では透過電子顕微鏡 (TEM) 内で白金 (Pt) ナノ粒子を融解させて個々の CNT の有する円筒状の内部空間に閉じ込めた系を形成し、CNT 内部における液体 Pt の濡れの電子顕微鏡観察を行った実験について述べる。本研究で液体に Pt を選択した理由としては、まず、これまでの先行研究において CNT 内部に存在する熔融金属が比較的安定に観察されていることである[20]。身近な液体として一般に挙げられる水の場合、TEM 観察を行うためには、高真空下の TEM 内において蒸発しないように観察しなくてはならない。熔融金属であれば常温において TEM 内で蒸発することはないので Pt 液滴が CNT 内部に浸入する過程を観察することができる。特に、Bekarevich らは狙った 1 本の CNT の内部に金(Au)および Pt を充填することに成功しており[43]、その際に Au に比べて Pt の方が扱いやすいことが経験則的にわかっている。これに関連して、本研究室でこれまで扱ってきた金属の中でも、Pt は後述の方法で CNT 表面を移動させやすいという経験則的な知見もある。

狙った 1 本の CNT の内部に確実に液体を内包させる方法として、本研究では 2 種類の方法を検討した。一つは、Bekarevich らによって確立された行程[43]に従って、電子顕微鏡内で CNT を加工して開端した状態を形成し、この開端した先端部から Pt ナノ粒子を融解させて充填する方法である。これとは別の方法として、あらかじめ CNT 側壁に空孔を形成しておき、その近傍に存在する Pt 粒子を融解させて充填することも試みた。いずれの方法においても、CNT を通電加熱させることで Pt ナノ粒子を融解させる。また、電極間に担持した CNT に通電加熱を行うことにより、この CNT 上には温度勾配が形成される。このとき熱泳動を利用して Pt 液滴の移動方向を制御する。さらに、後者の実験において、詳細は後述するが、CNT に担持した Pt ナノ粒子の通電加熱中に、Pt ナノ粒子が CNT 成長触媒として働く性質によって、Pt 表面にグラフェン層が析出した。このとき新たに形成したグラフェン層により Pt が CNT に内包された状態を形成するという、第三の方法を見いだした。

本章では、Pt ナノ粒子が CNT 内部に浸入される様子をその場観察するとともに、CNT 内部に形成される液体 Pt の接触角を計測した結果を示す。また、熱力学的観点から CNT 内部に粒子を充填する際の CNT 内部の界面張力と CNT 内径の関係を示す。そして、内径 1.7 nm ～7.5nm の CNT 内部に充填した液体 Pt の接触角の内径依存性について議論する。

### 5.2 実験装置および試料作製方法

#### 5.2.1 TEM マニピュレーションシステム

本研究で、CNT の内部に液体を浸入させるために行った方法では、いずれも、CNT 1 本レベルの微小な物質に対して TEM 装置内部でナノメートルオーダー精度での三次元位置

制御および電圧印加が可能なマニピュレータを用いる。本節では、まず、本研究で用いた TEM 装置およびマニピュレーションシステムについて説明する。

### 透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscope; TEM)

本研究では、CNT 内部への液体の充填過程および濡れ挙動に関する一連の観察に、TEM を用いた。

TEM では、観察対象の試料に平面波の性質を有する電子線を照射する。試料を透過する際に試料の原子と相互作用して弾性散乱された電子波は、原子との相互作用に由来する位相のずれを有している。この散乱された電子波と散乱されずに試料を通過した透過電子波との干渉波を、対物レンズを用いて結像し、中間レンズ、投影レンズを通して拡大することによって、電子顕微鏡観察像が得られる。

本研究で行った一連の実験では、電界放出型透過電子顕微鏡 (JEOL-JEM-2500SE) を用いた。この装置は、ナノカーボン試料の電子線照射損傷を低減するために加速電圧が 90kV に設定されている。加速電圧 90kV における空間分解能は 0.14nm であり、鏡筒内の到達真空度は  $2.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-6}$  Pa である。記録は広視野 TV カメラ (約 0.03s/frame) および Gatan 製の CCD カメラ (0.3s/frame) を用いた。

### TEM マニピュレータ

電子顕微鏡内で CNT を操作し、電極間に架橋させ、通電加熱を行うために用いたマニピュレータの概略図を Fig. 5.1 に示す。マニピュレータは試料ホルダに取り付けられており、固定、可動の 2 つの試料ステージを有する。一方のステージに観察対象となる試料を担持したカートリッジを取り付け、対向するもう一方のステージには、走査プローブ顕微鏡用のカンチレバー探針を取り付けられる。今回の実験で用いたマニピュレータでは、カンチレバー探針側のステージが固定されている。可動ステージは、機械式による  $\mu\text{m}$  オーダーの 3 次元方向および回転方向への粗動操作およびピエゾ素子駆動による nm オーダーの 3 次元方向への微動操作が可能である。また、固定ステージ、可動ステージはそれぞれ電極として機能する。双方のステージ間に CNT を架橋させることにより、CNT に電圧を印加できる。

本研究では、走査プローブ顕微鏡用カンチレバーとして、CSG01/Pt (NT-MDT, ばね定数: 0.03 N/m) を用いた。可動ステージには、後述の CNT カートリッジを固定した。そして、カンチレバー探針と CNT カートリッジ間に架橋された CNT に電源装置 (Keithley ソースメータ 2410) を用いて電極間に電圧を印加し、通電加熱することで CNT の加工および液体融解した Pt の充填および CNT に充填された液体 Pt の接触角計測を行った。

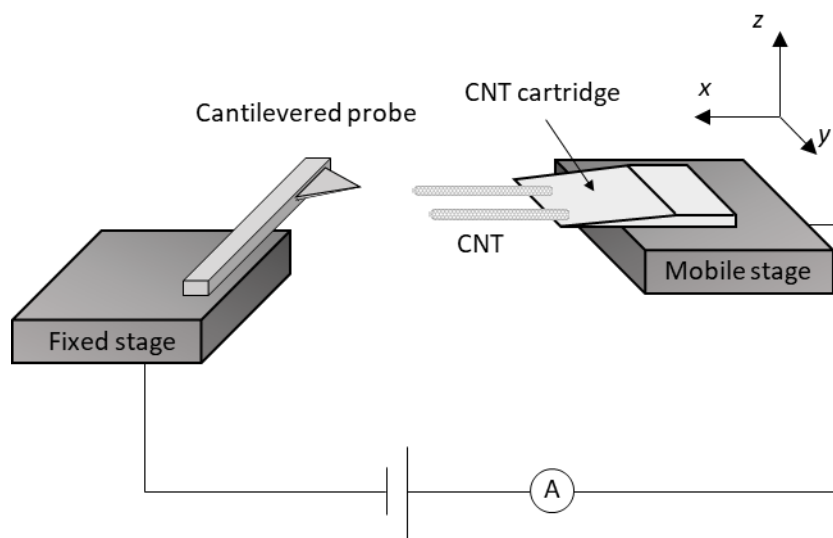


Figure 5.1. Schematic of TEM manipulator.

### 5.2.2 試料作製

#### CNT 試料

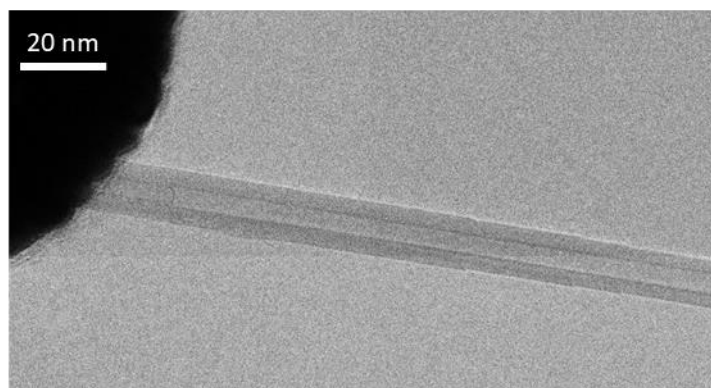
本研究で行う TEM 観察に用いた CNT 試料は、それぞれの目的に応じて層数分布と直径の異なる 3 種類の市販の CNT から選択した。これらの CNT について基本的な情報を Table 5.1 にまとめ、それぞれの典型的な TEM 像を Fig. 5.2 に示した。Sigma Aldrich 製の MWCNT は比較的層数が多く、直径が大きいため、後述する CNT の内層引き抜きによる先端の開いた CNT の作製に適している。また、この CNT は孤立したものが多く存在しているため TEM 内において 1 本の CNT を選択しやすい。作製した先端の開いた MWCNT は 5.4 節に述べる方法で CNT 先端から Pt を充填する際に用いた。Nanostructured & Amorphous Materials 製の SWCNT は Fig. 5.2(b) に示したように、実際には層数 2~5 層の DWCNT や MWCNT が多く含まれていた。名城ナノカーボン製の SWCNT は Fig. 5.2(c) に示したように、直径が 1~3nm でバンドル状のものを多く含んでいる。Nanostructured & Amorphous Materials 製の CNT は Sigma Aldrich 製の MWCNT に比べて直径が小さく、SWCNT に比べて熱振動振幅の小さい DWCNT や MWCNT を多く含んでいるため、5.4 節に述べる方法で CNT 先端から Pt を充填する際の Pt 粒子の担持体として用いた。また、層数の少ない Nanostructured & Amorphous Materials 製および名城ナノカーボン製の CNT は、後述する  $O_2$  プラズマ処理により CNT 側壁に空孔を形成できると予想した。実際には層数が 2~5 層の Nanostructured & Amorphous Materials 製の CNT は  $O_2$  プラズマ処理により CNT 側面に空孔が形成され、そこから Pt を充填することができた。名城ナノカーボン製の CNT は層数が 1 層しかなく、また、バンドル

状であったため  $O_2$  プラズマ処理により構造が壊れてしまった. 5.6 節に述べるように, この構造が壊れた CNT 上に Pt 粒子を担持させた状態で CNT を通電加熱することで Pt 粒子の表面に新たにグラフェン層を形成し, CNT 内部に Pt を内包することができた.

Table 5.1 CNTs and their details.

Manufacturer	Product number	Diameter [nm] (measured values)	Manufacturing method	Remarks
Sigma-Aldrich	412988 (MWCNT)	8~20 (8~20)	Arc discharge method	MWCNT(number of layers: 5 to 20) Most are isolated.
Nanostructured & Amorphous Materials	1284YJ (90%SWNTs (95%CNTs))	1~2 (2~6)	Catalytic chemical vapor deposition	DWCNT was dominantly existed in the actual sample. Most are isolated.
Meijo nano carbon	EC1.5 (eDIPS)	1~3 (1~3)	enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method (eDIPS)	Composed of SWCNTs. Most of them are bundled.

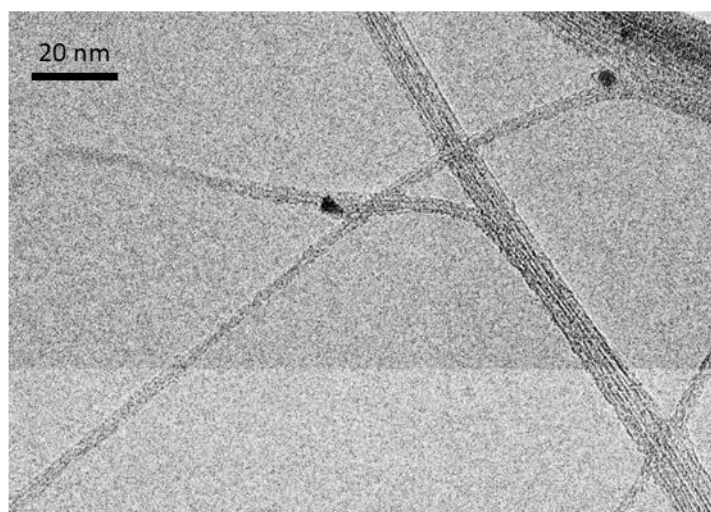
(a) Sigma-Aldrich, 412988 MWCNT



(b) Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., 1284YJ  
90%SWNTs



(c) Meijo nano carbon, eDIPS EC1.5



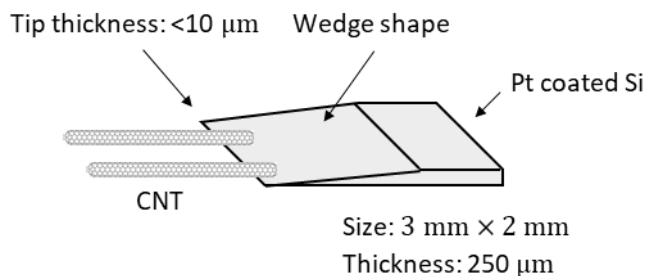
**Figure 5.2.** TEM images of CNTs. (a) Sigma-Aldrich, 412988 MWCNT. (b) Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., 1284YJ 90%SWNTs. Most CNTs were DWCNT. (c) MEIJO nano carbon, eDIPS EC1.5.

### CNT カートリッジの作製

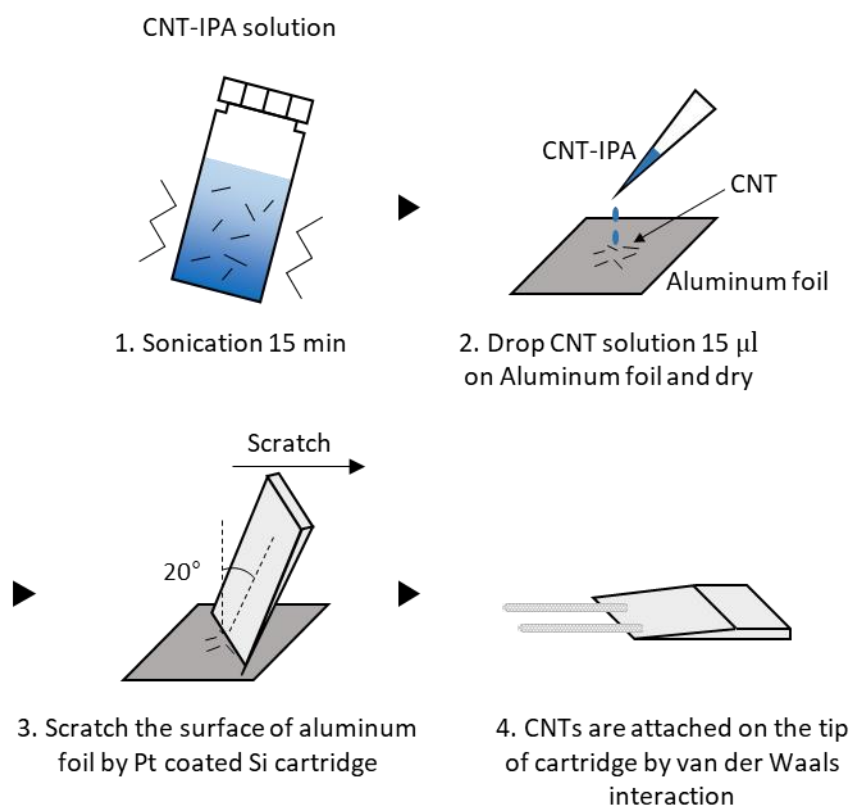
孤立した CNT を TEM 内で観察しながらマニピュレータ操作するためには、CNT を基板の端から露出した状態で担持する必要がある。そのため、以下に述べるような方法で CNT を Si 基板の先端に担持させたカートリッジを作製した。CNT カートリッジの概略図を Fig. 5.3 に示す。まず、CNT を支持する基板材料として、厚さ  $250\text{ }\mu\text{m}$  の Si ウェハを  $3\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  の大きさに劈開した後、Si 基板を研磨面に対して  $5^\circ$  傾けた状態で研磨することにより、その一端をくさび形に加工した。研磨は #180～#1200 の研磨紙を用いて先端の厚さが約  $15\text{ }\mu\text{m}$  になるまで研磨した後、 $0.3\text{ }\mu\text{m}\sim 0.01\text{ }\mu\text{m}$  のアルミナスラリーを用いて表面を鏡面仕上げした。これにより、くさびの先端を  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下の厚さにする。この基板の大きさは本研究に用いるマニピュレータの試料ステージに装着可能な大きさである。また、TEM 観察の際には偽像により観察対象試料が隠れるのを防ぐために基板材料はできるだけ薄くする必要があるため、このような研磨加工を行った。

作製した基板は、TEM 内で通電加熱を行う際に電極として機能させるために導電性を持たせる必要がある。そのため、スパッタリング蒸着により研磨した Si 基板に Pt 層を蒸着した。用いた装置は RFS-200-1(ULVAC 製)であり、膜厚は  $10\text{ nm}$  とした。

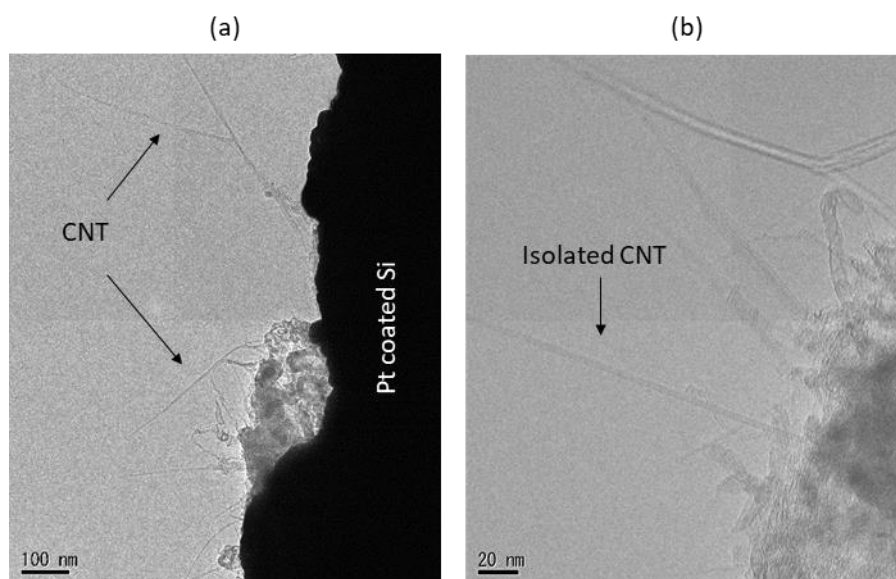
この Pt コートされた Si 基板の先端に、実験に用いる CNT 試料を担持した。Fig. 5.4 にその手順の概要を示す。まず、CNT をイソプロピルアルコール (IPA) 中で 15 分間超音波分散させる。得られた分散溶液を清浄なアルミホイル上に  $15\text{ }\mu\text{l}$  滴下し、乾燥させる。このとき、アルミホイルはラフネスの大きい裏面を用いる。乾燥後、アルミホイル上の CNT に対して、研磨した Si 基板のくさび状のエッジをこすりつける。このときアルミホイル表面に対して、Si 基板を鉛直から  $20^\circ$  傾けた状態でエッジをアルミホイルに接触させ、 $1, 2\text{ g}$  程度の荷重を負荷した状態でスライドさせる。このような操作により、Pt コートした Si 基板のエッジから、CNT が突出するように担持できる。作製した CNT カートリッジの TEM 像を Fig. 5.5 に示す。Si 基板の先端から孤立 CNT が突出していることが確認できる。



**Figure 5.3.** Schematic of CNT cartridge.



**Figure 5.4.** Schematic of the procedure of attaching CNT on the tip of Si cartridge.



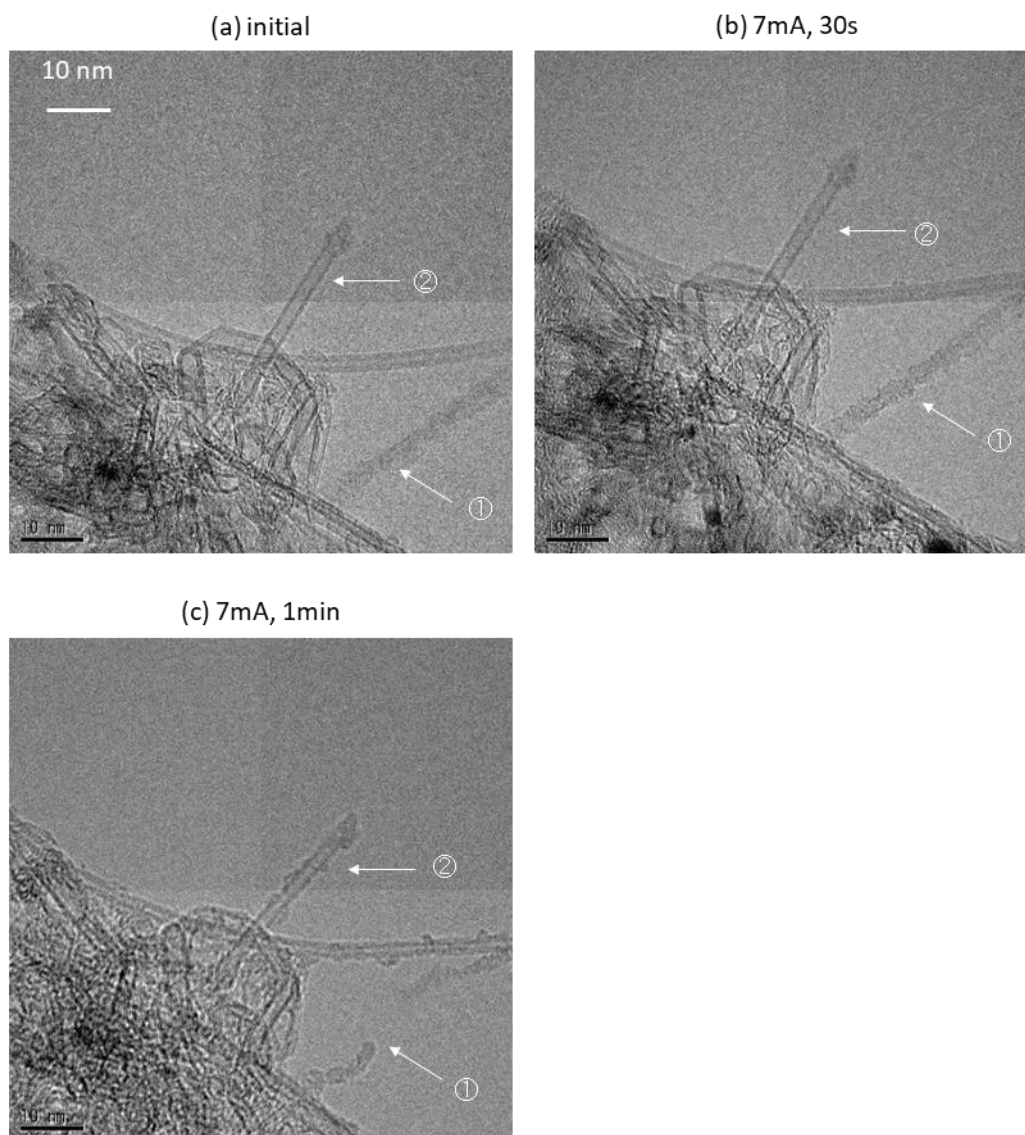
**Figure 5.5.** TEM images of CNT cartridge. (a) CNTs are attached on the Pt coated Si substrate by van der Waals interaction. (b) Isolated CNT attached on the Pt coated Si substrate.



### O<sub>2</sub> プラズマ処理による CNT への空孔形成

5.5 節に後述する実験において CNT 側壁から Pt を充填させるために、カートリッジに担持した CNT への O<sub>2</sub> プラズマ処理により、あらかじめ CNT 表面に空孔を形成した。O<sub>2</sub> プラズマ処理は PIB-10 Ion bombarder(真空デバイス製)を用いて行った。交流放電により O<sub>2</sub> プラズマを発生させ、CNT に高エネルギー状態の酸素(酸素ラジカル)を照射して CNT を構成する炭素原子に酸素ラジカルを結合させることで、CNT の炭素結合を切って損傷を与える。

Fig. 5.6(a)~(c)に、Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.製の 1284YJ の CNT について、未処理、7 mA で 30 s および 7 mA で 1min O<sub>2</sub> プラズマ処理後の同一視野の TEM 像を示す。この CNT に対して 30 s 処理を行った場合、像中の①矢印で示した CNT の外層が破壊されていることがわかる。この CNT は、1 min 処理後には破壊され、2 本に切断された。また、切断された CNT の構造は直線的な構造をほとんど失っていることがわかり、CNT の構造をなしていない可能性がある。一方、それぞれの像中に②の矢印で示した CNT は、30 s 処理後においては、少なくとも像上では、直線的な層構造に変化が無いように見える。しかし、1min 処理後においては CNT 表面に付着物がついており、これは CNT の外層が O<sub>2</sub> プラズマにより破壊され、形成したものであると考えられる。このことから、30s の処理時間であっても、TEM 像上で確認できない程度の空孔が形成されている可能性がある。O<sub>2</sub> プラズマ処理時間 1 min の試料は、試料中のほとんどの CNT の損傷が大きく、まっすぐな円筒形状を留めているものが少ない。よって本研究では Pt 液滴を CNT 側面の空孔から充填させる際には、O<sub>2</sub> プラズマ処理を 30s 施した CNT を用いることとした。



**Figure 5.6.** Exposure time dependence of  $O_2$  plasma on CNTs (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., 90%SWNTs). (a) Initial. (b) 30 s exposure with 7mA. (c) 1 min. exposure with 7mA.

#### カートリッジ上の CNT への Pt 蒸着

本研究では液体として融解した状態の Pt を、後述のいくつかの方法で CNT へ内包させるが、いずれの場合も、Pt はナノ粒子の状態で CNT 上に担持しておく。この担持体としての CNT を通電加熱することによって Pt 粒子を融解させる。本研究では、スパッタリング蒸着により CNT 上に Pt ナノ粒子を形成した。蒸着条件は、Ar ガス中において RF 電源出力 50

W, 圧力 0.8 Pa の条件で Ar のプラズマを発生させ, 蒸着時間 15 s でターゲットである Pt を蒸着させた. これらの条件下で, CNT 上に粒径 2~4 nm の Pt 粒子を担持できたことが確認できた. なお, 5.5 節および 5.6 節に述べる実験では, あらかじめ 5.2 節に説明する方法で O<sub>2</sub> プラズマ処理を施した CNT カートリッジに対して, Pt 蒸着を行った.

### 5.3 TEM マニピュレーションによる CNT への Pt ナノ粒子充填方法

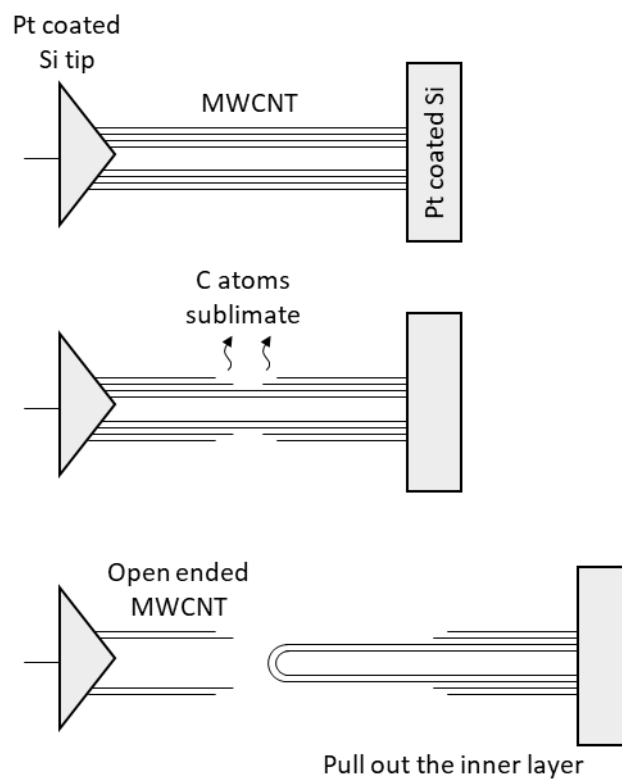
本節では, CNT の内部に液体を充填させるために, TEM 内で試みた方法について, それぞれの具体的な実験方法を説明する.

#### 5.3.1 開端させた CNT 先端からの充填

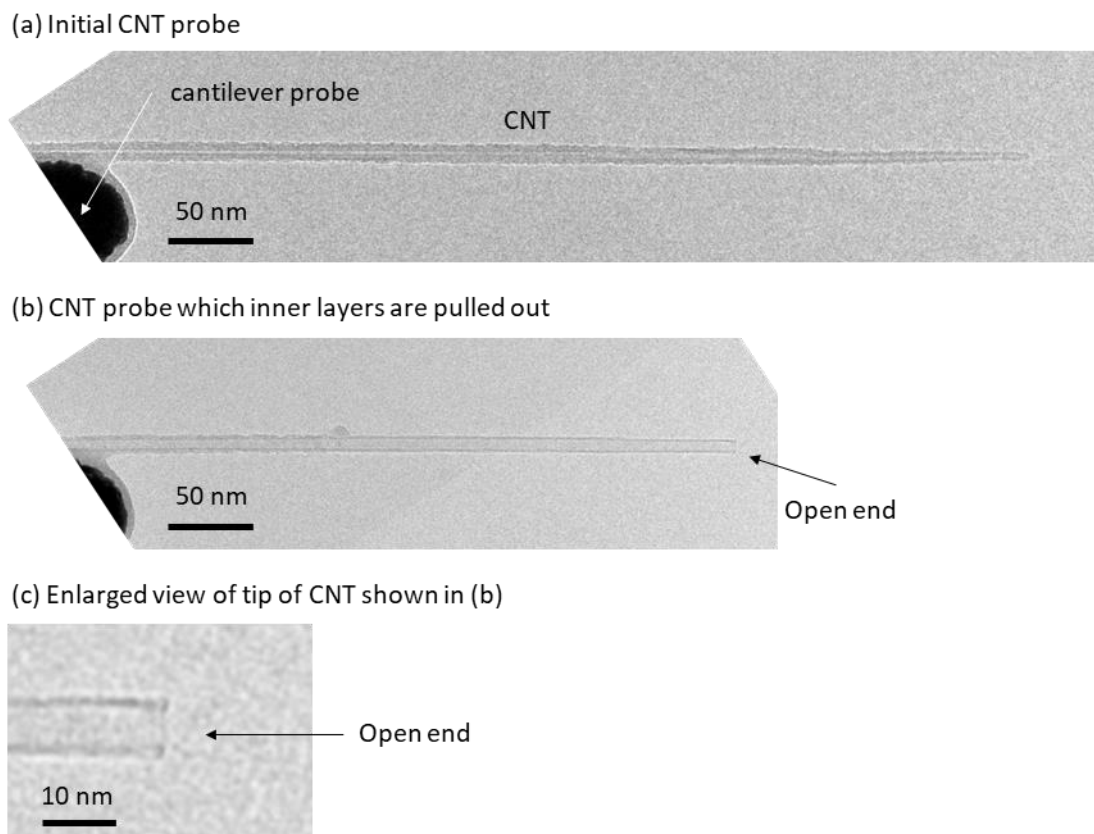
CNT 先端から液体を充填する方法として, これまでに Bekarevich らが行った開端した CNT 内部に溶融金属を熱泳動により充填させる方法を検討した[44]. まず, 開端した CNT プローブの作製方法について説明する. その後, CNT 先端から液体を充填する方法について以下に述べる.

#### 外層昇華および内層引き抜きによる開端 CNT プローブの作製

まず, マニピュレータのステージに固定したカンチレバー探針の先端に CNT を取り付け, た CNT プローブを作製した. その後, 通電加熱によって CNT 先端が開端した状態を形成する. プローブ作製には MWCNT (Sigma Aldrich) を用いた. Fig. 5.7 に開端 CNT プローブの作製行程の概要を示す. まず, カートリッジ上の CNT 1 本を選択し, 電子顕微鏡内マニピュレータにより固定ステージ側の探針先端との間に架橋する. この状態で, 両ステージ間に電圧を印加し, CNT を通電加熱する. このとき, CNT が十分長く, 接点の電気抵抗が比較的低い場合には, CNT 上の温度分布は一次元熱伝導方程式により表されるように放物線状になり, 中央部分が最も高温になる. 印加電圧を上げて温度を上昇させていくと, あるところで CNT の中央部分から炭素の昇華が始まる. このとき, 外層から順に炭素原子が昇華し, 数層が切断されたことを確認してから, マニピュレータを操作して CNT を引っ張る. すると, まだ切断されていない内層部分の CNT が引き抜かれ, 残る CNT は先端が開いた形状となる. Fig. 5.8 に作製した開端 CNT の一例の TEM 像を示す. Fig. 5.8(a) と (b) を比較すると内層が引き抜かれたことにより, CNT の軸中心のコントラストが薄くなっていることが分かる. Fig. 5.8(c) に開端 CNT の先端を拡大した TEM 像を示す. これを見ると, 外層は数層で先端が開いていることが分かる. 本研究でこの方法により得られる開端 CNT の内径は, 最小で 3~4 nm であった.



**Figure 5.7.** Procedure of making open-ended CNT by pulling out the inner layer.

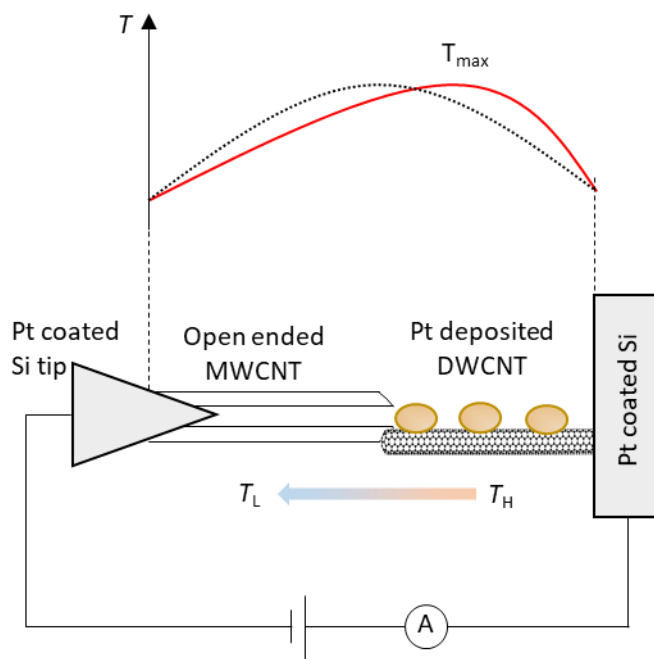


**Figure 5.8.** An example of open-ended CNT made by pulling out the inner layers of CNT. (a) Initial CNT probe. (b) Open-ended CNT probe with inner layers pulled out. (c) Enlarged view of tip part of CNT shown in (b).

#### 通電加熱による Pt 充填

Fig. 5.9 に、CNT 先端から Pt 液滴を充填する実験系の概要図を示す。TEM マニピュレータの固定ステージに、開端した MWCNT を取り付けたカンチレバー探針を取り付ける。もう一方の可動ステージには、5.2.2 項に述べた方法で作製した CNT カートリッジを取り付ける。ここで、カートリッジ上には Pt 粒子が蒸着された DWCNT が担持されている。マニピュレータを操作して探針側の開端 MWCNT の先端を、カートリッジ側の DWCNT に接触させた後、電圧を印加した。ここで重要なことは、Pt を担持させた DWCNT の直径を、開端した MWCNT の直径よりも小さくなるように CNT 選択することである。すると、通電加熱により架橋された 2 本の CNT が加熱され、そのうち細い方の CNT の抵抗が大きいことにより高温に到達する。すなわち、温度の最高点が Pt を担持させた DWCNT 上に存在し、MWCNT の開端部に向かって温度が低くなるような温度勾配が DWCNT 上に形成できる。

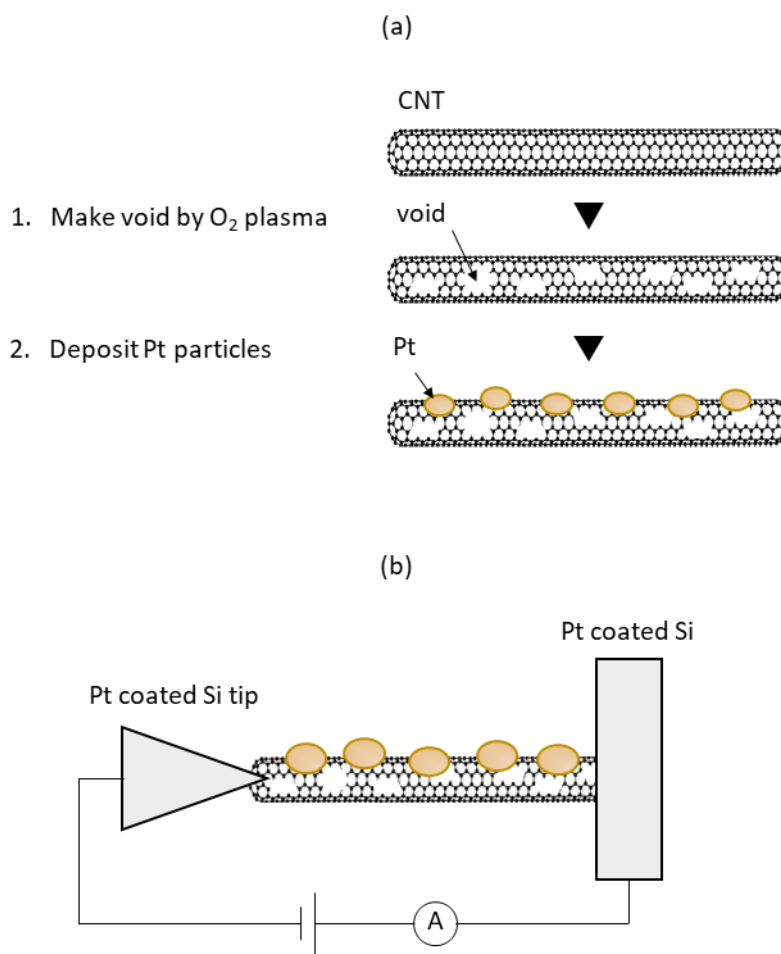
この温度勾配による熱泳動を利用し, Pt 粒子を担持された DWCNT 上から開端した MWCNT 内部に移動させて CNT 内部に液体を浸入させることを試みた.



**Figure 5.9.** Schematic of experimental setup for loading Pt inside the CNT from the tip of open-ended CNT. Parabolic temperature distribution is achieved on the bridged CNTs. The maximum temperature is shifted to the supportive CNT. Due to the temperature gradient toward the open-ended CNT, Pt particle moves toward the open end by thermomigration.

### 5.3.2 CNT 側壁に形成した空孔からの Pt 液滴の充填

5.2.2 項で述べたように, 前節とは別のアプローチとして CNT の側壁から液体が浸入できるように,  $\text{O}_2$  プラズマにより空孔を形成した(Fig. 5.10(a)). そして, 空孔が形成された CNT に Pt 粒子を蒸着した. その後, TEM 内で個々の CNT の通電加熱を行うことにより Pt 粒子を融解させ, 液体状の Pt を浸入させる方法を試みた. 実験系の概要図を Fig. 5.10(b)に示す. CNT 1 本を, 5.3.1 項の方法と同様にマニピュレータを用いて可動および固定ステージの電極間に架橋させ, 電圧を印加する. すると, CNT 上の Pt 液滴は加熱させることで空孔から CNT 内部に自発的に浸入すると予測した.



**Figure 5.10.** (a) Schematics of experimental setup of loading Pt inside the CNT from the sidewall. (b) Schematic of preparing Pt deposited CNT with voids.

### 5.3.3 通電加熱時の CNT 上の温度分布の把握

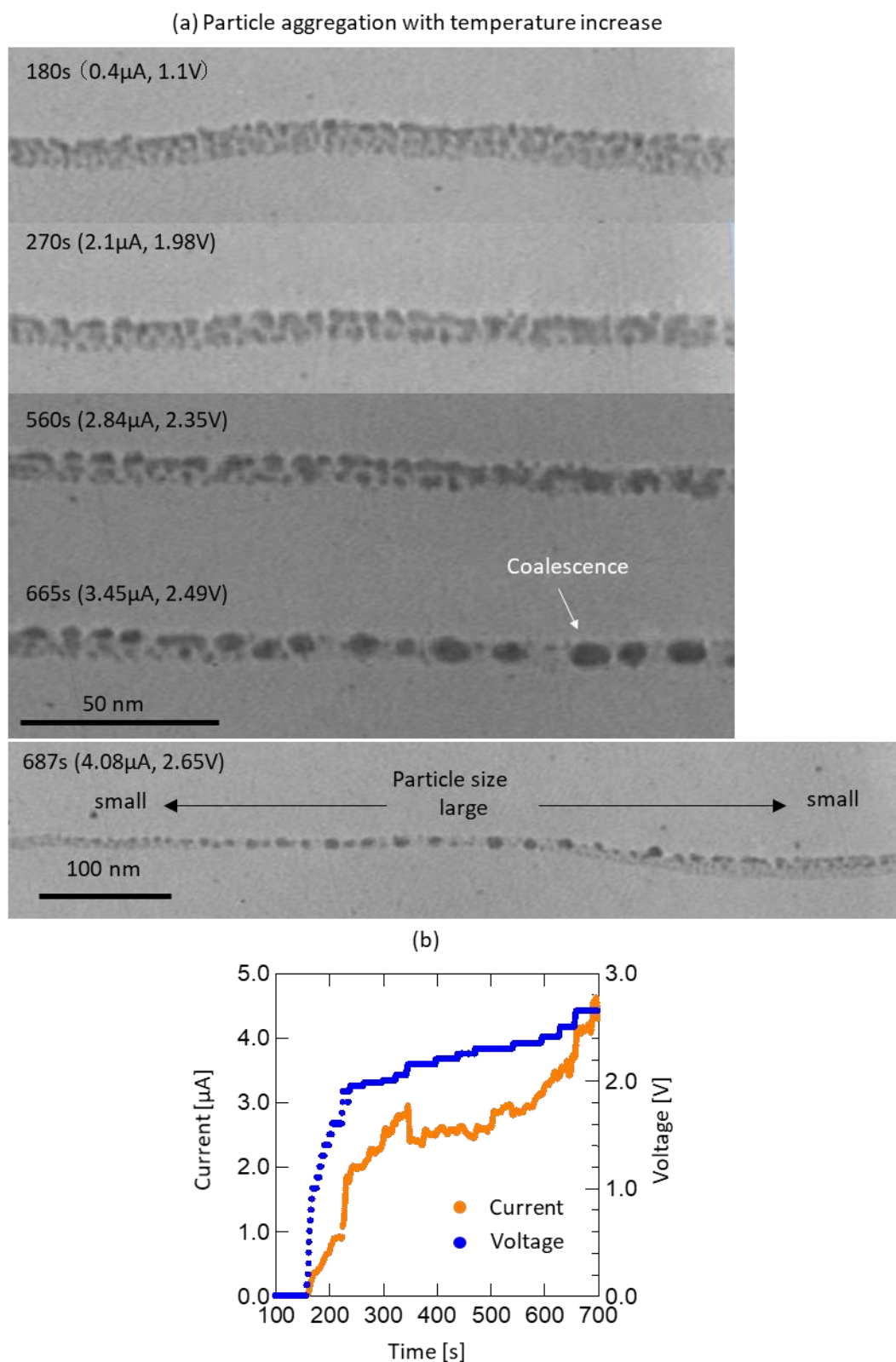
電極間に架橋させた CNT に電圧を印加して通電加熱を行うと、理想的には一次元熱伝導方程式に従って放物線状の温度分布が形成されるはずである。前節までに述べた行程に従った充填方法では、このような温度分布の形成を利用して熱泳動により Pt 粒子を移動させることを試みる。しかしながら、理想的な放物状の温度分布を得るには、十分長い CNT を用いること、架橋した両端が抵抗なく電極に接続されていること、両電極が十分大きい熱浴と見なせ、通電加熱中に温度が変化しないこと、などの条件が揃っている必要がある。実際には電極と CNT の接触抵抗が存在し、CNT の形状によってもそのような理想的な温度分布が得られるとは限らないことが予想される。そこで、本研究では、加熱中の CNT に担持された Pt 粒子の形状変化から大まかな温度分布を把握することとした。この方法では、現時点

では正確な温度を知ることはできないが、温度勾配の方向を知ることはできる。その一例として、Fig. 5.11 に Pt を担持させた CNT を電極間に架橋し、電圧を印加した際の Pt 粒径変化を記録した TEM 像を示す。電圧印加前は Pt 粒子の粒径は 2~5nm 程度に分布し、Pt 粒子は比較的高密度で存在している。この CNT に電圧を印加し、電流を増加させ温度を上昇させる。すると、この CNT については 270s(0.4 $\mu$ A)から 687s(3.45 $\mu$ A)まで電流を増大させると、CNT 表面に担持された Pt 粒子同士の合体が観察された。これは温度の上昇に伴い、Pt 粒子の熱振動が激しくなり、近くの粒子と合体し、粒径が 10 nm まで大きくなったといえる。このことから、CNT 上に粒子が密に存在しており、CNT 上の温度分布に差がある場合には粒成長が進行している場所ほど温度が高いと考えられる。低倍率で広範囲を記録した TEM 像(687s のとき)からは、TEM 像の中心付近の Pt 粒子の粒径が最も大きく、両端にかけて小さくなっている。したがって、この CNT の場合 Pt の粒径分布に対応して、TEM 像の中央付近が最も温度が高く、両端に向かって低くなる温度分布となっていることが推察される。

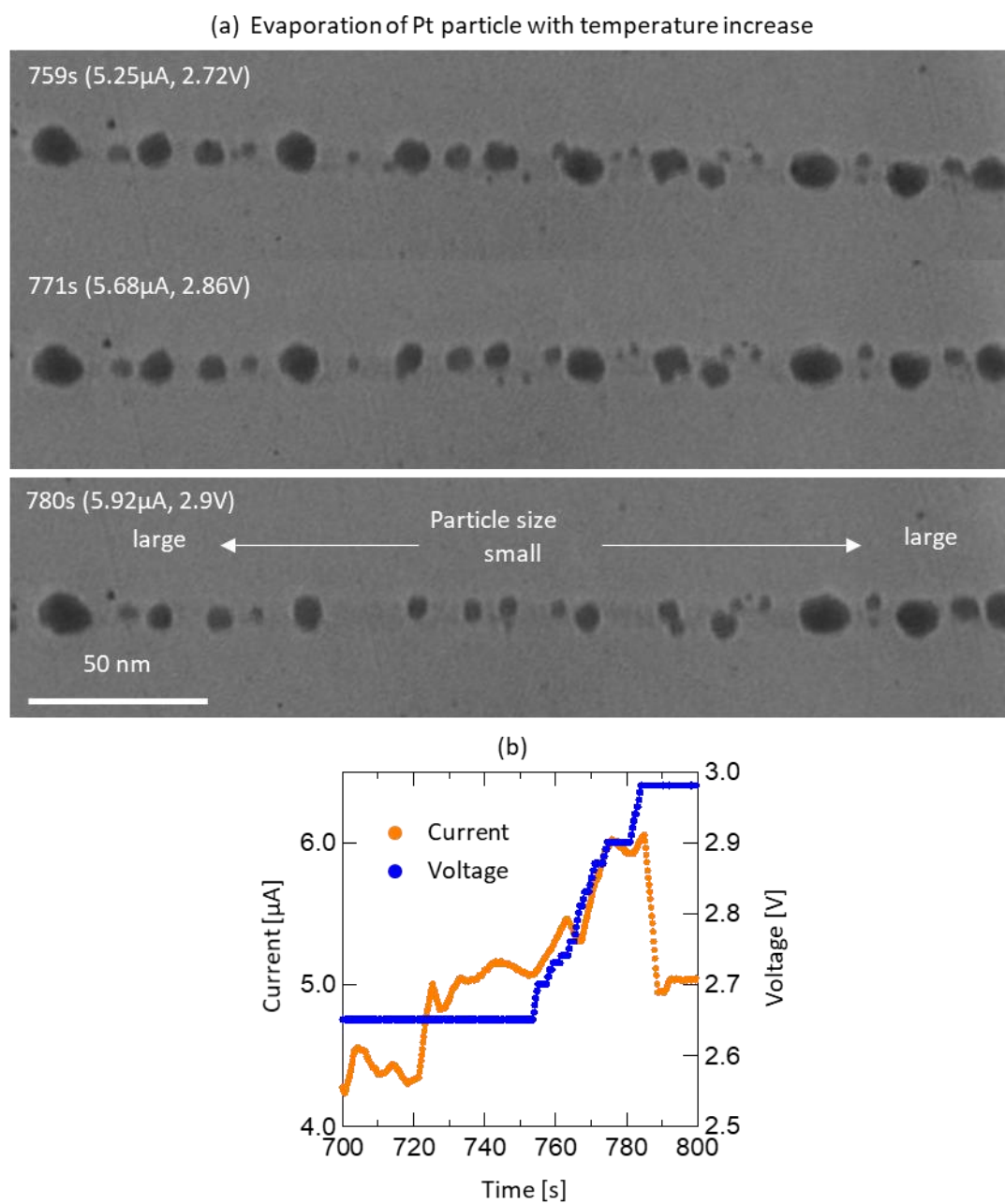
さらに温度を上昇させたときの一連の TEM 像を Fig. 5.12 に示す。759 s(5.25  $\mu$ A)から 780 s(5.92  $\mu$ A)にかけて電流が増大し、Pt 粒子の消失が観察された。CNT に流れる電流の増大に伴い、CNT の温度が上昇するにつれて TEM 像の中心付近の粒子の粒径が次第に小さくなっていることが分かる。このとき電流の上昇に伴う放物線状の温度分布は最高温度が高くなり、より凸型の温度分布となる。温度上昇に伴い Pt 粒子をなす Pt 原子が蒸発したと考えれば、この過程においては粒径減少がはやく進行する場所ほど温度が高いと考えられる。この場合も、粒径の減少は TEM 像の中央付近から両端にかけて進行していることがわかり、この状態ではやはり TEM 像の中心付近が最も温度が高く、両端に向かって温度が低くなっているといえる。

これらのことから、Pt 粒子の合体および蒸発時における粒径分布に着目することで CNT 上の大まかな温度分布を把握できる。本来は、CNT に流れる電流と CNT の形状（直径および長さ）から、温度の見積もりがある程度可能かもしれないが、実際の実験で用いる CNT の形状がバンドル状であったり、CNT と基板の間の接触抵抗が異なるため、厳密な絶対評価は困難である。よって、電流値の比較から異なる実験系の温度比較はできない。ただし、同一の系においては、電流値の増大で温度上昇を把握することができる。





**Figure 5.11.** (a) TEM images of Pt particles deposited on the CNT with temperature increase. (b) I-V curve.



**Figure 5.12.** (a) TEM images of Pt particles deposited on the CNT with temperature increase. (b) I-V curve.

## 5.4 カーボンナノチューブ先端からの液体 Pt 浸入過程における濡れ

### 5.4.1 TEM 観察結果

5.3.1 項に示したような、先端の開いた MWCNT プローブに対して、Pt ナノ粒子を担持した DWCNT を接触させて通電加熱を行い、MWCNT の先端から内部空間へ Pt 液滴を充填させた。その過程を TEM 観察した結果を以下に示す。

Fig. 5.13(a) に示す一連の TEM 像は、開端した CNT の先端に Pt 粒子を DWCNT を介して接触させ、通電加熱した過程を記録した動画から抽出したものである。それぞれの像の左上に時間およびそのときの電流、電圧を記載した。また、Fig. 5.13(b)に Fig. 5.13(a)の左上に記した時間に対応した電流電圧の時間経過を記す。まず、0 s において電圧は印加しておらず、Pt ナノ粒子を担持した DWCNT を操作して、開端した MWCNT 先端に、DWCNT 上の 1 個の Pt ナノ粒子を接触させた状態を形成した。このとき Pt 粒子は単に CNT 先端に接触しているだけで CNT 内壁には接触していないと考えられる。この状態で、両端に電圧を印加し、電圧を上昇させると、電流の上昇が確認された。このとき、電流の上昇に伴い、CNT 上の Pt 粒子が固体から液体に状態変化しているのが観察された。Pt 粒子が固体か液体かどうかの判断は Pt 粒子の形状およびブラッグ反射[64]の有無を基に判断した。まず、固体状態の Pt 粒子はファセットを有しており、液体の場合にはファセットがなくなり丸い形状となる。Pt 粒子の TEM 像からこのファセットが観察されるかどうかで固体か液体を判断した。しかし、Pt 粒子の形状だけの評価では正確に固液を判別できない場合がある。そこで、もう一つの方法として Pt 粒子からのブラッグ反射の有無を確認する。ブラッグ反射とは電子線がある結晶面に対して回折する現象であり、電子線の照射方向に対して固体の結晶面が回折する方向を向いている場合には TEM 像中に白いコントラストが観察される。つまり、Pt 粒子の近辺に白いコントラストが観察される場合、Pt 粒子は結晶構造を有しており、固体であることがわかる。ここで、Pt の融点は約 1770°C であり、本研究で主に観察された直径 5~10nm の Pt 粒子の融点は融点降下を考慮すると 1400°C から 1650°C である[65]。

24 s(5.66  $\mu$ A)における TEM 像中において矢印で示している位置に白いスポット状のコントラストが現れているが、これは CNT 先端に接触している Pt ナノ粒子中の結晶面からのブラッグ反射による散乱波である。すなわち、この時点では、この Pt ナノ粒子は結晶性を有する固体であることを示している。0s(0 A)~95s(20.5  $\mu$ A)の間においてこのブラッグ反射による白いコントラストの出現位置が移動しながら消失と出現を繰り返すのが観察された。これは、粒子の結晶方位が電子線に対して変化したためであると考えられる。このことは、すくなくともこの時点までは Pt 粒子は固体状態を保っているものの、このナノ粒子が回転していることを示唆し、これは通電加熱による温度上昇に由来するものと推察される。一方、95s 以降の観察においてそのようなコントラストは全く観察されなくなった。もし、Pt 粒子が固体であるならば Pt ナノ粒子が回転しているにしても本研究の条件であれば 1 分間以上観察していればこれが確認されるはずである。それが見られなかったということは、Pt ナ

ノ粒子中の原子は結晶性の周期構造を有していない，すなわち液体の状態になっているものと考えられる．90 sにおける粒子の形は0 sに比べて丸みを帯びており，DWCNTに対して濡れているように見える．しかしながら，ブラッグ反射も同時に観察されるので，ちょうどこの粒子の融点に達した状態で部分的に融解していると考えられる．

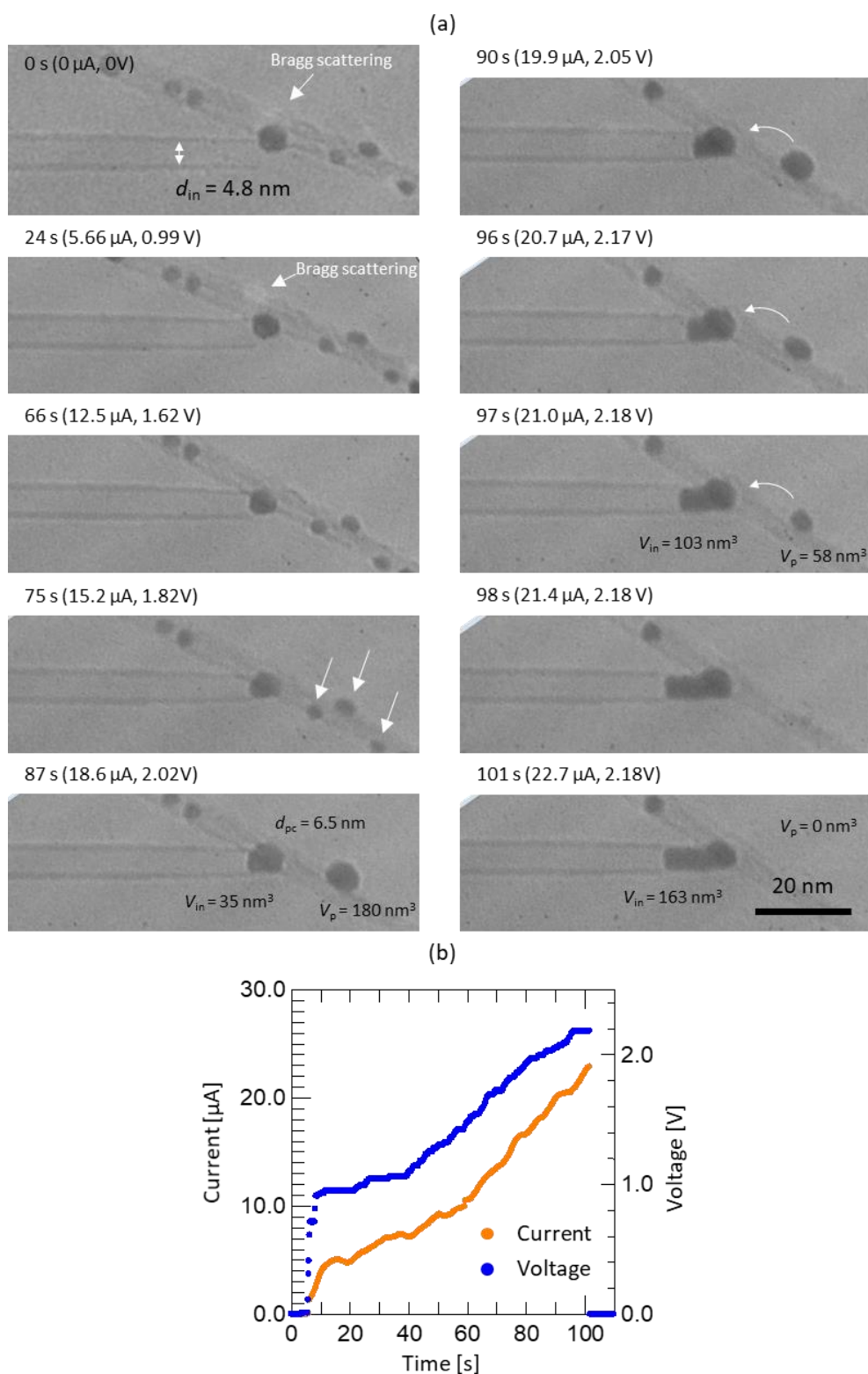
66 s (12.5  $\mu$ A)のとき，電流の上昇に伴い開端したMWCNTに接触していたDWCNT上のPtナノ粒子の一部がCNT内壁に接触したのが観察された．また，通電加熱下において電流が上昇するというのは系全体の温度が上昇するとともに温度勾配も大きくなっていると考えられる．これによりCNT内部へ液体が浸入するのに十分な駆動力が得られたと考えられる．

75 sにおけるTEM像中に矢印で記した3つのPtナノ粒子は87 s (18.6  $\mu$ A)において合体し，1個の粒子になったことが分かる．これは電流の増大とともに温度が上昇したためである．さらに電流を増大させると90 s (19.9  $\mu$ A)から101 s (22.7  $\mu$ A)にかけて合体したDWCNT上のPt粒子の体積の減少とともにCNT内部の液体Ptの体積の増大が観察された．

このときDWCNT上のPt粒子の体積がCNT内部に浸入した部分の体積と一致するか，簡単に見積もりを行った．Fig. 5.13(a)の87 sにおけるTEM像で，向かって一番右側にみられるDWCNT上のPt粒子の体積 $V_p$ は粒子を円で近似し見積もったところ， $V_p = 180 \text{ nm}^3$ であった．このPt粒子の体積は87s(18.6 $\mu$ A)から97s(21.0  $\mu$ A)にかけて $180 \text{ nm}^3$ から $58 \text{ nm}^3$ と変化しており，約 $120 \text{ nm}^3$ 減少していた．一方，MWCNT先端に接触している液滴については，その直径 $d_{pc}$ は87s(18.6 $\mu$ A)の時点で6.5 nmで，ここから101sにかけて変化はみられなかった．さらに，MWCNT内部に浸入した部分のPtはMWCNT内径と浸入したPtの長さからその体積を見積もると87sにおいて $V_{in} = 35 \text{ nm}^3$ であった．87sから101sにかけて $35 \text{ nm}^3$ から $103 \text{ nm}^3$ と変化し，約 $70 \text{ nm}^3$ 増大した．このことから，DWCNT上のPt粒子の一部がMWCNT内部に移動して充填され， $V_p$ が減少した値に対して $V_{in}$ が増大した値は小さいことから一部は蒸発したと考えられる．また，97s～101sには同様の見積もりにより，97sのTEM像中のDWCNT上の右端のPt粒子がすべてMWCNT内部に取り込まれていたことが分かった．これらの2例の違いは印加電流の大きさであり，後者の方が系全体の温度が高い．通電加熱時の一連の観察下ではPt粒子そのものが移動するだけでなく原子レベルの表面拡散も生じていると考えられるが，昇華(もしくは蒸発)とCNT上の表面拡散の生じる確率の割合が温度の違いによって変わったと考えれば，より高温下でPtの総体積が保持されたままであったことと矛盾しない．すなわち，Pt原子の拡散は温度が高いほど活発になると考えられる．一般に原子の表面拡散において拡散方向はランダムであることを考えれば，Fig. 5.13(a)の97sにおけるTEM像の右のPt粒子の場合ではこのPt粒子からMWCNTに沿って左右へ拡散するはずである．しかし，実際には5.13(a)の97sから101sにかけてTEM像の右のPt粒子は全てMWCNT内部の方向へと移動していることが，体積の見積もりにより確かめられた．このように，本研究でCNT表面における拡散方向を制御できたのは温度勾配下における熱泳動によるものと考えられる．Fig. 5.13(a)の実験系では直径の大き

い MWCNT (TEM 像の左側) と直径の小さい DWCNT (TEM 像の右側) を接触させて通電加熱を行っている。つまり、最高温度が直径の小さい MWCNT に位置した放物線状の温度分布が形成される。このとき、直径の小さい DWCNT から直径の大きい MWCNT に向かって温度の高い方から低い方へ温度勾配が形成されている。この温度勾配により、熱泳動による駆動力が DWCNT 表面を拡散している Pt 原子に対して働き、MWCNT の方向に移動したと考えられる。

通電加熱により CNT 先端から Pt 液滴を充填する実験を別の CNT に対しても同様に行った。その結果、充填の成功可否は、MWCNT 先端の開口部がきれいに開いていること、すなわち周辺に Pt の充填を阻害する構造が存在しないことによることが経験的に確かめられた。また、CNT 内部に Pt 粒子の充填に成功したときに用いていた MWCNT の内径は最小で 4nm であり、それ以下の内径を有する CNT の内部にはこの方法で充填するのは困難であった。その理由としてまず、内径の小さな CNT の開端加工が困難であることが挙げられる。内径 4nm 以下の CNT となると層数が DWCNT や 3, 4 層の MWCNT が存在する。このような直径の小さな CNT を開端させる際に内層引き抜きでは経験的に困難であった。これらの CNT の先端を開ける方法としては内層引き抜きのほかに電解放出により CNT 先端の炭素原子を昇華させる方法[66]がある。しかし、先端を開端できたとしてもそのような CNT は CNT 先端に粒子を接触させることが難しい。直径の小さい CNT は TEM 像がぼやけるほど激しく熱振動していることが多く、精度よく Pt 粒子へのアプローチさせるのが困難であった。一方で、5.5 節で後述する CNT 側壁に形成された空孔から浸入させる場合には最小 1.9nm の内径を有する CNT 内部に Pt を充填させることができる。



**Figure 5.13.** (a) TEM images of loading Pt inside the open-ended CNT. The inner diameter of open-ended CNT is 4.4 nm. (b) Temporal variation of the current (orange line) and corresponding voltage (blue line) applied between two CNTs shown in (a).

### 5.4.2 カーボンナノチューブ先端からの液体 Pt 浸入過程への界面張力の寄与

前項に示した観察結果からは DWCNT 上の Pt 粒子が開端した CNT 内部に浸入する様子が観察された。このように液体が浸入する機構における界面張力の効果について考察する。まず、CNT 内部への液体の浸入には 2 つのプロセスが存在する。1 つ目は CNT 先端に接触した粒子の体積は変化せずに粒子の一部が CNT 内壁に沿って接触することである (first contact)。2 つ目は CNT 先端に接触した粒子とは別の粒子の原子が拡散により CNT 内部に浸入し、CNT 内部の Pt の体積が増大することである (adding with diffusion)。Fig. 5.13 の TEM 像では 66 s において first contact が起こり、Pt 粒子の形状が一部変形し、CNT 内壁に接触してしているように見える。87s~101s においては adding with diffusion が起こっており、DWCNT 上の Pt 粒子の体積が減少し、同時に CNT 内部の Pt の体積が増大している。これらのプロセスにおいて熱力学的なモデルを考え、CNT 内部に液体が浸入する際の条件を求める。

まず、first contact の際について考察する。Fig. 5.14 (a) は開端した CNT 先端に直径  $d_{pc}$  の粒子 (particle contacted) を接触させただけの様子を示しており、Pt 粒子は CNT 内壁に接触していない。このときの界面の自由エネルギーは気液界面による寄与であり

$$G_a^S = 4\pi(d_{pc}/2)^2 \gamma_{LV} \quad (5.1)$$

と表される。Fig. 5.14(b) は温度勾配を与え、CNT 先端に接触している粒子の一部が変形し、CNT 内壁に粒子の一部が接触した様子を示している。このとき、粒子の直径は (a) の状態から  $\Delta d$  小さくなり、CNT 内壁と長さ  $\Delta l_{in}$  の固液界面を形成したとする。このときの界面の自由エネルギーは接触している粒子の気液界面の寄与、CNT 中に形成された固液界面の寄与、および粒子が浸入することで失われた固気界面の寄与であり

$$G_b^S = 4\pi(d_{pc}/2 - \Delta d/2)^2 \gamma_{LV} + \pi d_{in} \Delta l_{in} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \quad (5.2)$$

と表される。そして、この 2 つの状態の自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{a \rightarrow b}^S = G_b^S - G_a^S = -2\pi d_{pc} \Delta d \gamma_{LV} + \pi d_{in} \Delta l_{in} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \quad (5.3)$$

と表される。この時の接触している粒子の体積変化、および CNT 内部に浸入した粒子の体積変化は、それぞれ

$$-\Delta V = -\frac{4}{3}\pi \left\{ \left( \frac{d_{pc}}{2} \right)^3 - \left( \frac{d_{pc} - \Delta d}{2} \right)^3 \right\} \cong -4\pi \left( \frac{d_{pc}}{2} \right)^2 \left( \frac{\Delta d}{2} \right) \quad (5.4)$$

$$\Delta V = \frac{\pi}{4} d_{\text{in}}^2 \Delta l_{\text{in}} \quad (5.5)$$

であり、この両者は等しいので

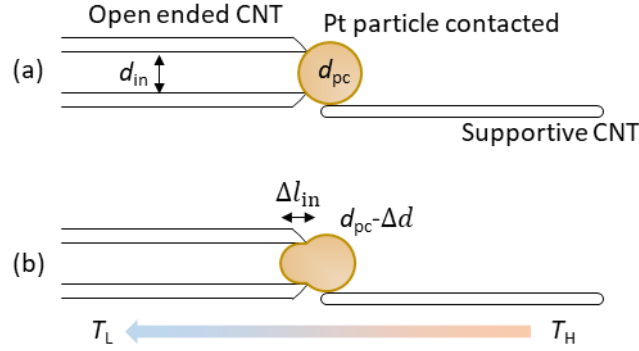
$$\frac{\Delta d_{\text{pc}}}{\Delta l_{\text{in}}} = \frac{1}{2} \left( \frac{d_{\text{in}}}{d_{\text{pc}}} \right)^2 \quad (5.6)$$

という関係が得られる。(a)から(b)への現象が自然に起こるには $\Delta G_{a \rightarrow b}^S < 0$ である必要がある。よって(5.3)と(5.6)を用いると

$$\frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}} > -\frac{d_{\text{in}}}{d_{\text{pc}}} \quad (5.7)$$

という関係式が得られる。式(5.7)の左辺は式(1.1)の Young の式により $\cos \theta$ に数学的には変換できるが、本実験系では熱泳動による力が働いているなどにより、そもそも Young の式が成立する系であるかどうか分からない。そこで、界面張力のつり合いである $\frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}}$ を評価する。TEM 像から $d_{\text{pc}}$ および $d_{\text{in}}$ を計測し、式(5.7)から first contact が起こる条件を求めると、 $\frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}} > -0.74$ となった。熱力学的には式(5.7)の条件を満たせば first contact は自然に起こるといえる。しかし、実際には、Fig.5.14 の(a)から(b)の状態に移行するためには、CNT 先端に接触している液滴を変形させ、その液滴の一部を CNT 内壁に接触させるための駆動力が必要であると考えられる。本実験ではその駆動力として温度勾配による熱泳動などが考えられる。





**Figure 5.14.** Schematic of the first contact of Pt particle against the tip of open-ended CNT. (a) Pt particle is in contact with tip of open-ended CNT. (b) Pt droplet deforms and partially enters into the inner wall of CNT.

次に第二のプロセスである *adding with diffusion* について考察する. Fig. 5.15(a) は *first contact* 後の CNT 内部に Pt が一部浸入している様子を模式的に示している. ここで, 開端 CNT 先端に接触している粒子の直径を  $d_{pc}$ , CNT 内部に浸入している粒子の浸入長さを  $l_{in}$  とする. その状態から, 向かって右側の細い CNT 上に存在する別の液滴から, 開端 CNT 先端に接触している粒子に Pt 原子が供給され, その体積を  $\Delta V$  増大させたとする. このとき, CNT に充填された粒子は 2 通りの状態に落ちつくと考えられる. 一つは Fig. 5.15 (b)に示すように CNT 内部の粒子の体積が増大し, Pt の浸入長さが  $l_{in} + \Delta l_{in}$  となる場合である. 2 つ目は Fig. 5.15 (c)に示すように CNT に先端に接触した粒子の体積が増大し, その直径が  $d_{pc} + \Delta d_{pc}$  となる場合である. それぞれの状態における界面の自由エネルギーは

$$G_a^S = 4\pi(d_{pc}/2)^2 \gamma_{LV} + \pi d_{in} l_{in} \gamma_{SL} \quad (5.8)$$

$$G_b^S = 4\pi(d_{pc}/2)^2 \gamma_{LV} + \pi d_{in} (l_{in} + \Delta l_{in}) \gamma_{SL} - \pi d_{in} \Delta l_{in} \gamma_{SV} \quad (5.9)$$

$$G_c^S = 4\pi(d_{pc}/2 + \Delta d_{pc}/2)^2 \gamma_{LV} + \pi d_{in} l_{in} \gamma_{SL} \quad (5.10)$$

となる. そして, 状態(a)から(b)への, (a)から(c)への自由エネルギー変化はそれぞれ

$$\Delta G_{a \rightarrow b}^S = G_b^S - G_a^S = \pi d_{in} \Delta l_{in} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \quad (5.11)$$

$$\Delta G_{a \rightarrow c}^S = G_c^S - G_a^S = 2\pi d_{pc} \Delta d_{pc} \gamma_{LV} \quad (5.12)$$

で表される．状態(a)から状態(b)および(c)への体積変化はそれぞれ

$$\Delta V = \frac{\pi}{4} d_{\text{in}}^2 \Delta l_{\text{in}} \quad (5.13)$$

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi \left\{ \left( \frac{d_{\text{pc}} + \Delta d_{\text{pc}}}{2} \right)^3 - \left( \frac{d_{\text{pc}}}{2} \right)^3 \right\} \cong 4\pi \left( \frac{d_{\text{pc}}}{2} \right)^2 \left( \frac{\Delta d_{\text{pc}}}{2} \right) \quad (5.14)$$

と表される．ここで，この両者の体積変化は等しいとすると

$$\frac{\Delta d_{\text{pc}}}{\Delta l_{\text{in}}} = \frac{1}{2} \left( \frac{d_{\text{in}}}{d_{\text{pc}}} \right)^2 \quad (5.15)$$

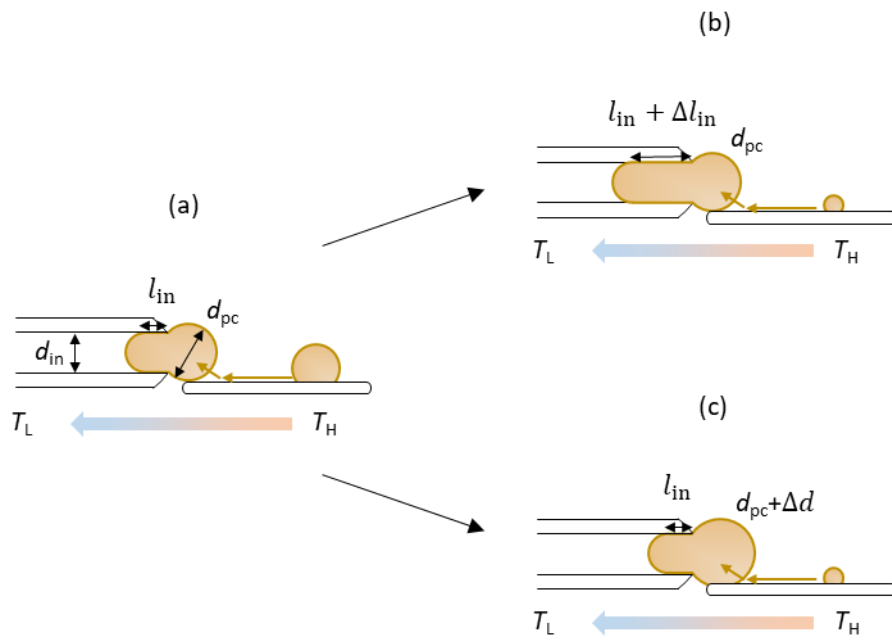
となり，Pt 粒子の直径および CNT 内部への浸入長さの変化量に関する関係式が得られる．CNT 先端に接触している粒子に原子が追加された際に(c)の状態に移行するには  $\Delta G_{\text{a} \rightarrow \text{b}}^{\text{S}} < \Delta G_{\text{a} \rightarrow \text{c}}^{\text{S}}$  である必要がある．よって式(5.11)，(5.12)，(5.15)を用いると

$$\frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}} > -\frac{d_{\text{in}}}{d_{\text{pc}}} \quad (5.16)$$

となり，**first contact** の場合と同じ式が得られた．式(5.16)を満たす場合には熱力学的に(b)の状態が安定となり CNT 内部への粒子の浸入が進む．しかし，そのためには CNT 先端に接触している粒子に対して Pt 原子を連続的に供給することが必要とされる．Fig. 5.15(a)に示すように右側の別の Pt 粒子から Pt 原子を供給するには，CNT 表面で原子拡散が生じている必要がある．しかし，前述のように拡散方向はランダムであることから，CNT 上に温度勾配を形成することで，熱泳動による駆動力を用いてその移動方向を制御することができる．

以上をまとめると CNT 内部に Pt が浸入するためには **first contact** と **adding with diffusion** の 2 つのプロセスが存在し，いずれのプロセスにおいても式(5.16)を満たす必要があると考えられる．それぞれのプロセスの違いとして **first contact** の場合は粒子の体積の増減はなく，粒子が変形することによって CNT 内壁に濡れる．このとき，粒子を変形させるために熱泳動による力が必要であり，これが CNT に濡れるためにエネルギー障壁になっていると考えられる．Pt 粒子の一部が CNT 内壁に濡れた状態から Pt 粒子全体を CNT 内部に浸入させるためにはより大きなエネルギーが必要であると考えられる．これは TEM 像からもわかっており，Pt は CNT に対して濡れが悪く，CNT 外部に押し出そうとする力が Pt 粒子に働いて

いるためと考えられる。これに対して，adding with diffusion では CNT 内壁に浸入した Pt とは別の Pt 粒子の一部が拡散により CNT 内部に浸入することで CNT 内部の体積を増やす。このときのエネルギー障壁として CNT 表面を拡散している Pt 原子を CNT 内部へ移動させるためのエネルギーが考えられる。このエネルギーは CNT 表面を拡散している Pt 原子を移動させるためのものであり，CNT 内部の Pt 全体を移動させるよりもかなり小さいと考えられる。



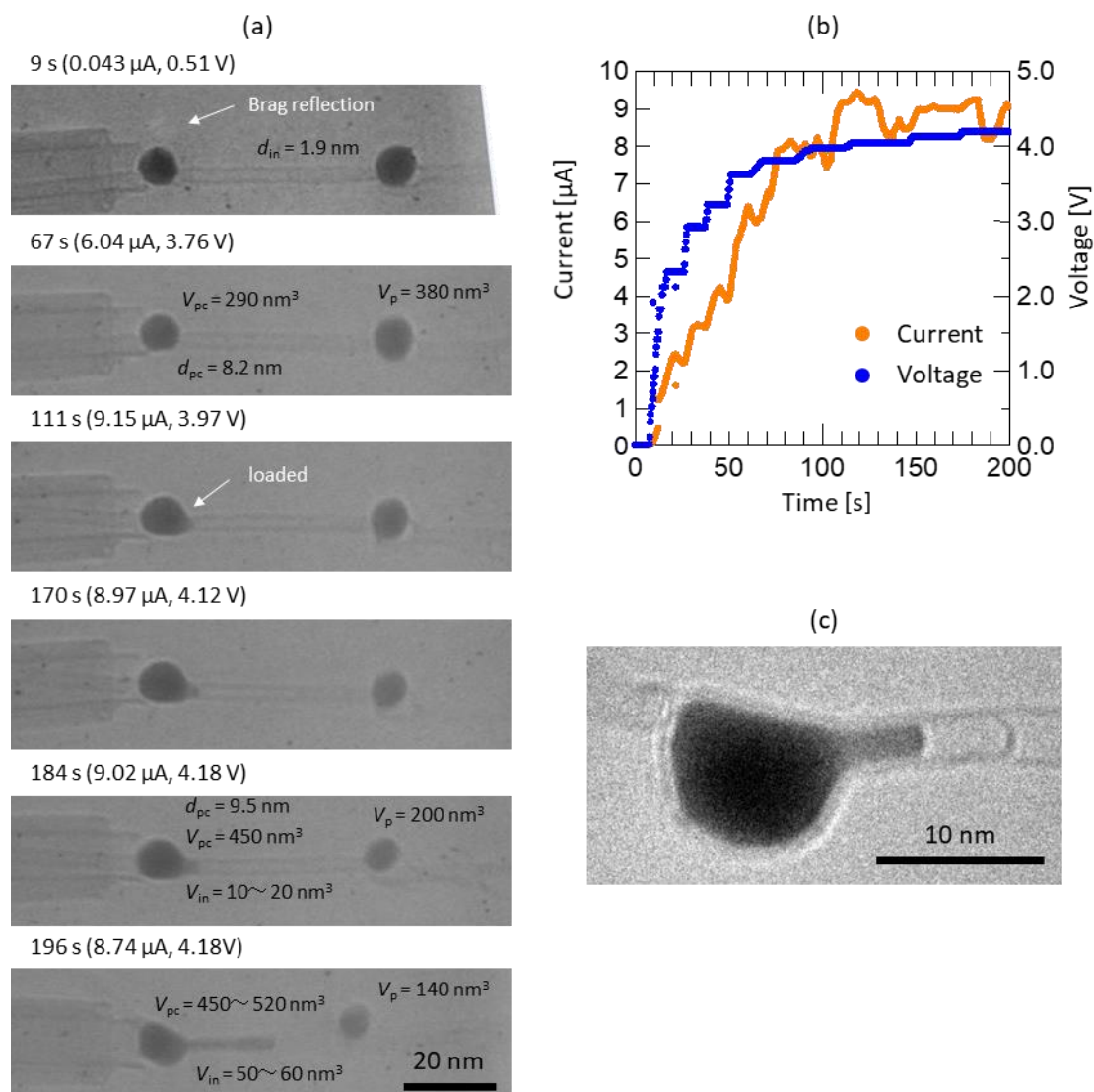
**Figure 5.15.** Schematics of transport models of Pt atoms to a Pt droplet loaded inside the CNT by surface migration. (a) The length of the Pt loaded inside the CNT is  $l_{in}$ , and the diameter of the droplet remaining outside the CNT tip is  $d_{pc}$ . When additional Pt atoms is supplied from another droplet via surface migration, two possibilities are considered; (b) Loading of Pt is proceeded with increasing  $l_{in}$  (c) Outer Pt particle grows with increasing  $d_{pc}$ .

## 5.5 カーボンナノチューブ側壁に形成された空孔からの液体 Pt の浸入過程における濡れ

### 5.5.1 TEM 観察結果

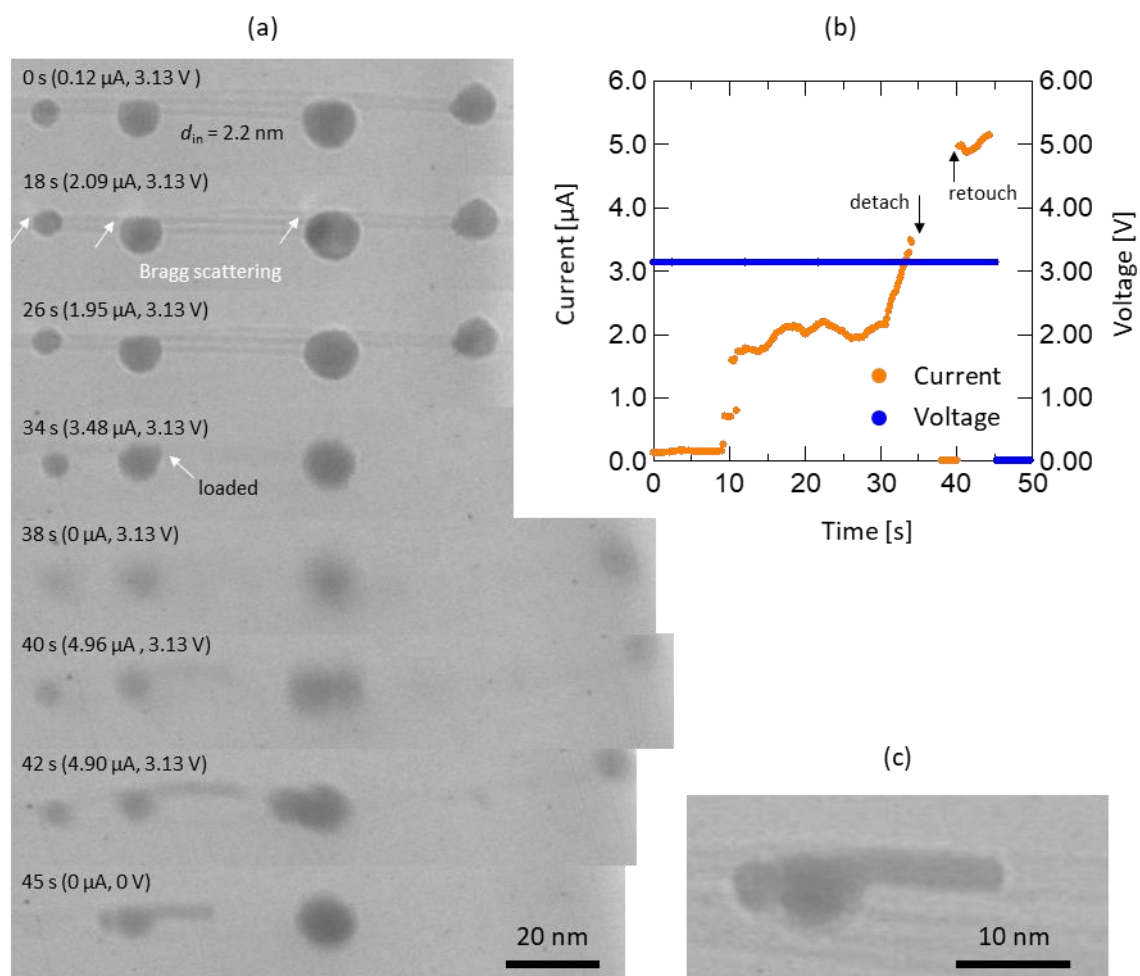
CNT 側壁に形成した空孔から Pt 粒子を CNT 内部に充填した過程を観察した結果について述べる。Fig. 5.16 に、内径 1.9nm の CNT の内部に側壁から Pt 粒子が浸入する過程の TEM 像を示す。まず、Fig. 5.16 の 9s の TEM 像は、向かって左側に開端した MWCNT に対して右側から Pt 粒子を担持した DWCNT が接触した状態である。これは、当初 5.4 節に述べた方法で MWCNT 先端からの Pt 充填を試みたため、このような配置となった。通電開始後 67 s (6.04  $\mu$ A) において、MWCNT 先端を接触させた Pt ナノ粒子が融解して液滴状になっている。融解の判断は、前述と同様に、結晶性固体にみられるブラッグ反射に由来する白いスポット状のコントラスト（白矢印）が消えたことで判断している。しかし、この後、この液滴は開端した MWCNT の方に浸入せず、担持体として用いていた DWCNT の側壁から CNT 内部へ浸入した。

111 s (9.15  $\mu$ A, 3.97 V) で得られた TEM 像からは、白矢印で示した Pt 液滴の右側から、DWCNT の内部に沿って液滴が部分的に伸びた形状が見られる。この状態から印加電圧を上げて電流を増大させていくと、DWCNT に沿って Pt が伸びていくことが確認された。すなわち CNT 上の液体の Pt が DWCNT 内部に浸入していることがわかる。このように、CNT の側壁から物質が浸入するには何らかの入り口が存在しなければならない。今回の観察に使用した電界放射型の TEM 装置では、空間分解能だけを考えれば CNT 表面の空孔の観察は不可能ではないが、試料の損傷を軽減させるためにできるだけ少ない電子線照射量で観察していること、また、加熱下における動的観察を行っていることなどにより、そのような空孔の確認は難しい状況であった。しかしながら、結果として DWCNT には空孔が存在していたために Pt が浸入したと推察される。また、電流の増大とともに TEM 像向かって右側に位置する Pt 粒子の粒径が徐々に小さくなっている。これは、5.4 節に示した CNT の先端からの浸入と同様のメカニズムでこの Pt 液滴の一部の原子が熱泳動により CNT 表面を沿って左側の粒子に移動していると考えられる。観察中の 184 s から 196 s の 12 秒間における、2 個の液滴の総体積を見積もると、 $(V_{in} + V_p)_{184s} = 210 \sim 220 \text{ nm}^3$ ,  $(V_{in} + V_p)_{196s} = 190 \sim 200 \text{ nm}^3$  であり、ほとんど増減がなかった。このことから CNT に担持された TEM 像中の左の Pt 粒子が CNT 内部に移動していたと推察される。



**Figure 5.16.** (a) Sequential TEM images showing the loading process of liquid Pt into the interior space of the thinner CNT from its sidewall. (b) Temporal variation of the current (orange line) corresponding to that of voltage (blue line) applied between two CNTs shown in (a). (c) High resolution TEM image of Pt loaded CNT.

この観察結果を受けて、Pt ナノ粒子を担持する DWCNT (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) に人為的に空孔を形成し、そこからの Pt 粒子を浸入させる実験を行った。CNT 表面の空孔の形成は、5.2 節に示したように、O<sub>2</sub> プラズマ処理により行った。処理後の CNT に Pt 蒸着を行い、TEM 内で通電加熱を行ったときの TEM 像を Fig. 5.17(a) に示す。この実験では、2 本の CNT が平行に接触した状態になっている。向かって左側の CNT 上には 3 個、右側の CNT には 1 個の Pt 粒子が担持されている。この系に対して電圧を印加して通電加熱を行ったときの電流電圧の時間経過を Fig. 5.17(b) に示す。2 本の CNT が平行に接触してから 18 s (2.16  $\mu$ A, 3.13 V) の時点では、白矢印で示した 3 か所にブラッグ反射が観察され、向かって左側の 3 個の Pt 粒子は固体であることが確認できる。さらに電流量を増大させて温度を上げていくと、26 s (2.15  $\mu$ A, 3.13 V) の時点で像上のすべての粒子が融解したことがわかる。34 s (3.48  $\mu$ A, 3.13 V) のときに TEM 像中左から 2 番目の Pt 粒子の一部が CNT 内部に浸入したと推察される像が得られた。ただし、そのあと 35 s の時点において、2 本の CNT の接触が外れた。このため、電流電圧のプロットでも電流値が 0 A となっている。その 3 秒後に、電圧 3.13 V 印加したままの状態ですべて 2 本の CNT を接触させ、40 s (4.96  $\mu$ A, 3.13 V) において接続が外れる前よりも高い電流が流れ、それと同時に TEM 像中左から 2 番目の Pt 粒子が CNT 内部へ浸入した様子が観察された。なお、いったん接続が外れて再接続した際、双方の CNT が熱振動していたことにより、像がぼやけている。また、40 s と 42 s の TEM 像の左から 3 番目の Pt 粒子の数が 1 つから 2 つに増えている。これは 2 本の CNT が再接続する際に向かって右側の CNT 上の Pt 粒子がたまたま接触したと考えられる。Fig. 5.17(c) に CNT 内部に浸入した液体 Pt の TEM 像を示す。TEM 像から CNT 壁に沿って Pt が CNT 内部に浸入していることがわかる。



**Figure 5.17.** (a) Sequential TEM images of the loading process of liquid Pt particle inside the CNT, where the CNT had many voids on the sidewall due to plasma etching treatment. (b) Temporal variation of the current (orange line) corresponding to that of voltage (blue line) applied between two CNTs shown in (a). (c) High resolution TEM image of Pt loaded CNT.

### 5.5.2 カーボンナノチューブ側面からの液体 Pt の浸入過程への界面張力の寄与

CNT 側面から液体を浸入させる際のメカニズムと界面張力の関係について以下に考察する．CNT 先端から液体を充填した際と同様に，first contact と adding with diffusion の 2 つのプロセスが存在すると考えられる．Fig. 5.18 (a) に示すように CNT 側面の空孔上に Pt 粒子が存在しているとする．この状態で通電加熱を行い，温度を上昇させると Pt 粒子の一部は CNT 内壁に接触し，Fig. 5.18(b) のような状態に移行すると考えられる．このとき，CNT 内部に浸入した長さを  $\Delta l_{in}$  とし，空孔に接触している粒子の直径が  $\Delta d_{pc}$  減少したとする．このときの自由エネルギー変化  $\Delta G_{a \rightarrow b}^S$  は式 (5.3) と同様になる．この現象が自発的に進むためには  $\Delta G_{a \rightarrow b}^S < 0$  である必要があり，5.4.2 項の式展開と同様で下記の関係が得られる．

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} > -\frac{d_{in}}{d_{pc}} \quad (5.17)$$

熱力学的にはこの式を満たす場合には自発的に CNT 内部に液体が浸入するが，実際には粒子を変形させ，CNT 内壁に接触させなくていけない．その駆動力として熱による Pt 液体の振動が利用されている可能性がある．また，駆動力だけでなく CNT 側面に形成された空孔の大きさも充填のしやすさに関係していると考えられる．

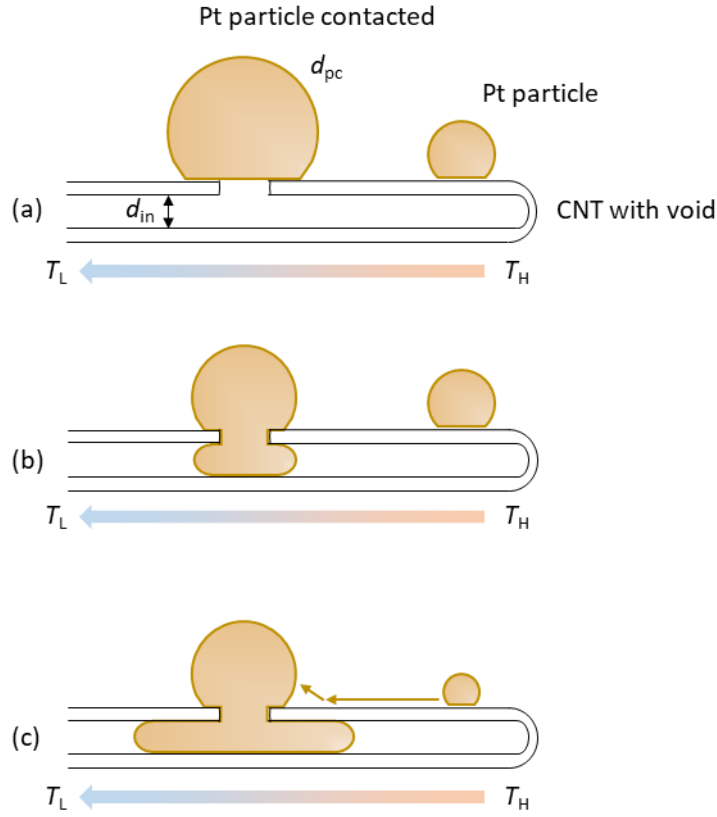
次に adding with diffusion のプロセスを考える．CNT 外部の粒子が拡散により原子が空孔に接触している粒子に移動したとき，Fig. 5.18(b) の状態から Fig. 5.18(c) の状態になるための条件を求める．これは 5.4.2 項と同様に式展開ができ，この現象が自発的に進む条件は式 (5.17) となる．5.4.2 項のときと同様に，観察結果および式 (5.17) から CNT 内部の界面張力のつりあいを考える．Fig. 5.16 の CNT の内径は 1.9 nm であり，111 s における TEM 像を見ると空孔に接触している粒子の直径は  $d_{pc} = 9.5$  nm であった．これを用いると式 (5.17) は

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} > -0.2 \text{ となる． 同様に Fig. 5.17 の CNT の内径は 2.2 nm であり， } d_{pc} = 8.5 \text{ nm であっ}$$

た．ここから式 (5.17) より  $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} > -0.26$  となる．5.4 節および本節で得られた界面張力のつ

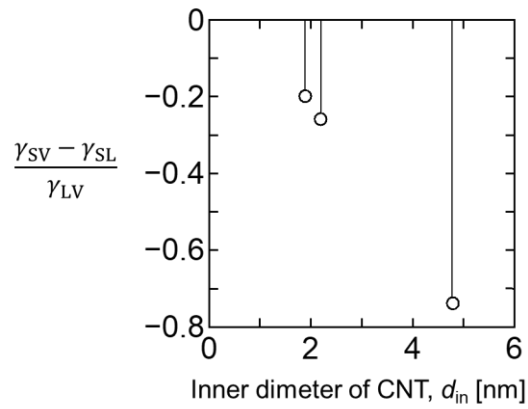
り合いの，CNT 内径依存性を Fig. 5.19 に示す．この結果は界面張力のつり合いを不等式で表されており，値を確定するには CNT 内部に充填することができる，充填口に接触した Pt 粒子の最大の粒径  $d_{pc}^{max}$  を厳密に知る必要があるが，本研究で行った計測ではその確定には至っていない．





**Figure 5.18.** Schematics of the loading process of a Pt droplet into the CNT from void at the sidewall.

(a) Pt particles exist on a CNT, and one of them is attached on the void sight. (b) Pt droplet deforms and partially enters into the interior space of CNT. (c) Elongation of Pt inside the CNT driven by additional supply of Pt atoms from another particles.



**Figure 5.19.** Inner diameter dependence of balance of interfacial tensions obtained from eq.(5.17).

## 5.6 カーボンナノチューブの構造再構築による Pt 粒子内包

### 5.6.1 概要

前節に述べた CNT 側面に形成された空孔から Pt 粒子を充填する実験において、加熱された Pt ナノ粒子が CNT 成長触媒として機能することにより、Pt 粒子を囲むようにグラフェン層を形成し、結果として新たに形成された CNT の内部に Pt ナノ粒子が内包された構造が形成できることも明らかになった。本節では、Pt 粒子の周りに CNT を構成する過程の電子顕微鏡その場観察を 5.6.1 項に示す。さらに、内包された Pt 粒子を加熱し、Pt の蒸発に伴う気液界面の移動のその場観察も行った。その結果を 5.6.2 項に示す。

### 5.6.2 Pt 粒子内包過程の TEM 観察

前節で述べた CNT 側面に形成された空孔から Pt 粒子を充填する実験において、Pt ナノ粒子が自身を担持している CNT に浸入せず、その周りにグラフェンのような層を析出させ、結果として Pt 粒子の周りに新たな CNT 構造を構築することにより Pt 粒子は CNT 内部に内包される様子も観察された。そのときの電子顕微鏡その場観察について本節で述べる。

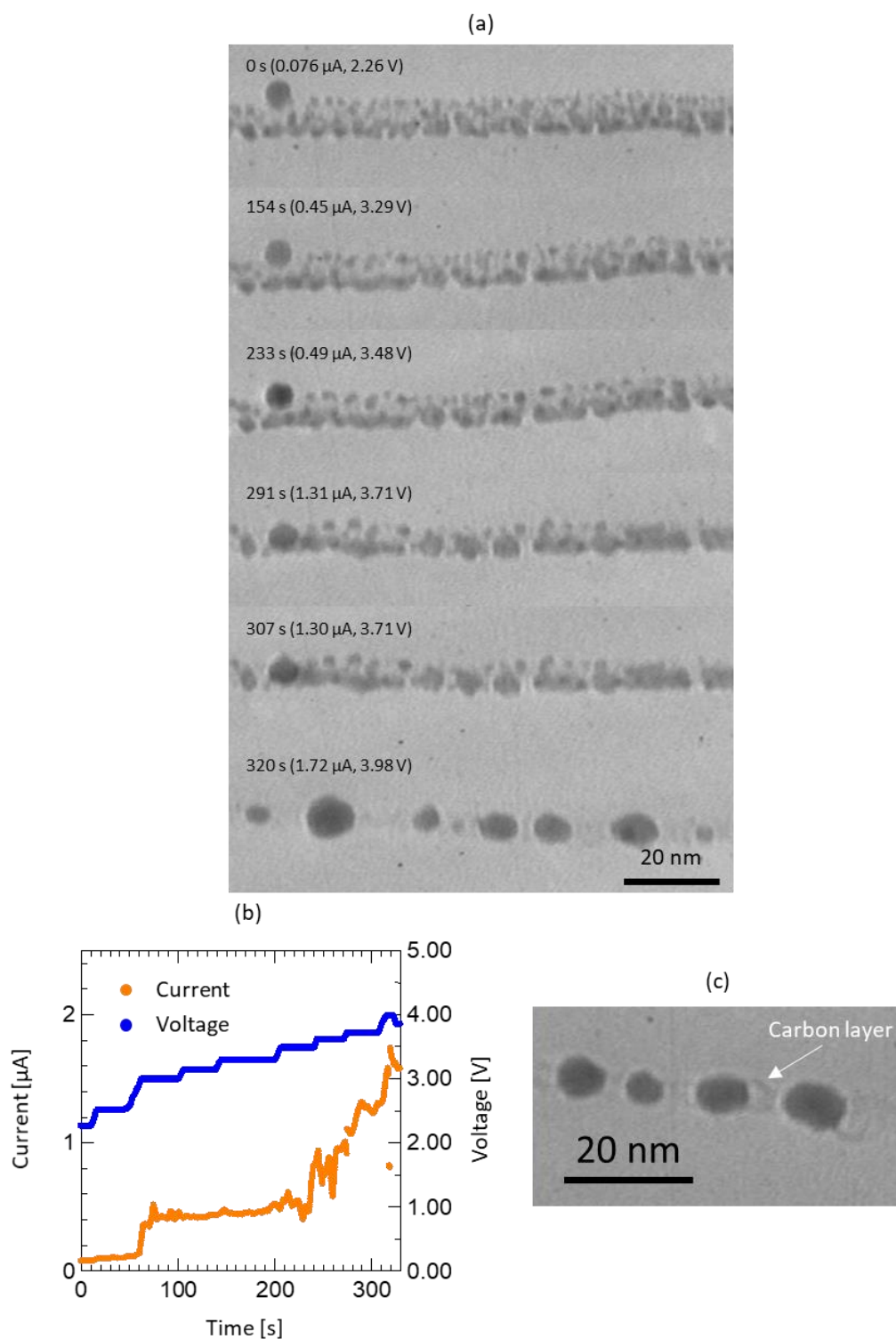
Fig. 5.20(a) の 0s における TEM 像では、O<sub>2</sub> プラズマ (7 mA, 30 s) を施したバンドル状の SWCNT (Meijo nano carbon 製) に Pt 粒子が蒸着されている。この試料作製に用いた CNT は直径 1nm 程度で、この像くらいの太さであれば 5, 6 本がバンドルをなしているはずだが、実際にはそのような構造は像から確認できず、直径 7, 8 nm 程度の一本のチューブのようにもみえる。プラズマ処理によりバンドルをなす SWCNT が、個々の CNT の構造を留めないほど大きく損傷したためと考えられる。したがって、初期状態として、その表面には多くの欠陥に加え、グラフェン状の構造を有するアモルファスカーボンが存在する。この上に Pt を蒸着した CNT を、前節までの実験と同様に、TEM 内でステージ電極間に架橋させて通電加熱を行った。

そのときの時間経過に伴う構造変化を Fig. 5.20(a) の TEM 像に示す。電圧を印加し、電流を上昇させると、0s (0.076  $\mu$ A, 2.26 V) から 307s (1.30  $\mu$ A, 3.71 V)にかけて Pt 粒子が徐々に合体しているのが分かる。233s (0.49  $\mu$ A, 3.48 V)時点での Pt 粒子の大きさはおおよそ 5nm であり、307s (1.30  $\mu$ A, 3.71 V)時点では 6 nm であった。そして 320s (1.72  $\mu$ A, 3.98 V)時点で Pt 粒子が直径約 4~8nm 程度の大きさにまで成長したところで、個々の Pt 粒子表面にグラフェン層の析出が確認された。Fig. 5.20 (c) は Fig. 5.20 (a) と同じ CNT 上の別の視野で記録した TEM 像である。これを見ると Pt 粒子を覆うように 10nm 程度の短い CNT 状のケージ構造が形成されていることがわかる。

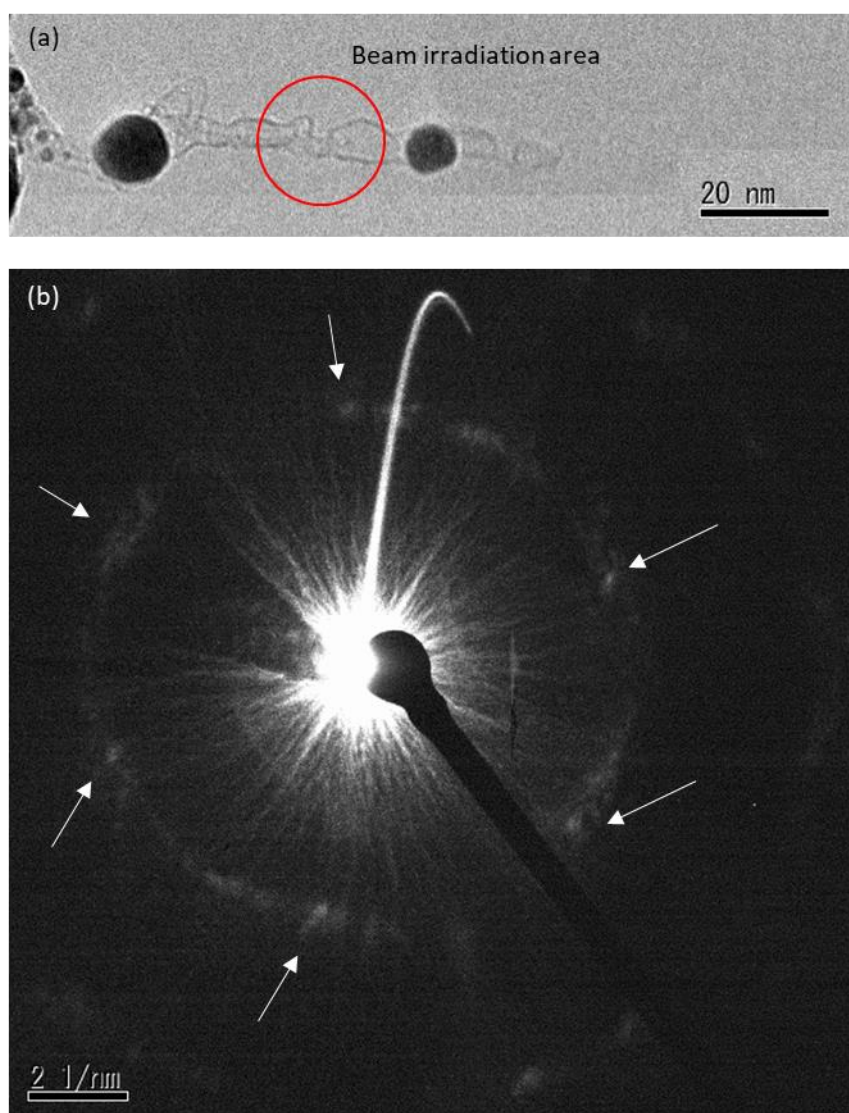
本来、Pt は CNT 合成触媒として機能することが知られており [67], Pt 粒子の周りに形成された層がグラフェン構造を有する可能性が高い。このことを確認するために、内部の Pt を蒸発させたあと残った CNT に対して電子回折を調べた。Fig. 5.21(a) の赤丸で示す局所領域から得られた回折図形を Fig. 5.21(b) に示す。矢印で示した位置に 6 回対称の回折斑点が確認でき、グラフェンシートをなす六員環構造由来のものであると考えられ、おそらく照射

領域中の比較的平坦な部分から回折を検出していると見られる．このことは，Pt 粒子の周りに形成された層が CNT と同様の構造を有することを裏付けている．しかしながら，TEM 像からもわかるようにきれいな円筒構造はしておらず，電子回折でもそれほど構造の周期性は高くはない．したがって，五員環や七員環をはじめとする欠陥が多く含まれた CNT であると考えられる．

CNT が触媒金属粒子から成長する初期段階において，まず触媒粒子に炭素原子が溶け込み，飽和濃度に達すると粒子表面にグラフェン層を析出させることが知られている[68]．また，タングステン粒子表面に CNT が形成された報告もある[69]．今回用いた CNT は SWCNT であり，前節で用いた DWCNT とは異なり  $O_2$  プラズマによる損傷が大きかったために，Pt 粒子は炭素原子を多く取り込みやすい状況にあったと考えられる．したがって，Pt 粒子を担持していた CNT を炭素供給源として，Pt 表面にあらたな CNT を構築したことになる．



**Figure 5.20.** (a) TEM images of formation of carbon layer on surface of Pt particles. (b) Temporal variation of the current (orange line) corresponding to that of voltage (blue line) applied between two CNTs shown in (a). (c) High magnification image of carbon layer formed on the surface of Pt particles.



**Figure 5.21.** Diffraction pattern of the carbon layer formed on the surface of Pt particle. (a) Red circle is the area of beam irradiation. (b) Six spots shown by the arrows imply the carbon layer.

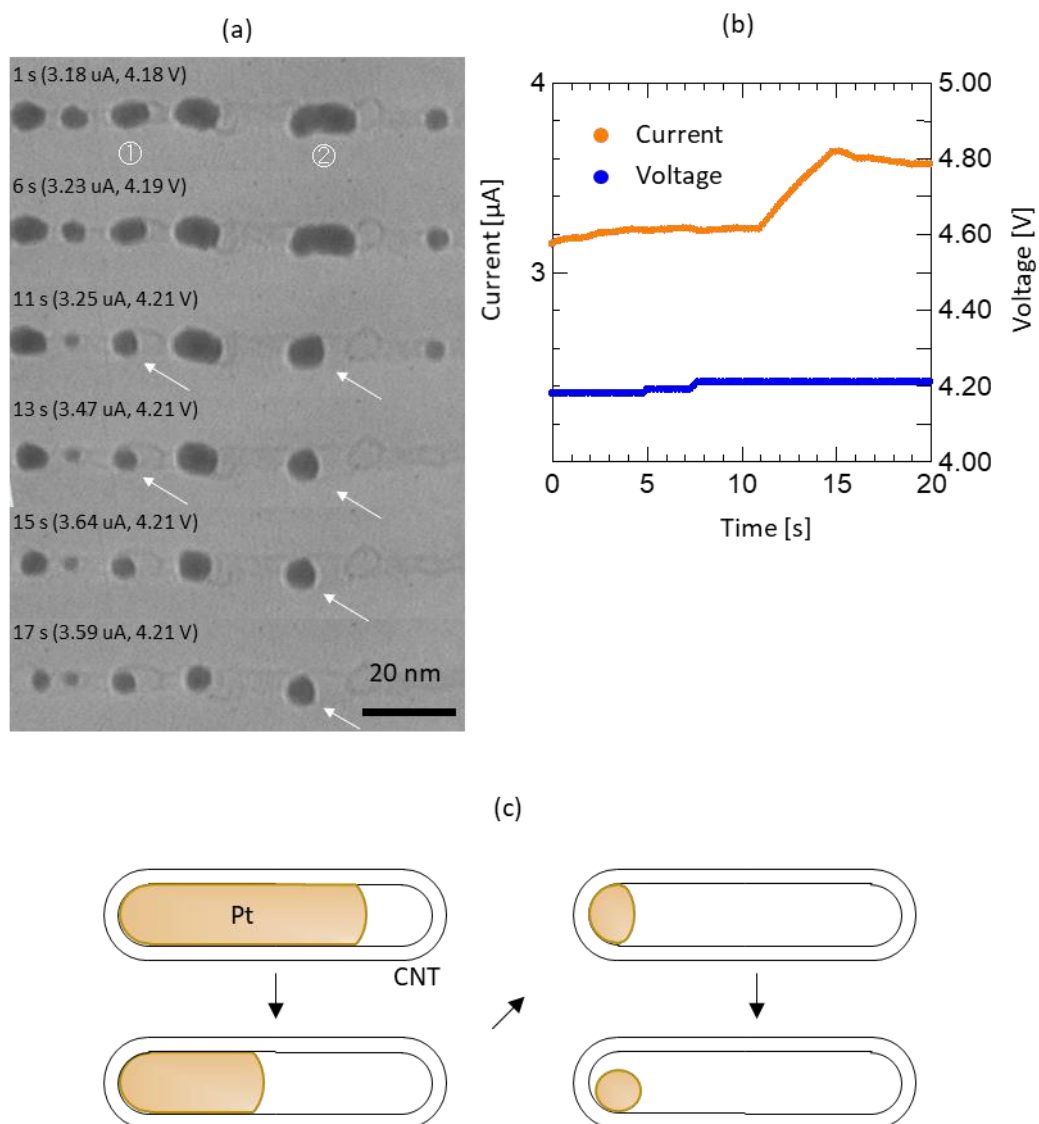
### 5.6.3 内包された液体 Pt の蒸発に伴う気液界面の移動のその場観察

Fig. 5.20 (c)に示した一連の観察において 320 s 以降において、温度をさらに上昇させたときに CNT 内の Pt 粒子の蒸発に伴う気液界面の移動が観察された。Fig. 5.22 に, Fig. 5.20(c) と同一の CNT において, Pt の蒸発に伴う気液界面の移動をその場観察した結果を示す。1 s の時点では CNT に充填された Pt 粒子が 6 個存在する。この状態で電圧を印加すると, 4.2V

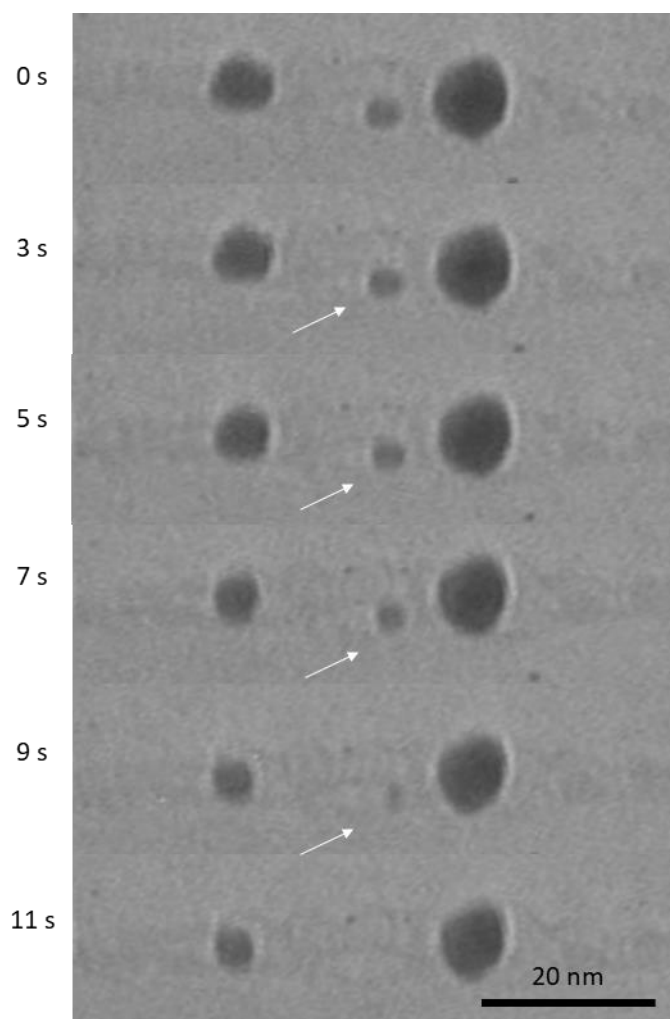
としたところで 11 s から 15 s にかけて電流が  $3.25\ \mu\text{A}$  から  $3.64\ \mu\text{A}$  に上昇した(Fig. 5.22 (b)). これに伴い, 内径 7~8 nm の CNT に充填された Pt 粒子 (像中に①および②で示した) が蒸発し始め, 気液界面の移動が観察された. このときの気液界面の移動の模式図を Fig. 5.22 (c)に示した.

この過程において, ②の粒子の接触角に着目すると, 11 s~17 s に観察された気液界面の移動中にはほとんど変化していなかった(Fig. 5.22(c)2 つ目). ①の粒子に関しては, 11 s から 13 s にかけて, 充填された Pt 粒子が CNT 側面から外れ, ラグビーボール状の形状から球状に変化していることが分かる(Fig. 5.22 (c) 4 つ目). これは固液界面を形成しラグビーボール状を維持するよりも, 固液界面をなくし球状の気液界面を稼いだ方が安定であるからと考えられる.

同様の実験を内径の, より小さい CNT に対しても行った. Fig. 5.23 は内径 3.8 nm の CNT 内部に充填された Pt 粒子の蒸発に伴う気液界面の移動をその場観察した結果を示す. このケースでは 0~7 s において内径 7~8 nm の場合と同様に接触角が変化せずに気液界面が移動した. このことから, 3.8 nm の狭い領域においても内部の Pt はマクロスケールで観察されるように液体のように振る舞うことが明らかとなった. さらに蒸発が進むと, 内包された Pt 粒子の形状がラグビーボール状になり, そこから球状に変化することなくすべての Pt が蒸発した (Fig. 5.23, 9 s). このことから, Fig. 5.22 の内径 7~8 nm の場合に比べて内径 3.8 nm の CNT 内部においては気液界面を増やすよりも固液界面を維持するほうが安定であると考えられる.



**Figure 5.22.** (a) Evaporation of Pt particle inside the carbon layer. (b) Temporal variation of the current (orange line) corresponding to that of voltage (blue line) applied between two CNTs shown in (a). (c) Schematic of evaporation of Pt particle inside the CNT.



**Figure 5.23.** TEM images of evaporation of Pt particle inside the CNT with inner diameter of 3.8nm.

## 5.7 カーボンナノチューブ内部に充填された液体 Pt の接触角

### 5.7.1 接触角の計測

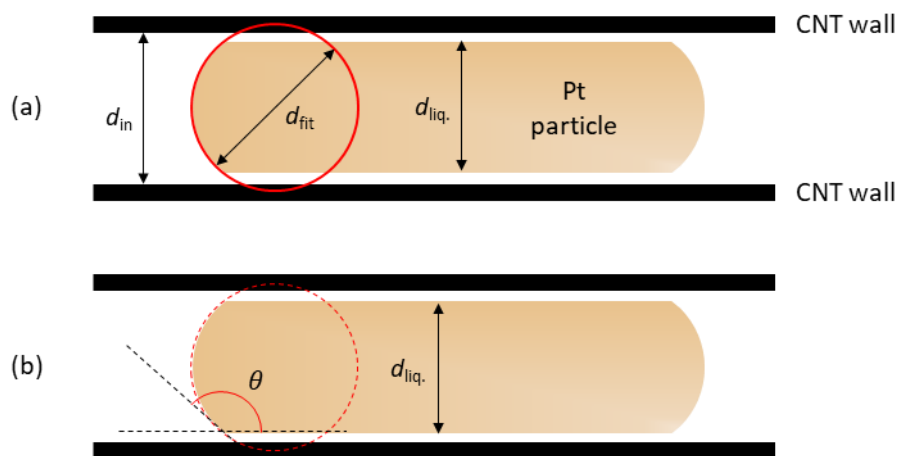
本研究では 5.4～5.6 節で述べた 3 通りの方法により内径 1.7 nm～7.5 nm の CNT 内部に Pt 粒子を充填することができた。これらの結果から、充填した Pt 粒子の接触角の計測を行った。その方法について以下に説明する。接触角は CNT 内部に充填した Pt 粒子の気液界面を円弧で近似し、その円弧と CNT 内壁における接線の傾きから求めた。Fig. 5.24 (a) に示すように実際には CNT 内壁と内部の液体粒子との間には数 Å 程度のギャップが存在する。そのため、CNT の内径  $d_{in}$  と内部の液体粒子の外径  $d_{liq}$  は異なる値をもつ。しかし、本研究で得られる TEM 像の分解能ではそのギャップを観察する精度はない。そこで、本研究では液体粒



子の外径を CNT の内径 ( $d_{\text{liq.}} \cong d_{\text{in}}$ ) として接触角を求めた. Pt 粒子の気液界面を円弧で近似したときの円弧の直径を  $d_{\text{fit}}$  とすると, Fig. 5.21 (b) に示すような幾何学的関係から接触角は

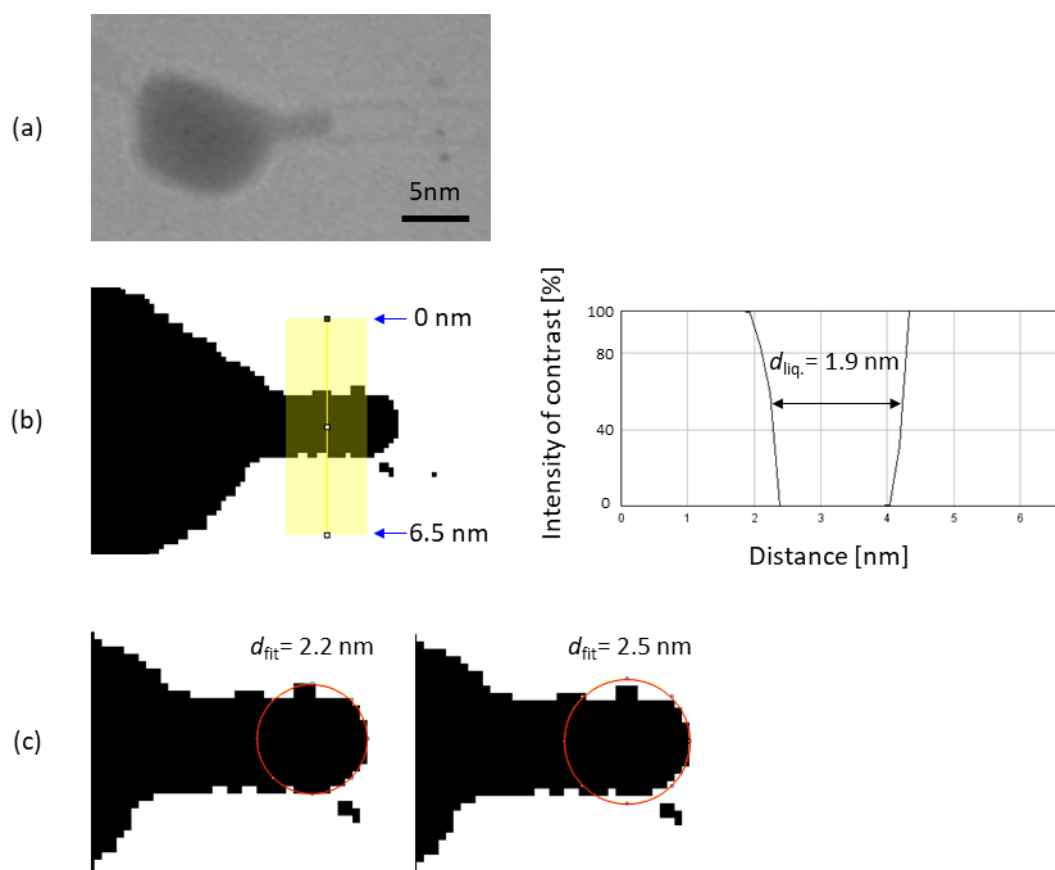
$$\theta = \pi - \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{d_{\text{fit}}^2 - d_{\text{liq.}}^2}}{d_{\text{liq.}}} \right) [\text{rad}] \quad (5.18)$$

と求まる.



**Figure 5.24.** Schematic of Pt particle loaded inside the CNT. (a) liquid-vapor interface is fitted by the circle. (b) Contact angle is defined by the tangent at liquid diameter.

次に, CNT の内径の見積もりおよび気液界面形状を円弧で近似したときの直径の求め方を説明する. Fig. 5.25 に計測例を示す. まず, 得られた TEM 像コントラストの 2 値化を行い, CNT 内部に充填された液滴を抽出する. この 2 値化された TEM 像から液体粒子の外径をラインプロファイルから求める (Fig. 5.25(b)). この CNT の場合は  $d_{\text{liq.}} = 1.9 \text{ nm} (\cong d_{\text{in}})$  と計測された. 次に Fig. 5.25 (c)に示すように液滴の気液界面を円弧によりカーブフィッティングする. フィッティング可能な最も小さな円と大きな円を決定し, それらの直径の中間値を, 気液界面の円弧の直径とした. この CNT 内部の Pt 粒子の場合, 小さい円と大きい円の直径は  $d_{\text{fit}} = 2.2, 2.5 \text{ nm}$ であったので中間値は  $d_{\text{fit}} = 2.35 \text{ nm}$ となった. さらに, 式(5.18)から接触角を求めると  $\theta = 144^\circ$ であった. また, 接触角の誤差はフィッティングした円弧の最小及び最大の直径から得られる接触角とした.



**Figure 5.25.** How to measure the contact angle from TEM image. (a) TEM image of Pt loaded CNT. (b) Binary image and the line profile from which the diameter of liquid can be measured. (c) Fitting of the liquid-vapor interface with circle. Fitting with two circle which diameters are minimum and maximum.

### 5.7.2 接触角の CNT 内径依存性

Fig. 5.26(a) に内径 1.7~7.5 nm の CNT に対して計測した Pt 粒子の接触角の、CNT 内径依存性を示す。なお、本研究で行った接触角の計測は、CNT の壁面が比較的真っ直ぐな部分の内部に存在する Pt 粒子のうち、アスペクト比が 1 以上で、CNT の軸方向に長くなっているものを選択して行った。また、Fig. 5.26(b~e) に Pt が充填された CNT の TEM 像を示す。Fig. 5.26(a)において青色のプロットは、複数個の Pt 粒子について 5.6.2 項に述べたような蒸発が生じたときの TEM 像から接触角を計測した。また、オレンジ色のプロットは 5.4 節や 5.5 節に述べたような過程で Pt を充填した際に計測された接触角を示す。Fig. 5.26(a)をみると蒸発時における接触角の方が充填時におけるものより全体的に小さい。界面張力は一般的に温度に依存し、温度が高くなるほど接触角は小さくなることが知られている。実際に、

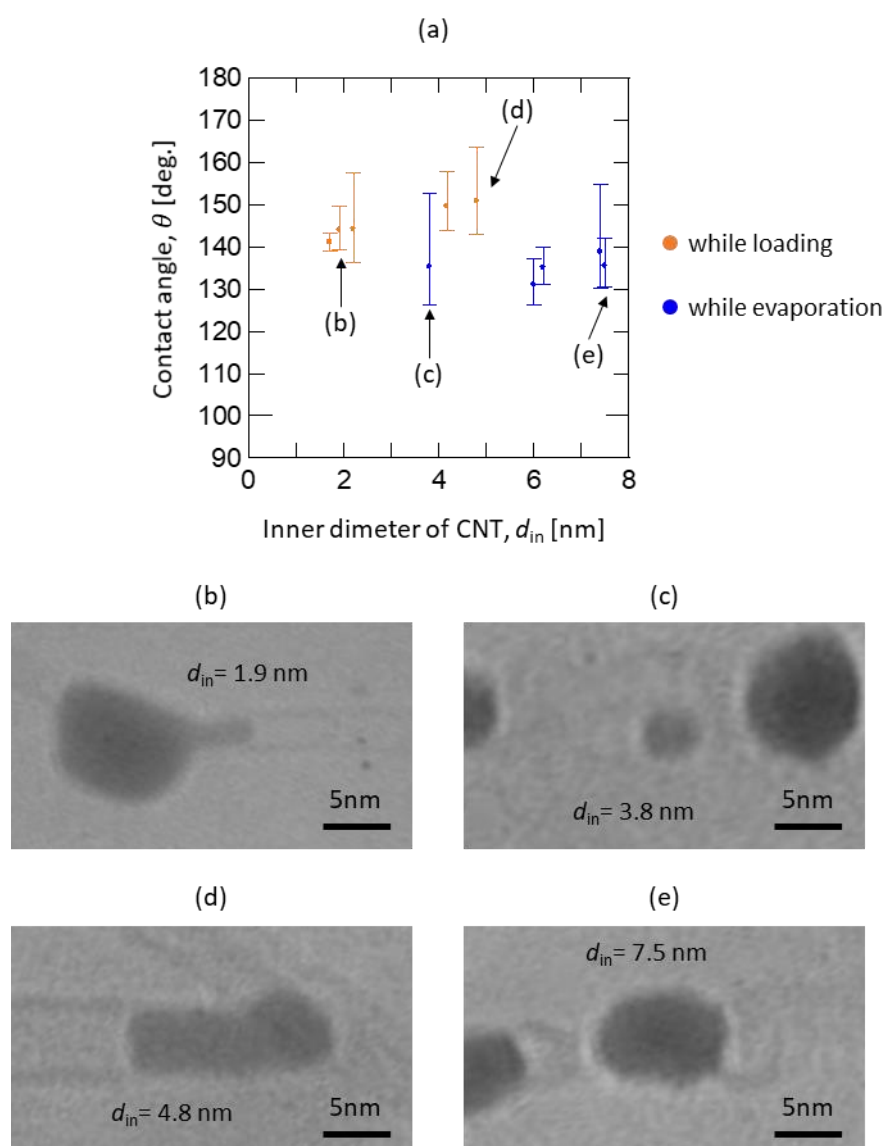
正確な温度はわからないが、蒸発時の温度の方が充填時よりも高い。なぜならば、充填時に観察された Pt 粒子はちょうどブラッグ反射が観察されなくなった状態であり、融点近傍の温度であると予想でき、蒸発時の温度は融点に比べると十分に高いからである。つまり、両者の接触角の違いは温度による違いであるといえる。

したがって、計測された接触角の内径依存性を議論するには同じ温度域のものを比べる必要がある。Pt の蒸発が起こる温度はほとんど同じであることから、蒸発時に計測された接触角にのみ着目する。内径 3.8 nm~7.5 nm において接触角は誤差の範囲内で内径に依存せず一定にみえる。4 章の CNT 表面の濡れに関する分子動力学計算で示された、曲率による接触角の変化は最大で約 20°であった。もし、CNT 内壁の濡れも同様に曲率の影響を受けるのであれば、CNT 内部の液体の接触角は変化したとしても同程度と推察される。ただし、今回の実験で計測された接触角は誤差が 10°~20°であり、そのような曲率による影響があったとしても検出できなかった可能性がある。CNT 内壁の濡れが曲率により変化しているとすれば、接触角は内径の減少に伴い増大すると考えられる。このことは、4.9 節に CNT 表面における C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\Phi_C$ の変化について議論したのと同様な考え方を適用すれば、CNT 内部に液体が存在する場合の $\Phi_C$ は直径の減少に伴い増大すると予想されるためである。これについては $\Phi_C$ についておおまかな計算を行っており、その概要を付録 A4 に示す。また、内径の変化によるエントロピーへの影響がないとすると $\Phi_C$ の増大は Helmholtz 自由エネルギーの増大につながることも、4.9 節での考察と同様、接触角が増大するという予測に対して矛盾がない。ただし、 $\Phi_C$ と界面張力の関係性については議論の余地があると考えている。

一方、Pt 粒子の充填時に計測された接触角についても内径依存性を考える。なお、充填時の温度はほぼ同じと推測している。Fig. 5.26 から、内径 1.7 nm~4.8 nm の領域において直径の減少に伴い接触角が減少している。前述の内径 3.8 nm 以上では接触角の減少は見られなかったのに対して内径 1.7 nm~4.8 nm で見られたのは、CNT 内部空間が狭いことが考えられる。また、前述したように、CNT 内部に液体が存在する場合の $\Phi_C$ は直径の減少に伴い増大し接触角は増大すると予想される。しかし、内径 1.7 nm~4.8 nm で見られたの予想と反対で、直径の減少に伴う接触角の減少であった。よって、内径 1.7 nm~4.8 nm の領域で見られた接触角の変化は、曲率による界面張力の変化以外の要因があると考えられ、それは液体分子が狭い空間に閉じ込められることによるものであると考えられる。すなわち CNT 内部の液体分子が狭い空間に閉じ込められることによる接触角変化が検出されている可能性がある。先行研究では閉じ込めによる影響が内径 2.3 nm 以下において発現すると報告されており[70]、本結果の接触角変化が見られたスケールにおいても十分に影響し得る。

4 章で行った分子動力学計算では、CNT 表面の濡れは CNT 直径の減少に伴いピンニング効果が発現し、濡れ性に変調を与えることが明らかとなった。このピンニング効果は CNT 内部においても発現するのであろうか。結論から言うと、CNT 内部においてピンニング効果は発現しないと考えられる。CNT 表面の場合には液体分子が CNT を構成する炭素六員環の中心

に捕捉される．さらに捕捉された分子が隣の炭素六員環の中心に移動する際のエネルギー障壁が直径の減少に伴い高くなることが予想される．一方で，CNT 内壁の場合には CNT 内径の減少に伴い，炭素六員環の中心距離が近くなり，液体分子が隣り合って捕捉しづらい状況になる．また，捕捉された液体分子が隣の炭素六員環の中心に移動する際のエネルギー障壁は内径が小さいほど低くなることが報告されている[62]．よって，CNT 内部においてピンング効果は発現せず，これは正の曲率を有する CNT 表面に発現する独特の現象であると考えられる．



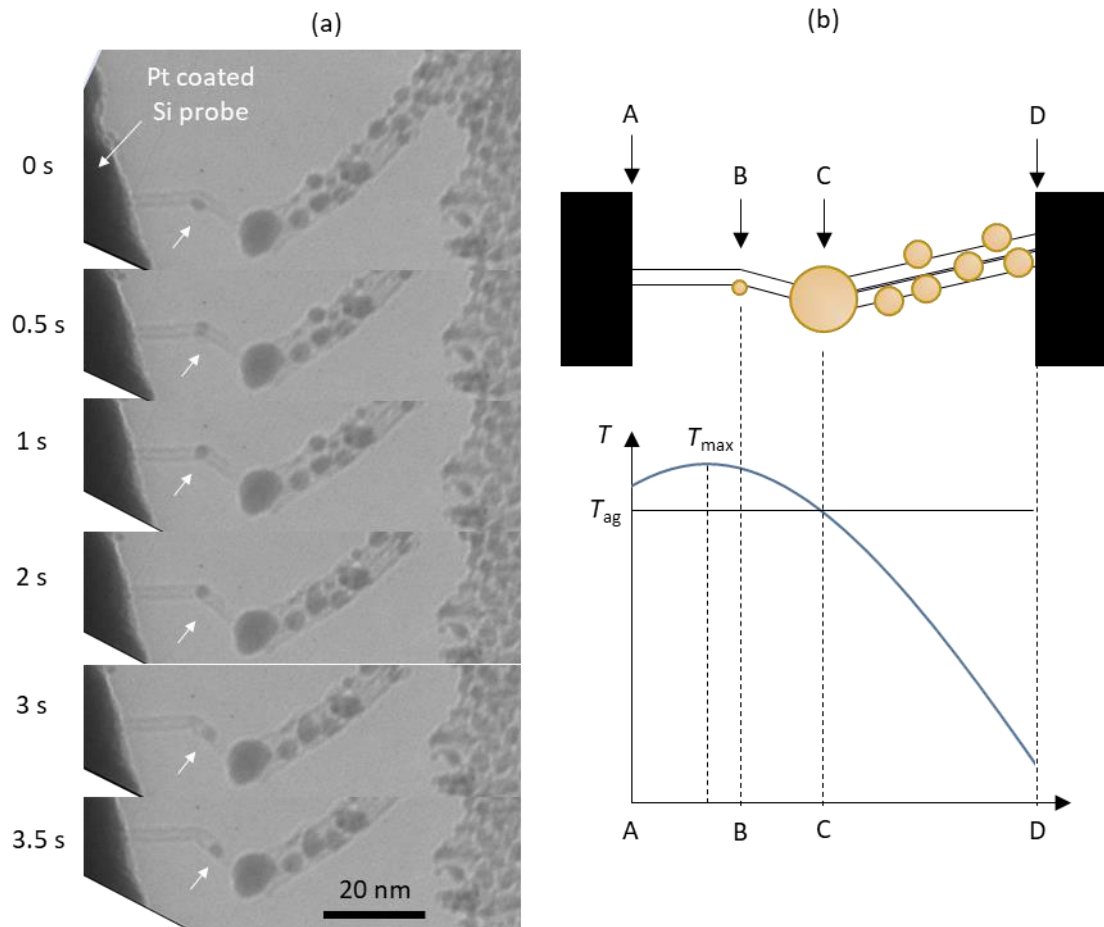
**Figure 5.26.** (a) Inner diameter dependent contact angle of Pt inside the CNT. (b-e) TEM images of Pt loaded CNT shown in (a).

## 5.8 カーボンナノチューブ内部における液体の動的挙動

本節では熱泳動により、CNT 表面上の Pt 粒子が CNT 側面の空孔から浸入し、さらに浸入した Pt 粒子が移動する様子をその場観察した。

まず、 $O_2$  プラズマにより DWCNT に空孔を作製し、さらに Pt を蒸着した。この CNT を電極間に架橋させ、通電加熱により温度勾配を形成し、その様子を観察した。Fig. 5.27(a) は架橋させた CNT を通電加熱させたときの時間経過を示しており、Fig. 5.27(b) は CNT の模式図と予想される温度分布を示している。この CNT は A-C 間は内径 1.8 nm の 1 本で C-D 間は 2, 3 本の CNT バンドルであることがわかる。A-C 間は 1 本であるため C-D 間に比べて抵抗が高く高温になると考えられる。また、TEM 像からも A-C 間の粒子は通電加熱により合体し、C 地点の粒子になった。一方で C-D 間の粒子は合体しておらず、A-C 間よりも温度が低いといえる。

時間経過をみると 0 s において矢印で示した CNT 側面の Pt 粒子は 0.5 s において CNT の折れ曲がった位置に移動していることが分かる。そして、1 s において Pt 粒子の界面が CNT の内側にあることからこの時点で Pt 粒子は CNT 側面の空孔から内部に浸入したと考えられる。そして、1 s から 3.5 s にかけて Pt 粒子は C 地点に向かって移動している。このとき、Pt 粒子の形状は CNT の内壁に沿っており、液滴単位で移動していることが分かる。



**Figure 5.27.** (a) Loading and moving of Pt particle inside the CNT from the sidewall. (b) Schematic of the CNT and the Pt particles, and the assumed temperature distribution.

## 5.9 まとめ

本研究では、3通りの方法で CNT 内部に溶融した Pt を充填することに成功し、接触角を計測することにより CNT 内壁の濡れ性を評価した。

まず、CNT に担持された Pt を、CNT を通電加熱し熱勾配を形成することで、熱泳動により先端の開いた CNT の先端および側面に空孔のある CNT の側面から充填した。本研究では先端から Pt 粒子を充填する方法では、内径が最小 4.8 nm の CNT への充填に成立した。一方で、CNT の側面の空孔から Pt を充填する新たな方法を確立することで、内径のより小さい、1.9 nm および 2.2 nm の CNT にも Pt 粒子を充填することができた。内径 2 nm 以下の CNT に対して液体が浸入する過程がその場観察できたのは、本研究が初めてである。CNT の先端から、側面からの両方において、液体を内部に浸入させる機構には 2 段階のプロセスがあると考えられる。1 つ目は Pt 粒子の一部が浸入する箇所の CNT 内壁に接触する first contact で、2 つ目は CNT 内部に浸入した Pt 液体とは別の Pt 粒子が拡散により CNT 内部の液体 Pt に吸収され内部 Pt 体積が増大する adding with diffusion である。この 2 つのプロセスにおいて熱泳動は二つの役割を果たしている。一つは first contact において融解した Pt 粒子を変形させて CNT 内壁に Pt 粒子の一部を接触させる際の駆動力となる。その後、CNT 開口におけるポテンシャルにより Pt が内部へ引き込まれる。さらに、adding with diffusion では CNT 上の Pt の移動方向を制御している。これらのプロセスにより、本研究で観察されたような充填が生じると考えられる。また、CNT 内部に Pt 粒子が充填できるための条件を CNT の内径、充填箇所に接触している粒子の直径および CNT 内部の界面張力をもとに求めた。

さらに、Pt 粒子の周りに炭素層を再構成することで CNT 内部に Pt 粒子を充填させることもできた。この方法では内径 1.7 nm~7.5 nm の CNT 内部に Pt 粒子を充填させることができた。また、内径 3.8 nm 以上の CNT に対して充填させた Pt 粒子の温度を通電加熱により上昇させ、蒸発に伴う気液界面の移動をその場観察することができた。このとき、Pt 粒子の気液界面は離散的ではなく連続的に移動しているのが観察された。このことから、少なくとも内径 3.8 nm 以上の CNT に対してはマクロスケールと同様に CNT 内部の Pt 粒子は液体として振舞っていると考えられる。

以上のことから、3通りの方法により内径 1.7 nm~7.5 nm の CNT 内部に Pt 粒子を浸入させることができた。CNT 内部に充填した Pt 粒子の接触角を計測し、その内径依存性を明らかにした。その結果、内径 3.8 nm~7.5 nm における接触角は内径に依存せず一定であると考えられる。しかしながら、今回計測した接触角の誤差は  $10^{\circ}$ ~ $20^{\circ}$  と大きいために曲率による影響が確認できなかった可能性が考えられる。内径 1.7 nm~4.8 nm における接触角は内径の減少に伴い明らかに減少していることがわかった。これは液体分子が狭い空間に閉じ込められることによる影響であると考えられる。

## 第 6 章 結言

本研究では、分子スケールの曲率を有する CNT の表面および内壁の濡れについて調べるために、それぞれ分子動力学解析および TEM 観察を行った。前者に関しては、実験により CNT 直径による濡れ性の変化が示唆されていた直径 10nm 以下の CNT について、その要因を分子論的な観点から明らかにするために、CNT 表面と Ar 液体に対する接触角と界面張力の直径依存性を明らかにした。また、ナノメートルスケールにおいて Wilhelmy の関係式および Young の式の成立可否を検証した。後者に関しては、CNT 内部に融解した Pt を充填したときの TEM 観察を行うことにより、Pt 液滴が CNT 内壁となす接触角を計測した。本研究では CNT 内壁の濡れが変化し得る内径 10nm 以下、特に液体が狭い空間に閉じ込められることによる影響が発生し得る内径 2nm 以下の CNT に着目し、その内壁における接触角の内径依存性を調べた。以下に各章ごとに得られた結果をまとめる。

### 4 章：CNT の濡れおよび界面張力の分子動力学解析

- 本研究では分子動力学解析により CNT が Ar 液体中に配置された系を計算し、CNT 表面の濡れに対する直径依存性を調べた。その結果、CNT 表面に形成されるメニスカスの接触角は CNT の直径に依存することが分かった。ただし、接触角の直径依存性の傾向は界面の位置によって異なる。実際に、界面位置の定義は定まっておらず議論の余地がある。固体と接する界面の場合、そもそも平坦な界面でも様々な議論があり、それに加えて本研究で扱っている CNT のような曲率を有する物質の場合、界面位置によりその面積も異なるため、より注意が必要となる。ただし、少なくとも本研究で示した結果は、直径に依存して濡れ性が変調していることは明らかである。界面の位置を CNT 壁面に取った場合には、接触角が直径の減少に伴い減少する。この場合の傾向は直径 4.5nm 以下の CNT について AFM による力計測から得られた知見と一致する。CNT 表面の濡れ性が直径に依存する要因として、分子論の観点から以下の 2 点があると考えられた。
  - 直径 3.89nm 以下の CNT においては接触線近傍の Ar 液体に対して CNT から外力を受けていることが示された。この外力は接触線近傍の Ar 分子が CNT 壁面をなす炭素六員環にピニングされることによって生じたというモデルを考えると説明できる。一般的に原子レベルの構造異常サイトにより生じるとされるピニングが、欠陥の無いグラフェンで構成される CNT を用いた計算系において発現すると示唆されることは、大変興味深い。CNT 表面においてピニングが生じ得る原因としては、Ar 分子 1 個が CNT を構成する炭素六員環の中心に捕捉された状態から隣接する六員環中心に移動するためのエネルギー障壁が、直径の減少に伴い増大することが挙げられる。このようなピニング効果は液体分子が炭素六員環の中心に捕捉されるかどうかによるため液体分子の構造にも依存す



ると考えられる.

- 円筒面に対する Bakker の式を用いて直径の 1.55~7.00nm の界面張力を算出した結果, 直径 7.00nm 以下の CNT において固気および固液界面張力が CNT 直径に依存することが示された. 界面張力が CNT 直径に依存する要因は, C 原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\Phi_C$ が直径に依存することで界面の自由エネルギー $F^S$ が変化することによると予想される. 固液界面の場合, 計算結果から実際に $\Phi_C$ は直径の減少に伴って減少しており, これは CNT の曲率により炭素原子を中心とした Ar の動径分布が変化することに起因する. CNT 直径に依存して $\Phi_C$ が変化することによって $F^S$ が変化することが予想できる. ただし, 界面張力は $F^S$ を界面の面積で乗ずることで得られるため, これについても界面位置に大きく依存する.
- 本研究で行った計算により得られた結果を用いて, 接触角と界面張力との関係を示す Young の式が分子スケールの曲率を有する CNT に対して適用できるのか検証した. その結果, ピニング力の働く直径 3.89nm 以下の CNT に対しては適用できず, ピニング力を考慮した補正項を加える必要があることが明らかとなった. さらに, この補正項を加えた Young の式であれば, 界面の位置を CNT 壁面から Ar の第一吸着層の間の空乏層のどの位置に取っても成立することが分かった. つまり, 前述の通り界面の位置を決定することはできないが, 界面の位置によらず, ピニングを考慮した Young の式が成立する.
- Wilhelmy の関係式がナノメートルスケールの直径を有する物質において適用できるのかについても検証した. その結果, 直径 7.00nm 以下の CNT においても適用できることが示され Wilhelmy 法に基づき計測した接触角の妥当性を裏付けた.
- さらに, 固気, 固液界面を CNT の軸方向に増大させたときと, 円周方向に増大させたときの自由エネルギー変化から得られるそれぞれの界面張力を計算した結果, 両者は大きく異なることが分かった. すなわち, 固体の界面張力には異方性があることが示唆された. 一般的に気液界面に働く界面張力は等方的に働くが, CNT のように曲率を有することで固体の界面張力が異方性をもつことは大変興味深い.

## 5 章 CNT 内壁の濡れの電子顕微鏡観察

- 本研究では 3 通りの方法で CNT 内部に Pt 液体を充填することができた. 一つ目は Bekarevich らにより確立された開端した CNT の先端から Pt を充填する方法である. この方法により内径 4.8nm の CNT に Pt 液体を充填することに成功した. しかしながら, この方法では, 液体が CNT 内部の狭い空間に閉じ込められることによる影響が

発生し得る内径 2nm 以下に充填するのは困難であった．そこで先端からの充填に代わる新たな方法として、O<sub>2</sub> プラズマにより CNT 側面に空孔を形成し、CNT 上の Pt 液体を空孔から CNT 内部に充填させる方法を確立した．この方法によって本研究で初めて、内径 2nm 以下の CNT 内部に液体が浸入する過程のその場観察に成功した．いずれの方法においても、CNT を通電加熱させることで Pt ナノ粒子を融解させ、CNT 上に温度勾配を形成することによって Pt 液体の充填に成功した．また、これらの二つの方法のいずれにおいても、CNT 内部に Pt が浸入する機構には 2 段階のプロセスがあることが示唆された．1 つ目は充填口に接触している Pt 粒子の一部が CNT 内壁に接触する first contact で、2 つ目は充填口に接触している Pt 粒子とは別の Pt 粒子の原子を拡散により充填口に接触している Pt 粒子に追加することで CNT 内部の Pt の体積が増大する adding with diffusion である．両プロセスにおいては熱泳動が大きな役割を果たしていると考えられる．First contact において熱泳動は融解した Pt 粒子を変形させて CNT 内壁に Pt 粒子の一部を接触させる際の駆動力となり、Adding with diffusion においては CNT 上の Pt の移動方向を制御している．

- CNT 側面の空孔から充填させる過程において、CNT に担持した Pt ナノ粒子の通電加熱中に、Pt 表面にグラフェン層が析出し、結果として新たに形成したグラフェン層により Pt が CNT に内包された状態を形成するという、第 3 の充填方法も見い出した．これは Pt ナノ粒子が CNT 成長触媒として働く性質によって、Pt 表面にグラフェン層が析出したと考えられた．
- これら 3 通りの充填方法によって、結果として本研究では内径 1.7nm～7.5nm の CNT 内部に液体の Pt を充填できた．これらが内壁となす接触角を調べ、その相関を明らかにした．このとき、CNT 内部に浸入した直後の瞬間と、充填された Pt 液体が蒸発する際の、2 つの異なる温度域における Pt 液体の接触角を評価した．侵入時と蒸発時の接触角を比べると侵入時の接触角が 145°～155°であるのに対して、蒸発時の接触角は約 135°と全体的に蒸発時の接触角の方が小さいことが示された．これは蒸発時の温度の方が侵入時より高いために浸入時より接触角が小さくなったと考えられる．蒸発時と侵入時それぞれの状態では温度がほぼ一定であったと考えて、それぞれにおける接触角の内径依存性を調べた．前者の場合に観察した CNT の内径は 3.8nm～7.5nm であり、後者に観察した CNT の内径は 1.7nm～4.8nm であった．前者の場合に接触角はほぼ一定であったのに対して、後者の場合では内径の減少に伴う接触角の減少が見られた．蒸発時の、内径 3.8nm 以上の CNT においてはほぼ一定と内径依存性は見られなかったものの、接触角の誤差が最大で 20°と大きく、分子動力学解析により CNT 表面の濡れについて議論されたような曲率による界面張力の変化が接触角に影響していたとしても矛盾はない．一方で、そのような大きな計測誤差があっても内径 1.7nm～

4.8nm の CNT 内部への侵入時に観察された接触角が内径の減少に伴い変化することが示された。これは液体分子が狭い空間に閉じ込められることによる影響を受けているものと考えられる。また、4 章ではそのような直径の CNT には液体分子のピンングが発現し得るという議論を行ったが、CNT 内壁ではそのようなピンングは幾何学的な理由から発現しない可能性が高い。炭素六員環に捕捉された液体分子が隣の炭素六員環に移動する際のエネルギー障壁は CNT 表面では平坦なグラフェンに比べて増大するのに対して、CNT 内壁では減少することが報告されているからである。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご多忙の身ながら貴重な時間を割いて終始温かいご指導、ご鞭撻を賜りました平原佳織准教授（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻）に心より感謝申し上げます。ご出産という大変なときにもご指導して頂き本当にありがとうございました。

多くのご配慮を賜った高谷裕浩教授（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻）、芝原正彦教授（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻）には厚く御礼申し上げます。

本論文の4章で記した分子動力学解析の遂行にあたり、お忙しいところ他研究室の学生である私に分子動力学を一から教えて頂き、また多大なるご助言、ご指導を頂いた山口康隆准教授（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻）に深く感謝いたします。また、大森健史助教（大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻）には多くの意見やコメントを頂き深く感謝いたします。

共に研究を進め、卒業後も数々の助言をしてくださった平原研究室のOBである荒木祐起、平石浩司、福田大悟、山村学、徐振梓、宮脇直人、大久保諒に深く感謝いたします。

また、Raman Bekarevich氏には5.4節で示した、CNT先端から熔融金属を充填する方法を懇切丁寧に指導して頂いたことを深く感謝申し上げます。

また、私の博士後期課程3年間を、共に研究を進めてきた平原研究室の辻田康平（大阪大学大学院工学研究科）に深く感謝いたします。また、短い時間ではあったが共に研究を進め、共に議論して下さった分領勇貴、山地航平、秋山勝紀、加納弘嗣に深く感謝いたします。

分子動力学解析の遂行に際し、数々の助言をしてくださった大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻山口研究室の学生や卒業生の皆様に深く感謝いたします。特に計算の補助や共に議論して頂いた今泉優太、楠戸宏城に深く感謝申し上げます。

研究でつらいときに笑顔で接して下さった岡崎圭悟君、岡崎巧季君に心より感謝申し上げます。

最後に、研究の遂行にあたり家族の協力があったことをここに記し、心より感謝の意を示します。

## 付録

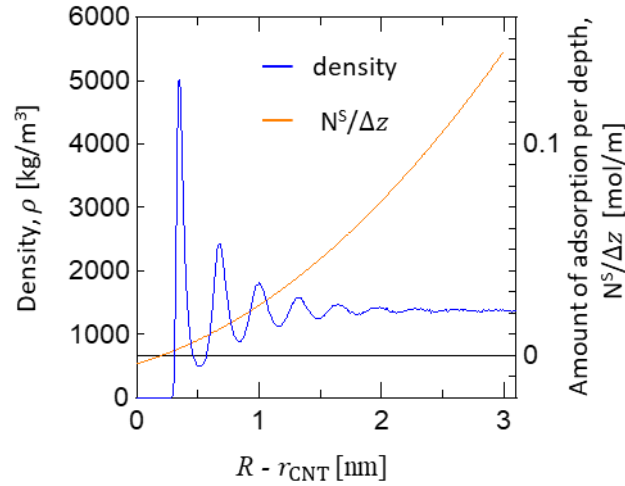
### A1: CNT と Ar の固液界面におけるゼロ吸着面

ギブスの分割面の選び方の一つにゼロ吸着面と言われるものがある (2.4.3 節参照)。気液界面もしくは液液界面の場合，界面に曲率が存在する場合，式(2.26)に示している通り，ゼロ吸着面を選択したときに限り，単位長さあたりの Helmholtz の自由エネルギー変化が界面張力となる。つまり， $F^S = \gamma_0 A_0$  が成立する。固気界面および固液界面においてこの式が成立するかどうかは定かではないが，各直径の CNT に対して下記の式を用いて分割面の位置  $R$  に対する吸着量を算出し，ゼロ吸着面を決定した。

$$N^S = \frac{1}{M_{\text{Ar}}} \left[ 2\pi \int_{r_{\text{CNT}}}^R r \rho(r) dr \Delta z - 2\pi \int_R^{r_L} r (\rho_L^{\text{bulk}} - \rho(r)) dr \Delta z \right] \quad (\text{A1})$$

ここで  $M_{\text{Ar}}$  は Ar の分子量で  $39.948 \times 10^{-3} [\text{kg/mol}]$  である。

Fig. A1 に直径 1.55nm の CNT の固液界面における分割面の位置  $R$  に対する吸着量を示す ( $\eta = 0.15$ )。このときのゼロ吸着面の位置は  $r_0 = 0.994 \text{ nm}$  であった。同様にして求めたゼロ吸着面を表に示す。



**Figure A1.** Density and amount of adsorption of Ar molecules ( $d=1.55\text{nm}$ ,  $\eta = 0.15$ ).

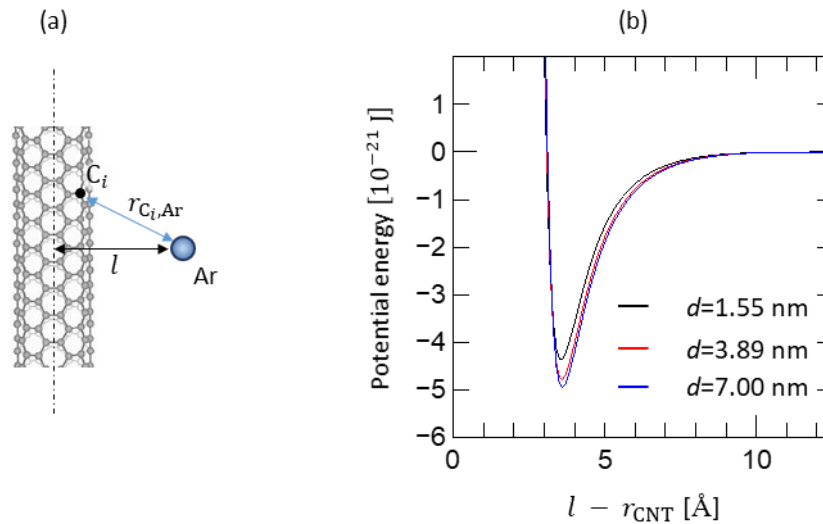
Table A1. Position of equimolar surface when  $\eta = 0.15$ .

Diameter [nm]	Position of equimolar surface $r_0$ [nm]	$r_0 - r_{\text{CNT}}$ [nm]
1.55	0.994	0.22
3.89	2.15	0.21
7.00	3.71	0.21

## A2: カーボンナノチューブと Ar 分子間の相互作用

一つの Ar 分子が CNT から受けるポテンシャルエネルギーを式(A2)により計算した。その結果を Fig. A2 に示す。これを見ると CNT に対する Ar 分子一つのポテンシャルエネルギーの井戸の深さは CNT の直径が大きいほど深いことが分かる。よって、固気界面のように CNT 表面に Ar 分子が少ない場合は Ar に働くポテンシャルエネルギーは Fig. A2(b)で表されるため、固気界面張力は直径の減少に伴い増大したと考えられる。

$$\sum_{i=1}^{N_C} \phi_{\text{Ar-C}}(r_{C_i, \text{Ar}}(l)) = \sum_{i=1}^{N_C} 4\alpha\epsilon_{\text{Ar-C}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-C}}}{r_{C_i, \text{Ar}}(l)} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-C}}}{r_{C_i, \text{Ar}}(l)} \right)^6 \right] \quad (\text{A2})$$

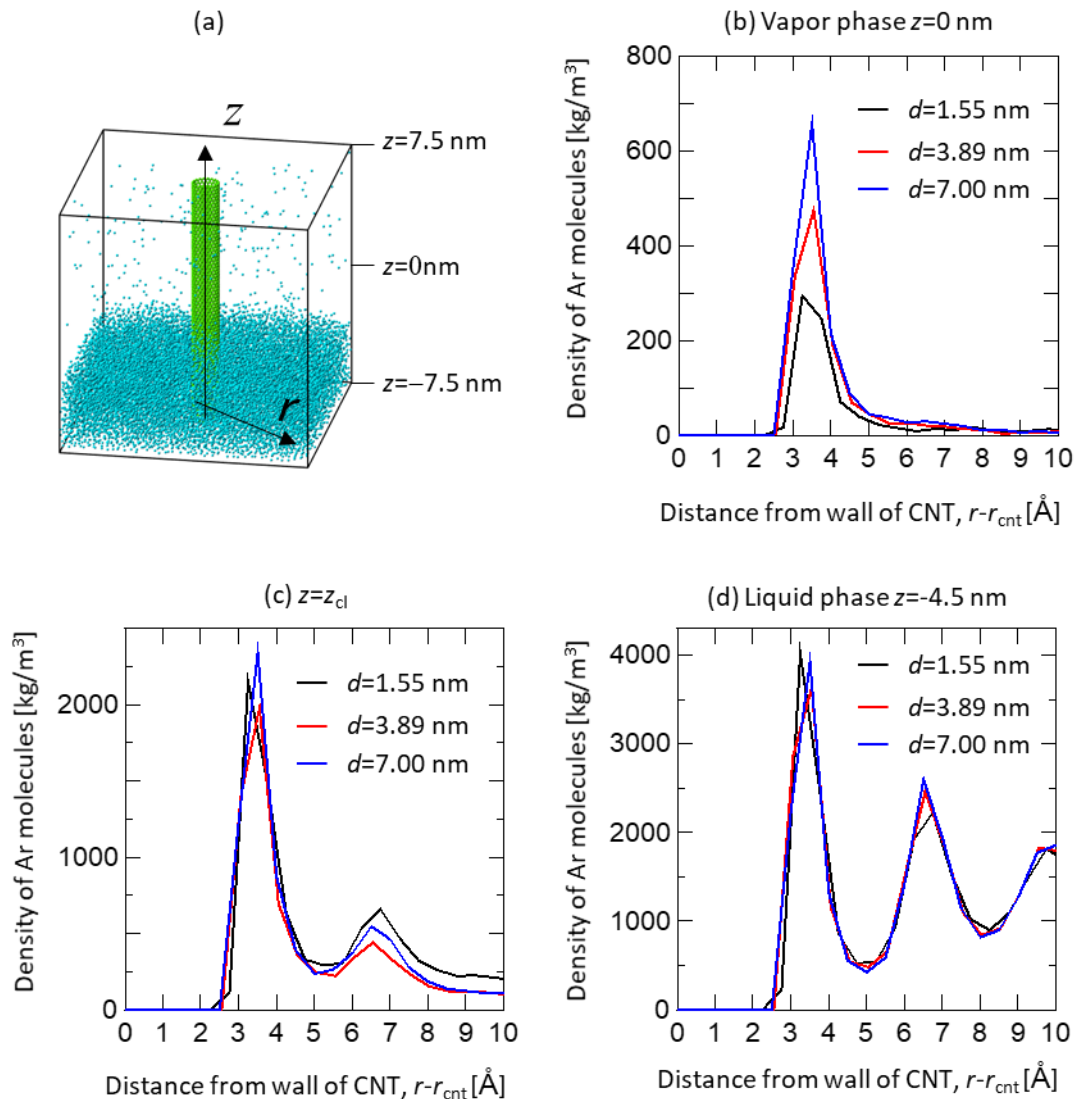


**Figure A2.** (a) Schematic of single Ar molecule and CNT. (b)  $l$  dependence of potential of single Ar molecule.

### A3 : CNT を覆う Ar の密度分布

4.5 節で示した計算系で得られた Ar の密度分布を示す. Ar の密度分布は CNT の軸中心から軸対象を仮定し, CNT の中心から距離  $r$  における円周方向平均の密度を空間刻みは  $0.5\text{\AA}$  で計算した. Fig. A3 に気相, 液相, および接触線における Ar の密度の  $r$  分布を示す.

Fig. A3(b)の気相における Ar の密度分布をみると第一吸着層の密度が CNT の直径の減少に伴い減少していることがわかる. これは付録 A2 で示した固気界面における Ar 分子一つあたりのポテンシャルエネルギーの絶対値, すなわち吸着エネルギーは直径が小さいほど大きくなるためと考えられる. Fig. A3(d)の液相における Ar の密度分布は CNT 直径に依存していないことがわかる. Fig. A3(c)の接触線における Ar の密度分布は直径に依存していることがわかる. ただし, 接触線近傍は気相と液相の遷移領域であるため密度が気相と液相の間の密度分布になっていると考えられる.



**Figure A3.** (a) Snapshot of CNT in Ar liquid. (b, c, d) Density distribution of Ar molecules around the CNT plotted by  $r$  for (b) vapor phase, (c) vicinity of contact line, (d) liquid phase.

#### A4: 炭素原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\phi_c$ の概算

4.9 節において CNT を構成する炭素原子一つを中心とした Ar の動径分布が直径によって大きく異なることを述べた。本項では実際に炭素原子一つを中心とした Ar の動径分布が直径によってどの程度変化するのかを調べる。また、それにより、炭素原子 1 個当たりのポテンシャルエネルギー $\phi_c$ がどのように変化するか見積もる。また、CNT 表面に Ar が分布している場合と CNT 内部に Ar が分布している場合の両方を考える。

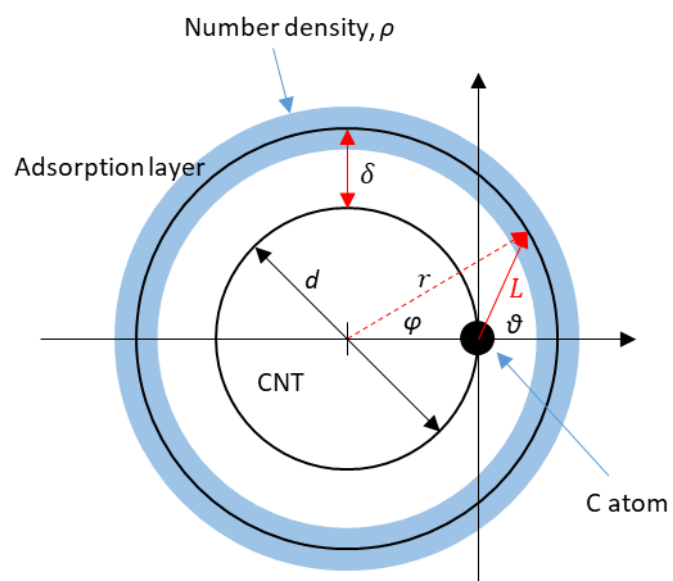


### CNT 表面に Ar が分布している場合

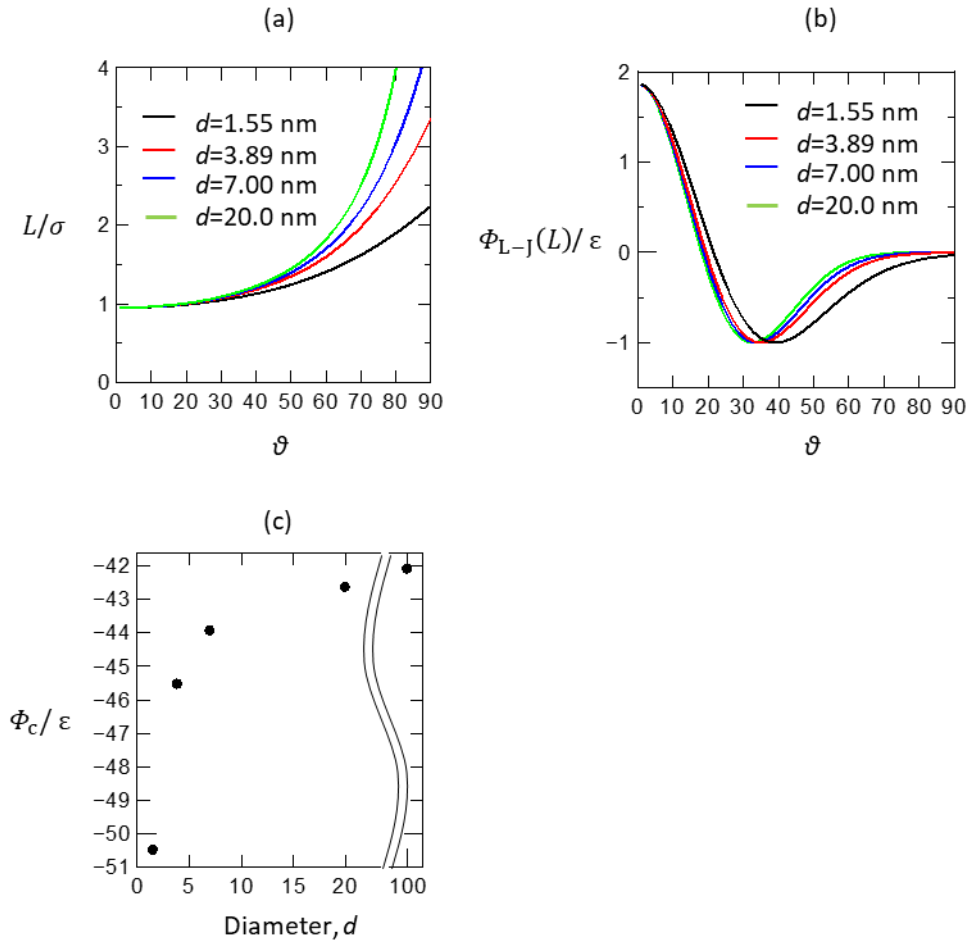
Fig. A4 に CNT を軸方向から見たときの模式図を示す．ここでは単純化のため，二次元平面を考え，CNT の周りに数密度  $\rho$  の Ar の吸着層が形成されているとする．また，CNT 壁面と吸着層との距離  $\delta$  は付録 A3 を見てもわかるとおり直径に依存せず  $\delta = 0.35\text{nm}$  であった．図中右側の矢印で示した炭素原子を中心とした Ar の動径分布を考える．様々な直径に対する炭素原子から角度  $\theta$  における Ar の吸着層までの距離  $L$  を幾何学的に求めたものを Fig. A5(a) に示す．ここで距離  $L$  は Ar-C 間の L-J ポテンシャル  $\Phi_{L-J}$  がゼロになる分子間距離  $\sigma_{\text{Ar-C}} = 0.3573\text{nm}$  で規格化した．これを見ると  $\theta > 40^\circ$  において距離  $L$  が直径に依存していることが分かり，直径が小さいほど距離  $L$  は小さい．得られた距離  $L$  をもとに角度  $\theta$  における Ar の吸着層に存在する 1 つの Ar 分子と炭素原子とのポテンシャルエネルギー  $\Phi_{L-J}(L)$  を求めた (Fig. A5(b))．ここで， $\Phi_{L-J}(L)$  は Ar-C 間の L-J ポテンシャルの井戸の深さ  $\epsilon_{\text{Ar-C}}$  で規格化した．これを見ると距離  $L$  に直径依存性が見られた  $\theta > 40^\circ$  において  $\Phi_{L-J}(L)$  が直径の減少に伴い小さいことが分かる．次に炭素原子と第一吸着層に存在する全 Ar 分子とのポテンシャルエネルギー，すなわち炭素原子当たりのポテンシャルエネルギー  $\Phi_c$  を計算する． $\Phi_c$  は次式を用いて計算することができる．

$$\Phi_c = 2 \int_0^{180} \rho \Phi_{L-J}(L) r \frac{d\varphi}{d\theta} d\theta \quad (\text{A3})$$

ここで，付録 A3 に示したように固液界面においては吸着層の密度は一定であることから全ての直径に対して数密度  $\rho = 1$  とした．式 (A3) から計算された  $\Phi_c$  の直径依存性を Fig. A5(c) に示す．ここで， $\Phi_c$  は Ar-C 間の L-J ポテンシャルの井戸の深さ  $\epsilon_{\text{Ar-C}}$  で規格化した．これを見ると  $\Phi_c$  は直径の減少に伴い減少することが分かる．本計算は簡単のため二次元を仮定したが，三次元の場合においても同様の傾向が得られる．



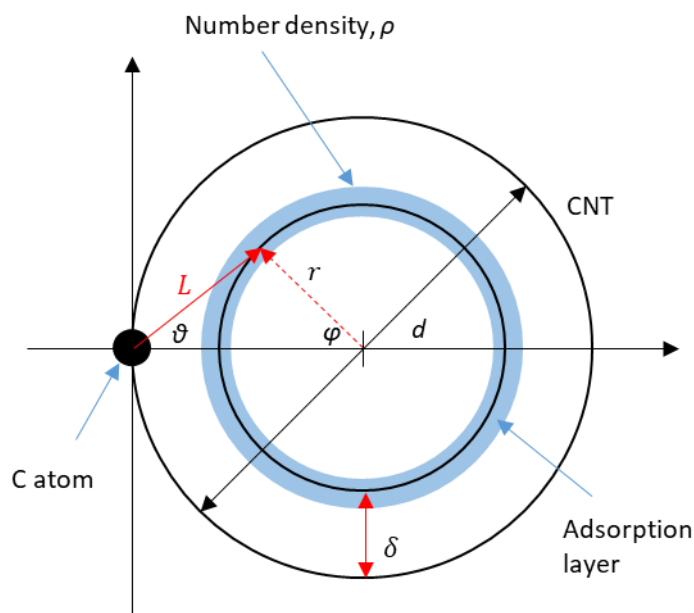
**Figure A4.** Schematic of CNT and liquid adsorption layer formed on the outer surface of CNT.



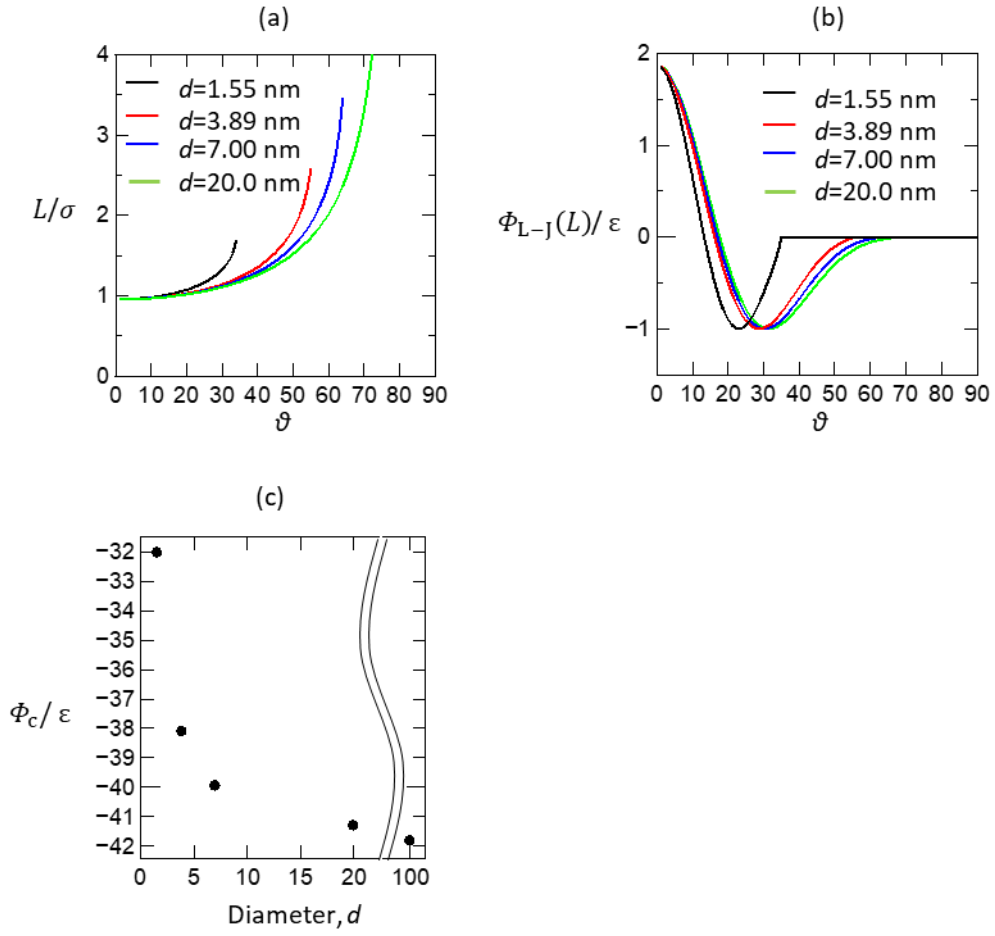
**Figure A5.** (a) Distance from C atom to adsorption layer at each angle  $\theta$  where adsorption layer formed on the outer surface of CNT. (b) Potential energy between a C atom and an Ar at liquid adsorption layer at angle  $\theta$  where adsorption layer formed on the outer surface of CNT. (c) Diameter dependence of  $\Phi_c$  where adsorption layer formed on the outer surface of CNT.

### CNT 内部に Ar が分布している場合

CNT 内部の場合においても表面と同様に考えて計算する． Fig. A6 に CNT を軸方向から見たときの模式図を示す．ここでは単純化のため，二次元平面を考え，CNT 内部に数密度  $\rho$  の Ar の吸着層が形成されているとする．ここで数密度  $\rho$  および CNT 壁面と吸着層との距離  $\delta$  は液体の閉じ込めが起こる領域では CNT 内径に依存する可能性がある．しかし，ここでは閉じ込めの影響を考えずに， $\rho$  および  $\delta$  は内径に依存せず一定であると仮定して計算する．CNT の表面における場合と同様のパラメータを用いて距離  $L$  および Ar 分子と炭素原子とのポテンシャルエネルギー  $\Phi_{L-J}(L)$  の  $\theta$  依存性を Fig. A7(a, b) に示す．また，式(A3)を用いて計算した  $\Phi_c$  の内径依存性を Fig. A7(c) に示す． Fig. A7(a) を見ると CNT 内部に液体の吸着層が形成される場合には，内径が小さいほど同じ  $\theta$  において距離  $L$  が遠くなることがわかる．また，内径が小さいほど吸着層の液体分子と相互作用できる範囲は狭くなることが分かる． Fig. A7(c) を見ると内径の減少に伴い  $\Phi_c$  が増大していることがわかる．つまり，CNT 表面とは濡れに対する曲率の影響の傾向は逆になると考えられる．閉じ込めの影響が顕著に現れる内径 2.3nm 以下では  $\Phi_c$  は Fig. A7(c) とは異なる傾向を示すと考えられる．しかしながら，閉じ込めの影響がない内径においては  $\Phi_c$  は内径の減少に伴い増大し，それによって濡れ性が変化すると考えられる．



**Figure A6.** Schematic of CNT and liquid adsorption layer formed on the inner surface of CNT.



**Figure A7.** (a) Distance from C atom to adsorption layer at each angle  $\theta$  where adsorption layer formed on the inner surface of CNT. (b) Potential energy between a C atom and an Ar at liquid adsorption layer at angle  $\theta$  where adsorption layer formed on the inner surface of CNT. (c) Diameter dependence of  $\Phi_c$  where adsorption layer formed on the inner surface of CNT.

## 参考文献

- [1] T. Young, “An Essay on the Cohesion of Fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [2] T. T. Chau, W. J. Bruckard, P. T. L. Koh, and A. V. Nguyen, “A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 106–115, 2009.
- [3] R. C. Tolman, “The Effect of Droplet Size on Surface Tension,” *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 3, p. 333, 1949.
- [4] B. J. Block, S. K. Das, M. Oettel, P. Virnau, and K. Binder, “Curvature Dependence of Surface Free Energy of Liquid Drops and Bubbles: A Simulation Study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, pp. 154702-1–12, 2010.
- [5] K. Koga, X. C. Zeng, and A. K. Shchekin, “Validity of Tolman’s Equation: How Large Should a Droplet be?,” *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 4063–4070, 1998.
- [6] A. E. Van Giessen and E. M. Blokhuis, “Direct Determination of the Tolman Length from the Bulk Pressures of Liquid Drops via Molecular Dynamics Simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 164705-1–9, 2009.
- [7] 小野周, 表面張力. 共立出版, 1980.
- [8] S. Iijima, “Helical Microtubules of Graphitic Carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 7, pp. 56–58, 1991.
- [9] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, “Exceptionally High Young’s Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes,” *Nature*, vol. 381, no. 20, pp. 678–680, 1996.
- [10] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4613–4616, 2000.
- [11] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai, “Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 1541–1544, 2003.
- [12] Y. Maeno and Y. Nakayama, “Geckolike High Shear Strength by Carbon Nanotube Fiber Adhesives,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 1, pp. 012103-1–3, 2009.
- [13] 福田大悟, “原子間力顕微鏡を用いた表面ナノバブル成長 ・ 収縮過程のその場観察,” 修士論文, 大阪大学大学院, 2016.
- [14] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, “Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: a Review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [15] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, and O. Bakajin, “Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 312, pp. 1034–1037, 2006.
- [16] B. Corry, “Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination,” *J. Phys.*

- Chem. B*, vol. 112, no. 5, pp. 1427–1434, 2008.
- [17] A. V. Neimark, “Thermodynamic Equilibrium and Stability of Liquid Films and Droplets on Fibers,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 13, no. 10, pp. 1137–1154, 1999.
  - [18] Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, and S. Sato, “Photoluminescence Measurements and Molecular Dynamics Simulations of Water Adsorption on the Hydrophobic Surface of a Carbon Nanotube in Water Vapor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 15, p. 157402, 2013.
  - [19] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, “Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 265, pp. 1850–1852, 1994.
  - [20] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M. J. Treacy, “Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes,” *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 17, pp. 1472–1475, 1998.
  - [21] S. Nuriel, L. Liu, A. H. Barber, and H. D. Wagner, “Direct Measurement of Multiwall Nanotube Surface Tension,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 404, pp. 263–266, 2005.
  - [22] Y. Yamada, K. Takahashi, Y. Takata, and K. Sefiane, “Wettability on Inner and Outer Surface of Single Carbon Nanotubes,” *Langmuir*, vol. 32, pp. 7064–7069, 2016.
  - [23] G. T. Dee and B. B. Sauer, “The Surface Tension of Polymer Liquids,” *Adv. Phys.*, vol. 47, no. 2, pp. 161–205, 1998.
  - [24] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. Daniel Wagner, “Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 18, p. 186103, 2004.
  - [25] K. Imadate and K. Hirahara, “In Situ Observation of Wetting Ionic Liquid on a Carbon Nanotube,” *Langmuir*, vol. 32, no. 11, pp. 2675–2678, 2016.
  - [26] K. Imadate and K. Hirahara, “Experimental Determination of the Diameter-Dependent Wettability of Carbon Nanotubes as Studied using Atomic Force Microscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 26979–26985, 2018.
  - [27] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarçuhu, “Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 136102, 2011.
  - [28] 今立呼南, “原子間力顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの濡れ性に対する曲率効果の計測,” 修士論文, 大阪大学大学院, 2016.
  - [29] M. M. Yazdanpanah, M. Hosseini, S. Pabba, S. M. Berry, V. V. Dobrokhoto, A. Safir, R. S. Keynton, and R. W. Cohn, “Micro-Wilhelmy and Related Liquid Property Measurements using Constant-Diameter Nanoneedle-Tipped Atomic Force Microscope Probes,” *Langmuir*, vol. 24, no. 23, pp. 13753–13764, 2008.
  - [30] D. Seveno, T. D. Blake, and J. De Coninck, “Young’s Equation at the Nanoscale,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 9, p. 096101, 2013.
  - [31] Y. Maniwa, K. Matsuda, H. Kyakuno, S. Ogasawara, T. Hibi, H. Kadowaki, S. Suzuki, Y. Achiba, and H. Kataura, “Water-Filled Single-Wall Carbon Nanotubes as Molecular Nanovalves,” vol. 6,

- pp. 135–141, 2007.
- [32] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, and A. Uda, “Ordered Water Inside Carbon Nanotubes : Formation of Pentagonal to Octagonal Ice-Nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 401, pp. 534–538, 2005.
  - [33] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, “Confined Water Inside Single-Walled Carbon Nanotubes: Global Phase Diagram and Effect of Finite Length,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 24, p. 244501, 2011.
  - [34] H. Kyakuno, M. Fukasawa, R. Ichimura, K. Matsuda, Y. Nakai, Y. Miyata, T. Saito, and Y. Maniwa, “Diameter-Dependent Hydrophobicity in Carbon Nanotubes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 6, p. 064514, 2016.
  - [35] M. Rana and A. Chandra, “Filled and Empty States of Carbon Nanotubes in Water: Dependence on Nanotube Diameter, Wall Thickness and Dispersion Interactions,” *J. Chem. Sci.*, vol. 119, no. 5, pp. 367–376, 2007.
  - [36] T. A. Pascal, W. A. Goddard, and Y. Jung, “Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, no. 29, pp. 11794–11798, 2011.
  - [37] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet, “Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction,” *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4067–4073, 2010.
  - [38] Y. Gogotsi, J. Libera, and M. Yoshimura, “Hydrothermal Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 12, pp. 2591–2594, 2000.
  - [39] A. L. Yarin, A. G. Yazicioglu, C. M. Megaridis, M. P. Rossi, and Y. Gogotsi, “Theoretical and Experimental Investigation of Aqueous Liquids Contained in Carbon Nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, p. 124309, 2005.
  - [40] D. Mattia and Y. Gogotsi, “Review: Static and Dynamic Behavior of Liquids Inside Carbon Nanotubes,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 5, pp. 289–305, 2008.
  - [41] R. Zou, Z. Zhang, Q. Liu, K. Xu, A. Lu, J. Hu, Q. Li, Y. Bando, and D. Golberg, “Melting of Metallic Electrodes and Their Flowing Through a Carbon Nanotube Channel within a Device,” *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 2693–2699, 2013.
  - [42] J. Zhao, J. Q. Huang, F. Wei, and J. Zhu, “Mass Transportation Mechanism in Electric-Biased Carbon Nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4309–4315, 2010.
  - [43] R. Bekarevich, M. Toyoda, K. Zhang, T. Nakata, S. Taniguchi, and K. Hirahara, “Coalescence of Metal Nanoparticles as the Origin of Nanocapillary Forces in Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 9606–9611, 2017.
  - [44] R. Bekarevich, M. Toyoda, S. Baba, T. Nakata, and K. Hirahara, “Refilling of Carbon Nanotube Cartridge for 3D Nanomanufacturing,” *Nanoscale*, vol. 8, pp. 7217–7223, 2016.



- [45] X. P. Gao, Y. Zhang, X. Chen, G. L. Pan, J. Yan, F. Wu, H. T. Yuan, and D. Y. Song, “Carbon Nanotubes Filled with Metallic Nanowires,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, pp. 47–52, 2004.
- [46] P. M. F. J. Costa, D. Golberg, M. Mitome, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Buchner, and Y. Bando, “Stepwise Current-Driven Release of Attogram Quantities of Copper Iodide Encapsulated in Carbon Nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3120–3125, 2008.
- [47] K. Svensson, H. Olin, and E. Olsson, “Nanopipettes for Metal Transport,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 14, p. 145901, 2004.
- [48] 中島章, 固体表面の濡れ制御. 内田老鶴圃, 2007.
- [49] 西岡, “Gibbsによる界面熱力学の考え方,” 日本金属学会会報, vol. 25, p. 667, 1986.
- [50] Y. Yamaguchi, “in preparation.”
- [51] M. Dresselhaus, S. G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of Carbon Nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [52] W. A. Zisman, “Influence of Constitution on Adhesion,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, no. 10, pp. 18–38, 1963.
- [53] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the Surface Free Energy of Polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, pp. 1741–1747, 1969.
- [54] G. M. Wu, J. M. Schultz, D. J. Hodge, and F. N. Cogswell, “Effects of Treatment on the Surface Composition and Energy of Carbon Fibers,” *Polym. Compos.*, vol. 16, no. 4, pp. 284–287, 1995.
- [55] W. Tang and S. G. Advani, “Drag on a Nanotube in Uniform Liquid Argon Flow,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 17, p. 174706, 2006.
- [56] H. Yaguchi, T. Yano, and S. Fujikawa, “Molecular Dynamics Study of Vapor-Liquid Equilibrium State of an Argon Nanodroplet and Its Vapor,” *J. Fluid Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 180–191, 2010.
- [57] C. K. Addington, Y. Long, and K. E. Gubbins, “The Pressure in Interfaces having Cylindrical Geometry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 149, no. 8, p. 084109, 2018.
- [58] Bakker.G., “Handbuch der Experimentalphysik,” *J. Appl. Math. Mech.*, vol. 7, no. 3, p. 336, 1927.
- [59] F. Leroy and F. Müller-Plathe, “Dry-Surface Simulation Method for the Determination of the Work of Adhesion of Solid-Liquid Interfaces,” *Langmuir*, vol. 31, no. 30, pp. 8335–8345, 2015.
- [60] 古田悠真, D. Surblys, 山口康隆, 香川勝, 中島但, and 藤村秀夫, “周期的凹凸を有する固体壁面上のナノ液滴に関する分子動力学解析,” 第 30 回数値流体シンポジウム, pp. E09-4, 2016.
- [61] 菊池 智洋, “アルゴン液滴のピンニングを伴う濡れと応力場に関する分子動力学解析,” 修士論文, 大阪大学大学院, 2018.
- [62] D. J. Shu and X. G. Gong, “Curvature effect on surface diffusion: The nanotube,” *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 24, pp. 10922–10926, 2001.
- [63] D. H. Seo, H. Y. Kim, J. H. Ryu, and H. M. Lee, “Molecular dynamics simulation of the diffusion

- of au and pt nanoclusters on carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 24, pp. 10416–10421, 2009.
- [64] 田中信夫, 電子線ナノイメージング 高分解能 TEMとSTEMによる可視化. 内田老鶴圃, 2009.
- [65] G. Guisbiers, G. Abudukelimu, and D. Hourlier, “Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [66] H. Maruyama, S. H. Yoshimura, S. Akita, A. Nagataki, and Y. Nakayama, “Covalent Attachment of Protein to the Tip of a Multiwalled Carbon Nanotube without Sidewall Decoration,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 9, p. 094701, 2007.
- [67] O. V. Yazyev and A. Pasquarello, “Effect of Metal Elements in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 15, p. 156102, 2008.
- [68] P. B. Balbuena, J. Zhao, S. Huang, Y. Wang, N. Sakulchaicharoen, and D. E. Resasco, “Role of the Catalyst in the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 1247–1258, 2006.
- [69] C. JIN, S. Kazu, and S. Iijima, “Plumbing Carbon Nanotubes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 17–21, 2008.
- [70] H. Yasuoka, R. Takahama, M. Kaneda, and K. Suga, “Confinement Effects on Liquid-Flow Characteristics in Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 92, no. 6, p. 063001, 2015.

## Publication List

1. K. Imadate and K. Hirahara, “In Situ Observation of Wetting Ionic Liquid on a Carbon Nanotube,” *Langmuir*, vol. 32, no. 11, pp. 2675–2678, 2016.
2. K. Imadate and K. Hirahara, “Experimental Determination of the Diameter-Dependent Wettability of Carbon Nanotubes as Studied using Atomic Force Microscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 26979–26985, 2018.