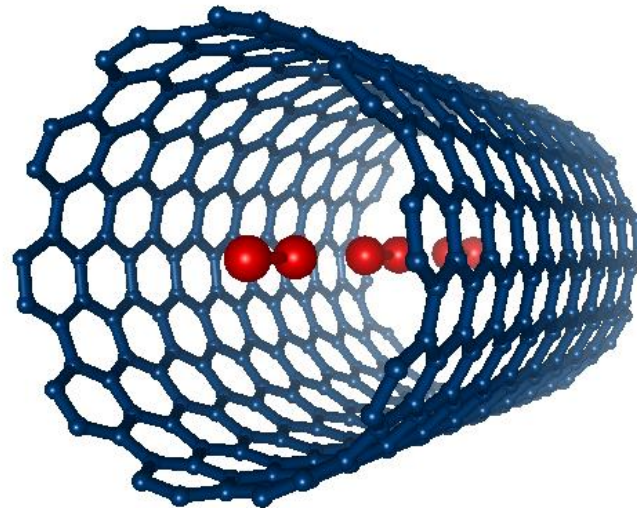
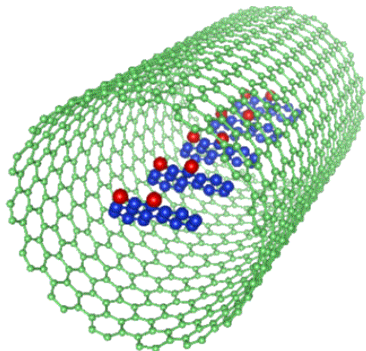
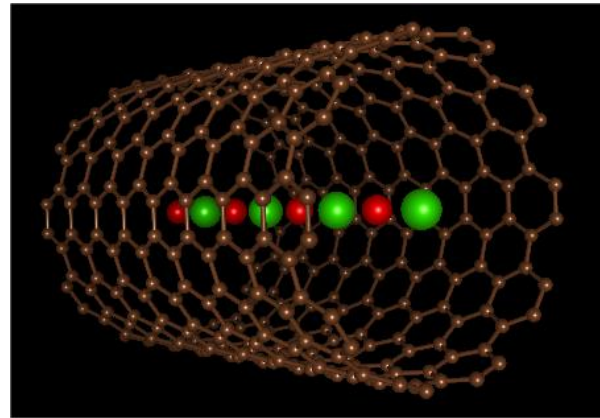
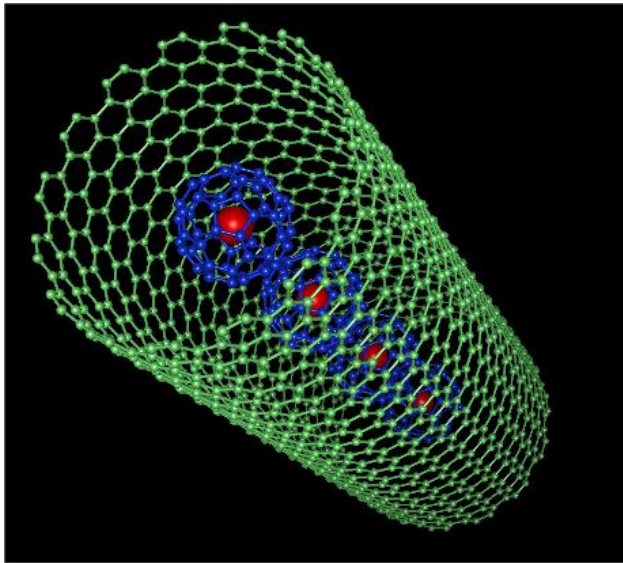


分子内包カーボンナノチューブの描画

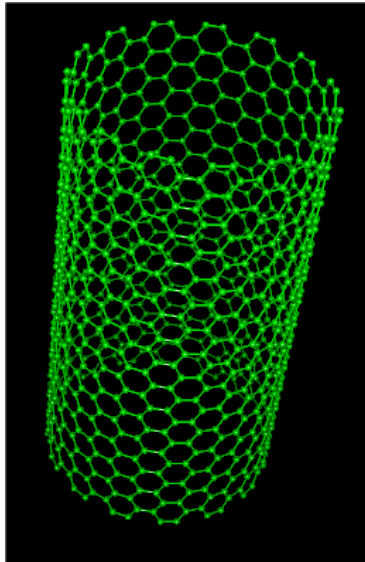
(名工大) 川崎晋司



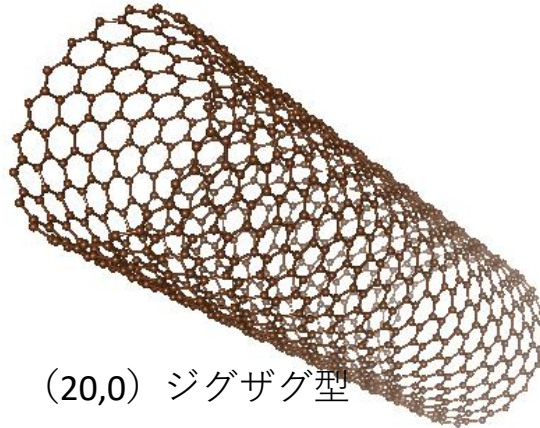
目次 1

(2) 単体原子内包チューブ (P.15~P.19)

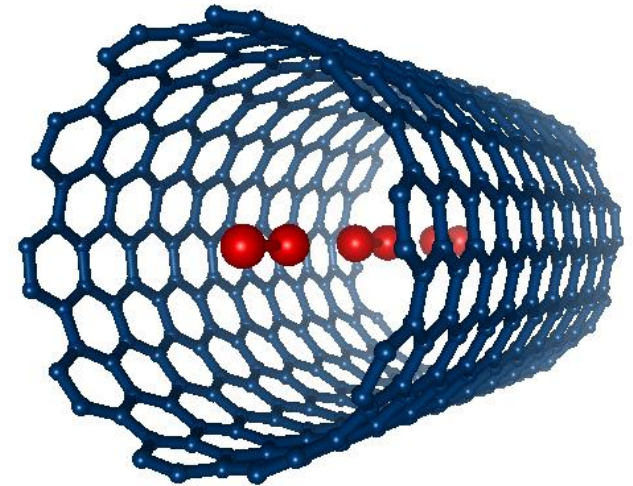
(1) 中空ナノチューブ (P.5~P.14)



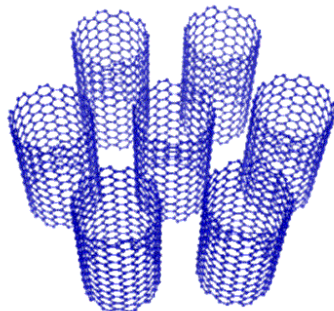
(15,15)アームチェア型



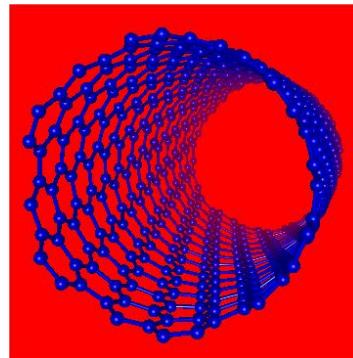
(20,0) ジグザグ型



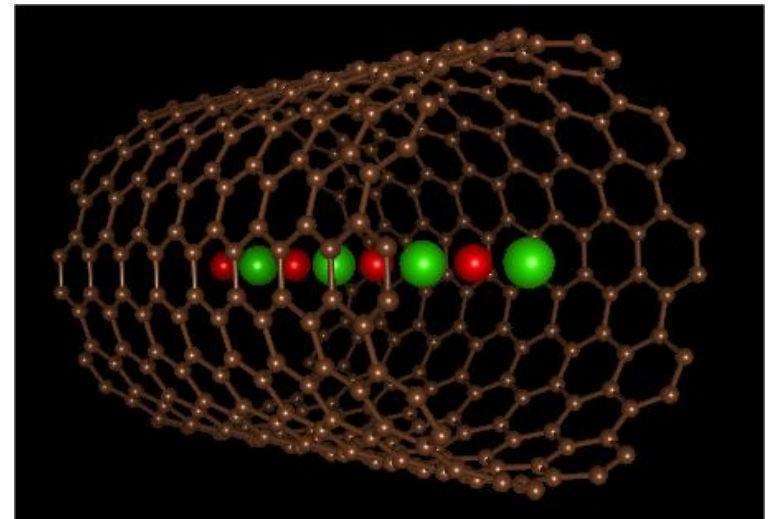
(3) 異種原子内包チューブ (P.20)



SWCNTバンドル

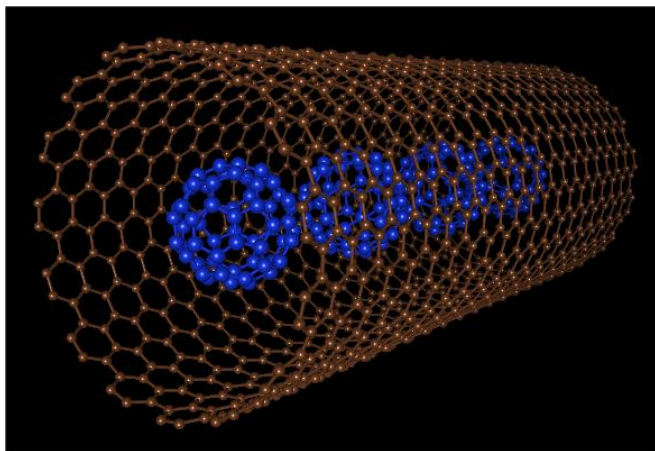


(12,6) カイラル型

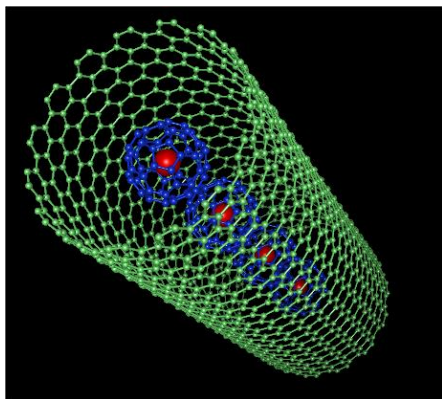


目次 2

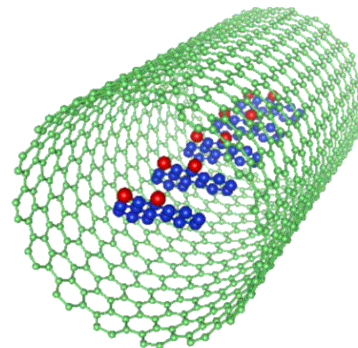
(4) C60内包ナノチューブ (P.21~P.22)



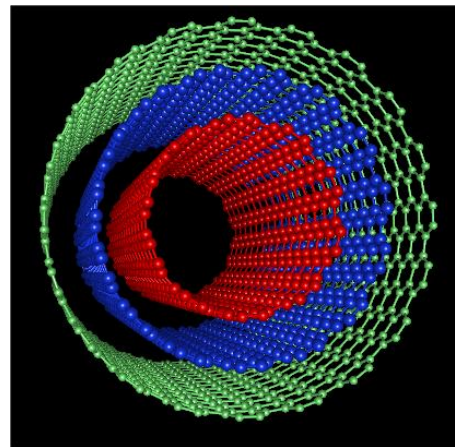
(5) 金属内包C60内包チューブ (P.23)



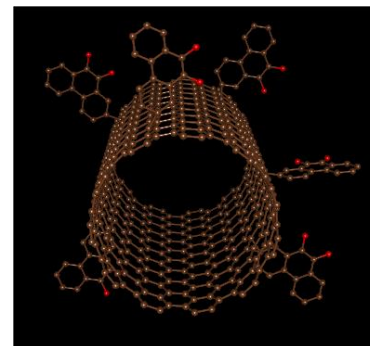
(6) 有機小分子内包チューブ (P.24~P.25)



(7) 多層カーボンナノチューブ (P.26)



(8) 外部修飾ナノチューブ (P.27~P.28)



目的：

結晶構造描画ソフト「VESTA」 (<http://jp-minerals.org/vesta/jp/>) を利用して分子を内包したカーボンナノチューブを描こうというものです。

手段：

- ① 上述の通り、絵を描くところには結晶構造描画ソフト「VESTA」を使います。
- ② 「VESTA」には単位格子内の原子位置を教えるファイルが必要ですが、ここでは「*.amc」フォーマットを使用します。このフォーマットには単位格子定数、原子の種類、位置以外の情報も入力できますが、ここではさきに述べた情報のみ使用します。
- ③ カーボンナノチューブの「*.amc」ファイル作成には自作の「nt.exe」を使用します。
- ④ 分子を内包させた「*.amc」ファイル作成には自作の「encapsulation.exe」を使用します。

では、描いてみましょう。

まずは、ナノチューブを描いてみましょう。

「nt.exe」を起動します。

(5,5) チューブの単位格子内の原子数

原子数 19

チューブ直径 6780

セル高さ 2459

チューブ直径：6.78 Åを意味する。
(C-C原子間距離を1.42 Åとしている。
厳密さは求めない。)

単位格子のチューブ軸方向の長さ：
2.459 Åを意味する。(上と同様、厳密
さは求めない。)

最初に現れるのは、(5,5) チューブの単位格子を平面展開したものです。

(5,5) というのはナノチューブのカイラルベクトルと呼ばれるものです。詳細は教科書を参照ください。

「条件設定」をクリックすると下記のものが見えます。

ダイアログ

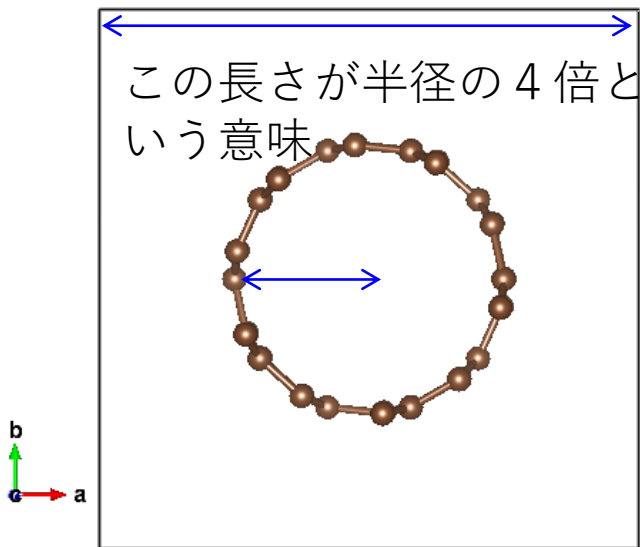
n: 5 OK

m: 5 キャンセル

a: 4

カイラリティ(n,m)と格子定数を決めるファクタ
- a(格子定数=a x チューブ半径)を入力

(n,m)を入力します。
画面からはみ出すようなものには対応していません。



同じ (5,5) チューブで a を
10 にするとこんな感じ

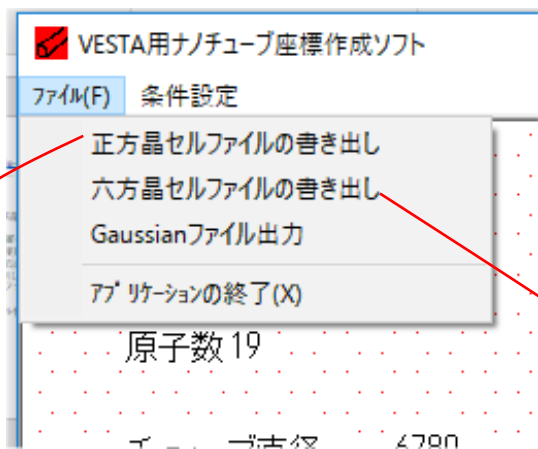


a はバンドルにした時のチューブ間の調整や、ナノチューブの外に分子を修飾するためのスペース確保のためのパラメータ。チューブ1本を描くときは重要ではない。

a b

「ファイル」をクリックすると下記のものが現れます。

Amcファイルの例



```
1 | test ↓
2 | test ↓
3 | test ↓
4 | test ↓
5 | test ↓
6 | test ↓
7 | 10.17 10.17 2.45951 90.0 90.0 120.0 P1 ↓
8 | atom x y z occ Biso B(1,1) B
9 | C 0.833333 0.5 0 1.0 0.0 0.0
10 | C 0.882792 0.656553 0 1.0 1.0 0.0
11 | C 0.882792 0.726239 0.5 1.0 1.0 0.0
12 | C 0.833333 0.833333 0.5 1.0 1.0 0.0
13 | C 0.786037 0.866062 0 1.0 1.0 0.0
14 | C 0.656553 0.882792 0 1.0 1.0 0.0
15 | C 0.580025 0.866062 0.5 1.0 1.0 0.0
16 | C 0.419975 0.786037 0.5 1.0 1.0 0.0
17 | C 0.343447 0.726239 0 1.0 1.0 0.0
18 | C 0.213963 0.580025 0 1.0 1.0 0.0
19 | C 0.166667 0.5 0.5 1.0 1.0 0.0
```

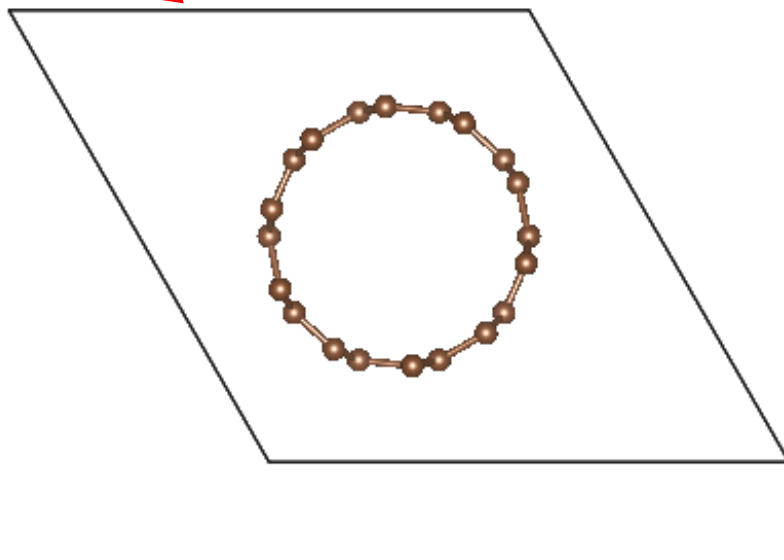
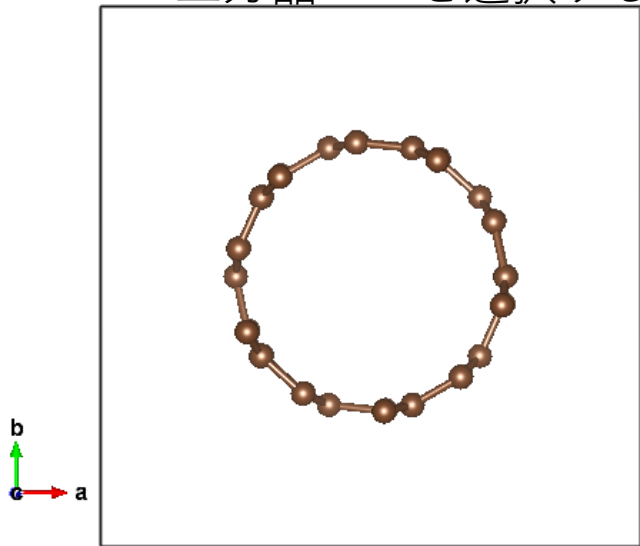
格子定数 (六方晶の例)

原子の座標

コメント 5 行

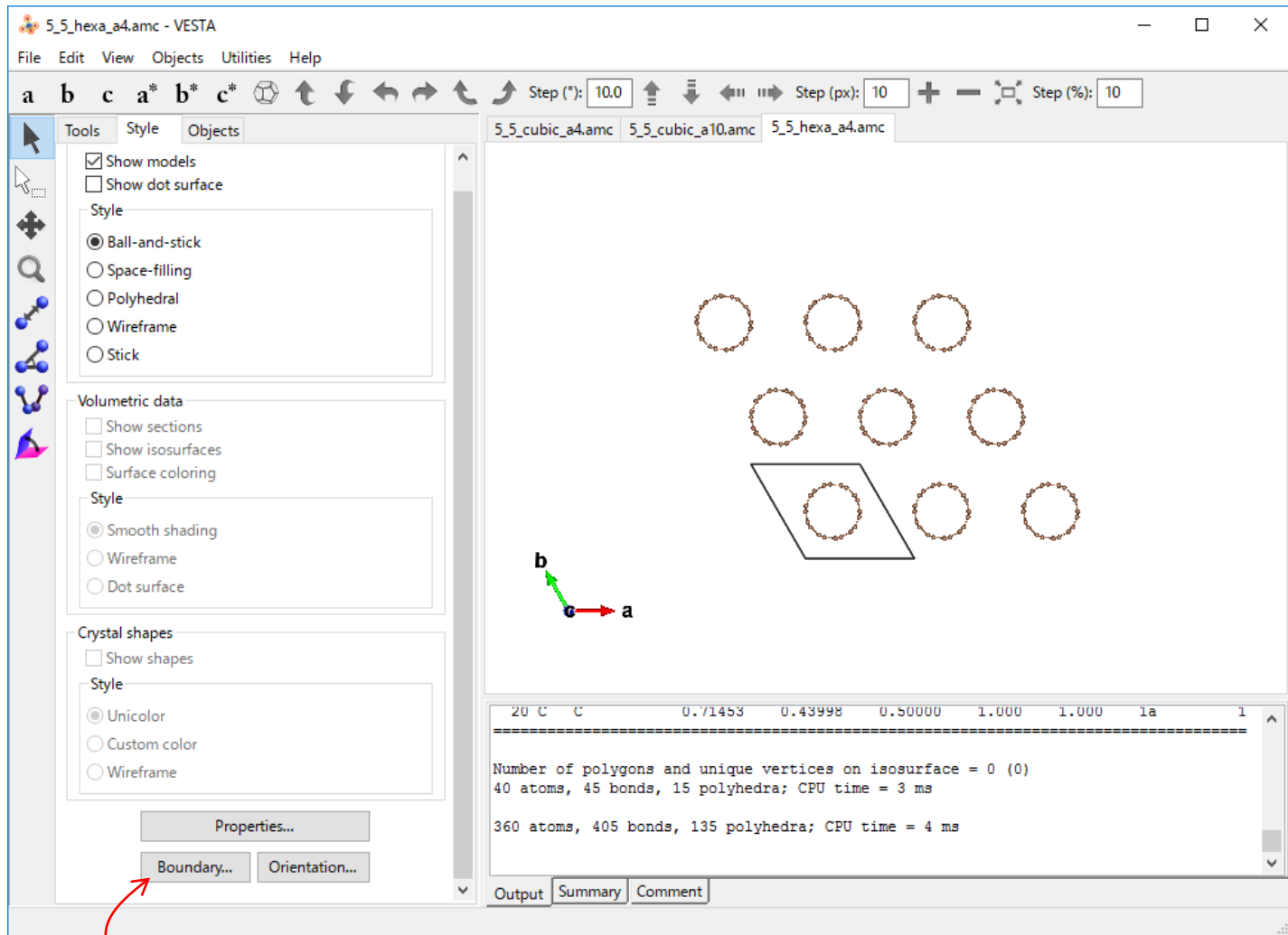
正方晶セルを選択すると

六方晶セルを選択すると



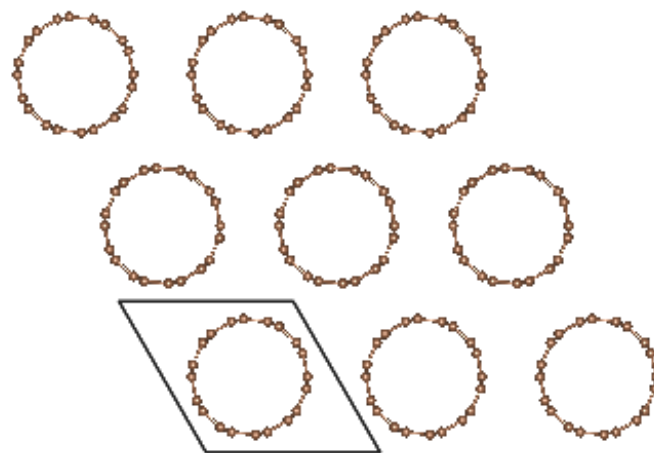
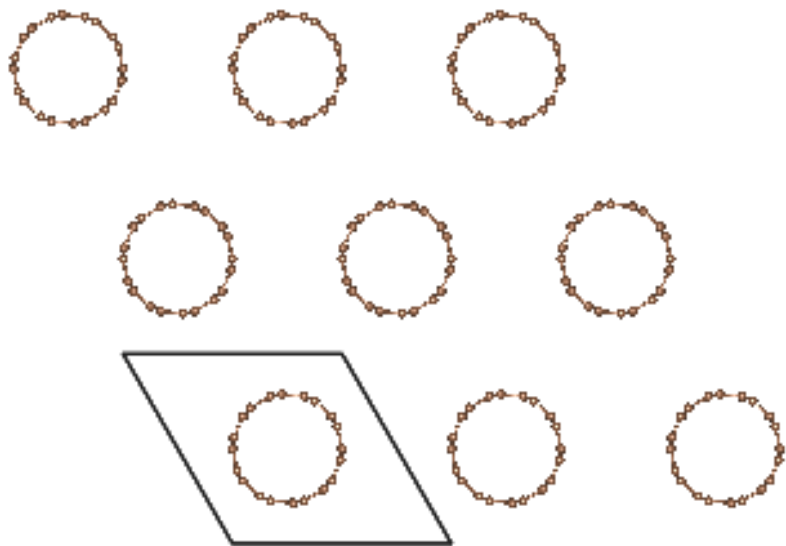
どちらを選んでも 1 本のチューブを描くときは関係ありません。

バンドルを描くときは六方晶セルのほうがよいでしょう。
(現実のバンドルは三角格子になるので)

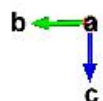
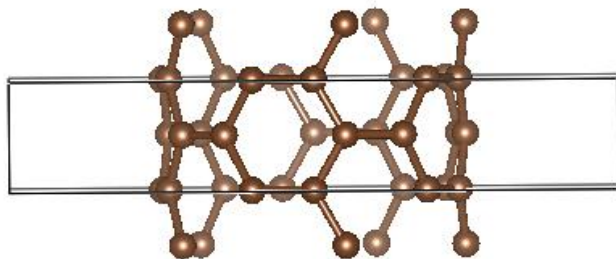


セルを拡張するには、「boundary」をクリックして
x,y(max)を大きくすればOK。(図ではx、yとも3倍。)

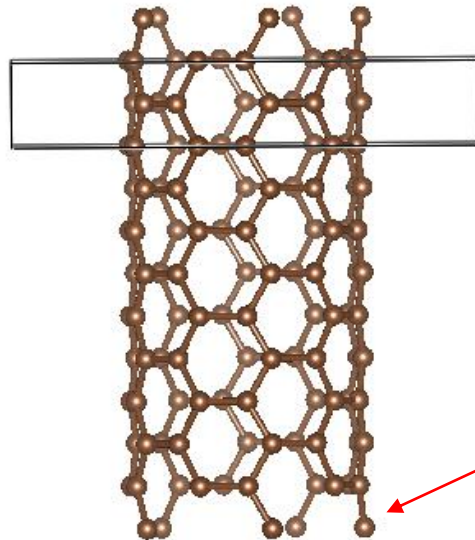
同じ(5,5)チューブですが、 $a=4$ (左)、 $a=3$ (右) でバンドルを描くとこんな感じです。



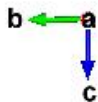
伸ばしたり、トリミングしたりするのはVESTAで行います。



最初に示した、(5,5)チューブを側面からみるとこんな感じ（黒の実線が単位格子）。ですが、6ページの「boundary」でz方向に伸ばすと



この辺の原子をトリミングしてはまず



だいぶナノチューブっぽくなりました。(5,5)なのでアームチェア型なのですが端っこがちょっと見栄えがわるいのでトリミングします。

トリミングするときはこの矢印にしたうえで、消したい原子を指定してdeleteキーで。

下の図のように遠近を出すには「overall appearance」でperspectiveを選ぶ

5_5_cubic_a4.amc - VESTA

File Edit View **Objects** Utilities Help

a b c a* b* c*

Step (*): 90.0 Step (px): 10 Step (%): 10

Tools Style Objects

- Show models
- Show dot surface

Style

- Ball-and-stick
- Space-filling
- Polyhedral
- Wireframe
- Stick

Volumetric data

- Show sections
- Show isosurfaces
- Surface coloring

Style

- Smooth shading
- Wireframe
- Dot surface

Crystal shapes

- Show shapes

Style

- Unicolor
- Custom color
- Wireframe

Properties... Boundary... Orientation...

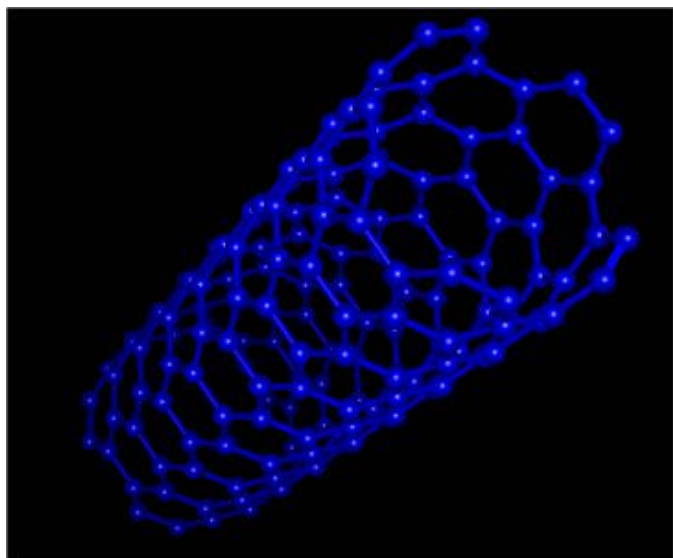
5_5_cubic_a4.amc 5_5_cubic_a10.amc 5_5_hexa_a4.amc 5_5_hexa_a3.amc

単位格子の枠を消すのはここから。軸の矢印も消せます。

Atom: 14	C	C	0.37500	0.28349	8.00000	(0, 0, 8)+ x, y, z
	Occ. =	1.000		Ueq =	1.00000	1a 1
Bond: 1(C-C) = 1.40960(0) Å						
13	C	C	0.29775	0.35305	8.00000	(0, 0, 8)+ x, y, z
14	C	C	0.37500	0.28349	8.00000	(0, 0, 8)+ x, y, z

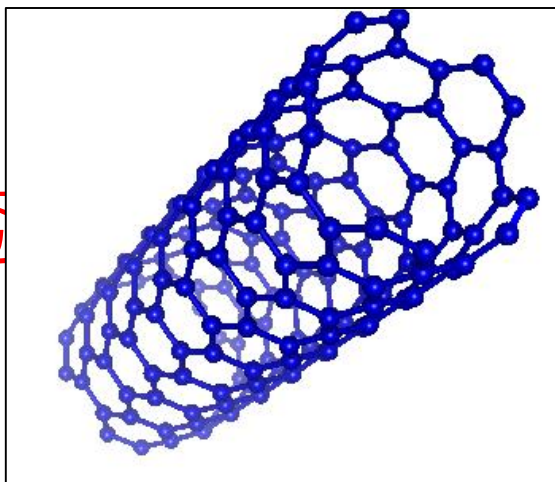
Output Summary Comment

原子の色やバックグラウンドの色も変えると見栄えが変わります。



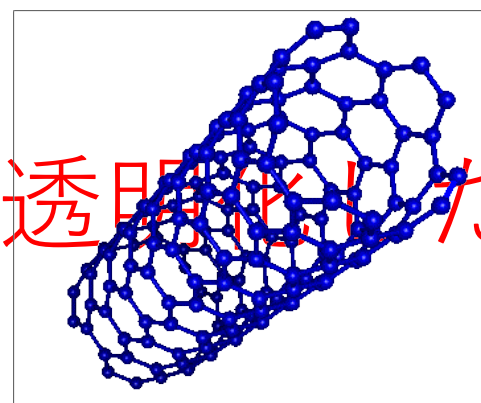
プレゼン資料などでは背景が透明な絵のほうが何かと便利です。（私は古い古いPCについてきたPaintshop Pro というソフトで背景透明化を行っていますが、フリーソフトもたくさんあると思います。）

透

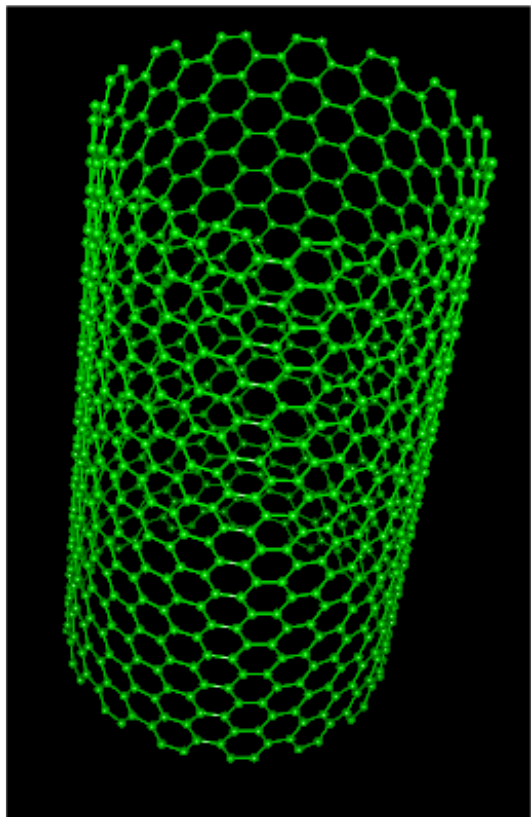


ない

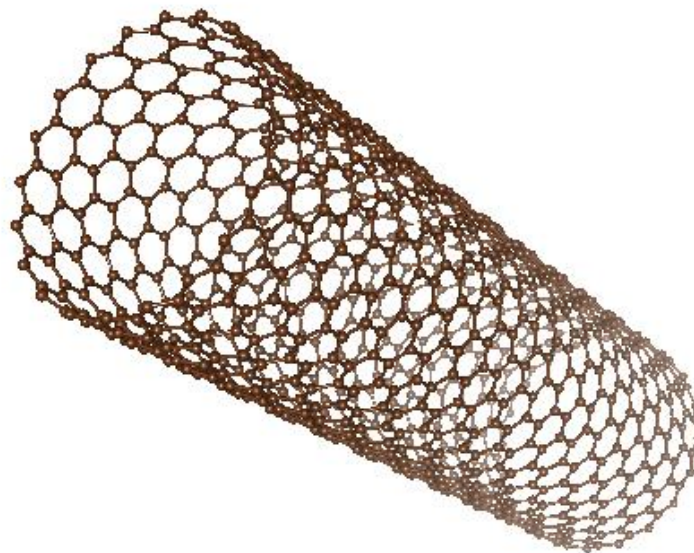
透明化した



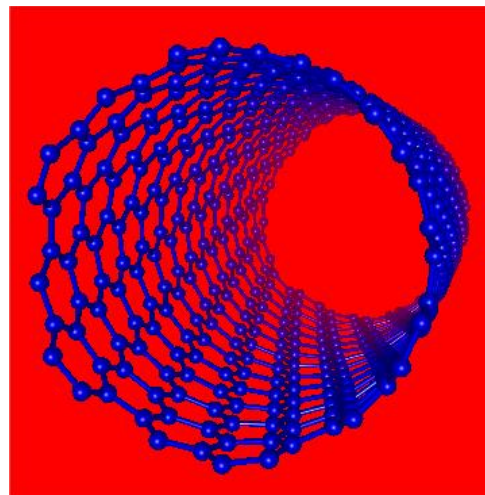
「nt.exe」と「VESTA」でいろいろなチューブが描けます。



(15,15)アームチェア型

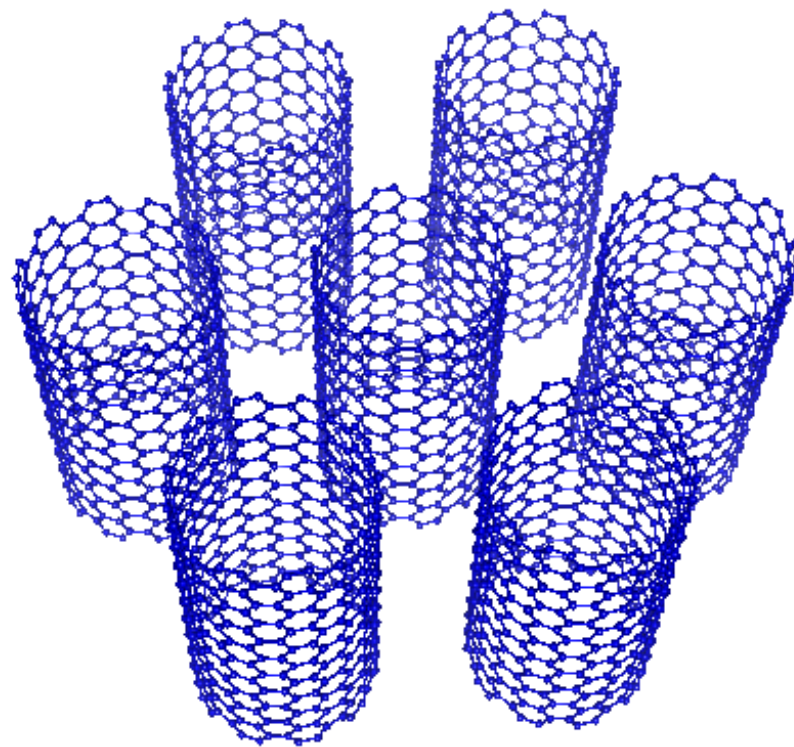
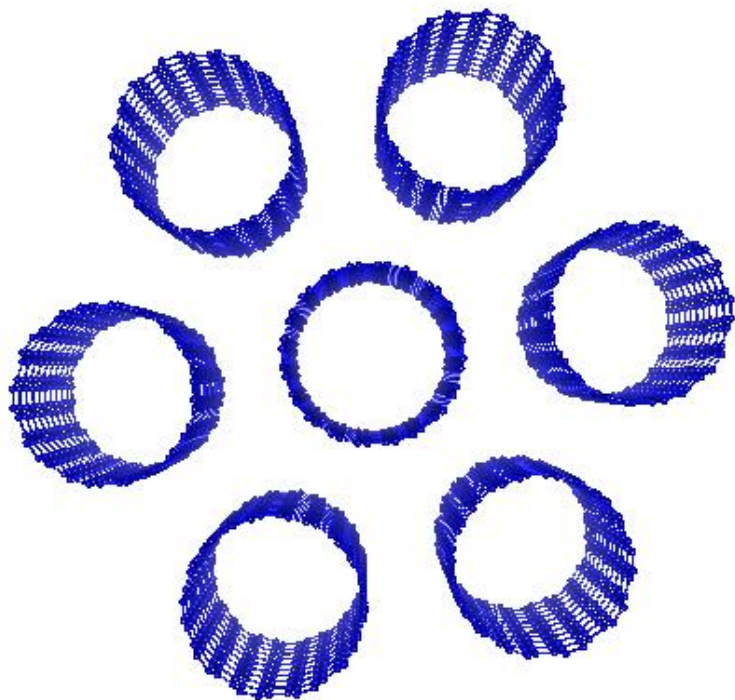


(20,0) ジグザグ型



(12,6) カイラル型

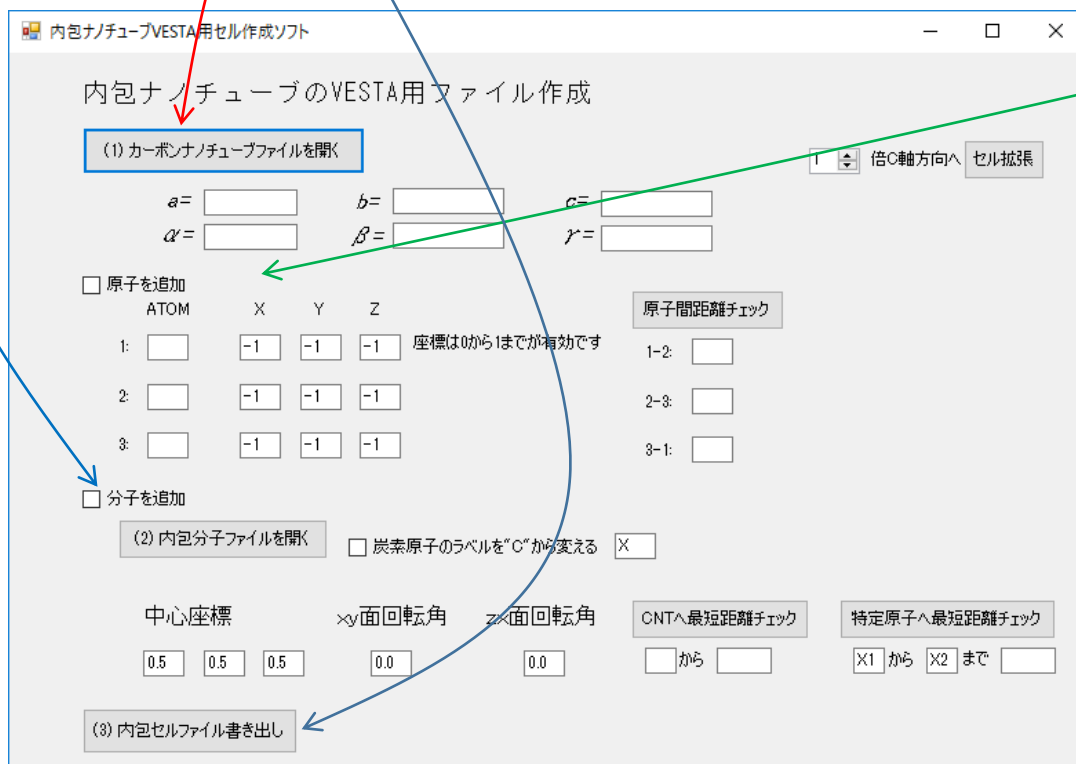
バンドルも描けます。(図は(10,10)チューブのバンドル。)



さて、いよいよ「encapsulation.exe」を使って内包ナノチューブの単位格子ファイルを作りましょう。

注) 正方晶セル

基本的な流れは、(1) nt.exeで作ったナノチューブのセルフファイルを開く、(2) 内包させる原子、分子の位置を指定、(3) 分子内包チューブのセルフファイルの書き出し、という3ステップです。



(12,6) チューブの真ん中にヨウ素を内包させる場合

(1) ここをクリックして(12,6)チューブのセルフファイル（あらかじめnt.exeで作っておく）を開く

内包ナノチューブVESTA用セル作成ソフト

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

a= 24.8559 b= 24.8559 c= 11.2709
α= 90 β= 90 γ= 90

原子を追加

ATOM	X	Y	Z	原子間距離チェック
1:	-1	-1	-1	1-2: <input type="checkbox"/>
2:	-1	-1	-1	2-3: <input type="checkbox"/>
3:	-1	-1	-1	3-1: <input type="checkbox"/>

分子を追加

(2) 内包分子ファイルを開く 炭素原子のラベルを"C"から変える

中心座標 xy面回転角 z面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック

0.5 0.5 0.5 0.0 0.0 から X1 から X2 まで

(3) 内包セルファイル書き出し

ここに読み込んだ単位格子定数が表示される。

(2) 次に、ここにチェック入れる。

内包ナノチューブVESTA用セル作成ソフト

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

a= 24.8559 b= 24.8559 c= 11.2709
α= 90 β= 90 γ= 90

原子を追加

ATOM	X	Y	Z	原子間距離チェック
1:	0.5	0.5	0.5	1-2: <input type="checkbox"/>
2:	-1	-1	-1	2-3: <input type="checkbox"/>
3:	-1	-1	-1	3-1: <input type="checkbox"/>

分子を追加

(2) 内包分子ファイルを開く 炭素原子のラベルを"C"から変える

中心座標 xy面回転角 z面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック

0.5 0.5 0.5 0.0 0.0 から X1 から X2 まで

(3) 内包セルファイル書き出し

ヨウ素なので「I」と入力。

ナノチューブの真ん中に入れるので0.5, 0.5, 0.5と入力

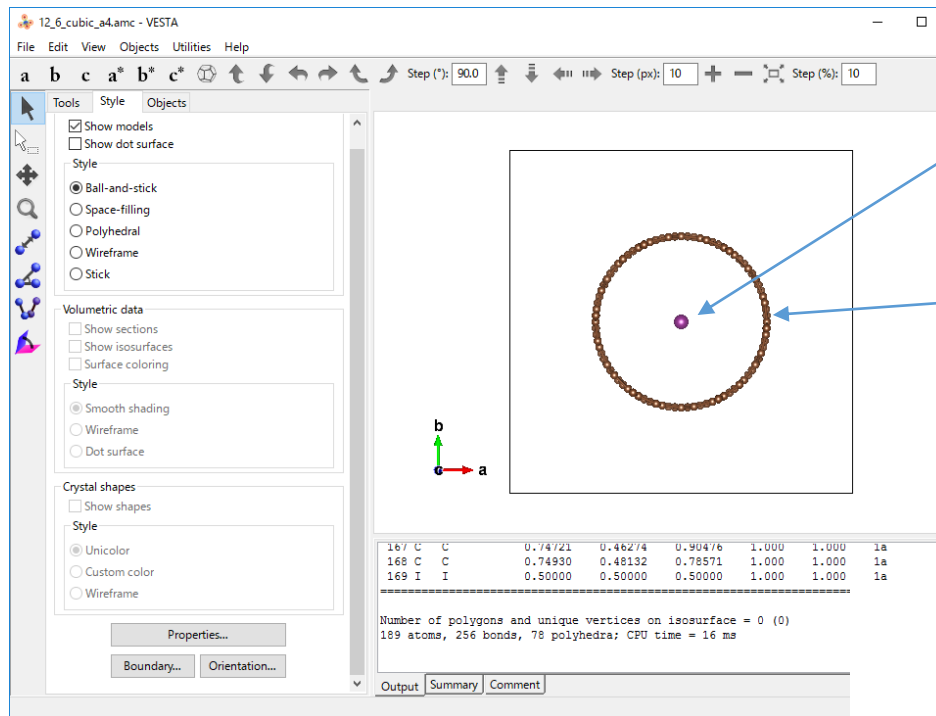
注1) この座標は読み込んだ単位格子セルに対するもの

(3) 書き出し。

注2) 読み込んだファイルに上書きされる。

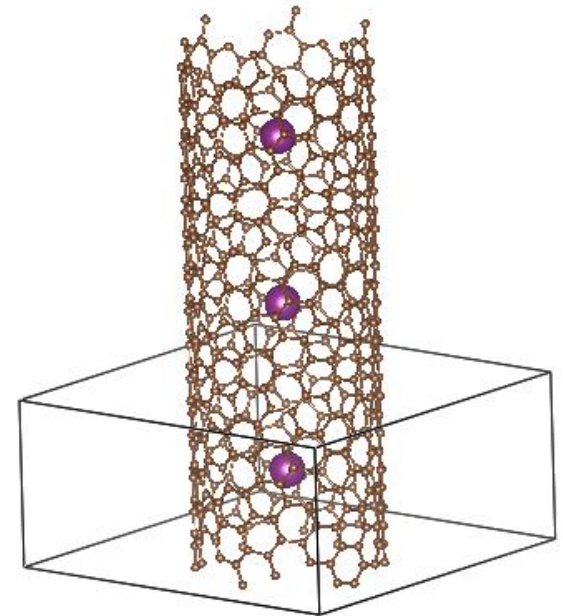
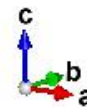
注3) 3個以上原子を内包させるにはいったん書き出して繰り返す。

書き出したファイルをVESTAに読み込ませると、真ん中にヨウ素を確認できる



ナノチューブ

セルをC軸方向に伸ばして、ヨウ素原子の大きさを大きくしてやれば (properties→atoms) ヨウ素内包ナノチューブの完成！



(発展版) アームチェア型チューブにヨウ素分子 (I_2) を内包させるには

(n,n)のアームチェア型の場合はいずれも単体格子のC軸長が 2.5 \AA 程度しかなく I_2 分子を軸方向に並べる余裕がありません。このような場合には「encapsulation.exe」でC軸方向に拡張してから内包させます。

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

3 倍C軸方向へ セル拡張

a= 27.12 b= 27.12 c= 7.37853
 α = 90 β = 90 γ = 90

原子を追加

ATOM	X	Y	Z	原子間距離チェック
1: I	0.5	0.5	0.32	1-2: 2.66
2: I	0.5	0.5	0.68	2-3:
3:	-1	-1	-1	3-1:

座標は0から1までが有効です

分子を追加

(2) 内包分子ファイルを開く

炭素原子のラベルを"C"から変える

中心座標 xy面回転角 zx面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック

0.5 0.5 0.5 0.0 0.0 から X1 から X2 まで

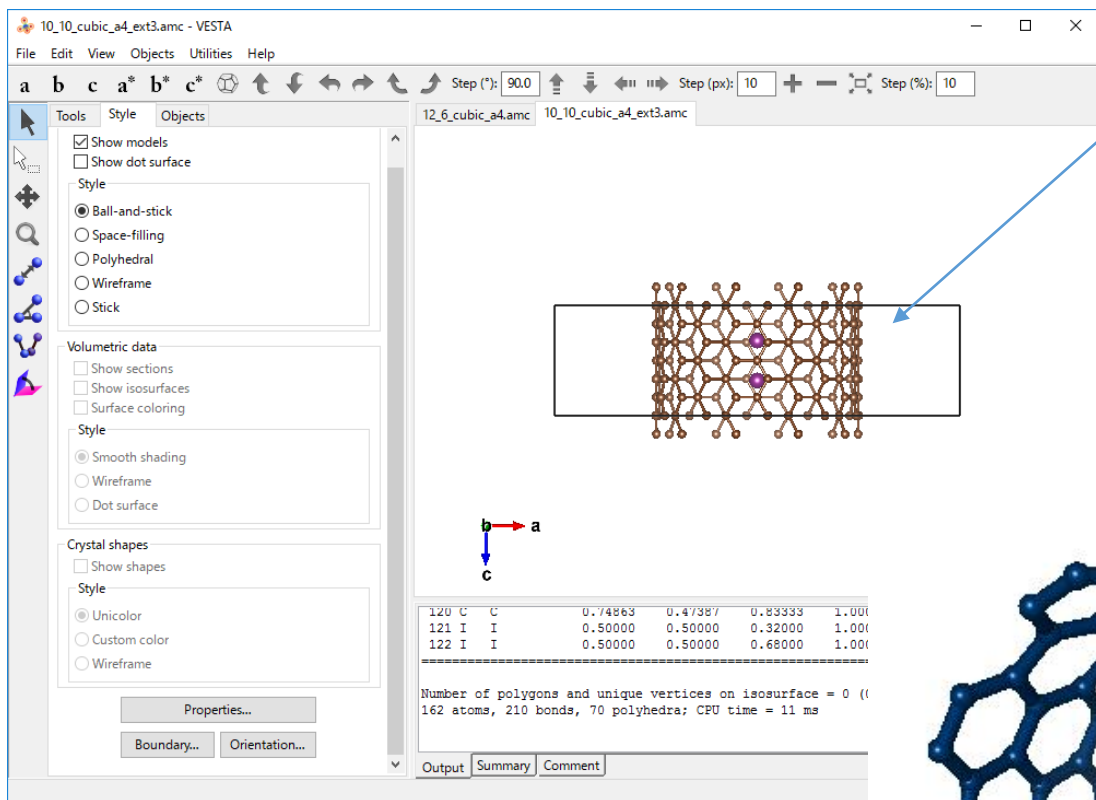
(3) 内包セルファイル書き出し

C軸長が3倍になった

次にヨウ素を2個配置

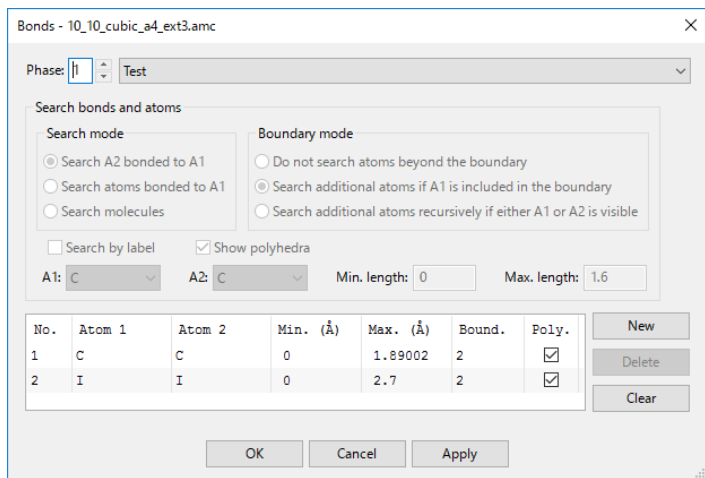
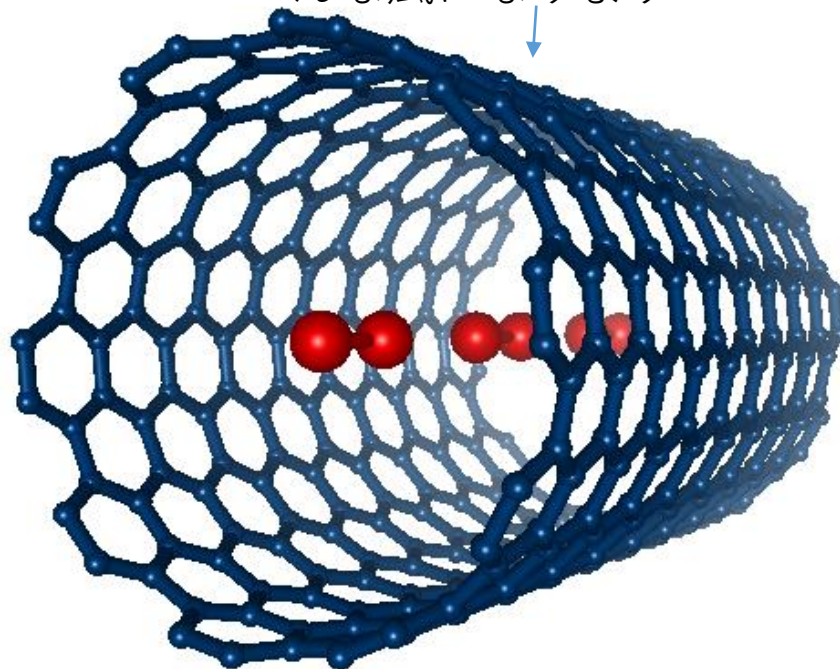
I_2 分子のI-I結合長は 2.66 \AA 程度ですが、今回のケースですとひとつを0.5,0.5,0.32に置き、もう一つを0.5,0.5,0.68に置くとだいたい良い距離になります。

トライアル&エラーで内包原子位置を決めたらファイル書き出し。拡張したセルファイルに保存されます。



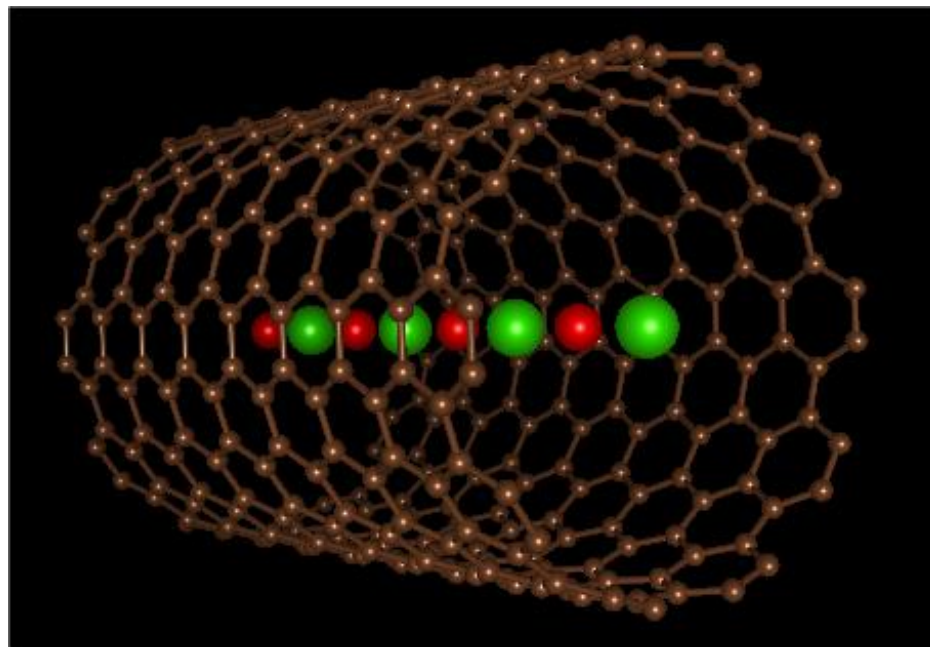
こんな感じで、c軸方向に3倍されたチューブにヨウ素が2個入っています。

このセルを軸方向に伸ばして端っこをトリミングするとこんな風になります



I-I間のボンドを表示するにはVESTAのedit→bondsで左のようにMax.lengthを2.7程度にする

ヨウ素分子 (I_2) を内包させるのとほぼ同じ手順でアルカリ金属ハライド $LiCl$ の内包もできます。

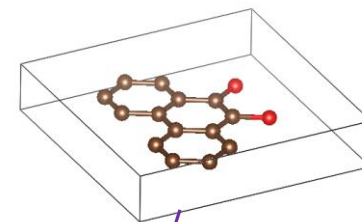
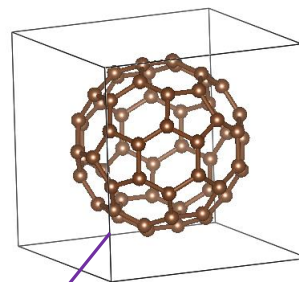
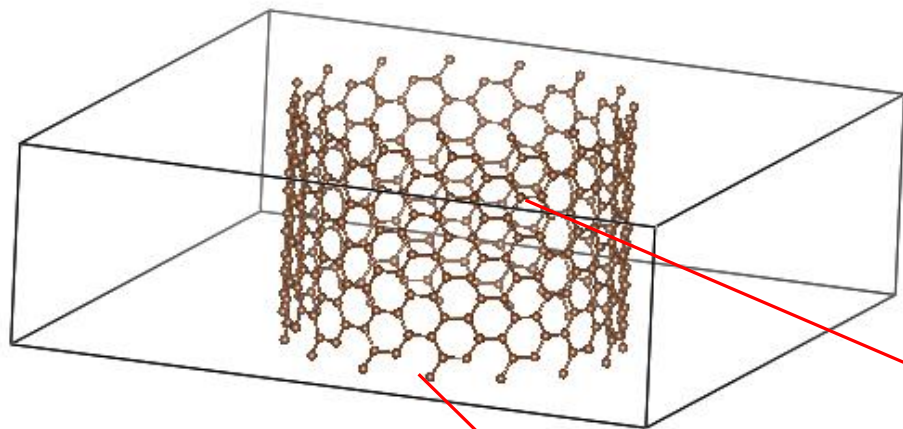


ただし、このときはC軸長をうまく選ばないと連続したチェーンにはならない。

次にC60などの分子を内包させる手順を示します。

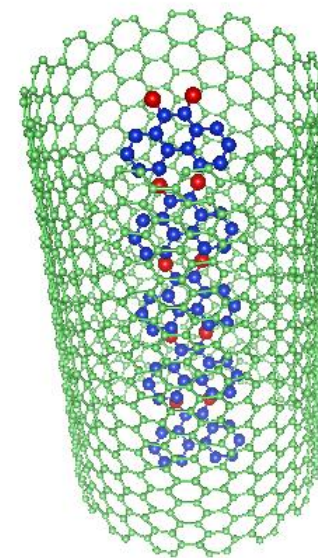
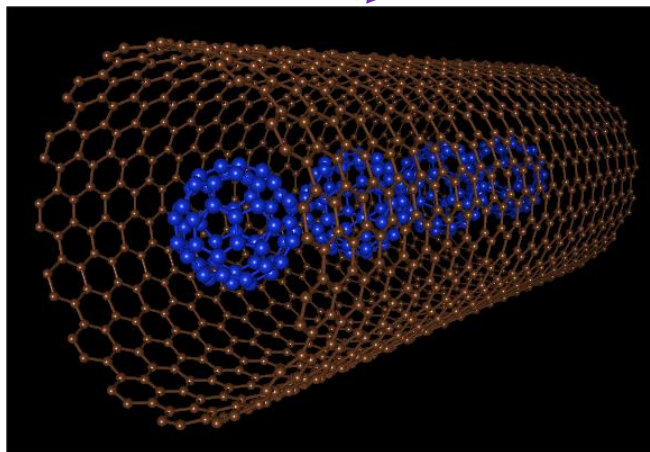
すでに見てきたように、ナノチューブは正方晶の箱の中に入っています。

内包させる分子も正方晶の箱の中に入れます
(VESTAで確認する)。



2つの箱を合体させる

注) 内包分子の箱のほうが小さくないといけない



それでは実際にC60を内包させましょう。
(15,15) アームチェア型チューブに内包させます。

(15,15) チューブのセルを開く

高さを稼ぐのに5倍拡張。(本当のピーポッドはC60分子間距離が10Å程度。)

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

a= 40.68 b= 40.68 c= 12.29755
α= 90 β= 90 γ= 90

原子を追加

ATOM	X	Y	Z	座標は0から1までが有効です
1:	-1	-1	-1	
2:	-1	-1	-1	
3:	-1	-1	-1	

原子間距離チェック

1-2:
2-3:
3-1:

分子を追加

(2) 内包分子ファイルを開く

炭素原子のラベルを"C"から変える Si

中心座標 xy面回転角 z面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック

0.5 0.5 0.5 0.0 0.0 から X1 から X2 まで

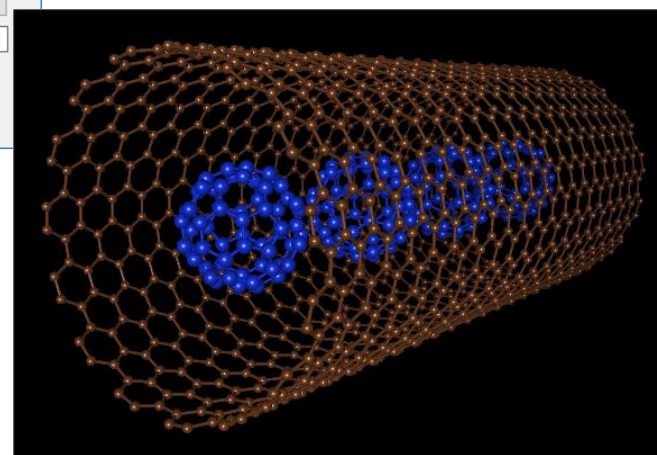
(3) 内包セルファイル書き出し

注) C60はもちろん炭素原子でできていますが、VESTAで描画するときには他の原子にみせかけておくと色を変えたりするとき便利です。

ここをチェックする

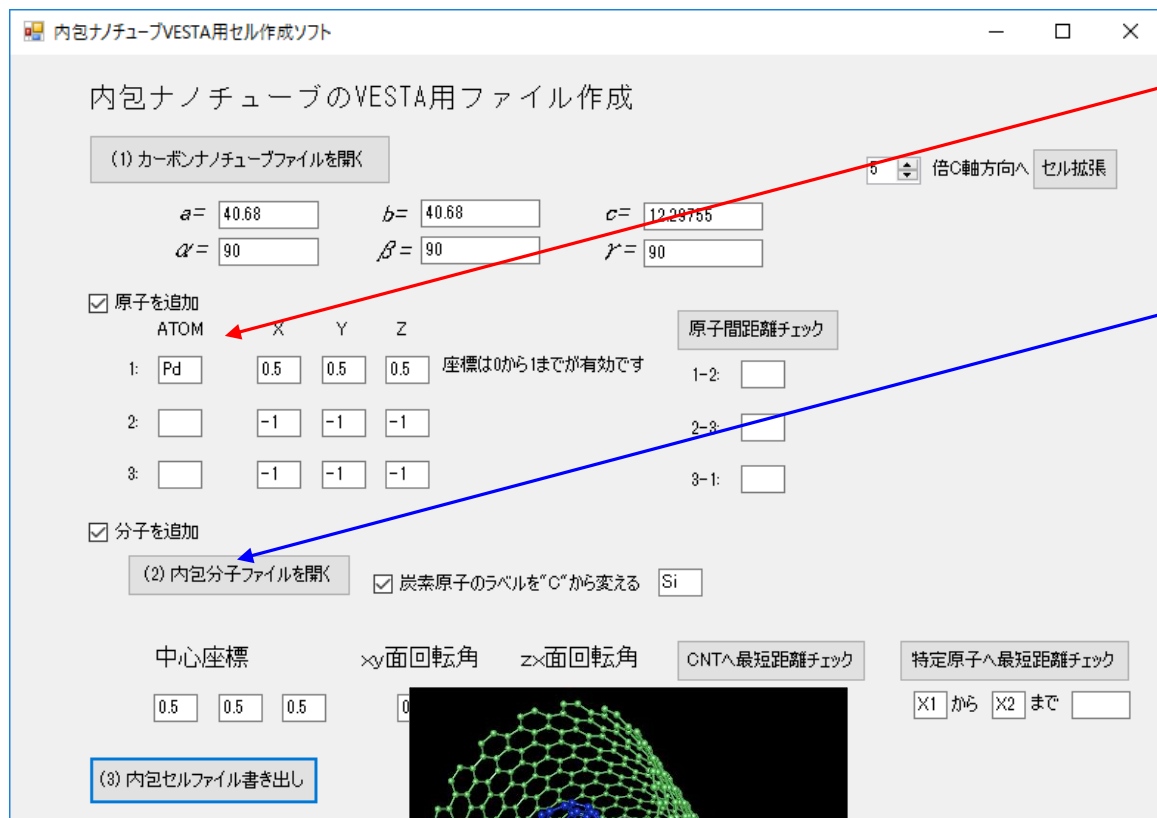
注) この中心座標はC60が入っている箱の中心をナノチューブの箱のどこに置くかを定める

あらかじめ作ってあるC60のamcファイルを開く



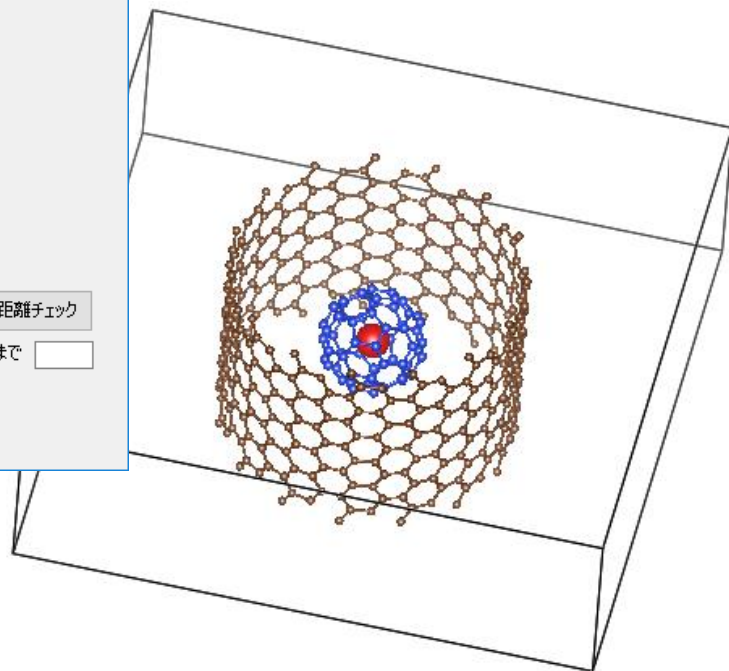
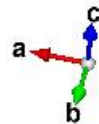
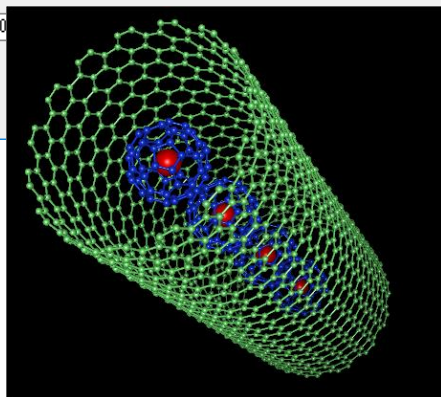
C60ピーポッドができました。次に、金属内包C60をナノチューブに内包させてみましょう。M@C60@SWCNTというものです。

これは、最初に行ったヨウ素内包とさきほど行ったC60の内包を組み合わせるとできます。

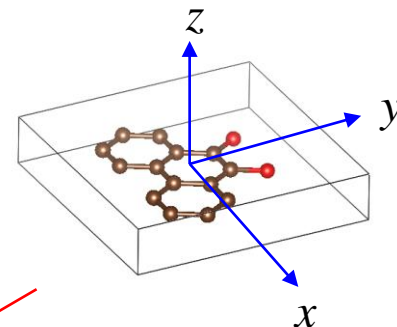
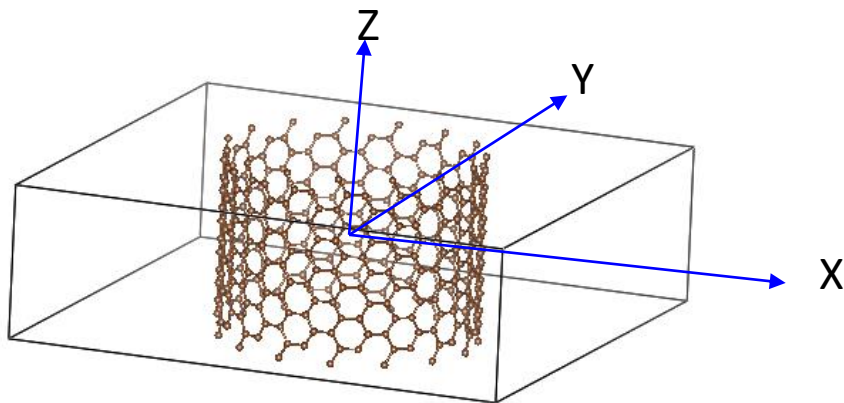


ここでC60の中に入れる金属を内包させる。

ここでC60を内包。



今度はフェナントレンキノンを含ませてみましょう。



内包ナノチューブVESTA用セル作成ソフト

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

8 倍C軸方向へ セル拡張

a= 40.68 b= 40.68 c= 7.37853
 α = 90 β = 90 γ = 90

原子を追加

ATOM	X	Y	Z	座標は0から1までが有効です
1:	-1	-1	-1	
2:	-1	-1	-1	
3:	-1	-1	-1	

原子間距離チェック

1-2: 2-3: 3-1:

分子を追加

(2) 内包分子ファイルを開く 炭素原子のラベルを"C"から変える Si

中心座標 xy面回転角 z面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック

0.5 0.5 0.5 90 -45 から X1 から X2 まで

(3) 内包セルファイル書き出し

(15,15)を3倍拡張

炭素をSiに変えておく

(注) この2つの角度で内包分子の置き方を決める。ナノチューブの箱のa,b,c軸方向が上のような方向になっている。(頭の中で内包分子を希望の配置になるように2つの角度を決めないといけない。)

内包ナノチューブVESTA用セル作成ソフト

内包ナノチューブのVESTA用ファイル作成

(1) カーボンナノチューブファイルを開く

$a = 40.68$ $b = 40.68$ $c = 7.37853$
 $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$

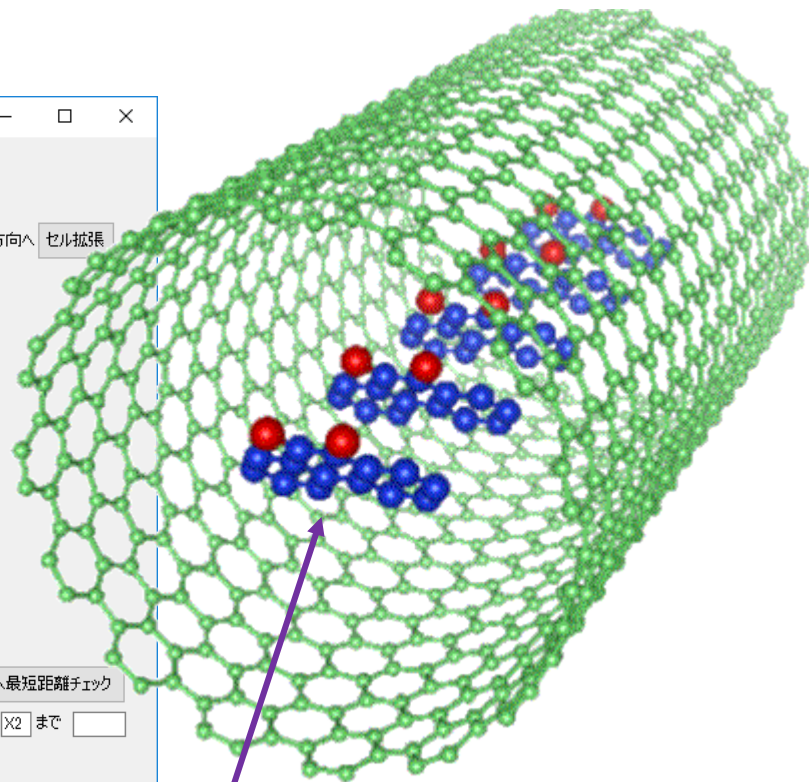
原子を追加
 ATOM X Y Z 座標は0から1までが有効です
 1:
 2:
 3:

分子を追加
 (2) 内包分子ファイルを開く 炭素原子のラベルを“C”から変える

中心座標 xy面回転角 zx面回転角 CNTへ最短距離チェック 特定原子へ最短距離チェック
 から
 X1 から X2 まで

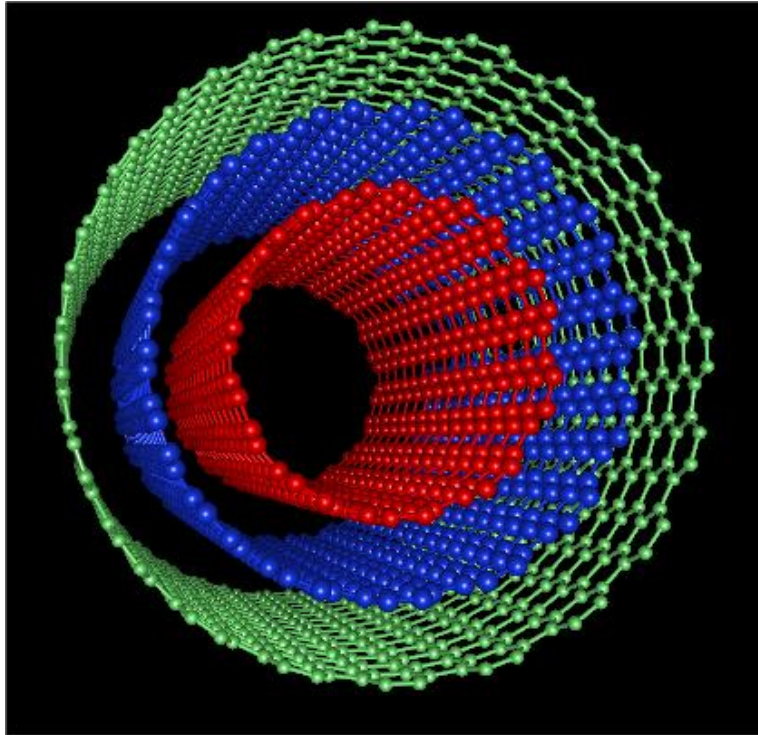
(3) 内包セルファイル書き出し

3 倍C軸方向へ セル拡張



こういう回転をすると、こうなります。

ナノチューブにナノチューブを内包させれば多層カーボンナノチューブが描けます。



左の絵は一番簡単なケースです。すべて、アームチェア型なので何も考えずに

(20,20) に (15,15) を内包させて、さらに (10,10) を内包させればOKです。これはC軸長がすべて同じだから、簡単です。

C軸長が異なるチューブで作る場合には、あらかじめencapsulation.exeでC軸方向に必要な長さ分だけかくちょうしておいたものを組み合わせていけばよいでしょう。そうすれば中のチューブを飛び出させたりもできます。(ただし、このときはトリミングが面倒です。)

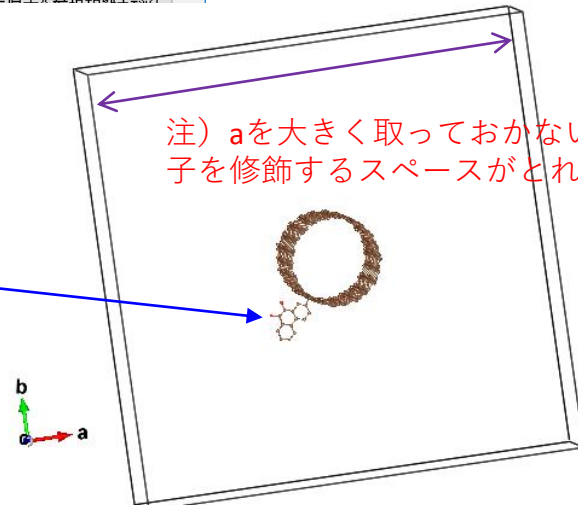
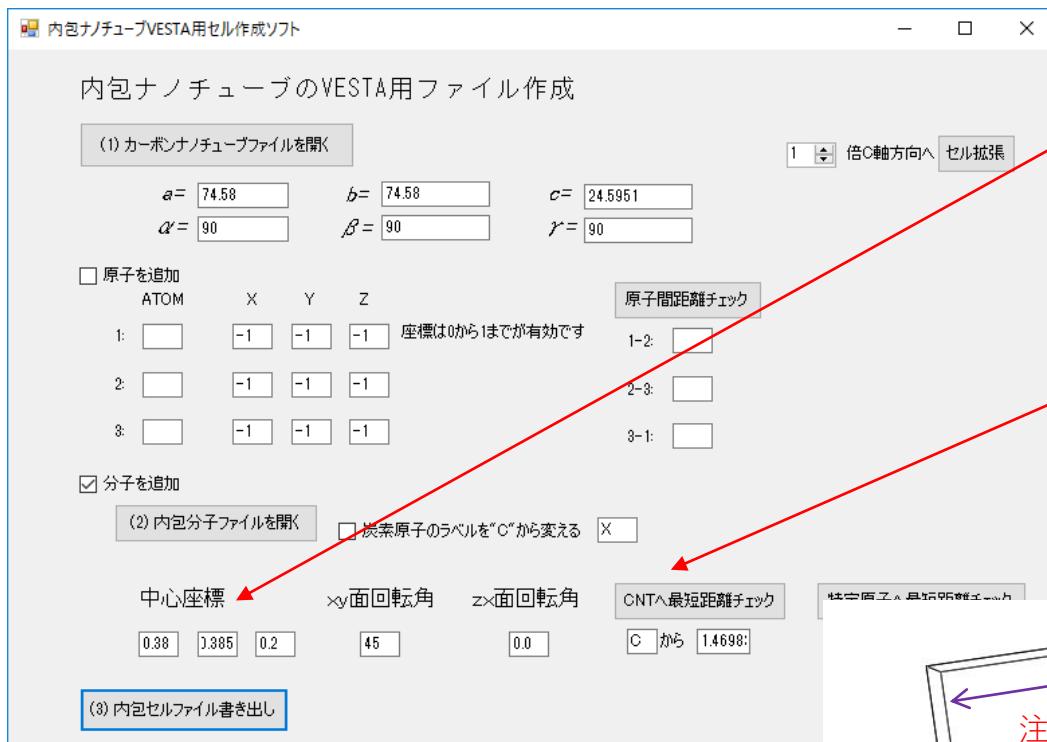
内包ではなくてナノチューブの表面に分子を修飾したものを描くこともできます。（ですが、これは別の方法でやった方がきっと簡単だと思います。）

やり方は分子を内包させる
ときと同じですが、中心座
標をずらして、チューブの
外に置きます。

修飾した分子からナノチューブ
までの距離はここをクリック
するとわかります。中心座標を
変えて、距離を求めてよさそう
だなと思ったら (3) をやって
VESTAで描画。（面倒です。）

注) aを大きく取っておかないと分子を修飾するスペースがとれない。

外部修飾したPhQ
分子



(11,11) アームチェア型チューブにフェナントレンキノンを外部修飾したもの

