

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【X 線回折 (XRD)】

なぜ SWCNT に分子を内包させると 10 ピーク強度が下がるのですか？

作成日： 2018 年 11 月 6 日

担当者： 眞鍋 駿

測定物質に X 線を当てた後に出てくる回折 X 線の振幅 A は、物質中の電子密度を $n(\vec{\gamma})$ とすると、

$$A = \int d\gamma n(\vec{\gamma}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{\gamma}) \cdots \textcircled{1}$$

($\vec{Q}$: 散乱ベクトル)

で表すことができる^[1]。

次に周期的な電子密度分布をもつ結晶を考える。測定試料の単位格子内で定義される電子密度を

$\rho_{\text{cell}}(\vec{\gamma}-\vec{R})$ とし、電子密度を各原子の電子密度 ρ_i の重ね合わせで近似すると、

$$n(\vec{\gamma}) = \sum_j \rho_{\text{cell}}(\vec{\gamma}-\vec{R}_j) \approx \sum_{i,j} \rho_i(\vec{\gamma}-\vec{\gamma}_i-\vec{R}_j) \cdots \textcircled{2}$$

($\vec{R}_j$: j 番目の格子点の位置ベクトル、 $\vec{\gamma}_i$: j 番目の単位格子中の i 番目の原子を格子点からみた位置ベクトル)

となる。②式を①式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} A &= \sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \int_{\text{cell}} d\vec{\gamma} \rho_{\text{cell}}(\vec{\gamma}-\vec{R}_0) \exp[-i\vec{Q} \cdot (\vec{\gamma}-\vec{R}_0)] \\ &\approx \sum_i \int d\vec{\gamma}' \rho(\vec{\gamma}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{\gamma}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{\gamma}_i) \sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \\ &= \sum_i f_i \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{\gamma}_i) \sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \\ &= S \sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \cdots \textcircled{3} \end{aligned}$$

($f_i = \int d\vec{\gamma}' \rho(\vec{\gamma}') \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{\gamma}')$: 原子形状因子、 $S = (\sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j))$: 結晶構造因子)

実際に測定される回折 X 線の強度 I は回折された X 線のエネルギー、つまり振幅の二乗に比例する為、

$$I \propto |A|^2 = S^2 \left| \sum_j \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \right|^2 \cdots \textcircled{4}$$

となる。

ここで、CNT を均一の電子密度をもった中空シリンダーであると考え、CNT の三角格子の単位格子内には一本のチューブしかないため、チューブの中心軸上に格子点をとれば、結晶構造因子は、中空シリンダーの形状因子に等しくなる。チューブ側面の位置ベクトルを $\vec{R}$ とすると、電子密度は

$$n(\vec{y}) = \sigma \delta(\vec{y} - \vec{R}) \cdot \cdot \cdot \textcircled{5}$$

(σ : グラフェンの面電荷密度)

と書ける。無限に長いまっすぐのチューブの形状因子 $f_{\text{tube}}(\vec{Q})$ はチューブ軸に垂直方向の Q について、チューブ軸の単位長さあたり、

$$f_{\text{tube}}(\vec{Q}) = \int d\vec{y} \sigma \delta(\vec{y} - \vec{R}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{y}) = \sigma R \int_0^{2\pi} d\phi \exp(iQR \cos \phi) = 2\pi \sigma R J_0(QR) \cdot \cdot \cdot \textcircled{6}$$

($J_0(QR)$: ゼロ次のベッセル関数)

となる。

次に分子内包 SWCNT を考える。ここで内包分子はチューブ軸に対して軸対象に分布していると仮定する。結晶構造因子 S は内包分子とチューブの形状因子の和であるから、チューブ中心軸からの距離を γ 、チューブ軸方向にならした内包分子の平均電子密度を $\rho(\gamma)$ 、半径 R_i の SWCNT の電子密度を $\rho_T(R_i)$ とすると、

$$S = \int [\rho_T + \rho(\gamma)] \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{y}) dV = 2\pi R \sigma J_0(R_i Q) + F_i(Q) \cdot \cdot \cdot \textcircled{7}$$

と表される。右辺の第一項が SWCNT の形状因子で、第二項が内包分子の形状因子である。

ここで、SWCNT が空気を吸蔵した時の XRD パターンの変化を Fig.1 (a) に、形状因子のグラフを Fig.1 (b) に示す。Fig.1 (a) より、空気分子を内包することによってナノチューブの (10) ピークが減少していることがわかる。また、Fig.1 (b) より (10) ピーク近傍では、ナノチューブと吸蔵空気の形状因子の符号が反転していることがわかる。これと式⑦より、(10) ピーク付近では空気内包 SWCNT の結晶構造因子 S は小さくなることがわかる。さらに式④から、結晶構造因子 S が小さくなると、回折 X 線の強度 I も小さくなる。

つまり、SWCNT と内包分子の形状因子の符号が (10) ピーク付近で異なっているために打ち消し合い、その結果 (10) ピーク強度が減少するのである。

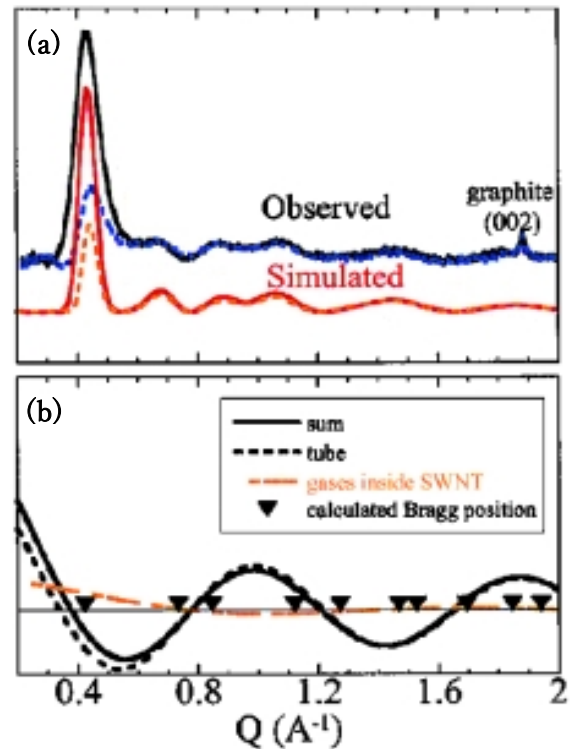


Fig.1 (a) 空気を吸蔵した時の XRD パターン変化 ^[2]

(吸着後が点線)

(b) 空の SWCNT 及び吸着空気の形状因子

(点線が SWCNT、実線がバンドル)

[1] カーボンナノチューブの基礎と応用 齋藤理一郎、篠原久典 培風館

[2] 放射光を用いたカーボンナノチューブの構造研究 真庭豊、片浦弘道、藤原明比古

file:///C:/Users/Owner/Desktop/%E3%83%9D%E3%83%86%E3%83%88Tips/%E5%86%85%E5%8C%85CNT.pdf