

ピーポッドからの2層ナノチューブ生成過程の分子動力学*

澁田 靖^{*1}, 丸山 茂夫^{*1}

Molecular Dynamics of Generation Process of Double-Walled Carbon Nanotubes from Peapods

Yasushi SHIBUTA^{*2} and Shigeo MARUYAMA^{*2}

^{*2} Dept of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

We have performed a molecular dynamics simulation of the generation process of double-walled carbon nanotubes from peapods. Starting from a peapod with five C₆₀ molecules inside a (10,10) SWNT, polymerized fullerenes, peanuts-like structure and almost nanotube structure were obtained under the suitable temperature control. Mean distance between inner and outer tube agreed with experimental report that was larger than that of MWNTs when the structure was almost nanotubes. Furthermore, the most stable pair of DWNTs by the difference of the chirality of inner tubes was explored. As a result, it was demonstrated that the potential energy by van der Waals force between tubes simply depends of the distance between tubes.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Double-Walled Carbon Nanotubes, Peapods

1. はじめに

多層炭素ナノチューブ⁽¹⁾(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)の発見と、それに続く単層炭素ナノチューブ⁽²⁾(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)の発見により、新しいナノスケール炭素材料に期待が高まっている。さらに Smalley ら⁽³⁾による Ni/Co 添加黒鉛を用いたレーザーオープン法による SWNT 多量合成や Ni/Y 添加黒鉛のアーク放電法⁽⁴⁾による SWNT の大量合成の成功により、本格的な研究が可能になってきた。最近では触媒 CVD 法⁽⁵⁾による合成も可能になり、著者らはアルコールを用いた触媒 CVD 法により高純度 SWNT の生成手法を開発している⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。SWNT は直径と巻き方の幾何学形状がカイラル指数(n, m)によって一意に決定され、カイラル指数によって導電体や半導体となる⁽¹¹⁾など、機械的、電氣的、化学的に特異な物性を示し、電子材料、複合材料、燃料電池などの触媒担持、ガス吸蔵等への応用が考えられる。

一方、1998 年に Luzzi⁽¹²⁾らはレーザーオープン法によって生成された SWNT の内部にフラーレンが内包されているのを発見し、これをピーポッド(peapod)

と命名した。レーザーオープン法によって生成されたナノチューブを硝酸で精製⁽¹³⁾する際、ナノチューブに穴が開き、その後の熱処理の際、レーザーオープン法で同時に生成されたフラーレンが昇華し、ナノチューブに内包されたものであった。その後、精製したナノチューブにフラーレンを加えて昇華させることによって高純度でピーポッドを合成する方法も開発され⁽¹⁴⁻¹⁶⁾、C₆₀ の他にも C₇₀^(15,16)や Gd@C₈₂⁽¹⁷⁾等の金属内包フラーレンを内包した SWNT の合成も実証され、電子線回折^(16,17)やラマンスペクトル^(15,19)から、その物性が詳細に検討されている。また生成物を透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察する際の電子線照射によって、内包されたフラーレン同士が結合し、2層炭素ナノチューブ(double-walled carbon nanotubes, DWNTs)が形成されることや^(12,18)、ピーポッドをおよそ 1200°C で熱処理することによっても DWNT を生成できることも確認されている^(14,19)。このようにナノチューブをナノスケールの試験管として内包した物質を反応させることは、ナノチューブのさらなる可能性を示唆するものである。その他にも DWNT は SWNT より強度を増すなどの長所から、工学的な応用が期待されている。

また熱処理によって生成された DWNT の 2 層のチューブ間距離は、約 3.6 Å と、MWNTs やグラファイトの van der Waals 距離(約 3.4 Å)より広くなるとい

*原稿受付

^{*1} 正員、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)。
E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

う特異な物性を持つことが、TEM 観察やラマン散乱スペクトルから確認され⁽¹⁹⁾、内側のチューブの直径とカイラリティが、外側のチューブの直径とカイラリティに依存してどのようなメカニズムで決定されるかが重要な問題としてクローズアップされている。

さらに最近では、高温パルスアーク放電法⁽²⁰⁾や触媒 CVD 法⁽²¹⁾による選択的な DWNT の生成方法も開発され、これらの生成メカニズムを考察する上でも、チューブの2層間の依存性についての知見を得ることは重要である。

本研究では、DWNT を構成するチューブのカイラリティ（巻き方）がチューブ間 van der Waals ポテンシャルに与える影響を調べるとともに、熱処理によるピーポッドからの DWNT 生成過程を分子動力学法によりシミュレートし、これら2つの立場から、DWNTs 生成過程について検討するとともに DWNTs の2層間距離の特異性をもたらす原因について考察した。

記号

- ε : ポテンシャルパラメータ
- σ : ポテンシャルパラメータ
- a_{C-C} : 炭素原子間距離
- a_1, a_2 : グラファイトの基本格子ベクトル
- d_t : チューブ直径
- B_{ij}^* : 結合価関数
- b : ポテンシャルパラメータ
- D_e : ポテンシャル深さ
- E_b : 結合エネルギー
- f : カットオフ関数
- R_e : 平衡原子間距離
- r_{ij} : 原子 i と原子 j 間の距離
- S : ポテンシャルパラメータ
- V_A : 引力項
- V_R : 斥力項
- β : ポテンシャルパラメータ
- δ : ポテンシャルパラメータ

2. DWNTs のカイラリティ依存性

DWNTs の2層間に働く力は van der Waals 力に起因する相互作用であると考え、これを次に示す Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルを用いて近似する。

$$U = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

グラファイトの層間に働く van der Waals 力を炭素原子あたりのポテンシャルとして表現した値⁽²²⁾、 $\varepsilon = 2.5 \text{ meV}$ 、 $\sigma = 3.37 \text{ \AA}$ をパラメータとした。

最初に、DWNTs では、2層のみの相互作用であるのに対して、MWNTs では周期的な他の層からの相互作用が存在することに注目した。層間の周期的な影響を調べるため、一辺 60 \AA 、1344 個の炭素原子からなるグラフェンを1層とし、これを、グラファイトの再安定配置である AB スタッキングとなるように2層配置した場合と、8層を周期境界として配置した場合について、ポテンシャルエネルギーを比較し、層の片側からしか van der Waals 力を受けないことによる層間の広がりを調べた。それぞれ個々の炭素間ポテンシャルの総和を炭素原子1個あたりで除した値を層間距離に対してプロットしたものを図1に示す。これを以下の式(2)

$$U = \frac{2}{3} \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{10} - \frac{5}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

でフィットした。式(2)はグラファイト面からの距離 r に依存する一次元ポテンシャル関数⁽²²⁾であり、斥力項、引力項のべき数がそれぞれ10乗、4乗とすることで、グラファイト面内の個々の分子による影響を丸め込んだ形となっている。また係数は $r = \sigma$ のときにエネルギーが最安定でその値が ε となるように設定した。2層、多層（周期境界）の場合の σ はそれぞれ 3.357 \AA 、 3.323 \AA であった。これより2層の場合は、多層に比べ、わずかに再安定距離が広がるものの、その差は 0.03 \AA 程度である。また、エネルギーも周期的な場合は2層の場合の2倍よりわずかに大きい程度である。よって、DWNT の間隔が MWNT より広がるのはこれが主原因ではないと考えられる。少なくとも二体力による van der Waals 力で表現可能

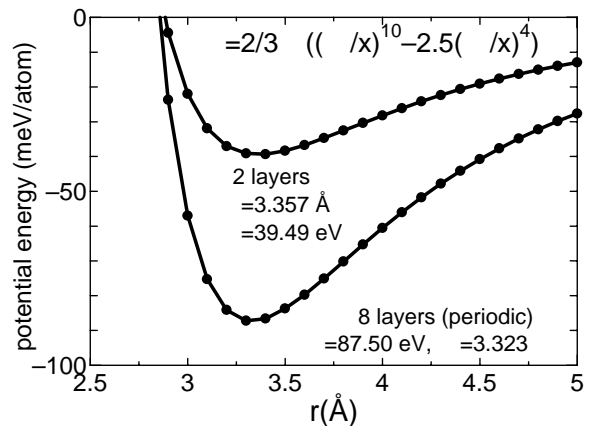


Fig. 1 Potential energy of graphite with L-J potential.

な層間力を仮定する限り,この現象は説明できない.

次にDWNTを構成するチューブのカイラリティがチューブ間ポテンシャルに与える影響について考察した. SWNTの幾何学構造は巻き方を表すカイラル指数 (n, m) で一意に表される⁽¹¹⁾. グラファイト格子の基本格子ベクトル

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)a_{c-c} \quad (3)$$

とカイラル指数 (n, m) により,チューブの円周が一意に $|na_1 + ma_2|$ と決定され,その直径 d_t は,

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (4)$$

と表せる. a_{c-c} は炭素原子間距離を示す. 一般に, (n, n) を armchair 型, $(n, 0)$ を zigzag 型,これら以外を chiral 型と呼び, armchair 型, zigzag 型のみが鏡面对称性を満たす.

また (n, m) の SWNTの軸方向の周期も n, m の関数として,次に示す指数 (t_1, t_2) により, $|t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2|$ と一意に表される⁽¹¹⁾.

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (5)$$

ここで d_R は $n-m$ が n, m の最大公約数 d の倍数である場合は $3d$,そうでない場合は d という規則を満たす数である. armchair 型では $T = (1, -1)$, zigzag 型では $T = (1, -2)$ となるが, chiral 型に関しては,例えば $(n, m) = (5, 4)$ では $T = (13, -14)$ のように,軸方向の周期が大きくなる.

Saitoら⁽²³⁾は,有限な長さのユニットセルを用いて,外側のチューブの直径が2 nm以下となる任意のDWNTの組み合わせについて, van der Waalsポテンシャルの最適値を詳細に検討している. 本研究ではチューブを有限サイズにすることによる影響をなくすため,外側のチューブを軸方向の周期の短い

armchair 型, zigzag 型に限定し,2本のチューブの軸方向の周期の長さの公倍数となる値をチューブの長さとすることによって2層とも無限長を仮定した周期境界条件を実現した.

本研究では,結合原子間距離 $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ とし,外側のチューブとして直径がほぼ同じ(約 13.5 \AA)でカイラリティの異なる armchair 型の $(10, 10)$, zigzag 型の $(18, 0)$ を選び,内側のチューブとして,これらに内包されるすべてのカイラリティのチューブについて,式(1)を用いて炭素原子1個あたりのポテンシャルエネルギーを算出した. この際,外側のチューブを円周方向($(10, 10)$ の場合 36° , $(18, 0)$ の場合 20°),軸方向(同様に, 2.45 \AA , 4.5 \AA)それぞれ対称となるまで変化させ2層のチューブによって生じる任意のスタッキング(2層の位置の組み合わせ)におけるポテンシャルの変化について,最大値,最小値を算出した. 図2に内側に $(5, 5)$,外側に $(10, 10)$ のチューブをえらんだ場合の例を示す. ポテンシャルの極大,極小値が周期をもって現れ,安定なスタッキングポイントが存在することが確認される. しかし,エネルギーの最大値,最小値の差は小さく,常温による運動エネルギーで動き得る程度と考えられ,エネルギーの再安定ポイントで常時存在しているとは考えにくい.

同様の計算を,内側のチューブを考えられるすべてのカイラリティについて行い,ポテンシャルエネルギーの最小値をチューブ間距離に対してプロットしたものを図3に示す. 外側のチューブが $(10, 10)$, $(18, 0)$ いずれの場合も,チューブ間距離がほぼ 3.3 \AA となるカイラリティのチューブがポテンシャル的に安定であり,カイラリティの組み合わせでポテンシャルが特異的に安定となる特別なペアは存在しない. この傾向は Saitoら⁽²³⁾の結果と一致している.

これらのことから,チューブ間に働く van der Waals力だけで, DWNTの間隔が特異に広がる現象を説明するのは不可能と考えられる. そこで,熱処理によってピーポッドから DWNTs に変化する過程をシミュレートすることによって,その生成機構を検討するとともに,この過程で得られたチューブの間隔について,動力的立場から考察する.

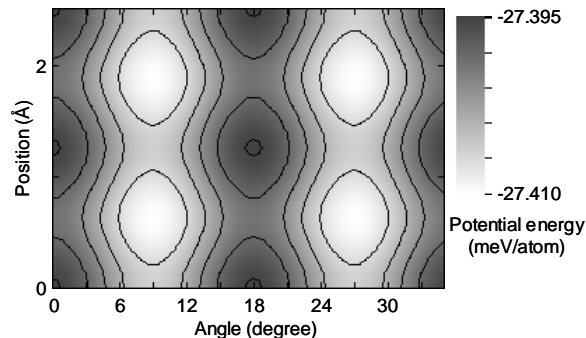


Fig. 2 Chirality Matching of DWNT ((5, 5) in (10, 10)).

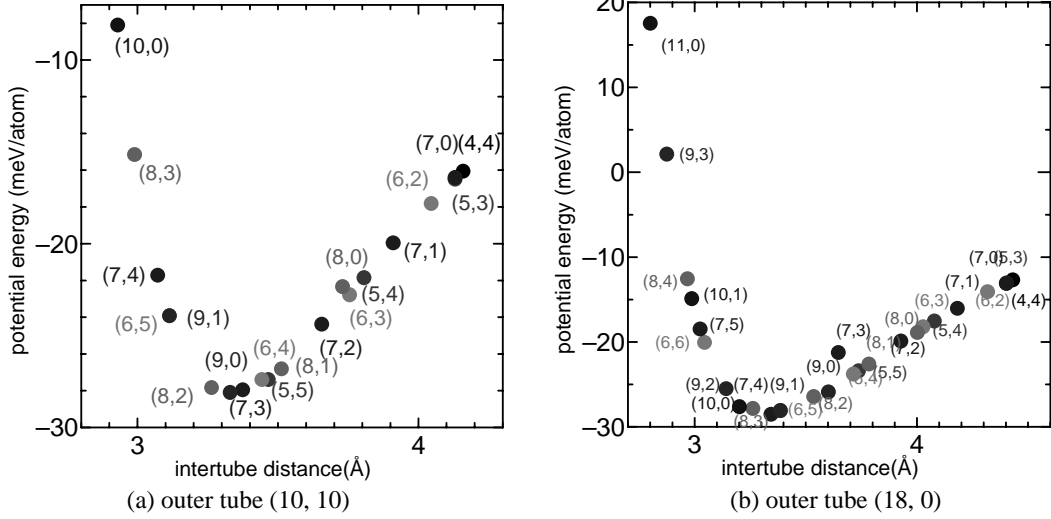


Fig. 3 Van der Waals potential energy of DWNTs.

3. 分子動力学法シミュレーション

SWNT の内部でフラーレンが高温で結合していく過程を分子動力学法によりシミュレートした。C₆₀を5個内包した(10, 10)チューブを初期状態とし(図4)、チューブには周期境界条件を施し、かつ、固定させた状態で計算した。C₆₀を構成する炭素原子共有結合に関しては、炭素間共有結合を表す、最も一般的な Brenner ポテンシャル⁽²⁴⁾を採用した。なお、著者らはこの Brenner ポテンシャルと、密度汎関数法計算に基づき構築した、炭素金属間、金属金属間ポテンシャル^(25,26)を用いた分子動力学法シミュレーションにより、レーザーオープン法における SWNT 生成過程を検討し^(27,28)、Brenner ポテンシャルが炭素間共有結合を適切に表現することを確認している。

Brenner ポテンシャルは、各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (6)$$

ここで以下に示される $V_R(r)$ 、 $V_A(r)$ はそれぞれカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の反発力項、引力項である。

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_c)\} \quad (7)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_c)\} \quad (8)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (9)$$

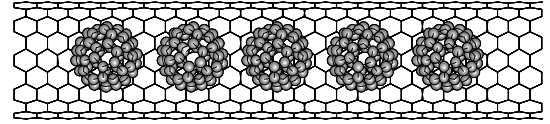


Fig. 4 Initial position of peapods, (C₆₀)₅@(10,10).

B_{ij}^* は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ との角度 θ_{ijk} の関数で結合状態を表すように引力項の係数となっている。

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (10)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_C(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (11)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (12)$$

ポテンシャルパラメータを以下に示す。

$$D_e = 6.325 \text{ eV} \quad S = 1.29 \quad \beta = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$$

$$R_c = 1.315 \text{ \AA} \quad \delta = 0.80469$$

$$a_0 = 0.011304 \quad c_0 = 19 \quad d_0 = 2.5$$

$$R_1 = 1.7 \text{ \AA} \quad R_2 = 2.0 \text{ \AA}$$

C₆₀ とチューブを構成する炭素間に働く力は van der Waals 力に起因する相互作用であると考え、前項で採用した式(1)で表される Lennard-Jones (12-6)ポテンシャルを採用した。運動方程式の数値積分には改良 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御に関しては、擬似的に平衡状態を実現するため、回転、振動に対して 0.1 ps 毎に制御温度と各温度の差を 60% に縮小するよう、独立に Berendsen 法⁽²⁹⁾による温度制御を施した。なお実験的に得られる現象

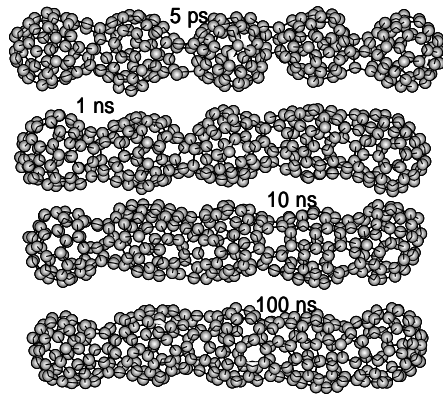


Fig. 5 Snapshots of peapod to DWNT.

を分子動力学シミュレーションの実時間スケールで追うのは不可能であるため、仮想的な高温状態を作ることにより反応時間を加速している。シミュレーション温度と実際の温度との反応の対応に関しては既報で詳細に検討している^(31,32)。そのためシミュレーションでの温度及び時間はそのまま実験での温度と同じではない。

図5に3000 Kで100 ns計算した過程を示す。初期の段階でC₆₀ どうしが共有結合により繋がったポリマー構造を取り、その後時間をかけて結合の組み替えが起こり、より変形したピーナツ型へと進化し、さらにナノチューブ構造へと変化することが確認された。

さらに温度条件を1500 Kから4000 Kまで同様に計算し、平均半径の時間推移を求め、2層間の距離に換算したものを図6に示す。平均半径はキャップ部分を除いた原子すべてについて、軸中心からの距離を求め、平均したものを採用した。温度が2500 K以下では、ピーナツ型までしか反応が進まない一方、3000 Kで5つのC₆₀のうち半分ほどが、ピーナツ型から、一歩進んだ楕円構造に変化した。この構造の際、2層間の距離が約3.6 Åとなり、実験的に観測されているレベルに近くなった。また3500 K、4000 Kまで高温にするとC₆₀の原型をとどめることなく激しく結合の組み替えが生じた。温度により到達できる最終構造に変化があることから、C₆₀からナノチューブ構造へと変化する過程に、数段のエネルギー障壁があることが予想される。

フラーレンやナノチューブを構成するsp²構造を持った炭素の結合組み替え反応としては、Stone Wales(SW)変換⁽³⁰⁾が一般によく知られており、連続的なSW変換によって、これらの生成や構造変化が起こると考えられている。Brennerポテンシャルを用い

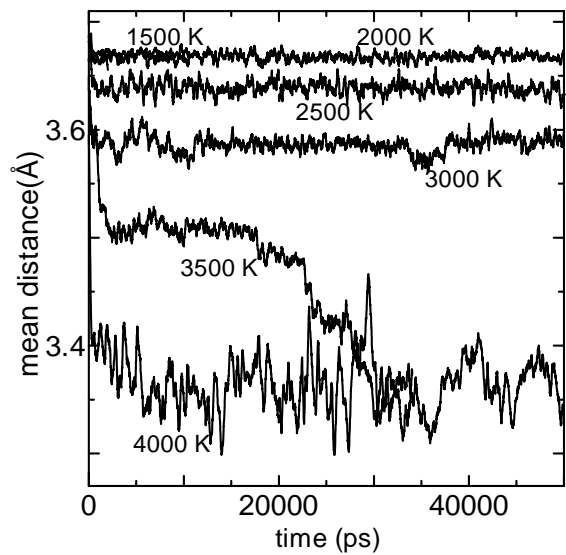


Fig. 6 Mean distance between inner and outer tube.

た場合、3000 K前後まで、分子動力学法シミュレーションの時間スケールでSW変換が起こることが確認されている^(31,32)。本研究では、3000 Kにおいて楕円構造が得られ、その2層間距離が実験的に観測されている値⁽¹⁷⁾に近くなったが、これはBrennerポテンシャルでSW変換が起こり得る最大温度である3500 K以上にすると、先に確認した、Lennard-Jonesポテンシャルでの2層間の再安定値、約3.4 Åに収束するが、これは高温のため、通常のSW変換では起こり得ない炭素間の結合の組み替えが起こったためである。よって、SW変換のみでは、初期状態のC₆₀から、Lennard-Jonesポテンシャルでの再安定値、3.4 Åまでは到達できないと予想され、その手前の初期構造を反映した楕円構造で落ち着き、2層間距離が実験的に観測されている値あたりで収束すると考えられる。

また2層間距離に対するポテンシャルパラメータの依存性について考える必要がある。上記のシミュレーションでは3500 K以上の高温状態で、通常のSW変換が起こりえない場合のみ、外側の壁とC₆₀の炭素原子の間でLennard-Jonesポテンシャルを介した2層チューブを形成し、2層間距離がLennard-Jonesポテンシャルの最安定値になる。このためポテンシャルの最安定距離を変えることにより、3500 K以上の高温状態の2層間距離も変化する。しかし、SW変換のみで生成出来る2層ナノチューブでは、この状態まで進まないため、得られる2層間距離はLennard-Jonesポテンシャルパラメータに影響されない。すなわち、Lennard-Jonesポテンシャルのパラメ

ータは生成過程における動力学的要因で2層間距離が約3.6Åになるという結果に大きな影響を与えないと言える。

4. ま と め

熱処理によるピーポッドからのDWNT生成過程を、分子動力学シミュレーションにより検討した。適度な温度条件で、分子動力学法シミュレーションの時間スケールで、ポリマーからピーナツ型、さらに、ナノチューブ構造へと変化する過程を再現できたが、それぞれの構造に変化する過程で、エネルギー障壁があることが確認された。

またLennard-Jonesポテンシャルを用いて、DWNTの2層間のカイラリティがポテンシャルに与える影響について検討し、ポテンシャルが直径のみに強く依存し、カイラリティの影響は少ないことを確認した。これらのことからDWNTのチューブ間の特異性は、生成過程における動力学的要因によるものであると言える。

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金(#13GS0019, 及び#15-11043(特別研究員奨励費))によって行った。

文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (2) Iijima, S. & Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (3) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (4) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388** (1997), 756-758.
- (5) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
- (6) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 229-234.
- (7) 丸山茂夫, ほか 3 名 *機論*, **69**-680, B (2003), 918-924.
- (8) 丸山茂夫, *機論*, **69**-682, B (2003), 1495-1502.
- (9) Murakami, Y., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **374** (2003) 53-58.
- (10) Murakami, Y., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **377** (2003) 49-54.

- (11) Saito, R., ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1998), 46, Imperial College Press.
- (12) Smith, B. W., ほか 2 名, *Nature*, **396** (1998), 323-324.
- (13) Rinzler, A. G., ほか 14 名, *Appl. Phys. A*, **67** (1998), 29-37.
- (14) Smith, B. W. & Luzzi, D. E., *Chem. Phys. Lett.*, **321** (2000), 169-174.
- (15) Kataura, H., ほか 9 名, *Synth. Metals*, **121** (2001), 1195-1196.
- (16) Hirahara, K., ほか 6 名, *Phys. Rev. B*, **64** (2001), 115420-115426.
- (17) Hirahara, K., ほか 6 名, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000), 5384-5387.
- (18) Smith, B. W., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, **315** (1999), 31-36.
- (19) Bandow, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **337** (2001), 48-54.
- (20) Sugai, T., ほか 4 名 *Nano Letters*, **3**-6 (2003) 769-773.
- (21) Hiraoka, T. ほか 9 名, *Chem. Phys. Lett.*, **382** (2003) 679-685.
- (22) Maruyama, S. and Kimura, T., Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes, Proc. ASME Heat Transfer Division 2000, (2000), 405-409.
- (23) Saito, R., 他 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **348** (2001), 187-193.
- (24) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- (25) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D*, **9** (1999), 385-388.
- (26) 山口康隆, ほか 2 名, *機論*, **65**-630, B (1999), 431-436.
- (27) Shibuta, Y. and Maruyama, S., *Physica B*, **323** (2002), 187-189.
- (28) 澁田靖・丸山茂夫, *機論*, **68**-675, B (2002), 3087-3092.
- (29) Berendsen, H. J. C., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684-3690.
- (30) Stone, A. J. and Wales, D. J., *Chem. Phys. Lett.*, **128** (1986), 501-503.
- (31) 丸山茂夫・山口康隆, *機論*, **63**-611, B (1997), 2405-2412.
- (32) Maruyama, S. and Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 343-349.