

単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学

Molecular Dynamics of Nucleation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes

機正 * 濫田 靖 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Yasushi SHIBUTA and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Interaction between catalytic metals and carbon atoms on formation process of SWNTs are studied by the home-made multi-body potentials base on density functional theory calculations of small metal-carbon binary clusters. The Co cluster has a partially crystal structure where metal atoms are regularly allocated and embedded in the hexagonal carbon network. On the other hand, carbon atoms cover the entire surface of the Fe cluster. This implies stronger interaction between the graphitic lattice and Co atoms than Fe atoms. The difference of graphitization ability may reflect the ability as a catalyst on the formation process of an SWNT.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes, Molecular Dynamics, Density Functional Theory, Nucleation

1. はじめに

1993年に飯島らによって発見された単層カーボンナノチューブ(SWNTs)は⁽¹⁾, その後のレーザーオープン法⁽²⁾やアーク放電法⁽³⁾等の選択的合成法の開発を契機に, 多方面において研究開発が盛んに行われるようになった. ここ数年, 触媒CVD法^(4,5)が, 低コスト大量合成の突破口として注目されている. 現在の段階では, 直径やカイラリティ(巻き方)の制御には至っておらず, これらの実現のためにはSWNTの生成メカニズムの解明が必至である. 本研究では, 触媒の種類の違いによってSWNTの生成量が大きく変化する理由を考察するため, 新たに, Fe, Co, Niと炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現できるポテンシャル関数を構築し, 触媒金属クラスターと炭素の凝縮過程の分子動力学法シミュレーションを行った.

2. 遷移金属ポテンシャルの構築

古典分子動力学では, 得られる現象は原子間相互作用を表すポテンシャルに依存する. 本研究では炭素間共有結合に関してはBrennerポテンシャル⁽⁶⁾を, 炭素金属間, 金属原子間に関しては, 山口らが開発した多体ポテンシャル⁽⁷⁾と同様に, 密度汎関数法(DFT)による小型クラスターの量子化学分子軌道計算を用いて, 新たにポテンシャル関数を構築し, 炭素と遷移金属クラスターの相互作用を検討した.

DFT計算にはGaussian98⁽⁸⁾を用い, 交換相関汎関数としてBeckeの3変数交換ポテンシャル, Lee-Yang-Parrの相関ポテンシャルを採用し(B3LYP), 基底関数として有効内殻ポテン

シャル系のLANL2DZを採用した. 金属間ポテンシャルに関しては M_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 2-4$)クラスターについて, 結合間距離をそれぞれ $1.8-3.5\text{\AA}$ の範囲で 0.05\AA 間隔に対称を保ちながら変化させて, 各点の全エネルギーを計算し, 全エネルギーと仮想原子を導入した孤立状態との差を取ることで, 結合エネルギーを求めた. 金属炭素間ポテンシャルに関しても同様に, 小型のクラスター MC_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 1,3,4$)について, 結合間距離をそれぞれ $1.5-3.0\text{\AA}$ の範囲で 0.05\AA 間隔に対称を保ちながら変化させて, 各点の全エネルギーを計算し, 全エネルギーと仮想原子を導入した孤立状態との差を取ることで, 結合エネルギーを求めた.

分子軌道法計算によって得られた各クラスターの最適な基底配置のポテンシャルカーブを以下の一般化Morseポテンシャル[式(1)]にフィッティングさせて金属原子間ポテンシャルを構築した. 元素毎に β を共通とし, 結合エネルギー D_e 及び平衡結合間距離 R_e をパラメータとし, 元素毎に最急降下法で誤差が最小に成るようにフィッティングした. なおパラメータ S は1.3で固定とした.

$$E = \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\} - \frac{D_e \cdot S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (1)$$

次に結合エネルギー D_e および平衡結合間距離 R_e の配位数 N に対する変化を以下の式にフィットさせることにより表現した.

Table 1 Formulation of potential function between transition metal atoms.

	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$D_{e1}(\text{eV})$	$D_{e2}(\text{eV})$	C_D	$R_{e1}(\text{\AA})$	$R_{e2}(\text{\AA})$	C_R	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
Fe-Fe	1.3	1.2173	0.4155	0.8392	0.8730	2.627	0	-	2.7	3.2
Co-Co	1.3	1.5552	0.4311	1.0230	0.6413	2.5087	0.1660	0.3770	2.7	3.2
Ni-Ni	1.3	1.5700	0.4217	1.0144	0.8268	2.4934	0.1096	0.3734	2.7	3.2
Ni-Ni ⁽⁷⁾	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

Table 2 Formation of potential function between a transition metal atom and carbon atoms.

	$D_e(\text{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	b	δ
Fe-C	3.3249	1.3	1.5284	1.7304	2.7	3.0	0.0656	-0.4279
Co-C	3.7507	1.3	1.3513	1.6978	2.7	3.0	0.0889	-0.6256
Ni-C	2.4673	1.3	1.8706	1.7628	2.7	3.0	0.0688	-0.5351
Ni-C ⁽⁷⁾	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N-1)\} \quad (2)$$

$$R_e = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N-1)\} \quad (3)$$

表1にフィッティングにより決定したパラメータを示す. Ni, Co ポテンシャルは似た傾向を示すが, Fe ポテンシャルは前者に比べ, 距離の変化に対してなだらかな(β が小さい)点が大きく異なる.

金属炭素間ポテンシャルに関して, 式(1)の引力項に以下に示す項 B^* を掛けて, 配位数の変化に関する情報を表現した.

$$B^* = \{1 + b(N-1)\}^\delta \quad (4)$$

元素毎に, 結合エネルギー D_e , 平衡原子間距離 R_e , ポテンシャル関数の形を決定するパラメータ β , δ , b の5つのパラメータを動変数とし, 最急降下法で誤差が最小になるようにフィッティングした. 表2にパラメータを示す. 結合エネルギー D_e の大きさは $\text{Co-C} > \text{Fe-C} > \text{Ni-C}$ となり, Co-C では配位数が少ない場合の結合エネルギー D_e が低いため, 配位数の変化に対し結合エネルギー D_e の変化が大きいのが特徴である.

3. 遷移金属クラスターと炭素の相互作用の分子動力学

上記のように構築したポテンシャルを用いて, 金属クラスター存在下での炭素のクラスタリング過程のシミュレーションを行った. はじめに, 鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni)の原子 108 個を面心立方格子(fcc)構造に配置し, 2 ns の間, 1500 K でアニールし, 触媒金属クラスターの初期座標を準備した. 全方向に周期境界条件を施した一辺 20 nm の立方体のセルに 500 個の孤立炭素原子と, 用意した触媒金属クラスターの1つをランダムに配置し, 制御温度 1500 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った. ランダムに配置された孤立炭素原子間に Lennrad-Jones (van der Waals)ポテンシャルを用い, 孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし, 金属クラスターに取り込まれた炭素原子間のみ, 共有結合ポテンシャルを採用している. 運動方程式の数値成分には速度 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, 擬似的に平衡条件を実現する⁽⁷⁾ため, 系の並進, 振動, 回転エネルギーに対して, 独立に Berendsen 法⁽⁹⁾($\tau = 0.17$ ps)を施した.

初期段階で, いずれの場合も炭素が触媒金属クラスター内に取り込まれていくが, 5 ns 前後からコバルトクラスター内で結晶化したコバルト原子の間に六員環ネットワークが形成される過程が確認され, それ以後, 結晶部分を維持しながら

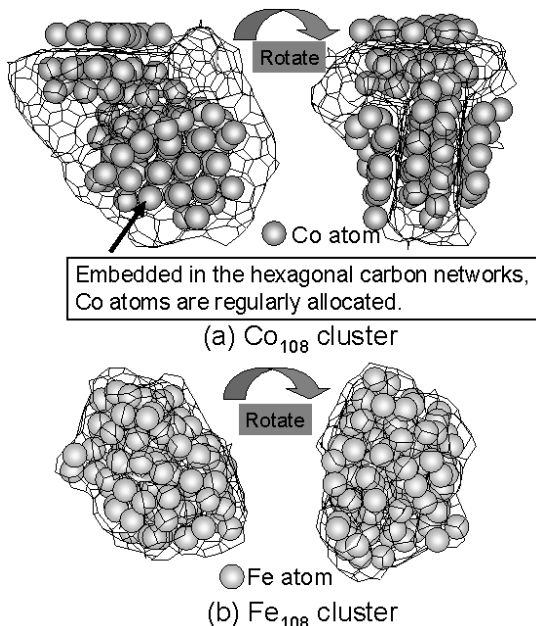


Fig. 1 Co_{108} and Fe_{108} clusters after 100 ns calculation at 1500K.

連続的にグラファイト構造を形成し, 周りからグラファイト構造を析出する様子が確認された. 一方, 鉄クラスターでは, 取り込まれる炭素が増加しても, 鉄原子が結晶構造を作ることはなく, 部分的に六員環構造を形成するが, コバルトクラスター内のように, 結晶構造に沿って連続的にグラファイト構造が生成されることはなかった. ニッケルクラスターはコバルトクラスターほど強くはないが, 結晶構造の間にグラファイト構造を生成している部分が確認でき, 鉄クラスターのみが異なる様相を示した. また鉄クラスターではクラスター表面部分で六員環が生成される傾向が強く, 表面全体をグラファイト構造(五員環, 七員環も含む)が覆う傾向があることが確認できる(図1).

図2に鉄, コバルト, ニッケル各クラスター内部で生成された六員環及び五員環の個数の時間履歴を示す. クラスター毎に六員環が生成される速度が大きく異なる. コバルトクラスターは始めから他のクラスターに比べて, 多くの六員環を生成する. ニッケルクラスターと鉄クラスターは 30 ns あたりまではほぼ同じペースで六員環を生成するが, 50 ns あたりで鉄クラスター内の六員環生成速度が急激に遅くなり, その後, ニッケルクラスター内の個数とに差が生じる. これより, 鉄クラスターは他に比べてグラファイト化作用が小さいといえる.

4. まとめ

密度汎関数法による分子軌道計算を基に構築した遷移金属系のポテンシャルを用いて, 触媒金属の違いが SWNT 生成に与える影響について検討した. 分子動力学法シミュレーションより, Fe に比べ Co, Ni クラスターのグラファイト化作用が強いこと分かり, 触媒金属毎の炭素をグラファイト化する作用の違いが, SWNT 生成触媒能の因子の一つであると考えられる.

参考文献

- (1) S. Iijima *et al.*, Nature, **363** (1993), 603. (2) A. Thess *et al.*, Science, **273** (1996), 483. (3) C. Journet *et al.*, Nature, **388** (1997), 756. (4) H. Dai *et al.*, Chem. Phys. Lett., **260** (1996), 471. (5) S. Maruyama *et al.*, Chem. Phys. Lett., **360** (2002), 229. (6) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, **42**, 9458 (1990). (7) Y. Yamaguchi *et al.*, Euro. Phys. J. D, **9** (1999), 385. (8) M.J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Rev. A 9, Gaussain, Inc, 1998. (9) H.J.C. Berendsen *et al.*, J. Chem. Phys. **81** (1984), 3684.

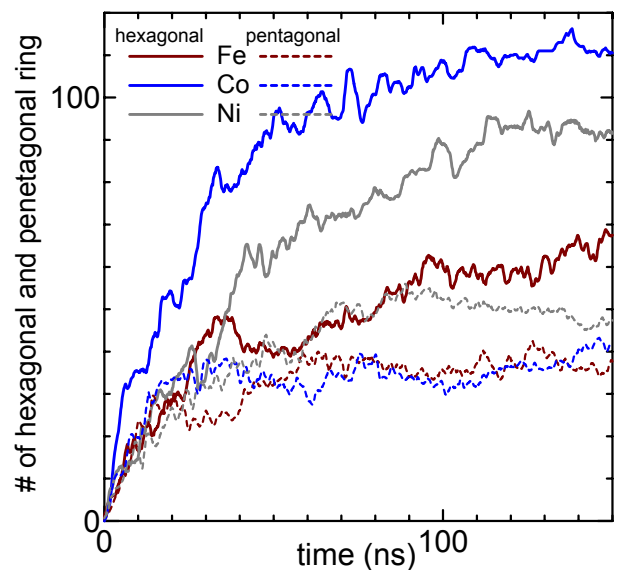


Fig. 2 Number of hexagonal and pentagonal rings in clusters.