

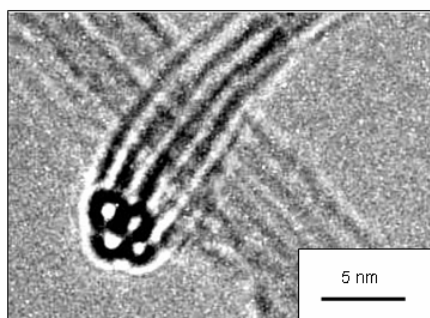
分子動力学からナノ材料合成まで ナノチューブ合成の多重スケール解析

丸山茂夫（東京大学大学院 工学系研究科）

シミュレーションと実験の関係

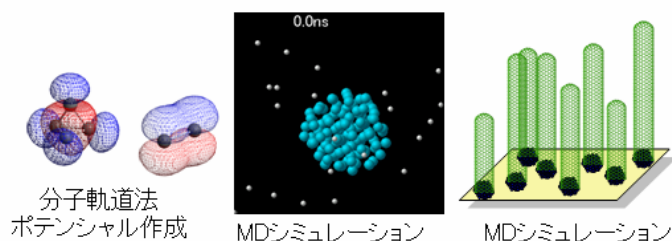
ここでは、カーボン・ナノチューブという、ちょうど直径 1nm ぐらいの炭素原子だけでできたチューブについて、分子軌道法による描像から実際に実験装置内でナノチューブを作るプロセスまで、ストーリーが繋がることを説明する。下の写真は 4 本束になった直径約 1 nm のナノチューブで、実験によってこのような材料を作り出すことができた。

4本束になった単層のカーボン・ナノチューブ



また、第一原理計算からスタートしてポテンシャルを作り、そこから完全に古典的なニュートン方程式を解く方法で、ナノチューブがどうできるかシミュレーションしようと考えている。そして大雑把なシミュレーションを使って、さらに大きなスケールで、ナノチューブ同士がどのように絡みあるかまで実現するつもりである。これと対応させて、計算でできた形が実際にできるか実験で試している。この先実用的なデバイスを作り出したいが、今はまだすこし例があるという段階で、まだそこまでは到達していない。

合成の多重スケール解析



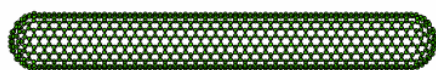
先にシミュレーションがあり、示された可能性を受けて実証するのが、話としてわかりやすくきれいだが、残念ながら実際はそうではなく、実験のほうがどんどん先行して

いるのが現状である。我々はいくつか新しいナノチューブの生成法を既に提案しているが、必ずしも計算の通りに実験をして得た成果ではない。計算からのフィードバックは当然あり、計算で得た理解が実験に対して非常に役に立つことは確かだが、シミュレーションをして、すぐその通りの実験ができるというような簡単な話ではない。

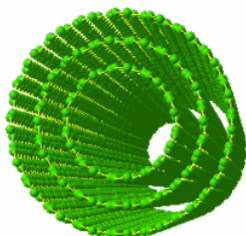
カーボン・ナノチューブの概観

カーボン・ナノチューブは、図のような炭素だけでできた構造である。一番上は単層のカーボン・ナノチューブで、放っておくとすぐに束になる。これとは少し違うものとして、何層にも入れ子になったような多層のナノチューブがあり、2層のものなら最近実験でつくれるようになった。これが何層にもなりどんどん太くなると、そのうちカーボンファイバー（炭素繊維）になるが、実際は太くなるにつれて、この構造は乱れてしまう。単層のチューブの中に炭素だけでできた球形の分子、フラーレンが入ったピーポッド構造のものもあり、形だけを見ても面白い。

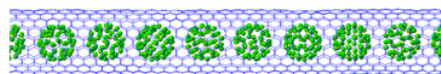
我々が非常に興味を持っているのはナノチューブの基本である単層で一本もののナノチューブなので、ここでは単層のものをナノチューブとして話を進める。



Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT



Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNT)



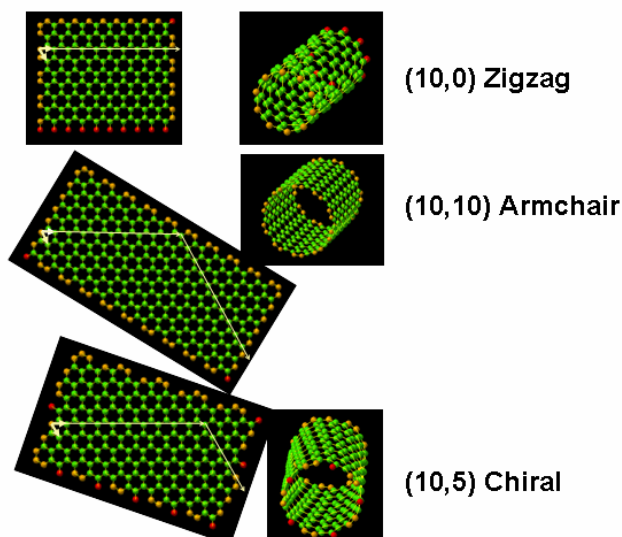
Peapod

チューブの幾何学構造と物性

単層のナノチューブの分子構造がどうなっているのか。グラファイト（黒鉛）のシートを1枚クルッと巻けば、ナノチューブの形が作れるわけだが、シートの切り出し方によって、螺旋の描き方が違う幾何学構造のチューブができる。

第一義的にはチューブの直径の違いが大事に見えるが、実は巻くときの角度がとても重要で、それがナノチューブの性質を大きく決めている。グラファイトのシートを切り出すベクトルで表す数字 (n,m) で、金属だったり半導体だったり性質が変わるので

ある。たとえば下の図の、中段のナノチューブは軸方向に金属の性質をもっているが、上段のナノチューブも下段のナノチューブも特性の違う半導体になる。 (n,m) のとり方、つまり幾何構造でバンドギャップが決まることになる。ひとつボタンを掛け違えると、金属が半導体になってしまうようなことが起こり、使い方が全く異なってしまうのである。実用上どちらかだけ作ってほしいという要求をされるが、まだ非常に困難なことなのだ。



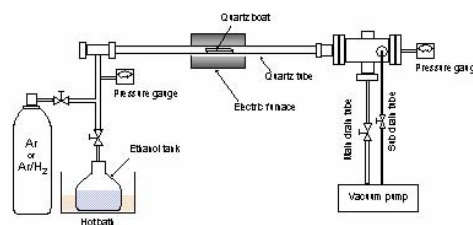
夢の物質の合成は困難だった

カーボン・ナノチューブは応用として、非常に多くのものが考えられる。金属の性質を持つナノチューブを配線に使うという非常に単純なことから、半導体ナノチューブを使ってトランジスタにするとか、バイオ・テクノロジーと絡めてセンサーにするとかさまざまな用途がある。フィールド・エミッションのように、実用に向かってかなり検討されているものがある一方、水素吸蔵のようにほとんどあきらめられた用途もある。非常に強度があることや、世の中でもっとも高いと予想される熱伝導率に関しても、いろいろなアプリケーションが考えられている。

ところが、アプリケーションが期待される割に、「単層のカーボン・ナノチューブを1グラム、今すぐ純粋なものが欲しい」と言われても、どこにも存在しないという状況がある。未だに、そう簡単に手に入るものではなく、1gどころか、100mgでも大変である。

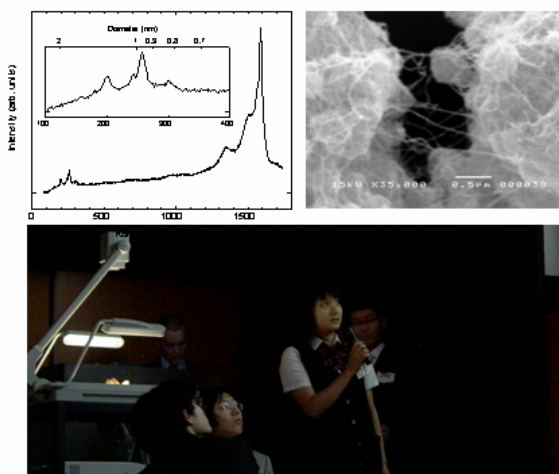
我々は、数年前にある特殊な合成方法を開発した。それまで炭素源としていろいろな材料が使われていたが、我々はアルコールを使うということを試した。その結果アルコールを使うと非常に純度の高いナノチューブが比較的低温で作れることがわかり、今ではこの方法は、かなり標準的な作り方になりつつある。危険なガスを使わなくていいのと実験装置が大変に簡単になるのも大きなメリットである。

ACCVD 実験装置



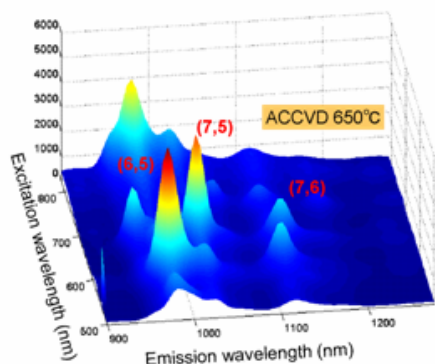
実は、ある高等学校で演習の一環として我々の方法を使ってナノチューブをつくった。ちょうど1か月半ほど前、この武田先端知の会場でナノチューブ・フラーレンのシンポジウムを開催したとき、その高校生たちに特別に発表してもらった。アルコール CCVD という方法を使って非常にきれいなものが生成したが、それがあまりにきれいなので、企業で苦勞している人たちにはかなりの衝撃だったようだ。

高校生によるカーボン・ナノチューブの合成の発表



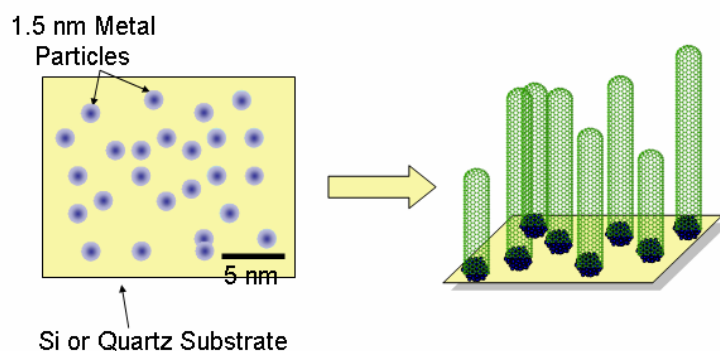
これくらい簡単に実用的な量のナノチューブを得られる方法が開発されたら、今度は螺旋の巻き方を制御したくなる。最近、光の波長を変えながらナノチューブを励起して蛍光発光を見る近赤外蛍光分光が使われるようになった。そうして、(6,5)という分子構造のナノチューブや(7,5)のナノチューブがどんな割合で生成しているかが測定できる。いろいろな条件で生成したときの生成率が測定できればあとは何とかなるだろうと、分子構造を制御していくことを目指している。

スペクトロスコピーを使った生成率の測定



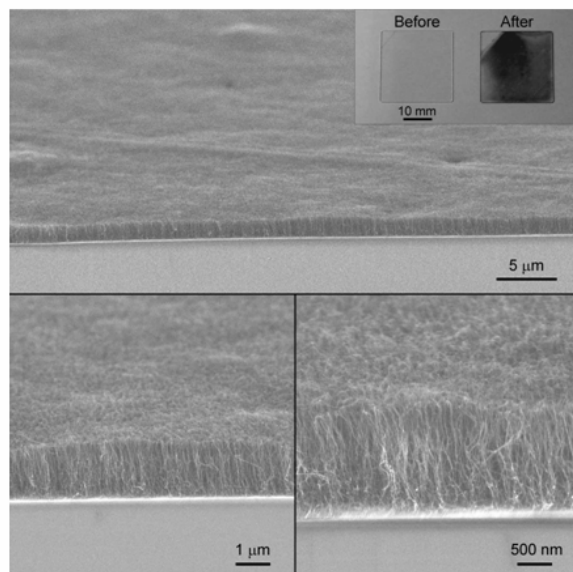
このように、うまくいっているとはまだ言えないのだが、どんどんアプローチして実験で進めているのが現状である。

石英基板上に撒かれた数nmの金属粒子がカーボン・ナノチューブの芽になる



ある形のナノチューブをつくる一方で応用を考えると、ナノチューブをどう並べるか、どんな形に配置するかも重要になってくる。実は我々にはもう一つイノベーションがあった。ガラスとかシリコンの基板に、非常に細かい金属のナノ粒子を準備する。これさえ準備できれば、どうやら束になってナノチューブがつくることがわかってきた。これは化学システム工学専攻の大久保達也先生との共同研究だが、1~2 ナノメートル位の金属の微粒子を平面状にびっしりと、ただしくつかないように並べることができるようになり、これによって、高純度のナノチューブを写真のように大量に石英基板上に這わせたり、溝の中だけ這わせたり、場所を決めて合成することができるようになった。こうして作ったものをそのままポンと、電子工学専攻の山下真司先生に持っていくと、非常に高速のモードロックト・ファイバー・レーザーの素材として実際に発振したそうで、共同研究を進めているところだ。

石英基板上に絨毯の毛のように生えたカーボン・ナノチューブ



さらに次のステップで、これも今年に始まった話だが、非常に密度の高い触媒を活性化させた状態で、ナノチューブを合成すると、これたとえば 1cm 角の石英の基板が真っ黒になるほど合成される。絨たんの毛のように 10 μm くらいの均一な膜状に全てのナノチューブが基板から上を向いている。垂直配向のナノチューブが非常に純度の高い状態で作れるようになり、実は非常に面白い光学特性が見つかっている。

実験を裏づける解析の役割

背景にどんな解析があつて、どこまでフィードバックがかかるかということになります。実験というのは、解析でこうなつたからすぐできる、というものでは全くないので、実際の発想はかなり思い付きでやったり、偶然で見つれたりするものもある。しかし、やはりある程度無駄のないシナリオをもつて実験をするためには、裏づける解析がないとどうしようもないところもある。先ほどの実験のように、1~2 nm 位の金属の触媒があると、これらと同じ程度の直径のナノチューブが育つということに関しても、実は学会では触媒の大きさとは関係ないとか、触媒がナノ粒子でなくてもいいという議論もあつた。最近では、1~2nm の触媒に対応して同じ程度の直径のナノチューブが生成するらしいことは認められてきたが、はじめのころは金属がどうなっているかさえわからなかつた。その段階で実験したのでは、きつとうまくいかなかつたろう。

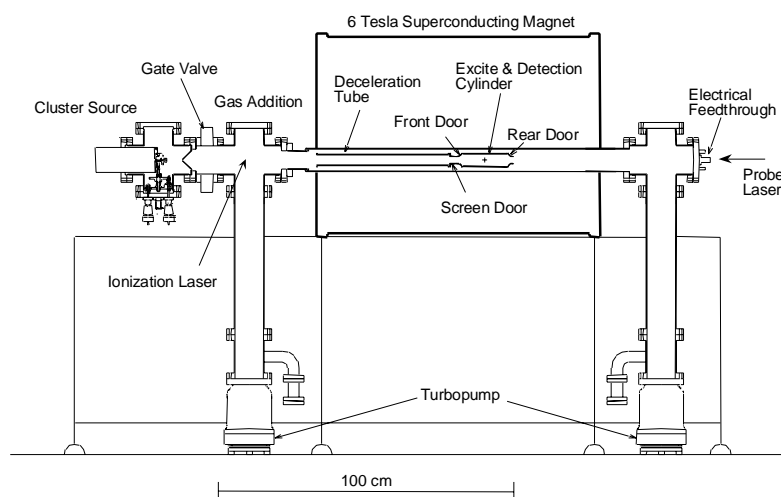
あまり数式をならべるのはよくないが、カーボン原子とカーボン原子がどんなエネルギーで結合するか、かなり昔からさまざまな研究があつた。藤原先生とは違って、ここから先には立ち入らず、あるものは活用しようという姿勢で、伝統的に良いとされるポテンシャルのモデルを使うことにする。ところが、カーボンと金属になると使えるモデルがない。我々が使いたいのは、カーボンとニッケル、コバルト、鉄など実際に触媒に

使う金属の組み合わせ。さらにはカーボンでもいろいろサイズのクラスターが必要になる。最初は1個のカーボンが結合した状態から、どんどんカーボンのネットワークが大きくなるが、そんな状態を表現できるものは実は存在しない。これはもうしょうがないので、第一原理計算をしてエネルギーをちゃんと解き、そこからどういう力が働くかというポテンシャルを作ることになる。実はこれは大変で、ニッケルとニッケル、コバルトとコバルトという組み合わせも必要、コバルトとカーボンも必要、いろいろなペアについてどんどん作り、とにかくなんとか関数の形にもち込んで、あとはチューニングを施す。ものによっては5年がかりでつくったものもあるが、計算をしながらチューンし続けると、使えるいいモデルだけ残った。

解析を実証する

いいモデルをチューンしながら、どの程度合っているかの検証をする必要がある。これも大変な話で、小さなニッケルクラスターとカーボン原子1個が衝突するところを検証しろと言われても、実験的な検証は難しい。我々は、とてつもない装置を使って検証している。6テスラの超電導磁石による非常に均一度の高い磁場の中に、カーボンや金属のクラスタを撃ち込んで、超高真空中に1分間くらい浮かせておく。それにいろいろなものをぶつけて、何が起こるかを見ている。この装置をスキマティックに書くと図のようになる。

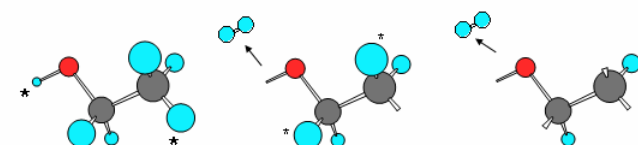
6 テスラの超電導磁石を使った FT-ICR 質量分析装置



例えば、真空の装置内に金属コバルトを置き上からレーザーを当てると、コバルトが蒸発して漂う。原子が3つ、4つ、5個と集まってクラスタになったところで、そのまま真空にして、更には集まらない状態にする。そのコバルトのクラスタにアルコール分子を1個ぶつけて、それから何が起こるかを観察する。コバルトが、12個、13個、14

個のクラスタであることを測っておく。そこで、それに対して、メタノールをぶつけたら何が起こるか。水素が2個飛んだり、4個飛んだり、そんなことを追いかけて、さらにエタノールの水素を重水素に変えて、ちょっとだけ分子量を変える。いろいろなパターンで、エタノールの-OH基の水素原子を重水素に変えたり、別の位置の水素を重水素に変えたり、全部重水素に変えたりすると、質量だけ見てもどの水素が飛んだかわかる。下図は黒がカーボンで、青が水素で、赤が酸素としたエタノールである。反応の始めはこの2つの水素がペアでいなくなり、次はこの2つが飛んでいくが、これは金属の表面にくっついているのだ。ここまで追い掛けるのである。

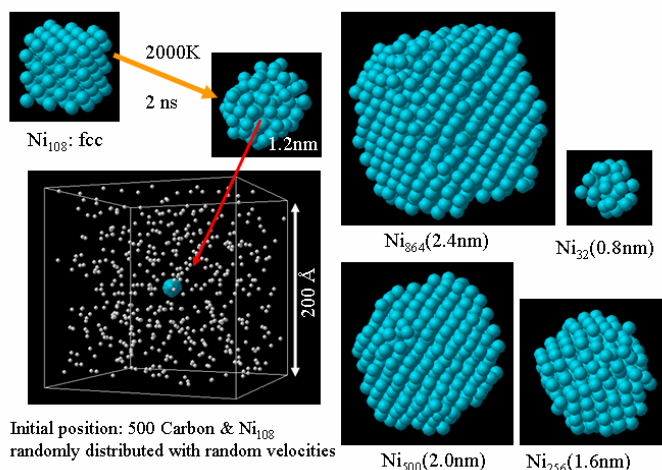
コバルトにぶつけるアルコールからどの水素が外れるかを調べることでアルコール分子の酸素の役割がわかってきた



しかし、先ほどの解析のポテンシャルとこのような実験の結果を直接比べるのは難しいが、少しずつチューンして先ほどのようなポテンシャルを作っていくことになる。

次のステップはニッケルのクラスタでのシミュレーションである。実際の生成実験から1 nm、2 nm、数 nm のクラスタに炭化水素が飛んでくれば、ナノチューブになることが想像できるので、計算してみるとこうなる。

磁場の中に浮かせた金属粒子に炭素をぶつけるときの様子シミュレーション



全体を見ると分かりやすいが、金属の球を中央に置き、周りからカーボンをどんどんぶつけるとどうなるか。青い金属の球のまわりに飛んでくるのは、最初はアルコール分子なので水素がついているが、ここで飛んできた瞬間に水素が離れる。そのあたりはきっとすぐに離れるだろうと大近似をしている。その後ここで起こることは、どんどん飛

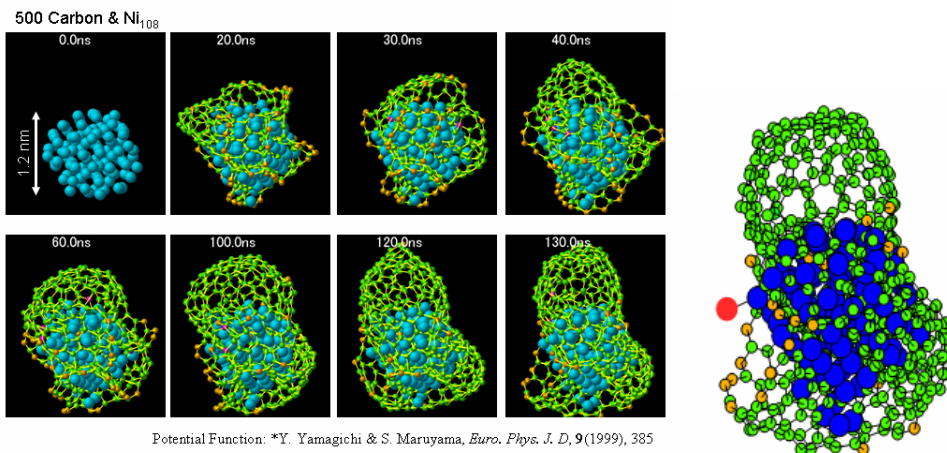
んで来たカーボンが余って膨らみをつくってきて、これがナノチューブの芽として伸びるだろうというような計算をする。

はじめは、このようなことが本当に起こるのか、こんな金属のクラスタが必要かというところから議論が始まったのだった、実は、金属はばらばらの原子状態で触媒として働いていると、多くの人が議論したこともあった。未だにもっと大きな粒径の金属が役に立つのだという議論もされている。実際の実験では、そのようなたくさんの説の中で可能性の高そうな説を狙って作るわけだ。実験の結果うまくいって、だんだん話が整合性をもってきたのである。

なぜ、アルコール？ 酸素 1 個の働き

我々はアルコールにこだわっている。半信半疑なところもあるが、金属のクラスタがあってカーボンが飛んで来るようなシミュレーションを見て、アルコールが最適な理由は多分こうだろうと思っていることがある。普通の炭化水素、メタンやエタンをぶつけた場合はアモルファスが大量にできるが、アルコールを使うと単層のカーボン・ナノチューブだけが、非常に選択的に合成される。メタノールとメタンの違いは酸素が 1 個あるかないかだが、酸素を金属触媒に反応させるのは触媒の常識的には反則である。なぜなら、金属触媒は酸化したら使いものにならなくなるからだ。ところがこの場合は、酸素がついていたほうがいいのだ。触媒金属に酸素が結合すると通常は反応の邪魔をするものだが、実は酸素の周りにある炭素が、非常にいい還元剤になっていることがわかってきた。もしこういう状態で、酸素が 1 個余計にあると、多分周囲の炭素のどれか 1 つがこの酸素と反応して、CO になって飛んで行くだろうと考えられる。その CO になるべき炭素がどれか。図ではグリーンとオレンジの違う色の炭素があるが、グリーンは手が 3 本ちゃんと閉じている炭素、オレンジは手が 1 本余っているダングリング・ボンドのある炭素で、反応したくてしょうがない炭素である。これらが選択的に反応すると考えて見てみると、ナノチューブがきれいにできるところには、このダングリング・ボンドの炭素はなく、それ以外のところに山ほどある。このアモルファスの予備軍は、どうやら酸素と反応して飛んで行くようである。常に炭素と一緒にくる酸素がクリーニングも兼ねるようなことが起こっていると今考えている。

金属粒子にぶつかった炭素の一部が膨らんでナノチューブの芽になる



基板上にどうしてナノチューブが垂直に立つかどうかのシミュレーションもやっている。これは触媒を TEM (Transmission Electron Microscope) で見た位置にナノチューブが生えたと仮定してのシミュレーションだ。これはかなり大規模で、炭素数 1 万 6 千くらいの炭素について計算しているところだが、実は、お互いに寄り添いながら立っていく。このようなことは、計算機を回さなくても想像できるだろうと思われがちだが、実際に実験で生成したナノチューブと計算結果を直接比べて、まとめているのが我々の研究である。

