

ナノチューブ成長のシミュレーション

東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻
 まるやま しげお はたえ ひさお やまぐち やすたか
 丸山 茂夫, 畑江 尚郎, 山口 康隆

はじめに

Smalley らのグループによって、微量の Ni-Co 触媒を含むカーボンロッドを電気炉内でレーザー蒸発させることにより 70 % 以上の収率で単層カーボンナノチューブ(SWNT)が生成されるという報告⁽¹⁾があり,注目を集めている. これまで良く知られていた多層のナノチューブがアーク放電法の陰極堆積物として析出するのに対し, 単層ナノチューブは Ni-Co あるいは Ni-Fe などの金属触媒のもとでのみ気相中に生成するといった事実から, 基本的な生成メカニズムの違いが示唆される. また, これら単層ナノチューブは理論的に半径, helicity などを変化させることにより, 様々な物性をもつことが予測され, 工学的応用に向けて生成過程の制御による構造の選択的生成が重要課題である. 本研究では分子動力学法により単層ナノチューブの成長過程をシミュレートすることを試みた.

計算手法

炭素原子間相互作用は著者らのフラーレン構造形成のシミュレーション^(2,3)とほぼ同様であり, Brenner⁽⁴⁾のポテンシャルを採用した. 系全体のポテンシャルエネルギーが各ボンドの結合エネルギーの総和 E_b として以下のように表される.

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

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp[-b\sqrt{2S}(r-R_e)], \quad V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp[-b\sqrt{2/S}(r-R_e)]$$

ここで $f(r)$ は以下で表されるカットオフ関数である.

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ (1 + \cos\{(r - R_1)/(R_2 - R_1)\}p)/2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$

B_{ij}^* は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ との角度 q_{ijk} の関数で, 結合状態を表す.

$$B_{ij}^* = (B_{ij} + B_{ji})/2 + F(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(q_{ijk})f(r_{ik})]\right)^{-d}, \quad G_c(q) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos q)^2}\right)$$

F は π 共役結合系に関する補正項で, 原子 i, j の配位数 N_i, N_j ($N_i = \sum_{k(\neq i,j)} f(r_{ik})$) と, その周辺のダン

グリングボンドの数 N_{ij}^{conj} の関数として表されている. 用いた定数の値は以下の通りである.

$$D_e = 6.325 \text{ [eV]}, \quad S = 1.29, \quad b = 1.5 \text{ [1/\AA]}, \\ R_e = 1.315 \text{ [\AA]}, \quad R_1 = 1.7 \text{ [\AA]}, \\ R_2 = 2.0 \text{ [\AA]}, \quad d = 0.80469, \quad a_0 = 0.011304, \\ c_0 = 19, \quad d_0 = 2.5$$

金属触媒を含まない系でのシミュレーション

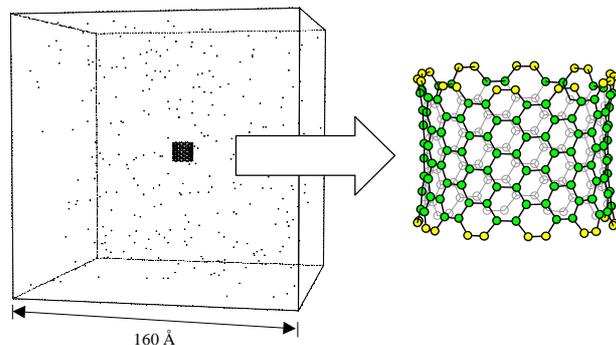


Fig. 1 An initial condition of a SWNT growing simulation.

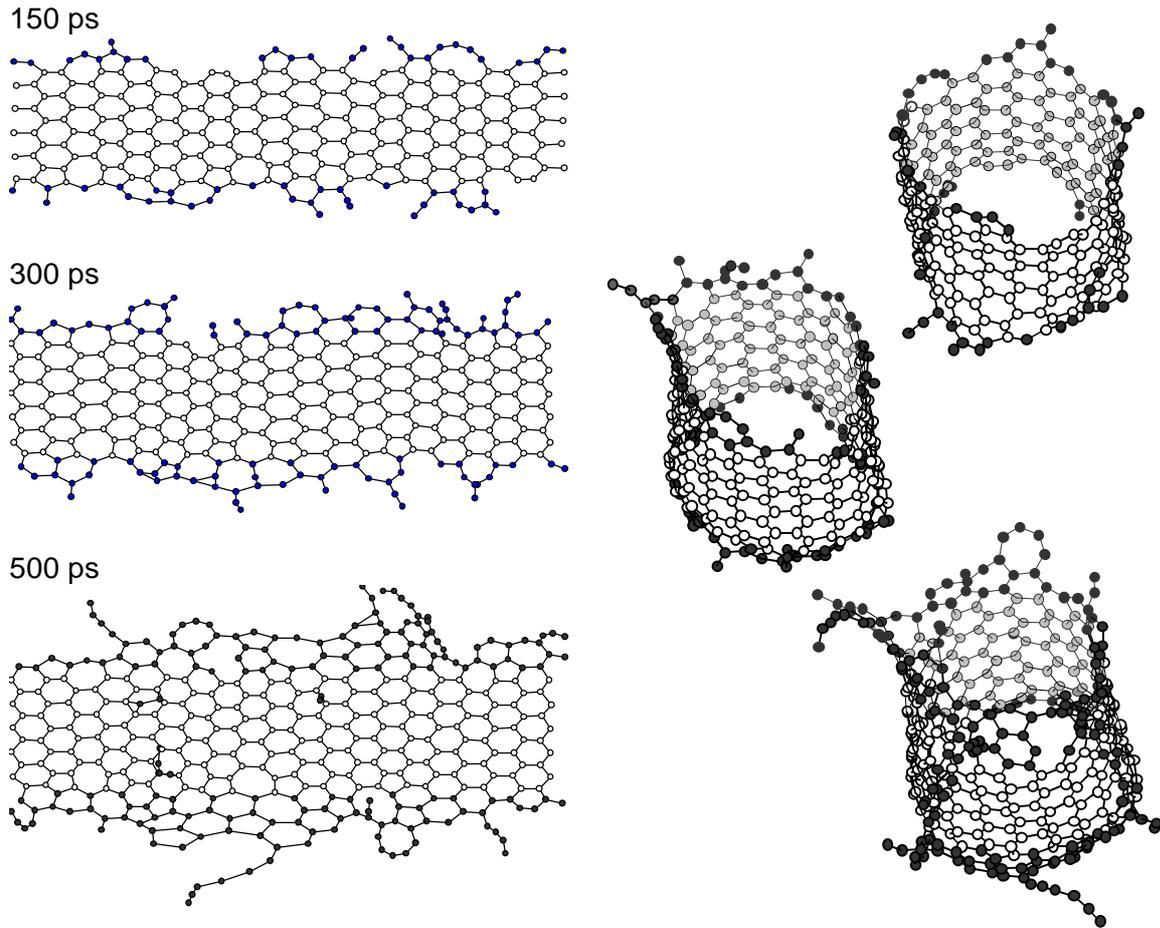


Fig. 2 Calculation of 10-10 type SWNT ($T_c = 500\text{K}$)

初期条件として Fig. 1 に示すように、周期境界条件を施した一辺 160 \AA の立方体のセル中に単層ナノチューブを配置し、周辺に 300 個の孤立炭素原子をランダムに分布させる。その後、チューブの振動温度を一定に制御することで、周辺の炭素原子がチューブ端部に付着しチューブが成長する過程を、温度、形状 (armchair 型, zigzag 型) を変えてシミュレートした。

Fig. 2 に (10, 10) の armchair 型を用い、振動温度 500 K で制御した系でのチューブの成長の様子を示す。左の図は構造の見易さを考慮し、軸に平行な切断面で展開したものである。また、初期条件でシードとして配置した炭素原子は白丸、付着したものは黒丸で示した。この場合、 500 ps 後は 180 個程の炭素原子が付着し、チューブ端部は大きく開いたり、閉じたりすることもなく伸びていると言える。ただし、付着した端部には、6 員環以外の形状も多く見られ、このままチューブとして成長を続けるのは困難であると考えられる。さらに、より現実的な振動温度と考えられる 1000 K , 1500 K で制御した場合には $100 \sim 200 \text{ ps}$ で端部が内側に閉じ始め、炭素原子の付着も減り、 500 ps ではいずれもほぼ球状に完全に閉じてしまった (Fig. 3)。このような結果から、金属原子の存在を考慮しない場合には単層のチューブが成長をするのは困難であると考えられ、実験事実と符合する。

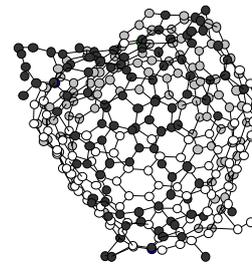


Fig. 3 Failure to grow for $T_c = 1500 \text{ K}$

金属触媒の挙動

金属原子として Ni を想定し、Ni-C, Ni-Ni 間相互作用が結合エネルギー D_e 、距離 R_e, R_1, R_2 に

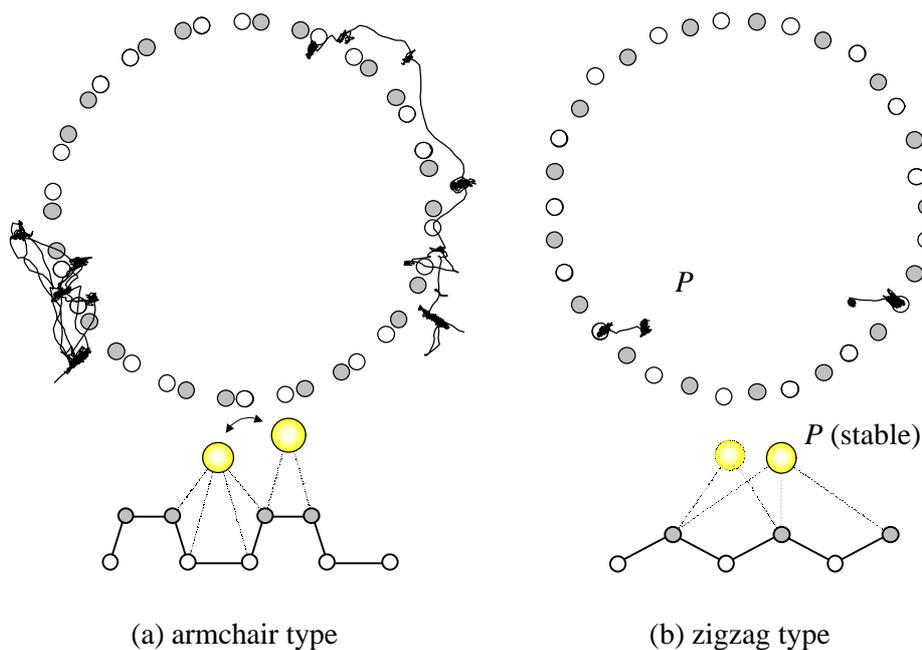


Fig. 4 Trajectories of metal atoms on the edge of SWNTs.

ついて適当にスケールした Brenner のポテンシャルと同じ関数で表した (Table 1) . この金属原子 2 個を $T_c = 1500$ K に制御したチューブ端部に付着させ、その挙動を 200 ps に渡って観察した . Fig. 4(a) に示すように、(10, 10) の armchair 型のチューブに金属原子を付着させた場合には、ポテンシャルが比較的均等に分布しているため、熱的揺らぎによりチューブ端部を盛んに移動していく . 一方、Fig. 4(b) に示す

(17, 0) の zigzag 型のチューブに付着させた場合には、ポテンシャルが局在しているため、金属原子は図中の P のポテンシャル極小点に留まりやすく、移動が制限されている . Smalley ら⁽¹⁾ はこの移動によりチューブ端部の 5 員環が 6 員環に変換されると説明しており、現在、このプロセスがチューブの成長過程にいかなる影響を与えるかについて計算を行っている .

Table. 1 Potential parameters for carbon - metal interactions

	D_e [ev]	R_e [Å]	R_1 [Å]	R_2 [Å]
C-C	6.325	1.315	1.7	2.0
C-Ni	3.650	1.903	2.461	2.895
Ni-Ni	2.107	2.492	3.221	3.790

Ni : 58.69 [amu]

参考文献

- (1) A. Thess *et al.*, *Science*, vol. **273**, p. 483 (1996).
- (2) 山口・丸山, “フラレン生成過程の分子動力学 (第 1 報, ケージ構造の形成と制御温度),” 機論, B63-611 (1997), 印刷中.
- (3) 丸山・山口, “フラレン生成過程の分子動力学 (第 2 報, 完全な C_{60} へのアニーリング),” 機論, B63-611 (1997), 印刷中.
- (4) D. W. Brenner, *Phys. Rev.B*, vol. 42-15, p. 9458 (1990).

連絡先

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 丸山茂夫
 TEL: 03-3812-2111 (内線 6421) FAX: 03-5800-6983 E-Mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp