

単層炭素ナノチューブ生成機構解明に向けた分子シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation for the Growth Mechanism of Single Walled Carbon Nanotubes

澁田 靖 (東大工院)

正 丸山 茂夫 (東大工)

Shigeo MARUYAMA, Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
Yasushi SHIBUTA, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Key Words: Molecular Dynamics Method, Single Walled Carbon Nanotubes, Metal Atoms

1. はじめに

単層炭素ナノチューブ(SWNT)は、その直径や巻き方により金属や半導体になるという特異な性質、極めて優れた機械的性質、水素吸蔵能などから、現在最も注目を集めている素材であり、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。アーク放電法やレーザーオープン法により、鉄やコバルト、ニッケル等の金属触媒を含有する炭素棒を蒸発させることによりSWNTが生成されることが実験的には確認されているが、その過程で触媒金属がどのように作用しているかは現在も議論の対象であり、諸説あるがどれも実証的な根拠に欠けているのが現状である。著者らは分子動力学(MD)により孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程をシミュレートし、中空および金属内包フラーレンの生成機構モデルを提案した^(1,2)。本研究では新たに、触媒を含む系での孤立炭素からのクラスタリングをシミュレートすることにより、SWNTの生成過程における金属触媒の役割を金属内包フラーレンとなる場合と比較して検討した。

2. 計算方法

炭素原子間相互作用に関しては既報^(1,2)と同様に Brenner⁽³⁾がダイヤモンド薄膜の CVD シミュレーションに用いたポテンシャルを採用した。これは Tersoff⁽⁴⁾の結合価の表記に基づくもので、小型の炭化水素、グラファイト、ダイヤモンド構造など多彩な構造を表現できるように改良されている。炭素金属間ポテンシャルに関しては、既報⁽⁵⁾で小型のクラスターMC_n(M: La, Ni; n = 1 - 3) について密度汎関数法(B3LYP)により計算を行い⁽⁶⁾、これらの理論計算の結果に基づき炭素金属間ポテンシャルを構築したものを採用した。この際、金属原子から炭素クラスターへの電子移動量に伴うクーロン力が重要となる。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、並進、回転、振動に対して 0.1 ps 毎に制御温度 T_c と各温度の差を 60%に縮小するよう独立に速度スケールリングを施した。

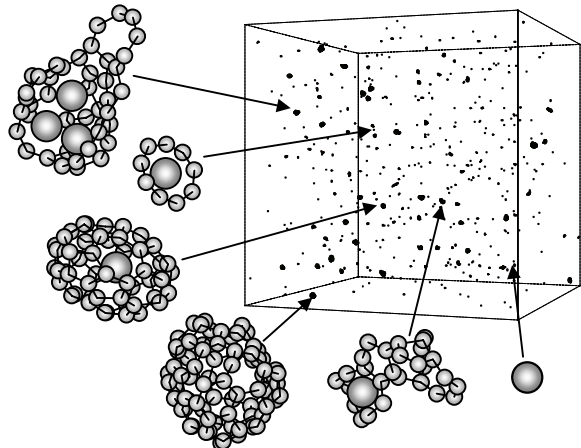


Fig.1 Snapshots of Clustering Cell at 4.00 ns

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 クラスタリングプロセス

全方向に周期境界条件を施した一辺 585Å の立方体のセルに次の 3 条件

- (a) 2500 個の炭素原子
- (b) 2500 個の炭素原子と 25 個のランタン原子
- (c) 2500 個の炭素原子と 25 個のニッケル原子

をそれぞれランダムに配置し、制御温度 T_c = 3000K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。ここで La 原子は一般にフラーレンに内包するとされる金属、Ni は内包しないが、SWNT 生成に不可欠な金属触媒の役割を果たすことが実験的に確認されている金属であり、これらの挙動の相違を観察することを目的に 3 つの条件を導いた。

Fig.1 は条件 2 のニッケル原子を触媒としたセルでの 4 ns 後の様子である。25 個のニッケル原子のうち、全く炭素原子と反応しなかったものや、環状構造やその他の平面構造の炭素と結合したもの、さらにはケージ構造の炭素に外接したのものや、三次元ランダム構造をとるものなど多種のクラスターが形成された。これらのクラスターを炭素原子の数毎に分類したものを Fig.2 に示す。

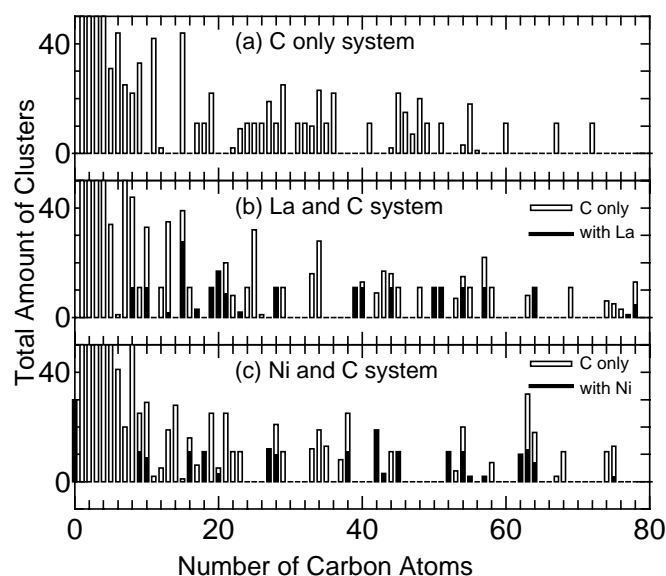
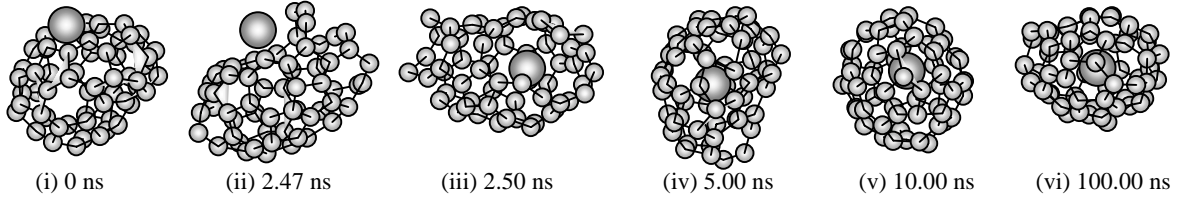


Fig.2 Histogram of Clusters

実験から得られる質量スペクトル⁽⁷⁾と比較すると、その特徴的な傾向(偶数のスペクトルのみ現れ、そのなかでも C₆₀ や C₇₀ といったマジックナンバーに非常に大きなピークが現れる)を再現するには至らなかった。またランタンとニッケルとの金属触媒の違いによるスペクトルへの目立った影響も見られなかった。その原因としては、このシミュレーション過程では時間圧縮のため炭素原子密度を高くし、その補償として急冷と並進、回転、振動温度の強い平衡条件を課しているが、衝突から次の衝突までの間に、十分なアニールの時間が

(a) Annealing Process for LaC₆₀



(b) Annealing Process for NiC₆₀

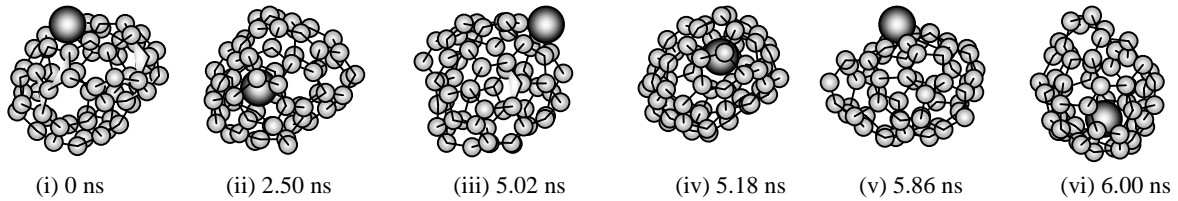


Fig.3 Snapshots of Annealing Process

与えられないという問題が考えられる。

3.2 アニールプロセス

前項の問題をふまえ、ケージ状のクラスターが他の原子と衝突することなくアニールする様子を詳細に検討する。その際、金属触媒の違いによるアニールへの影響に注目し、SWNT触媒としてのNiの役割を考察する。

前項のクラスタリング過程で得られたケージ状のC₆₀の外側にニッケル原子が付随した構造のNiC₆₀と、その金属をLaに置き換えたLaC₆₀の2つを一边60Åのセル内で、2500Kに保ったまま100 nsまで計算を行った。Fig. 3にアニールプロセスの代表的なスナップショットを示す。(a)のLaC₆₀に注目すると、 $t=2.5$ nsでそれまで外側に付着していたLaが炭素の殻を押し広げて内側に入り込み、以降100 nsまでアニールを施したが一度も外側にでることはなかった。La原子が内包された状態で、より安定な構造に落ち着くと考えられる。一方、(b)のNiC₆₀はほぼ等確率で炭素ケージを出入りし、その傾向は $t=100$ nsに至っても変わることはなく、クラスターの構造安定化を妨げる働きをすることが考えられる。

4. ナノチューブ様クラスター

一方、クラスタリング過程で成長途中のケージ状クラスター同士の衝突により、ナノチューブに近い構造に成長したクラスターが存在した。(Fig. 4 (a))これを前項と同様に、十分にアニールする時間を与え、その構造を詳細に検討した。一边50Åの立方体のセル内で、先ほどと同様に、2500Kに保ったまま100nsまで計算を行った。

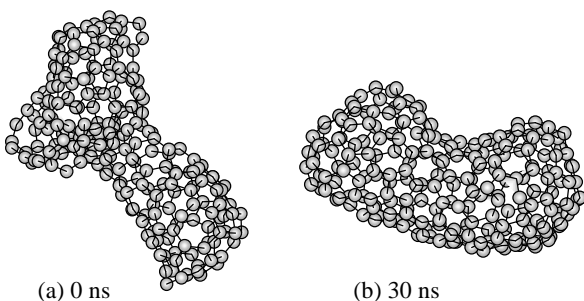
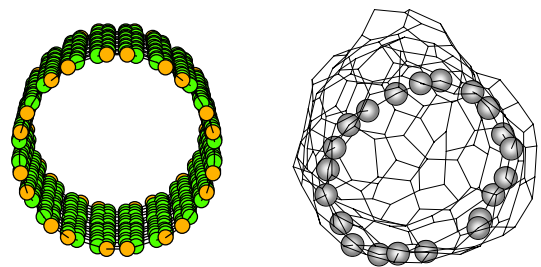


Fig.4 Snapshots of Annealing Process for a Tube-Like Cluster

$t=30$ nsで、両端を閉じたSWNT構造に至った。この状態でのクラスターの直径に着目してみる。SWNTの直径と巻き方は一般的に指数 (n,m) で表現される⁽⁸⁾。グラファイト面上の一つの6員環を基準とし、隣り合う6員環の方向へのベクトル A_1 とこれと60°の角をなす別の6員環への方向へのベクトル A_2 を定義し、 nA_1+mA_2 だけ移動した6員環が元の6員環と

重なるようにグラファイト面を丸めることにより、SWNTが形成される。実験的には(10,10)程度の直径のSWNTが選択的に生成される⁽⁹⁾。Fig. 4 (b)のSWNTの中心部分の直径に着目すると、おおよそSWNT(10,10)の直径(13.6Å)と一致する(Fig. 5 (b))。



(a) (10,10) SWNT

(b) Tube-Like Cluster

Fig.5 Structure of (10,10) SWNT and the Tube-Like Cluster

5. まとめ

以上の計算結果を総合的に判断すると、La原子が炭素クラスターに内包することでその反応性を下げる役割を果たす一方、Ni原子が炭素クラスターに作用すると、長時間のアニール後でも一定の構造に落ち着くことはなくクラスターの安定化を遅らせる役割を果たすことが予想され、これはFT-ICRによる反応性の実験⁽⁷⁾の結果とよく一致する。さらに不安定な状態のクラスター同士が結合することによりSWNT構造を形成する可能性を示唆する計算結果も得られた。これらより、Ni原子は炭素クラスターの安定化を遅らせ、SWNT構造へとつながる衝突の確率を上昇させるという働きで触媒として機能すると考え得る。この段階でSWNTの生成モデルを確立するには至っていないが、これらの結果がSWNTの成長メカニズムと何らかの関連をもつことは十分に考えられる。

参考文献

- (1) 山口康隆・丸山茂夫, 機論(B), **63**-611 (1997), 2398
- (2) 丸山茂夫・山口康隆, 機論(B), **63**-611 (1997), 2405
- (3) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458
- (4) Tersoff, *J. Phys. Rev. Lett.*, **56**-6 (1986), 632-635
- (5) 山口・丸山・堀, 機論(B), **65**-630 (1999), 431
- (6) M. J. Frisch 他 34 名, Gaussian 94 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995)
- (7) Maruyama, Kohno and Inoue, *Proceedings of 197th ECS Meeting* (2000)
- (8) M. S. Dresselhaus et al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (1996), Academic Press, 144
- (9) Smalley et al., *Science*, **237** (1996), 483