

# 炭素ナノチューブ生成過程の分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Carbon Nanotubes

正 丸山 茂夫 (東大工)                      濑田 靖 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and 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, Ni Atoms

### 1. はじめに

単層炭素ナノチューブ(SWNT)は、その直径やらせんの巻き方により金属や半導体になるという特異な性質をもつことなどから、現在注目を集めている素材の一つであり<sup>(1)</sup>、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が作製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る。本研究では孤立炭素状態からスタートする分子動力学法(MD)によりクラスタリング過程、その後の冷却過程をシミュレートすることによりSWNT生成機構について検討した。

### 2. 計算方法

炭素原子間相互作用に関してはBrenner<sup>(2)</sup>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 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、Yamaguchi ら<sup>(3)</sup>が小型のクラスター $MC_n$ (M: La, Ni;  $n = 1 - 3$ ) についての密度汎関数法(B3LYP)に基づき構築したものを採用した。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、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ジングを施した。

### 3. 分子動力学シミュレーション

#### 3.1 孤立炭素からのクラスタリング

全方向に周期境界条件を施した一辺 585Å の立方体セルに2500個の炭素原子と25個のNi原子をランダムに配置し、制御温度 $T_c = 3000K$ で孤立炭素からのクラスタリング過程のシミュレーションを行った。NiはSWNT生成に不可欠な金属触

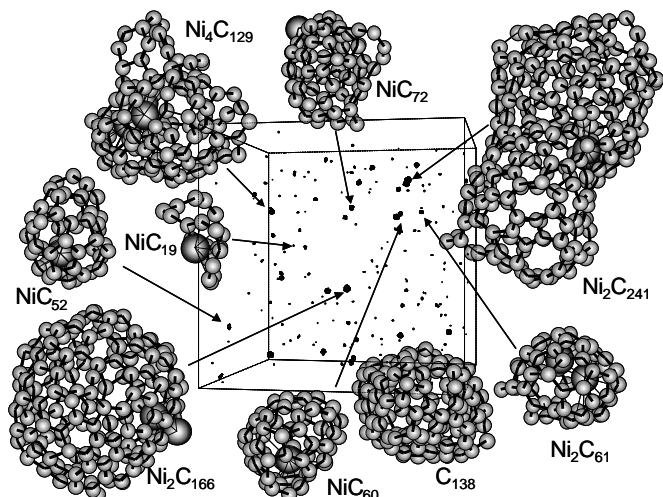


Fig.1 Snapshots of Clustering Cell at 6 ns

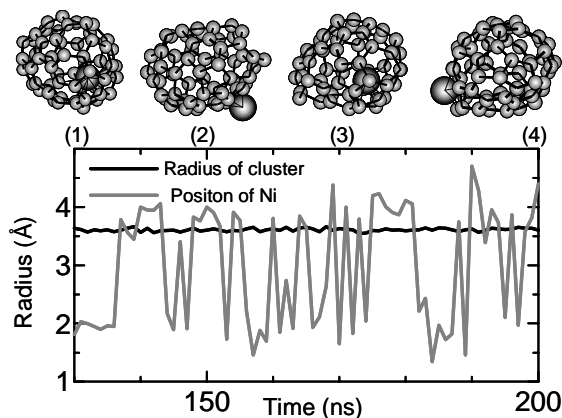


Fig. 2 Annealing of  $NiC_{60}$

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る。

Fig. 1 は 6 ns 後に生成されたクラスターの様子である。数個のNiを持つ炭素数100前後からなる3次元ランダムケージ構造をもつクラスターが多く観察された。また Fig. 1 中の $NiC_{60}$ を取り出し、制御温度 $T_c = 2500K$ で長時間アニールした様子を Fig. 2 に示す。Ni原子は約1-10nsの間隔でほぼ等確率に炭素ケージの内側と外側を出入りし、その度にダングリングボンドを持つ炭素が生じる。このようなやや共有結合的な性質を示すNi原子の存在はクラスターの安定化を妨げるとともに反応性を維持する働きがあると考えられる。Fig. 1で観察されるクラスター(前駆体クラスター)はNiの存在により安定化が妨げられているので、これらの衝突によりチューブのようなより大きなサイズに発展する確率が高くなると予想できる。またSWNT生成過程を考察するためにはこれらのクラスター同士が温度、密度などの要因がクラスタリングにどのような影響を与えるか詳細に検討する必要がある。

#### 3.2 前駆体クラスター同士のクラスタリング

- 0.2% / ps (max:  $6 \times 10^{-4}$  Å per time step, 120 m/s), 3000K
- 0.2% / ps (max:  $6 \times 10^{-4}$  Å per time step, 120 m/s), 2000K
- 0.02% / ps (max:  $6 \times 10^{-5}$  Å per time step, 12 m/s), 2000K
- 0.002% / ps (max:  $6 \times 10^{-6}$  Å per time step, 1.2 m/s), 2000K

前項の結果を踏まえ、Fig. 1の状態(6 ns)からさらにクラスタリングを続けたいが、これ以降は衝突確率が急激に下がるので、時間圧縮のため上記の条件でセルサイズを縮小しな

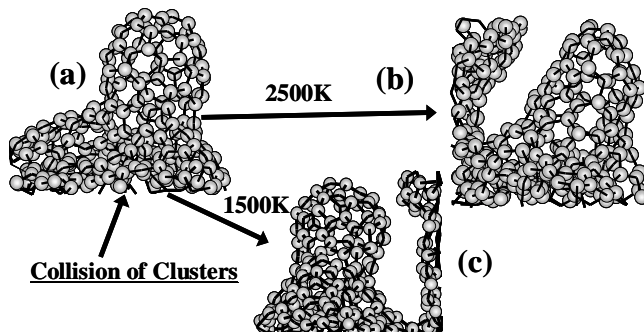


Fig. 3 the Bulge Structure with the Condition 1

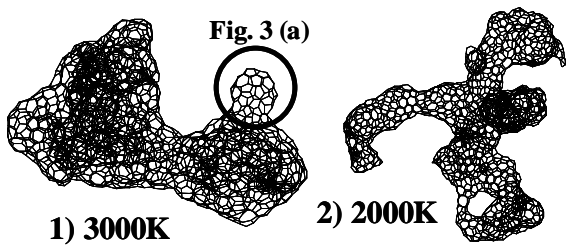


Fig. 4 Structures of the Particles with the Condition 1 & 2

がら前駆体クラスター同士のクラスタリングをシミュレートした .レーザーオープン法<sup>(4)</sup> による実験結果から考えられる温度よりはやや高めであるが、これは限られた時間スケール内でのアニール時間圧縮を意味し、並進、回転、振動温度を独立に制御する速度スケールングによって補償されている .

Fig. 1 に見られる前駆体クラスターは完全にケージを閉じていないので、いずれの条件でも比較的高温のため容易に結合する .条件 1 では約 6.9 ns でほとんどすべての分子が結合した微粒子が得られ、2500K でアニールすることによりクラスターが衝突してできた部分が隆起状態 (バルジ) となって出現した (Fig.3 (a), Fig. 4) . さらにこれを 2500K でアニールすることにより円錐形に変化するが (b) , 1500K でアニールするとバルジ構造を維持したままである (c) . ただこのバルジ構造をさらに 10 ns ほどアニールしても構造を変化させることはなく、これを核としてチューブが伸びていくとはこの結果からは考えにくい .

条件 2 から得られた微粒子には条件 1 のバルジ構造に比べて長いチューブ様構造が出現した (Fig. 4) .またこれを約 30ns アニールする事により炭素間結合を組み替えながらチューブ構造に発展した (Fig. 5) .条件 2 では、条件 1 と同じ速度でセル体積が縮小していることから、微粒子の構造は前駆体クラスター同士が衝突する際の温度に強く依存することが理解できる .

条件 3 でセルの縮小速度を 1/10 にすると、前駆体クラスター同士がさらに緩やかに衝突を繰り返しながら成長する . 代表的なクラスターの成長過程を Fig. 6 に示す . 前駆体クラスター同士が衝突を繰り返しながら成長する点ではすべての条件で同じであるが、条件 1, 2 から得られる微粒子が 3 次元ランダム構造からバルジが飛び出している構造をとるのに対し、条件 3 のように緩やかに衝突することにより得られる微粒子が円筒のようにある 1 次元方向に成長する傾向があることは注目に値する .

さらに条件 4 でさらにセルの縮小速度を 1/10 にしたが、得られる微粒子は条件 3 とほとんど同傾向であり、またそこに計算時間が 1 オーダーほど長くかかる . よって本研究のようなクラスター成長過程を検討する計算では、体積一定系の計算結果を、条件 3 程度圧縮しても定性的に同様の傾向を得ることができる .

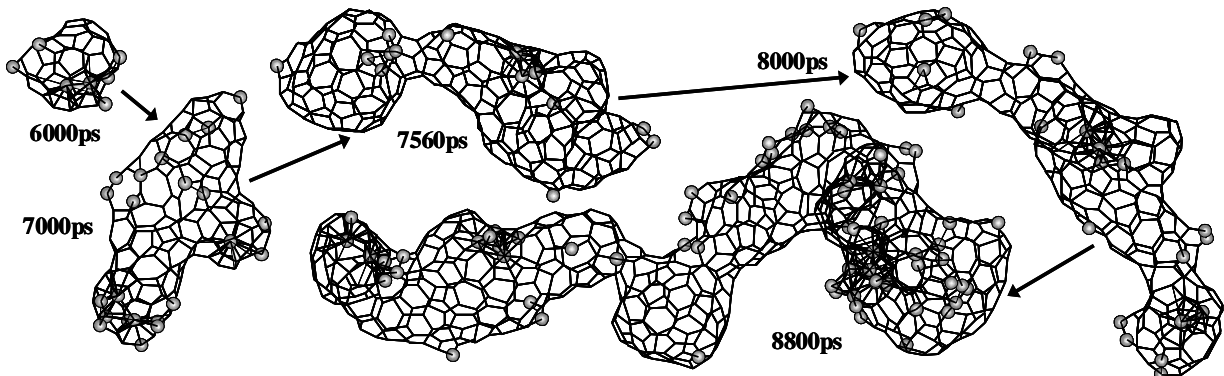


Fig. 6 Growth Process of Tube-Like Cluster with the Condition 3 (All carbon atoms with three-coordination are not shown for clarity.)

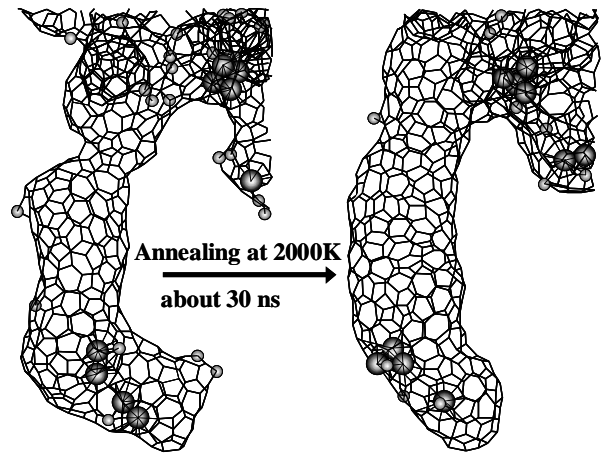


Fig. 5 Annealing of Imperfect Tube with the Condition 2 (All carbon atoms with three-coordination are not shown.)

これらの計算ではクラスター衝突の促進に比べ衝突後の炭素の結合組み替えや Ni 原子の移動などは比較的緩やかであるが、Fig. 5 にみられる長時間のアニールによる結合組み替えや、少しずつであるが Ni 原子どうしが集まりクラスターを形成し、微粒子内部よりもバルジのキャップ部分に移動しつつある .炭素のみからなるチューブ様部分には Ni があまり存在しないことから、さらなるアニールにより SWNT 構造の両端付近に Ni が多数存在し、この部分の反応性が高くさらにチューブを伸ばすような反応がおこることが予想される .

#### 4. まとめ

孤立炭素からのクラスタリングにより SWNT の生成過程に関して分子動力学シミュレーションを行った . 孤立炭素が前駆体クラスターに成長し、クラスター同士の衝突により微粒子に進化した . その際 Ni が存在することでクラスターの構造安定化を妨げる働きがあり反応が促進されるが、この際の衝突間隔、温度によって微粒子の形が左右される . 衝突間隔が短いと微粒子が 3 次元ランダム構造を核とし表面にバルジもち、その際の温度が低いほどバルジが長くチューブに近い形になるが、一度これらが形成された後、バルジを核としてチューブが伸びる傾向はみられなかった . また衝突間隔が比較的長いと 1 次元円筒形に成長する . これらより前駆体クラスター同士の衝突時の温度、密度が SWNT 生成に強く影響することが予想され、この段階付近のさらなる詳細な検討と実験的手法との対応が今後の課題として挙げられる .

#### 参考文献

- (1) M. S. Dresselhaus *et al.*, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), Academic Press, 144.
- (2) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458.
- (3) Y. Yamaguchi & S. Maruyama, *Eur. Phys. J. D*, **9** (1999), 385.
- (4) A. Thess *et al.*, *Science*, **273** (1996), 483.