

ピーポッドからの2層ナノチューブ生成の分子動力学シミュレーション

A Molecular Dynamics Simulation of Generation of Double-walled Nanotubes from Peapods.

機正 * 澁田 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

We have performed a molecular dynamics simulation of the generation process of double-walled carbon nanotubes from peapods. Starting from a peapod with 5 C₆₀ inside (10,10)SWNT, polymerized fullerenes, peanuts-like structure and elliptical-like structure were obtained with the suitable temperature control. Mean distance between inner structure and outer tube agreed with experimental report that was larger than that of MWNTs when the structure was elliptical-like. Furthermore, the most stable pair of DWNTs by the difference of the chirality of inner tube was explored. As a result, it was demonstrated that the potential energy by van der Waals force between tubes simply depends on the distance between tubes.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Double-walled Carbon Nanotubes, Peapods.

1. はじめに

単層炭素ナノチューブ(SWNTs)は、その直径や巻き方により金属や半導体になるといった特異な性質、機械的強度、水素吸蔵能等から、現在注目を集めている素材である⁽¹⁾。近年ではフラーレンを内包したピーポッド⁽²⁾と呼ばれる構造の合成や、さらにピーポッドを熱処理することによって2層ナノチューブ(DWNTs)を生成した例も報告されている⁽³⁾。DWNTsはSWNTsより強度が増すなどの長所から、工学的な応用が期待されている。またDWNTsの2層のチューブ間距離(約3.7Å)は多層ナノチューブ(MWNTs)のそれ(約3.4Å)より広いという興味深い物性も確認されている⁽⁴⁾。本研究ではDWNTsを構成するチューブのカイラリティ(chirality)がチューブ間ポテンシャルに与える影響と、熱処理によるピーポッドからのDWNTs生成過程を分子動力学法(MD)によりシミュレーションするという2つの立場からDWNTsの2層間の距離について考察するとともに、DWNTs生成過程について検討した。

2. DWNTsのカイラリティ依存性

DWNTsの2層間に働く力はvan der Waalsに起因する弱い相互作用であるので、これを次に示すLennard-Jones(12-6)ポテンシャルを用いて近似し、2層のチューブのカイラリティを変化させた場合のポテンシャルと距離、chiralityの関係を検討した。

$$U = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

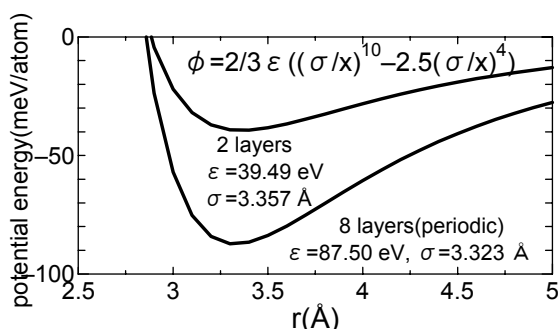


Fig. 1 Potential Energy of Graphite with L-J Potential.

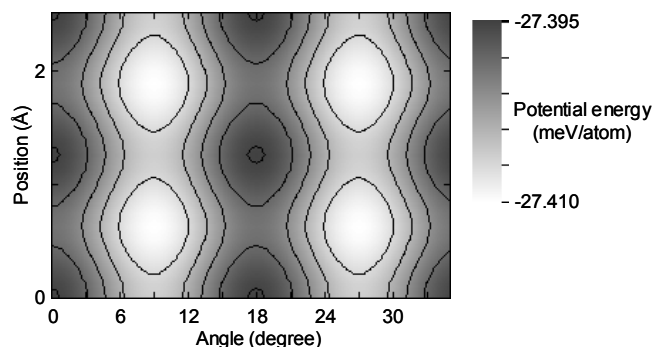


Fig. 2 Chirality Matching of DWNT((5,5) in (10,10)).

パラメータについては炭素間 van der Waals ポテンシャルとして一般的な値、 $\epsilon = 2.4 \text{ meV}$, $\sigma = 3.37 \text{ Å}$ とした。

まず、層間の周期的な影響を調べるため、2層のグラフアイトと8層を周期境界とした多層の場合とのポテンシャルエネルギーを比較したものを Fig. 1 に示す。これより2層の場合は多層に比べ、若干再安定距離が広がるもののその差は 0.03 Å 程度であり、DWNTsの間隔がMWNTsより広がるのはこれだけが原因ではないと考えられる。

次にDWNTsを構成するチューブのカイラリティがチューブ間ポテンシャルに与える影響を検討した。SWNTsの直径とchiralityを決定する指数として(n,m)を使用するのが一般的である⁽¹⁾。本研究では外側のチューブとして直径がほぼ同じでカイラリティの異なる(10,10), (18,0)を選び、内側のチューブとしてこれらに内包されるすべてのカイラリティのチューブについて、(1)式でポテンシャルエネルギーを算出した。この際、外側のチューブを円周方向((10,10)の場合 36° , (18,0)の場合 20°), 軸方向(同様に、 2.45 Å , 4.5 Å)それぞれ対称となるまで変化させ、チューブのスタッキングにより生じるポテンシャルの最大値、最小値を算出した。Fig. 2に(5,5) in (10,10)の場合の例を示す。図よりポテンシャルの極大、極小値が周期を持って現れ、安定なスタッキングポイントが存在することが確認される。しかし、エネルギーの最大、最小値の差は小さく、常温による

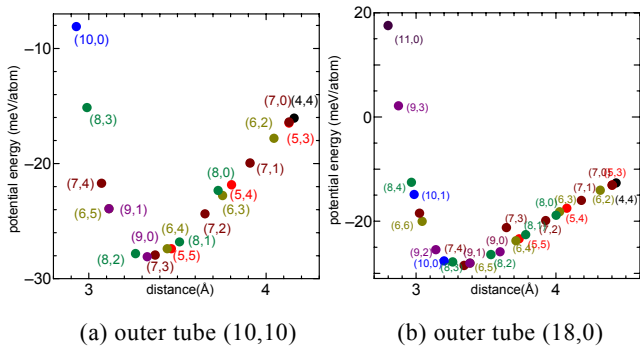


Fig. 3 Van der Waals Potential Energy of DWNTs

運動エネルギーで動き得る程度と考えられ、エネルギーの再安定ポイントで常時存在しているとは考えにくい。

同様の計算を、内側のチューブを考えられるすべてのカイラリティについて行い、ポテンシャルエネルギーの最小値をチューブ間距離に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。外側のチューブが(10,10), (18,0)いずれの場合もチューブ間距離がほぼ 3.3Å となるカイラリティのチューブがポテンシャル的に安定であり、カイラリティの組み合わせでポテンシャルが安定となる特別なペアは存在しない。

これらのことからチューブ間に働く van der Waals 力だけで DWNTs の間隔が特異に広がる現象を説明するのは不可能と考えられる。そこで、熱処理によってピーポッドから DWNTs に変化する過程をシミュレートすることによって、その生成過程を検討するとともに、この過程で得られたチューブ間隔について、動力学的立場から考察する。

3. 分子動力学法シミュレーション

C_{60} を 5 個内包した(10,10)チューブを初期状態とし(Fig. 4), チューブは周期境界かつ固定させ、 C_{60} を構成する炭素原子間共有結合に関しては Tersoff-Brenner ポテンシャル⁽⁴⁾ を採用し、 C_{60} とチューブを構成する炭素間には前項で採用した Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルで van der Waals 力を再現した。運動方程式の数値積分には改良 Varlet 法を用い、時間刻みは 0.5fs とした。温度制御に関しては、擬似的に平

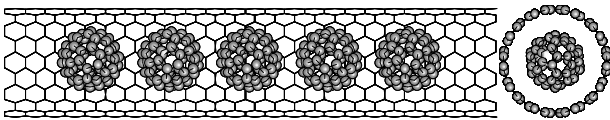


Fig. 4 Initial Position of peapod, $(c_{60})_5@(10,10)$.

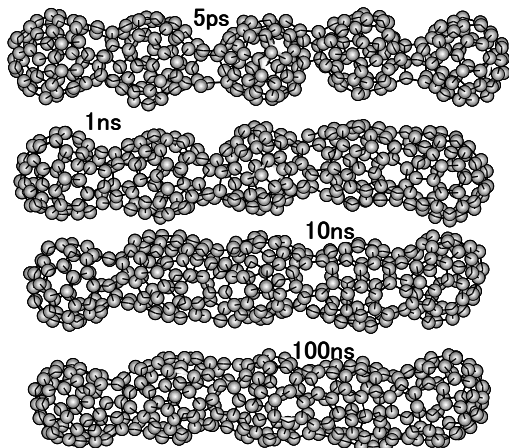


Fig. 5 Snapshots of Peapod to DWNT.

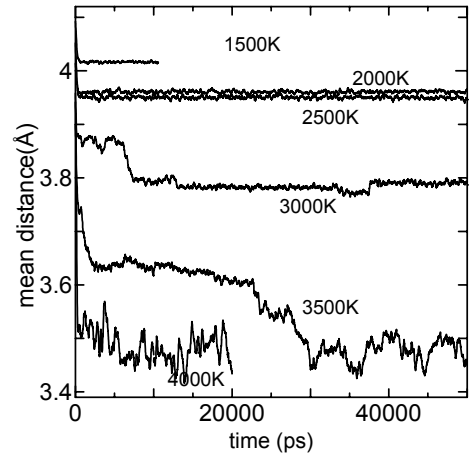


Fig. 6 Mean Distance between Inner Structure and Tube.

衡状態を実現するため、回転、振動に対して 0.1ps 毎に制御温度と各温度の差を 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. 5 に 3000K で 100ns 計算した過程を示す。初期の段階で polymer 構造を取り、その後時間をかけて peanut 型へと進化し、さらに楕円構造へ変化することが確認される。さらに温度条件を 1500K から 4000K まで変化させた場合の 2 層間の距離の変化を Fig. 6 に示す。温度が 2500K 以下では peanut 型までしか反応が進まない一方、3000K で 5つの C_{60} のうち半分ほど peanut 型から一歩進んだ楕円構造に変化した。この部分の直径で 2 層間の距離が約 3.7Å となり実験的に確認されているレベルに近くなる。温度条件から推測すると peanut 型から楕円構造に変化するのにエネルギー障壁があると考えられる。また 3500K, 4000K まで高温にすると C_{60} の原型をとどめることなく激しく反応してしまう。

4. まとめ

熱処理による peapod からの DWNTs 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。適度な温度条件で MD の時間スケールで polymer から peanut 型さらに楕円構造へと変化する過程を再現できるが、それぞれの過程に進むにはエネルギー障壁があることが確認される。また楕円構造での 2 層間距離が実験的に観測されている値に近くなった。先に確認した Lennard-Jones ポテンシャルでの 2 層間の再安定値約 3.4Å に収束するためにはかなりの高温が必至で初期構造の C_{60} から SW 変換のみでは到達できないと予想される。よって Lennard-Jones での再安定値に落ち着くために高い障壁を越えるのは有利でないことからその手前の初期構造を反映した楕円構造で落ち着き 2 層間距離が実験的に観測されている値あたりで収束するという動力学的要因であると考えられる。また、Lennard-Jones ポテンシャルによるポテンシャルのカイラリティ依存性はほとんど見られないとともに、2 層のマッチングによるエネルギーの変化幅も小さく、DWNT の安定性は直径だけで決まってしまうことを明らかにした。

5. 参考文献

- [1] R. Saito *et al.*, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998). [2] B. W. Smith *et al.*, *Nature* **396**, 323 (1998). [3] S. Bandow *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001). [4] S. Iijima *et al.*, private communications. [5] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**, 9458 (1990).