

# 単層カーボンナノチューブ生成過程の分子動力学\*

澁田 靖<sup>\*1</sup>, 丸山 茂夫<sup>\*1</sup>

## Molecular Dynamics in Formation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes

Yasushi SHIBUTA<sup>\*2</sup> and Shigeo MARUYAMA<sup>\*2</sup>

<sup>\*2</sup>Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The formation mechanism of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was studied with the molecular dynamics simulation. Starting from randomly distributed carbon and nickel atoms, random cage structures of carbon atoms with a few nickel atoms were obtained after 6 ns simulation. Nickel atoms on the random cage prohibited the complete closure and anneal of the cage structure into the fullerene structure. In the next stage the simulation cell size was artificially shrunk for realization of proceeding collisions of precursor clusters within the computational time limit. Collisions of such imperfect random-cage clusters lead to an elongated tubular cage structure, which could be regarded as an imperfect SWNTs. Furthermore, we compared simulation results with the FT-ICR mass spectra of the positive clusters generated by the laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source.

**Key Words :** Molecular Dynamics Simulation, Growth Mechanism, SWNTs, Brenner Potential, Nickel atoms

### 1. はじめに

1991年に飯島<sup>(1)</sup>によって筒状の炭素原子が入れ子状になった多層炭素ナノチューブ(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)が発見されるとともに, その2年後に再び飯島ら<sup>(2)</sup>によって単層炭素ナノチューブ(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見され, 新しいナノスケール炭素材料という研究分野がスタートした. その後, Smalleyら<sup>(3)</sup>によるNi/Co添加黒鉛を用いたレーザーオープン法によるSWNT多量合成やNi/Y添加黒鉛のアーキ放電法<sup>(4)</sup>によるSWNT多量合成の成功によって, 本格的な研究が可能になってきた. また最近では触媒CVD法による合成が可能となってきている<sup>(5)</sup>. SWNTは従来から工業材料として用いられてきた炭素繊維(Carbon fiber)の究極の形であるとともに, 直径と巻き方の幾何学形状がカイラル指数( $n, m$ )によって決定され, カイラル指数によって導電体や半導体となるなど<sup>(6)</sup>, 機械的, 電氣的, 化学的に特異な物性を示し, ナノ電子材料, 複合材料, 燃料電池などの触媒担持, ガス吸収, 電気化学的ガス吸蔵等への応用が考えられる.

一方, SWNTの生成メカニズムを解明することは, 理論的に極めて興味深いとともに, 大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御したSWNT生成に向けて, 非常に重要である. 主にレーザーオープン法やアーキ放電法によるSWNT生成実験によって, 直径制御とメカニズム解明に向けた様々な知見が得られている. 例として, レーザーオープン法によるSWNTの直径分布は, 触媒をNi/CoからRh/Pdに変えると1.2 nmから0.8 nm程度に細くなる<sup>(7)</sup>. また, オープン温度を高くすると太くなるなどの知見が得られている<sup>(8)</sup>. さらに, レーザー蒸発のブルーム発光や散乱の高速ビデオ測定によって微粒子の分布の時間発展などが測定されている<sup>(9)-(11)</sup>. これらの実験に基づいて様々なSWNT成長機構モデルが提案されている.

レーザーオープン法によるSWNT生成に関して最初に提案された, Smalleyら<sup>(3)</sup>の「スクーターモデル」は1個あるいは数個の金属原子がSWNTの先端を閉じさせないように先端に化学吸着した状態で先端を動き回り, 炭素原子の付加とアニールを補助するというものであった. その後, Smalleyら<sup>(11)</sup>は, このモデルが適用可能であるのは炭素クラスターレベルであり, 定常的なSWNT成長段階ではSWNT

\*原稿受付 2002年5月17日

<sup>\*1</sup>正員, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻  
(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1).  
E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

の直径程度の金属クラスターが炭素供給源となっている。

一方, Yudasaka ら<sup>(12)</sup>は, 様々な合金の触媒を用いたレーザーオープン法による生成や CO<sub>2</sub> レーザーによる生成などの実験結果を, 合金や炭素の相図と詳細に比較し, 金属触媒と炭素が溶融した状態から冷却過程で金属微粒子結晶の核生成が起こり, それを核として炭素が析出する過程で SWNT が生成するとの「金属粒子モデル」を提案している。

また Kataura ら<sup>(7)</sup>は, フラーレンなどの生成条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから, フラーレンの前駆体が, 金属微粒子に付着することで初期核を生成するとの「フラーレンキャップモデル」を提案している。

これらのいずれのモデルにおいても, 定常成長段階では SWNT の直径程度の金属微粒子(あるいは金属・炭素混合微粒子)から析出(あるいは表面拡散)した炭素が SWNT の成長に使われるという点ではおおよそ一致しているが, この定常成長段階にいたるプロセスが, それぞれのモデルによって大きく異なる。

一方, 理論的研究による SWNT 生成過程の直接的検討は, 現在の計算機環境では, 実験系のサイズやタイムスケールを再現することは不可能であることから, おおよそ困難である。炭素のみの系に対して, Brenner ポテンシャル<sup>(13)</sup>を用い, 特定の拘束条件において SWNT 生成過程を分子動力学法シミュレーションにより検討されたものがいくつか報告されている<sup>(14, 15)</sup>が, 生成過程における触媒金属の役割までは, 炭素金属間を適切に表現できるポテンシャルが確立されていないことから, ほとんど議論されていない。著者らは炭素金属クラスターの密度汎関数法を用いたエネルギー計算より, La, Sc, Ni に関して炭素金属間の古典ポテンシャル関数を構築し, 金属内包フラーレンの生成過程を分子動力学法シミュレーションにより検討してきた<sup>(16, 17)</sup>。本研究では, これらのポテンシャルを用い, 炭素とニッケルを含む系において, SWNT 前駆体クラスターの生成過程と, これらの衝突から得られる円筒状クラスターの生成過程について検討した。また FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置<sup>(18)</sup>を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によって, レーザーオープン法で用いる触媒金属添加黒鉛を蒸発させて生成するクラスターを観察した結果と比較した。

## 記号

$B_{ij}^*$	: 結合価関数 (炭素原子間)
$B_i^*$	: 結合価関数 (炭素 金属間)
$b$	: ポテンシャルパラメータ
$c$	: 荷電数
$D_e$	: ポテンシャル深さ
$E_b$	: 結合エネルギー
$e$	: 電子の電荷
$f$	: カットオフ関数
$N_i^C$	: 金属原子の炭素配位数
$N_i^M$	: 金属原子の金属配位数
$R_e$	: 平衡原子間距離
$r_{ij}$	: 原子 $i$ と原子 $j$ 間の距離
$S$	: ポテンシャルパラメータ
$T_c$	: 制御温度
$t$	: 時間
$V_A$	: 引力項
$V_R$	: 斥力項
$\beta$	: ポテンシャルパラメータ
$\delta$	: ポテンシャルパラメータ

## 2. 計算方法

レーザーオープン法やアーク放電法では, 添加する金属の有無やその種類の違いにより, 生成物が SWNT の他, MWNT やフラーレン, 金属内包フラーレンと多岐にわたる<sup>(3, 4)</sup>。いずれの場合も炭素が蒸発してクラスタリングしていくことによって生成物が得られるが, その際, 触媒金属の作用の違いが生成物を決定づける。そこで, 初期段階における前駆体生成プロセスに関して, 既報のフラーレン<sup>(20) ~ (23)</sup>及び金属内包フラーレンの生成過程<sup>(16, 17)</sup>と触媒金属の種類以外は同じ手法を採用した。炭素原子間相互作用として Brenner 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<sup>(13)</sup>を採用した。系全体のポテンシャルは各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

ここで以下に示される  $V_R(r)$ ,  $V_A(r)$  はそれぞれカットオフ関数  $f(r)$  を含む Morse 型の反発力項, 引力項である。

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\} \quad (2)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\right\} \quad (3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (4)$$

$B_{ij}^*$  は結合  $i-j$  と隣り合う結合  $i-k$  との角度  $\theta_{ijk}$  の関数で結合状態を表すように引力項の係数となっている。

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (5)$$

$$B_{ij} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G_C(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (6)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (7)$$

炭素 金属間, 金属 金属間に関しては, 既報<sup>(16, 17)</sup>で構築したポテンシャルを採用した。炭素 金属間に関しては Brenner ポテンシャルと同じ形であるが, Morse 型引力項の係数は, 金属原子の炭素配位数  $N_i^C$  の情報を含む関数  $B_i^*$  として表現している。

$$N_i^C = 1 + \sum_{\text{carbon } k(\neq i)} f(r_{ik}) \quad (8)$$

$$B_i^* = \{1 + b(N_i - 1)\}^\delta \quad (9)$$

金属 金属間に関しても式(1)と同様に 2 項に分離して定式化しているが, ここでは  $B_{ij}^*$  を使う代わりに, 結合エネルギー  $D_e$  と平衡原子間距離  $R_e$  を金属配位数  $N_{ij}^M$  の関数として以下のように表現している。

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij} - 1)\} \quad (10)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N_{ij} - 1)\} \quad (11)$$

$$N_{ij}^M = 1 + \sum_{\text{metal } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad N_{ij} = \frac{N_i^M + N_j^M}{2} \quad (12)$$

ポテンシャルパラメータは表 1 および表 2 に示した。温度制御に関しても既報<sup>(16, 17)</sup>と同様であり, 時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう制御とする

ため, 系内のクラスターの運動を並進, 回転, 振動の運動エネルギーに分離し, それぞれの平均温度に対して, 0.1 ps 毎に制御温度との差を 60% に縮小するよう独立にスケールを施した。また運動方程式の数値積分には改良 Verlet 法を用い, 時間刻みを 0.5 fs とした。

### 3. 分子動力学法シミュレーション

#### 3.1 前駆体クラスターのクラスタリング

全方向に周期境界条件を施した一辺 585 Å の立方体のセルに 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 3000 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。図 1 は 6 ns 後に生成されたクラスターのスナップショットである。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持つクラスターが多く観察された。また図 1 中の  $\text{NiC}_{60}$  を取り出し, 制御温度 2500 K で長時間アニールした様子を図 2 に示す。Ni 原子は約 1~10 ns 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も

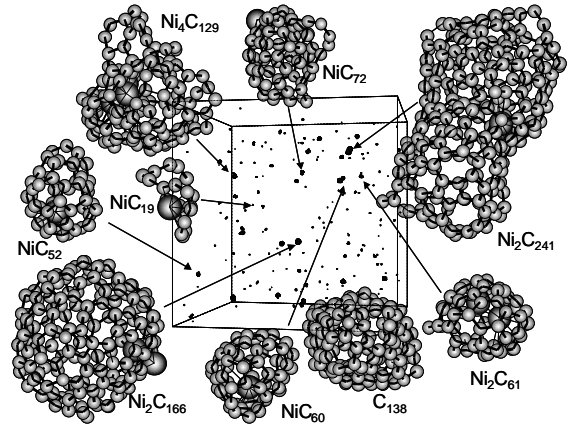


Fig. 1 A snapshot of clustering process at 6 ns.

Table 1 Potential parameters for carbon-carbon and Ni-C interactions.

	$D_e(\text{eV})$	$S$	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_s(\text{\AA})$	$\delta$	$a_0$	$c_0$	$d_0$	$b$
C - C	6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5	-
Ni - C	3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3.0	-0.8	-	-	-	0.0330

Table 2 Potential parameters for Ni-Ni interactions.

	$S$	$\beta(1/\text{\AA})$	$D_{e1}(\text{eV})$	$D_{e2}(\text{eV})$	$C_D$	$R_{e1}(\text{\AA})$	$R_{e2}(\text{\AA})$	$C_R$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
Ni - Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

に反応性を維持する働きがあると考えられる．実際，このクラスターから Ni を除いてしまうとフラレン構造の  $C_{60}$  へとアニールしてしまう．

図 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ナノ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ことが予想できる．

### 3・2 前駆体クラスター同士の衝突過程

前項の結果を踏まえ，図 1 (6 ns) の状態からさらにシミュレーションを続けたかったが，これ以降は衝突確率が急激に下がるので，時間圧縮のため表 3 に示す条件で 2 通りの速さでセルサイズを縮小しな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．縮小速度はクラスターの並進速度平均に比べ十分小さい．また，レーザーオープン法による実験結果<sup>(3)</sup>から考えられる温度よりは相当高めであるが，これは限られた時間スケールでのアニール時間の圧縮を意図し，衝突の時間圧縮によって不十分となるアニーリングを少しでも補うものである．

図 1 に見られる前駆体クラスターは完全にケージ

Table 3 Conditions of shrinking process.

	Max shrink rate (per time step)	Temperature
1	$6 \times 10^{-4} \text{ \AA}$	3000 K
2	$6 \times 10^{-4} \text{ \AA}$	2000 K
3	$6 \times 10^{-5} \text{ \AA}$	2000 K

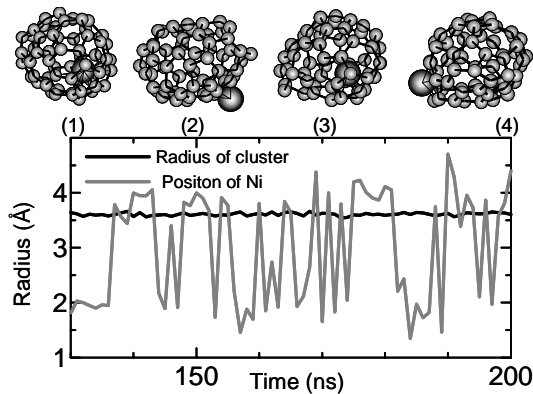


Fig. 2 Annealing of  $NiC_{60}$ .

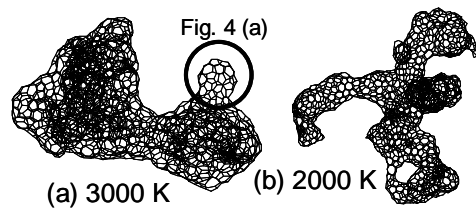


Fig. 3 Structures of the particles with conditions 1 & 2.

を閉じておらず，かつ，いずれの条件でも比較的高温のため容易に結合した．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，2500 K 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（図 3，図 4 (a)）．さらに，これを 2500 K でアニールすることにより円錐形に変化した（図 4 (b)），1500 K でアニールするとバルジ構造を維持したままであった（図 4 (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（図 3 (b)）．また，これを約 30 ns アニールすること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する様子が観察された（図 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 でセル縮小速度を 1/10 程度にすると，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した．図 6 に代表的なクラスターの成長過程を示す．アニーリングは全く追いついていないが，得られたクラスター構造はアスペクト比の大き

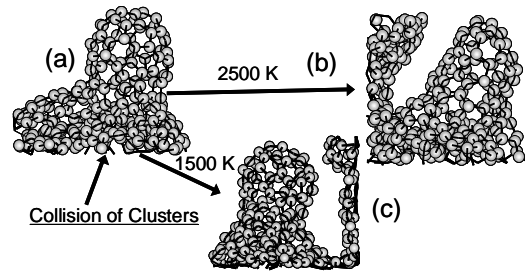


Fig. 4 Bulge structures with condition 1.

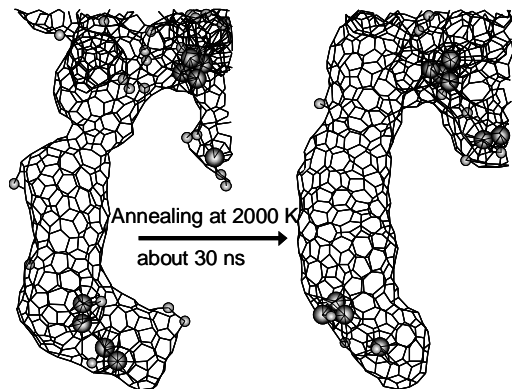


Fig. 5 Annealing of imperfect tube with the condition 2. (All carbon atoms with three-coordination are not shown.)



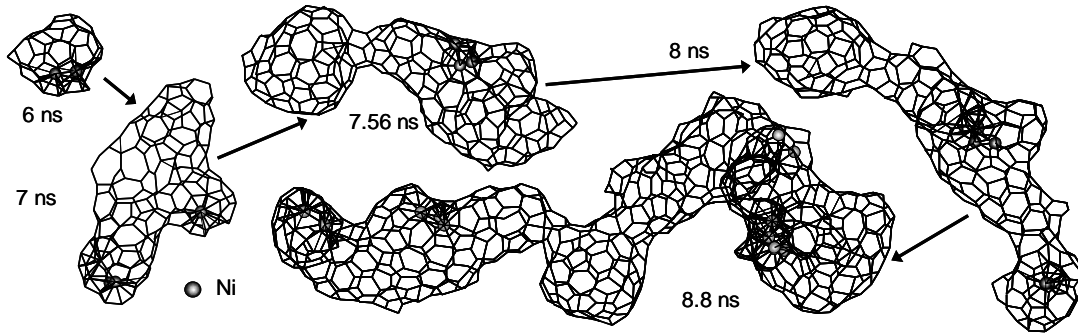


Fig. 6 Growth process of a tubular structure by successive collisions of imperfect cage clusters.

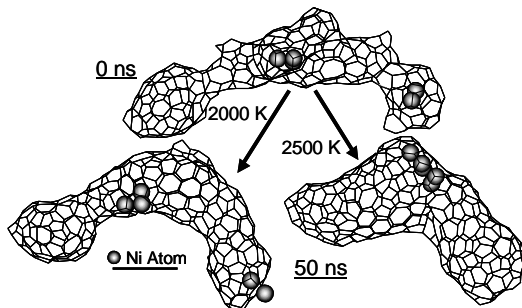


Fig. 7 Annealing at 2000 K and 2500 K of intermediate structure.

い、チューブ状構造であった。Ni 原子は SWNT の胴体のように 6 員環のみで構成された部分を好まず両端などの不安定な部分に集まり、Ni クラスターを構成し始めた。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ったが、条件 1, 2 から得られる微粒子が 3 次元ランダム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微粒子が 1 次元方向に成長する傾向があることは注目に値する。

また、アニーリングの傾向を詳細に調べるため、図 6 の 8 ns 時点での中間生成物を取り出し、2000 K、2500 K の異なる条件で 50 ns アニールした結果を図 7 に示す。アニーリングにより、狭くランダムな構造を持っていた部分が、より太く、真っ直ぐ、チューブ状に伸びてきたことが確認できる。また 2500 K では Ni 原子が集まりクラスターを形成した。このケースでは Ni クラスターが曲がった欠陥構造部分にトラップされてしまったが、通常 6 員環からなるチューブ部分には Ni 原子は存在しにくいので、図 6 で得られるようなチューブ状構造は長時間アニールにより SWNT 構造へと変化し得ると考えた。

#### 4. FT-ICR 質量分析結果との比較

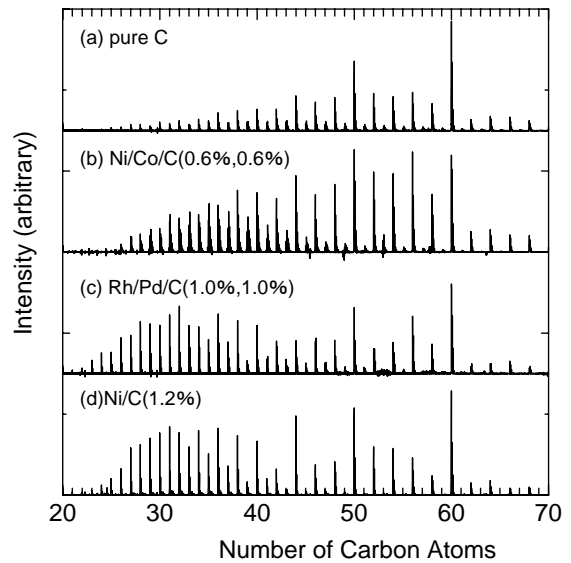


Fig. 8 Mass spectra of positive ions by FT-ICR.

上記のシミュレーションは、レーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成過程において、炭素が蒸発して気体状態になり、雰囲気ガス中でクラスタリングしていく反応過程を検討したものである。FT-ICR 質量分析装置<sup>(17, 18)</sup>を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によって触媒金属を添加して黒鉛を蒸発して生成するクラスターの質量分析結果を、黒鉛のみを蒸発して得られるクラスターの質量分布結果と比較し、触媒金属の影響を考察した。図 8 に純炭素試料、Ni/Co 炭素混合試料 (Ni, Co 各 0.6%)、Rh/Pd 炭素混合試料 (Rh, Pd 各 1.0%)、Ni 炭素混合試料 (Ni 1.2%) それぞれに対してレーザー蒸発法により生成され ICR セル内にトラップされた正イオンクラスターの質量スペクトルを示す。なお、これらの試料は実際に SWNT 生成に用いられるものと同じ試料である。純炭素試料に関しては  $C_{34}$  あたりを境に偶数個のカーボン原子が集まったクラスターが優位になり  $C_{50}$  を越えると奇数個のクラスターは非常に少なくなる。これはカー

ボン原子がすべて3つの結合手 ( $sp^2$  混成軌道) を持つような閉じた多面体の構造であるためには、必ず炭素原子数が偶数個 ( $C_{2n}$ ) になるためである。一方、触媒金属を含むいずれの試料の場合も炭素純試料と比べて小さいサイズのクラスターが存在し、Ni/Co 混合、Rh/Pd 混合試料とも  $C_{20} \sim C_{45}$  あたりの炭素クラスターの量が多く、またそのクラスターに金属が配位したメタルクラスターが観測される。さらに触媒金属混合試料ではその領域で奇数のクラスターも観測されることから、金属触媒が炭素がケージを閉じる過程を阻害し、反応性を維持させることが予想され、これは触媒によって安定化を阻害された前駆体クラスター同士が新たな衝突を繰り返し、アスペクト比の高いチューブ状構造へと変化するという、上記の分子動力学シミュレーションで得られた知見と矛盾しない。

## 5. ま と め

分子動力学法シミュレーションによりレーザーオープン法によって蒸発した炭素原子が触媒金属に影響を受けながらクラスタリングしていく過程を詳細に検討した。これと FT-ICR の実験結果から、レーザーオープン法における SWNT 生成過程について以下のようなモデルを提案する。まず、孤立状態に近い炭素原子がクラスタリングしていく過程において、炭素ケージが触媒金属によって完全にフラレン構造になるのを阻害されながら、触媒金属が6員環の欠陥部分に存在した前駆体クラスターを形成する。次に、これらの前駆体クラスター同士が衝突することによって円筒状構造に発展し、これが十分な時間をかけ、欠陥構造が完全な6員環構造にアニリングされることにより完全な SWNT 構造に到達できる。

## 謝 辞

本分子動力学法シミュレーションにおいて、東京大学の山口康隆博士（現大阪大学）に多くのアドバイスを頂いたことを深く感謝いたします。また FT-ICR 質量分析装置を用いた比較実験は東京大学の河野正道博士（現産総研）、井上修平氏、広川文仁氏によるものであり併せて深く感謝いたします。

また本研究の一部は科学研究費補助金（#13555050）によって行った。

## 文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (2) Iijima, S. and Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (3) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (4) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388** (1997), 756-758.
- (5) 丸山, *放射線化学*, **73** (2002), 22-27.
- (6) Saito, R., ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1998), 37, Imperial College Press.
- (7) Katarura, H., ほか 6 名, *Carbon*, **38** (2000), 1691-1697.
- (8) Bandow, S., ほか 6 名, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998), 3779-3782.
- (9) Kokai, F., ほか 3 名, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 6777-6784.
- (10) Sen, R., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.* **332** (2000), 467-473.
- (11) Scott, C. D., ほか 3 名, *Appl. Phys. A*, **72** (2001) 573-580.
- (12) Yudasaka, M., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6224-6229.
- (13) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- (14) Maiti, A., ほか 3 名, *Phys. Rev. B*, **52** (1995), 14850-14858.
- (15) Maiti, A., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **55** (1997), R6097-R6100.
- (16) 山口康隆・ほか 2 名, *機論*, **65**-630, B (1999), 421-436.
- (17) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D.*, **9** (1999), 385-388.
- (18) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990), 3686-3693.
- (19) Maruyama, S., *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, (2002), 131-142, Kluwer Academic Publishers.
- (20) 山口康隆・丸山茂夫, *機論*, **63**-611, B (1997), 2398-2404.
- (21) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 334-342.
- (22) 丸山茂夫・山口康隆, *機論*, **63**-611, B (1997), 2405-2412.
- (23) Maruyama, S. and Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 343-349.