

分子動力学法シミュレーションによる単層カーボンナノチューブの生成メカニズム

Molecular dynamics simulations of formation process of single-walled carbon nanotubes

丸山茂夫[✧], 澁田 靖

Shigeo Maruyama[✧] and Yasushi Shibuta

Formation process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by the catalytic chemical vapor deposition method is studied by molecular dynamics simulations. The random deposition process of carbon atoms to a nano-scale metal catalyst is realized with the multi-body potentials based on density functional theory calculations of small metal-carbon and metal-metal clusters. A nanotube cap structure is generated when pieces of the hexagonal network structure emerges from the metal-carbon binary cluster and then coalesces. Furthermore, the tendency of graphitization of carbon atoms is compared for Ni, Co, Fe metal clusters. The Co cluster has a pseudo crystal structure where metal atoms are regularly allocated and embedded in the hexagonal carbon network. On the other hand, carbon atoms cover the entire surface of the Fe cluster. This implies stronger interaction between the graphitic lattice and Co atoms, hence higher graphitization ability. Finally, the mechanism of chirality determination by the stability of nanotube cap structure is discussed in order to explain the recent experimental finding that the near-armchair nanotubes are more dominantly produced for small diameter nanotubes.

KEYWORDS : Carbon nanotube, Molecular dynamic method, Formation mechanism, CVD

1. はじめに

カーボンナノチューブ¹⁾の構造がどのようなメカニズムで自己組織化的に生成するかという問題は、理論的にきわめて興味深いとともに、カーボンナノチューブの応用に向けた大量・高純度合成や将来の直径やカイラリティまでも制御した合成のためにきわめて重要である。特に、単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs) は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、きわめて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、例えば、FET (Field Effect Transistor) などの電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、光学素子、走査型プローブ顕微鏡の探針、熱伝導素子、高強度材料、導電性複合材料などとして利用するための応用研究が活発に行われている³⁾。強度材料や導電性複合材料などへの応用に向けては、SWNTを大量にかつ高純度に合成する必要があり、一方、半導体素子としての応用に向けては半導体ナノチューブの選択的合成が望まれるし、バンドギャップを一定にするためには最低限SWNTの直径の制御、正確にはカイラリティ制御をした合成が望まれる。このような、合成方法の開発には、生成機構の解明が必須となる。

SWNTの合成法としては、炭素繊維や多層カーボンナノチュー

ブ (MWNT) の合成法として確立している VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) 法^{4), 5)} とは一線を画したレーザーオープン法⁶⁾ やアーク放電法⁷⁾ によって多量合成が可能となり、その生成メカニズムについての議論が進んだ。その後、炭化水素^{8), 9)}、一酸化炭素¹⁰⁾ やアルコール¹¹⁾ を炭素原料とした触媒 CVD 法 (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成も可能となりつつある。結局、SWNTを合成するためのCCVDのVGCFとの大きな違いは触媒金属をナノメートル程度にする点にあると考えられている。炭素源として炭化水素を用いるのが一般的であったが、Smalleyらが開発したHiPco (High Pressure CO)^{2), 13)} のように一酸化炭素の不均質化反応 (Disproportional Reaction) を用いた場合と、アルコールを用いたACCVD (Alcohol CCVD)¹¹⁾ によってアモルファスをほとんど含まないSWNTの生成が可能となった。HiPco法はすでにパイロットプラントレベルの大量合成ができているが、COの危険性とともに、直後のサンプルでは重量比で40%程度の鉄微粒子を含むという問題がある。一方、ACCVDは、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成、大量合成が可能である。

ナノスケールの触媒金属微粒子を実験的にとらえるのは容易でなく、合成の後のおそらくはナノチューブ成長に関与しなかった大きな金属微粒子のTEM像から生成メカニズムが議論されて

✧ Corresponding Author, E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp
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
Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo : 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

(平成16年4月5日受理, 平成16年5月13日採択)

しまうことも少なくない。実験的にわかりやすい結果をFig.1に紹介しておく。最近のACCVD法で、石英基板や自然酸化膜つきシリコン基板の表面に直接、高純度SWNTの合成が可能となった^{14), 15)}。典型的に用いる触媒であるCo/Moを酢酸塩としてエタノールに溶かし、基板をこの溶液にディップコートし¹⁴⁾、酸化処理をすることによってFig.1(a)のように、直径1~2nmの金属微粒子を均一に分散させることができる。主にCoがSWNTの成長とかかわり、Fig.1(b)のようなイメージでSWNTが成長すると考えられる。石英基板上に合成したSWNTのSEM像をFig.1(c)に示す¹⁵⁾。触媒を活性に保ってCVDを行うと、厚さが数ミクロンのSWNT垂直配向膜が合成でき、この場合のSWNTの生成面密度は、Fig.1(a)のTEM像で観察された触媒ナノ粒子の密度と同じオーダーであり、これらの触媒ナノ粒子がそれぞれ1本のSWNTを生成しているイメージ[Fig.1(b)]を強く支持する。

このように、適当な直径の金属微粒子を核としてSWNTが成長することはほぼ間違いないとしても、その成長過程の理解や今後のカイラリティ制御合成などに向けた検討のためには、計算機シミュレーションによるアプローチに期待がかかる。本報では、ポテンシャル作成と成長過程の分子動力学法シミュレーションの例について述べるとともに、触媒金属によるグラファイト化作用の差を示すシミュレーション結果を示す。また、最近の赤外蛍光分光によるカイラリティ分布の測定結果で細いナノチューブがアームチェア側に偏って合成されることを説明する計算結果について紹介する。

2. 分子シミュレーション

カーボンナノチューブの生成メカニズムは多くの場合実験的な検討から考察されてきており、理論的あるいは分子シミュレーションによる検討は生成モデルのきわめて限られた部分の検証などに使われてきた場合が多い。さまざまな生成モデルの検証の立場からさまざまなレベルでの分子シミュレーションが行われてきているが、化学反応プロセスを再現するために電子状態を正確に計算しようとするときに取り扱える原子数と時間スケールがあまりに小さすぎるというジレンマがある。

分子シミュレーション手法としては、電子の波動関数を時間依存の問題として解く時間依存密度汎関数法とこれに原子核の動力学を加えた第一原理計算から始まり、定常の電子状態を正確に計算する分子軌道法や密度汎関数法、定常の密度汎関数法に分子・原子の動力学を含めたカー・パリネロ法、局所近似の密度汎関数法(LDA)、電子の重なり積分を経験的パラメータで与えてしまう方法(化学ではHuckel近似、物理ではTight-binding法と呼ばれる)、このレベルでの電子状態計算と分子動力学を加えたタイトバインディング分子動力学法、電子状態の計算は行わずに原子間相互作用をポテンシャルとして与えてしまう古典分子動力学法などがある。順に原理的な電子状態の正確さが劣るようになるが、計算負荷が軽くなり、取り扱える原子数と時間スケールが大きくなる。

著者らは、長時間、大規模な計算が可能な、古典分子動力学法

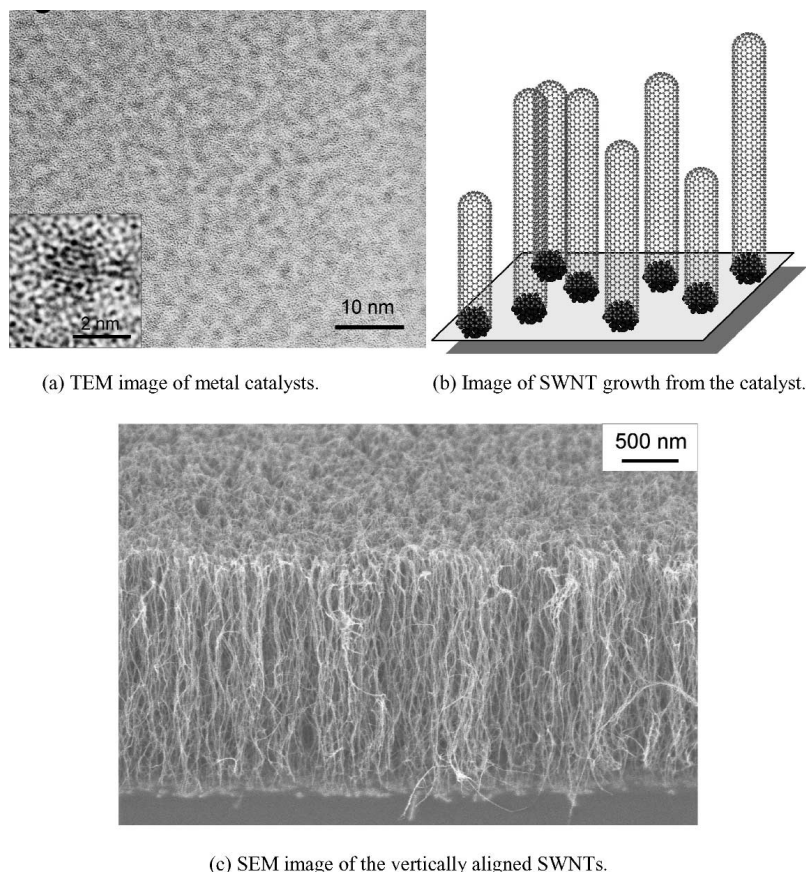


Fig.1 Direct Synthesis of SWNTs on quartz substrates¹⁵⁾.

をもっぱら採用している。古典分子動力学では、得られる現象は原子間相互作用を表すポテンシャル関数に依存するが、遷移金属と炭素の相互作用を適切に表現するポテンシャル関数は確立されていない。そこで、さまざまな構造の遷移金属クラスターのエネルギーを密度汎関数法により求め、これを一般化Morseポテンシャルにフィッティングすることで新たなポテンシャル関数を構築し、SWNTの生成過程を直接分子シミュレートし、その生成初期機構について考察した。

3. 古典ポテンシャルの構築と分子動力学手法

フラーレンやナノチューブの古典分子動力学法シミュレーションにおいて、炭素原子間の共有結合を表す多体ポテンシャルとしては、Brennerポテンシャル¹⁶⁾が一般的であり、本報ではこれを若干改良したポテンシャル¹⁷⁾を用いる。一方、触媒金属の効果を直接に計算するためには、炭素 - 金属間、金属 - 金属間のポテンシャルが必要になるが、これらに関しては、Brennerポテンシャルのように確立したものはないため、さまざまな構造の遷移金属クラスターのエネルギーを密度汎関数法により求め、これを一般化Morseポテンシャルにフィッティングすることで新たなポテンシャル関数を構築した^{18), 19)}。

密度汎関数法計算においては、Beckeの3変数交換ポテンシャル、Lee-Yang-Parrの相関ポテンシャル^{20), 21)}を採用し(B3LYP)、基底関数として有効内殻ポテンシャル系のLANL2DZ²²⁾を採用した。金属間ポテンシャルに関しては M_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 2 \sim 4$) クラスタについて、結合間距離をそれぞれ1.8 ~ 3.5 Åの範囲で0.05 Å間隔に対称を保ちながら変化させて、各点の全エネルギーを計算し、全エネルギーと仮想原子を導入した孤立状態との差を取ることで、結合エネルギーを求めた。金属炭素間ポテンシャルに関しても同様に、小型のクラスター MC_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 1, 3, 4$) について、結合間距離をそれぞれ1.5 ~ 3.0 Åの範囲で0.05 Å間隔に対称を保ちながら変化させて、各点の全エネルギーを計算し、全エネルギーと仮想原子を導入した孤立状態との差を取ることで、結合エネルギーを求めた。

スピン状態に関して、分子軌道法では基底状態の電子配置に励起状態の混合した配置間相互作用(CI)を考慮する方法が知られ

ているが、交換相関項を電子密度の汎関数で記述するDFT法ではCIを記述できないため、基底状態で取り得るすべての組み合わせについて計算し、最安定な基底配置に関するポテンシャルを採用した。

分子軌道法計算によって得られた各クラスターの最安定な基底配置のポテンシャルカーブを以下の一般化Morseポテンシャルにフィッティングさせて金属原子間ポテンシャルを構築した。元素ごとに β を共通とし、結合エネルギー D_e および平衡結合間距離 R_e をパラメータとし、元素ごとに最急降下法で誤差が最小になるようにフィッティングした。なおパラメータ S は1.3で固定とした。

$$E = \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\} - \frac{D_e \cdot S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \dots\dots(1)$$

次に結合エネルギー D_e および平衡結合間距離 R_e の配位数 N に対する変化を以下の式にフィットさせることにより表現した。

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N-1)\} \dots\dots\dots(2)$$

$$R_e = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N-1)\} \dots\dots\dots(3)$$

Table 1にフィッティングにより決定したパラメータを示す。Ni, Coポテンシャルは同様な傾向を示すが、Feポテンシャルは前者に比べ、距離の変化に対してなだらかな(β が小さい)点が大きく異なる。

一方、金属炭素間ポテンシャルに関しては、(1)式の引力項に以下に示す項 B^* を掛けて、配位数の変化に関する情報を表現した。

$$B^* = \{1 + b(N-1)\}^\delta \dots\dots\dots(4)$$

元素ごとに、結合エネルギー D_e 、平衡原子間距離 R_e 、ポテンシャル関数の形を決定するパラメータ β , δ , b の5つのパラメータを動変数とし、最急降下法で誤差が最小になるようにフィッティングした。Table 2に求めたパラメータを示す。結合エネルギー D_e の大きさはCo-C > Fe-C > Ni-Cとなり、Co-Cでは配位数が少ない場合の D_e が低いいため、配位数の変化に対し結合エネルギー D_e の変化が大きいのが特徴である。

Table 1 Potential parameters between transition metal atoms.

	S	β (1/Å)	D_{e1} (eV)	D_{e2} (eV)	C_D	R_{e1} (Å)	R_{e2} (Å)	C_R	R_{e1} (Å)	R_{e2} (Å)
Fe-Fe	1.3	1.2173	0.4155	0.8392	0.8730	2.627	0	-	2.7	3.2
Co-Co	1.3	1.5552	0.4311	1.0230	0.6413	2.5087	0.1660	0.3770	2.7	3.2
Ni-Ni	1.3	1.5700	0.4217	1.0144	0.8268	2.4934	0.1096	0.3734	2.7	3.2
Ni-Ni ¹⁸⁾	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

Table 2 Potential parameters between metal and carbon atoms.

	D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_e (Å)	R_e (Å)	b	δ
Fe-C	3.3249	1.3	1.5284	1.7304	2.7	3.0	0.0656	-0.4279
Co-C	3.7507	1.3	1.3513	1.6978	2.7	3.0	0.0889	-0.6256
Ni-C	2.4673	1.3	1.8706	1.7628	2.7	3.0	0.0688	-0.5351
Ni-C ¹⁸⁾	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8

長時間スケールの成長過程を観察するため、密度、温度とも実験系^{11), 14), 15)}に比べ高い条件を設定しており、時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう温度制御法¹⁷⁾でこれを補償した。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、Berendsen法²³⁾によりそれぞれを独立にスケリングすることによって温度制御した。緩和時間は0.17psとした。また運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みを0.5fsとした。

4. 触媒CVD生成の分子シミュレーション

触媒CVD法では、シリカやゼオライトなどに担持されるか、フェロセンなどの有機金属化合物を気体状に導入するプロセスによって、数nm程度の触媒金属が準備されて、炭化水素やアルコールなどの炭素源原子が、触媒表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。まず始めに、ニッケル原子を面心立方格子(fcc)構造に配置し、2nsの間、2000Kでアニールし、触媒金属クラスターの初期座標を準備した。ニッケル原子数が32, 108, 256個となるクラスター¹⁸⁾を用意した(Fig.2)。これらのおおよその直径はそれぞれ0.8, 1.3, 1.6nmである。

実際は炭素源分子が金属表面で解離し、炭素原子を供給する過

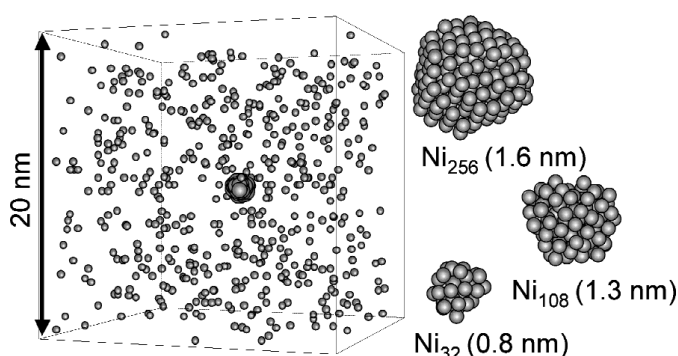


Fig.2 Initial condition of growth simulation for CCVD method²⁴⁾.

程を考慮しなければならないが、ここでは、解離によって供給された炭素原子がどのような触媒金属の影響によってナノチューブ構造を形成する過程を考察するため、以下に述べる仮定の下に計算した。Fig.2のようにランダムに配置された孤立炭素原子間にLennard-Jones(van der Waals)ポテンシャルを用いて、孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし、金属クラスターに取り込まれた炭素原子間のみ、共有結合ポテンシャルを採用することにより、炭素源分子が触媒表面で解離され、供給された炭素原子が触媒金属の影響によって、六員環ネットワークを形成するプロセスを連続的に取り扱えるようにした。

一辺20nmの周期境界立方体セルに500個の孤立炭素原子と、用意した触媒金属クラスターの1つをランダムに配置し、制御温度2500Kでクラスタリング過程のシミュレーションを行った。Fig.3にNi₁₀₈系の時間発展を示す²⁴⁾。初期段階ではすべての炭素原子が触媒金属表面から取り込まれるが、金属原子数の約2倍の炭素が取り込まれたところで飽和し、続いて結晶化した部分の縁から炭素が表面に析出した。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少する。やがて析出した炭素同士が結合し、触媒表面から浮いたキャップ構造となった。ここで、直径はおおよそ1.3nmとなった。さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第にもち上げられ、SWNTの成長がスタートした。

Fig.4にNi₃₂, Ni₂₅₆でのクラスター構造の時間発展を示す²⁴⁾。Ni₃₂では、クラスター内に六員環構造を形成し始めると、グラファイト格子の両面に金属原子が規則的に並んだ平面構造を取り始める。析出したグラファイトがキャップ構造を作るが、触媒金属のサイズが小さいため、金属のすべての面がグラファイトで覆われてしまい、それ以上、炭素原子を取り込むことができなくなってしまう。一方Ni₂₅₆では、炭素が飽和、析出後も金属表面が残っているため、連続的に炭素が供給される。また特定の大きさの結晶表面部分を囲む形で、結晶の配向が変化している部位からグラ

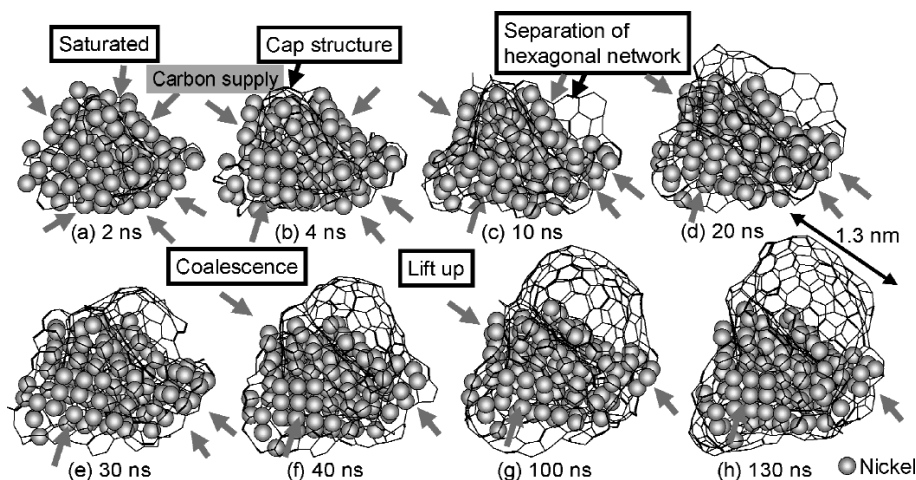


Fig.3 Snapshots of the metal-catalyzed growth process of the cap structure²⁴⁾.

ファイブが連続的に析出し、これらがキャップ構造を形成、成長している点が特徴的である。このようなプロセスで成長する場合、囲まれる結晶表面の大きさがキャップ構造の直径を決めると考えられる。

Fig.3(h)を拡大して炭素原子をダングリングボンドの有無に応じて色分けしたものをFig.5に示す。一見して明らかなように上方でナノチューブキャップ構造として閉じた部分の炭素原子はダングリングボンドをもたずに、ほかの部分から析出してきたグラフィティックな構造の先端の炭素がもっぱらダングリングボンドをもつことがわかる。このことから、アルコールCCVD法によって従来の炭化水素を炭素源に用いたCCVD法と比較して低温・高純度SWNT生成が可能となった原因が以下のように考察できる。アルコールCCVDにおいては、金属触媒上でアルコール分子が解離してできる酸素原子が、同じく金属触媒上の炭素原子と反

応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応が起こると考えられる。この場合に、金属触媒上でいったんもとのアルコールの炭素と酸素の結合が切れて、酸素原子が任意の炭素原子と反応すると考えると、ダングリングボンドを有する炭素原子を選択する確率が高くなる。このダングリングボンドをもつ炭素原子は、その後はアモルファスカーボンに成長すると考えられ、このような酸素原子による選択的な炭素の除去反応がアルコールCCVDが比較的低温で単層カーボンナノチューブを選択的に生成するメカニズムと考えられる。

5. 遷移金属クラスターと炭素の相互作用

次に、上記で構築したポテンシャルを用いて、触媒金属の違いがSWNT生成に与える影響について、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)金属クラスター存在下での炭素のクラスタリング過程のシミュレーションにより考察する。はじめに、鉄、コバルト、ニッケルの原子108個を面心立方格子(fcc)構造に配置し、2nsの間、1500Kでアニールし、触媒金属クラスターの初期座標を準備した。全方向に周期境界条件を施した一辺20nmの立方体のセルに500個の孤立炭素原子と、用意した触媒金属クラスターの1つをランダムに配置し、制御温度1500Kでクラスタリング過程のシミュレーションを行った。触媒CVD過程のシミュレーション同様、ランダムに配置された孤立炭素原子間にLennard-Jones(van der Waals)ポテンシャルを働かせ、孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし、金属クラスターに取り込まれた炭素原子間のみ、共有結合ポテンシャルを採用している。

初期段階で、いずれの場合も炭素が触媒金属クラスター内に取り込まれていくが、5ns前後からコバルトクラスター内で結晶化したコバルト原子の間に六員環ネットワークが形成される過程

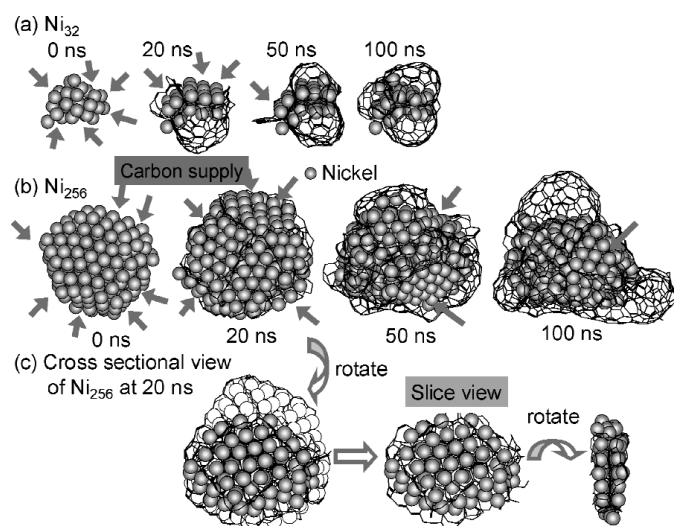


Fig.4 Snapshots of aggregation of carbon atoms on a Ni_{32} and Ni_{256} cluster²⁴⁾.

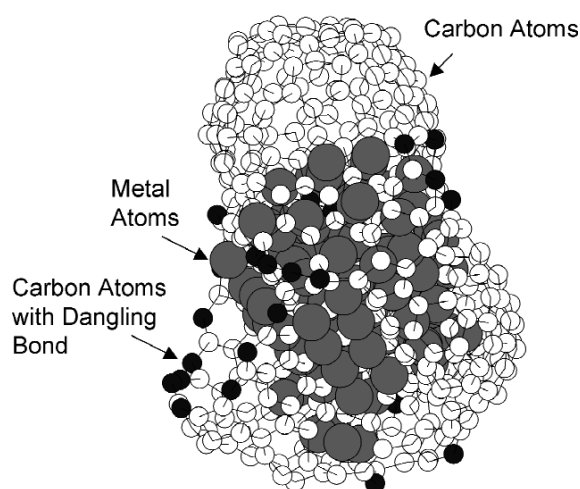


Fig.5 Carbon atoms with dangling bonds in the metal-catalyzed cap structure. Carbon atoms with and without dangling bonds are shown as solid and open symbols, respectively.

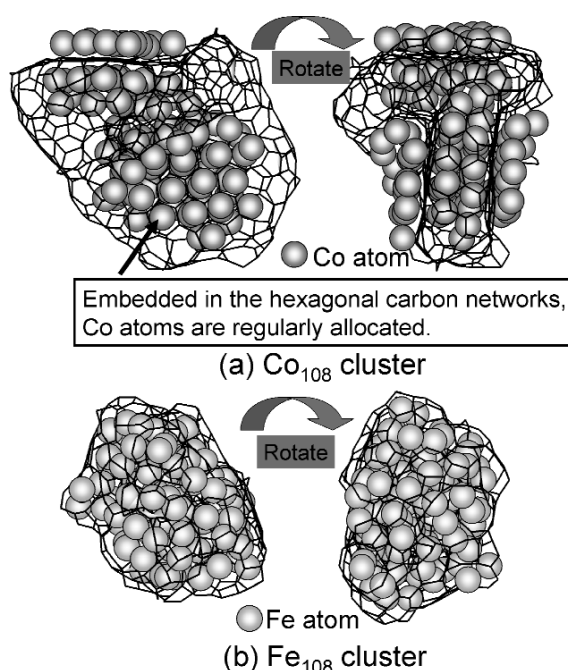


Fig.6 Co_{108} and Fe_{108} cluster after 100ns calculation.

が確認され、それ以後、結晶部分を維持しながら連続的にグラファイト構造を形成し、周りからグラファイト構造を析出する様子が確認された。一方、鉄クラスターでは、取り込まれる炭素が増加しても、鉄原子が結晶構造を作ることはなく、部分的に六員環構造を形成するが、コバルトクラスター内のように、結晶構造に沿って連続的にグラファイト構造が生成されることはなかった。ニ

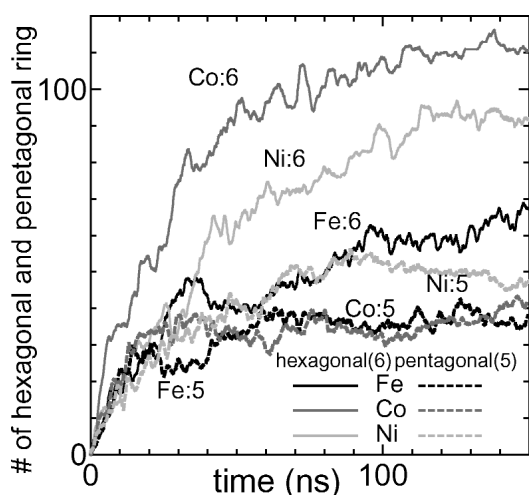


Fig.7 Time series of number of hexagonal and pentagonal rings in clusters.

ッケルクラスターはコバルトクラスターほど強くはないが、結晶構造の間にグラファイト構造を生成している部分が確認でき、鉄クラスターのみが異なる様相を示した。また鉄クラスターではクラスター表面部分で六員環が生成される傾向が強く、表面全体をグラファイト構造(五員環、七員環も含む)が覆う傾向があることが確認できる(Fig.6)。

Fig.7に鉄、コバルト、ニッケル各クラスター内部で生成された六員環および五員環の個数の時間履歴を示す。クラスターごとに六員環が生成される速度が大きく異なる。コバルトクラスターは始めからほかのクラスターに比べて、多くの六員環を生成する。ニッケルクラスターと鉄クラスターは30nsあたりまではほぼ同じペースで六員環を生成するが、50nsあたりで鉄クラスター内の六員環生成速度が急激に遅くなり、その後、ニッケルクラスター内の個数とに差が生じる。これより、鉄クラスターはほかに比べてグラファイト化作用が小さいと言える。

6. カイラリティ分布と生成機構

最近発表された近赤外蛍光分光法²⁵⁾によって、SWNTのカイラリティ分布の測定が可能となった。生成直後のサンプルをホーン型の超音波分散機で界面活性剤(SDS 1%)を加えたD₂O溶液に分散させ、遠心分離の上澄みの孤立したSWNTsが多いサンプルを近赤外蛍光分光の結果をFig.8に示す(ACCVDは650

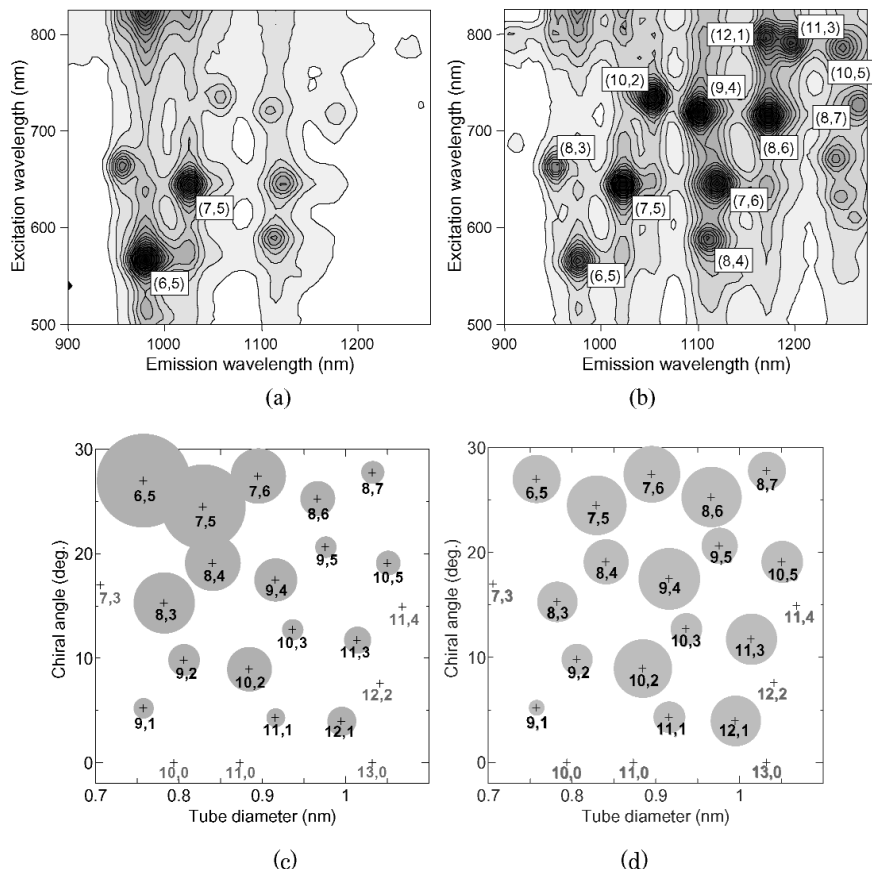


Fig.8 Near IR fluorescence spectrum with scanning excitation. Fluorescence map for (a)ACCVD 650 and (b)HiPco. Chirality distributions for (c)ACCVD 650 and (d)HiPco.

で合成したもの)^{26), 27)}。ACCVD法によるSWNTsのピークは明らかにHiPcoの場合と比べて少なく、(6, 5)(7, 5)に対応するピークが卓越しており、カイラリティ分布がより選択的である。また、直径が細いナノチューブほどアームチェアに偏ること²⁷⁾から、ナノチューブのキャップ構造の選択肢が直径の減少とともに急激に少なくなり、アームチェアとなるキャップ構造がより安定であるためこのような結果となったと考えられる。前述の分子動力学法シミュレーションで金属微粒子からナノチューブのキャップ構造を有する炭素が析出して、その後で成長するようなイメージが計算されており、キャップの安定性がナノチューブの生成量と関係すると考えられる。特に直径が等しくなる(6, 5)と(9, 1)については、(6, 5)が選択的に合成されることが、以下の計算によって示される(6, 5)のエネルギー的な安定性とよく対応する。

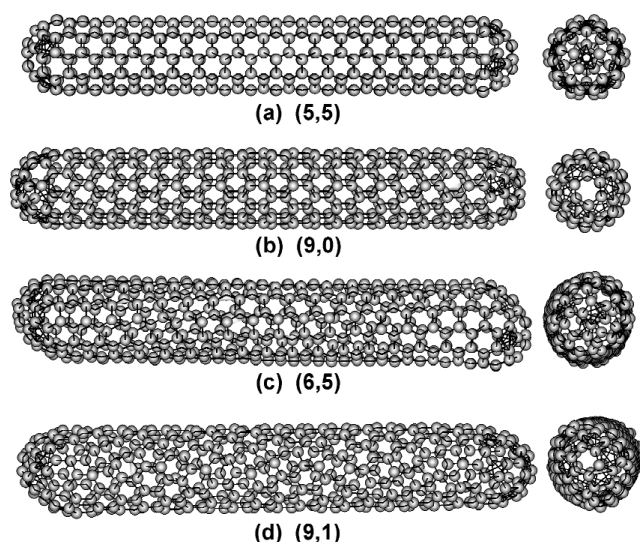


Fig.9 Geometrical structure of several nanotubes with unique cap structure.

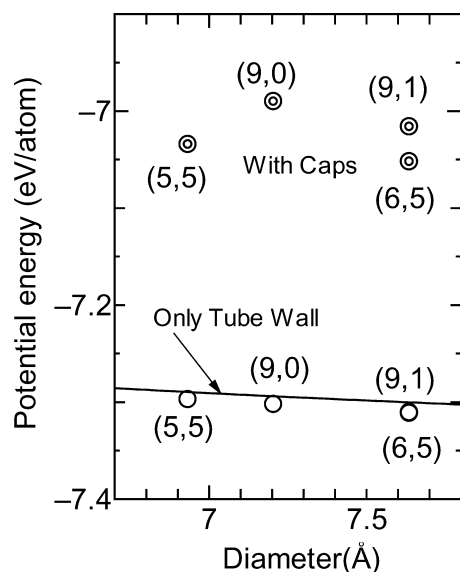


Fig.10 Potential energy per carbon atom with and without the cap structure.

ここでは各キャップを形成する炭素のポテンシャルエネルギーを比較することでキャップ構造の安定性の違いを検討した。直径が大きくなるにつれIPR (Isolated Pentagon Rule) を満たすキャップの組み合わせは極端に増える²⁸⁾。IPR を満たすキャップ構造が1種類しか存在しないのは、(5, 5)(9, 0)(8, 2)(6, 5)(9, 1)の5種類のみである。そこでこれらのうちアームチェア、ジグザグ型の代表としてそれぞれ、(5, 5)(9, 0)チューブを、さらに直径が等しいにもかかわらず、その合成量に差が見られる(6, 5)(9, 1)チューブについて、両端にキャップがついたチューブの全エネルギー、およびチューブ部分のみの全エネルギーを求めた。なお(6, 5)(9, 1)に関しては、チューブの基本長が約41Åとなるため、(5, 5)(基本長約2.5Å)(9, 0)(基本長約4.3Å)に関しても、基本長を整数倍してこの値に最も近い長さのチューブを採用した (Fig.9)。これらの差を、キャップを構成する炭素原子の数で割り、キャップ部分の1原子当たりのポテンシャルエネルギーと同様にチューブ胴体部分の1原子当たりのポテンシャルエネルギーを求め、これらの値を比較したものをFig.10に示す。なおエネルギーの導出にはBrennerポテンシャルを用い、それぞれ5psの間、構造緩和を行い、その間の平均値を用いた。

ナノチューブ胴体を構成する炭素原子のポテンシャルエネルギーは一般にチューブ直径に反比例することが知られているが、キャップを構成する炭素原子1つ当たりのポテンシャルエネルギーは、この関係を満たさず、カイラル角の小さい(9, 0)(9, 1)がやや不安定な傾向を示す。まったく同じ直径である(6, 5)と(9, 1)のキャップを構成する炭素原子のエネルギー差は0.04eV/atomもある。触媒金属からまずキャップ構造が生成されるとすると、エネルギー的に安定な構造をとる確率が高くなるはずであり、このことが直径の小さい領域ではカイラル角の大きい(アームチェア型に近い)ナノチューブが選択的に生成される理由と考えられる。これらの直径が小さいナノチューブに特有な現象がカイラリティの選択性に影響を与えていると考えられるが、より厳密な量子計算によって詳細に検討する必要がある。

7. まとめ

以上のシミュレーションから得られた知見を基に、触媒CVD過程でのSWNT生成モデルについてまとめてみる。初期段階では、触媒金属クラスター表面から取り込まれた炭素が、六員環構造を形成して金属炭素固溶体となり、炭素と金属が溶融した状態から炭素が過飽和状態になることでグラファイトが析出される。この過程は炭素とニッケル合金の相図²⁹⁾と比較しても妥当であると判断できる。この際、クラスター内で飽和したグラファイトは、ランダムに析出するのではなく、特定の結晶構造の隙間から連続的に析出すると考えられる。さらに適度な結晶を囲むように円筒状に析出したグラファイトが、先端を閉じキャップ構造を形成する。その後も炭素が連続的に供給されることによって、キャップ構造が徐々にもち上げられ、SWNT構造へと進化すると考えられる。その際のキャップ構造の安定性がカイラリティの分布に影響を与えることが予想される。

また密度汎関数法による分子軌道計算を基に構築した遷移金属系のポテンシャルを用いて、触媒金属の違いがSWNT生成に与える影響について検討した。分子動力学法シミュレーションより、鉄に比べコバルト、ニッケルクラスターのグラファイト化作用が強いことがわかり、触媒金属ごとの炭素をグラファイト化する作用の違いが、SWNT生成触媒能の因子の1つであると考えられる。

文 献

- 1) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**(1993) 603-605.
- 3) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris(Ed.), *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Application*, (2001) Springer-Verlag, Berlin.
- 4) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32**(1976) 335-349.
- 5) M. Endo, *CHEMTECH*(1988) 568-576.
- 6) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler., D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science* **273**(1996) 483-487.
- 7) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *Nature* **388**(1997) 756.
- 8) A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong and H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **103**(1999) 6484-6492.
- 9) J. -F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 83-89.
- 10) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260**(1996) 471-475.
- 11) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**(2002) 229-234.
- 12) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**(1999) 91-97.
- 13) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**(2001) 1800-1805.
- 14) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **377**(2003) 49-54.
- 15) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **385**(2004) 298-303.
- 16) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**(1990) 9458-9471.
- 17) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **286**(1998) 336-342.
- 18) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Euro. Phys. J. D* **9**(1999) 385-388.
- 19) Y. Shibuta, Dr. Thesis, Dept. of Mech. Eng. The University of Tokyo, Tokyo, 2004[in Japanese].
- 20) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**(1993) 5648-5652.
- 21) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**(1988) 785-789.
- 22) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**(1985) 270-283.
- 23) H. J. C Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**(1984) 3684-3690.
- 24) Y. Shibuta and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **382**(2003) 381-386.
- 25) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman, *Science* **298**(2002) 2361-2366.
- 26) S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi, *New J. Phys.* **5**(2003) 149.1-149.12.
- 27) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **387**(2004) 198-203.
- 28) T. Yu. Astakhova, G. A. Vinogradov and E. Ōsawa, *Fullerene Sci. Technol.* **7**(1999) 769-780.
- 29) C. J. Smithells, E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metal Reference Book 7th edition*, (1992), Butterworth-Heinemann, London.