

基板上的金属粒子からの SWNT 生成に関する分子動力学

Molecular Dynamics of Nucleation of SWNT from a Metal Cluster on a Substrate

機正 * 澁田 靖

(東大院)

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

Nucleation process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) from a transition metal cluster on a substrate is studied using classical molecular dynamics (MD) simulation. For describing the effect of the substrate, averaged one-dimensional Lennard-Jones potential is employed between the metal cluster and the bottom boundary of the simulation cell. The parameters of the 1D L-J potential describe the different phase of wettability. Aggregation process of carbon atoms from Ni₁₀₈, Ni₂₅₆ and Ni₅₀₀ clusters on a substrate are compared. Moreover, wettability of the Ni cluster and the Ni-Carbide cluster is compared by MD simulation of annealing process on a substrate.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes, Molecular Dynamics, Nucleation, Clustering Process

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)⁽¹⁾の合成手法は、触媒 CVD 法^(2,3)の開発等により、その低コスト大量合成が現実味を帯びてきた。しかし現在の段階では、直径やカイラリティ(巻き方)の制御には至っておらず、これらの実現のためには SWNT の生成メカニズムの解明が必至である。

著者はこれまで浮遊した(気相中の)触媒金属からのナノチューブ生成初期過程を分子動力学法シミュレーションにより再現し、その生成機構を検討してきた⁽⁴⁾。一方、近年著者らが開発したアルコールを原料とした触媒 CVD 法⁽³⁾により、触媒金属を担持した基板から高純度の垂直配向 SWNT の生成⁽⁵⁾が可能になった。しかし触媒を担持している基板がナノチューブ生成に与える影響に関しては未解明な部分が多い。本研究では、分子動力学法シミュレーションにより、孤立炭素が基板に担持された遷移金属クラスターを核として凝縮し、ナノチューブ生成初期過程にみられるキャップ構造を形成する過程を再現し、その生成機構について考察する。

2. 計算方法

基本的な計算手法は既報⁽⁴⁾と同様である。炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャル⁽⁶⁾を、金属炭素、金属金属間ポテンシャルには著書⁽⁷⁾が開発した多体ポテンシャル⁽⁷⁾を用いた。異なる分子の炭素間の van der Waal 力は

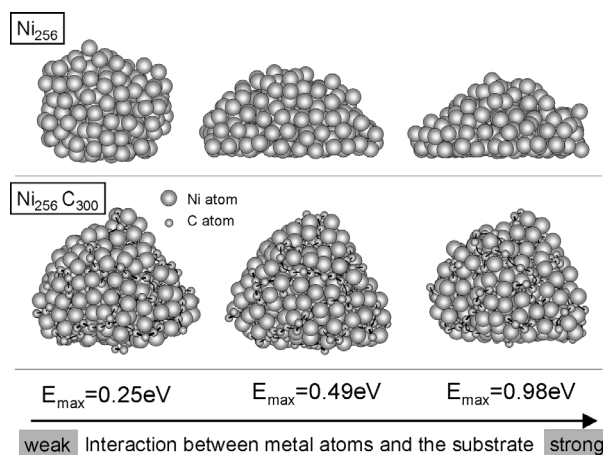
Lennard-Jones ポテンシャル($\epsilon = 2.4$ meV, $\sigma = 3.37$ Å)で表現した。本研究では、立方体セルの上下面のみ鏡面反射を用い、他の四面は周期境界を使用した。また鏡面反射を施したセルの下面と金属原子の間に次元平均壁面ポテンシャル

$$F(z) = 4\pi\rho\epsilon\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

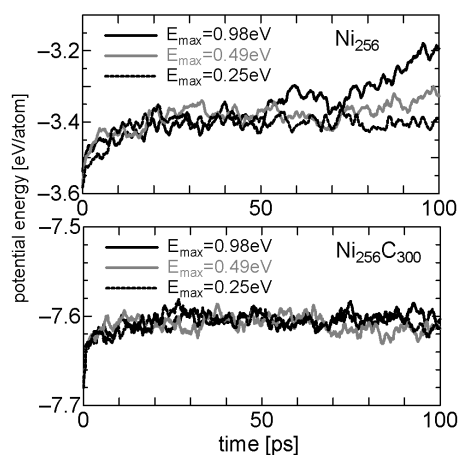
を施すことにより、基板上に担持された金属クラスターを表現した。無限平面上に分子が数密度 ρ で平均的に敷き詰められたものを仮定している。運動方程式の数値成分には修正 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御に関しては、擬似的に平衡条件を実現するため、系の並進、振動、回転エネルギーに対して、独立に Berendsen 法⁽⁸⁾($\tau = 0.17$ ps)を施した。

3. 基板上的触媒金属クラスターのアニール

始めに、面心立方格子(fcc)構造に配置した Ni₁₀₈, Ni₂₅₆, Ni₅₀₀ を 2000 K で 2 ns アニールして触媒金属クラスターの初期構造を決定した。さらに得られたクラスターを、金属原子との間に次元平均壁面ポテンシャルを施した壁面上でさらに 100ps アニールして、基板上に担持されたクラスターの初期構造を作成した。式(1)で示される次元平均壁面ポテンシャルは $z = \sigma$ のとき最小値をとる。この値の絶対値 E_{max} が 0.25eV,



(a) Snapshots of annealed clusters at 2000K; 100 ps.



(b) Potential energy per metal atom of the cluster.

Fig. 1 Anneal of metal cluster on a substrate.

0.49eV, 0.98eV の 3 つの条件でアニールを行った。また金属炭素混合クラスターNi₂₅₆C₃₀₀についても同様の 3 条件でアニールを行った。

100 ps アニールした後の Ni₂₅₆ 及び Ni₂₅₆C₃₀₀ の様子を図 1 (a)に示す。Ni クラスターの場合、 E_{max} が大きくなるにつれてクラスターの形状が変化し濡れ性の違いが顕著に現れる。一方、炭素金属クラスターでは条件の範囲ではクラスターの形状に顕著な差は見られなかった。金属クラスターに炭素が混ざることにより生じる炭素金属間結合によって、金属原子 1 個辺りのポテンシャルエネルギーが大きく低下することがクラスターをより硬くしていると考えられる(図 1(b))。また Ni₂₅₆ クラスターのエネルギーの時間発展を見ると、クラスターが濡れるにつれて、金属原子 1 個辺りのポテンシャルエネルギーが高くなる。これは配位数の小さい金属原子の数が相対的に多くなるためである。よって金属原子のポテンシャルエネルギーは、濡れることによって壁面との間の引力によって得られるエネルギーよりも、金属結合間ポテンシャル由来のエネルギーが主だと考えられる。

4. 基板上的の金属における炭素凝縮過程のシミュレーション

前項で得られた Ni₁₀₈, Ni₂₅₆, Ni₅₀₀ の初期構造を、一辺 20 nm の前述の境界条件を満たす立方体セルの底面に配置し、孤立炭素原子 500 個をランダムに配置し(図 2)、制御温度 2500K で計算を行う。図 3 に 3 つの壁面条件($E_{max}=0.98, 0.49, 0.25$ eV)における Ni₂₅₆ の時間発展のスナップショットを示す。壁面と金属原子とのポテンシャルが強くなるにつれて、壁と平行な方向に(111)結晶が並びやすくなり、それに沿うようにグラファイト構造が形成される。その結果、 $E_{max}=0.98$ eV(濡れ性大)の場合、壁と平行なグラファイト構造ができる。金属クラスター内の炭素が飽和すると、クラスターの端からはみ出した 2 枚のグラファイトがつながるが、クラスターの大部分からはみ出ているため、キャップ構造は形成しない(図 4)。

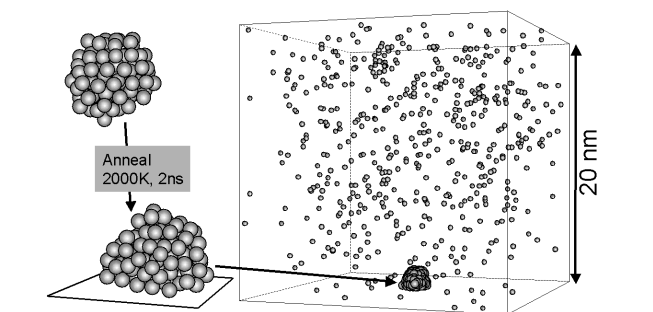


Fig. 2 Initial condition of aggregation process of carbon atoms.

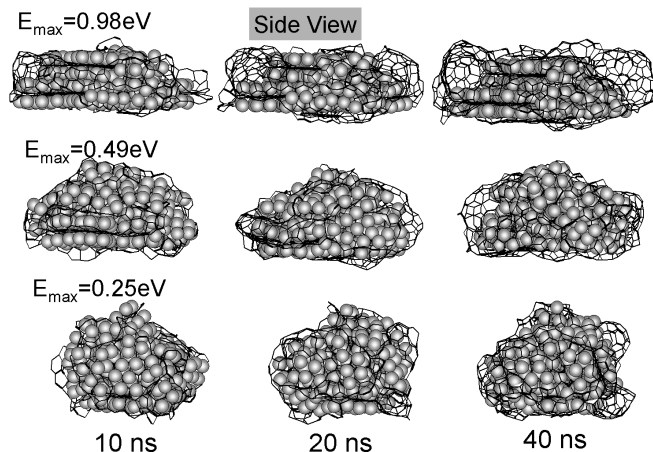


Fig. 3 Snapshots of aggregation process of carbon atoms in the metal cluster on the substrate.

一方、 $E_{max}=0.25$ eV(濡れ性小)の場合、壁面と金属とのポテンシャルが弱い場合、当初のクラスター構造を維持している。これにより、壁と平行なグラファイト構造はできにくく、飽和し析出した炭素はキャップ構造を形成する。この過程は既報⁽⁴⁾と同様のプロセスを経ている。

図 5 にクラスターを形成する炭素原子と金属原子の比、及び、金属原子一個辺りのポテンシャルエネルギーの時間発展を示す。壁面と金属原子のポテンシャルが強いほど、クラスター内により多くの炭素原子が取り込まれる。これは上述のように、ポテンシャルが強いほど、壁と平行な方向にグラファイトが形成されやすくなるためである。しかし、ポテンシャルが強すぎるとナノチューブのキャップ構造は形成されないため、ナノチューブ生成の最適条件として、壁面と金属原子のポテンシャルが強すぎない(濡れ性が大きくない)ことが予想される。

4. まとめ

分子動力学法シミュレーションにより、基板上的の金属クラスターに炭素が凝縮し、過飽和になった炭素が析出する過程を再現し、ナノチューブの生成初期過程に基板が与える影響について考察した。クラスターの濡れ性が大きいと、壁面と平行にグラファイトが形成されやすく、グラファイトの生成速度は速いがキャップ構造を形成しないことが分かった。

参考文献

- (1) S. Iijima *et al.*, Nature, **363** (1993), 603. (2) H. Dai *et al.*, Chem. Phys. Lett., **260** (1996), 471. (3) S. Maruyama *et al.*, Chem. Phys. Lett., **360** (2002), 229. (4) Y. Shibuta *et al.*, Chem. Phys. Lett., **382** (2003), 381. (5) Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett., **385** (2004), 298. (6) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, **42**, 9458 (1990). (7) Y. Yamaguchi *et al.*, Euro. Phys. J. D, **9** (1999), 385. (8) H.J.C. Berendsen *et al.*, J. Chem. Phys. **81** (1984), 3684.

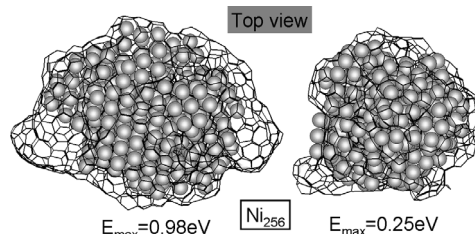


Fig. 4 Top view of Ni₂₅₆ cluster after 40 ns calculation.

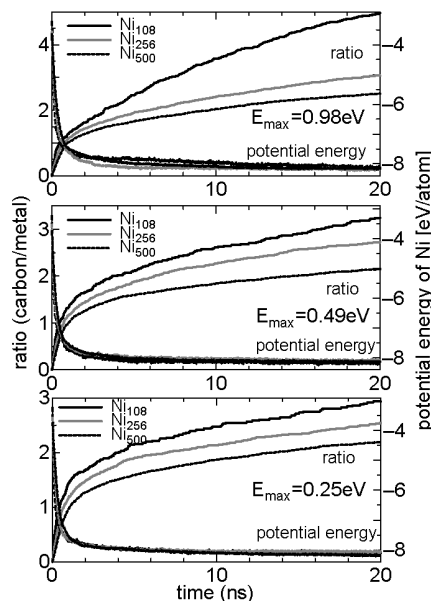


Fig. 5 Dissolution of carbon atoms into metal cluster.