

# 基板上の金属粒子からの単層カーボンナノチューブ生成の 分子動力学法シミュレーション\*

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

## Molecular Dynamics Simulation of Nucleation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes From a Metal Cluster on a Substrate

Yasushi SHIBUTA<sup>\*2</sup> and Shigeo MARUYAMA<sup>\*3</sup>

<sup>\*2</sup> Department of Materials Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

<sup>\*3</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Nucleation process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) from a transition metal cluster on a substrate is studied by using a 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 averaged one-dimensional Lennard-Jones potential describe the different degree of wettability. Nucleation process of nanotube caps from Ni<sub>108</sub>, Ni<sub>256</sub> and Ni<sub>500</sub> 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. Finally, results are compared with the nucleation process of SWNT from a non-supported cluster for discussing of the role of the substrate at a nucleation stage of SWNT.

**Key Words:** Nucleation, Single-Walled Carbon Nanotubes, Molecular Dynamics, Catalyst Metal

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotubes, SWNT)<sup>(1)</sup>の合成手法は、触媒 CVD 法<sup>(2)-(6)</sup>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。従来は、SWNT を合成するためのナノスケールの触媒金属をシリカ、アルミナやゼオライトなどの酸化物粉末やこれらの膜を用いて担持したり、また気相に浮遊した状態で用いたりしていたが、著者らが開発したアルコールを用いた CCVD 法<sup>(5,6)</sup>では、低温での CVD が可能となり、石英やシリコン基板などの平滑な基板にディップコート法で担持された触媒金属が凝縮や基板材料との応を起こさないことが分かり<sup>(7)</sup>、石英やシリコン基板上への高純度 SWNT の合成が可能となった。さらに適切な CVD 条件下において SWNT が基板から高密度に垂直配向成長することも可能となった<sup>(8)-(10)</sup>。

一方、著者らはこれまで浮遊した（気相中の）触媒金属からの SWNT 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、その生成機構について検討を重ねてきた<sup>(11,12)</sup>。併せて SWNT 生成過程における触媒金属の役割に関しても、著者らが開発した多体ポテンシャルを用いて検討してきた<sup>(13,14)</sup>。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。そこで本研究では、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した。

### 記号

$\varepsilon$	: ポテンシャルパラメータ
$\sigma$	: ポテンシャルパラメータ
$B_{ij}^*$	: 結合価関数
$b$	: ポテンシャルパラメータ
$D_e$	: 結合エネルギー
$R_e$	: 平衡原子間距離

\*原稿受付

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

- $r_{ij}$  : 原子  $i$  と原子  $j$  間の距離  
 $f$  : カットオフ関数  
 $S$  : ポテンシャルパラメータ  
 $\beta$  : 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

基本的な計算方法は既報<sup>(11)-(14)</sup>と同様である。炭素間共有結合に関しては Brenner ポテンシャル<sup>(15)</sup>を、炭素金属間、金属原子間に関しては、著者らが開発した多体ポテンシャル<sup>(16)-(17)</sup>を用いた。また異なる分子間の van der Waals 力は Lennard-Jones ポテンシャル( $\epsilon = 2.4$  meV,  $\sigma = 3.37$  Å)<sup>(11,12)</sup>で表現した。

Brenner 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。

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

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

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

$B_{ij}^*$  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。

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

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

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

著者らが開発した炭素—金属間ポテンシャルは、基本的には Brenner ポテンシャルと同じ形だが、Morse 型引力項の係数を、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。

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

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

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

本研究では、立方体セルの上下面のみ鏡面反射条件を、他の四面は周期境界条件を使用した。鏡面反射を施したセルの下面と金属原子の間に一次元平均壁面ポテンシャルを施すことにより、基板に担持された金属クラスターを簡便に表現した。

一次元平面壁面ポテンシャルは、図1のようにある

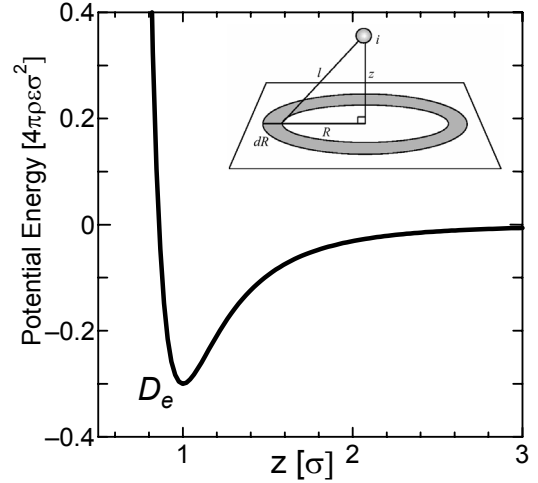


Fig. 1 Averaged 1D Lennard-Jones potential.

Table 1 Potential parameters for carbon-carbon and nickel-carbon interactions.

	$D_e$ (eV)	$S$	$\beta$ (1/Å)	$R_e$ (Å)	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$b$	$\delta$	$a_0$	$c_0$	$d_0$
C-C <sup>(15)</sup>	6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	-	0.80469	0.011304	19	2.5
Ni-C <sup>(16)</sup>	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	0.8	-	-	-

Table 2 Potential parameters for nickel-nickel interactions.

	$S$	$\beta$ (1/Å)	$D_{e1}$ (eV)	$D_{e2}$ (eV)	$C_D$	$R_{e1}$ (Å)	$R_{e2}$ (Å)	$C_R$	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)
Ni-Ni <sup>(16)</sup>	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

分子で構成される無限の壁面からのポテンシャルを考慮している。無限平面上に分子が数密度 $\rho$ で平均的に敷き詰められ、平面上の任意の点から力を受けると仮定すると、任意の2体ポテンシャル関数 $f(r)$ について壁面全体からのポテンシャル $F(z)$ は次のように壁からの距離 $z$ のみに依存する関数で表される一次元ポテンシャルとなる<sup>(18)</sup>。

$$F(z) = \rho \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} R f(\sqrt{R^2 + z^2}) d\theta dR \quad (13)$$

$f(r)$ が Lennard-Jones ポテンシャルの場合、 $F(z)$ は

$$F(z) = 4\pi\rho\epsilon\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-10} - \frac{1}{2} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-4} \right\} \quad (14)$$

となる。式(14)で表せる一次元平均壁面ポテンシャルは $z = \sigma$ とき最小値 $-(6/5)\pi\rho\epsilon\sigma^2$ をとる(図1)。よって、この値を改めて $D_e$ とすると、

$$F(z) = D_e \left\{ \frac{1}{5} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-10} - \frac{1}{2} \left( \frac{z}{\sigma} \right)^{-4} \right\} \quad (15)$$

ポテンシャル中のパラメータに関して、参考となる情報が乏しかったため、シリコン基板を想定し、シリコンの Van Der Waals 原子半径を参考に $\sigma = 3.23 \text{ \AA}$ とし<sup>(19)</sup>、 $D_e$ に関しては、金属クラスタの接触角の変化から $0.25 \text{ eV} \sim 0.98 \text{ eV}$ までの値を用いた。ここでの一次元平均壁面ポテンシャルは金属クラスタが基板上でどのような形をとるかを決めるが、炭素と金属クラスタの反応そのものには影響しない。

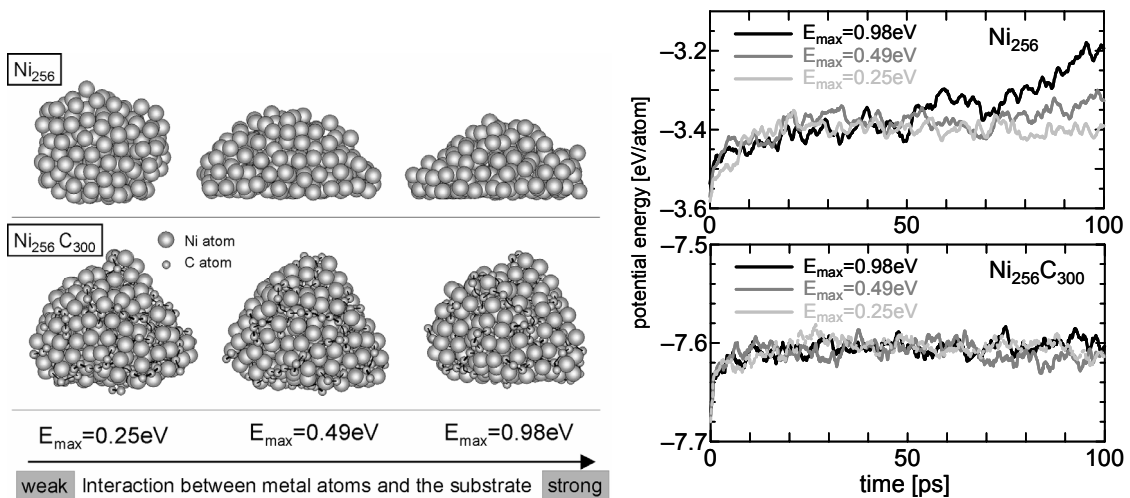
クラスタ、孤立炭素とも Berendsen 法<sup>(20)</sup>によりスケーリングすることで温度制御し、緩和時間は $0.17$

ps 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 $0.5 \text{ fs}$ とした。

### 3. 基板上的触媒金属クラスタの安定構造

始めに、面心立方格子 (fcc) 構造に配置した  $\text{Ni}_{108}$ ,  $\text{Ni}_{256}$ ,  $\text{Ni}_{500}$  を  $2000\text{K}$  で  $2\text{ns}$  アニールして触媒金属クラスタの初期構造を決定した。さらに得られたクラスタを、金属原子との間に一次元壁面ポテンシャルを施した壁面上でさらに  $100 \text{ ps}$  アニールして、基板上に担持されたクラスタの初期構造を作成した。 $D_e$  が  $0.25\text{eV}$ ,  $0.49\text{eV}$ ,  $0.98\text{eV}$  の3つの条件でアニールを行った。また金属混合クラスタ  $\text{Ni}_{256}\text{C}_{300}$  についても同様の3条件でアニールを行った。

$100 \text{ ps}$  アニールした後の  $\text{Ni}_{256}$  及び  $\text{Ni}_{256}\text{C}_{300}$  の様子を図 2(a)に示す。Ni クラスタの場合、 $D_e$  が大きくなるにつれてクラスタの形状が変化し、濡れ性の違いが顕著に現れる。一方、金属炭素混合クラスタの場合、計算条件の範囲内ではクラスタの形状に顕著な差は現れなかった。金属クラスタに炭素が混ざることにより新たに生じる金属-炭素間結合の影響により、金属原子1個あたりのポテンシャルエネルギーが大きく低下することが、クラスタを硬くしている(図 2(b))。また  $\text{Ni}_{256}$  クラスタのエネルギーの時間発展をみると、クラスタが濡れるにつれて、金属原子1個あたりの分子内ポテンシャルエネルギーが大きくなっている。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。



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

(b) potential energy per metal atom of the cluster

Fig. 2 Structure of metal clusters on a substrate.

#### 4. 基板上的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  $Ni_{108}$ ,  $Ni_{256}$ ,  $Ni_{500}$  の初期構造を一辺 20nm 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 500 個をランダムに配置し(図 3), 制御温度 2500K で時間発展計算を行った. 計算中, 孤立炭素が金属クラスターに取り込まれるたびに, 新たに同数の孤立炭素をセル内にランダムに発生させることで, セル内の炭素数を一定に保った. 図 4 に 3 つの壁面条件 ( $D_e = 0.98\text{eV}$ ,  $0.49\text{eV}$ ,  $0.25\text{eV}$ ) における  $Ni_{256}$  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, 基板と平行な方向に fcc(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, 濡れ性の大きい  $D_e = 0.98\text{eV}$  の場合, 壁と平行なグラファイト構造ができることが, 図 4 の断面図から確認できる.

この断面図を見ると, 金属原子が六員環ネットワ

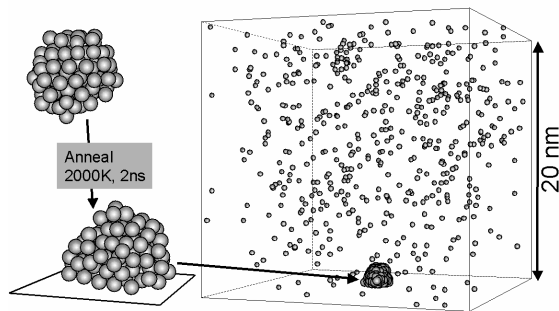


Fig. 3 Initial condition of nucleation process of carbon nanotubes.

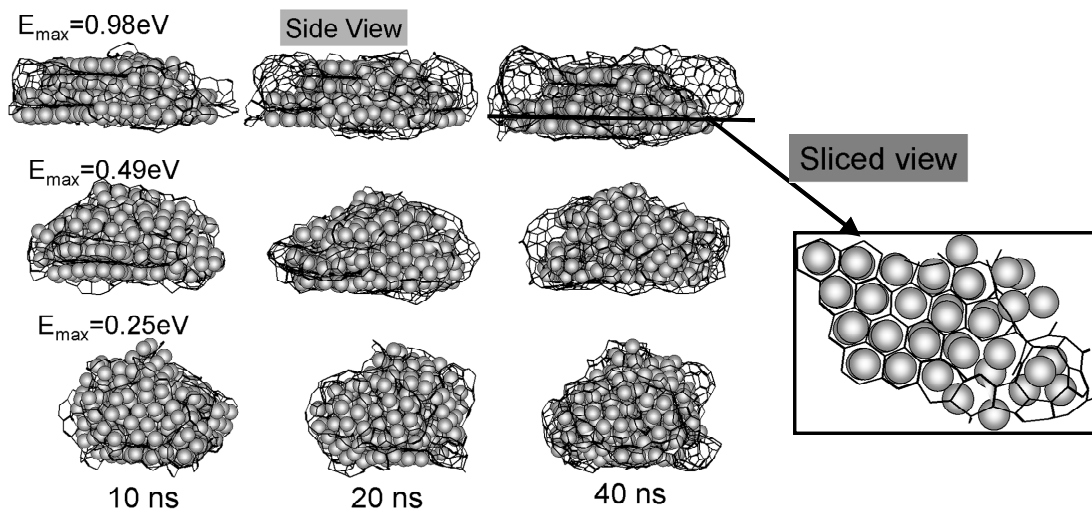


Fig. 4 Snapshots of precipitation process of carbon atoms from  $Ni_{256}$  clusters on the substrate.

ークの中に規則的に並んでいるのが確認できる. 別報<sup>(13)</sup>の検討と同様に, 結晶化した Ni 原子がグラファイト生成のテンプレートの役目をしていると考えられる. この傾向は浮遊した(気相中の)触媒金属からの SWNT 生成初期過程のシミュレーション<sup>(11,12)</sup>でも観察され, クラスタ内の結晶方位により, グラファイト構造析出の方向が決定されると考えられる. 基板と触媒金属原子との相互作用が強い系(濡れ性が大きい系)の場合, 基板と平行な方向に fcc(111)結晶が並びやすくなり, グラファイト構造も基板と平行にできやすく, 金属クラスター内の炭素が飽和すると, クラスタの端からグラファイト構造がはみ出してくる. しかし, 2 枚のグラファイト構造が平行に析出し, これらが上下につながる傾向にあるため細長い構造となり, キャップ構造は形成されにくい. 一方, 濡れ性の小さい  $D_e = 0.25\text{eV}$  の場合, 壁面と金属とのポテンシャルが弱いため, 気相同様なクラスター構造を維持している. これにより, 壁と平行な方向にグラファイト構造ができるとは限らず, 飽和し析出した炭素は任意の方向にキャップ構造を形成する. この過程は既報<sup>(11,12)</sup>と同様であると考えられる.

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, 金属原子一個あたりのポテンシャルエネルギーの時間履歴を示す. 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構造が形成されやすいためである. 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が



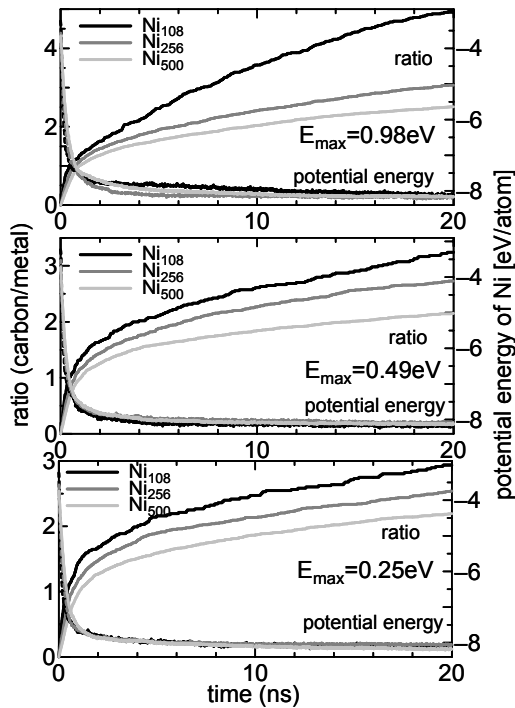


Fig. 5 Dissolution of carbon atoms into metal cluster.

形成されないため、ナノチューブ生成の最適条件としては、金属クラスターが濡れることなくその形を維持できることが求められると予想される。

### 5. 気相触媒金属からのSWNT生成初期過程との比較

著者はこれまで浮遊した（気相中の）触媒金属クラスターからのSWNT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、結果よりその生成機構について以下のように考察してきた<sup>(11,12)</sup>。初期段階では、浮遊した触媒金属クラスター表面から炭素が取り込まれ金属炭素固溶体となり、やがて炭素が過飽和状態になることで、グラファイト構造が析出される。この際、クラスター内で飽和した炭素は、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。さらに適度なサイズの微結晶を囲むように円筒状に析出したグラファイト構造が、先端を閉じて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持ち上げられSWNTへと進化すると思われる（図6(c)）。

一方、本研究より、触媒金属と基板との相互作用が強い場合、触媒金属が濡れることによって、基板と平行な方向にfcc(111)結晶が並び、それに沿う形で

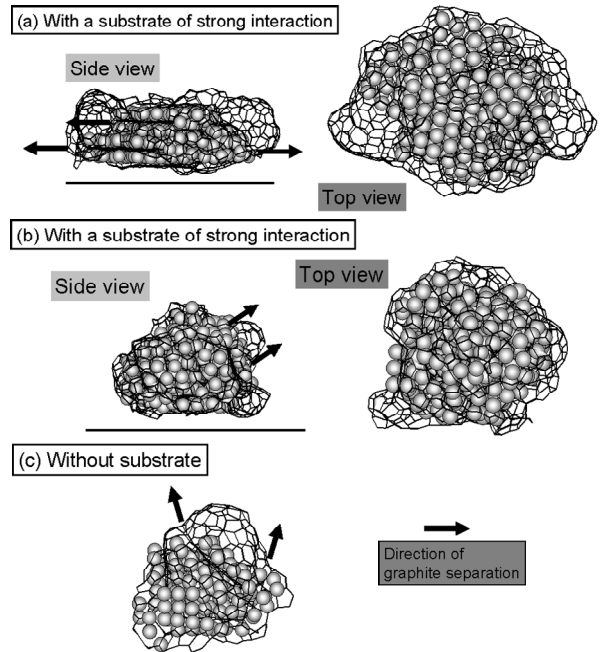


Fig. 6 Direction of graphite separation.

グラファイト構造が生成、析出される。濡れ性が小さくクラスターが気相と同様の形状を維持する場合は、基板のない系のクラスターと同様の傾向を示す。

いずれの場合も、孤立炭素は、クラスターのうち金属原子が表面に現れた部分から取り込まれるため、連続的なグラファイト析出のためには、金属表面が維持される必要がある。また、炭素源が気相から直接、金属表面に到達するのか、基板上を拡散しながら触媒金属に到達するのかは本研究の議論の範囲外であるが、これらのさらなる検討が、SWNTの生成過程における基板の影響に対する理解を与えてくれることは間違いない。

### まとめ

分子動力学法シミュレーションにより、基板上的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構造が形成されやすく、グラファイト構造の生成速度は速いがキャップ構造を形成しにくいことが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金（#13GS0019, #16360098, 及び#15-11043（特別研究員奨励費））によって行った。

## 文 献

- (1) Iijima, S., Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
  - (2) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
  - (3) Nikolaev, P., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91-97.
  - (4) Kitiyanan, B. ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000), 497-503.
  - (5) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002), 229-234.
  - (6) 丸山茂夫, ほか 3 名, *機論*, **69**-680, B(2003), 918-924.
  - (7) Murakami, Y., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **377** (2003), 49-54.
  - (8) 丸山茂夫・村上陽一, *伝熱*, 43-183, (2004), 2-5.
  - (9) Murakami, Y., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **385** (2004), 298-303..
  - (10) Hu, M., ほか 4 名, *J. Catalysis*, **225**, (2004), 230-239.
  - (11) Shibuta, Y., Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **382** (2003), 381-386.
  - (12) 澁田靖・丸山茂夫, 「触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学」, *機論 B 編*, 投稿中
  - (13) 澁田靖・丸山茂夫, 「単層カーボンナノチューブ生成過程において触媒金属種の違いが与える影響」, 投稿中.
  - (14) Shibuta, Y., Maruyama, S., *Therm. Sci. Eng.*, **12**-4 (2004), 79-80.
  - (15) Brenner, D.W., *Phys. Rev. B.*, **42** (1990), 9458-9471.
  - (16) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D.*, **9** (1999), 385-388.
  - (17) 山口康隆, ほか 2 名, *機論*, **65**-630, B(1999), 431-436.
  - (18) Maruyama, S., *Adv. Numer. Heat Transf.*, **2** (2002), 189-226.
  - (19) 丸山茂夫・井上知洋, 第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. 1, (2001-5) 345-346.
  - (20) Berendsen, H. J. C., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684-3690.
-