

単層炭素ナノチューブ生成過程の分子動力学

Molecular Dynamics Simulation of Generation Process of SWNTs.

伝正 丸山 茂夫 (東大工) * 湊田 靖 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and Yasushi SHIBUTA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We have performed molecular dynamics simulations of the clustering process of carbon atoms in order to investigate the formation mechanism of SWNTs. Starting from randomly distributed carbon and Ni atoms, precursor clusters were obtained around 6000 ps. In the next process the cell size was artificially shrunk for realization of proceeding collisions of precursor clusters within computational time limit. The nano-particle resulted from collisions of precursor clusters was annealed for considerably long period in order to examine the possibility of precipitation of a nanotube structure. A “bulge” structure appeared with annealing at 1500K, while a “cone” structure appeared with annealing at 2500K. On the other hand, the shrinking process at lower temperature at 2000K easily lead to the structure of imperfect tube.

Keywords: Molecular Dynamics Method, Single Walled Carbon Nanotubes, Ni atoms.

1. はじめに

単層炭素ナノチューブ(SWNT)は、その直径や巻き方により金属や半導体になるという特異な性質、極めて優れた機械的性質、水素吸蔵能などから、現在最も注目を集めている素材であり⁽¹⁾、工学的応用に向けて生成過程の制御による構造の選択的生成が重要課題である。アーク放電法やレーザーオープン法により、鉄やコバルト、ニッケル等の金属触媒を含有する炭素棒を蒸発させることにより SWNT が生成されることが実験的には確認されているが、その過程で触媒金属がどのように作用しているかは現在も議論の対象であり、諸説あるがどれも実証的な根拠に欠けている。本研究では孤立炭素状態からスタートする分子動力学法(MD)によりクラスタリング過程、その後の冷却過程をシミュレートすることにより SWNT 生成機構について検討した。

2. 計算方法

炭素原子間相互作用に関しては Brenner⁽²⁾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を採用した。これは Tersoff の結合価の表記に基づくもので、小型の炭化水素、グラファイト、ダイヤモンド構造など多彩な構造を表現できるように改良されている。炭素-金属間ポテンシャルに関しては、Yamaguchi ら⁽³⁾が小型のクラスター MC_n (M: La, Ni; $n = 1 - 3$) についての密度汎関数法(B3LYP)に基づき構築したものを採用した。運動方程式の数値積分に

は改良 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、擬似的に平衡状態を実現するため、並進、回転、振動に対して 0.1 ps 毎に制御温度 T_c と各温度の差を 60% に縮小するよう独立に速度スケールングを施した。

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 クラスタリングプロセス

全方向に周期境界条件を施した一辺 585Å 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 $T_c = 3000K$ でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。Ni は SWNT 生成に不可欠な金属触媒の役割を果たすことが実験的に確認されている金属である。

Fig.1 は 4000ps 後に生成されたクラスタの様子である。25 個の Ni 原子のうち、全く炭素原子と反応しなかったものや、環状構造やその他の平面構造の炭素と結合したもの、さらにはケージ構造の炭素に外接したものや、三次元ランダム構造をとるものなど多種のクラスタが形成された。また Ni 原子の位置を詳細に観察すると炭素ケージをさかんに出入りする事が観察され、Ni はクラスタの構造安定化を妨げ、前駆体クラスタ同士の衝突後の反応を促進する働きがあると考えられる。またこれらのクラスタを炭素原子の数毎

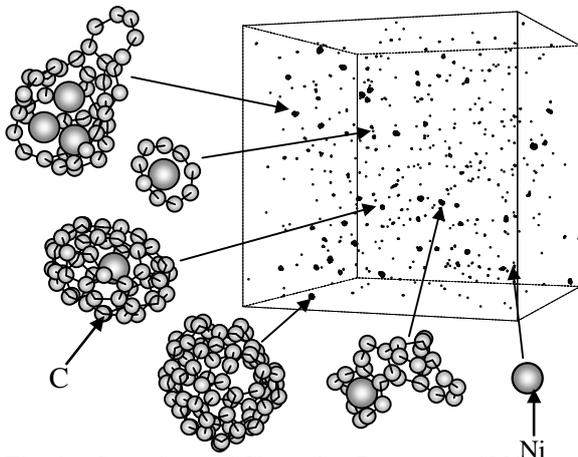


Fig. 1 Snapshots of Clustering Process at 4000 ps

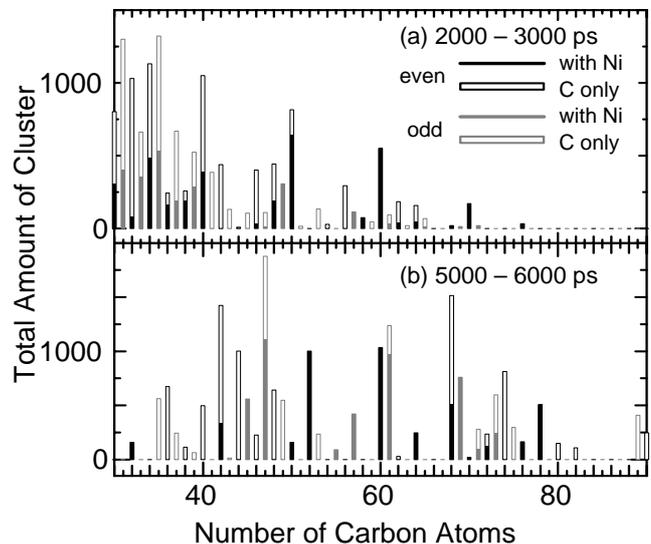


Fig. 2 Histogram of Clusters

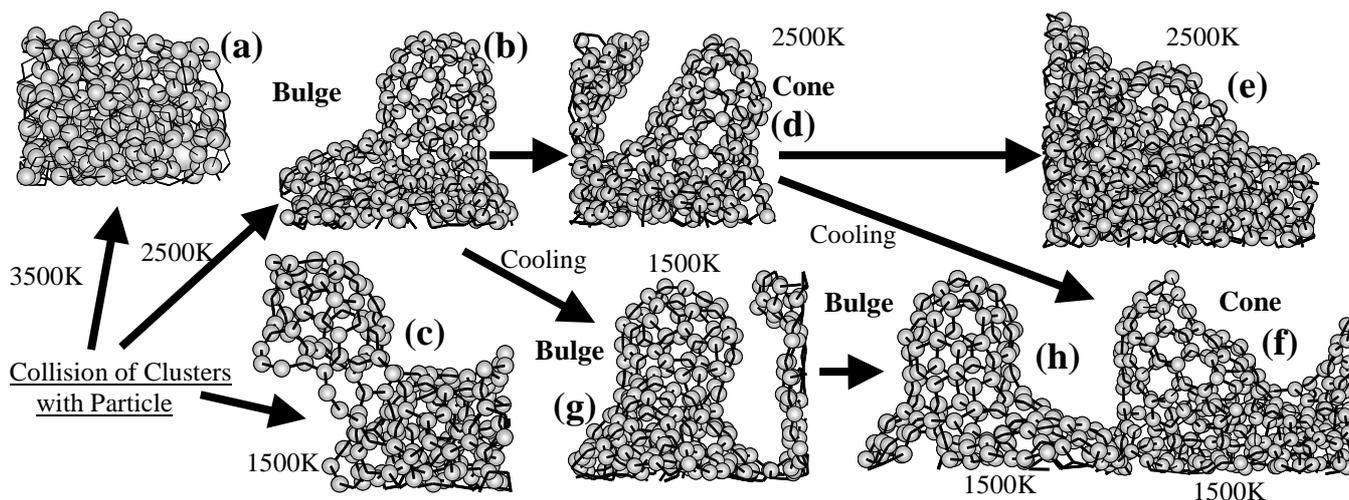


Fig. 3 Growth Process of Bulge and Cone

に分類したヒストグラムを Fig. 2 に示す。

実験から得られる質量スペクトル⁽⁴⁾と比較すると、大きめのクラスターには金属原子が付着する確率が高いことや偶数クラスターが少し優勢と見えるが、その特徴的な傾向(偶数のスペクトルのみ現れ、そのなかでも C_{60} や C_{70} といったマジックナンバーに非常に大きなピークが現れる)を完全に再現するまでには至らなかった。その原因としては、このシミュレーション過程では時間圧縮のため炭素原子密度を高くし、その補償として急冷と並進、回転、振動温度の強い平衡条件を課しているが、衝突から次の衝突までの間に、十分なアニーリングの時間が与えられないという問題が考えられ、この問題に関しては別途検討している⁽⁵⁾。

3.2 アニーリングプロセス

SWNTの生成機構を考察するためには、前項で得られた前駆体クラスター同士のクラスタリングによりさらに大きなサイズのクラスターまで成長させる必要がある。ただし、これ以降は衝突確率が急激に下がるので実験とは逆になるが、さらに 3000K を保ったまま、時間圧縮のためセルのサイズを 0.2%/ps の割合で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。約 6900 ps で得られたほとんどの分子が結合した微粒子を、長時間 3500K, 2500K, 1500K でアニーリングした。その際クラスターが衝突して出来たバルジ(隆起状態)の温度による挙動の違いに着目した。3500K では炭素原子が sp^4 を含む 3次元構造になってしまいバルジが消滅した(Fig. 3. (a))。1500K では衝突したクラスターの形状はほとんど保たれたままでバルジ状態にまで発展することはできない(c)。2500K のみ 7400ps でバルジに発展できた(b)。そこでこの状態のバルジをさらに 2500K, 2000K, 1500K でアニーリングした。

8000ps で 2500K ではバルジの根元付近で結合の組み替えがおこり円錐型(コーン)に変化した(d)、1500K ではバルジの形状を保ったまま若干縦に成長する(g)。さらに長時間アニーリングすると、1500K, 2000K の場合はバルジを核として、縦方向に成長するのに対して(h)、2500K の場合はコーンの裾が広がり、最終的にバルジがパーティクルに吸収されてしまった(e)。またコーンを 1500K でアニーリングした場合は円錐型を保ったままであった(f)。これらの成長過程を Fig. 3 にまとめた。

3.3 クラスタリング過程の温度依存性

上述の結果より、2500K 以上の温度とすると、微粒子は単純に丸まってしまうことが明らかとなったため、試しにセルのサイズを縮小する過程に関して、2000K を保った場合でも計算した。3000K の場合に比べ前駆体クラスターの形状を比

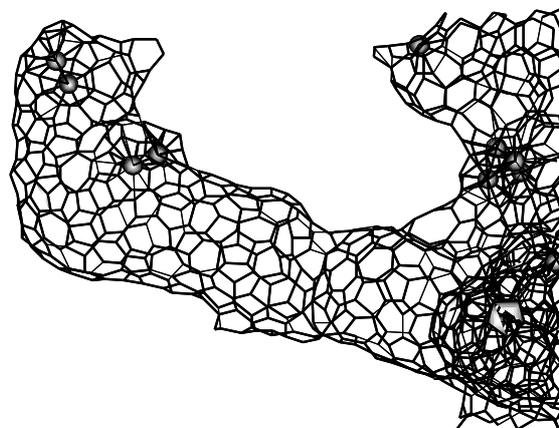


Fig. 4 Snapshots of the structure of imperfect tube.

較的保ったまま微粒子を形成するため楕円形のクラスター同士が重なることによりチューブ状の隆起物に発展した(Fig. 4)。これらより前駆体クラスター同士が衝突してより大きな微粒子に成長する際の温度等の条件が SWNT 生成に大きく影響を与えるものと予想できる。

4. 結論

孤立炭素からのクラスタリングにより SWNT 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。孤立炭素が前駆体クラスターに成長し、クラスター同士の衝突により微粒子に進化した。その際、Ni が存在することでクラスターの構造安定化を妨げる働きがあり、反応が促進されるが、この時の条件が SWNT 生成の重要な鍵となると考えられる。約 2500K でアニーリングした場合バルジ構造が出現することを示し、バルジの温度依存性を詳細に検討した。バルジが長時間 2500K にとどまるとコーンに変化するが適切に冷却されるとバルジ構造を維持したまま縦方向に成長する傾向があることを示した。また前駆体クラスター同士の衝突過程で低温に保持することによりチューブ状の隆起物の形成を実現した。現段階ではこの結果のみで SWNT 生成モデルを断言するのは難しいが実験的手法と併せて考える有力な材料には十分成り得る。

5. 参考文献

- [1] M. S. Dresselhaus et al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), Academic Press, 144. [2] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458. [3] Yamaguchi & Maruyama, *Eur. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999). [4] Maruyama, Kohno and Inoue, *Fullerenes 2000*, **10**, 309 (2000). [5] 濫田, 丸山, 日本機械学会第 13 回計算力学講演会論文集, 379-380 (2000).