

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*

澁田 靖^{*1}, 丸山 茂夫^{*1}

Molecular Dynamics of Nucleation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes in Catalytic CVD Method

Yasushi SHIBUTA^{*2} and Shigeo MARUYAMA^{*3}

^{*2} Department of Materials Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^{*3} 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) in the catalytic chemical vapor deposition method is studied using molecular dynamics simulations. A nanotube cap structure is generated when pieces of the hexagonal network structure extending from inside the cluster merged above the metal surface. Furthermore, interaction between catalytic metals and carbon atoms on formation process of SWNTs are studied using the home-made multi-body potentials base on density functional theory calculations of small metal-carbon binary clusters. The Co cluster has a partially 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 than Fe atoms. The difference of graphitization ability may reflect the ability as a catalyst on the formation process of an SWNT.

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

1. はじめに

1993 年, 飯島ら⁽¹⁾によって, 1 層の筒状の炭素原子からなる単層カーボンナノチューブ(SWNT)が発見され, その後, Smalley らによる Ni/Co 添加黒鉛を用いたレーザーオープン法による SWNT 大量合成⁽²⁾や, Ni/Y 添加黒鉛のアーキ放電法⁽³⁾による選択的 SWNT 多量合成が報告されて以来, SWNT はナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている. また最近ではこれらの方法に加え, アルコール等を原料とした触媒 CVD 法⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾によって, より安価で大量な SWNT 合成が可能となりつつある.

SWNT の生成機構の解明は, 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. これまで主に実験結果に基づき, 様々な生成機構^(7,8)が提案されているが, 理論的なアプローチは,

現象の一部のみに着目したものが多く, 実際の実験系との対応関係の考察が不十分なものが多い. 本研究では, 長時間, 大規模な計算が可能な, 古典分子動力学法によって, 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することを目的とした. まず, 最近の代表的な SWNT の生成手法である触媒 CVD 法の生成初期過程をシミュレートし, その生成プロセスについて考察した. さらに, 触媒金属の種類によって SWNT の生成量が大きく変化する理由を考察するため, 新たに, 鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(Ni)と炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現できるポテンシャル関数を構築し, 触媒金属クラスターと炭素の凝縮過程の分子動力学法シミュレーションを行った.

記号

ϵ	: ポテンシャルパラメータ
σ	: 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

*原稿受付

^{*1} 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

- D_e : 結合エネルギー
 R_e : 平衡原子間距離
 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
 β : ポテンシャルパラメータ
 δ : ポテンシャルパラメータ

2. 遷移金属ポテンシャルの構築

古典分子動力学では、計算される現象は原子間相互作用を表すポテンシャルに依存する。本研究では炭素間共有結合に関しては Brenner ポテンシャル⁽⁹⁾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⁽¹⁰⁾⁻⁽¹¹⁾を用いて、触媒 CVD 法による SWNT 生成プロセスをシミュレートした。さらに、触媒の種類の違いによって SWNT の生成量が大きく変化する理由を説明するため、上述の多体ポテンシャル⁽¹⁰⁾⁻⁽¹¹⁾同様、密度汎関数法(DFT)による小型クラスターの量子化学分子軌道計算に基づき、新たにポテンシャル関数を構築し、炭素と遷移金属クラスターの相互作用を検討した。

DFT 計算には Gaussian98⁽¹²⁾を用い、交換相関汎関数として 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(B3LYP)を採用し、基底関数として有効内殻ポテンシャル系の LANL2DZ 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; $n=2-4$) クラスターについて、結合間距離をそれぞれ 1.8 – 3.5 Å の範囲で 0.05 Å 間隔に対称性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 間隔に対称性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、正確には基底状態の電子配置に励起状態の混ざった配置間相互作用を考慮する必要があるが、交換相関項を電子密度の汎関数で記述する DFT 法では配置間相互作用を記述できないため、基底状態で取りう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(式(1))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。元素毎に β を共通とし、結合エネルギー D_e 及び平衡結合間距離 R_e をパラメータとし、元素毎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。

$$E = V_R(r) - V_A(r) \quad (1)$$

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

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

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。

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N-1)\} \quad (4)$$

$$R_e = R_{e1} + R_{e2} \exp\{-C_R(N-1)\} \quad (5)$$

表 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 ポテンシャルは似た傾向を示すが、Fe ポテンシャルは前者に比べ、距離の変化に対して

Table 1 Formulation of potential function between transition metals atoms.

	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	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
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 ⁽¹⁰⁾	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

Table 2 Formulation of potential function between a transition metal atom and carbon atoms.

	$D_e(\text{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	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 ⁽¹⁰⁾	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8

なだらかな(β が小さい)点が大きく異なる。

金属炭素間ポテンシャルに関して、式(1)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。

$$B^* = \{1 + b(N-1)\}^\delta \quad (6)$$

元素毎に、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。表 2 にパラメータを示す。結合エネルギー D_e の大きさは $\text{Co-C} > \text{Fe-C} > \text{Ni-C}$ 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。

上記のように構築したポテンシャルでは、配位数 N によって、結合エネルギー D_e 、平衡原子間距離 R_e が変化するが、実際の計算系において配位数 N は、以下に示す Brenner ポテンシャル内で用いられるカットオフ関数 $f(r)$ を用いて定義した。ここで N_i^C は金属原子の炭素配位数、 N_i^M を金属原子の金属配位数であり、金属原子 i 、 j 間の結合では、 N_i^M と N_j^M の平均値 N_{ij}^M を用いる。

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \pi\right) / 2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (7)$$

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

$$N_i^M = 1 + \sum_{\text{carbon } k(\neq j)} f(r_{ik}), \quad N_{ij}^M = \frac{N_i^M + N_j^M}{2} \quad (9)$$

実際の分子動力学法計算ではポテンシャル関数(式(1))にカットオフ関数(式(7))を掛けたものを用いた。

Ni 系に関しては、本研究で構築したポテンシャルパラメータ (以下、パラメータ 1 とする) の他、著者らが金属内包フラーレン生成過程のシミュレーションを検討する際に構築したポテンシャルパラメータ^(10,11) (以下、パラメータ 2 とする) を用意した (表 1,2)。パラメータ 2 では、DFT 計算に加え Tight-Binding 法によるエネルギー計算結果⁽¹³⁾ を参照しており、パラメータ 1 に比べ、 D_e が大きいなどの違いがある。パラメータ 1 を使用した場合、約 1500K 以上ではクラスター構造を保つことが出来なかったのに対し、パラメータ 2 では、2000K 以上の高い温

度までクラスター構造を維持できることを確認している⁽¹⁷⁾。

そこで本研究では、まず、パラメータ 2 を用い、実験系に比ベシミュレーション温度を高くし、高密度にすることで速い反応速度を実現し、強く平衡状態に向かう温度制御法^(14,15)で同程度の時間圧縮を補償し、長時間スケールの成長過程を観察した。その後、パラメータ 1 を用い、実験系と同程度のシミュレーション温度で計算し、六員環の成長速度を前者と比較することで、その温度依存性に関して考察した。

3. 分子動力学法計算手法

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⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾に比べ高い条件を設定しており、既報^(14,15)同様、時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう温度制御法でこれを補償した。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⁽¹⁶⁾によりそれぞれを独立にスケールリングすることによって温度制御した。緩和時間は 0.17 ps とした。また運動方程式の数値積分に速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 0.5 fs とした。

4. SWNT 生成初期過程の分子シミュレーション

触媒 CVD 法⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾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液体を気体状に導入するプロセスによって、数 nm 程度の触媒金属があらかじめ準備されており、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、Ni 原子 n 個を面心立方格子(fcc)構造に配置し($n = 32, 108, 256, 500, 864$)、2 ns の間、2000 K 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。次に、一辺 20 nm 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(図 1)、制御温度 2500 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。

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かの過程を考察するため、以下に述べる仮定⁽¹⁶⁾の下に計算した。図 1 のようにランダムに配置された孤立炭素原子間に Lennard-Jone ポテンシャル($\epsilon = 2.4 \text{ meV}$, $\sigma = 3.37 \text{ \AA}$)⁽¹⁷⁾を用い、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

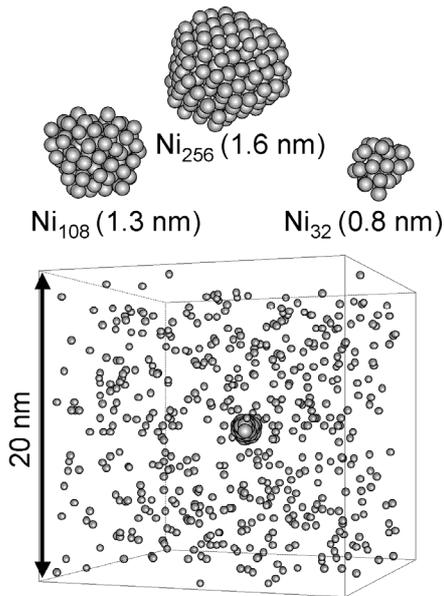


Fig. 1 An initial condition for CCVD simulation.

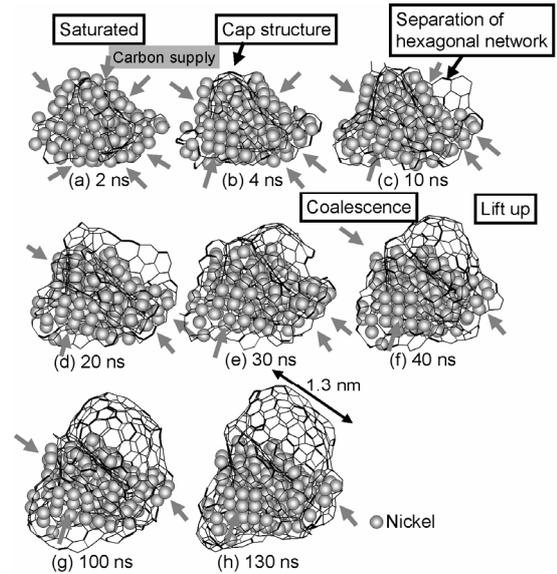


Fig. 2 Growth process of the cap structure for Ni_{108} ⁽¹⁷⁾.

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。なお、Ni 原子間及び、Ni 炭素間ポテンシャルは前述のパラメータ 2 を使用した。

図 2 に Ni_{108} を配置した系の時間発展を示す⁽¹⁶⁾。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、クラスター内に六員環構造を形成しながら金属炭素固溶体を形成した。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(図 2(a))、続いて炭素が表面に析出してきた。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(図 2(b))、結晶化した部分の縁から析出したりした(図 2(c))。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が、触媒クラスター表面が残っている間は、炭素が吸収され続けた。やがて析出した炭素同士が結合し(図 2(d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(図 2(e))。ここで、直径はおおよそ 1.3 nm 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持ち上げられ(図 2(f))、SWNT の成長がスタートしたと考えられる。

図 3 に金属炭素クラスターを構成するすべての炭素原子、及びダングリングボンドをもつ炭素原子と金属原子の個数比の時系列変化(図 3(a))と、五員環、六員環、七員環の個数の時系列変化(図 3(b))を示す。図 3(a)に示すように、金属原子数の約 2 倍の炭素が

取り込まれるあたりまで急激に炭素数が増加し、それ以降は炭素原子数の増加の割合が減少する。金属原子の約 2 倍の炭素が取り込まれる辺りで、炭素が飽和状態になり、それ以降の増加率が、炭素金属混合物クラスターから炭素原子が析出する割合に相当する。

クラスター中の炭素原子の数は、飽和後、殆ど変化しないので、図 3(b)の六員環の増加率から、おおよそそのグラファイトの析出、成長率が見積もれる。炭素が飽和し、炭素が析出し始めた 5 ns 以降の六員環の個数を直線でフィットすると、

$$N_{\text{ring}} = 0.69885t + 32.77774 \quad (10)$$

となり、シミュレーション時間 1 ns あたり約 0.7 個の六員環が新たに生成される。これらがすべて直径 1.3 nm のキャップ構造を形成、持ち上げると考えると、例えば直径約 1.3 nm のカイラリティ(10,10)のナノチューブでは、一周あたり六員環 20 個から構成されている⁽¹⁷⁾ことから、 $20(\text{個}) \div 0.7(\text{個/ns}) \approx 28(\text{ns})$ で、基本セル分の六員環が形成される。アームチェア型の場合、基本セルの長さは約 0.25 nm となる⁽¹⁸⁾ため、本シミュレーションでの、ナノチューブの成長速度は $0.25(\text{nm})/28(\text{ns}) \approx 9(\text{nm/s})$ と見積もれる。カイラリティが異なる場合でも一周あたりの六員環の平均数は、直径にのみ依存するので、オーダーは変わらないと考えられる。ただしここでの時間はシミュレーション内での時間であり、実際の実験条件に比べ、

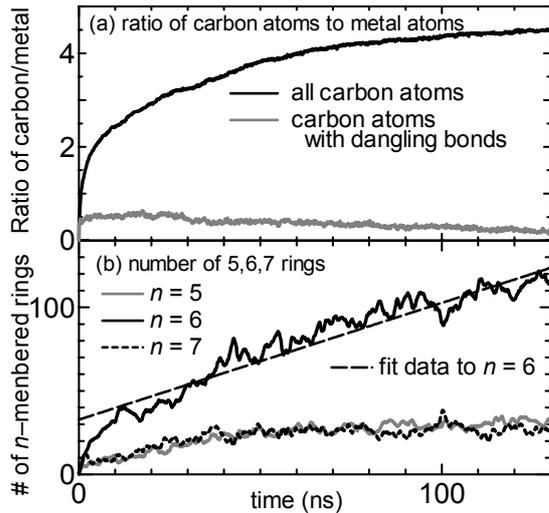


Fig. 3 Progress of (a) ratio of number of carbon atoms to metal atoms and (b) number of pentagonal, hexagonal and heptagonal rings.

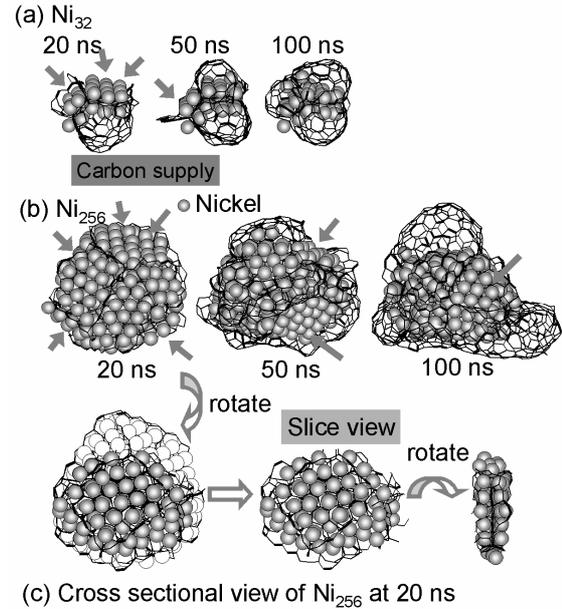


Fig. 4 Aggregation of carbon atoms on a Ni_{32} and Ni_{256} cluster⁽¹⁷⁾.

大幅に時間圧縮しているため、これらの影響を考慮しなくてはならない。

アルコールを用いた CCVD 法による SWNT 生成過程における、炭素源となるアルコールの典型的な圧力、温度条件は 10 Torr, 800 °C^(5,6)である。状態方程式 $\rho = p/k_B T$ より

$$\rho = 1333[\text{Pa}] / 1.3806 \times 10^{-23} [\text{JK}^{-1}] \times 1073 [\text{K}] = 0.719864 [1 / (20\text{nm})^3] \quad (11)$$

となり、シミュレーションで用いたセルあたり、約 0.7 個の炭素源分子が存在することになる。よって初期配置では $500 / 0.7 \approx 715$ 倍、炭素の飽和後、クラスターからグラファイトが析出してキャップを形成する段階では、孤立炭素は約 150 個であり、この場合、 $150 / 0.7 \approx 214$ 倍の密度となり、 $10^2 \sim 10^3$ 程度の密度圧縮が存在する。一方で、シミュレーション温度を高くすることで高密度分に対応する速い反応速度を実現し、強く平衡状態に向かう温度制御法^(14,15)で同程度の時間圧縮を補償している。なおシミュレーション温度近傍における Brenner ポテンシャルの炭素原子間結合の生成、消滅頻度の温度依存性については既報⁽¹⁹⁾で詳細に検討している。

本シミュレーションから定量的な議論に発展することは難しい。さらに、ナノチューブの成長速度に関しては確立した理論は未だないのが現状であるが、レーザー蒸発のブルーム発光や散乱の高速ビデオ撮影などによる SWNT 生成過程の直接(in situ)観察⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾からは、毎秒 μm オーダーと見積もられている。本研究結果から 10^3 程度の密度圧縮、時間圧縮を考慮

すると、ナノチューブの成長速度が毎秒 μm オーダーと見積もられることから、グラファイトの成長速度が SWNT 生成の律速であるかもしれない。

図 4 に Ni_{32} , Ni_{256} でのクラスター構造の時間発展を示す。 Ni_{32} では、クラスター内に六員環構造を形成しはじめると、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 Ni_{256} 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ファイトが連続的に析出し、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。

5. 触媒金属の違いが SWNT 生成に与える影響

次に、パラメータ 1 (本研究で構築したポテンシャル) を用いて、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を行った。はじめに、Fe, Co, Ni の原子 108 個を fcc 構造に配置し、2 ns の間、1500 K 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 20 nm の立方体のセルに 500 個の孤

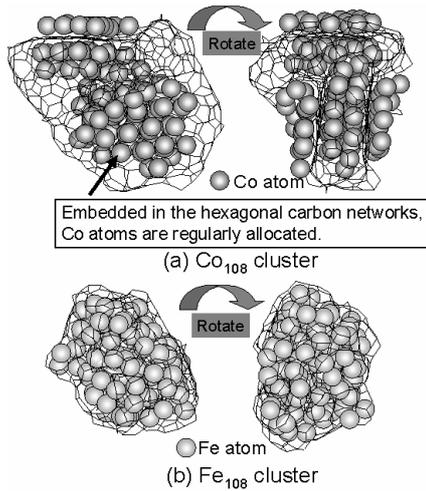


Fig. 5 Co_{108} and Fe_{108} clusters after 100 ns calculation at 1500K.

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 1500 K 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)ポテンシャルを用い、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。

図 5 に示すように、Co クラスターでは、結晶化した Co 原子の間に六員環ネットワークが形成され、微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、Fe 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ではなく、部分的に六員環構造を形成するが、Co 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。また Fe 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。これら金属の種類による違いは、別報⁽²³⁾で詳細に検討した。

図 6 に Fe, Co, Ni 各クラスター内部で生成された六員環及び五員環の個数の時間履歴を示す。クラスター毎に六員環が生成される速度が大きく異なる。Co クラスターは始めから他のクラスターに比べて、多くの六員環を生成する。Ni クラスターと Fe クラスターは 30 ns あたりまではほぼ同じペースで六員環を生成するが、40 ns あたりで Fe 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、Ni クラス

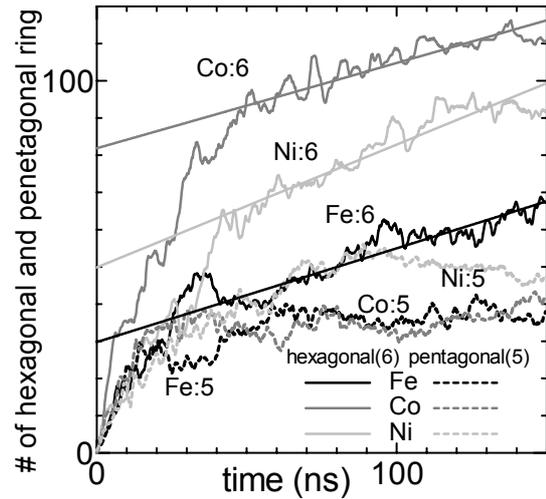


Fig. 6 Number of hexagonal and pentagonal rings in clusters.

ター内の個数とに差が生じる。これより、Fe クラスターは他に比べてグラファイト化作用が小さいといえる。各金属について、40ns 以降の六員環の個数を直線でフィットすると、

$$\begin{aligned} N_{\text{Fe, ring}} &= 0.25208t + 29.787 \\ N_{\text{Co, ring}} &= 0.22921t + 81.868 \\ N_{\text{Ni, ring}} &= 0.32300t + 49.849 \end{aligned} \quad (12)$$

となり、シミュレーション時間 1ns あたり約 0.2~0.3 個の六員環が新たに生成される。すなわち、六員環生成速度は、パラメータ 2 を用い、2500K でシミュレーションを行った場合の約 1/3 となった。単純に考えると、温度を仮想的に上げることで、約 3 倍の時間圧縮が実現されたと考えられる。しかし、Brennerポテンシャルの炭素原子間結合の生成、消滅頻度に関しては、1500K と 2500K で約 100 倍の違いがあることが確認されており⁽¹⁹⁾、炭素と金属との相互作用が生成速度の鍵を握っていることが予想されるが、炭素金属間結合の温度依存性のさらなる検討が課題として残されている。

まとめ

以上のシミュレーションから、触媒 CVD 過程での SWNT 生成モデルについて考察する。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、炭素と金属が熔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⁽²⁴⁾が共融合金性を示すこととも対応すると考えられる。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持ち上げられ、SWNT 構造へと進化すると考えられる。

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、Fe に比べ Co, Ni クラスターのグラファイト化作用が強いこと分かり、触媒金属毎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一つであると考えられる。

また、上記シミュレーション結果より、六員環生成速度のおおよその見積もりとその温度依存性を検討した。本シミュレーション結果のみから定量的な議論に発展させることは難しいが、実際の SWNT 生成実験の諸場面において、本シミュレーション結果が、何らかのヒントやアイディアを提供してくれると考えている。

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) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (3) Journet, C., ほか 8 名, *Nature*, **388** (1997), 756-758.
- (4) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
- (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) Yudasaka, M., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6224-6229.
- (8) Kataura, H., ほか 6 名, *Carbon*, **38** (2000), 1691-1697.
- (9) Brenner, D.W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- (10) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D*, **9** (1999), 385-388.
- (11) 山口康隆, ほか 2 名, 機論, **65-630**, B(1999), 431-436.
- (12) Frisch, M.J. ほか 57 名, Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1998.
- (13) Curotto, E., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998), 729-742.
- (14) 山口康隆・丸山茂夫, 機論, **63-611**, B(1997), 2398-2404.
- (15) 澁田靖・丸山茂夫, 機論, **68-675**, B(2002), 3087-3092.
- (16) Berendsen, H. J. C., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684-3690.
- (17) Shibuta, Y., Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **382** (2003), 381-386.
- (18) R. Saito, ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1998), 35, Imperial College Press.
- (19) 丸山茂夫・山口康隆, 機論, **63-611**, B(1997), 2405-2412.
- (20) Kokai, F., ほか 3 名, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 6777-6784.
- (21) Sen, R., ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **332** (2000), 467-473.
- (22) Yudasaka, M., ほか 2 名, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998), 10201-10207.
- (23) 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」, 機論(B編), 投稿中.
- (24) Massalski, T.B., ほか 3 名, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, (1984), 579, Metal Park, Ohio:ASM.