

論文内容の要旨

論文題目 単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学

氏名 澁田 靖

1. はじめに

1993年、飯島らによって、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大量合成や、Ni/Y添加黒鉛のアーカ放電法による選択的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、炭化水素やアルコール等を原料とした触媒CVD法によって、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、様々な生成機構が提案されている。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、代表的なSWNTの生成手法である、レーザーオープン法、触媒CVD法の2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考察するため、新たに、Fe、Co、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。

2. 遷移金属ポテンシャルの構築と分子動力学計算の概要

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 ポテンシャルを、炭素金属間、金属原子間に関しては、山口らが開発した多体ポテンシャルを用いて、レーザーオープン法、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、密度汎関数法(DFT)による小型クラスターのエネルギー計算結果に基づき、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 を使い、交換相関汎関数として B3LYP を、基底関数として 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; $n=2-4$) クラスターに関して、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ついても同様の方法で、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、結合エネルギーを求めた。得られた結合エネルギーを一般化 Morse 型ポテンシャルにフィッティングして図 1 の関数を得た。ここで金属間ポテンシャルに関しては、結合エネルギー及び平衡原子間距離が配位数によって変化する関数、金属炭素間に関しては、引力項に配位数の増加に対して指数関数的に減衰する係数を乗じることによって、多体効果を表現している。

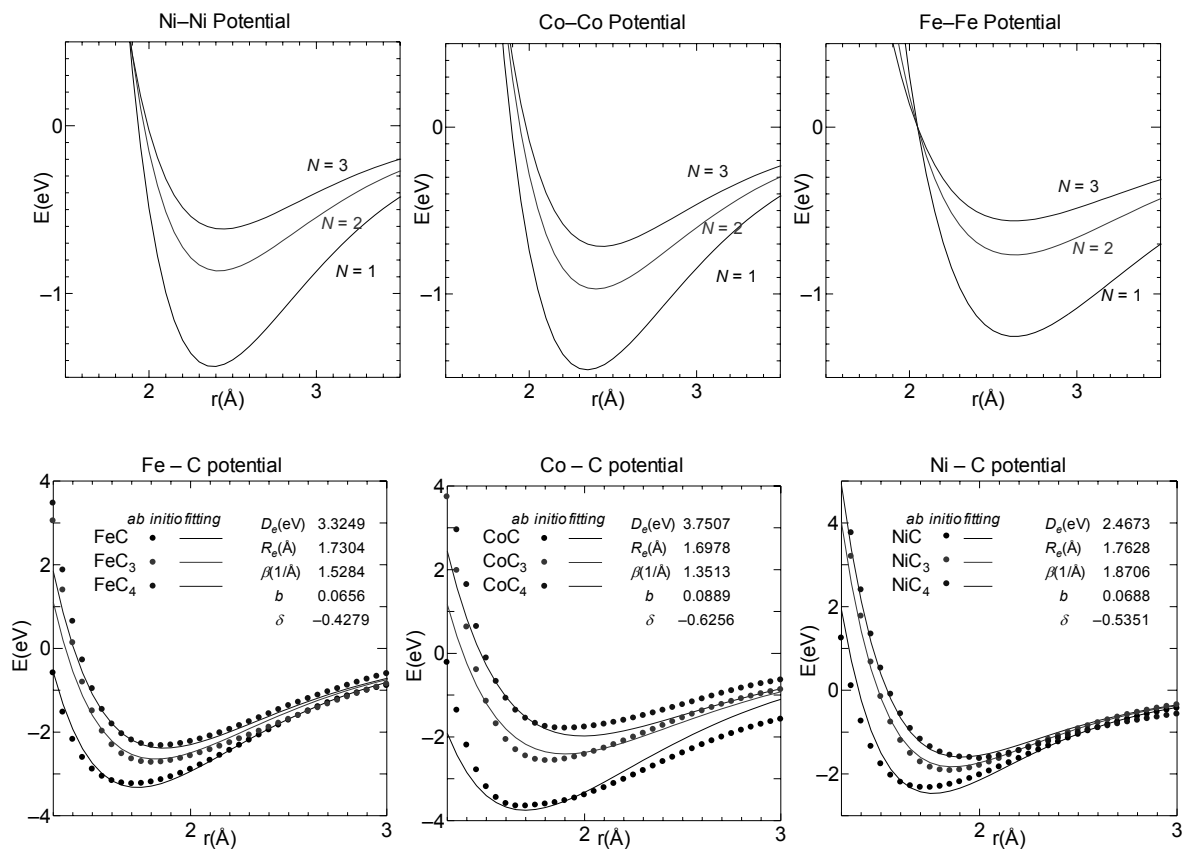


Fig. 1 Potential functions for a metal-carbon cluster.

3. 単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学法シミュレーション

3. 1 レーザーオープン法・アーク放電法による SWNT 生成の分子シミュレーション

一辺 585 Å の周期境界立方体セルに 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 3000 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。6 ns 後、数個の Ni 原子を持つ炭素数 100 前後からなる 3 次元ランダムケージ構造をもつクラスターが多く観測された。また、系内の NiC₆₀ を取り出し、制御温度 2500 K で長時間アニールすると、Ni 原子は約 1~10 ns の間隔でほぼ等確率に炭素ケージの内側と外側を出入りし、その度にダングリングボンドをもつ炭素が生じる。このような Ni 原子の存在は、クラスターの安定化を妨げるとともに、クラスターの反応性を維持する働きがあると考えられる。次に、6 ns の状態から、時間圧縮のため、0.5 fs あたり 6×10^5 Å の割合でセルサイズを縮小しながら、制御温度 2000 K でシミュレートした。図 2 に代表的なクラスターの生成過程を示す。前駆体クラスター同士が緩やかに衝突を繰り返しながら成長した。アニーリングは全く追いついていないが、得られたクラスター構造はアスペクト比の大きい、チューブ状構造であった。Ni 原子は SWNT の胴体のように、6 員環のみで構成された部分を好まず、両端などの不安定な部分に集まり、Ni クラスターを構成し始めた。

3. 2 触媒 CVD による SWNT 生成の分子シミュレーション

まず始めに、Ni 原子 n 個を 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。孤立炭素原子間に Lennard-Jones ポテンシャルを働かせ反応を禁止させることにより、炭素源分子が金属表面で解離し、炭素原子を連続的に供給する過程を仮想的に表現した。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、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。図 3 に Ni₁₀₈ 系の時間発展を示す。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、SWNT の成長がスタートした。

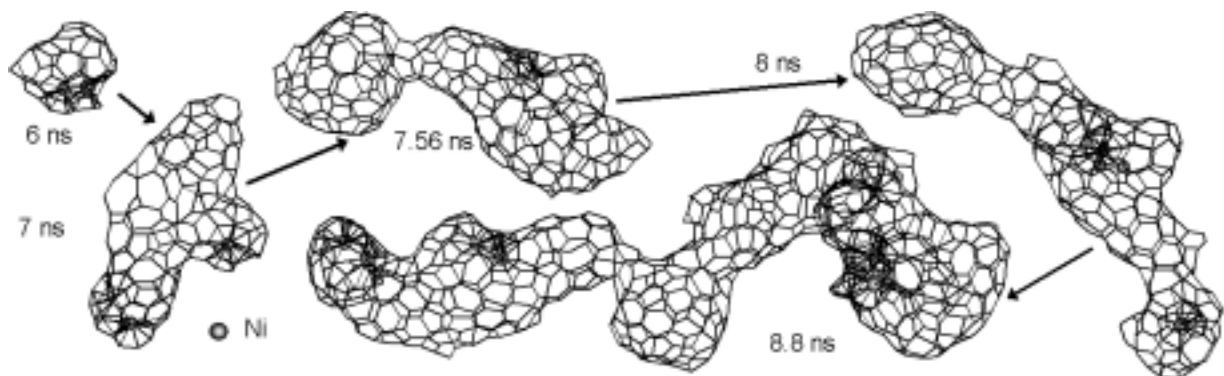


Fig.2 Growth Process of a tubular structure.

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。

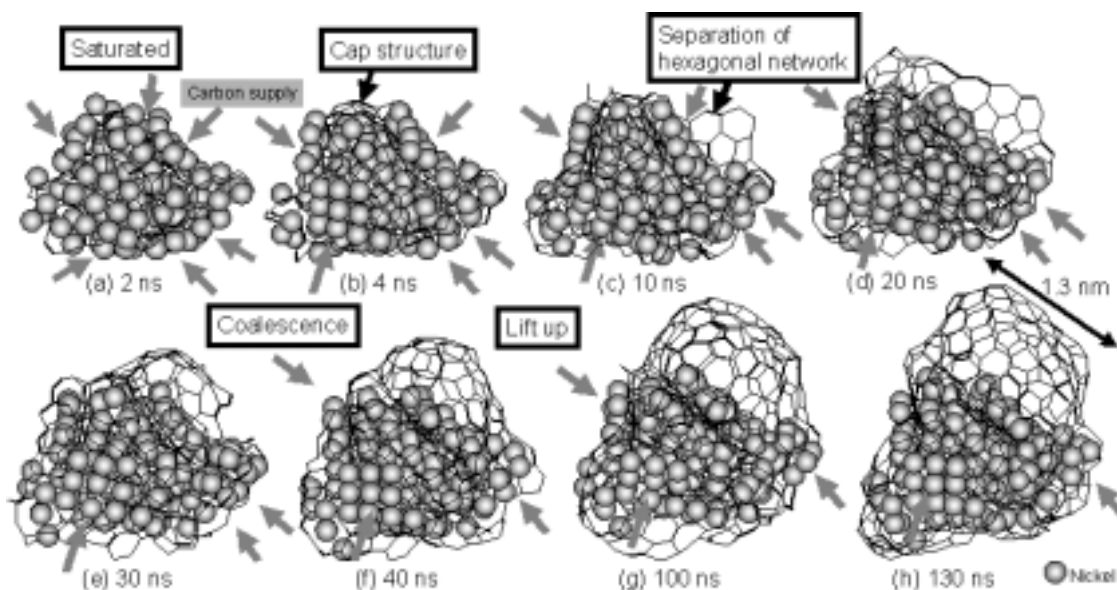


Fig. 3 Growth process of the cap structure at 2500K for Ni_{108} .

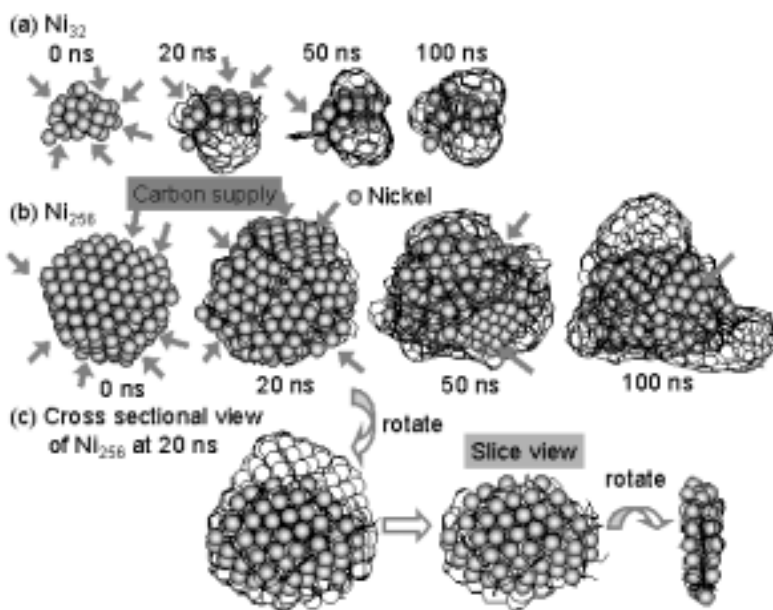


Fig. 4 Aggregation of carbon atoms on a Ni_{32} and Ni_{256} cluster.

4. 遷移金属クラスターと炭素の相互作用に関する分子動力学シミュレーション

鉄(Fe), コバルト(Co), ニッケル(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, これと 500 個の孤立炭素原子を一辺 20 nm の周期境界立方体セルにランダムに配置し, 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. 構築したポテンシャルを用いる以外は前章と同じ計算方法を採用した.

5 ns 前後から Co クラスター内で結晶化した Co 原子の間に六員環ネットワークが形成され, 結晶部分を維持しながら連続的にグラファイトを形成し, 周りからこれを析出した. 一方, Fe 系では, 取り込まれる炭素が増加しても, Fe 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, 結晶構造に沿って連続的にグラファイトが生成されることはなかった. Ni 系は Co 系ほど強くはないが, 結晶構造の間にグラファイトを生成している部分が確認でき, Fe 系のみが異なる様相を示した. また Fe 系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が覆う傾向がある (図 5).

図 6 に Fe, Co, Ni 各クラスター内部で生成された五, 六員環の個数の時間履歴を示す. Co 系では始めから多くの六員環を生成する一方, Ni, Fe 系では 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, 50 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 系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く, このグラファイト化作用の大小が SWNT の触媒能を決定していると考えられる.

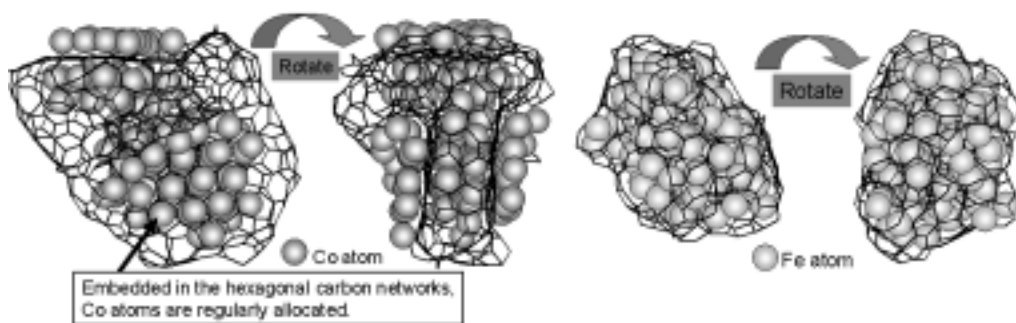


Fig. 5 Co_{108} and Fe_{108} clusters after 100 ns calculation at 1500 K.

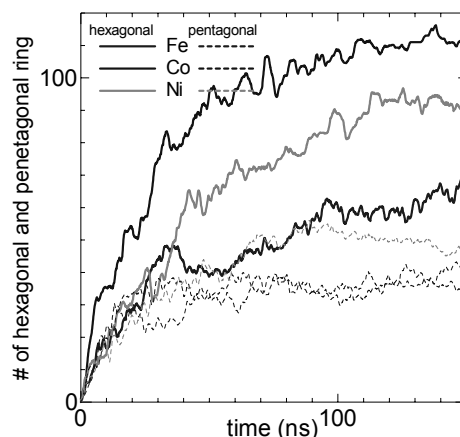


Fig. 6 Number of hexagonal and pentagonal rings in metal-carbon clusters.