

1P075

DFTB-MD 計算による単層カーボンナノチューブ成長機構の理論的研究

(京都大学福井センター¹, 名古屋大高等研²) 太田靖人¹, 岡本佳子¹, Stephan Irle²,

諸熊奎治¹

【序】 高純度の単層カーボンナノチューブを大量に合成させる技術は飛躍的な進歩を遂げてきている。その一方で分子レベルでのカーボンナノチューブの生成機構は未だに未解明な部分が多く残されている。カーボンナノチューブ生成の主な実験的手法としてアーク放電法、レーザーアブレーション法、化学気相蒸着法などが挙げられるが、このような多くの合成法において鉄、コバルト、ニッケルといった遷移金属触媒が用いられており、これらの触媒金属がナノチューブ生成に重要な役割を果たしていると考えられている。本研究では炭素原料と遷移金属の相互作用を中心にした分子モデルを構築し、温度や炭素原料の密度、キャリアーガスの種類、金属粒子のサイズなど様々な条件を考慮した量子分子動力学シミュレーションを行い、ナノチューブ生成の鍵となる重要な要素を探る。

【理論】 DFTB-MD 法はフラレン成長シミュレーションに用いられた³計算法であり、カーボンナノチューブ成長機構の解明にも期待できる手法であると考えられる。これまで DFTB 法は non-SCC(Self consistent charge)DFTB、SCC-DFTB、S(Spin polarized)-SCC-DFTB、SCC-DFTB-D(Dispersion energy)等が開発されてきたが、計算コストと近似の正確さのバランスを考慮して本研究では SCC-DFTB MD² 計算を行う。SCC-DFTB のハミルトニアン行列は次のように与えられる。

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1, \quad H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0 | \varphi_\nu \rangle, \quad H_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi}^N (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi} \quad (1.1)$$

ここで、 μ, ν は原子軌道の指標、 $S_{\mu\nu}$ は重なり行列、 $\Delta q_{\alpha} = q_{\alpha} - q_{\alpha}^0$ は Mulliken 電子密度から求められた電荷、 $H_{\mu\nu}^0, H_{\mu\nu}^1$ は全ハミルトニアンの電荷に依存しない部分と依存する部分を表す。全ハミルトニアン行列は各原子上の局所的な電荷の揺らぎに依存するため、式(1.1) で記述される一般化固有値方程式をセルフコンシステントに解くことによって解が求められる。得られた解より原子に作用する力は次のように与えられる。

$$\vec{F}_{\alpha} = - \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \vec{R}_{\alpha}} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \right] - \Delta q_{\alpha} \sum_{\xi}^N \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \Delta q_{\xi} - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \quad (1.2)$$

金属触媒からのナノチューブ成長モデルとして、ナノチューブの一端が鉄の微粒子でキャッ

ブされた構造⁴を考える(図1)。金属微粒子モデルとして、鉄38個からなる hcp 構造のクラスター、単層ナノチューブのモデルとして(5,5)アームチェア型、長さ6Åのナノチューブを用いた。炭素原料ガスのモデルとして、気相 C₂ 分子³を用いた。MD シミュレーションの設定パラメータとして原子温度および電子温度共に1200K、時間ステップは0.1fsとした。

【結果と考察】以下に現在実行中である DFTB-MD 計算のトラジェクトリーの一例を示す。気相 C₂ 分子の反応活性は非常に高いため、C₂ 分子が互いに結合して polyynes 鎖を形成し、その長さは N=3 から 11 にわたっている。また図2では C₂ がナノチューブの末端に取り込まれる様子、図3では、polyynes 分子が Fe クラスターと反応し、その後ナノチューブの末端から伸びる側鎖と反応して、ナノチューブから Fe クラスターの表面にまたがるブリッジ上の構造を形成している様子が示されている。このような金属表面に付着した炭素フラグメントがこの後どのように振舞うかは現在計算中であり、結果は当日報告する。

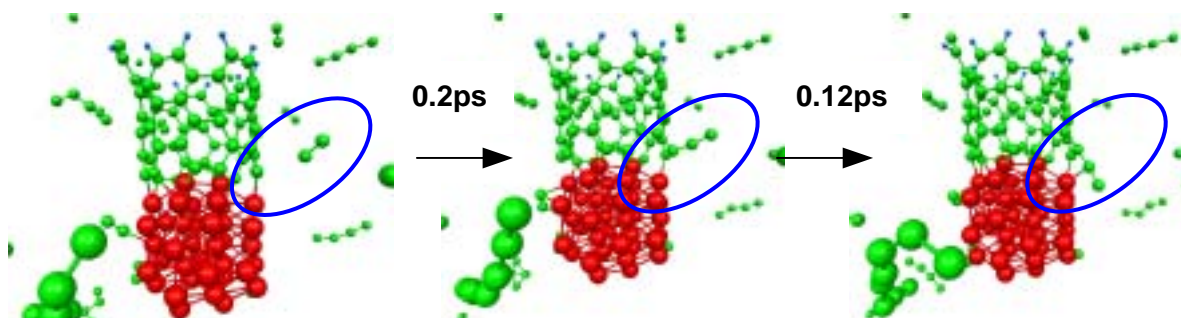


図2 C₂ 分子とナノチューブの反応過程

● : C、● : Fe、● : H

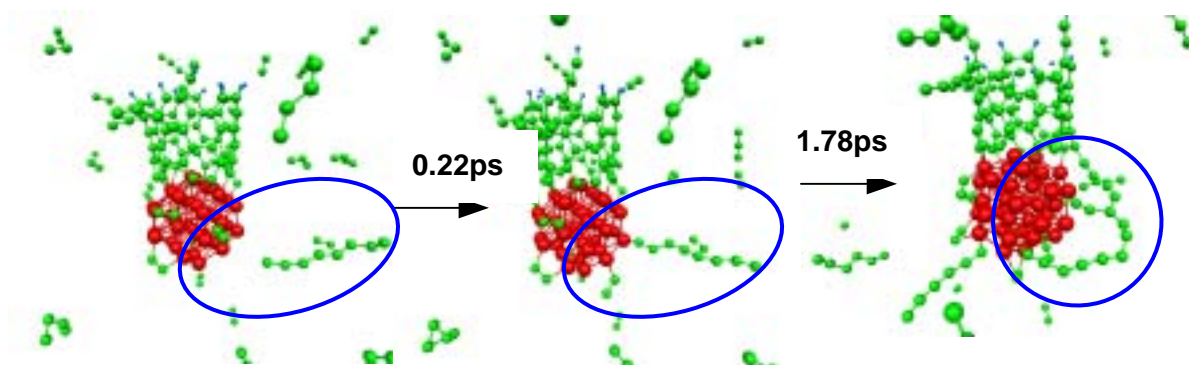


図3 C₉ polyynes chain と C-Fe クラスターとの反応過程

[1] Hata et al. Science 306 (2004) 1362.

[2] M. Elster et al. Phys. Rev. B 58 (1998) 7260.

[3] S. Irlle et al. Nano Lett. 3(12) (2003) 1657.

[4] R. E. Smalley et al. J. Am. Chem. Soc. 128(2006) 15824.