

## 密度汎関数強結合法による単層カーボンナノチューブの連続成長シミュレーション

(京都大学福井センター<sup>1</sup>, 名古屋大高等研<sup>2</sup>) 太田靖人<sup>1</sup>, 岡本佳子<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>2</sup>, 諸熊奎治<sup>1</sup>

【序】 単層カーボンナノチューブ(SWNT)[1]は電気伝導性や熱伝導性、機械的性質などにおいて優れた物性を持つため、半導体デバイス材料や電界放出ディスプレイなど様々な応用が期待されている。ナノチューブの収率、形態、品質は供給材料や雰囲気ガス、触媒の種類、雰囲気ガスの流速、反応炉の温度や圧力など様々な実験パラメータに依存することが知られている。中でも、温度はナノチューブ合成の重要なパラメータの一つであり、温度の絶対値は実験方法によって異なるものの、一般に成長温度の増加とともに比較的直径の大きいナノチューブが生成する傾向にあることが知られている。また、ナノチューブの直径は触媒粒子の直径と密接に関連していることも知られており、温度に対するナノチューブの直径増加は一般に触媒粒子のサイズの増加によるものであると考えられている。しかしながら、ナノチューブの成長過程に関する温度依存性には未だ不明な点が多く残されており、原子レベルでの解析が重要になってくると思われる。そこで、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、異なる温度(1000 K, 1500 K, 2000 K)で SWNT の成長シミュレーションを行い、成長過程でどのような違いが出るかを調べた。

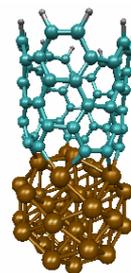


図1 ナノチューブ連続成長モデル  
(灰色：水素、シアン：炭素、茶色：鉄)

【計算】 計算方法として SCC-DFTB[2] (self-consistent-charge density-functional tight-binding)法に基づいた量子化学分子動力学計算法を用いる。時間ステップは 1fs、系の温度は Nose-Hoover-chain thermostat を用いて制御されている。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クラスターと結合した構造を考える(図1)。金属微粒子モデルとして、鉄38個からなる fcc 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 7.2Å のナノチューブを用いた。炭素原料ガスのモデルとして、気相炭素原子を用い、ナノチューブと金属の接触面付近に連続的に供給する 45ps のシミュレーションを行った。[3]

【結果と考察】 図 2(a)に各温度における 10 本のトラジェクトリーで見積もられたナノチューブ長の時間変化を示す。1000 K, 1500 K, 2000 K のいずれの温度でもナノチューブ長が時間とともに増加していく様子が観測された。1000 K では比較的成長速度が遅く、1500 K と

2000 K でよく似た変化を示している。各温度における 45 ps での構造を比較すると 1000 K ではナノチューブの側壁から金属表面にかけてポリイン鎖が比較的できやすく、2000 K では側壁に生成したポリイン鎖が容易に解離していく様子が観察された。また 2000 K ではナノチューブの構造的歪みが顕著になることもわかった(図 2(b))。図 3 に側壁が構築される過程の一例として、1000 K におけるスナップショットを示す。ナノチューブの縁に形成されたポリイン鎖が側壁の形成に重要な役割を果たしているのがわかる。得られた結果の詳細な解析は当日報告する。

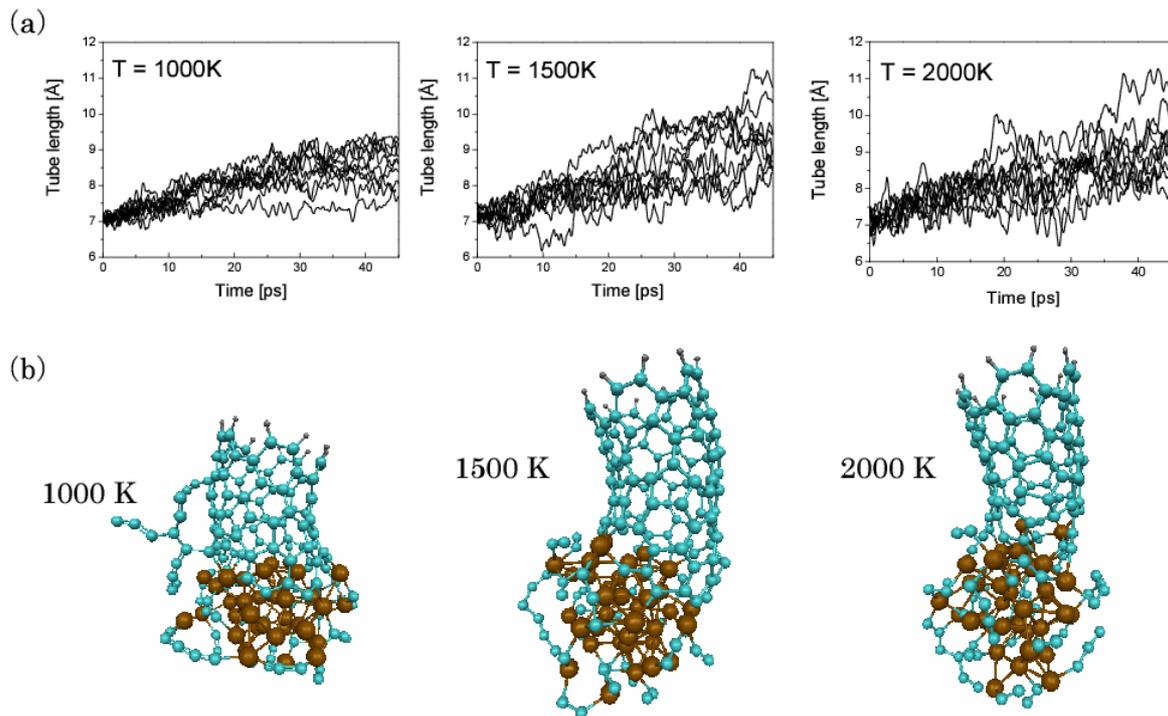


図 2 (a) ナノチューブ長の時間変化 (b) 各温度における 45ps でのスナップショットの一例。

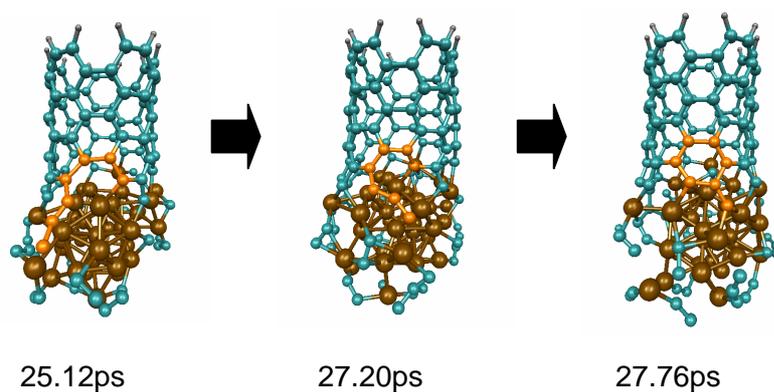


図 3 ナノチューブの側壁が構築されていく様子。六員環の構成に寄与する炭素は橙色の球で示されている。

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 364, 737 (1993).
- [2] M. Elstner et al. Phys. Rev. B 58, 7260 (1998).
- [3] Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma. ACS NANO 2, 1437 (2008)