

## 金属とナノチューブの相互作用 —結合エネルギーと湿潤特性

NASA Ames Research LabとBIOVIA株式会社の研究者たちは、密度汎関数論（DFT）ツールであるDMol<sup>3</sup>を用いて、シングルウォールカーボンナノチューブ（SWNT）とさまざまな金属原子、原子面、およびクラスタとの相互作用について研究しました。この研究によって、ナノチューブをベースにした電子技術、触媒やセンサなどの応用分野に対する重要な見識を得ることが期待されています。

金属ナノ粒子と相互作用するカーボンナノチューブは、電界効果トランジスタ（FET）デバイスのようなナノ電子技術の応用分野だけでなく、金属ナノワイヤーの合成においてもセンサ材料や触媒として大きな注目を集めています。さまざまな金属とともに懸濁させたSWNTの電子ビームエバポレーションコーティングに関する系統的研究によって、コーティングの性質が金属によってかなり変化する可能性があることが明らかになっています。たとえば、Ti（チタニウム）、Ni（ニッケル）やPd（パラジウム）は連続相または準連続相のコーティングを形成しますが、Au（金）、Al（アルミニウム）やFe（鉄）はSWNTの表面に分散した粒子を形成するだけです。実際に、Pdはユニークな金属であり、金属性と半導体性の両方のナノチューブに対して常に高い密着性（すなわち低い接触抵抗）を示します。pドープの半導体については、より高い仕事関数をもつ金属（Pt（プラチナ）など）を用いた場合は、接触抵抗がさらに低下することが期待されます。ところが残念なことに、Ptは金属性と半導体性の両方のSWNTに対して低い密着性を示し、Pd接合よりも低いp型の伝導性を示します。

しかし、上記の結果は、SWNT上の単一の金属原子について算出された相互作用エネルギーの傾向 $E_b(\text{Pt}) > E_b(\text{Pd}) > E_b(\text{Au})$ （ここで、 $E_b$ はSWNTに対する金属原子の結合エネルギー）に明らかに矛盾しています。これによって、Ptをコーティングした場合に常にPdよりも低い密着性を示す理由、さらにTiをコーティングした場合にCNTの表面が適度に湿潤するにもかかわらず、まれにしか良好な密着性が得られない理由を説明することはできません。

金属コーティングしたナノチューブの利用が増えていることを考えると、こうした矛盾を可能な限り多く迅速に解決することが必要でした。ジャーナル'Chemical Physics Letters'に報告されているように、研究者たちはこの問題の予備研究に取り組みました。ここでは単一の金属原子だけでなく、金属アドレイヤ、クラスタおよびプレーンとSWNTあるいはグラファイトシート（直径の広いSWNTを代表するもの）との相互作用を研究した点がこの研究の主な重要な点です。緩和エネルギーおよび結合エネルギーは、MS Modeling、すなわちBIOVIA Materials Studioのモデリングとシミュレーションソフトウェアの中で操作するDFTベースの量子コードDMol<sup>3</sup>を用いて算出しました。ここでは周期的境界条件、複数のK点、および正確な基底系と交換相関関数を利用しました。選択した金属は金、パラジウムとプラチナです。

結果は興味深いものであり、孤立原子はまさに従来の理論が示したとおりになり、結合エネルギーはAu、Pd、Ptの順に大きくなりました。一方、アドレイヤ（フィルム）の場合は、金属フィルム内の金属間の結合が、フィルムとグラファイトの間の結合よりもかなり強いことがわかったのです。このことと、Ptがかなり高い凝集エネルギーをもつことを合わせて考えると、フィルムの厚さが二原子層を超えた場合に、Pt層とグラファイトの間の結合が実際にはPdフィルムとグラファイトの間の結合より小さいという結果が得られました。同様の傾向（すなわちPdの場合のグラファイトに対する強い結

## Organization

NASA Ames Research Lab BIOVIA

## Products

BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>

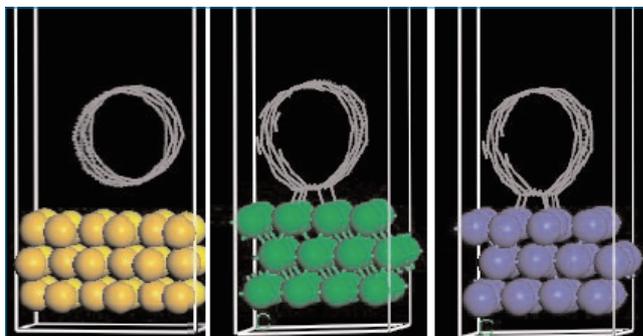


図1 金属表面上の(8, 0) SWNT: (a) Au(100); (b) Pd(111); (c) Pt(111)。Auの表面では、SWNTは弱く物理吸着しています。PdとPtの表面の場合は、金属に隣接している炭素原子にsp<sup>2</sup>からsp<sup>3</sup>への転移が生じ、CNTの横断面がかなり変形します。Pd上の結合はPtよりもわずかに強くなります。

合)が、13原子の金属クラスタについても見られました。フィルムとクラスタの結果を組み合わせると、ある臨界クラスタサイズが存在し、金属のナノ粒子がこのサイズより小さいとグラファイトの表面が効率的に湿潤し、このサイズより大きいとさらに大きいクラスタと合体して密着性が弱くなること示唆されました。このような臨界クラスタサイズは、Ptの場合はPdの場合よりも小さく、したがってPdの密着性がよい理由を説明することができます。

さらにシミュレーションを行い、モデル化されたナノチューブを3種類の金属から成る平らな表面に密着させました（図1を参照）。パラジウムとプラチナの場合は、チューブと表面の間に直接共有結合が形成され、その結果チューブの横断面がわずかに変形しました。この変形はプラチナよりもパラジウムの場合のほうが強く現れました。これもまた、上で述べた金属フィルムの計算での結論を支持しています。

本研究から得られたその他の興味深い点は、13原子のPtおよびPdのクラスタの平衡形を決定する際に、電子スピンの重要な役割を果たしていることであり、これらの形は単純に推測される球形や正20面体対称とはかなり異なることが考えられます。これに関する詳細な検討は現在行われているところです。

## 参考文献

1. Maiti, A., Ricca, A., "Metal-nanotube interactions – binding energies and wetting properties", 2004, Chemical Physics Letters, 395, 7-11