

修士論文

単層炭素ナノチューブ生成機構解明に向けた分子動力学

通し番号 1 - 118 ページ完

平成 13 年 2 月 16 日提出

指導教官 丸山 茂夫助教授

86187 澁田 靖

目次

第一章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.2 SWNT の生成方法	7
1.2.1. アーク放電法	7
1.2.2. レーザーオープン法	8
1.3 SWNT の構造	10
1.4 従来の SWNT 成長機構モデル	13
1.4.1. Scooter Model	13
1.4.2. 根元成長モデル	14
1.4.3. Half-cap model	14
1.5 分子シミュレーションの現状と分子動力学	15
1.6 研究の目的	16
第二章 計算方法	17
2.1 シミュレーションの指針	18
2.2 シミュレーションのフローチャート	19
2.3 炭素原子間のポテンシャル	20
2.4 炭素 金属, 金属 金属間ポテンシャル	22
2.4.1. 炭素 金属間ポテンシャル	22
2.4.2. 金属 金属間ポテンシャル	24
2.5 温度計算とその制御	25
2.6 数値積分法	27
2.7 時間刻み	29
2.8 周期境界条件	30
第三章 孤立炭素からのクラスタリング	31
3.1 触媒金属の選定	32
3.2 初期条件	33
3.3 前駆体クラスタの形成	34
3.4 クラスタの成長過程の比較	38
3.5 クラスタの質量分布と FT-ICR 質量分析実験との比較	41
3.6 密度を薄くした系での計算	47
3.7 Ni 原子の働き	51
3.8 結言	53

第四章	前駆体クラスターのアニーリング	54
4.1	初期条件	55
4.2	NiC ₆₀ , LaC ₆₀ , C ₆₀ のアニーリング	56
4.3	様々なサイズのクラスターのアニーリング	59
4.3.1.	LaC ₄₄ , LaC ₅₀ , LaC ₈₄ のアニーリング	59
4.3.2.	NiC ₄₄ , NiC ₅₀ , NiC ₈₄ のアニーリング	61
4.3.3.	C ₄₄ , C ₅₀ , C ₈₄ のアニーリング	63
4.3.4.	C ₈₄ の構造	65
4.4	FT-ICR 質量分析装置による反応実験との比較	67
4.5	ナノチューブ様クラスターのアニーリング	68
4.6	アニールの温度依存性	72
4.7	結言	73
第五章	前駆体クラスター同士のクラスタリング	74
5.1	前駆体クラスター同士のクラスタリング	75
5.2	セルの縮小時間に関する考察	77
第六章	炭素金属パーティクルのアニーリング	79
6.1	炭素金属混合パーティクルのアニーリング	80
6.2	バルジ構造のアニーリング	84
6.3	バルジ構造およびコーン構造のアニーリング	88
6.4	コーン構造の温度依存性	92
6.5	バルジ構造のアニールの収束性	96
6.6	バルジ構造, コーン構造の成長過程のまとめ	98
第七章	結論	101
	参考文献	104
	謝辞	106
	付録	107
A.1	計算方法に関する補足	108
A.1.1	Brenner のポテンシャルの補正項について	108
A.1.2	炭素 金属間、金属 金属間ポテンシャルの構築	108
A.1.3	密度汎関数法の概要	111
A.2	フラレーン幾何学に関する補足	114
A.2.1	Euler の定理と孤立五員環則(IPR)	114
A.3	C ₈₄ の構造異性体	115

第一章 序論

1.1 研究の背景

1985年にRice大学のSmalleyら⁽¹⁾は、黒鉛固体をレーザーで蒸発させ、同時に超音波膨張によって冷却してできる炭素クラスターの質量スペクトルを測定し、原子偶数個のクラスターが卓越して存在すること、 C_{60} のみが極端に多く観測されることから、 C_{60} の幾何学的形状としてサッカーボール型(切頭二十面体: Truncated Icosahedron)の構造を考え、バックミンスターフラレン(Buckminsterfullerene)と命名した。この名は彼らがこの構造を思いつく過程でヒントになったBuckminster Fullerの設計したドームに由来する。これ以降、バッキー(Bucky)、またはフラレン(Fullerene)などという名称が一般的になった。一般に C_{60} をバックミンスターフラレン、バッキーと呼び、それ以外の一連のケージ状炭素クラスターを含めてフラレンと呼ぶ場合が多い。炭素原子が60個集まってサッカーボール形状になると安定するだろうというアイデアは、大澤⁽²⁾が世界に先駆けて1970年に夢の芳香族分子として日本の論文に発表している。

1990年、KrätschmerとHuffmanのグループ⁽³⁾が、ヘリウムガスで満たされた容器の中でグラファイト棒を通電加熱するという簡単な方法で作った炭素の煤のなかに C_{60} クラスターが多量に存在する事をつきとめ、さらに煤のなかから C_{60} を抽出することに成功した。彼らの発見は、サッカーボール構造を有する C_{60} の存在を確かにしたばかりでなく、この物質を大量に合成する方法が示されたという点でも世界中のクラスター研究を大きく飛躍させることとなった。ちなみにこの生成方法ではフラレンを含んだ煤の他に、陰極先端にスラグ状の堆積物が形成される。この直後の1990年末から1991年のかけては、ほとんどのフラレン研究者は C_{60} の生成に熱中していたため、陰極先端に体積した塊にはあまり関心がなかった。しかし、飯島⁽⁴⁾は煤の回収後に残されていた堆積物に注目し、これを電子顕微鏡でしらべることにより、多層のナノチューブを発見した。飯島の発見したナノチューブは炭化水素の熱分解より得られる炭素繊維よりも細く、グラファイトの各層が入れ子構造的に積層し、その先端はフラレンと同じように五員環が入ることにより閉じていた。チューブを構成するグラファイト層はそれぞれ円筒状に閉じていて、おのおの層は螺旋構造を持ったカーボンの存在が示されたのである。多層ナノチューブ(MWNT, multi-wall nanotube)の発見から2年後の、1993年には1枚のグラフェンが巻いてできた単層ナノチューブ(SWNT, single-wall nanotube)の合成⁽⁵⁾⁽⁶⁾が可能となった。SWNTの長さや直径は金属触媒の種類に依存するが、長いものでは数 μm あり、直径に関してはおおよそ1nmから3nmあたりが得られるが、最も細いものでは C_{60} の直径(0.7nm)と同程度である。これらの特徴はMWNTと明らかに異なり、SWNTがフラレンにより近い構造を持っていることを示している。MWNTの物性はバルクのグラファイトに近いのに対し、SWNTはその物性は特異であり、分子とバルクの間にある一次元物質として注目されている新物質である。また、フラレンの発見が1996年のノーベル化学賞の対象になったことから現在の物理、化学の分野における注目度は明らかであるが、SWNTはその螺旋の巻き方により、金属特性を示したり半導体特性を示したりするという特殊な性質や、極めて優れた機械的性質、水素吸蔵能などをもつことが明らかになるにつれ、その工学

的応用という立場からも期待が高まり、現在最も注目を集める素材である。

現在の SWNT の高密度で大量合成可能な装置は、アーク放電法⁽³⁾とレーザーオープン法⁽⁷⁾がある。いずれも触媒金属を含有する炭素棒を蒸発させることにより気相中で凝縮して煤を生成するが、その煤のなかに SWNT が含まれることがわかっており、触媒の種類や密度、蒸発温度、時間などの違いによりその直径や収率が異なる。ところが SWNT の生成方法はいわば偶然に発見されたものであり、その生成メカニズムは依然として明らかになっていない。理論的興味と同時に、工学的応用に向けて生成過程の制御による構造の選択的生成が必要となっており、そのためにも SWNT の生成、成長メカニズムの解明が強く望まれている。

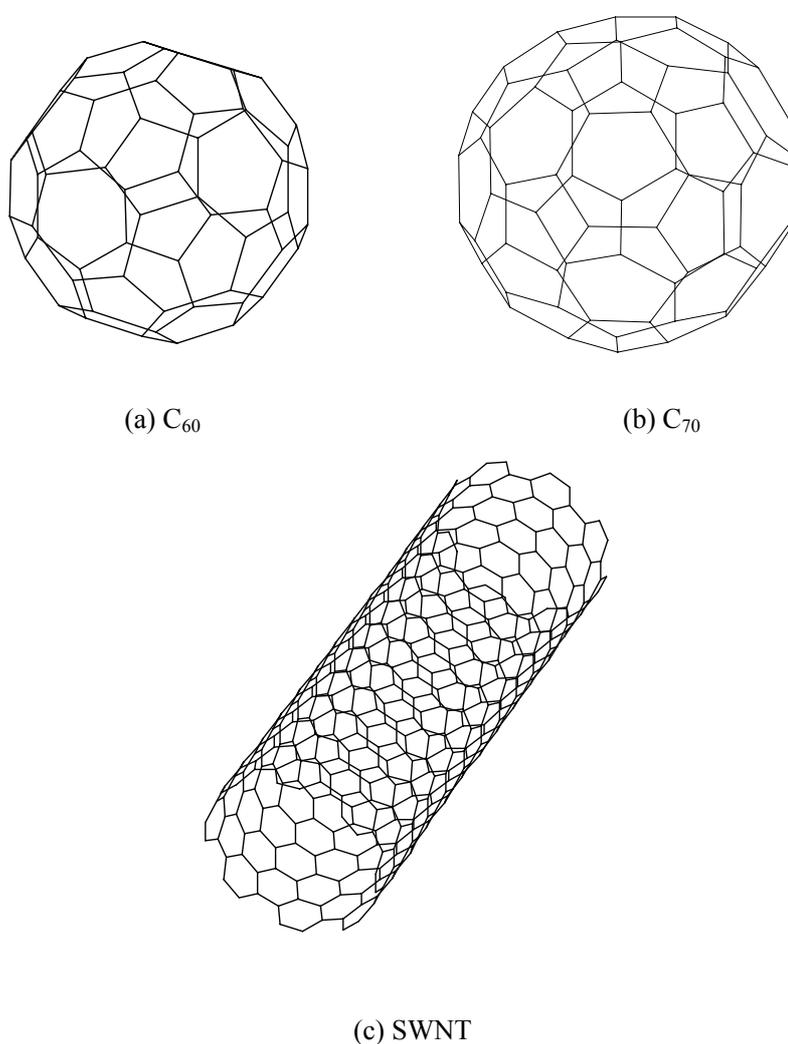


Fig. 1. 1. Typical Structures of fullerenes.

1.2 SWNT の生成方法

SWNT の大量生成方法としてアーク放電法とレーザー蒸発法が代表的である．いずれの蒸発方法においても，炭素と同時に触媒となる金属を気相に供給する必要がある点が共通である．以下に，この2つの生成方法を示す．

1.2.1. アーク放電法

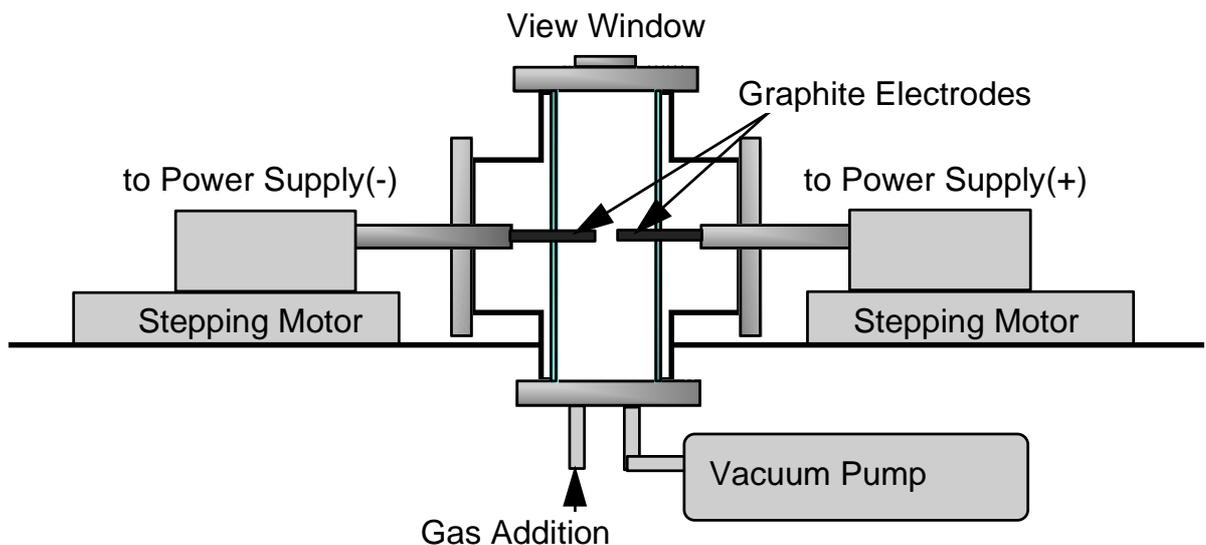


Fig. 1. 2. アーク放電法

1990年に Krättschmer と Huffman ら⁽³⁾が抵抗加熱によりグラファイトを蒸発させる方法によりフラーレンの大量合成に成功した直後，Smalley らによりグラム単位でフラーレンを生成する装置が紹介された⁽⁷⁾．Fig. 1. 2. はこの装置を改良したアーク放電法装置例である．真空ポンプによって空気を除いた真空チャンバーに数10から数100 TorrのHeガスを封入して，その不活性ガス雰囲気中で2本の黒鉛電極を軽く接触させたり，あるいは1-2 mm程度離したりした状態でアーク放電を行う．電源はアーク溶接機の電源をそのまま使用でき，交流，直流のいずれのモードでも煤を得ることができるが，通常は直流モードで使用される．直流の場合，高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する．アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し，真空チャンバー内壁に煤となって付着する（チャンバー煤）．その煤中に10-15%程度のフラーレンが含まれる．残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物（陰極煤）を形成する．その堆積物中にカーボンナノチューブが成長する．このようにナノチューブ生成に使用するアーク放電装置は，フラーレンや金属内包フラーレンの合成に用いるものと同じであるが，炭素のみの炭素棒を電極にした場合はMWNTが得られる．SWNTを得るためには，SWNTの成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極（直流アークの場合，直流）に使用する必要がある．アーク放電法では，ナノチューブの生成率に影響する実験的パラメータとして，緩衝ガスの種類と圧力，炭素棒のギ

ヤップ長（送り速度）、放電電流、放電電圧、炭素材料のサイズと種類、触媒金属の種類と組み合わせ、混合率、緩衝ガスの流れ、反応容器のサイズ、冷却特性など多岐にわたる。

1.2.2. レーザーオープン法

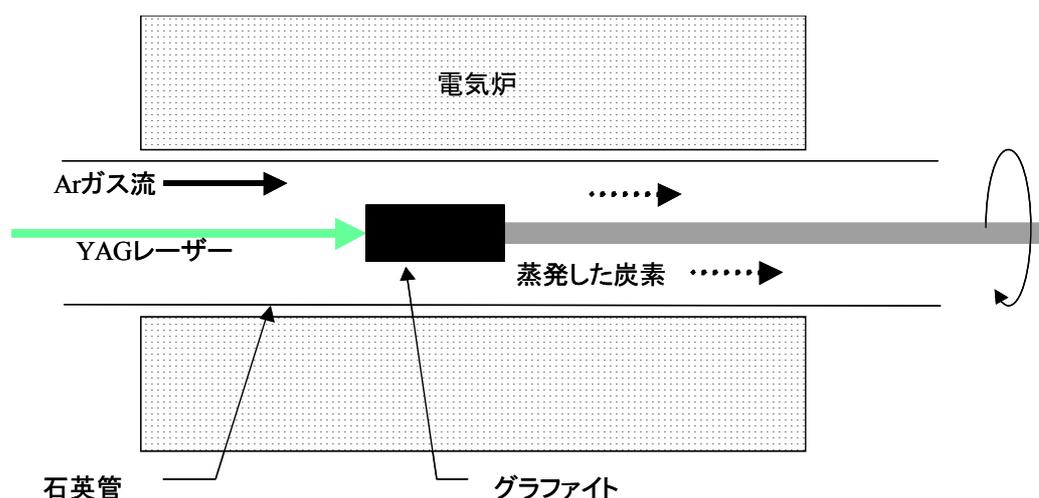


Fig. 1. 3. レーザーオープン法

Smalley らは Fig. 1. 3. に示す装置で、Co と Ni を 0.6% ずつ混ぜた炭素棒を電気炉中で 1200°C に加熱し、500Torr の Ar ガスを 50sccm で流しながら、Nd:YAG パルスレーザー(10Hz)を照射し、瞬時に炭素と触媒金属を蒸発させることにより、70%という高収率で SWNT を得ることに成功した⁽⁷⁾。高収率で SWNT を得るためには、SWNT の成長空間の温度を 1200°C と非常に高温にする必要がある。アーク放電では炭素電極近傍は $3000 - 4000^{\circ}\text{C}$ かそれ以上になると考えられるが、蒸発した炭素原子は速やかに高温領域から脱出してしまい急速に冷却される。つまり、アーク放電によるナノチューブの成長空間の温度は実効的にはかなり低いと考えられる。レーザー蒸発法でナノチューブの成長速度を 850°C くらいまで下げるとナノチューブの収率は極度に下がることから、SWNT の成長には高温の成長空間が必要だと考えられる。また炭素を均一に蒸発させることも必要である。Smalley らは最初、ND:YAG レーザーの第二高周波成分(532nm)の単一パルスで炭素を蒸発させ、収率 40 – 50%程度でナノチューブを得ていたが、後に 532nm のパルス照射後、50ns 遅れて 1064nm の波長をもつ Nd:YAG レーザーの基本波を照射し、より均一な炭素と触媒金属の蒸気を発生させることにより、70%以上の高収率を得ることに成功した。レーザー照射によって蒸発した炭素は、触媒金属の作用で SWNT のバンドル（束になったもの）へと成長し、Ar ガスによって緩やかに成長空間から外に運び出される。アーク放電法は短時間にグラム量の煤を生成することができるが、レーザーオープン法は生成効率が高い。また後者は温度、圧力、流速、

レーザー強度等を独立に設定できるため，SWNT の生成機構を知るという立場からは最も適した方法である．

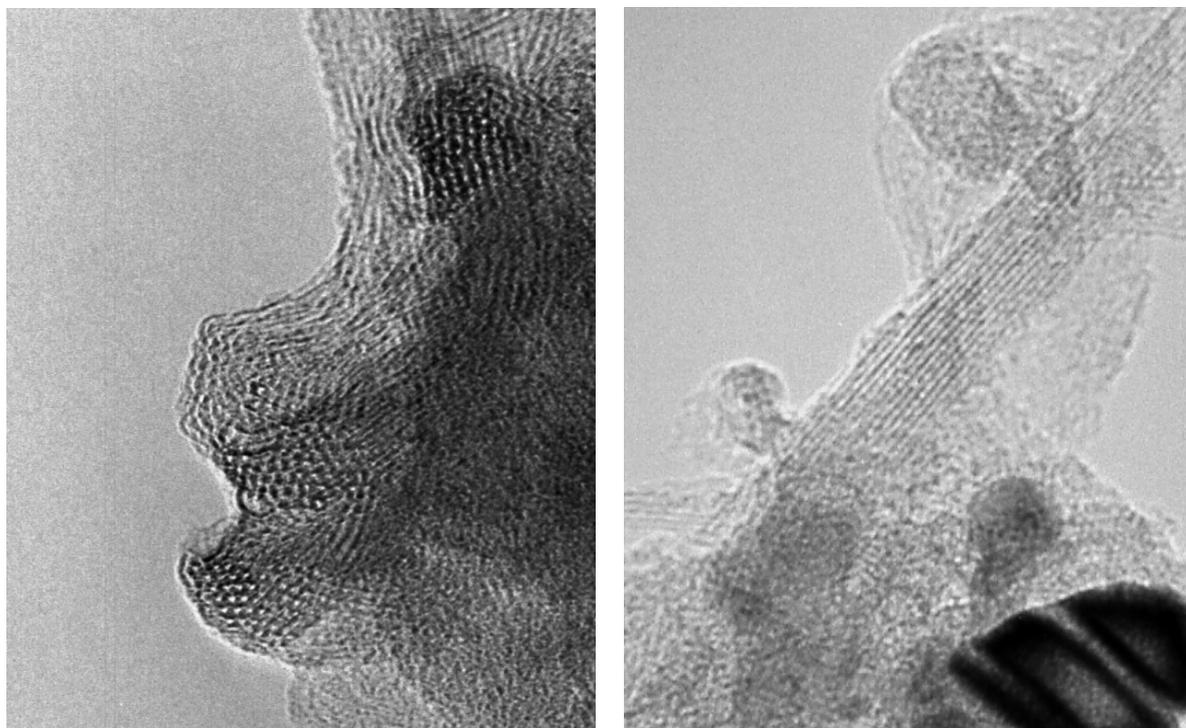


Fig. 1. 4. TEM images of SWNT.

Fig. 1. 4. は当研究室のレーザーオープン法実験装置によって生成された炭素を TEM で観察したものである⁽⁸⁾。写真より SWNT はバンドル(束)になって存在しているのが確認される。一般に，レーザーオープン法で生成された SWNT は直径が約 1.3nm あたりを中心に，その分布が狭くてアームチェア型が多いといわれている。また触媒金属を変えることによってチューブの直径を変える事ができる。阿知波らは Rh-Pd を触媒に用い，Co-Ni 触媒で得られるチューブよりも細い直径をもつ SWNT の生成に成功している⁽⁹⁾。さらに触媒がおなじでも，温度を下げるにより収率は下がるが，直径の細いチューブを得ることができる。

1.3 SWNT の構造

SWNT の構造は直径, カイラル角 (螺旋の角度), 螺旋方向の 3 つのパラメーターによって指定できる. また直径と螺旋角はカイラルベクトル(chiral vector)によって, 一義的に表現することができる⁽¹⁰⁻¹³⁾. カイラルベクトル C は円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル, すなわち, 円筒を平面に展開したとき重なる点 A, B を結ぶベクトルで定義される. カイラルベクトル C は二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表す. n と m は整数である. このときチューブの直径 d_t , カイラル角 θ は n と m を用いて,

$$d_t = \frac{\sqrt{3}l_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

と表せる. l_{c-c} は炭素原子間の最近接距離(0.142nm)である.

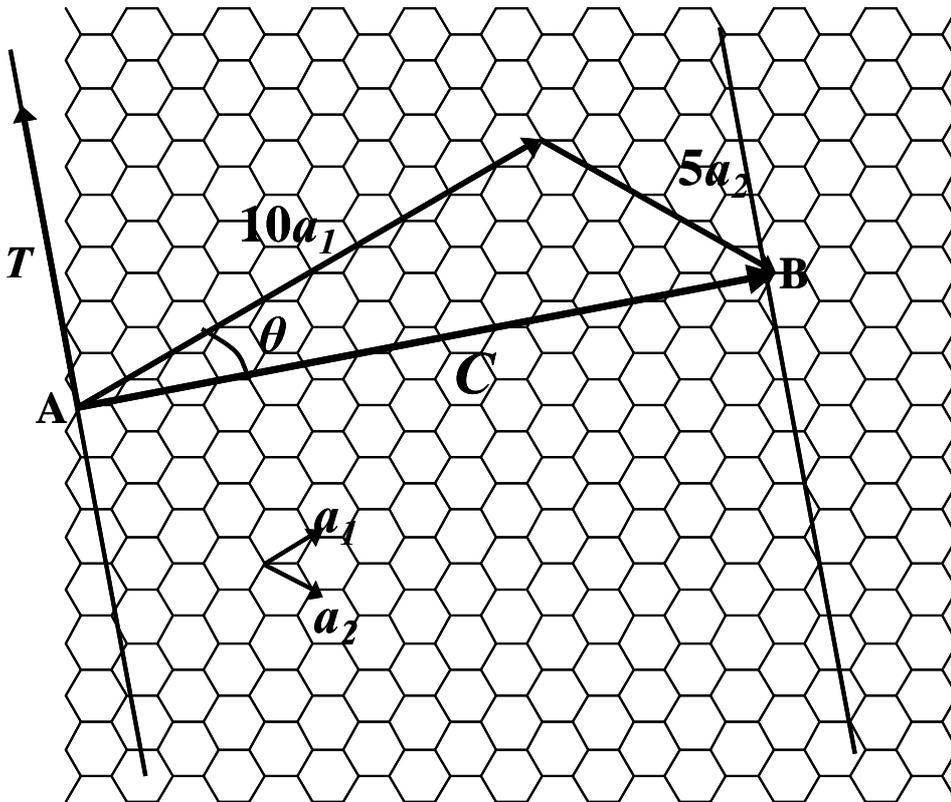


Fig. 1.5. Chiral Vector.

Fig. 1. 5. は(10,5)カイラル型を展開したものである．この場合，カイラルベクトルは，

$$C = 10a_1 + 5a_2 \quad (1.4)$$

となり，点 A と点 B を重ねるようにグラフェンを巻くと(10,5)になる．

$n = m$ ($\theta = \pi/6$) または $m = 0$ ($\theta = 0$) のときには螺旋構造は現れず，それぞれアームチェア (armchair) 型，ジグザグ (zigzag) 型と呼ぶ．その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものをカイラル (chiral) 型と呼び，螺旋構造をもつ一般的なチューブである．

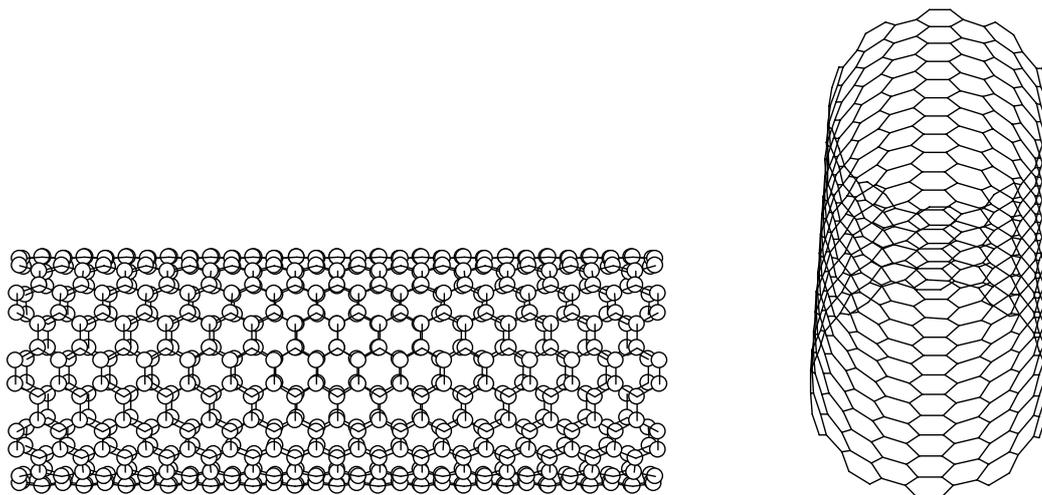


Fig. 1. 6. (10,10) armchair

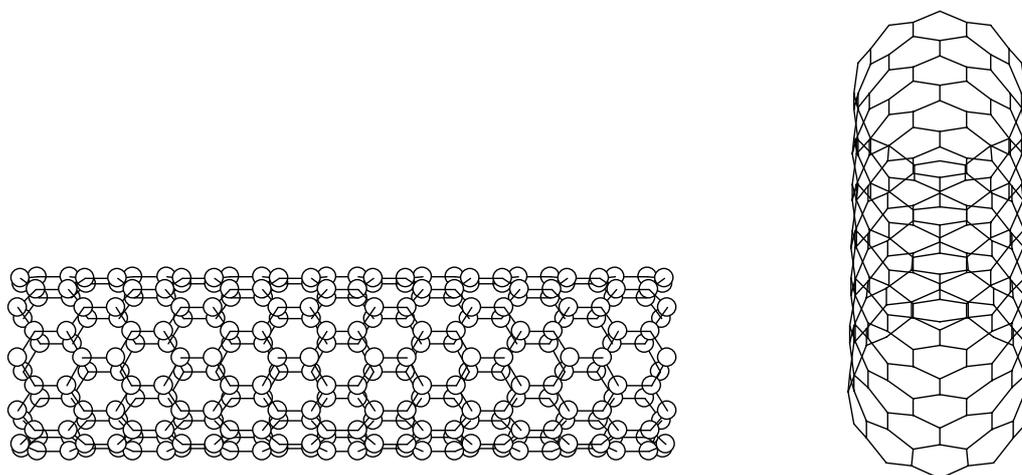


Fig. 1. 7. (10,0) zigzag

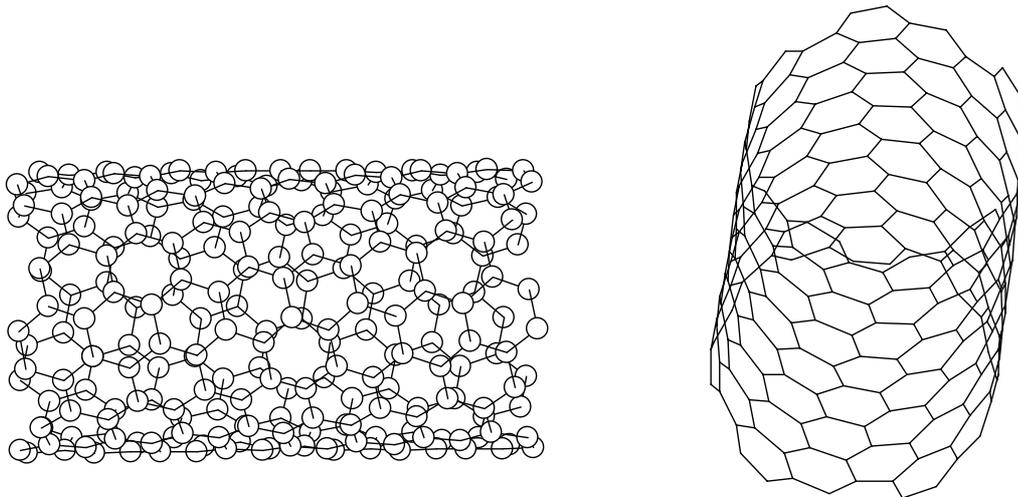


Fig. 1. 8. (10,0) chiral

合金触媒をもちいて高密度の SWNT を生成した場合，アーク放電，レーザー蒸発法いずれもアームチェア型が多く得られる⁽¹⁴⁾．

また Fig の T はチューブの軸方向の基本並進ベクトルでこれを格子ベクトルという．格子ベクトル T は，カイラル指数 (n,m) を用いて以下のように表される．

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.5)$$

ここで，ベクトル T の長さは，カイラルベクトルの長さ（チューブの内周） l を用いれば，

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (1.6)$$

$$l = |\mathbf{C}| = \sqrt{3}l_{c-c} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.7)$$

となる． d_R は， n と m の最大公約数 d を用いて，以下のように定義される整数である．

$$d_R = d : n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数でないとき}$$

$$d_R = 3d : n-m \text{ が } 3d \text{ の倍数のとき} \quad (1.8)$$

(10,10) armchair では $d_R = 3d = 30$ ，(10,0) zigzag では $d_R = d = 10$ ，(10,5) chiral では $d_R = d = 5$ となり， T はそれぞれ $\sqrt{3}l_{c-c}$ ， $3l_{c-c}$ ， $3\sqrt{7}l_{c-c}$ となり， (n,m) の組み合わせによって，チューブ軸方向の周期性が異なってくる．

また， $n-m$ が 3 で割り切れる場合，SWNT は金属的特性を示すのに対し， $n-m$ が 3 で割り切れない場合，チューブは半導体的特性を示すことが分かっており，この特異な性質が工学的に応用できると期待されている．

1.4 従来のSWNT成長機構モデル

SWNTの生成モデルはいくつも提案されているが、未だそのメカニズムは解明されていない。ただSWNTの生成に金属触媒が必要なことは実験事実から明らかで、成長過程における金属の役割を詳細に検討することが重要となる。

SWNTの成長モデルは、成長部分の違いから、大まかに分類して、

- (a) 金属粒子がナノチューブの先端にあり、先端に衝突した炭素原子がチューブに取り込まれて成長する先端成長モデル
- (b) 金属粒子の表面に炭素が析出し、表面上の活性点まで拡散してチューブの根元の部分で成長する根元成長モデル

に分けられ、更に金属の作用に関しても、

- (c) 単体の金属がチューブの上端を動き回るなどの方法で作用するというモデル
- (d) 金属が巨大なクラスターとなって炭素に作用するモデル

と分類できるが、いずれにしても実証的な根拠に欠けているのが現状である。

以下に代表的なモデルをいくつか紹介する。

1.4.1. Scooter Model

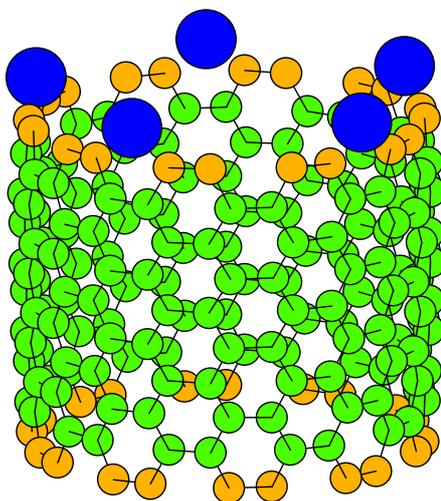


Fig. 1. 9. Scooter model.

Smallerら⁽¹⁵⁾は金属原子がチューブの成長端を動き回ることで、炭素原子が開いた先端に組み込まれる際、チューブを閉じる役割をする五員環の生成を抑制し、六員環構造をすることによりまっすぐ、開いたチューブ構造を維持したまま、成長するモデルを提案した。このモデルでは触媒金属がチューブの開端を動き回る際、結合の変化に生じるエネルギーが小さければ、触媒金属が動き回ることは理論上可能である。

1.4.2. 根元成長モデル

アーク放電やレーザー蒸発によって蒸発した炭素と触媒金属が冷却過程において、まず凝縮がおこり金属炭素が混ざったアモルファス状の微粒子を作る。さらに冷却が進むと、この微粒子表面で炭素の溶解度が下がることにより、炭素のみが表面に析出し、キャップ状の核が生成される。その後、微粒子の内部から表面に拡散してきた炭素がチューブの根元にあつまり、根元から成長していくというモデルである。このモデルでは炭素と金属が混ざった微粒子をタネとして、そこから炭素が析出して根元からチューブを成長させるという考え⁽¹⁶⁾である。

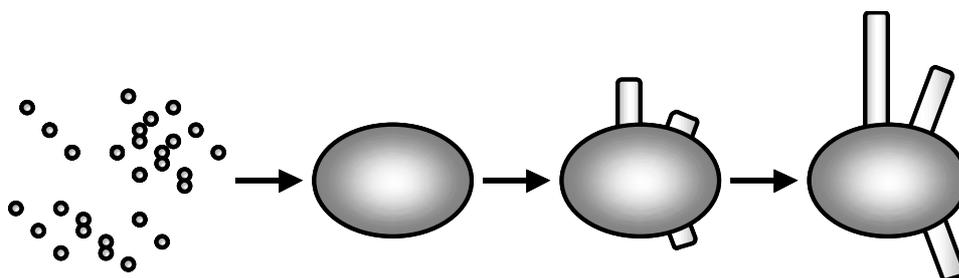


Fig. 1. 10. 根元成長モデル

1.4.3. Half-cap model

このモデルは最初に金属と炭素の微粒子ができてタネになるのは共通しているが、同時に生成しているフラーレンのハーフキャップが微粒子に吸着され、冷却が進むと吸着がストップし、チューブが伸び始めるという考えである。

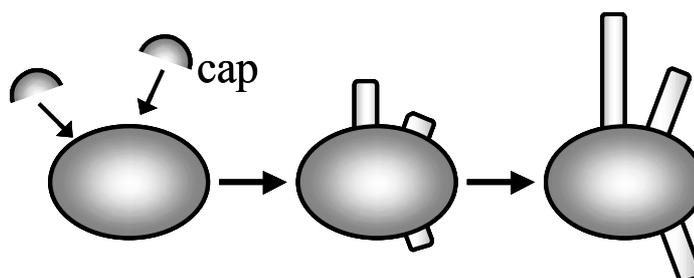


Fig. 1. 11. Half-cap model

1.5 分子シミュレーションの現状と分子動力学

前記のように SWNT の生成機構解明にむけて様々な実験的アプローチが盛んに研究されている一方、理論計算によるクラスターの分子シミュレーションも試みられている。対象のスケールなどの問題から、理論化学的アプローチの分子軌道法(MO)による構造検討がもっとも主流である。ただ、*ab initio* 計算では 0 K での全エネルギーの安定性の比較に終始しており、半経験的 MO 計算でも常温での安定構造の比較であり、フラーレンや SWNT 生成温度である数千°C のオーダーとは大きくかけ離れている。また実際には分子集団としての挙動がマクロ的現象を支配しているが、MO 法の現状では単独に存在する分子のエネルギー状態という視点から離れられない。さらにこれらの分子軌道法計算では時間の経過とともに変化する構造を追うことができず、蒸発した炭素が冷却段階でどのようなプロセスを経て、フラーレンや SWNT 構造へ発展するのか、一連の流れを系統的に把握するのは不可能である。

これらの問題を解決するために、分子動力学やモンテカルロ法のスケールでシミュレーションを行ったものも報告されているが、いずれも意図的に予想モデルに帰結すべく、人工的に加えた初期条件、境界条件に強く依存しており、炭素原子が孤立状態から自発的にクラスタリングしていくメカニズムを説明するには不十分である。さらに実現象の時間スケールと計算可能な時間スケールとの間には埋めがたい差異があるため、単純に実現象のスケールでシミュレーションを行うことが現実的でなく、様々な空間的拘束条件を導入する必要に迫られている。

一方、工学的には薄膜生成、レーザー加工などの分野における微細技術の高度化から、マイクロスケールからの現象解明が求められている。分子動力学法は、これらマイクロスケールの熱流体現象を取り扱う手法として計算機能力の向上とともに発展してきたが、現状では気液系での蒸発、凝縮、あるいは比熱の検証など、比較的低エネルギースケールで緩和時間の短い系における計算が主流である。ポテンシャルエネルギー ε と運動エネルギー kT のオーダーがほぼ同じ程度のスケール($\varepsilon \approx kT$) で、現象の緩和時間 τ がピコ秒のスケール($\tau \approx 1\text{ps}$)であることから、計算機能力の制限を受けにくいという側面に起因するものである。しかし現実の現象では、化学反応など、ポテンシャルエネルギーが運動エネルギーのオーダーと比較して大きく($\varepsilon \gg kT$) 緩和時間も長い($\tau \gg 1\text{ps}$)場合が大部分である。このように時間スケールの異なる現象を取り扱う手法を確立することにより、化学反応、また長時間スケールでの構造緩和を含む、半導体生成過程における微細加工など、理論的、工学的に興味深い現象についての応用も可能となると考えられる。

1.6 研究の目的

前述のように，SWNT 生成メカニズムは依然として明らかにはなっておらず，これらに対する理解，理論的興味と同時に，新素材として期待されている SWNT の工学的応用に向けても不可欠な重要課題である．

本研究では，比較的長時間にわたるクラスター成長過程を計算可能な分子動力学法(Molecular Dynamics Method)によって SWNT 生成機構の解明に向けた分子シミュレーションの可能性を追うことを目的とした．本研究では，可能なかぎり人為的拘束条件を排除するため，基本的に孤立炭素原子状態からのクラスタリングを計算している．ただし，SWNT の生成過程をシミュレートし，その生成モデルを構築する目的上，時間スケール圧縮のため，密度を高くする，温度制御を工夫する，セルのサイズを変化させ密度を維持する等，一般的分子動力学では必ずしも適切でない操作を行っているので，その効果についても詳細に考察を加えた．これらの時間的，空間的スケールの圧縮手法は，CVD など分子スケールでの効果が現れ，かつ長時間スケールである他の熱流体現象に関する分子動力学法への適応を可能にすると期待される．

第二章 計算方法

2.1 シミュレーションの指針

まず始めに、計算を行う上での問題点について考察する。

古典分子動力学法を用いるにあたり、最初の課題は分子間のポテンシャルをどのように表現するかという問題である。本研究の対象は、化学反応をともなうクラスタリング過程をシミュレートすることで、その際、炭素の結合状態は sp, sp^2, sp^3 と変化していくため、これらを適切に表現する関数をもちいる必要がある。しかし、クラスタリングに適したポテンシャル関数の最適化が本研究の主旨ではないので、本研究では炭素間ポテンシャルに関しては、Brenner⁽¹⁷⁾によって提唱された経験的 Tersoff 型ポテンシャル⁽¹⁸⁾を簡略化して採用した。また金属に関するポテンシャル Brenner 型を基に山口らが考案したポテンシャル⁽¹⁹⁾を採用した。

別の課題として、計算によって得られる結果と、現実の現象との時間、温度スケールの対応である。実験的にも実際に SWNT が生成される瞬間の、密度、温度などの正確なパラメータは、測定が困難なことから未だ確定されていないが、大まかな SWNT 生成の時間オーダーは、アーク放電で 1- 100 ms 程度、レーザー蒸発法で 100 μ s 程度と見積もられる。当然、この時間オーダーで分子動力学法計算を行うのは現在の計算機環境は不可能である。本研究では仮想的に

- (1) 炭素原子の密度を圧縮し、衝突頻度を増加させる。
- (2) 周期境界条件を施したセルを時間経過とともに狭くすることで、密度を維持し衝突を促進させる。

ことで時間スケールを短縮することを試みた。このため現象を支配する因子を検討し、密度圧縮に関する影響を補償する必要がある。クラスタリングの支配因子を次の三段階に分けて考える。

- A. クラスタ同士の衝突による成長または解離
- B. 雰囲気ガスとの衝突または熱放射によるクラスタの冷却
- C. クラスタ同士の衝突後から次の衝突までのクラスタ構造のアニール

(1),(2)の仮想的な密度圧縮によって A. の衝突回数を増加させていることになるが、これを補償するため B. の冷却速度も速める必要がある。現実の現象では、時間スケールと雰囲気ガスの効果を考慮すると、並進、回転、振動の各運動エネルギーが平衡状態になっていると考えられる。本計算ではこれらを実現するため、並進、回転、振動温度を独立に制御することによって、擬似的に平衡条件を実現した。C. に関しては前駆体クラスタの状態に関しては、大幅にアニールを抑制したまま衝突を促進させているため、独立に検討した。炭素と触媒金属からなる微粒子に関しては、前駆体クラスタ同士の衝突によって、セル内すべての分子が結合した状態以降も、温度制御を課したまま、長時間計算を続けることにより、微粒子のアニール状態を実現した。

2.2 シミュレーションのフローチャート

本研究のシミュレーションのフローチャートを以下に示す。

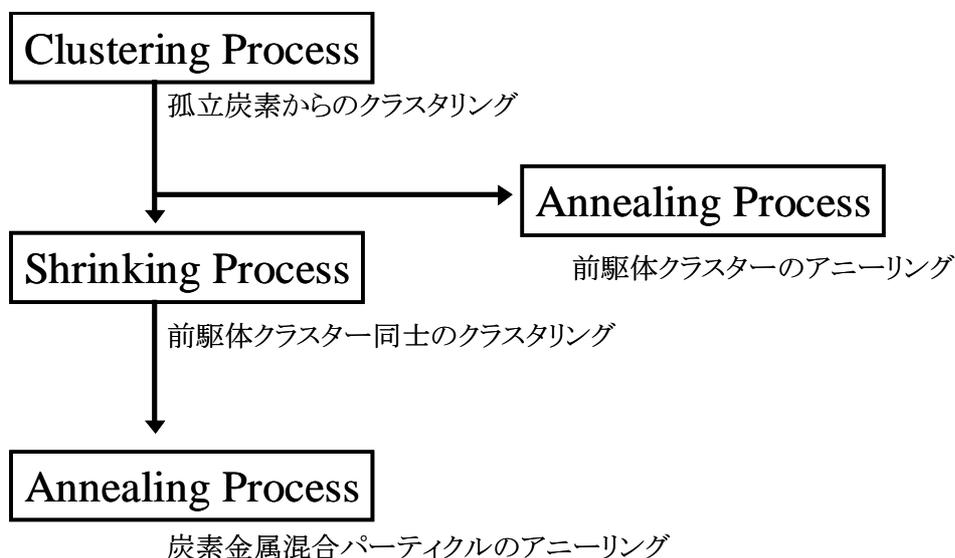


Fig. 2. 1. シミュレーションのフローチャート

第3章で、孤立炭素からのクラスタリング過程をシミュレーションし、前駆体クラスターの生成過程を検討した。また密度圧縮、温度制御などによる計算時間の圧縮を施しているため、時間、温度スケールの対応に関して、FT-ICRによる質量測定の実験結果との比較により詳細に考察した。

第4章では、Clustering Processで生成した特定の前駆体クラスターだけを取り出し、アニーリング計算を行うことで前頁C.の問題に関して考察を加えた。ここではFT-ICRによる反応実験の結果と比較することでこの段階で起こっている現象の予測を試みた。

第5章で、第3章のClustering Processの続きを計算することで、前駆体クラスター生成後のガス中で起こっている現象を検討した。これ以降、前駆体クラスター生成により衝突頻度が減少するため、周期境界条件を施したセルを時間経過とともに狭くして、衝突密度を維持することを試みた。またその操作の妥当性に関する考察も加えた。

第6章で、第5章のShrinking Processで生成した金属炭素混合パーティクルのアニール計算を施した。その際、温度条件による生成物の違いを詳細に検討することにより、SWNT生成のための最適条件を定性的ながら予測を試みた。

2.3 炭素原子間のポテンシャル

炭素原子間相互作用は Brenner⁽¹⁷⁾が CVD によるダイヤモンド薄膜の成長シミュレーションにもちいたポテンシャルを採用した Brenner は Tersoff⁽¹⁸⁾のポテンシャルについて 結合に関して改良を加え, 炭化水素系の原子間相互作用を表現した. このポテンシャルでは遠距離の炭素原子同士が及ぼし合う力はカットオフ関数により無視し, 各炭素原子に対する配位数によって結合エネルギーが変化する事を考慮して, 小型の炭化水素, グラファイト, ダイヤモンド構造など多くの構造を表現できるよう改良されている.

系全体のポテンシャル E_b は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される.

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (2.1)$$

ここで, $V_R(r), V_A(r)$ はそれぞれ反発力項, 引力項であり, 以下に示すようにカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の指数関数を用いられている.

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\} \quad (2.2)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\right\} \quad (2.3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (2.4)$$

B^* は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ との角度 θ_{ijk} の関数で, 結合状態を表すように引力項の係数となっている.

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F(N_i, N_i, N_{ij}^{conj}) \quad (2.5)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G_c(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (2.6)$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (2.7)$$

ここで用いた定数の値を TABLE 2. 1 に示す.

TABLE 2. 1. C-C potential parameters.

D_e (eV)	S	β (\AA^{-1})	R_e (\AA)	R_1 (\AA)	R_2 (\AA)	δ	a_0	c_0	d_0
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5

Brenner のモデル化では、炭素原子 i, j , 及びこれらに結合する分子の配位数 N_i, N_j, N_{ij}^{conj} の関数として補正項 F を(2. 5)式に付加している。これは炭化水素分子などの π 共役結合系に関して最適化して得られたもので、ダイヤモンド構造を安定に存在させるべく追加されていると考えられる。ここで問題となるのは、このモデルでは水素終端されていない小型の炭素クラスターについて考慮されていないのに対し、本研究での前駆体の大部分はこの形状であるということである。このため、このポテンシャルをそのまま用いると、グラファイト端部やダイヤモンドなどの大型のものに小型のクラスターが付着して sp^2, sp^3 などの構造を成長させることは可能であるが、小型のクラスター同士のクラスタリングによってはこれらの構造を形成することが出来ないことが分かった。そこで本研究では、不適当な影響を与えるこの補正項 F を省略して用いた。

2.4 炭素—金属, 金属—金属間ポテンシャル

金属炭素混合系のシミュレーションには, 炭素原子間ポテンシャルに加え, 炭素—金属間, 金属—金属間のポテンシャル関数も必要になる. クラスタ成長過程においては, これらの相互作用は, 単純な二体相関ではなく周辺の状況により変化するため, これらを考慮した多体ポテンシャルが要求される. ところが, 炭素との相関という特殊性のみならず, La や Ni といった金属については, 分子動力学シミュレーションで取り扱われることがほとんどないため, 適切なポテンシャル関数が提案されていない. 本研究では上記の現状において, 山口ら⁽¹⁹⁾が構築した炭素—金属間, 金属—金属間多体ポテンシャルを採用した. このポテンシャルは小型のクラスタ $MC_n, M_n (M: La, Ni; n=1-3)$ について Becke の 3 変数交換ポテンシャル⁽²⁰⁾, Lee-Yang-Parr⁽²¹⁾ の相関ポテンシャル(B3LYP)を用いた密度汎関数法(DFT)による計算結果に基づき, 炭素原子間に用いた Brenner のポテンシャルを参考にして構築されている. 本研究では, SWNT 生成の触媒として最も一般的な Ni と, 金属内包フラーレンへ内包することが実験的に確認されている La を使用した.

2.4.1. 炭素—金属間ポテンシャル

炭素—金属間系全体のポテンシャルは各結合エネルギーの総和で表されるとし, 金属原子 i と炭素原子 j 間の結合エネルギー E_b を次のように表す.

$$E_b = V_R + V_A + V_C \quad (2.8)$$

$$V_R = f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\right\} \quad (2.9)$$

$$V_A = -f(r_{ij}) \cdot B^* \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\right\} \quad (2.10)$$

$$V_C = -f(r_{ij}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_C c_M}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

ここで, V_R, V_A はそれぞれ Morse 型の斥力と引力, V_C はクーロン引力を表す. 但し, La-C 間においては金属原子から炭素系への著しい電荷移動が認められたが, Ni-C 間では, これが無視できる程度に小さかったため, Ni-C 間についてはクーロン引力項 V_C を省略した. この項により, 金属原子から炭素クラスタへの電子移動量に伴うクーロン力の差による両金属原子の挙動の違いを表現できる. また, f はカットオフ関数であり, これを用いて金属原子の炭素配位数 N^C を以下のように定義し, Morse 型引力項の係数 B^* , 荷電数 c を配位数の関数として表現した.

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1}\right) / 2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (2.12)$$

$$N^C = 1 + \sum_{\text{carbon } k(\neq j)} f(r_{ik}) \quad (2.13)$$

$$B^* = \{1 + b(N^C - 1)\}^\delta \quad (2.14)$$

$$c_M = 3 - \exp(-k_1 N^C + k_2), \quad c_C = c_M / N^C \quad (2.15)$$

(2.15) 式では価電子数3を漸近値として、配位数の増加とともに金属の荷電数 c_M が増加する。パラメータの決定に際しては、まず各構造でのポテンシャル極小点における電荷量をもとに (2.15) 式の係数を決定しクーロン力項 V_C を求め、その後、他の2項 V_R, V_A をフィットさせることにより他の係数を求めている。

このようにして決定された各パラメータの値を TABLE 2.2. に、La-C, Ni-C 系において、 $N^C = 5$ および $N^C = 15$ の場合の結合エネルギー E_b , 引力項 V_C の形状を Fig. 2. 2. に示す。定性的には、TABLE の電気陰性度の差を含んだかたちとなっており、配位数の増加後も強いクーロン引力を維持するイオン結合的ポテンシャルを含む La-C 結合系、および、配位数の増加に対してポテンシャルが減衰する共有結合的ポテンシャルのみを考えた Ni-C 結合系の違いを表現している。

TABLE 2.2. Potential parameters for metal-carbon interactions.

	D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	b	δ	k_1	k_2
La-C	4.53	1.3	1.5	2.08	3.2	3.5	0.0854	-0.8	0.0469	1.032
Ni-C	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8	-	-

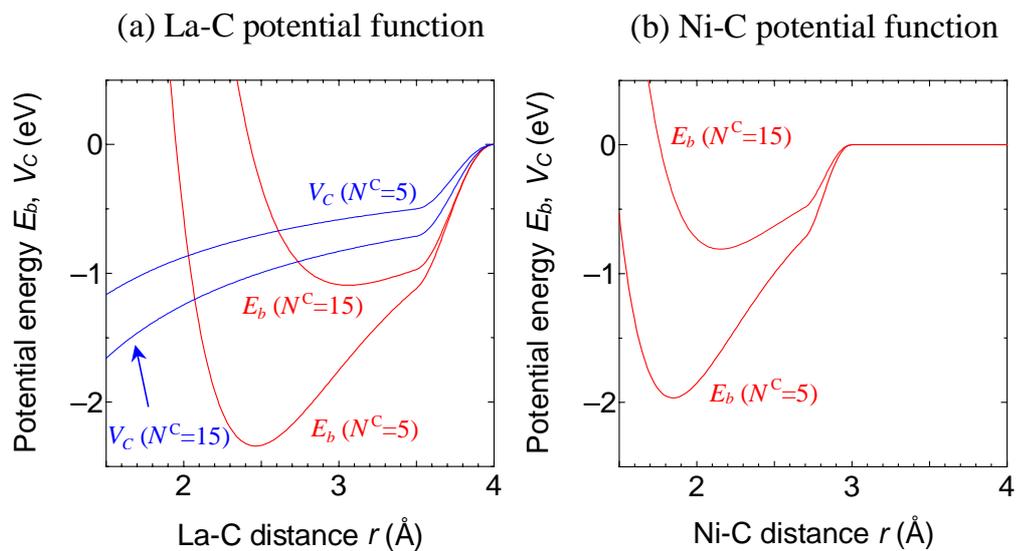


Fig. 2.2. Metal-carbon potential function and Coulomb term for (a) La-C, (b) Ni-C.

2.4.2. 金属 金属間ポテンシャル

金属 金属間についても、(2.8) 式と同様に 3 項に分離して定式化している。ただし、この場合は、(2.10) 式の B^* を使う代わりに、結合エネルギー D_e と平衡殻間距離 R_e を、金属配位数 N_{ij} の関数として以下のように直接的に表現している。

$$N^M_i = 1 + \sum_{\text{metal } k (\neq j)} f(r_{ik}), \quad N_{ij} = \frac{N^M_i + N^M_j}{2} \quad (2.16)$$

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij} - 1)\} \quad (2.17)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N_{ij} - 1)\} \quad (2.18)$$

Fig. に示すように、La-La 系に関しては付録 Fig. A. 6. の各データと結晶状態での構造⁽²²⁾、Ni-Ni 系に関しては、それに加えて Tight-Binding 法を用いた計算による計算結果⁽²³⁾を参照し、結合エネルギー、結合距離についてフィッティングしている。

計算に用いたパラメータの値を TABLE 2. 3. に、各系における、 $N_{ij}=1-3$ での結合エネルギー E_b の関数形を Fig. 2. 3. に示す。

TABLE 2. 3. Potential parameters for metal-metal interactions.

	S	β (1/Å)	D_{e1} (eV)	D_{e2} (eV)	C_D	R_{e1} (Å)	R_{e2} (Å)	C_R	R_1 (Å)	R_2 (Å)
La-La	1.3	1.05	0.740	2.64	0.570	3.735	0.777	0.459	4.0	4.5
Ni-Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

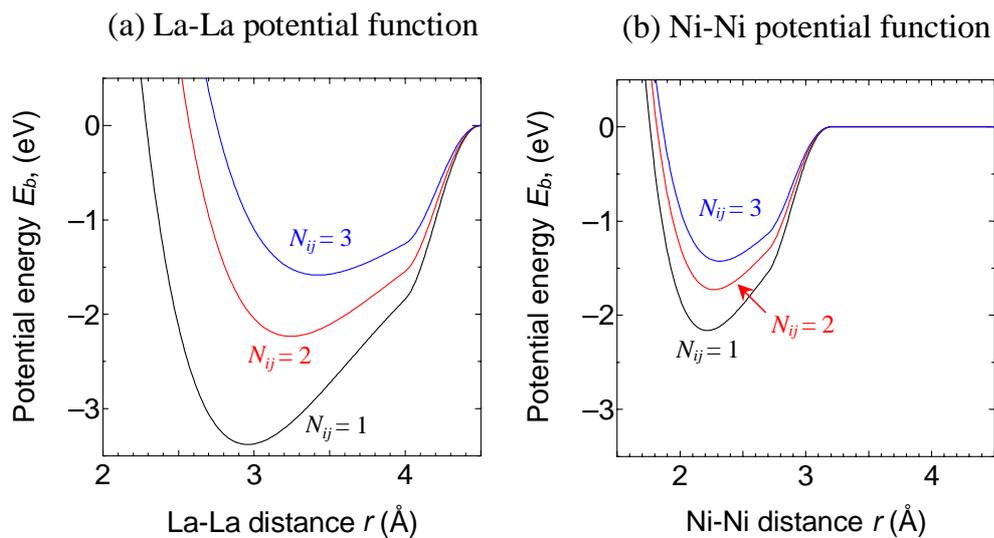


Fig. 2. 3. Metal-metal potential functions for (a) La-La, (b) Ni-Ni.

2.5 温度計算とその制御

原子間距離がカットオフ距離 R_2 よりも短い二つの炭素原子間に C-C 結合が存在すると仮定し、C-C 結合によって結ばれた炭素原子の集団をクラスターと定義する n 個の炭素原子で構成されるクラスター C_n の全運動エネルギーは以下のように並進エネルギー K_T 、回転エネルギー K_R 、振動エネルギー K_V に分離される。

$$K_T = \frac{1}{2} nm |\bar{\mathbf{v}}|^2 \quad (2.19)$$

$$K_R = \frac{\left| \sum_{i=1}^n m \mathbf{r}_i' \times \mathbf{v}_i' \right|^2}{2 \sum_{i=1}^n m |\mathbf{r}_i'|^2} \quad (2.20)$$

$$K_V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m |\mathbf{v}_i'|^2 - K_R \quad (2.21)$$

ここで m は炭素原子の質量、 $\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}}$ 、 $\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}$ はそれぞれクラスター重心の位置 $\bar{\mathbf{r}}$ 、速度 $\bar{\mathbf{v}}$

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i, \quad \bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i \quad (2.22)$$

に対する各構成原子の相対位置、相対速度である。このとき各クラスターの温度、及びそれらに自由度の重みを掛けた系全体の温度(total)はそれぞれ次のように表される。

$$T_T = \frac{2K_T}{3k_B}, \quad T_T^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_T T_T}{\sum \nu_T} = \frac{2 \sum K_T}{3Nk_B} \quad (2.23)$$

$$T_R = \frac{2K_R}{k_B \nu_R}, \quad T_R^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_R T_R}{\sum \nu_R} = \frac{2 \sum K_R}{k_B \sum \nu_R} \quad (2.24)$$

$$T_V = \frac{2K_V}{k_B \nu_V}, \quad T_V^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_V T_V}{\sum \nu_V} = \frac{2 \sum K_V}{k_B \sum \nu_V} \quad (2.25)$$

但し、 ν は各クラスターの運動自由度、 k_B は Boltzmann 定数である。

クラスター運動の自由度に関して並進自由度 ν_T 、回転自由度 ν_R 、振動自由度 ν_V はそれぞれ TABLE 2.4. のように定義される。

TABLE 2.4. Number of freedom of motion.

	ν_T	ν_R	ν_V
monomer	3	0	0
dimer	3	2	1
n -mer ($n > 2$)*	3	3	$3(n-2)$

平衡状態においては

$$T = T_T = T_R = T_V \quad (2.26)$$

となる。

また、擬似的に平衡状態を実現するため、並進、回転、振動に対して 0.1 ps 毎に制御温度 T_c と各温度の差を 60 % に縮小するよう独立に速度スケーリングを施した。時刻 t における系の温度を $T(t)$ 、 $\Theta = T - T_c$ とおくと、発熱が無い場合には

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dt}{\tau_T} \quad (2.27)$$

なる微分方程式が成り立つので (τ_T は温度制御の特性時間)

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-t/\tau_T) \quad (2.28)$$

$$\frac{\Theta(t+\Delta t)}{\Theta(t)} = \exp(-\Delta t/\tau_T) \quad (2.29)$$

すなわち Δt 毎に温度差を r 倍とする場合には

$$\tau_T = -\frac{\Delta t}{\log(r)} \quad (2.30)$$

なる関係がある。よって、 $\Delta t = 0.1$ ps、 $r = 0.6$ とすると、

$$\tau_T = 0.45 [\text{ps}]$$

がシミュレーションにおける温度制御の特性時間となる。

2.6 数値積分法

分子動力学法では各分子の位置に依存するポテンシャルエネルギー関数を仮定し，その総和として系全体のポテンシャルエネルギー E を定義し，各分子の挙動を Newton の運動方程式に従う質点の運動として扱う．このとき分子 i に関する運動方程式は

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.31)$$

となる．差分展開は Taylor 展開の第 2 項までの近似による Verlet 法⁽²⁴⁾を用いた．以下に Verlet アルゴリズムを示す．

微小時間 Δt について，Newton の運動方程式の 2 階導関数を 2 次精度の中央差分で近似すると，次のようになる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.32)$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる．

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.33)$$

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当の与えれば，式(2.32)より質点の位置を追跡していくことができる．これが Verlet アルゴリズムである．しかし，次に示すように初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である．式(2.33)と式(2.32)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去すると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.34)$$

この式で $t=0$ とすれば， $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ が得られる．

計算アルゴリズムの主要手順を示す．

1. 初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ および初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与える
2. $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を計算する
3. 時間ステップ n の力 $\mathbf{F}_i(n\Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{r}_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
5. $(n+1)$ を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴であり，そのために前項で示した速度スケールリング法が適用できないという性質がある．また速度は式(2.33)から得られるが，この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので，桁落ちに注意しなくてはならない．

そこで本研究では質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴリズムを改良した，改良 Verlet(velocity Verlet) アルゴリズムを採用した．質点の位置と速度をテイラー

級数展開して、3 次以上の項を無視し、速度の展開式の 1 階微分を前進差分で近似して、次式を得る。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.35)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.36)$$

計算アルゴリズムの主要手順を示す。

1. 初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ および初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与える
2. 力 $f_i(0)$ を計算する
3. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{r}_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{F}_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
5. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{v}_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
6. $(n+1)$ を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

この改良 Verlet アルゴリズムでは、質点の運動を速度とともに追跡するので式(2.33)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない。この改良 Verlet アルゴリズムにより計算した速度をスケールリングすることにより擬似的に平衡状態を実現した。

2.7 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある．局所誤差は 1 ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり，時間刻み Δt が小さいほど小さくなる．一方，累積誤差が全区間で累積されたもので，全ステップ数 ($1/\Delta t$ に比例) が大きいほどこの誤差は増える．従って Δt は小さければ小さいほどよいというものではない．さらにシミュレーションの時間スケールは Δt に比例することや，桁落ちによる誤差を招く可能性が生じるなどから Δt は，エネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくとるのが望ましい．

物理的な観点から考察すると，一般にエネルギーのスケール ε ，長さのスケール σ によりポテンシャルが $\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ と表される場合の一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t} \quad (2.37)$$

となる．ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$ ，無次元時間 $t' = t/\tau_l$ を用いると

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_l^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'} \quad (2.38)$$

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較して，

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_l^2} = 1, \quad \tau_l = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \quad (2.39)$$

として差分の時間スケール τ_l が求まる．この τ_l は $r'=1$ ，すなわち長さ σ 移動するの要する時間のオーダーであるので，時間刻み Δt は τ_l に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要がある．本研究で用いたパラメータについて， $\varepsilon = R_e = 6.325$ [eV]， $\sigma = D_e = 1.315$ [Å] とすると， $\tau_l \approx 20$ [fs] となる．

また Δt は，熱振動数周期と比べて十分小さく(2桁程度小さく) する必要がある．C-C 結合の振動周波数はおよそ 1800 cm^{-1} すなわち 5.4×10^{13} Hz であるので，振動周期は約 2×10^{14} 秒程度である．したがって Δt は 10^{-16} 秒のオーダー程度が望ましい．本研究ではこれらを考慮し，計算時間との兼ね合いから， $\Delta t = 0.5$ [fs] として計算を行った．

2.8 周期境界条件

物質の諸性質を考えると、通常のマクロな性質を持つ物質には 10^{23} 個程度の分子が含まれることになる。しかし、計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない。そこで、一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある。一般に物質は表面付近と内部とは異なる性質を示すため、表面の影響のない内部の状態（バルク状態）をシミュレートしようとする、表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し、その内部に関して性質を調べなければならない。しかし、周期境界条件を用いれば、表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で実現できる。周期境界条件では、計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する。(Fig. 2.3. は、二次元平面内の運動の場合を表す)

計算領域内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる。また計算領域内の分子には計算領域内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり、これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる。実際の計算においては、計算時間の短縮、空間当方性の実現のため、分子 i に加わる力を計算する際、分子間距離 r が打ち切り距離より離れた分子 j からの力の寄与は無視する。ここでは、注目している分子にかかる力は、その分子を中心とした計算領域の一辺の長さ l_v の立方体内にある分子からのみとした。分子 i から見た分子 j の位置ベクトルの成分が、 $l_v/2$ より大きいとき l_v だけ平行移動する事によって実現する。Fig. 2.3. の場合、分子 i に影響を及ぼす分子 j はイメージセル内の分子 j' として、逆に分子 j に影響を及ぼす分子 i はイメージセル内の分子 i' 考えるわけである。

Brennerによるポテンシャルなどカットオフ関数により打ち切り距離が定義されている場合は l_v をその距離の2倍以上にとれば問題ない。一般に等方的な系では1つの分子に対して距離 $r \rightarrow r + dr$ の球殻の内部に存在する粒子の数は r の2乗に比例するので、分子間相互作用が r の-3乗以上で減衰する場合には l_v を充分大きくとれば問題はないが、クーロン力などのように分子間相互作用が r の-3乗以下に比例する場合には、打ち切りに際して詳細に検討する必要がある。

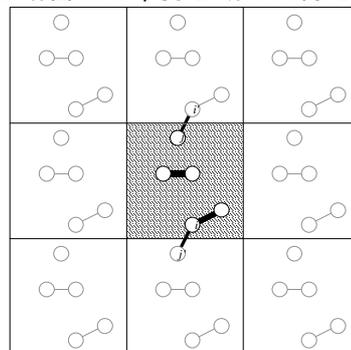


Fig. 2.3. 周期境界条件

第三章 孤立炭素からのクラスタリング

3.1 触媒金属の選定

これまでの実験的報告によると、TABLE 3.1 の周期律表に示すようにフラーレンのケージ構造に内包される金属が、第2族のCa、第3族のSc、Y及びランタノイド類に限られるのに対し、SWNTの生成には、現在のところ実験的にはフラーレンに内包されないと考えられているNi、Co、Feなどの金属元素が触媒として必要とされることが分かっている。しかし、前述のようにこれらの条件は偶然発見されたものであり、これらが炭素クラスターの成長過程において、どのような作用を及ぼしているのかは未だ理論的には解明されていない。そこで、本研究では、SWNT生成の触媒として最も一般的なNiと、金属内包フラーレンへ内包するといわれるLaを取り上げて、同条件で計算を行うことにより、孤立炭素からのクラスタリング過程における金属原子の挙動の違いを観察し、その役割について考察した。なお金属の性質の違いは、第2章で述べたポテンシャル関数の違いで表現している。

TABLE 3.1. Periodic table with Pauling's electron negativity.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	0
1	1 H 2.20																	1 He
2	3 Li 0.98	4 Be 1.57		atomic number symbol electron negativity									5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne
3	11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar
4	19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr
5	37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe
6	55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	L	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 1.62	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut					
		L	57* La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm	62 Sm 1.17	63 Eu	64 Gd 1.20	65 Tb	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb	71 Lu 1.27	
		A	89* Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

3.2 初期条件

本研究では、可能な限り人為的拘束条件を排除した上で SWNT の生成機構をシミュレートすることを目的としている。レーザー照射やアーク放電直後の状態については、 ^{12}C と ^{13}C の同位体を用いた生成実験の結果⁽²⁵⁻²⁷⁾から、一旦は炭素原子あるいは C_2 や C_3 といったレベルまで分解するものと仮定し、最初の段階として、初期条件として孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程シミュレートした。

初期条件として全方向に周期境界条件を課した一辺 585\AA の立方体セル内に、以下の3条件

- 1) 2500 個の炭素原子
- 2) 2500 個の炭素原子と 25 個の La 原子
- 3) 2500 個の炭素原子と 25 個の Ni 原子

で配置し、それぞれ原子をランダムな方向に速度を与え、並進、回転、振動の各温度を同一の目標温度 T_C に制御する。この初期状態における炭素原子間の平均自由行程は $\lambda_c = 1/\{\sqrt{2\pi}d^2(N/V)\}^{-1} = 1130[\text{\AA}]$ となり $T_C=3000\text{K}$ のときの平均自由時間は $\tau_c = \lambda_c/\bar{v} = 49[\text{ps}]$ というオーダーである。また炭素原子と金属原子の比率は 100:1 とし、実験に使用される炭素ロッドの一般的な混合比(0.6 – 1.2 %)に合わせている。

Fig. 3.1 は 3) の初期配置様子である。白色は孤立状態の炭素(結合なし)、水色は Ni 原子を表している。1), 2) も同様である。

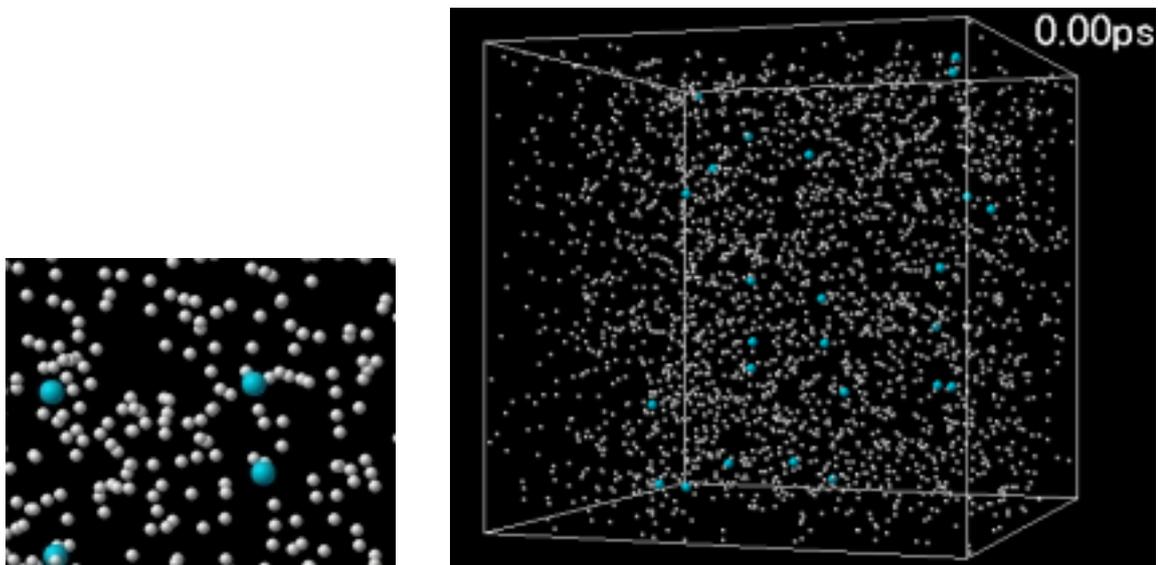


Fig. 3.1. Initial position at clustering cell.

3.3 前駆体クラスターの形成

Fig.3.2 に触媒金属 Ni を加えた系（条件 3）の、0 – 5000 ps における時間履歴のセルの様子を、Fig. 3.3 にそのセル内における炭素原子の結合数変化の時間履歴をグラフで表したものである。

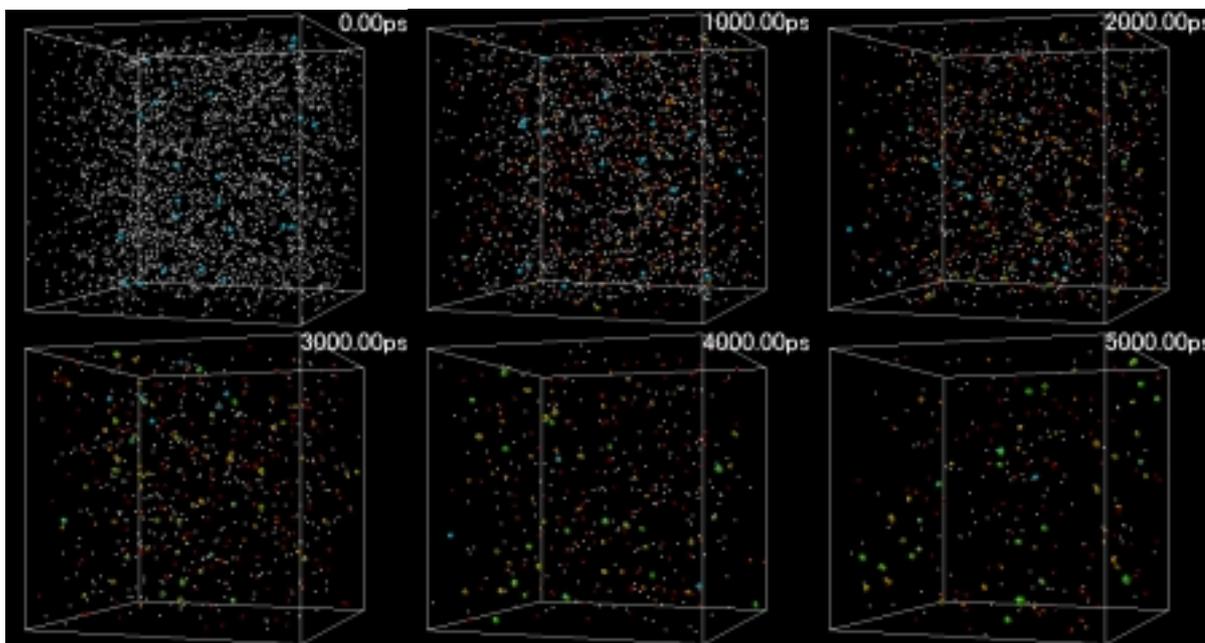


Fig. 3.2 Snapshots of the clustering process in the C & Ni system.

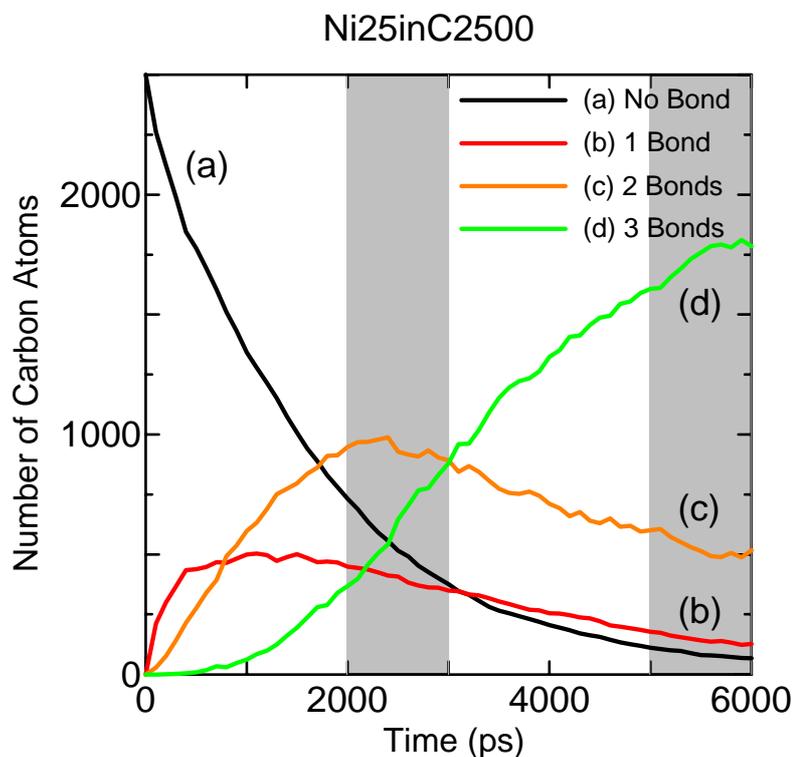


Fig. 3.3 Time change of number of carbon Atoms with specific coordination number in the C & Ni system.

図中、炭素どうしの原子間距離が 1.8\AA よりも短いものについて結合を表示し、その結合数を配位数とし、その結合の数に従い各原子を、白（結合なし）、赤（結合1）、黄（結合2）、緑（結合3）、紫（結合4）と色分けした（以下、この表記法で統一する）。Fig. 3.2 から、時間の経過とともに炭素原子のクラスタリングが進行していることが観察できる。Fig. 3.3 で結合数の変化を詳細に追うと、時間の経過とともに結合を持たない炭素の数(a)が減少し、それにもない、結合数1の炭素の数(b)が増加、 $t = 1000\text{ ps}$ あたりで飽和し、結合数2の炭素の数(c)が(b)を追い越す。さらにこのあたりから結合数3の炭素の数(d)が増加しはじめ、 $t = 3000\text{ ps}$ 近辺で、ついに(d)が(c)を追い越し、 $t = 6000\text{ ps}$ では全体の4/5が(c)の炭素である。またこの条件だと結合数4の炭素(sp^3)はほとんど観察されることはなかった。

Fig. 3.4 に他の2条件での炭素原子の結合数変化の時間履歴をグラフで示す。他の2条件でも結合数の変化の傾向は変わらないことがグラフより分かるが、(c)と(d)の交差する時間に注目すると、Laを含む系の場合、Niを含む系に比べて 500 ps も早くなっている。このことはLaが存在することでクラスタリングが促進されていることを示唆している。またCだけの系とNiを含む系で比較すると、Niが存在することにより(c)と(d)の交差する点が、若干遅くなっているがこの範囲では目立った傾向を見いだすことは難しい。

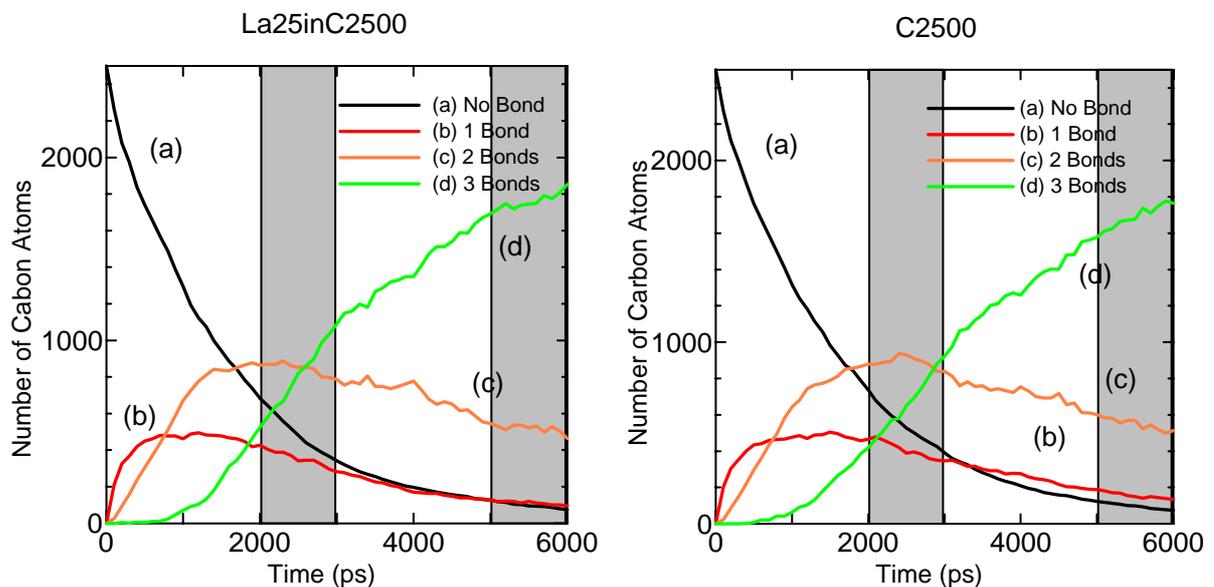


Fig. 3.4. Time change of number of carbon Atoms with specific coordination number

このように金属触媒がセル全体に及ぼす影響について考察してきたが、次に各条件のセル内で形成した個々のクラスタの形に注目する。Fig. 3.5–3.7 は $t = 6000\text{ ps}$ における各セルの様子と代表的なクラスタの構造である。

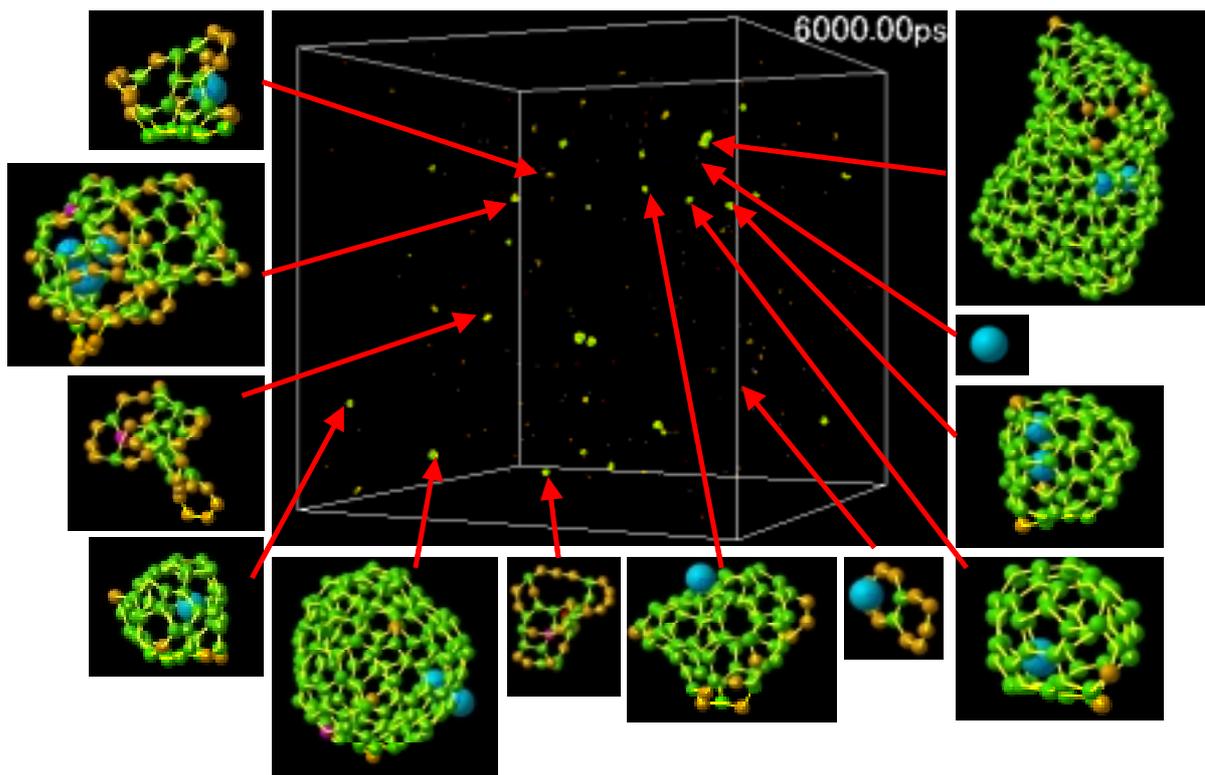


Fig. 3.5. Snapshots of clustering process at 6000 ps in the C & Ni system.

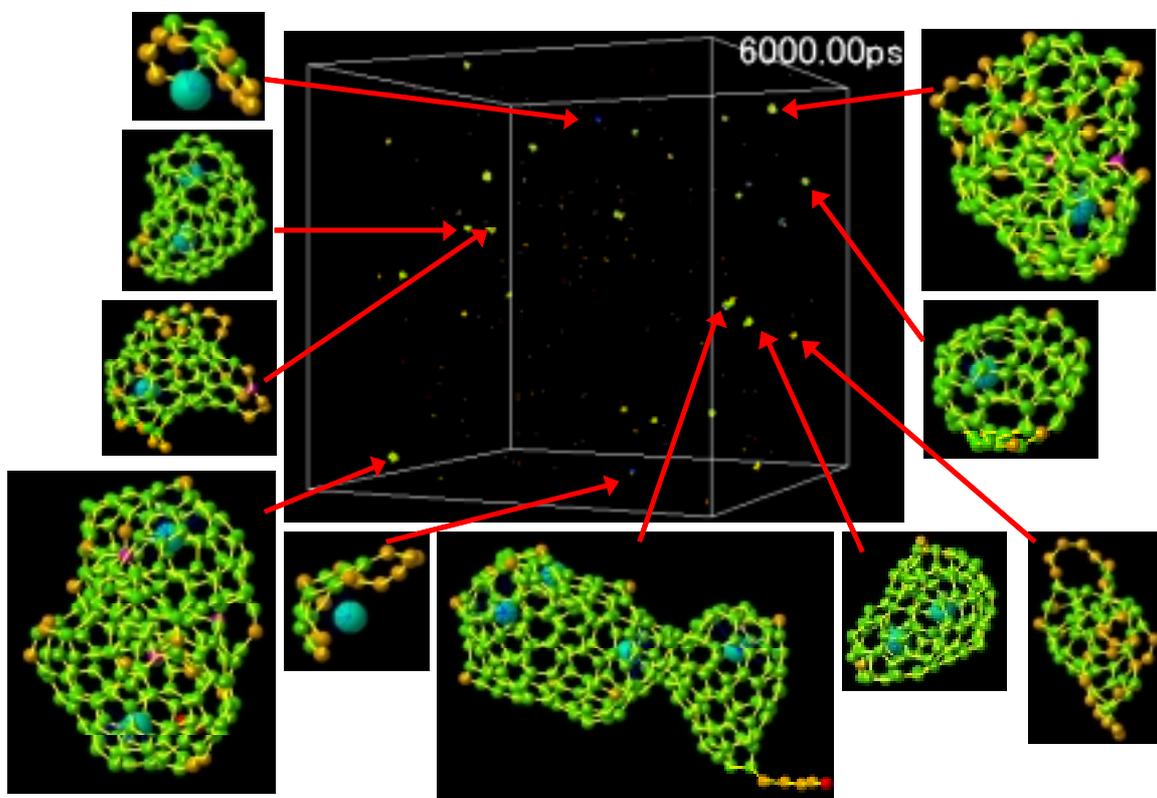


Fig. 3.6. Snapshots of clustering process at 6000 ps in the C & La system

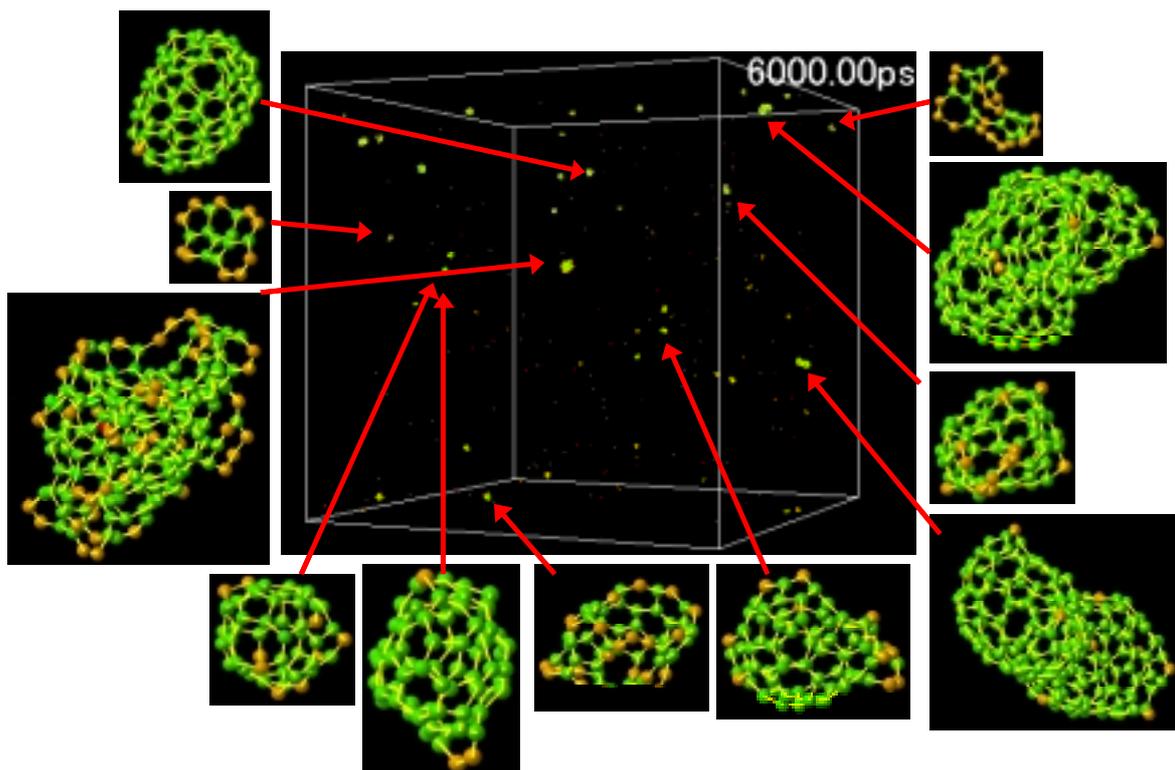


Fig. 3.7. Snapshots of clustering process at 6000 ps in the C system

各条件とも $t = 6000$ ps ではケージ状の三次元構造をもつクラスターが多数存在する．またこれらの多くが結合数 3 (sp^2)の炭素で構成されていることが確認できるが，結合数 2 のダングレング bond を持っており，安定な構造に落ち着くためのアニールがまだ不十分な段階であると考えられる．La を加えた系では，ほとんどの La 原子がケージ状炭素クラスターの内側に入っているか，平面状の炭素クラスターを強く引きつけてケージ状クラスター生成の核の役割を果たしていると考えられる (Fig 3.8(a))．一方，Ni 原子を加えた系では，La のように平面状の炭素クラスターと結合している場合でも，その平面構造を曲げるほど強く炭素クラスターに作用していない (Fig 3.8(b))．またケージ状クラスターを見ると，Ni が中に入っているものの他に，外側や表面にいる状態のものも多く観測され，ケージ状の内側が Ni にとって最も安定な場所ではないことが予想される．

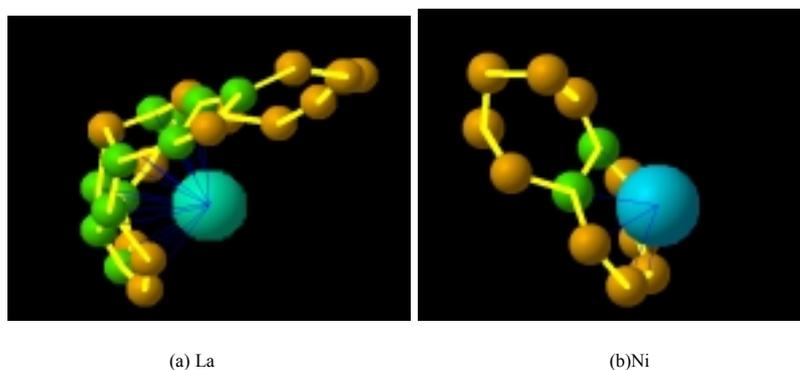


Fig. 3.8. Interaction between metal atom and flat carbon cluster.

3.4 クラスターの成長過程の比較

触媒金属の違いがクラスターの成長過程に与える影響を考察するため, Fig. 3. 5 および Fig. 3. 6 中の代表的なクラスター La@C_{87} と NiC_{73} の成長履歴を観察する.

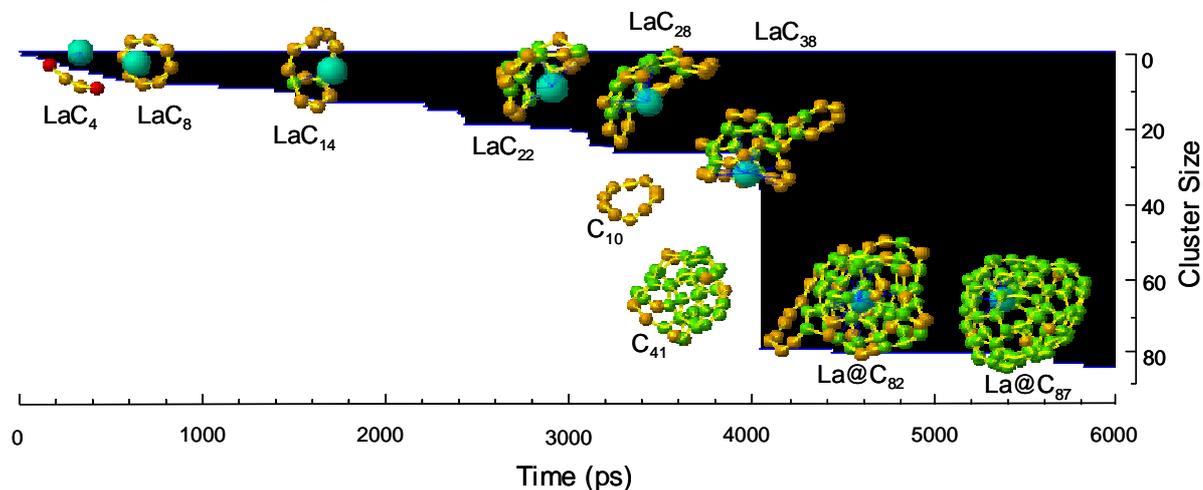


Fig. 3. 9. Growth process of La attached cluster.

Fig. 3. 9 の成長履歴より La@C_{87} に関しては, 成長初期の LaC_4 あたりまでは鎖状の炭素クラスターが La 原子を取り巻く構造(fan-type)をとることが観察されたが, この構造は MO 計算によりエネルギー的に最安定であると言われている構造と一致する. LaC_8 あたりまで成長すると炭素クラスターは環状構造に変化し, La は環の上部に位置する. さらに LaC_{14} で炭素クラスターは1つの環状からグラファイト的な多重環構造に変化し, 徐々に炭素の数が増加する. La はグラファイト平面から追い出されているが, 各炭素原子との間にクーロン引力が働くために炭素クラスターに曲率が生じる. これは $t = 6000$ ps で観察された Fig. 3. 8 (a) のクラスターと同様である. この傾向のまま炭素の数が増加するにつれ, 半球殻状の構造 (opencap) を維持しながら La を包み込むように成長する. この計算ではこの後 C_{41} と偶然衝突することで, いきなり LaC_{82} まで成長し, その後短時間で La を内包するケージ構造に変化した (Fig. 3. 10), 急激な衝突がない場合, 緩やかにこの open-cap 構造を拡張し, LaC_{60} 程度で閉じたケージ構造をとる.

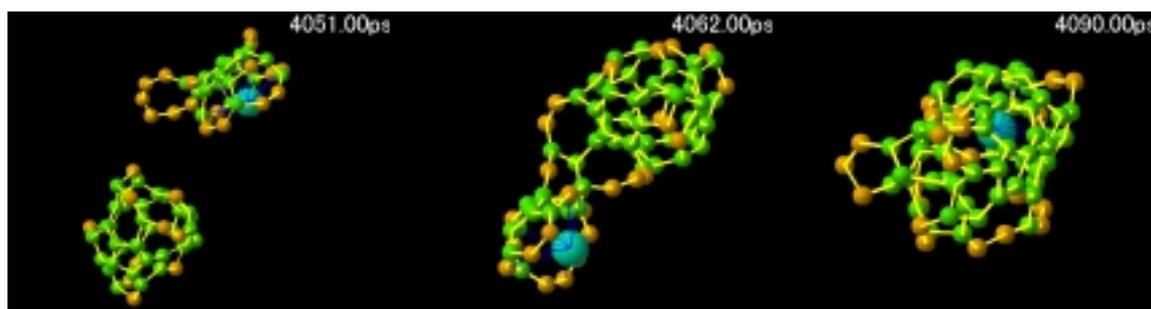


Fig. 3. 10. Snapshots of clusters collision.

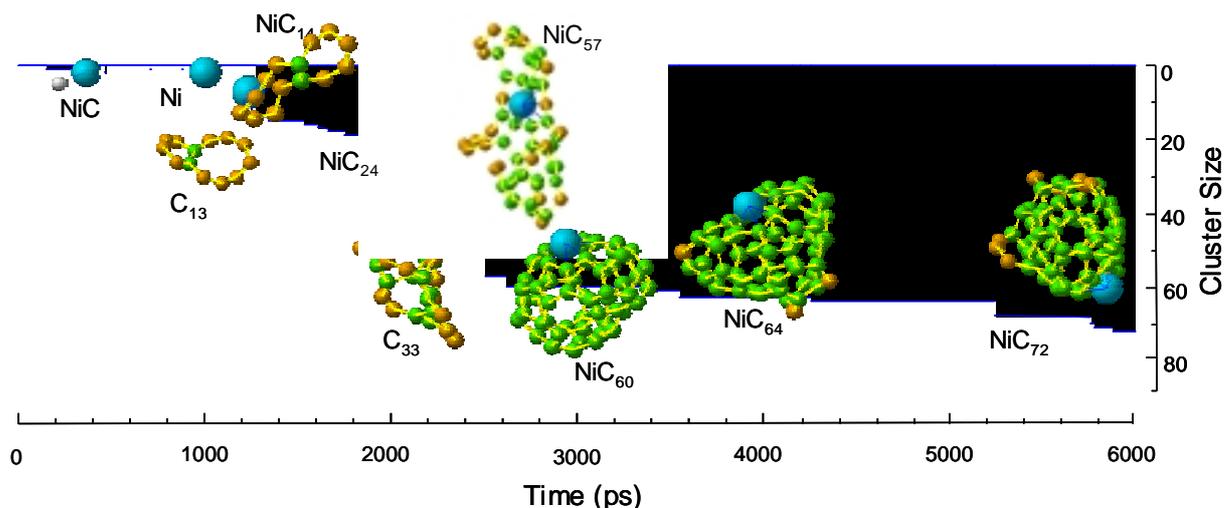


Fig. 3. 11. Growth process of Ni attached cluster.

Fig. 3. 11 に NiC_{72} の成長履歴を示す . NiC の状態で孤立炭素がぶつかり NiC_2 になった直後 , 勢いでボンドが切れ , Ni が単独の原子に戻った (Fig. 3. 12) . この現象が 700ps 近辺で再び繰り返された . これは Ni と炭素のインタラクションが小さいことが反映されており , 6000 ps 時点でも Ni の場合は単独原子で存在しているものがあるのも , この現象が起きているからである . La ではこのような現象は見られなかった .

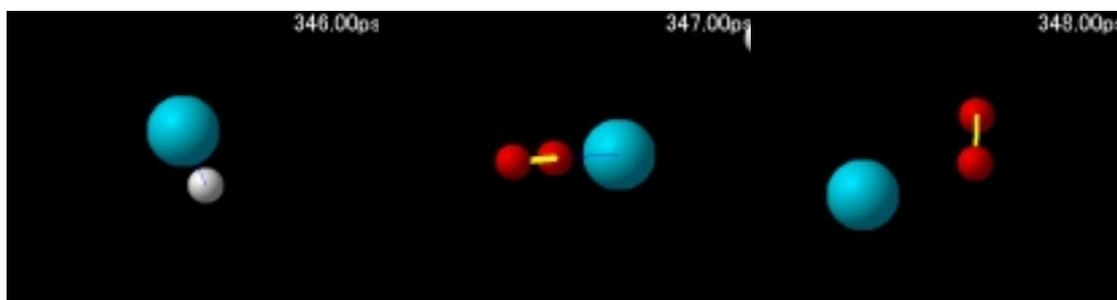


Fig. 3. 12. Snapshots of dissociation C_2 from Ni .

単独の Ni に環状の炭素クラスターが結合して NiC_{14} になった後 , 徐々に炭素のクラスターサイズが大きくなるが , NiC_{24} あたりを観察すると La の場合と比べその構造に大きな違いがみられた . La 系の場合は , 金属原子の強いクーロン力により , 球対称的に拘束された状態でクラスターが open-cap 状に成長していたのに対し , Ni 系では炭素クラスターはそれほど金属原子の影響を受けずに成長している . また Ni はグラファイト状の 7 員環や 8 員環といった構造欠陥の部分に付着したりその両側を動き回ったりしている . 約 2500ps で La の場合と同じく Ni 系でも偶然 C_{33} と偶然衝突し , いきなり NiC_{57} まで成長するがその直後の振る舞いも La 系とは異なる (Fig. 3. 13) .

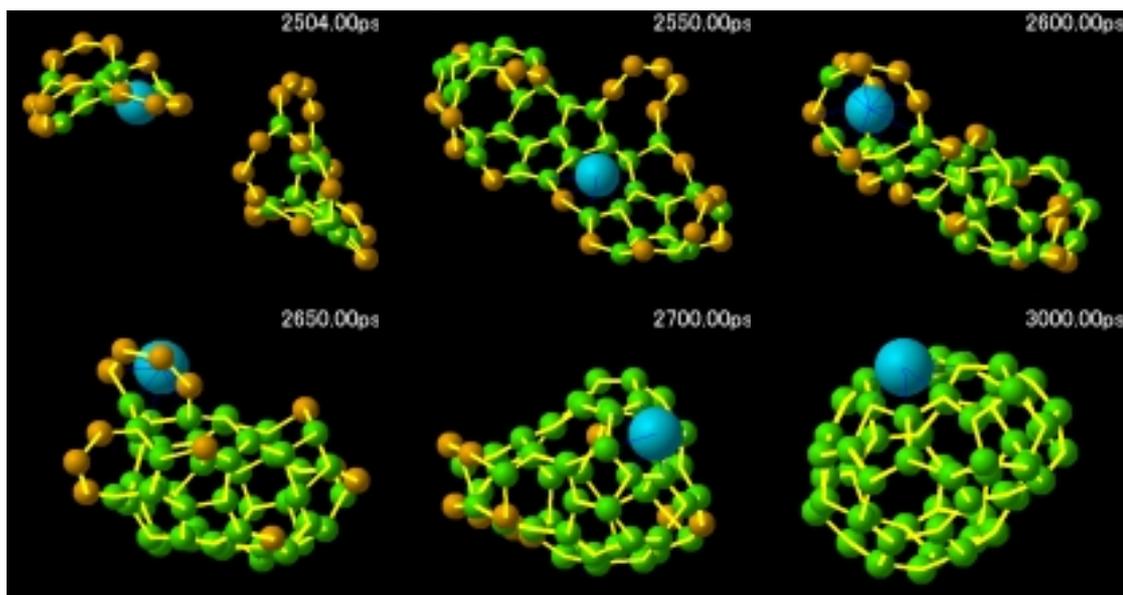


Fig. 3. 13. Snapshots of clusters collision.

衝突後，回転しながら構造を整えるが，La 系の場合は La が炭素クラスターを強く引きつけ短時間で La を内包したケージ構造になったが，Ni 系では本来は炭素ケージ構造が閉じるべきサイズとなっても先ほど同様，球殻面上の 7 員環や 8 員環といった構造欠陥の部分に付着し，炭素ケージの内外を盛んに出入りする．

これらより，La は初期段階では炭素を強く引きつけクラスタリングを促進する働きがあるとともに，炭素ケージ構造が閉じるサイズで速やかに内包され，構造の安定化に寄与するが，Ni では炭素とのインタラクションが強くないのでクラスタリングの促進効果は期待できない．また本来炭素ケージ構造が閉じるべきサイズになっても球殻面上の 7 員環や 8 員環といった構造欠陥の部分に付着し，炭素ケージの内外を盛んに出入りすることでこのサイズでのアニーリングの妨げになる．このことは，さらなる衝突でもっと大きなサイズのクラスターへと発展する確率を上げているという見方もできる．ちなみに La 系のクラスタリングの促進は，3. 2. での考察と一致している．

3.5 クラスターの質量分布と FT-ICR 質量分析実験との比較

次に生成されたクラスターの質量（計算では炭素の個数）分布にどのような傾向があるのかをレーザー蒸発炭素クラスターの FT-ICR 質量分析装置⁽²⁸⁾による質量スペクトルと比較しながら考察する。

FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析装置であり、原理的に 10,000amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である。その心臓部にあたる ICR セルは 6Tesla の一様な強磁場中に置かれている。内径 42mm 長さ 150mm の円管を縦に 4 分割した形で、2 枚の励起電極(Excite)と 2 枚の検出電極(Detect)がそれぞれ対向して配置され、その前後をドア電極が挟む。一様な磁場密度 B の磁場中に置かれた電荷 q 、質量 m のクラスターイオンは、ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロン運動を行うことが知られており、その周波数 $f = qB/2\pi m$ は、比重力 q/m によって決まる。質量スペクトルを得るためには、クラスターイオン群に適当な変動磁場を加え、円運動の半径を十分大きく励起したうえで検出電極間に誘導される電流を計測する。クラスター源で生成されたクラスタービームはスキマーと減速管を通過した後 ICR セルに直接導入される。減速管はクラスターイオンが管の中央付近に到達するまで 0V に保たれており、その後一瞬のうちに負の一定電圧に下げられる。クラスターは減速管を出て Front Door に到達するまでの間に一定値の並進エネルギーを奪われる。ICR セルの前方には一定電圧に保つ Front Door と、クラスタービーム入射時にパルス的に電圧を下げイオンをセル内に取り込む Screen Door、後方には Back Door 電極を配置してある。それぞれ $\pm 10V$ の範囲で電圧を設定でき、減速管で減速されたクラスターイオンのうち Front Door の電圧を乗り越えて Back Door の電圧で跳ね返されたものがセル内に留まる設計となっている。

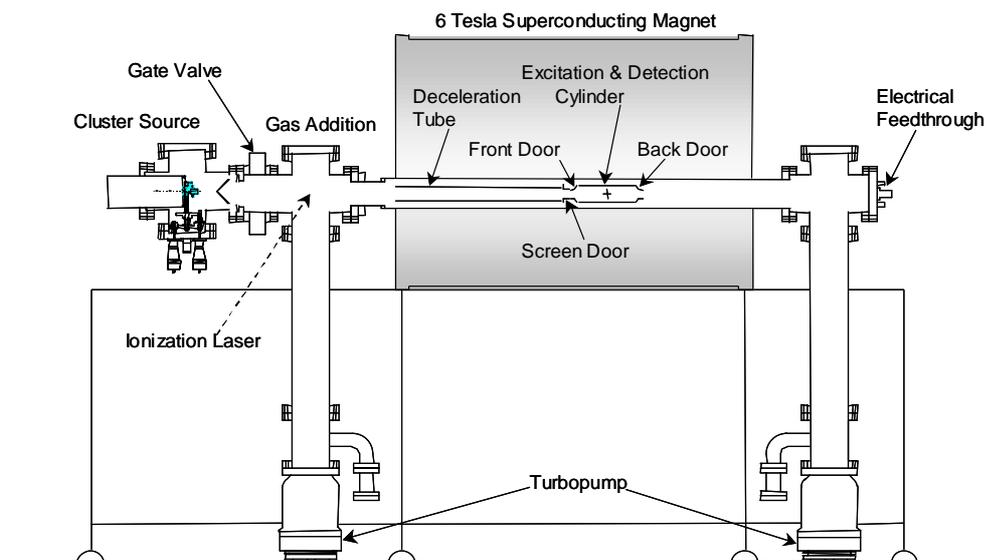


Fig. 3. 14. FT-ICR apparatus with direct injection cluster beam source.

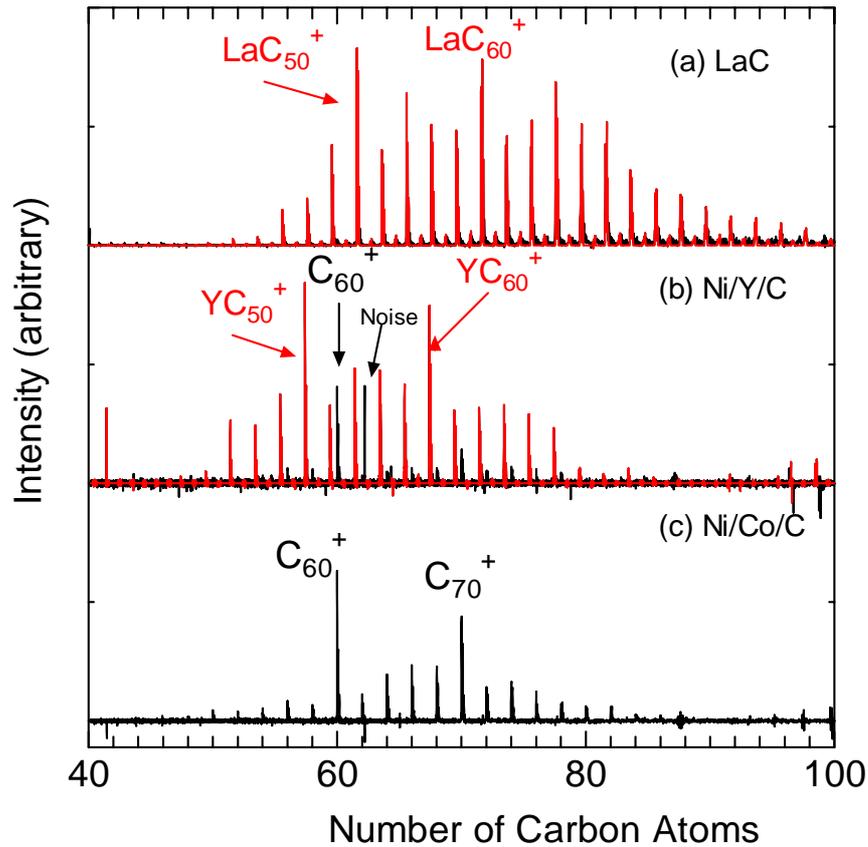


Fig. 3. 15. Mass Spectra of Positive Ions C^+ & MC^+

Fig. 3. 15 は FT-ICR 質量分析装置実験結果の例⁽²⁹⁾で、それぞれ La, Ni と Y, Ni と Co を混合した炭素資料を蒸発させた場合の正イオンの質量スペクトルを計測したものである。正イオンのスペクトルの一般的な傾向として炭素数およそ 36 以上では偶数クラスターのみ出現し、そのなかでも C_{60} や C_{70} といったマジックナンバーに非常に大きなピークが現れる。

前項でおこなったクラスタリング計算においてクラスターの質量(実際、計算では炭素の個数)分布にどのような傾向があるのかを比較する。炭素のみ, La を加えた系, Ni を加えた系の 3 条件のクラスタリングプロセスにおいて, Fig. 3. 4 - 5 で結合数 3 の炭素が優勢となった 3000 ps 以降に関して 1 ps 毎のクラスターの質量分布を計算し 6000 ps までの累計をとったものを Fig. 3. 16 - 17 に示す。累計をとることによって長時間同じサイズにとどまるクラスターが強く検出されるようなグラフができ、マジックナンバーとして現れると考える。ちなみに Fig. 3. 16 が偶奇数の比較, Fig. 3. 17 が金属の有無の比較をしたものである。

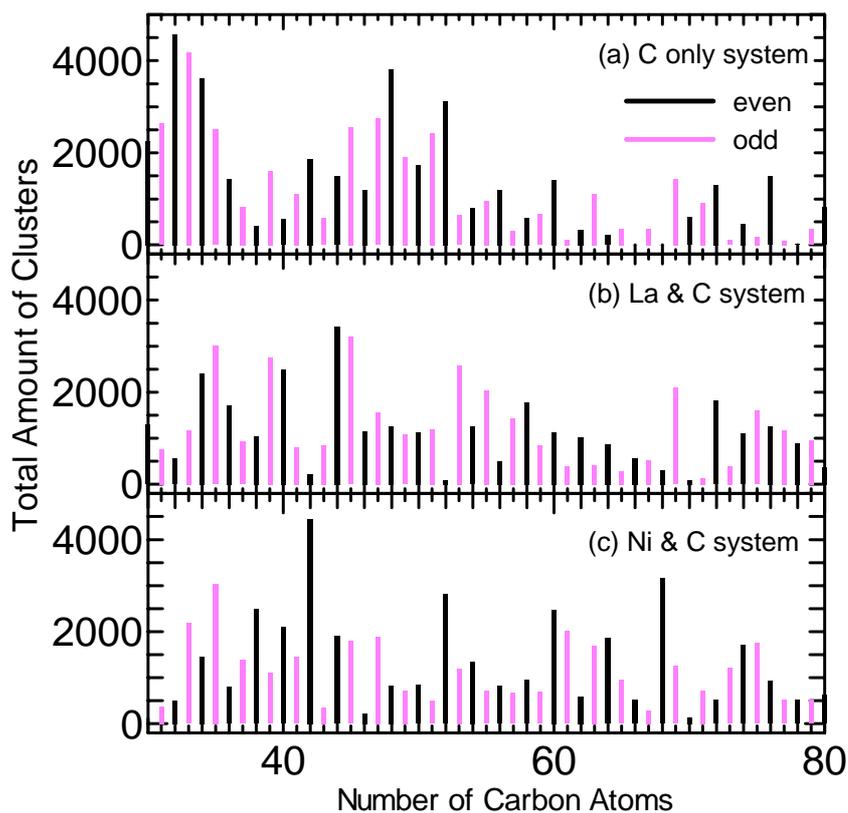


Fig. 3. 16. Histogram of Clusters between 3000 ps – 6000 ps.

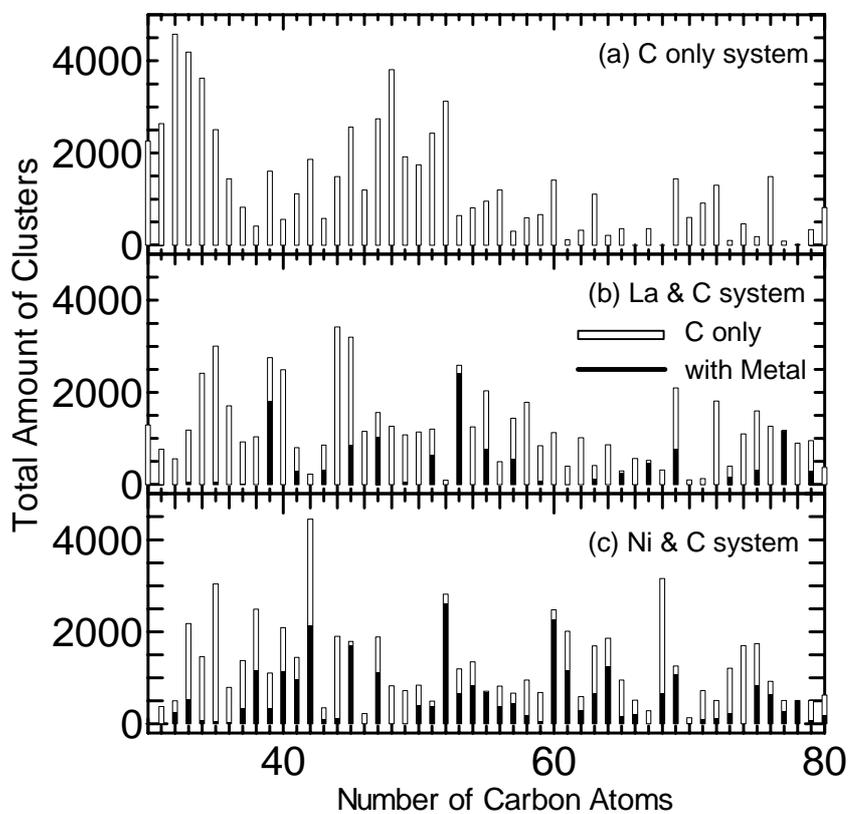


Fig. 3. 17. Histogram of Clusters between 3000 ps – 6000 ps.

実験から得られた Fig. 3. 15 では正イオンの質量スペクトルであり， Fig. 3. 16 や Fig. 3. 17 とは単純に比較はできないが大まかな傾向を再現しているかを調べるという意味で比較していることを明記したうえで考察する．

大きめのクラスターには金属原子が付着する確率が高く，また偶数クラスターが少し優勢とみえるが，その傾向は特に Ni において顕著である．Ni 系に関しては炭素数 42,52,60,68 など奇数クラスターには見られない感度の高さを示したが，この炭素数が実験でいわれているマジックナンバーとは必ずしも一致しなかった．また炭素数 40 以上の偶数，奇数の総数を足し合わせ比をとるといずれの場合も偶数がやや多くなる(Fig. 3. 18) ．

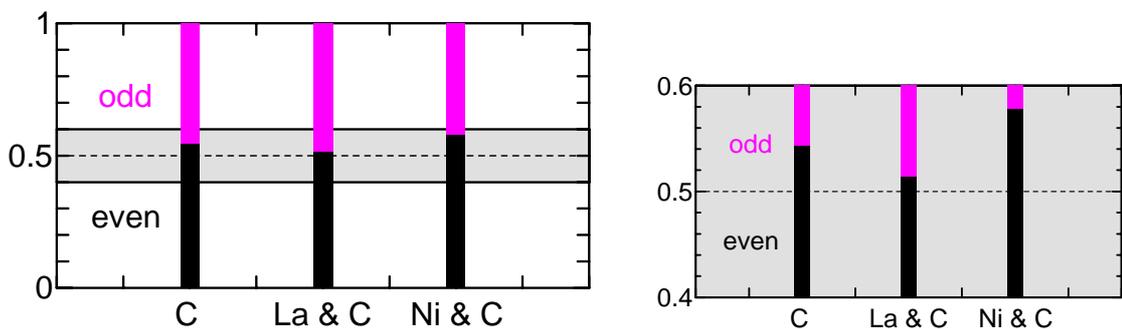


Fig. 3. 18. Even odd ratio in the histogram of clusters. (右は中央付近の拡大図)

上記の傾向がみられたが実験から得られると特徴的な傾向を完全に再現するまでには至らなかった．その原因としては，このシミュレーション過程では時間圧縮のため炭素原子密度を高くし，その補償として急冷と並進，回転，振動温度の強い平衡条件を課しているが，衝突から次の衝突までの間に十分なアニールの時間があたえられないという問題が考えられる．

また 3 条件の 2000 ps – 3000 ps と 5000 ps – 6000 ps において 1 ps 毎の質量分布の累積をとって比較したものを， Fig. 3. 19 – Fig. 3. 21 に示す．2000 – 3000 ps において La 系では他の 2 つの系に比べて，炭素数 20 – 40 のクラスターが極端に少ない．このサイズでは炭素クラスターは平面から 3 次元構造に移行するあたりであるが，La ではこの時期にはあまり長くとどまらず，次の時期に移行していることを意味している．これは Fig. 3. 8 や Fig. 3. 12 - 13 で検討した La は初期段階では炭素を強く引きつけクラスタリングを促進する働きがあるとともに，炭素ケージ構造が閉じるサイズで速やかに内包され，構造の安定化に寄与するが，Ni では炭素とのインタラクションが強くないのでクラスタリングの促進効果は期待できないことの裏付けになっている．5000 – 6000 ps では，La 系では縦軸の総数が小さいが，このことはグラフの上で同じ炭素数でとどまっている時間が短いことを意味している．つまり La では小さいサイズの炭素が徐々にクラスタリングされているが，Ni では小さいサイズもあるが，ある程度まとまったクラスター同士の衝突が多いことを示しており，この傾向は Fig. 3. 12 – 13 にも現れている．

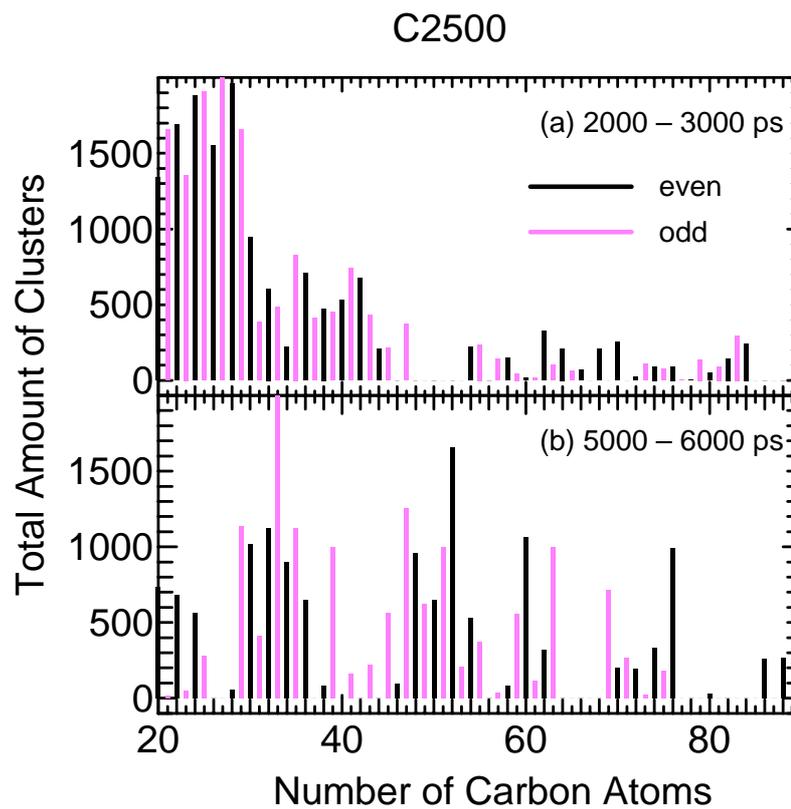


Fig. 3. 19. Histogram of clusters in the C system.

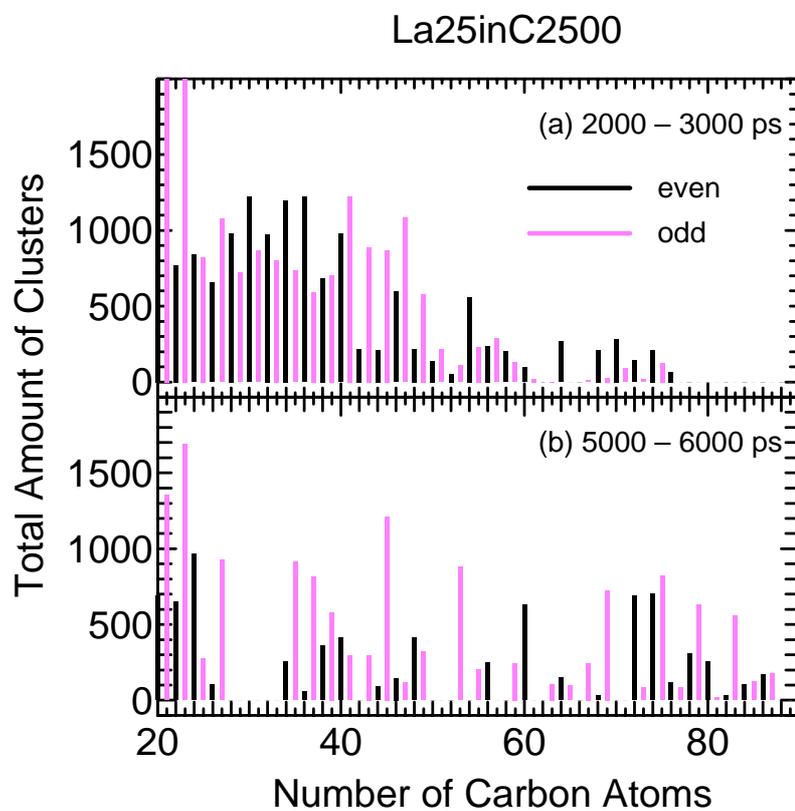


Fig. 3. 20. Histogram of clusters in the La & C system.

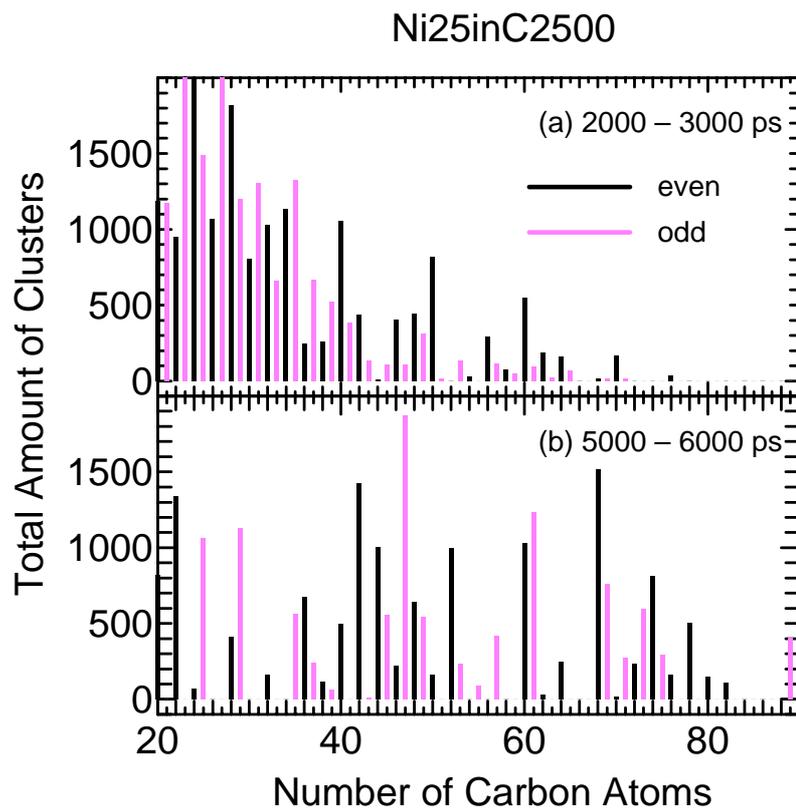


Fig. 3. 21. Histogram of clusters in the Ni & C system.

3.6 密度を薄くした系での計算

前項までの計算では時間圧縮のため炭素原子密度をかなり高くしたために、衝突から次の衝突までの間に十分なアニールの時間があたえられないという問題が考えられた。実現象の時間スケールと計算可能な時間スケールとの間には埋めがたい差異があるため、単純に実現象のスケールでシミュレーションを行うことが現実的でないが、もう少し密度を薄くして計算した場合、どのような傾向がでてくるのか検討しておく必要はある。

そこでこの項では、初期条件として孤立炭素原子の密度を 1/10 にした系で、同様のクラスタリング過程をシミュレートした。ただ計算時間を考慮して炭素原子の数を 500 にして計算した。

全方向に周期境界条件を課した一辺 737\AA の立方体セル内に

(1) 500 個の炭素原子と 25 個の Ni 原子

(2) 500 個の炭素原子

を配置し、それぞれ原子をランダムな方向に速度を与え、並進、回転、振動の各温度を同一の目標温度 $T_c=3000\text{K}$ に制御した。とくに金属の影響に着目したいため、金属の割合を高めにした。平均自由行程、平均自由時間は 10 倍になる。また参考のため

(3) 炭素 500 個、Ni 原子 25 個を元の密度（一辺 342\AA の立方体セル中）

でも計算した。Fig. 3. 22.は、(1)の初期配置の状態である。

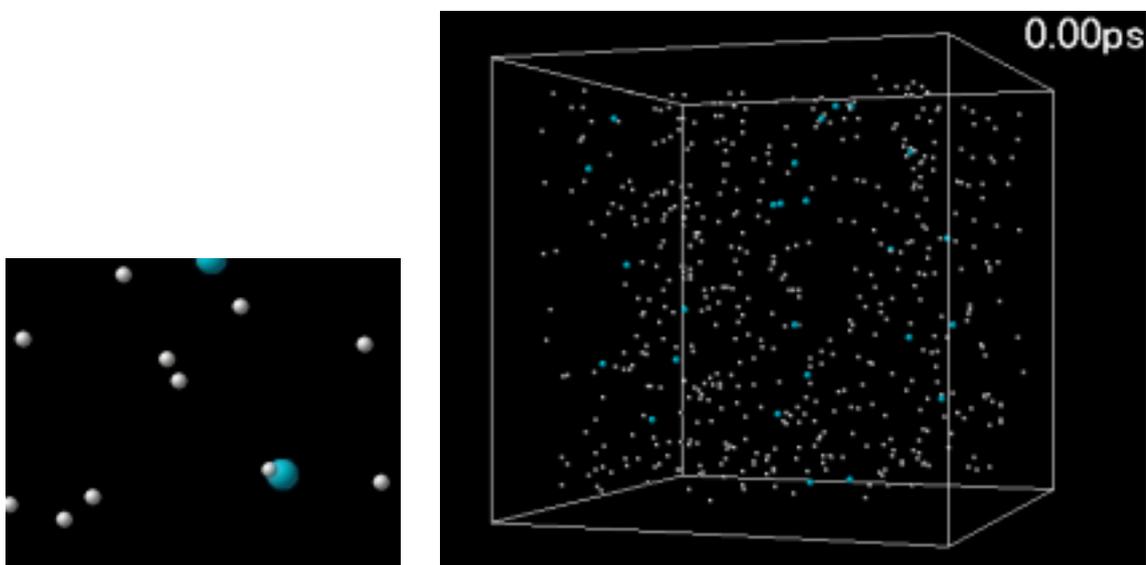


Fig. 3. 22. Initial position at clustering cell.

Fig. 3. 23 に 6000ps までのセルの時間履歴の様子を Fig. 3. 24 に密度を薄くした系と参考計算(密度 10 倍)の系のセル内における炭素原子の結合数変化の時間履歴をグラフで表したものを示す。

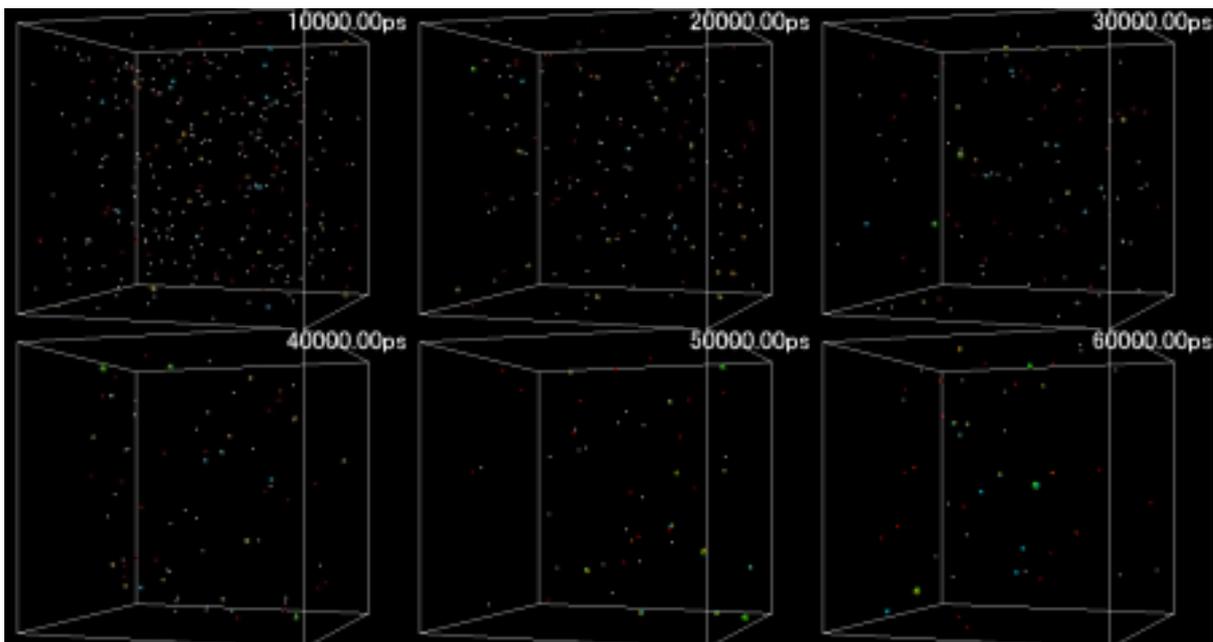


Fig. 3.23. Snapshots of the clustering process in the C & Ni system.

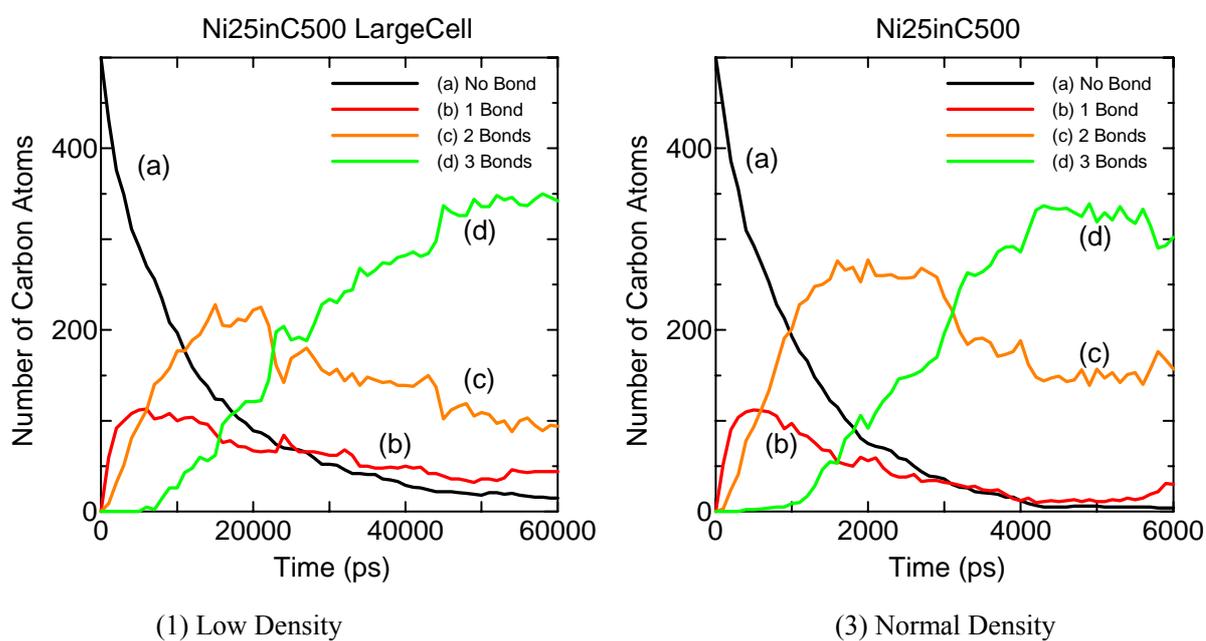


Fig. 3. 24. Time change of number of carbon Atoms with specific coordination number.

炭素原子の結合数変化の時間履歴を比べると、密度を 10 倍薄くすると、クラスタリングに要する時間が約 10 倍長くなることが確認された。これは平均自由行程、平均自由時間が 10 倍になっていることと対応している。また結合数変化の傾向は変わらないことから、時間圧縮のため密度を前項の計算のオーダーほど高くしても、孤立炭素からクラスターへの成長過程に大きな矛盾は生じないことがいえる。ただ衝突時間が短いことによるアニール不足の問題によりクラスターの最終構造まではこの計算では導けず、この問題に関しては第 4 章で、特定のクラスターを長時間他の分子と衝突させずに高温に保持する計算を行うことにより詳細に検討した。

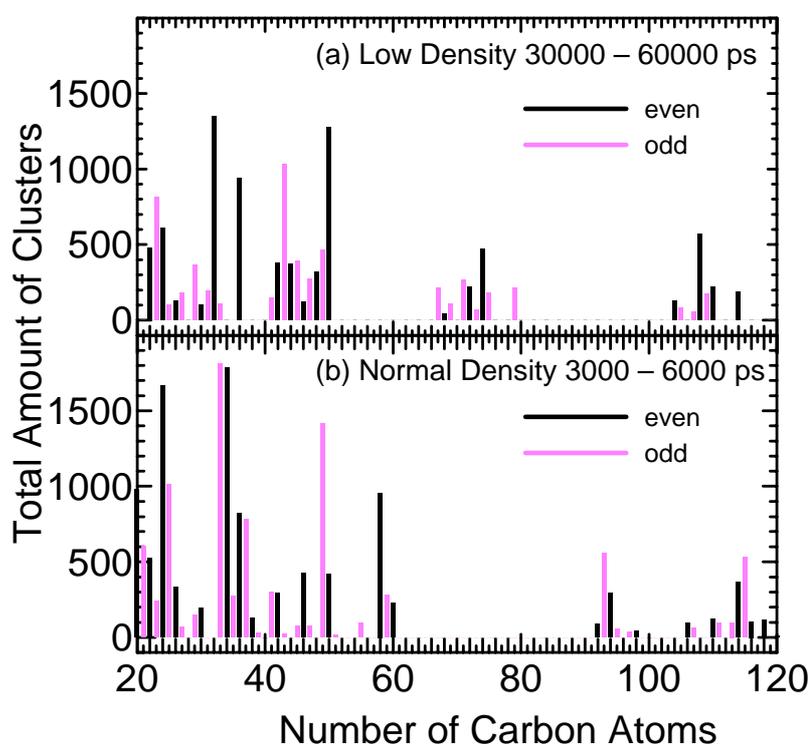


Fig. 3.25. Histogram of clusters in the Ni & C system with the different density.

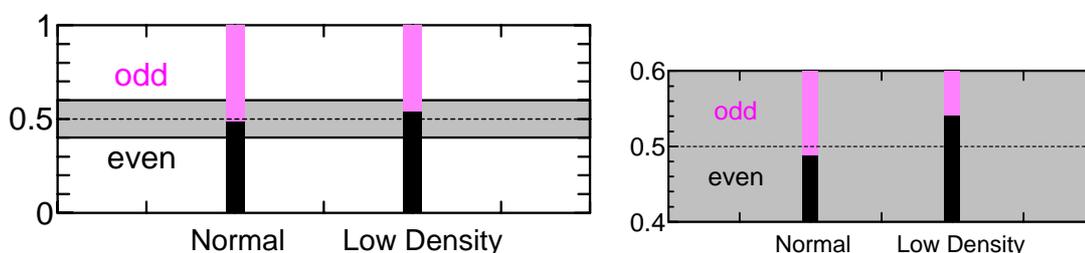


Fig. 3.26. Even odd ratio in the histogram of clusters. (右は中央付近の拡大図)

Fig. 3. 25 は密度の薄い系に関しては 30000 – 60000 ps (10 ps 毎) , 通常の密度の系に関しては 3000 – 6000 ps (1 ps 毎) までの質量分布の累計をとったヒストグラム , Fig. 3. 26 はそのヒストグラムにおいて炭素数 40 から 120 の間を奇数 , 偶数別に足し合わせた比である . 炭素の密度を 10 倍薄くすることにより偶数クラスターがさらに優勢となる傾向が見られた . このことから密度を薄くすると , 平均自由行程 , 平均自由時間が長くなった分だけ計算時間が比例して長くなるが , その分アニールする時間も比例して長くなるので , 個々のクラスターの構造はより現実のアニールされた状態に近づく . つまり密度の濃淡は単純に計算時間の長短のみを反映しているわけではないので注意を要するところである . ただ , だからといって現実のスケールでやみくもに分子動力学計算を行おうとするのは現在の計算機環境では無謀なことである . 本研究のクラスタリング過程のシミュレーションで問題になるのは , 密度圧縮によるアニーリング不足であり , アニールを独立して正しく検討することによってこの問題を解決するのが現時点でのベストな方法と判断する .

3.7 Ni 原子の動き

またこの項の系では金属の濃度を高くして計算している．そこで Ni のある場合とない場合でのような差がでるのかを検討する．

Fig. 3. 27 は密度を薄くした系の Ni を含む系と炭素のみの系での 3000 – 6000 ps における質量分布の累積である．炭素のみの系が高々炭素数 90 のクラスターしか生成されなかったのに対し，Ni 系は炭素数 130 以上のクラスターにまで成長した．ここで，FT-ICR 質量分析実験で Ni/Co を含有した系では C のみの試料では計測できないような大きなサイズの負イオンのクラスターを計測できるという結果⁽³⁰⁾(Fig. 3. 28) と合致した傾向である．負イオンクラスターは高温場では電子が離れやすいことから存在しにくく，これが計測される場合はある程度クラスタリングが進んだ状態であると考えられる．また のクラスター成長過程で検討したように，Ni がケージ状炭素クラスターに付着し，その内外を自由に行き来することで炭素クラスターのアニールを妨げていることから Ni はケージ状クラスター同士を衝突させてもう一段大きなサイズのクラスターを生成する確率を上げると説明したが，6000 ps で存在した $\text{Ni}_3\text{C}_{171}$ という大きなクラスターの成長履歴を観察すると，ケージ状クラスター同士が衝突してもう一段大きなサイズへと成長している様子が確かに確認されている．

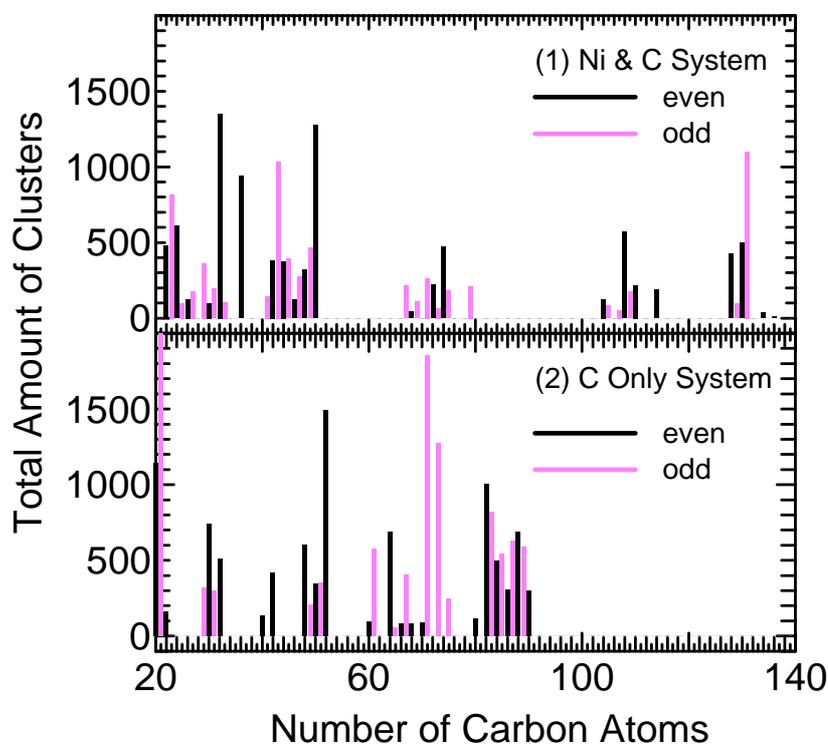


Fig. 3. 27. Histogram of clusters between 3000 – 6000 ps.

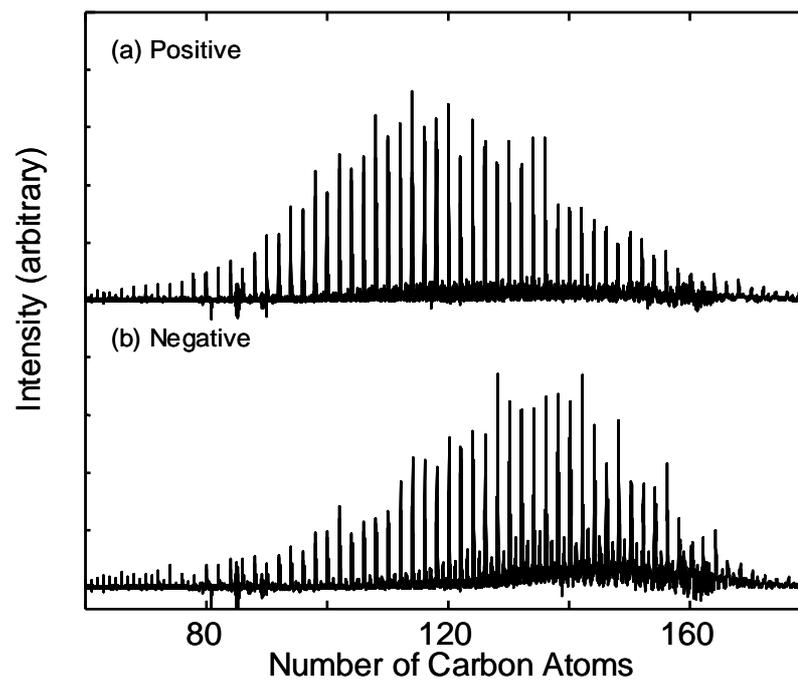


Fig. 3. 28. Mass spectrum of Ni/Co-C binary clusters.

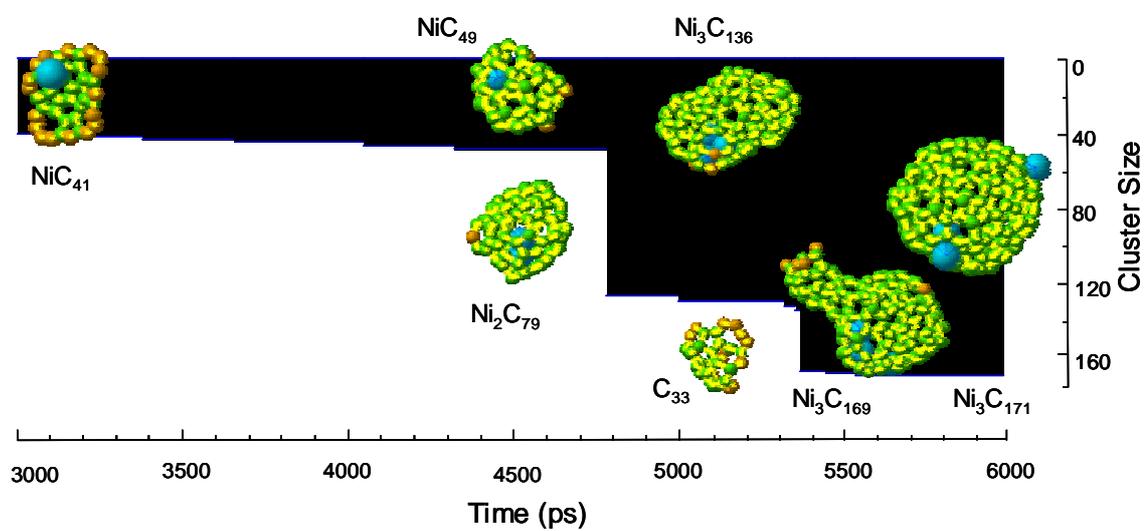


Fig. 3. 29. Growth process of large size clusters which Ni Atoms attached.

3.8 結言

本章から得られた結果を以下にまとめる．

1. 全方向に周期境界条件を課した 1 辺 585Å に、2500 個の炭素原子、2500 個の炭素原子に加えそれぞれ La, Ni を 25 個ずつランダムに配置した 3 つの系を準備し、孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程をシミュレートし、6000ps までの計算で前駆体クラスターを形成した．
2. クラスターの成長過程の比較により La 原子は各炭素クラスターとの間に強いクーロン力を生じ球対称的に拘束された状態でクラスターが open-cap 状に成長していたのに対し、Ni 原子は炭素とのインタラクションが小さいために、炭素クラスターはそれほど金属の影響を受けずに成長するという違いが生じた．
3. La 原子は初期段階で炭素を強く引きつける核となりクラスタリングを促進する働きがあるとともに、炭素ケージが内包されるサイズで速やかに内包され、構造の安定化に寄与するが、Ni では炭素とのインタラクションが強くないのでクラスタリングの促進効果は期待できない．さらに、Ni が炭素ケージの内外を出入りすることで、炭素ケージのアニールングの妨げとなる．
4. クラスターの質量分布を 1ps 毎に計算し、一定時間の累積をとったヒストグラムを作って FT-ICR 質量分析実験結果と比較した．大きめのクラスターには金属原子が付着する確率が高く、また偶数クラスターが少し優勢であったが、実験から得られる特徴的な傾向を完全に再現するには至らなかった．原因として時間圧縮のため炭素原子密度を高くしているため、衝突から次の衝突までの間に十分なアニールの時間が与えられないことが挙げられる．
5. 1.の計算の 1/10 の密度で 500 個の炭素原子と 25 個の Ni 原子を孤立炭素状態から計算した．クラスタリングに要する時間は、密度に反比例するが、結合数変化の傾向には変化がなかった．平均自由行程、平均自由時間の増加により元の密度での計算に比べ、よりアニールされた状態になるが、この方法で現実スケールに近づけるのは現在の計算機環境からは賢明な策ではない．
6. Ni が存在することで、炭素のみの系ではみられない大きなサイズのクラスターにまで成長した．これと同様の FT-ICR 実験結果と 3 の傾向とを総合的に考慮して、Ni 原子の存在することで、安定化を妨げられた前駆体クラスター同士が衝突し、もっと大きなサイズのクラスターへと発展する確率を上げると考えられる．

第四章 前駆体クラスターのアニーリング

4.1 初期条件

第三章の計算条件は、実際の生成環境と比較すると遙かに炭素原子密度が高い状態となっている。このため、衝突断面積が小さく、他のクラスターとの衝突確率の低いケージ状クラスターに関しても十分なアニール時間を与えられるといえないことは、第三章の質量分析の結果からも問題となった。そこでこの章では他の原子と衝突することなく十分なアニール時間を与えられた場合のクラスターの構造について観察する。

第三章のクラスタリング過程で得られたケージ状の C_{60} の外側に Ni が付随した構造の NiC_{60} と、金属を La に置き換えた LaC_{60} 、さらに金属を除いた C_{60} の 3 つを一辺 30\AA の立方体セル内に配置し、回転、振動の各温度を同一の目標温度 $T_C = 2500\text{K}$ に制御し、それぞれ 200 ns まで計算した。Fig. 4.1 は初期配置の様子である。

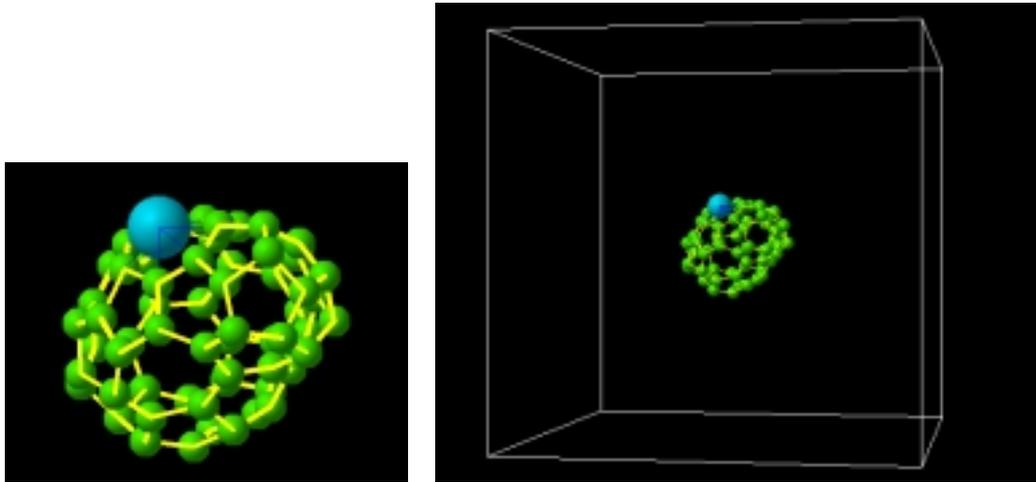


Fig. 4. 1. Initial position at annealing process of NiC_{60} .

Fig. 4. 2 , 4. 4 , 4. 6 に NiC_{60} , LaC_{60} , C_{60} の時間履歴のスナップショットを , Fig. 4. 3 , 4. 5 , 4. 7 にそれぞれに関して、ダングリリングボンドをもつ炭素原子の数、炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー、クラスターの半径、クラスターの重心と金属の距離を時間毎に算出している。ここで、クラスターの重心と金属の距離がクラスターの半径より小さい場合に金属がクラスターに内包されていると判断する。

4.2 NiC₆₀, LaC₆₀, C₆₀ のアニーリング

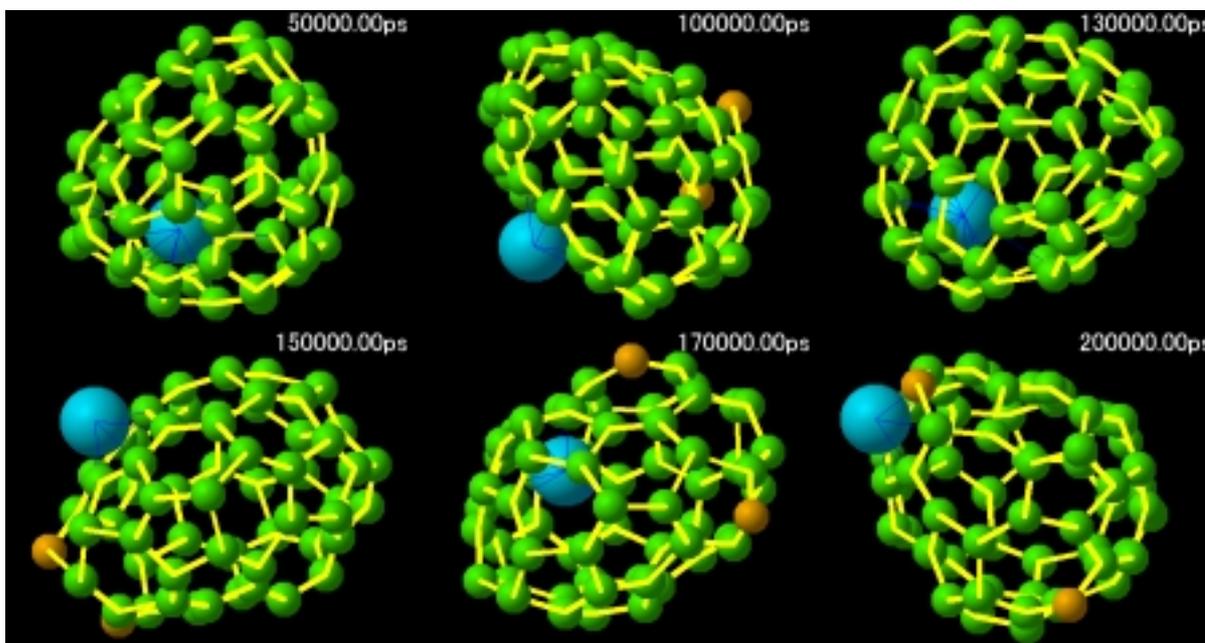


Fig. 4. 2. Snapshots of annealing process for NiC₆₀.

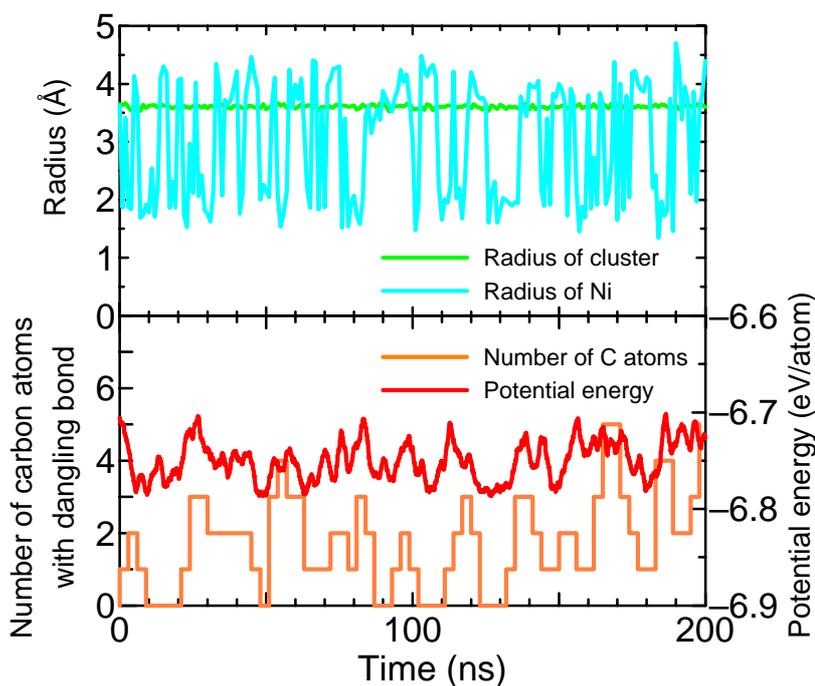


Fig. 4. 3. Time change of radius of cluster, dangling bonds and potential energy of NiC₆₀.

NiC₆₀に着目すると、Ni原子がほぼ等確率で炭素ケージを出入りし、200nsに至っても決まった位置に定まることはなかった。その際ケージに穴をあけて移動し、そのたびにダングリングボンドが生成されることが確認できる。またダングリングボンドを持つことにより不安定になることから、ポテンシャルエネルギーが時間の経過とともに減少する傾向はみられない。

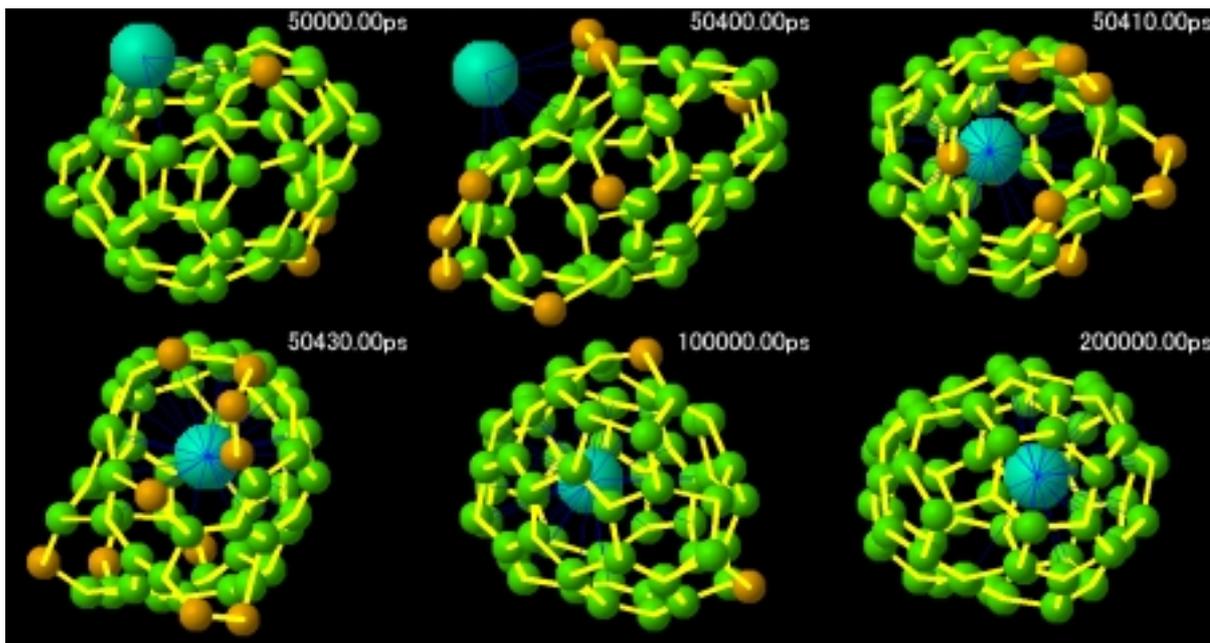


Fig. 4. 4. Snapshots of annealing process for LaC_{60} .

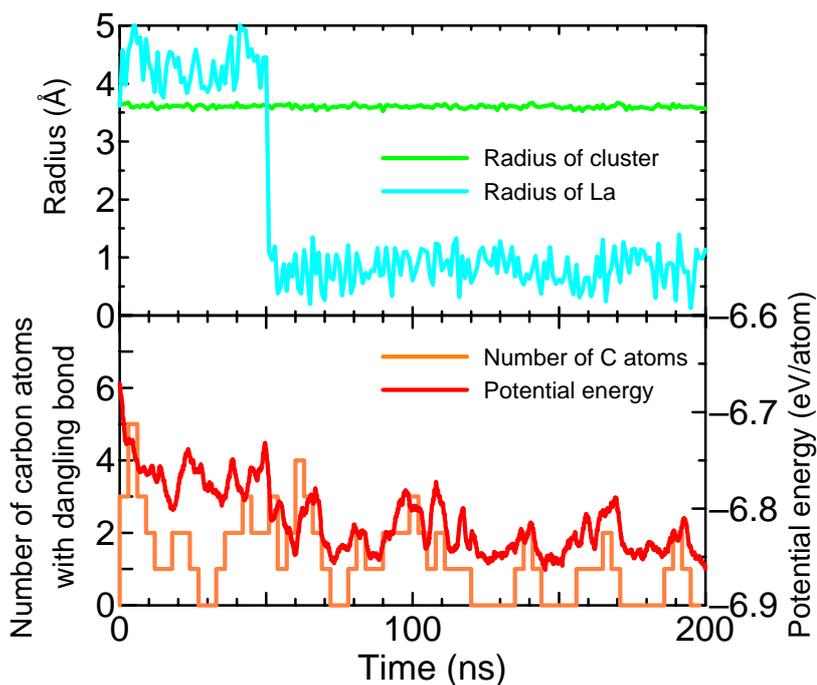


Fig. 4. 5. Time change of radius of cluster, dangling bonds and potential energy of LaC_{60} .

LaC_{60} に関しては、この計算では約 50 ns でそれまで外側に付着していた La 原子が炭素の殻を押し広げて内側に入り込み、以降 200 ns まで一度も外側に出ることはなかった。また時間の経過とともにダングリングボンドの生成する割合が少なくなり、それに伴いポテンシャルエネルギーが時間の経過とともに減少し、La にとっては内包された状態が安定な構造であると考えられる。

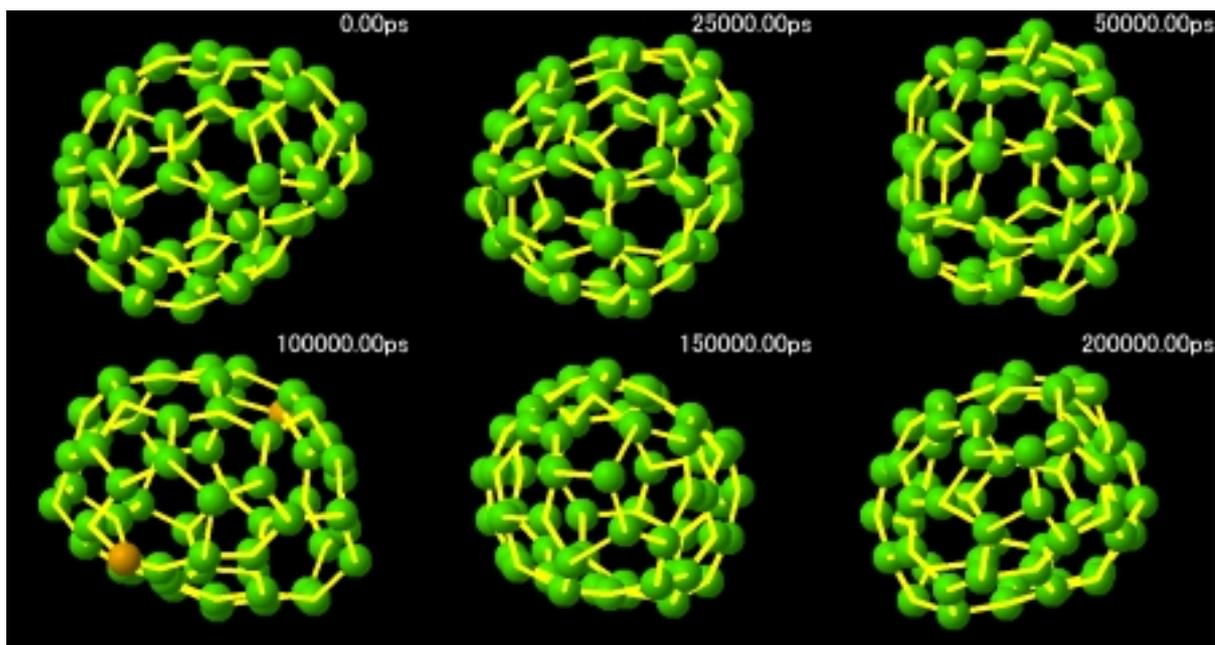


Fig. 4. 6. Snapshots of annealing process for C_{60} .

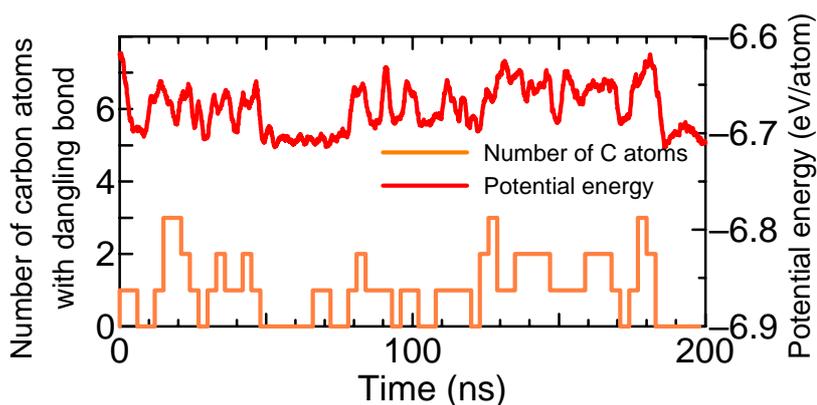


Fig. 4. 7. Time change of dangling bonds and potential energy of C_{60} .

C_{60} の場合は、50 ns – 70 ns のようにほとんどダングリングボンドをもたずエネルギーもほぼ一定の状態もあるが、この段階ではダングリングボンドを生成し、安定な構造を模索している段階だと考えられる。山口らはこの方法で切頭二十面体構造の完全なフラレン構造の I_hC_{60} を実現しているが本研究では実現できなかった。3つの計算を比較すると C_{60} のケースが最もエネルギーが高いが、これは金属と炭素間に結合を生じることでそれらの結合エネルギーの分だけ安定になるからである。200 ns の炭素原子 1 つあたりのポテンシャルエネルギーは低いほうから並べて LaC_{60} , NiC_{60} , C_{60} で、それぞれ -6.85 eV , -6.71 eV , -6.70 eV であった。

4.3 様々なサイズのクラスターのアニーリング

前項で炭素数 60 のクラスターについてアニーリングし、触媒金属の影響の違いを比較した。次に炭素数の違いによるクラスターの振る舞いについて検討する。ここでも第三章のクラスタリング過程で得られたケージ状クラスターを初期状態として、一辺 30\AA の立方体セル内に配置し 200 ns まで 2500K を維持した。

4.3.1. LaC_{44} , LaC_{50} , LaC_{84} のアニーリング

第三章のクラスタリング過程から次の 3 つのクラスターを取り出し初期配置とした。

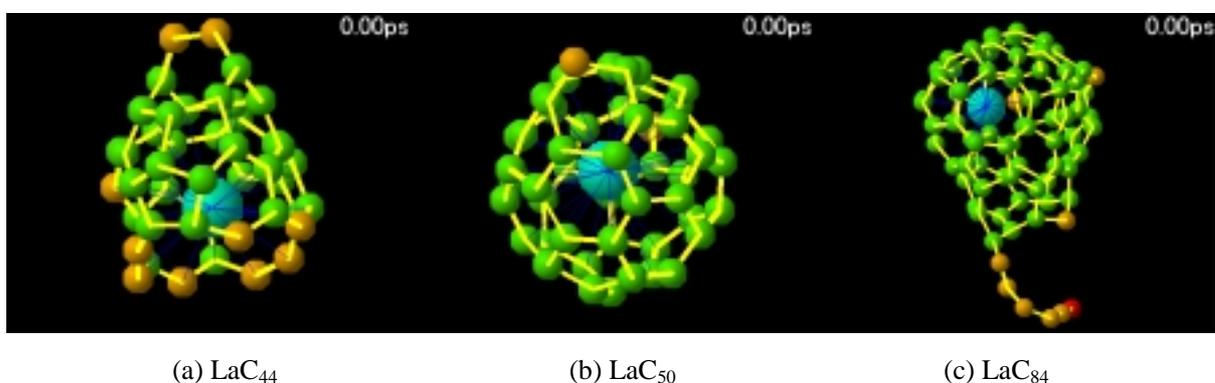


Fig. 4. 8. Initial position of annealing process for LaC_x .

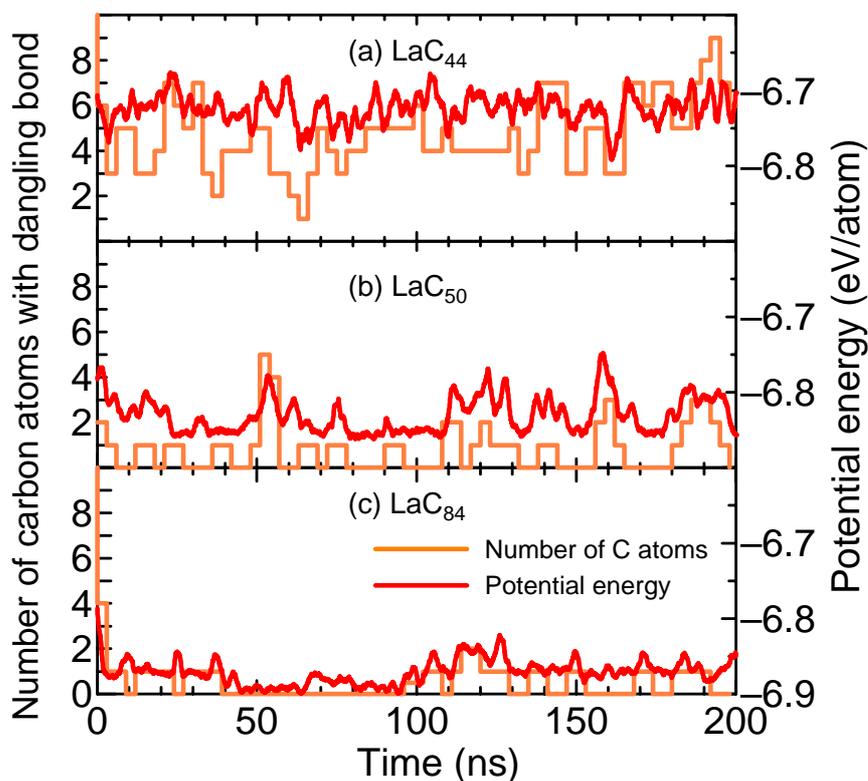
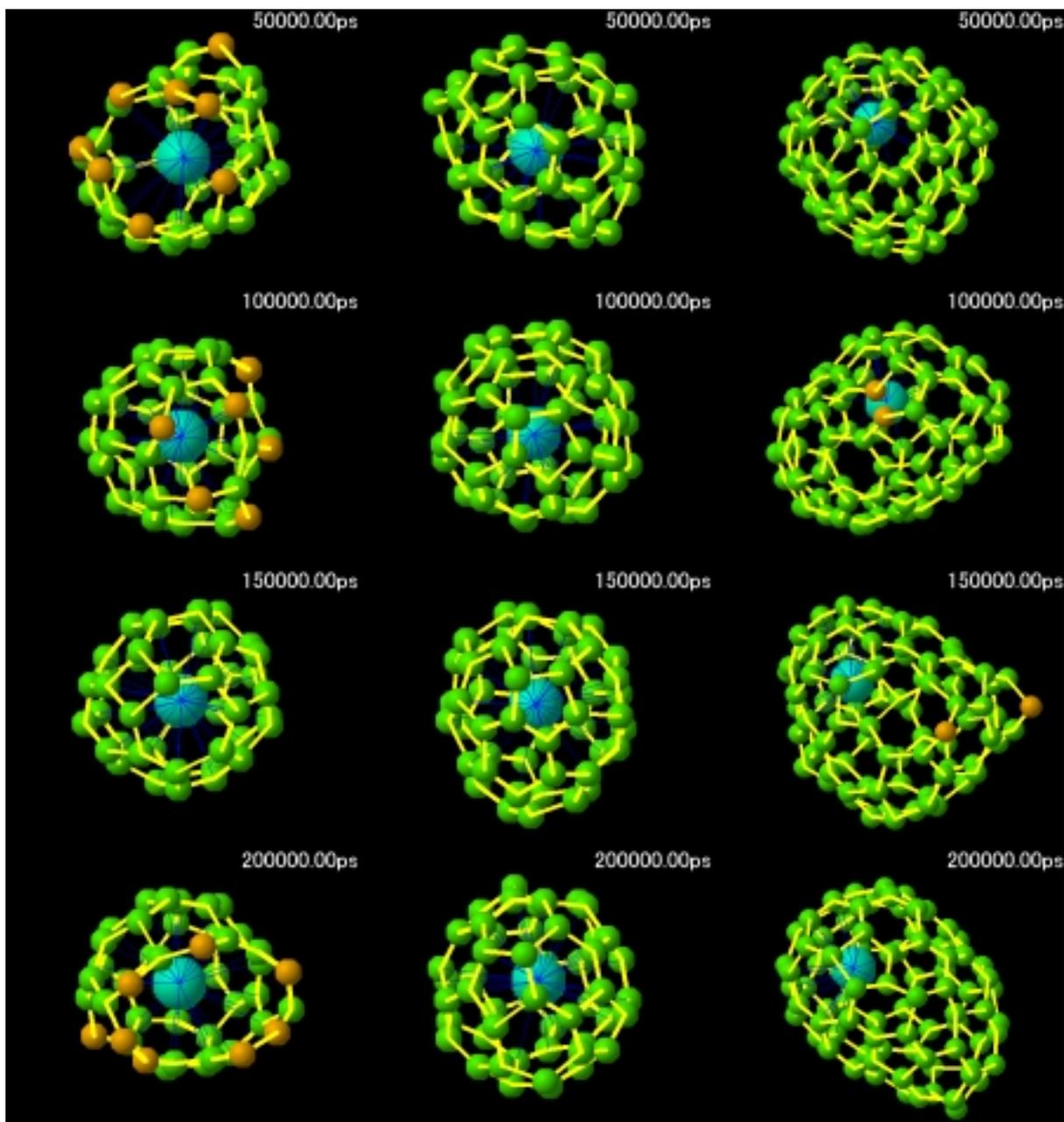


Fig. 4. 9. Time change of dangling bonds and potential energy of LaC_x .

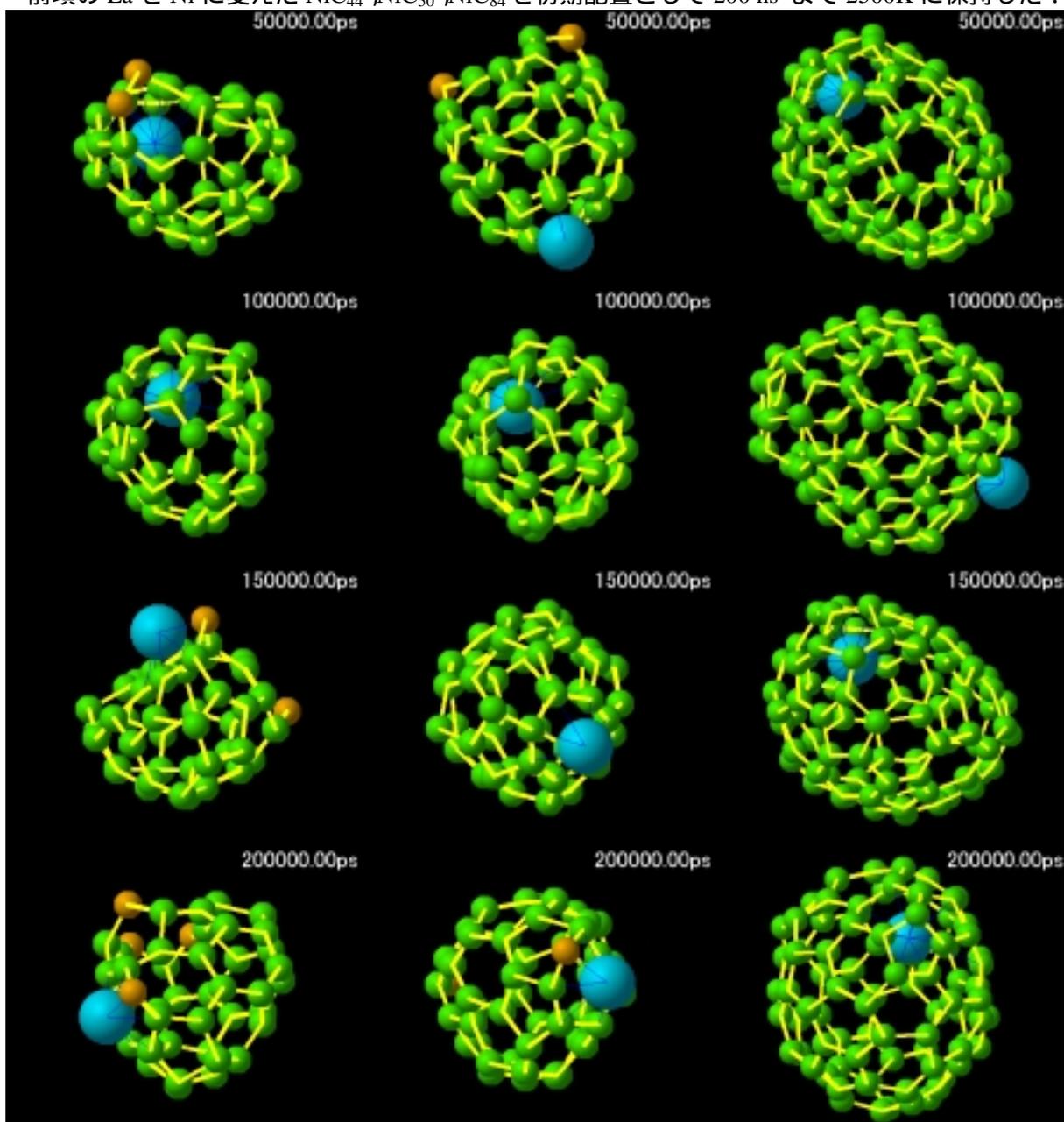
(a) LaC_{44} (b) LaC_{50} (c) LaC_{84} Fig. 4. 10. Snapshots of annealing process for LaC_x .

クラスターの形に着目すると(Fig. 4. 10) , いずれも La 原子は初期配置で炭素ケージに内包された所から計算を始め, 一度も外に出ることがなかったのは共通であるが, これは前項の LaC_{60} において炭素ケージの内側に入ることによってエネルギー的に安定となっていることから容易に説明できる. 3つのクラスターのエネルギー及びダングリングボンドの数を比べると(Fig. 4. 9) , 炭素数が少ないクラスターほどダングリングボンドの数が多くそれに伴いポテンシャルエネルギーも高くなっている. LaC_{44} では炭素ケージが小さいために, La が内包されるとケージが閉じきらずに大きな欠陥ができてしまい, その部分にダングリングボンドを生じているのでエネルギーも高くなっている. LaC_{50} で炭素ケージが閉じることで, ダングリングボンドの生成率が極端に低下し

ているのがグラフより確認できる。LaC₈₄まで大きくなると長時間ダングリングボンドを生成しないで存在できる時間が増え(50 – 100 ns)，炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーも一番安定となっている。これらより La を内包したクラスターが現実の系で安定に存在できるのは炭素数が 84 に近いサイズ以上であると考えるのが妥当であろう。本計算では炭素ケージの平均半径は LaC₄₄でおよそ 3.21Å，LaC₅₀でおよそ 3.30Å，LaC₈₄でおよそ 4.25Å となった。

4.3.2. NiC₄₄，NiC₅₀，NiC₈₄ のアニーリング

前項の La を Ni に変えた NiC₄₄，NiC₅₀，NiC₈₄ を初期配置として 200 ns まで 2500K に保持した。



(a) NiC₄₄

(b) NiC₅₀

(c) NiC₈₄

Fig. 4. 11. Snapshots of annealing process for NiC_x.

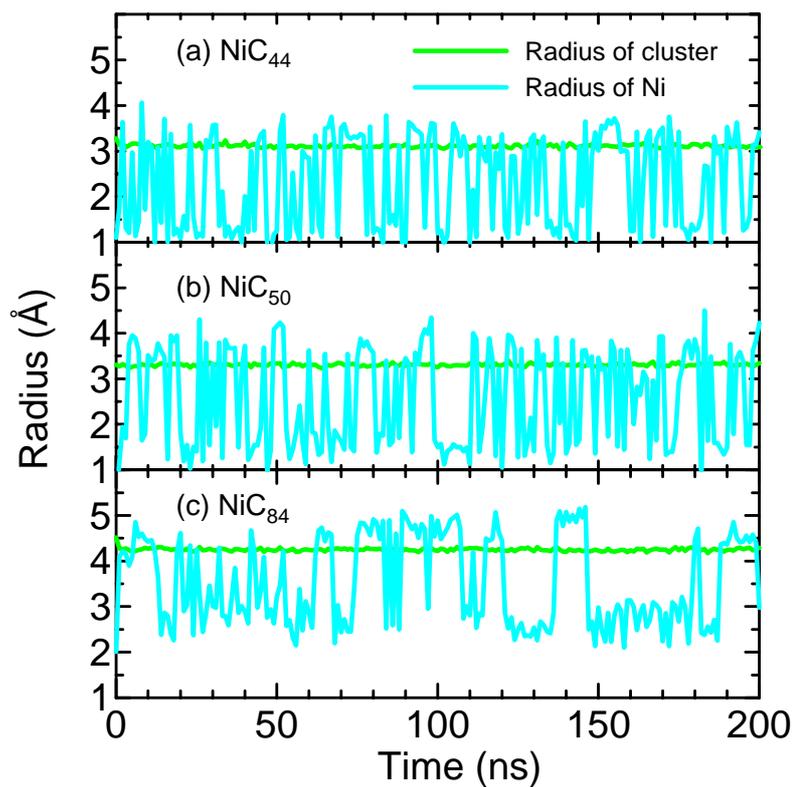


Fig. 4. 12. Time change of radius of clusters.

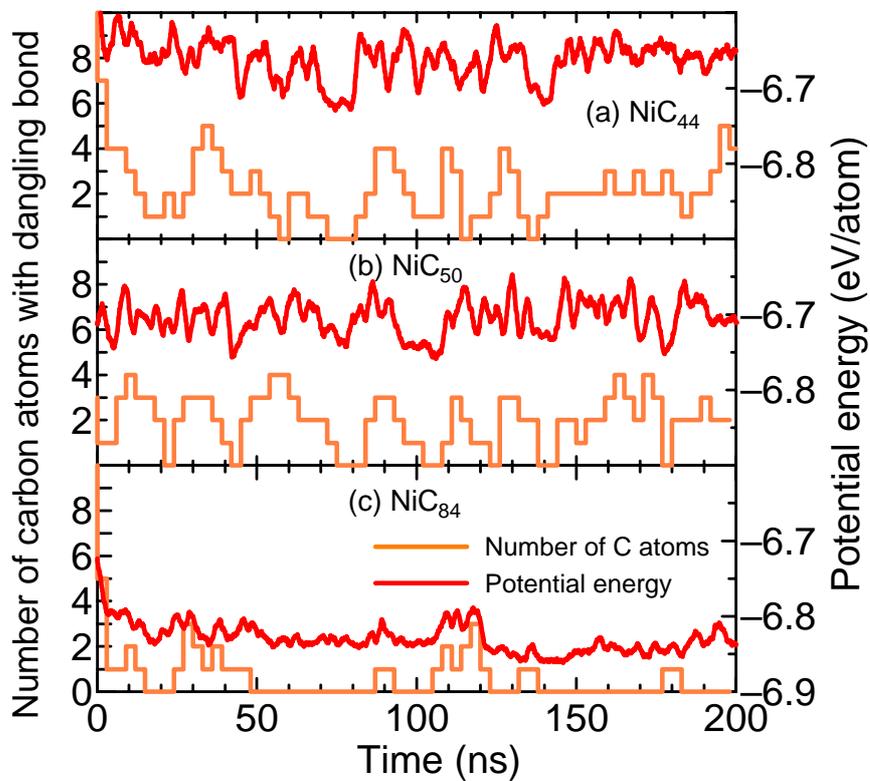


Fig. 4. 13. Time change of dangling bongs and potential energy of NiC_x .

Ni に関して、Ni 原子の振る舞い(Fig. 4. 11) は前項の NiC₆₀ と同じく、Ni 原子が炭素ケージの内外を自由に行き来し決まった位置に定まることはなかった。ただクラスターの半径とクラスターの重心からの Ni の距離に着目すると(Fig. 4. 12) ,NiC₄₄ や NiC₅₀ ではほぼ等確率でケージの内外を出入りしたのに対し、NiC₈₄ ではやや内側にとどまっている時間が長くなる傾向が見られた。それに伴い、前 2 者に比べダングリングボンドの生成率も低くなっている。ただ LaC_x のようにずっと内包されたままではなく、最終的に内包された形に落ち着くとはこの段階では考えにくい。LaC_x と炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーを比較すると、炭素数が多いほどエネルギーが低くなる傾向は同じであるが、炭素数 44, 50, 84 のいずれも LaC_x が 0.05 – 0.1 eV ほど低くなっている(Fig. 4. 9, 4. 13) 。La 系では LaC₅₀ あたりで炭素ケージが閉じきり、LaC₄₄ と比べて急激にエネルギー、ダングリングボンドの生成率が低下しているが、Ni 系ではこのサイズでは大きな変化が見られなかったのも La 系との大きな違いである。炭素ケージの平均半径は La 系とあまり差異を生じることはなかった。

4.3.3. C₄₄, C₅₀, C₈₄ のアニーリング

前項の La, Ni 系から金属を取り除いた炭素ケージのみの C₄₄, C₅₀, C₈₄ を初期配置とし 200 ns まで 2500K に保持した。

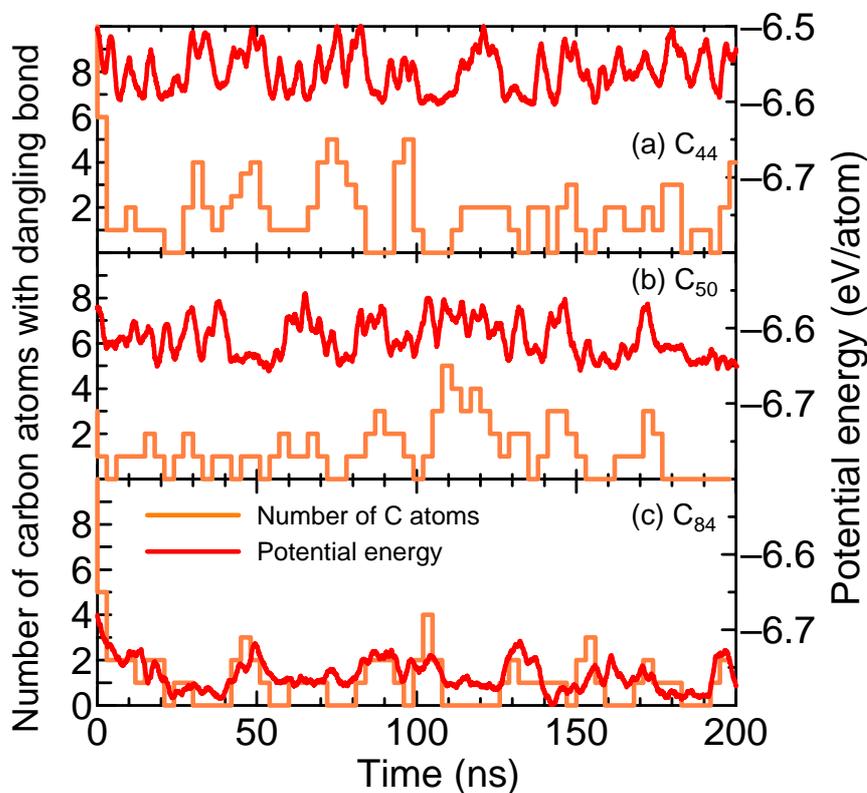
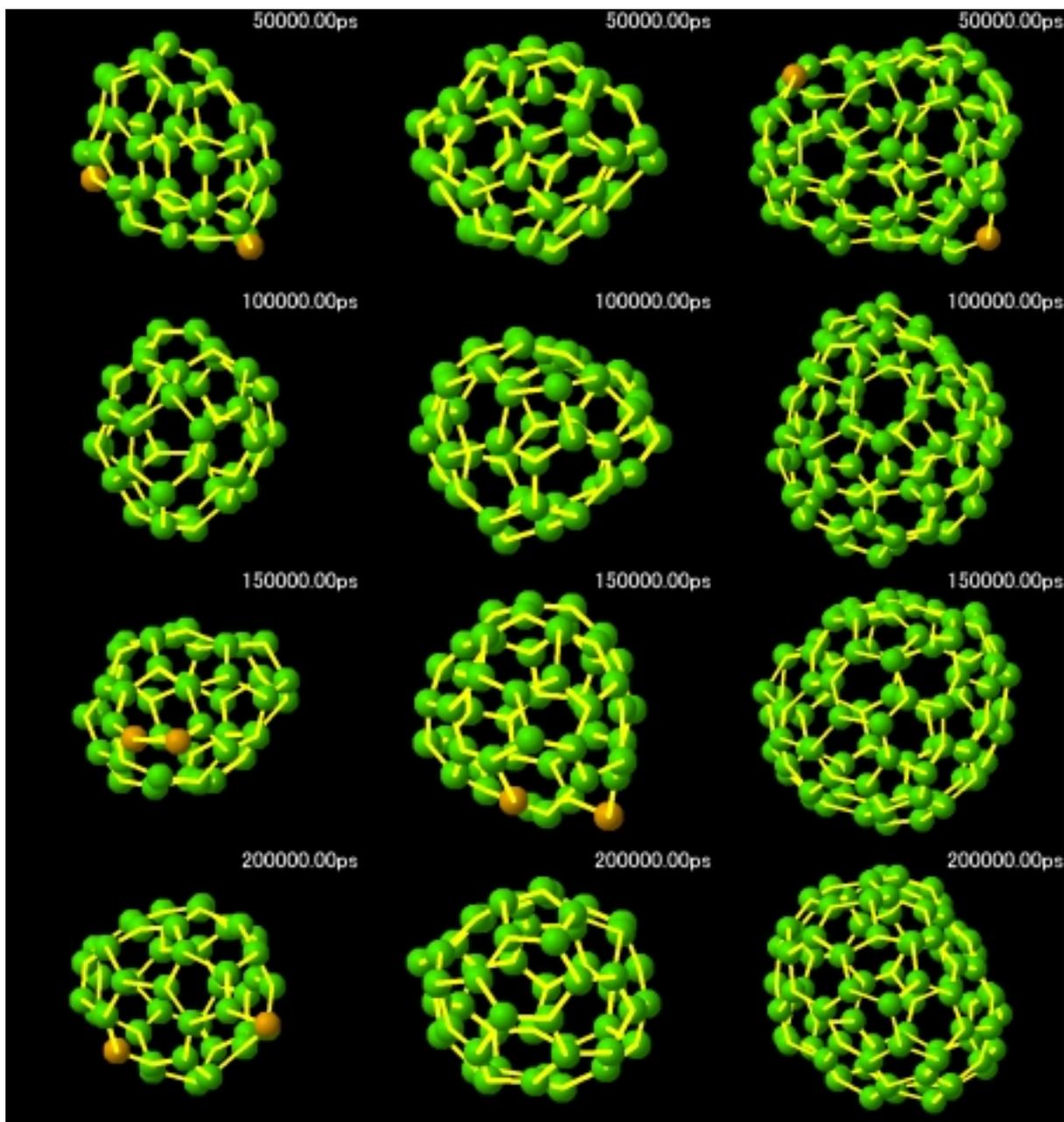


Fig. 4. 14. Time change of dangling bonds and potential energy of C_x.

(a) C_{44} (b) C_{50} (c) C_{84} Fig. 4. 15. Snapshots of annealing process for C_x .

炭素ケージのみの計算では炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーは NiC_x よりさらに $0.05 - 0.1$ eV ほど高くなっている (Fig. 4. 14 , 図中の縦右軸は La, Ni 系と 0.1 eV 高く表示している)ので比較の際は注意を要する). 計算したすべてのサイズでポテンシャルエネルギーは $LaC_x < NiC_x < C_x$ となったが, 金属と炭素間に結合を生じることによるエネルギーの放出が計算に反映された結果である. ダングリングボンドの生成パターンは Ni 系と似ており, La 系特有の炭素数 44 と 50 での大きな差は見られない. 確かに Fig. 4. 15 より C_{44} でも閉じたケージ構造をしており, La が内包することによってのみ C_{44} はケージが閉じきらずに欠陥を生じることが確認できる.

また金属が存在しなくても炭素数が多くなるほど炭素1個あたりのポテンシャルが低くなるので、この傾向は炭素間結合の曲率に由来するものであると考えられる。

4.3.4. C_{84} の構造

早い段階で C_{60} と C_{70} 以外に存在が確認された大きなサイズのクラスターは C_{84} であり、またたくさん存在するフラレンとして有名である。 C_{84} には IPR(付録 A. 2. 2)を満たす異性体が 24 種類存在する。山口ら⁽³¹⁾は前項と同様のアニーリングにより I_h-C_{60} , D_5 対称の C_{70} を実現した。これは分子動力学シミュレーションによってフラレン構造の形成を再現した最初の例である。本研究では SWNT の生成機構を最大の目的としており、このサイズのクラスターを前駆体(precursor)クラスターとして取り扱っているが、前項で C_{84} のアニールを検討したので、ここでもう少し詳細に観察する。5 員環(図中青色)の数と位置に注目すると、約 140 ns で D_2 対称の完全な C_{84} 構造が得られた。IPR に至る直前の構造の変化を Fig. 4. 17. に示す。

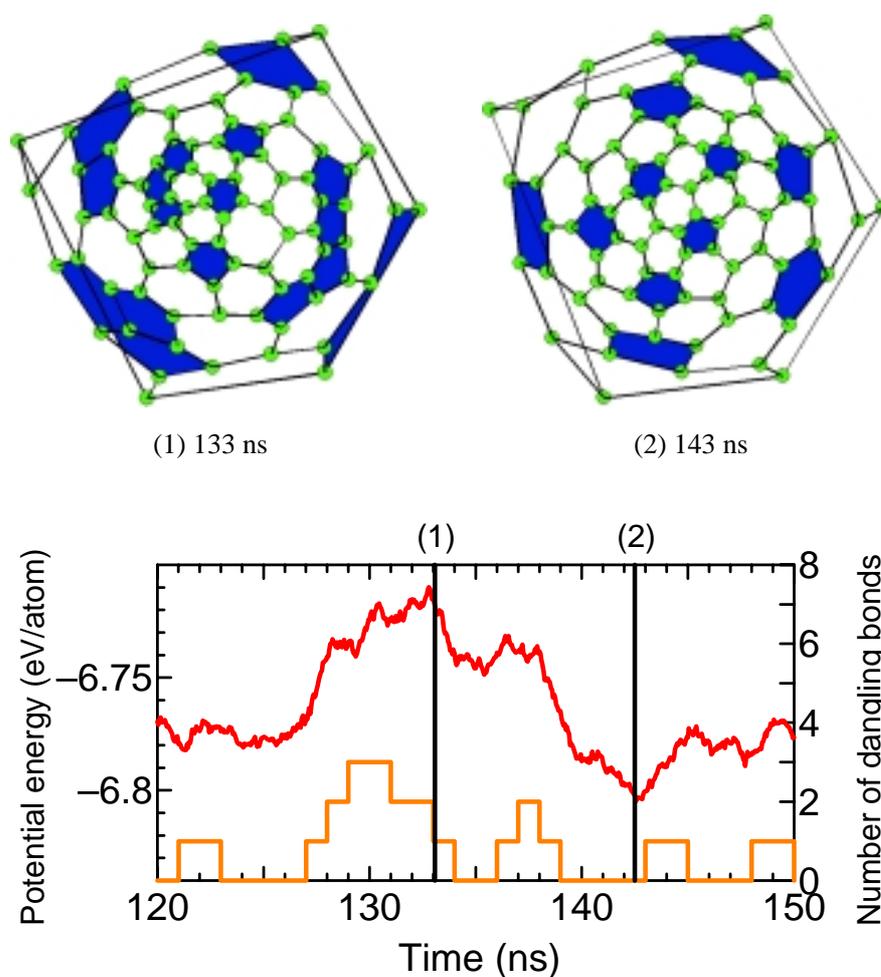


Fig. 4. 16. Annealing process to IPR C_{84} .

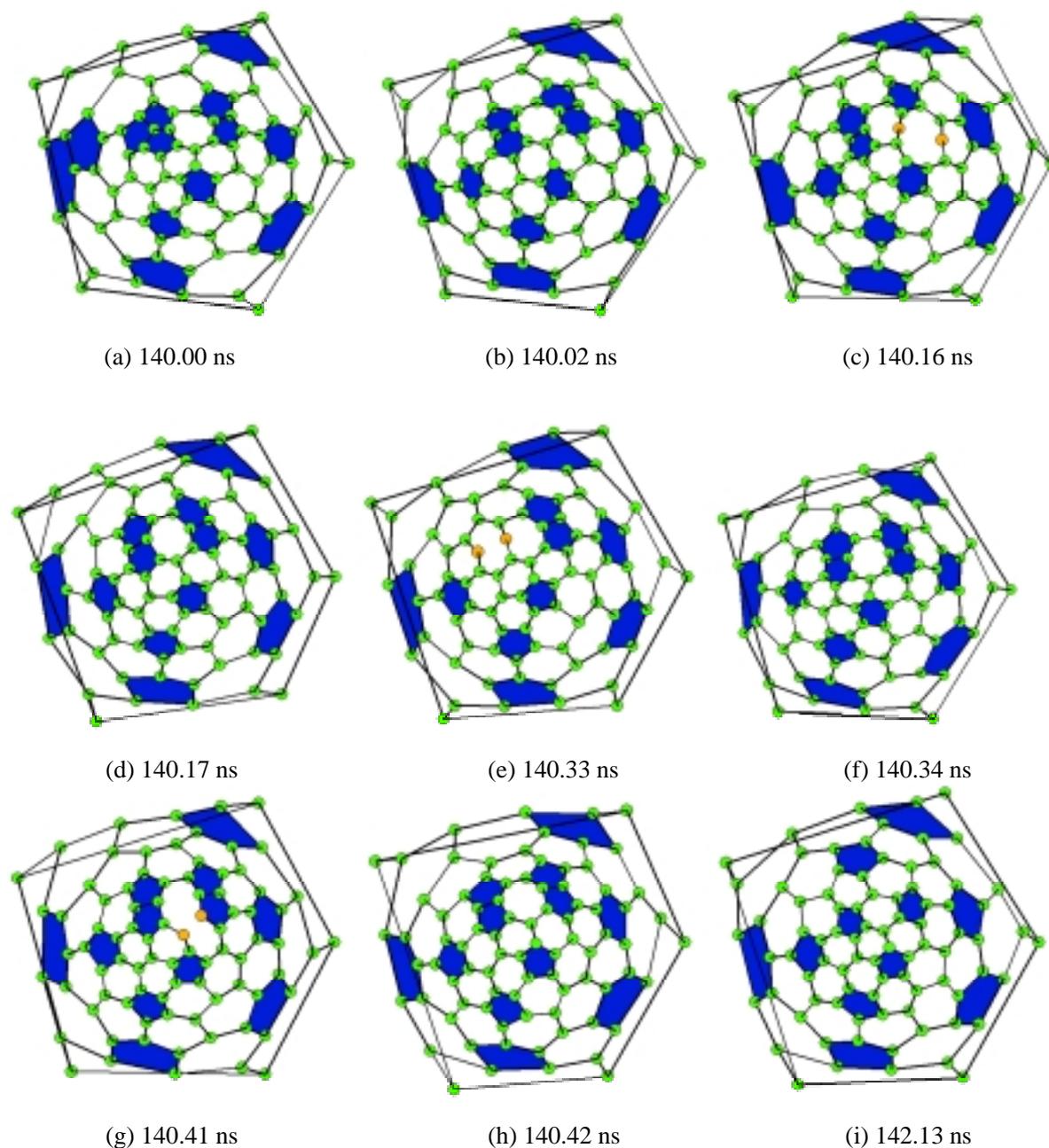


Fig. 4. 17. Annealing process to $D_2 C_{84}$.

D_2 構造に至る過程でポテンシャルエネルギーが急激に低下していることが確認できる。 D_2 構造は実験的に最も多く観測される C_{84} 構造であり，十分なアニール時間を与えてやれば，本研究で用いたポテンシャルはかなり高精度な構造選択性をもつことが実証された．意図的に予想モデルに帰結するべく加えられた拘束条件なくしてアニールのみで， D_2 対称の C_{84} の実現に成功した例は著者の知りうる限り，希有である．また C_{84} の異性体⁽³²⁾に関する考察については，本研究の主なる目的と異なるので付録 A. 2. 3 で検討した．

4.4 FT-ICR 質量分析装置による反応実験との比較

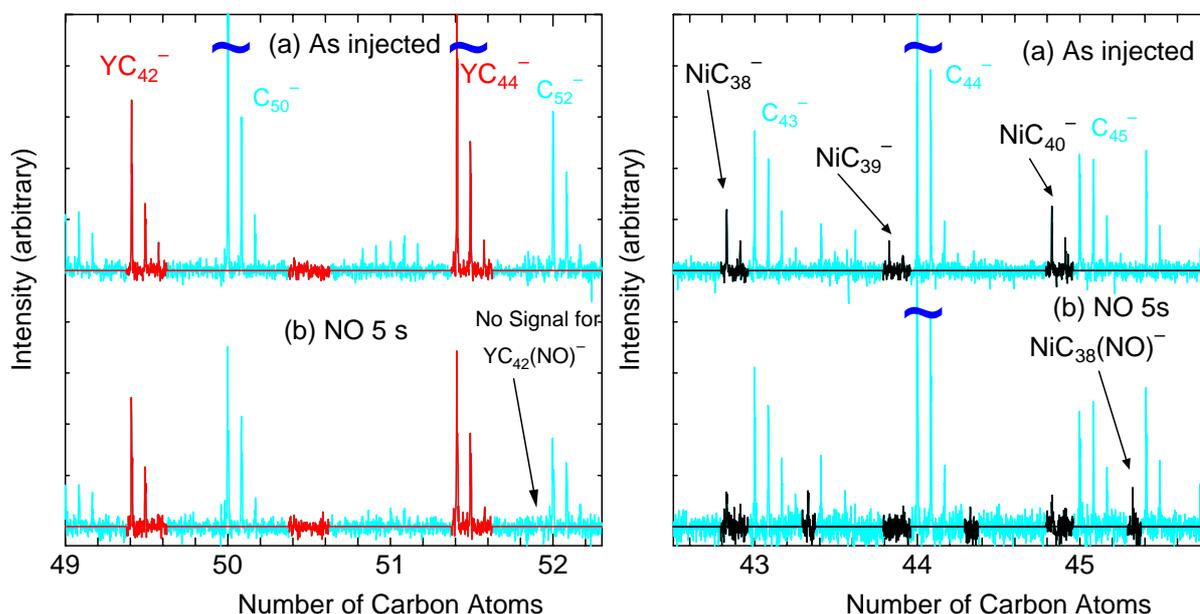


Fig. 4. 18. Chemical reaction of NiC_{38}^- & YC_{42}^- with NO.

Fig. 4. 18. は FT-ICR 質量分析装置をもちいて, Ni/Co 炭素混合試料および Ni/Y 炭素混合試料を試料としてレーザー蒸発超音速膨張クラスタービーム源で生成した金属炭素混合クラスターおよび炭素クラスターと NO との反応実験の結果⁽³³⁾である . Fig. 4. 18. (a)は ICR セル内にトラップされたクラスター負イオンの質量スペクトルである . Fig. 4. 18. (b)はクラスターを NO と 5 秒間反応させた結果であるが, NiC_{38} が NO と反応し $\text{NiC}_{38}(\text{NO})^-$ が生成されていることがわかる . 一方, La と同族で金属に内包すると言われている Y に関しては $\text{YC}_{42}(\text{NO})^-$ が検出されず, NO との反応性が低いことがわかる . これより, Y は炭素ケージに内包され, NO との反応性が低くなる一方, Ni に関しては炭素ケージの不完全なサイトに付着している外付構造であると考えられる .

この実験結果は本研究で得られた La と Ni の挙動の違いと合致し, これらをまとめると La は炭素ケージに内包され, 速やかにクラスタリングを完成させその反応性を下げる一方, Ni は炭素ケージを自由に行き来する際ダングリングボンドを生成したり, Ni が外側に存在したりすることで反応性が高くなると考えられる . また Ni 系で反応性が高くなることで前駆体クラスター同士の衝突によりさらに大きなクラスターへと発展する確率も高くなると考えられる .

4.5 ナノチューブ様クラスターのアニーリング

第三章のクラスタリング過程で成長途中のクラスター同士の衝突により，ナノチューブに近い構造に成長したクラスター C_{227} が存在した．これを前項と同様に十分なアニーリング時間を与え，その構造について詳細に検討した．一辺 50\AA の立方体セル内に配置し，回転，振動の各温度を同一の目標温度 $T_c = 2500\text{ K}$ に制御し 400 ns まで計算した．Fig. 4. 19. に初期配置を示す．

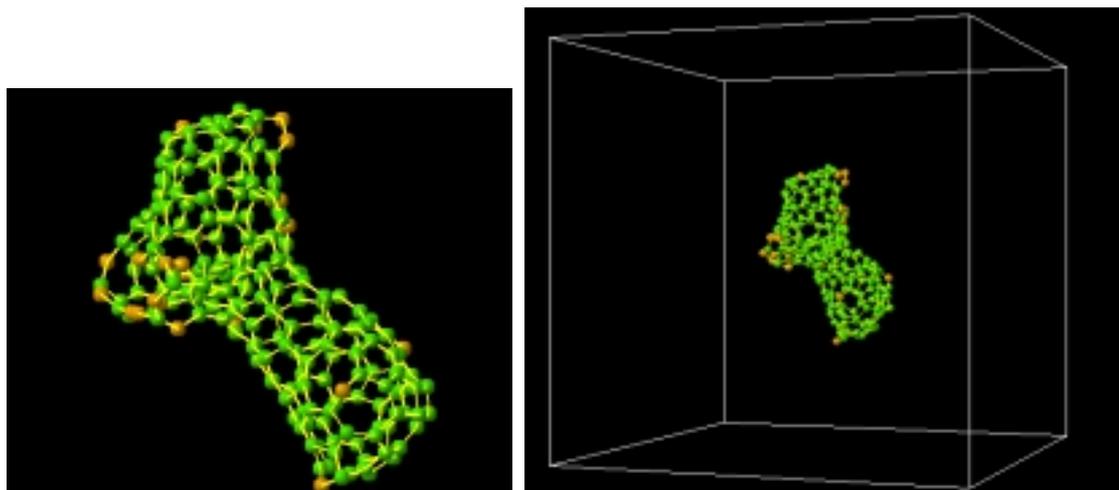


Fig. 4. 19. Initial position at annealing process of tube-like cluster.

Fig. 4. 20. に炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーとクラスターに存在する五員環の数の時間履歴を，Fig. 4. 21. に時間履歴のスナップショットを示す．

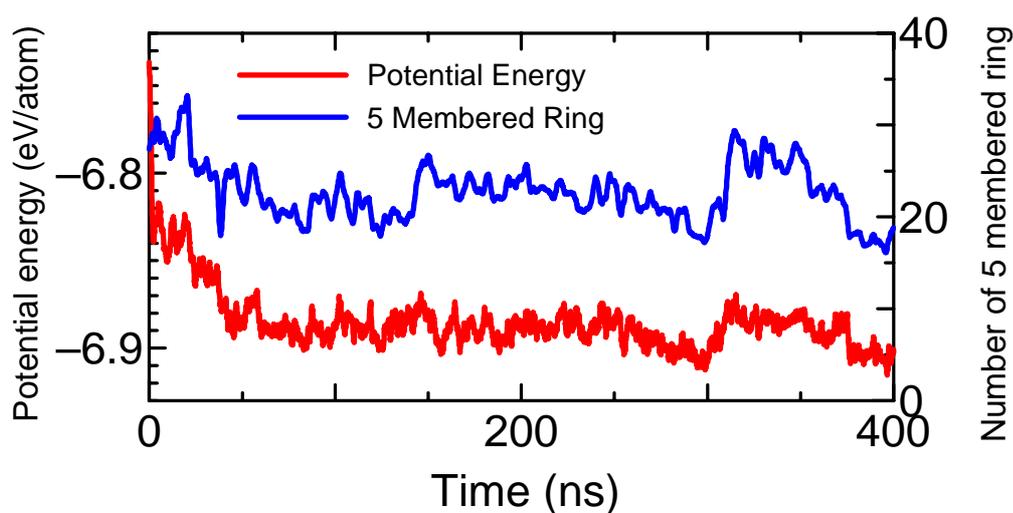


Fig. 4. 20. Time change of potential energy and the number of 5-membered ring.

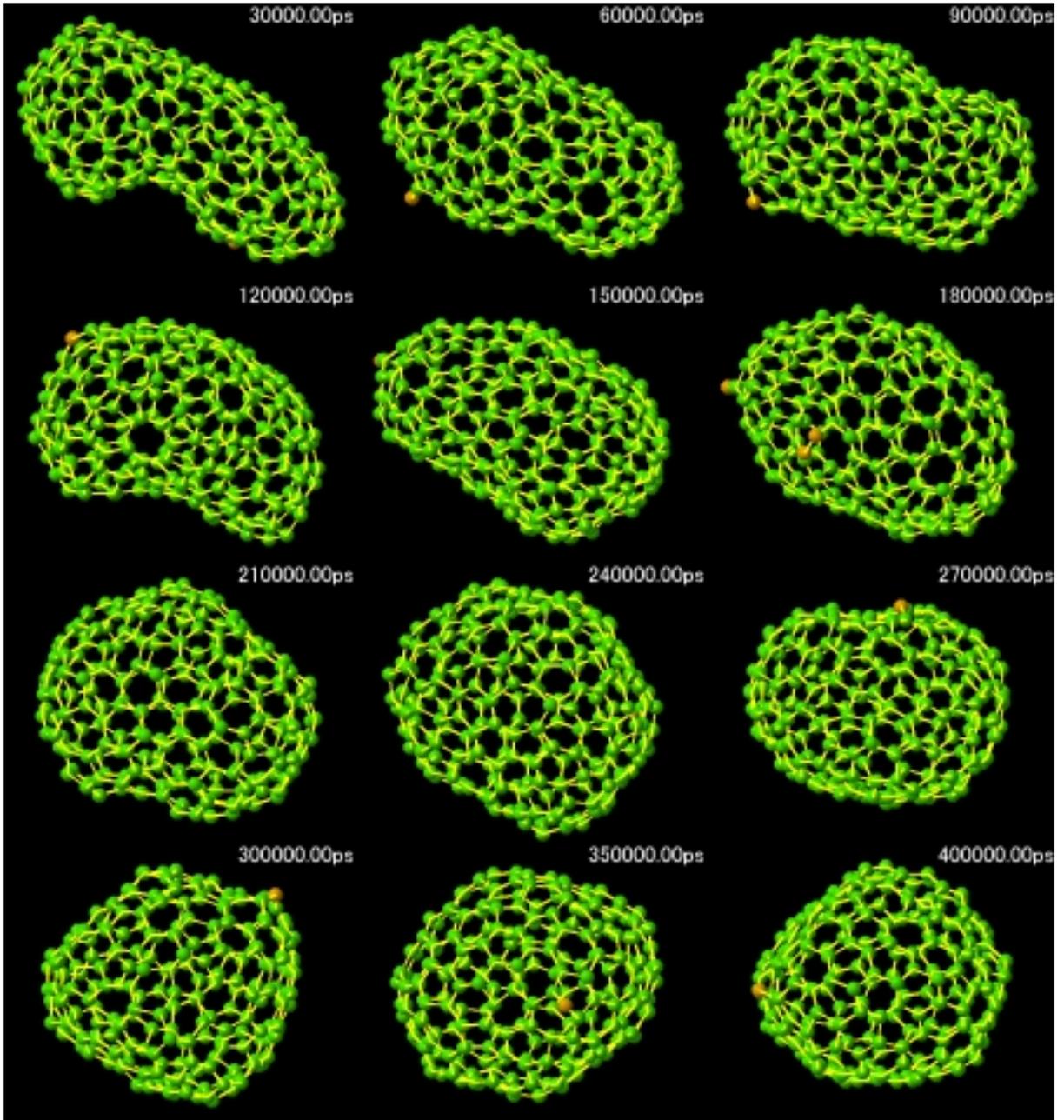
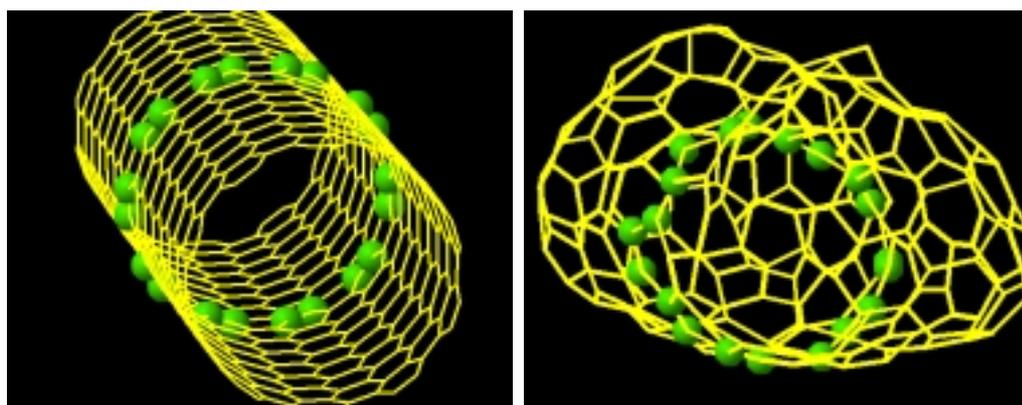


Fig. 4. 21. Snapshots of annealing process for tube-like cluster C_{227} .

150 ns あたりまでは楕円型を維持しているが、時間の経過とともに球形に変化した。約 30 ns で中心部分の直径は、実験的に生成されやすい(10,10)SWNT の直径(13.6Å)と一致するが (Fig. 4. 22.) , この段階のクラスターのみが選択的に生成される理由はこの計算だけでは導けない。ただ不完全なクラスター同士の衝突からのクラスターの直径とアニール時間の関係を知る指標となる。また初期状態は第三章の計算からサンプリングしたので、炭素数が奇数のクラスターとなったが、炭素数を1つ減らした C_{226} でも同様の計算を行った。Euler(付録 A. 2. 1) の定理より炭素数が奇数のクラスターはダングリングボンドを 1,3,5..と持ち、常にダングリングボンドを持った状態で不安定なため、ほとんど偶数クラスターのみが生成されるというのが一般的な説明である。

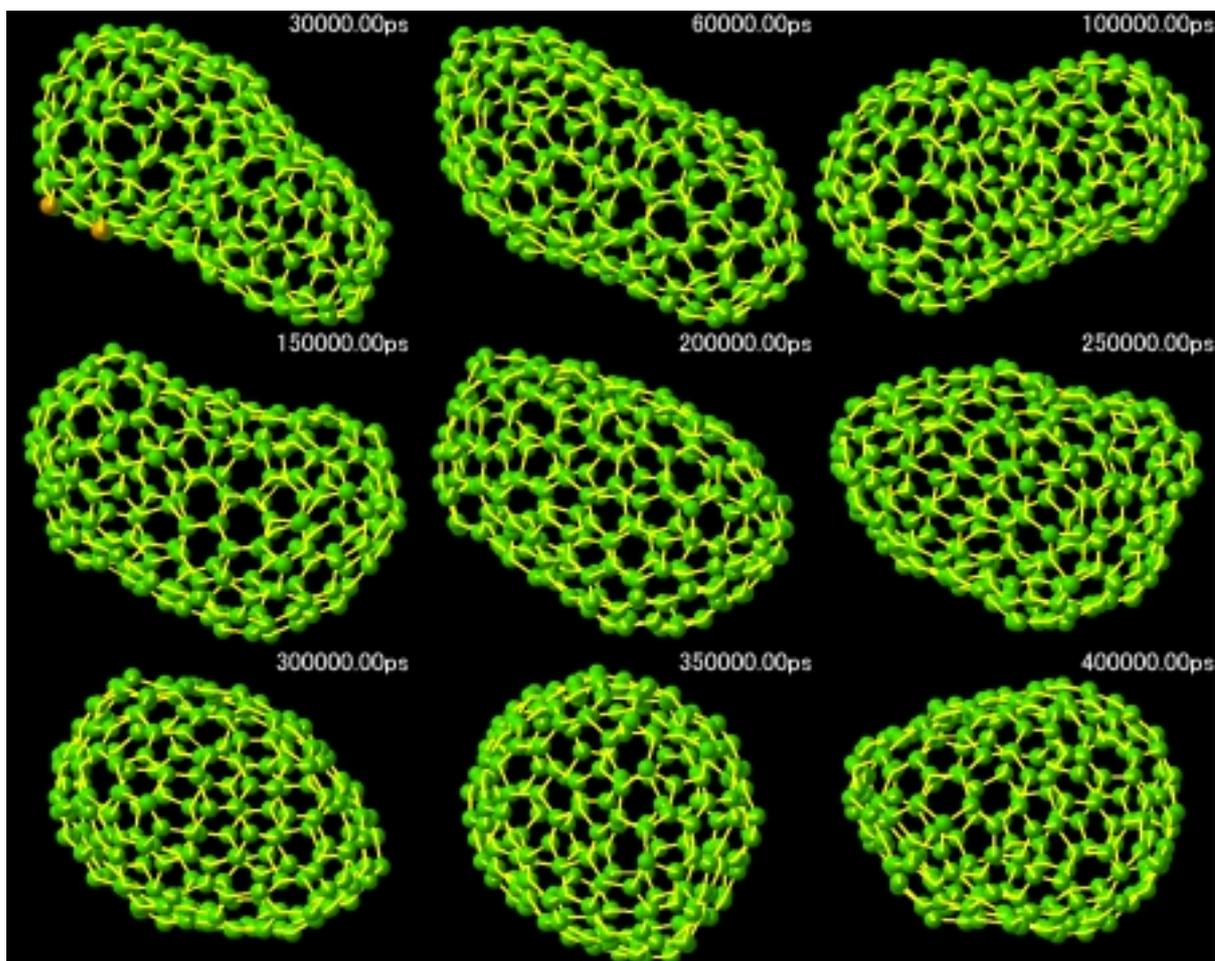


(a) (10,10) SWNT

(b) Tube – Like Cluster

Fig. 4. 22. Structure of (10,10) SWNT and the tube-like cluster.

Fig. 4. 23. に C_{226} の 400 ns までの時間履歴のスナップショットを示す .

Fig. 4. 23. Snapshots of annealing process for tube-like cluster C_{227} .

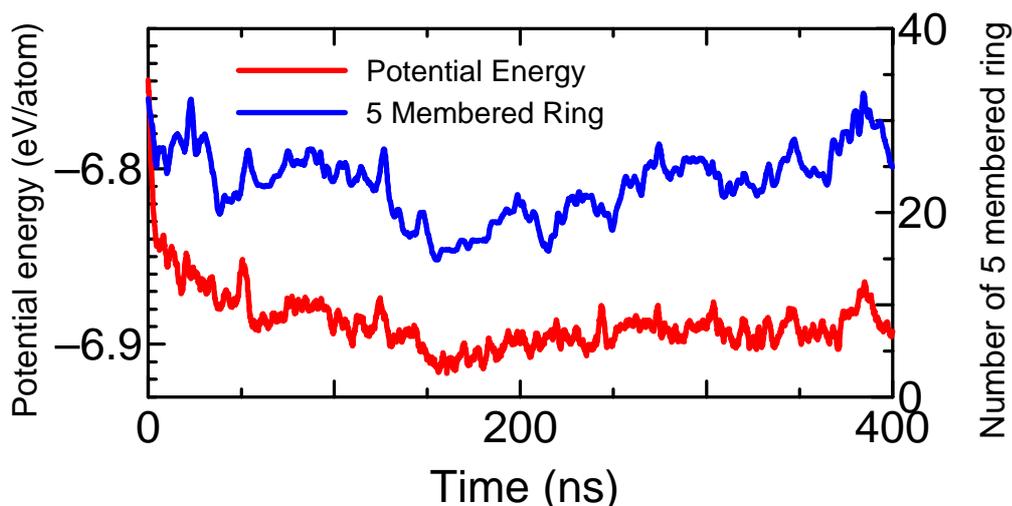


Fig. 4. 24. Time change of potential energy and the number of 5-membered ring.

炭素数を1つ減らした偶数クラスター C_{226} でもほとんど C_{227} の結果と傾向は変わらなかった。FT-ICR 質量分析実験で、Ni/Co 0.6%混合試料をレーザー蒸発超音速膨張クラスタービーム源で生成されたクラスターで、炭素数が160以上では正イオンでも奇数のクラスターの存在が確認されている⁽³⁰⁾。またこれまでは12個の五員環、六員環のみで構成されるという付加条件を満たす構造が偶数のみのスペクトルを表すとの見解が一般的であったが、シミュレーションで得られるクラスターの5員環の数を調べるとダングリングボンドを含まない場合でも12個以上の5員環と、7員環なども含むうる多様な構造の存在を示唆しており、炭素数が大きくなるにつれ拘束条件も小さくなると予想される。

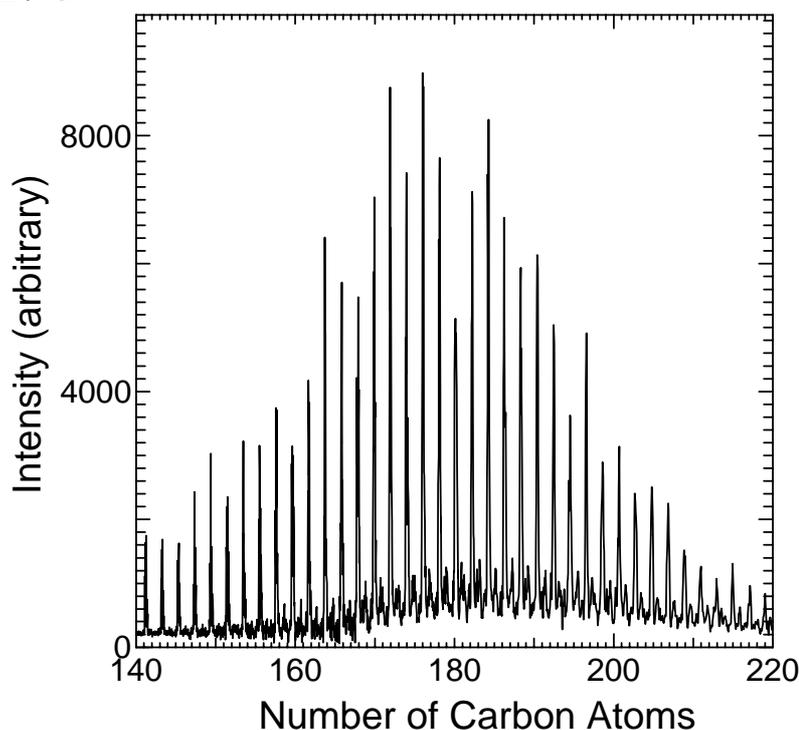


Fig. 4. 25. Mass spectrum of large size positive cluster.

4.6 アニールの温度依存性

4.5. 節での計算は 2500K でアニールしたが、温度の違いによる挙動についても検討した。前節の C_{226} を初期状態として 3500K と 1500K の 2 条件について 50 ns まで計算を行った Fig. 4. 26. に 50 ns のクラスタの様子を示す。

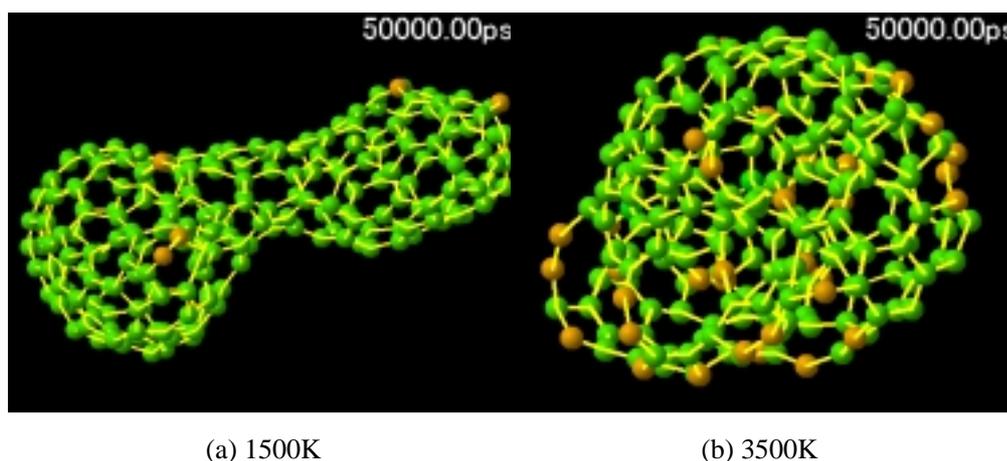


Fig. 4. 36. Snapshots of annealing process for C_{226} at 50 ns.

3500K の場合はランダムな三次元構造に変化してしまい、この温度ではケージ状クラスタは存在できないことが確認できる。一方、1500K の場合はポテンシャルエネルギーが低く、積極的な構造変化はみられなかった。よって、クラスタの構造最適化の為にアニール計算では 2500K という温度は適切であると判断できる。ただ 1500K の場合は最終的に構造変化できないのか、速度が遅くなったために構造変化に要する時間が現在の分子動力学スケールでは計れない範囲になるのか、現段階では判断できないので注意を要するところである。

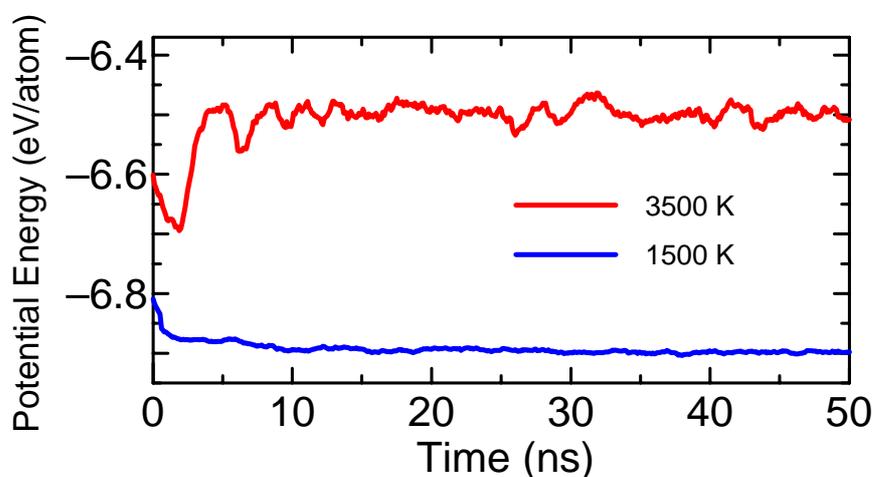


Fig. 4. 37 Time change of potential energy.

4.7 結言

本章から得られた結果を以下にまとめる．

1. 第三章の計算からサンプリングした金属が炭素ケージの外側についた状態の NiC_{60} とその金属部分を変えた LaC_{60} , C_{60} をそれぞれ 1 辺 30\AA の立方体セルに配置し, 2500K に保ったまま 200 ns まで計算した． LaC_{60} は La 原子が途中炭素の殻を押し広げて内側に入り, 以降内包されたままであったのに対し, NiC_{60} ではほぼ等確率で炭素ケージを出入りし, 200 ns でも定位置に収まることはなかった．
2. LaC_{60} では La が内包されつことによりポテンシャルエネルギーが低下する傾向があったが, NiC_{60} では Ni の出入りの際にダングリングボンドが生じ, それに伴いポテンシャルエネルギーも上昇する．3 条件のポテンシャルエネルギーは $\text{LaC}_{60} < \text{NiC}_{60} < \text{C}_{60}$ となった．炭素と金属間に結合を生じることによりエネルギーが低下する分だけ C_{60} が最も高くなる．
3. いずれも金属が内包された LaC_{44} , LaC_{50} , LaC_{84} とそこから NiC_{44} , NiC_{50} , NiC_{84} , C_{44} , C_{50} , C_{84} を 1. と同様にサンプリング, 加工し 2500K で 200 ns まで計算した．La 系ではいずれも金属が内包された状態だが, 炭素数 44 では炭素ケージが閉じきらず, ダングリングボンドの生成率も LaC_{50} , LaC_{84} と比べ極端に高い．炭素数 50 ほどでケージが閉じきるが, 安定に存在するためには炭素数 84 に近いサイズ以上と考えられる．
4. Ni 系では 1. と同様, Ni が炭素ケージの内外を行き来するが, 炭素数が多い NiC_{84} ではやや内側にとどまる時間が長くなる傾向が見られた．また 3. の La 系のように炭素数 44 と 50 のダングリングボンドの生成率の急激な変化は見られなかった．
5. C 系では, Ni 系に近い振る舞いをするが, C_{84} に関して詳細に構造を観察すると約 140 ns で IPR を満たす D_2 対称の C_{84} 構造をとっていることが確認された．この際, ポテンシャルエネルギーは極小値をとった．意図的に予想したモデルに帰結するべく加えられた条件をなく, 分子動力学法により D_2 対称の C_{84} 構造の実現に成功した例は希有である．
6. FT-ICR 質量分析装置による NO 反応実験の結果と比較し, La は炭素ケージに内包され, 速やかにクラスタリングを完成させその反応性を下げる一方, Ni は炭素ケージを自由に行き来する際ダングリングボンドを生成したり, Ni が外側に存在したりすることで反応性が高くなるという見解に至った．また Ni 系で反応性が高くなることで前駆体クラスター同士の衝突によりさらに大きなクラスターへと発展する確率も高くなると考えられる．
7. 第三章の計算で得られたサイズの大きいクラスター C_{227} を 2500K で 400 ns まで計算した．約 30 ns で直径が $(10,10)\text{SWNT}$ に近い楕円形になるが, 時間とともに球形に変化するため, $(10,10)\text{SWNT}$ が選択的に生成される理由は現段階ではこのプロセスのみでは説明できない．

第五章 前駆体クラスター同士のクラスタリング

5.1 前駆体クラスター同士のクラスタリング

第3章で孤立炭素からのクラスタリング過程をシミュレーションし、前駆体クラスターの生成過程について検討した。 $t = 6000$ ps まで計算し、ケージ状の三次元構造を持つクラスターが多数存在することを確認した。この段階ではケージクラスターでもダングリングボンドをもつ分子を含んでおり、構造安定化のためのアニール時間がまだ不十分である状態であると考えられる。このサイズの前駆体クラスターの構造安定化は第4章で検討しているが、SWNTの生成機構を考察するためには、前駆体クラスター同士のクラスタリングによりさらに大きなサイズのクラスターまで成長させる必要がある。そのためには $t = 6000$ ps以降も、第3章の計算の続きを長時間計算することによって得られるが、クラスタリングが進むにつれてクラスター総数が減少し、密度が減少するためにこれ以降のクラスタリングは急激に遅くなる。この段階では、現実の系でも密度減少が起こっていると考ええるよりは、有限個の分子(この計算では2500個)を周期境界条件で仮想的に無限化していることからくる問題であると考えた方が妥当である。よってこの章では、 $t = 600$ psを初期状態として時間経過とともにセルのサイズを狭くしながら計算することで、前駆体クラスター同士のクラスタリングをシミュレートした。なおこれ以降は触媒金属としてNiを加えた系のみ計算した。

初期条件として第3章の孤立炭素からのクラスタリング計算のうち、Niを加えた系の最終状態 $t = 6000$ psの配置とする。基本的にセルのサイズを狭くする以外は同じ方法で、ここでも並進、回転、振動の各温度を同一の目標温度 $T_C = 3000$ Kに制御する。セルのサイズ vl は、1ステップ(0.5fs)毎に $vl(n+1) = 0.999999 vl(n)$ となるように減少させた。1 psあたりだと0.998倍ずつ vl が減少することになる。Fig. 5.1は7100 psまで計算した場合のセルのサイズと並進(trans)、回転(rot)、振動(vib)温度を表す。 $t = 6910$ ps以降は、この計算では系全体の並進温度が0になるような制御をしているために、分子が一つのクラスターになると並進温度が0になっているが、それ以外では各温度が3000 Kに収束しており、この速度でセルを狭くしても温度の平衡状態が実現されていることが確認できる。

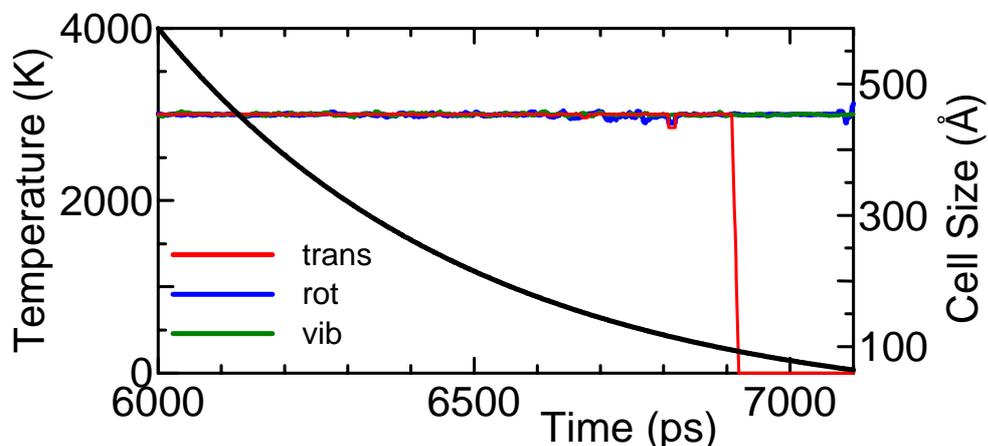


Fig. 5.1. Time change of cell size and temperatures at shrinking process.

次に、6900 ps – 7100 ps まで前述の速度で縮小していった場合のセルの様子を Fig. 5. 2 に示す。

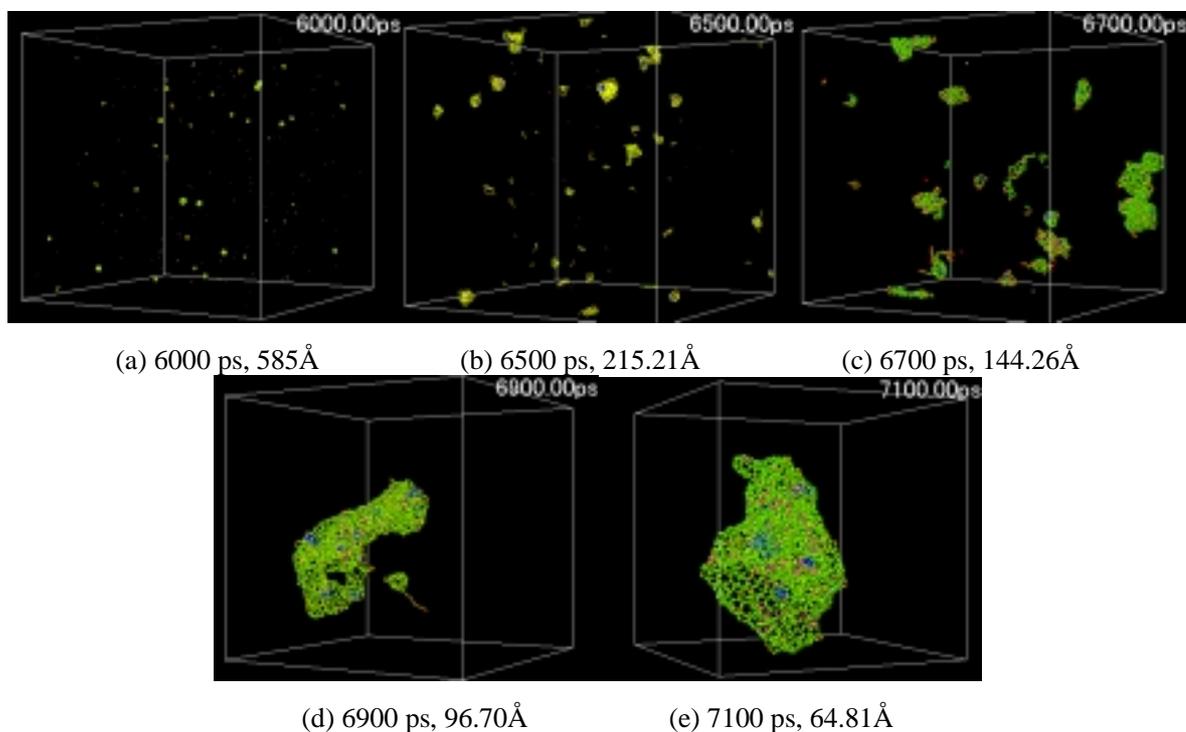


Fig. 5. 2. Snapshots of shrinking process in the C & Ni system.

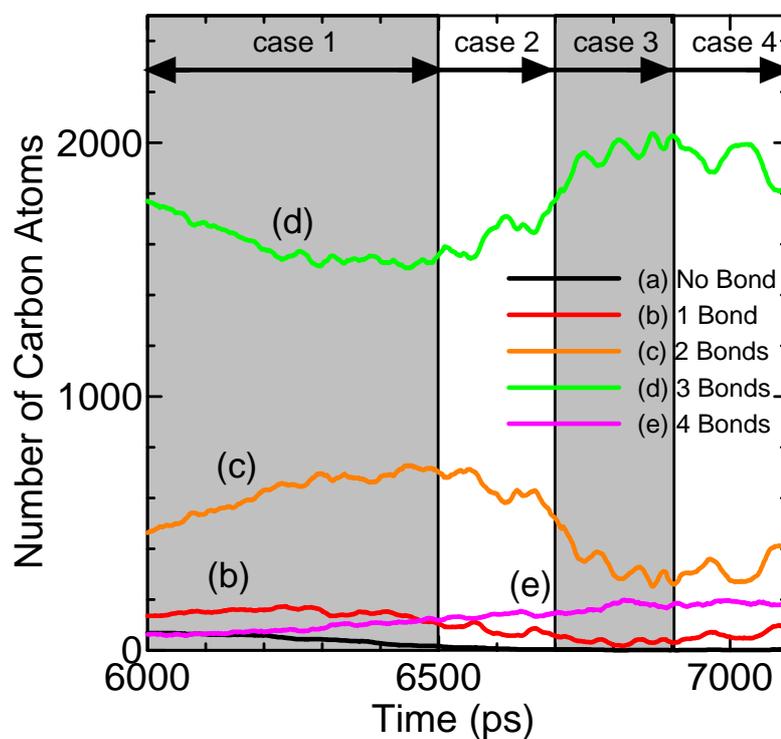


Fig. 5. 3. Time change of number of carbon atoms with specific coordination number.

セルのサイズの縮小とともに大きなサイズのクラスターに成長し、やがてほとんどすべての分子が結合したパーティクルの状態が出現する。また、縮小過程における炭素原子の結合数変化の時間履歴を Fig. 5.3 に示す。これらより、縮小過程では前半は、 sp^2 の炭素(d)が減少し、ダングリングボンドをもつ炭素(c)が増加し、クラスタリングが一時的に促進されていることが分かる。しかし、周期境界条件をまたいで存在するクラスターがセルの縮小の速さについていけずに破壊された結果、(a)や(b)の炭素が再び増加してしまうということは観察されない(縮小速度をさらに速くするとこの現象がみられる)、このプロセスにおけるクラスタリングの促進は計算上問題ない。 $t = 6700$ ps 以降になると(d)がまた増加し、少しずつアニーリングする余裕がでてきていることがわかる。これは Fig. 5.2 (c) で、すでにクラスターの総数が少なくなり、衝突回数が減少していることから納得できる。

5.2 セルの縮小時間に関する考察

前項の速度でセルを狭くしても温度平衡が保たれることは分かったが、どのあたりまで狭くするのが最適であるかという問題がある。そこで、Fig. 5.2. に示す4つの段階に分けて計算を行った。case1-4 はそれぞれ、6500 ps, 6700 ps, 6900 ps, 7100ps でセルの縮小をストップし、その後、セルのサイズを一定に保ったまま目標温度 2500K に制御し、各々 $t = 7200$ ps まで計算を続けた。

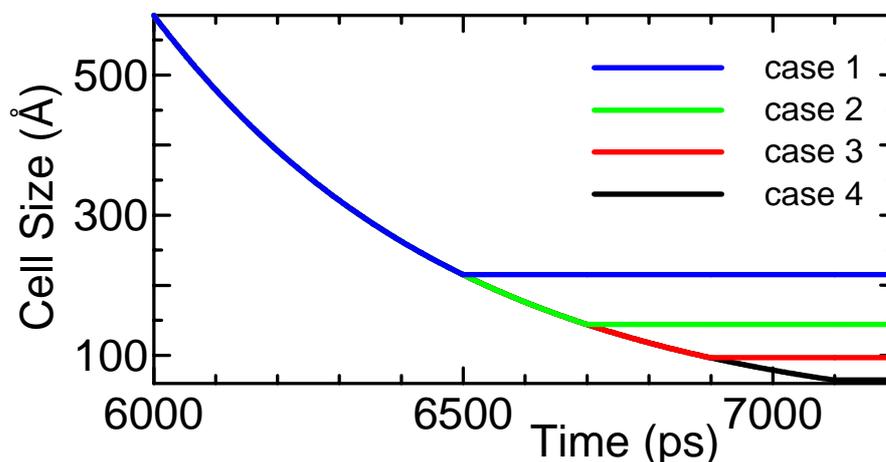


Fig. 5.4. Time change of cell size for 4 different conditions.

case1-4 において 7200 ps でのそれぞれのセルの様子に注目する。(Fig. 5.5)

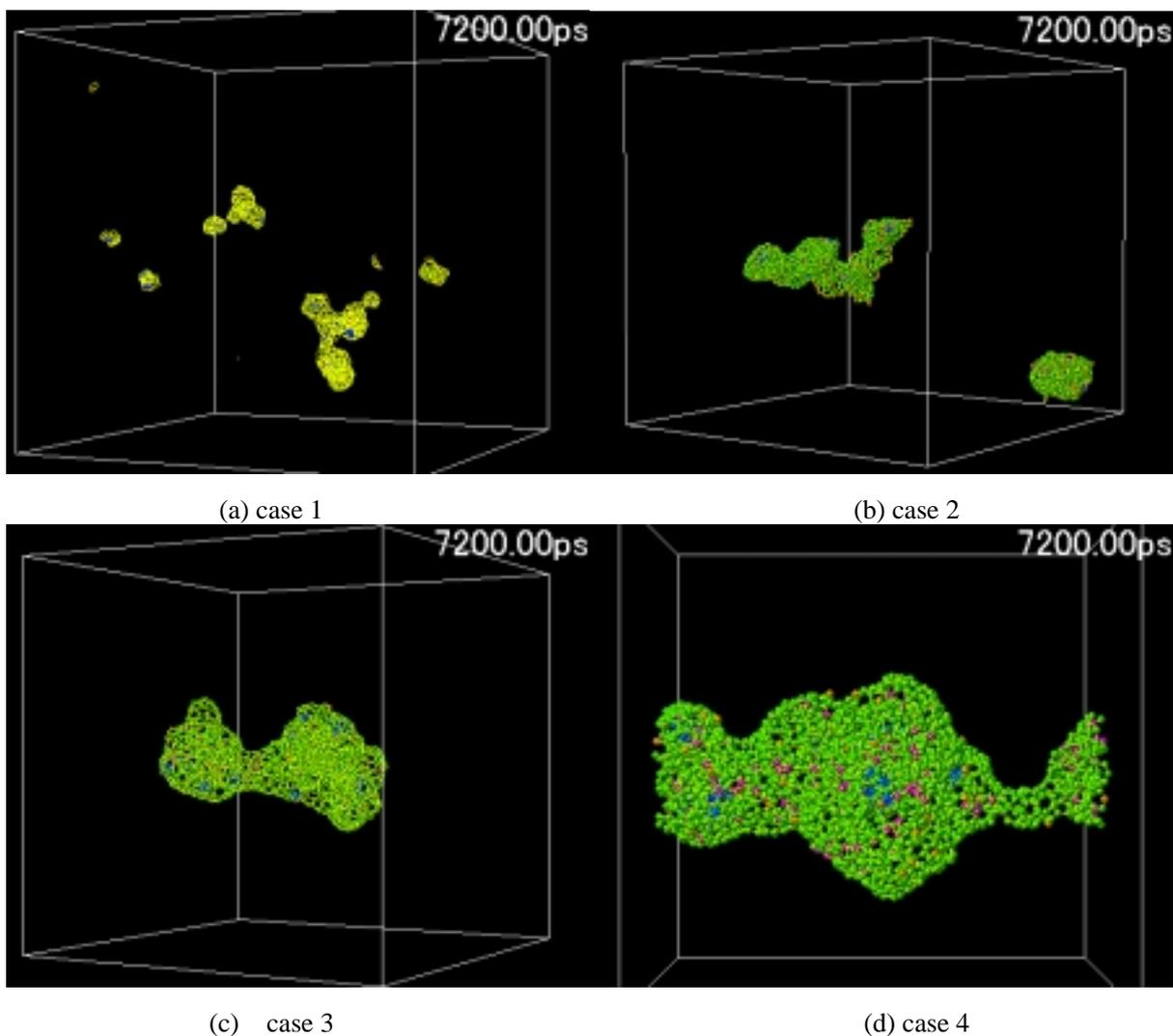


Fig. 5.5. Snapshots at 7200 ps with 4 different conditions.

当然，セルの縮小時間が長いほどクラスタのサイズは大きくなる傾向にあり，case2 や case3 では金属と炭素の混合した巨大なパーティクルにまでクラスタリングが進んだ．ただ case 4 までセルを狭くすると，周期境界条件をまたいで分子がつながってしまうので，これでは無限長につながった系を計算していることとなり，計算が破綻してしまった．よって，前駆体クラスタ同士のクラスタリング過程に関して，計算を破綻させることなく促進させるという目的からは case 3 が最も進んだ状態であると判断した．ここで得られたパーティクルをアニールすることで，これをタネとしてチューブ状のものが伸びることができるのかを検討することは非常に興味深いし，SWNT 生成機構の核心に近づく知見が得られることは大いに期待できる．

第六章で，case3 で得られたパーティクルを初期条件として長時間アニールをほどこすことによつてどのような現象が起こるのか，温度，時間などの条件の違いによる変化を詳細に検討する．

第六章 炭素金属パーティクルのアニーリング

6.1 炭素金属混合パーティクルのアニーリング

第五章で得られた炭素金属混合パーティクルを初期配置してさらに計算を進める．改めて初期条件をまとめると，全方向に周期境界条件をほどこした一辺 96.7\AA のセルに炭素原子 2500 個，ニッケル原子 25 個からなる炭素金属混合パーティクルを配置し，並進，回転，振動の各温度を同一の目標温度 T_C に制御する．ここで温度による影響を調べるため， T_C として 1500K，2500K，3500K，さらに 2500K から始めて 100ps ごとに 500K 冷却させた場合と、逆に 100 ps ごとに上昇させた場合の 5 条件(Fig. 6.2) で計算し，スタート時間は第五項からの計算の続きとして $t = 6900$ ps とした．Fig. 6.1 は初期配置である．

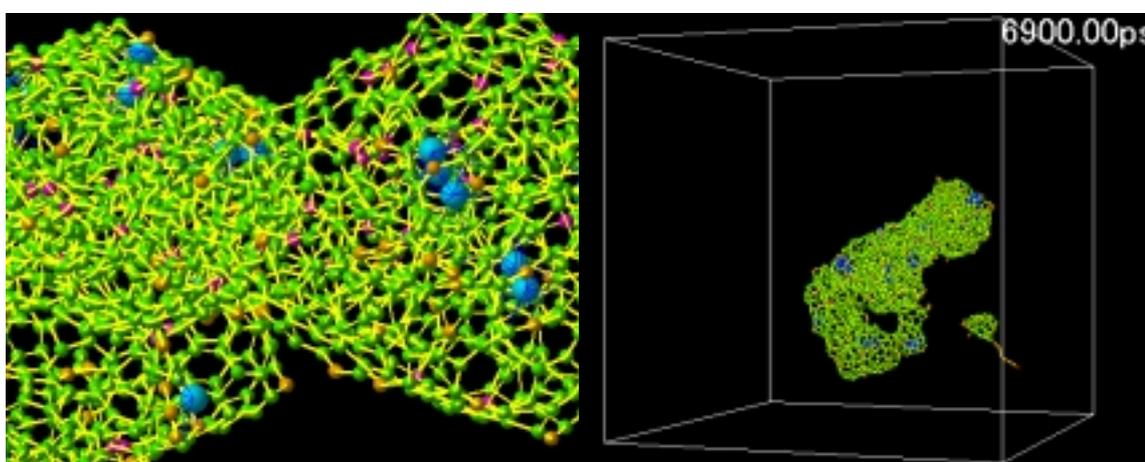


Fig. 6.1. Initial position at annealing process.

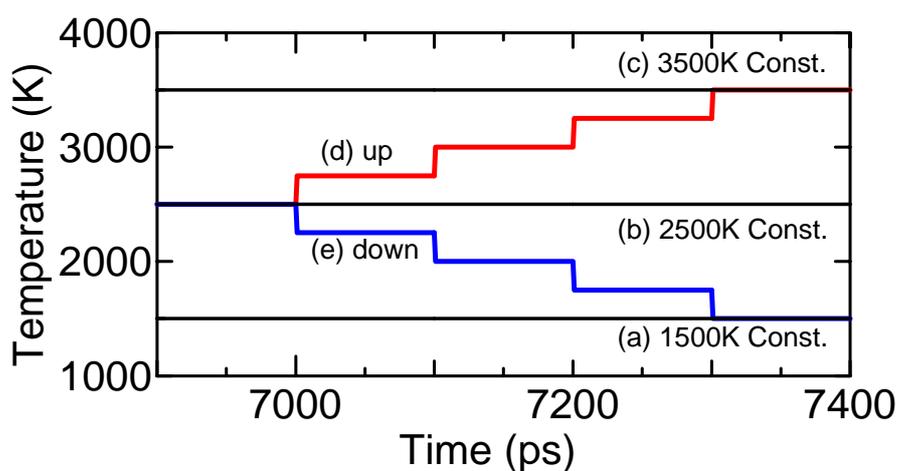


Fig. 6.2. Temperature condition between 6900 – 7400 ps.

Fig. 6. 3から Fig. 6. 7で、5 条件それぞれ 100 ps 毎のパーティクルの形状を詳細に示す。この際、初期状態において存在した炭素が 68 個からなるクラスターがパーティクルと衝突後、どのように振る舞い方に着目した。

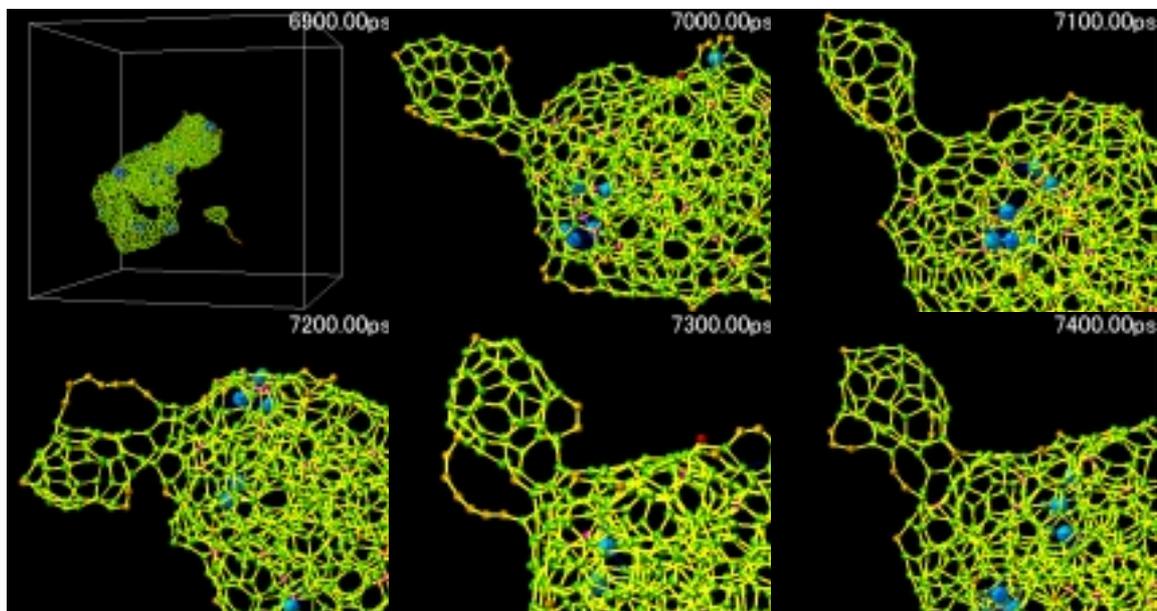


Fig. 6. 3. Snapshots of annealing process with 1500 K. (a)

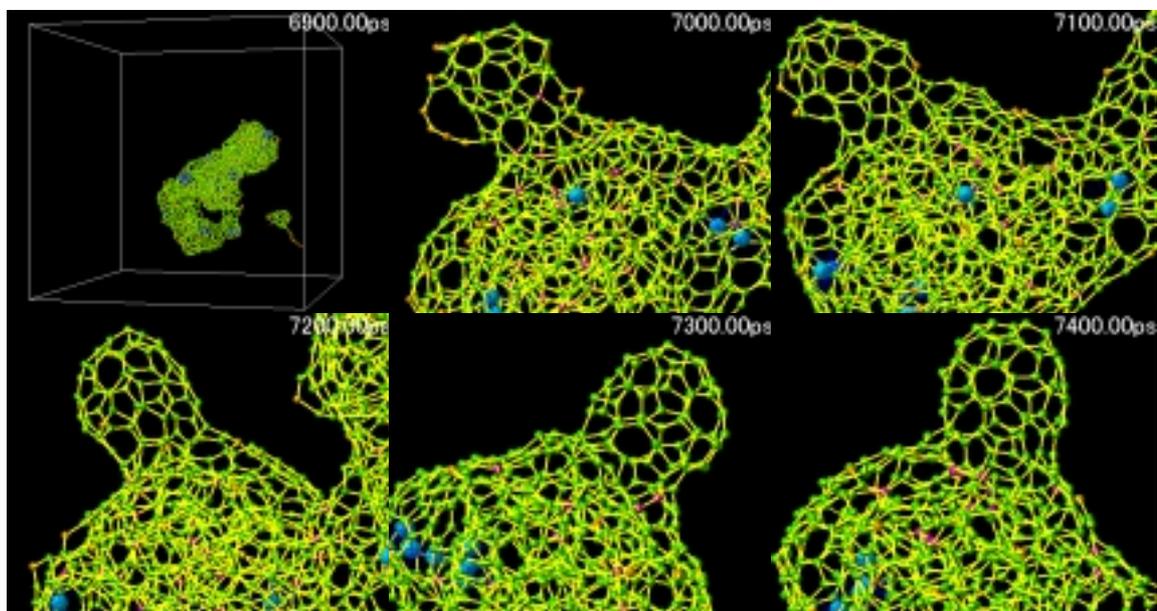


Fig. 6. 4. Snapshots of annealing process with 2500K. (b)

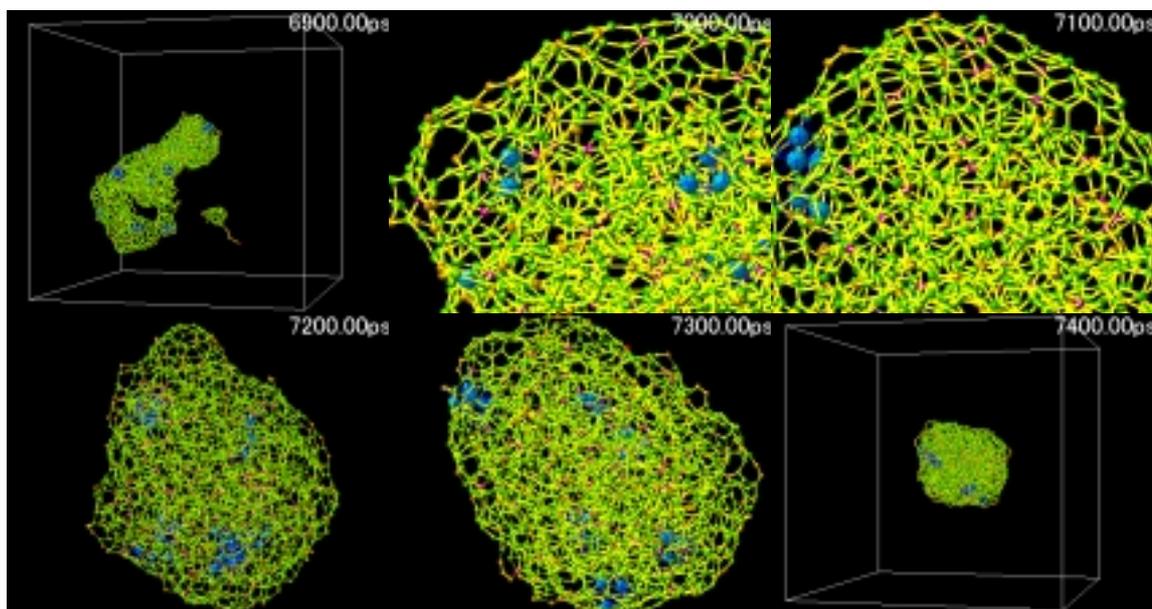


Fig. 6. 5. Snapshots of annealing process with 3500K. (c)

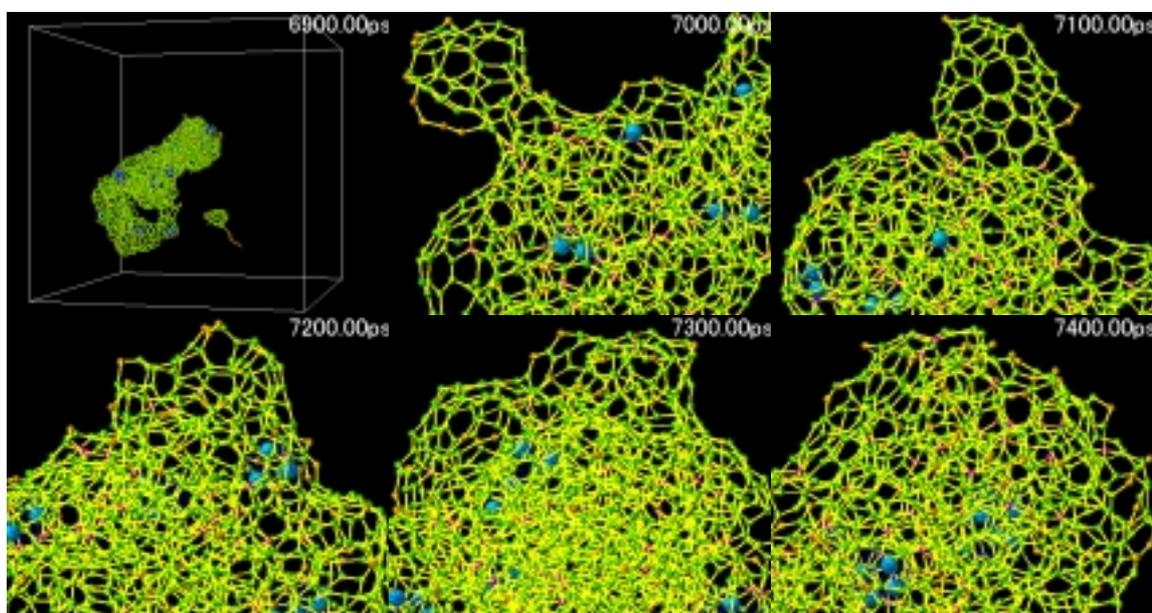


Fig. 6. 6. Snapshots of annealing process with temperature up. (d)

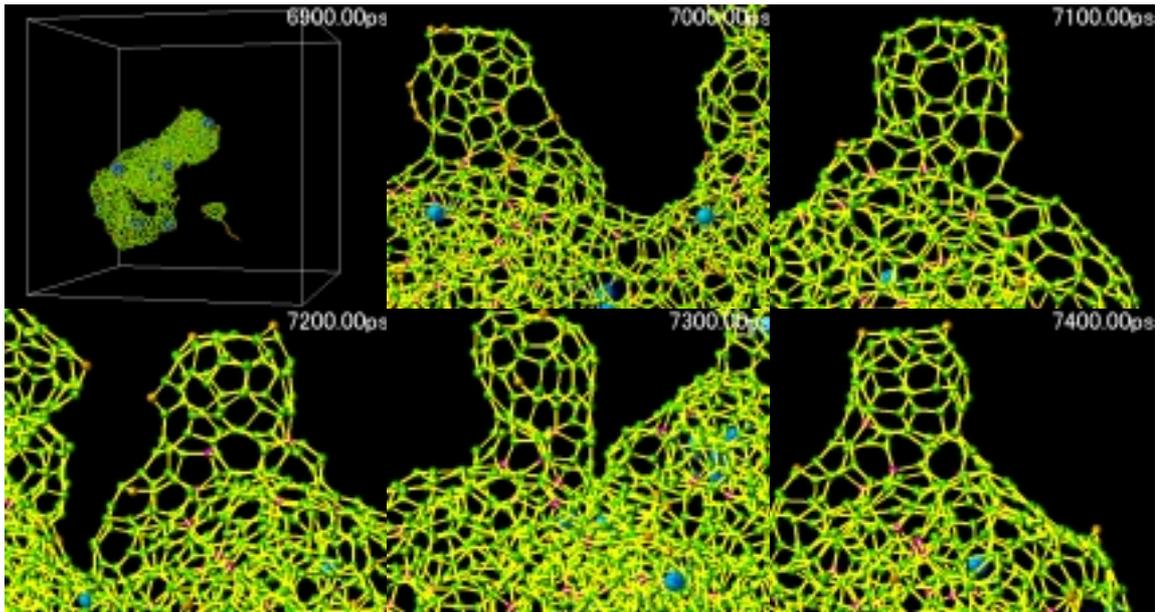


Fig. 6. 7. Snapshots of annealing process with temperature down. (e)

まず(a)から(c)の温度を一定にした場合を比較する．いずれの場合も早い段階でクラスターがパーティクルと衝突するが、その後の様子は温度の違いによって顕著に現れた．2500K の場合は、衝突後、時間の経過とともにクラスターとパーティクルとの結合部分で構造のアニーリングが起こり、チューブの閉端らしきものが隆起した状態に進化した．以下この隆起状態をバルジ(bulge)と呼ぶことにする．一方 1500K の場合、衝突後もクラスターの形状はほとんど保たれたまま、時間が経過した後もほとんど変化することがなくバルジ状態にまで発展することはできない．これは 1500K 程度では 構造変換に要するポテンシャルの障壁が熱振動のエネルギーに対して高く、この領域の低温では容易に構造の組み替えが出来ないためであると考えられる．また 3500K まで温度を上げてしまうと、パーティクル自体が結合数 4 (sp^4)の炭素原子を多数含むランダムな三次元構造に変化してしまい、衝突したクラスターは完全にパーティクルに吸収されてしまうので、バルジの生成のためには温度が高すぎると判断できる．3500K での sp^4 の炭素原子を多数含むランダムな三次元構造は、高温、高圧条件下でのダイヤモンド構造生成を示唆している．よってクラスターの衝突によってバルジ構造が出現できるのは 2500K 近辺であるという結論がこの計算結果より得られた．

(d)と(e)は 2500K で衝突した後、それぞれ温度を上昇、冷却させた場合である．上記の理由よりいずれも一時的にバルジ構造が出現するが、(d)は(c)と同様にランダムな三次元構造に変化してしまいバルジが消滅する．(e)は一旦バルジ構造に進化した後に冷却されたことを再現しているが、この場合は(a)と異なり 1500K でもバルジ構造が維持されている．

6.2 バルジ構造のアニーリング

前節の結果より，

- 1) 2500K 付近でパーティクルにクラスターが衝突するとバルジ構造が出現する．
- 2) 一旦バルジ構造になった後は温度を下げても構造は保たれる．

ことが分かった．今度は一旦，バルジが生成された後，温度環境の違いによってバルジがどのように変化するのかを検討する．

初期状態として，6.1 節(b) (2500K 一定)の計算で得られたバルジを含むパーティクルを使用する．前項同様，全方向に周期境界条件をほどこした一辺 96.7\AA のセルに炭素原子 2500 個，ニッケル原子 25 個からなる炭素金属混合パーティクルを配置し，並進，回転，振動の各温度を同一の目標温度 T_c に制御する． T_c として 2500K，2000K，1500K の 3 条件(Fig. 6. 9.) で計算し，スタート時間は前項からの計算の続きとして $t = 7400\text{ ps}$ とした．Fig. 6. 8. は初期配置である．

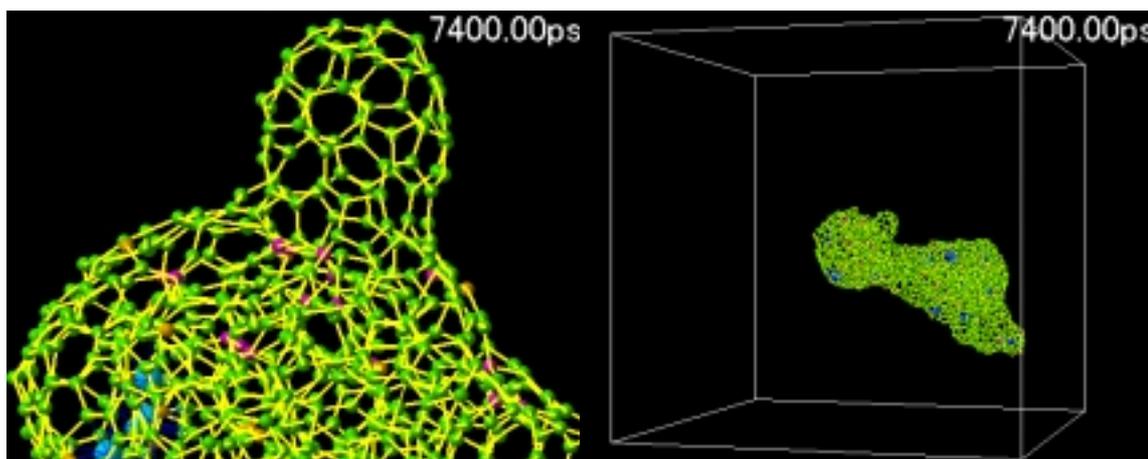


Fig. 6. 8. Initial position at annealing process.

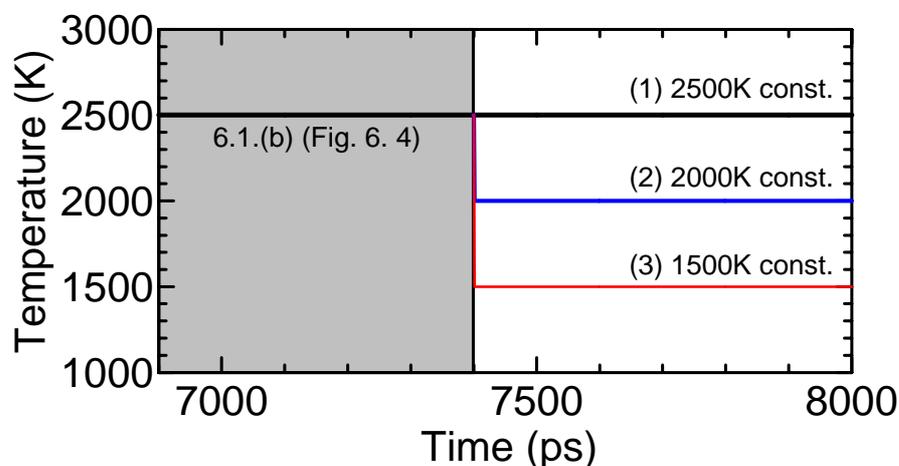


Fig. 6. 9. Temperature condition between 7400 – 8000 ps.

Fig. 6. 10. - 12. で3条件それぞれパーティクルのバルジ部分の形状を100 ps 毎の時間履歴 (7400ps - 7900 ps)で示し, Fig. 6. 13. で8000 ps での3条件のバルジ状態を比較した.

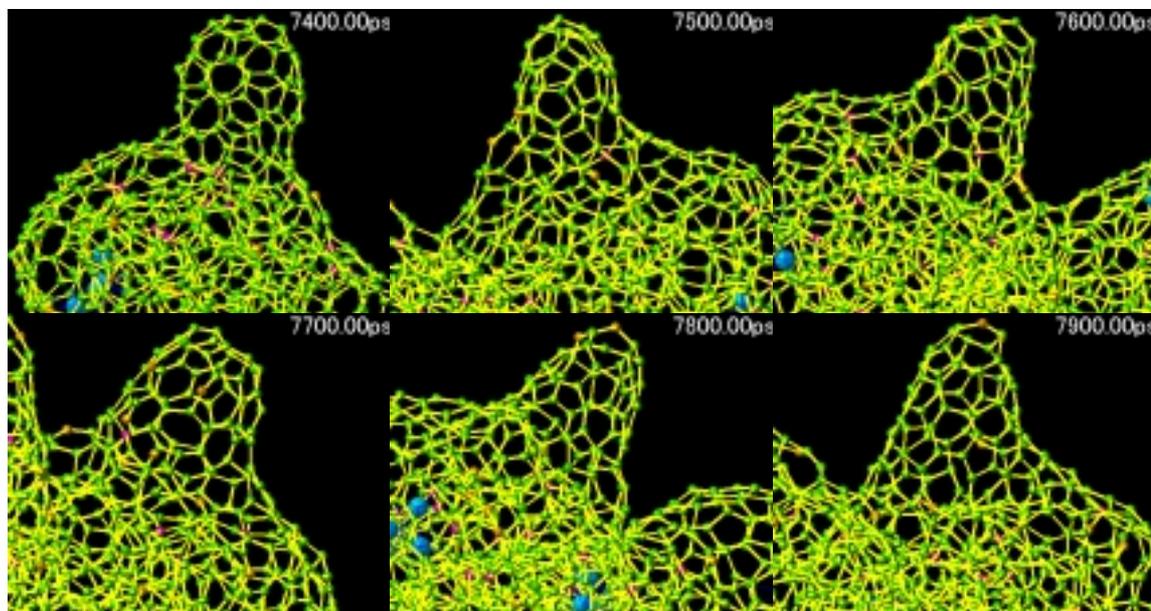


Fig. 6. 10. Snapshots of annealing process with temperature 2500K. (b) - (1)

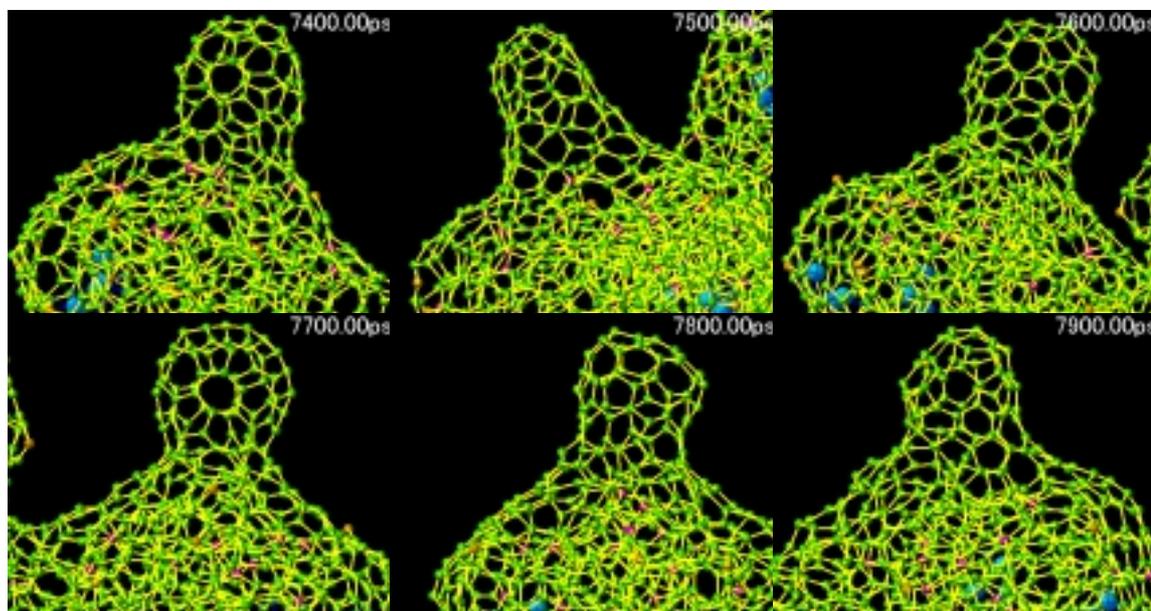


Fig. 6. 11. Snapshots of annealing process with temperature 2000K. (b) - (2)

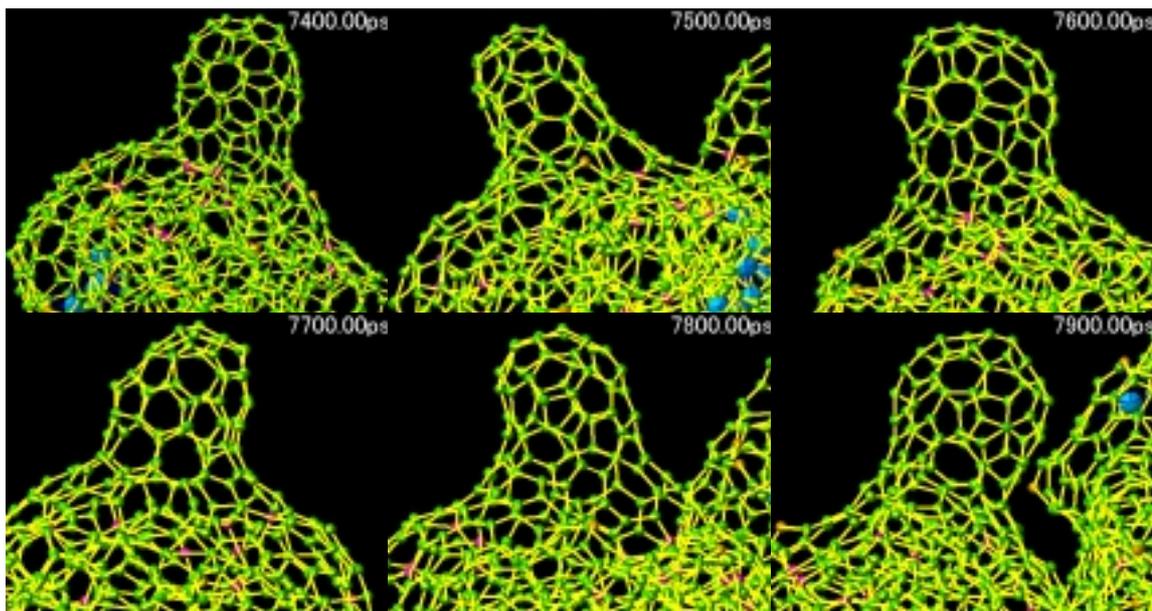
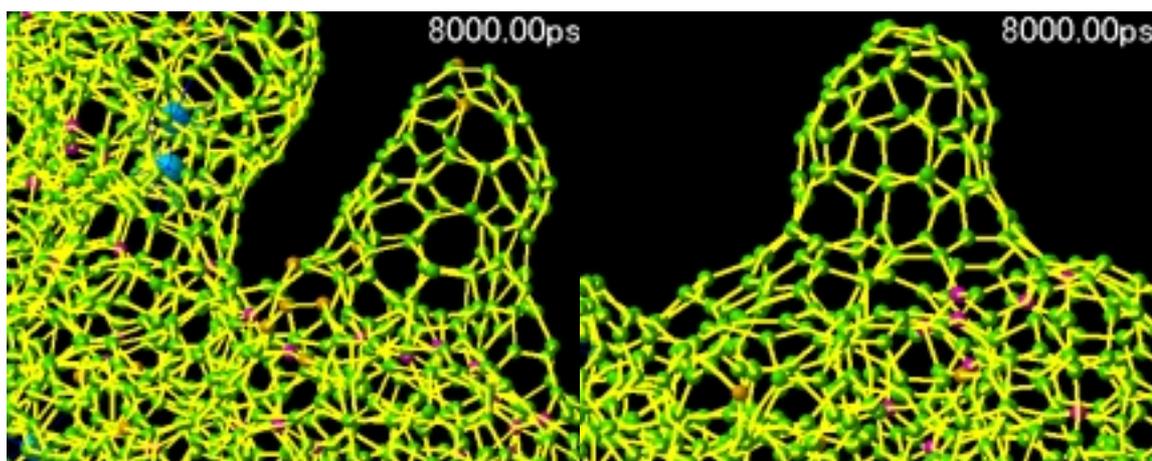
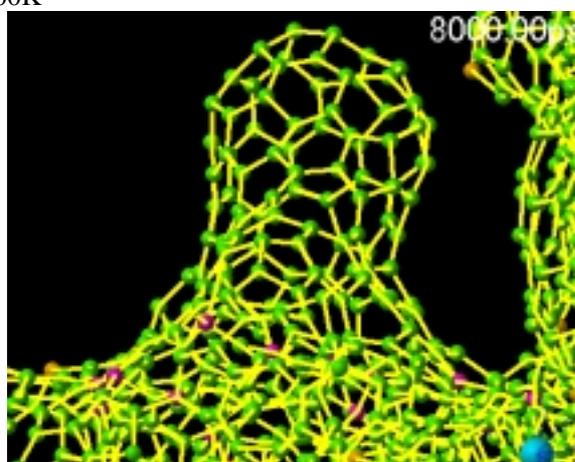


Fig. 6. 12. Snapshots of annealing process with temperature 1500K. (b) - (3)



(1) 2500K

(2) 2000K



(3) 1500 K

Fig. 6. 13. Snapshots of annealing process at 8000 ps.

Fig. 6. 13. の 8000 ps での 3 条件のバルジを比較すると ,2500K の場合と 1500K の場合とでは明らかに異なった形状をしている .2500K では円錐型 ,1500K ではバルジがやや縦に成長している . Fig. 6. 10. – 15. で時間を追って詳細に観察すると ,2500K ではバルジの根元付近で結合の組み替えが進み ,根元が広がる方向で形状を進化しながら円錐型に変化していく過程が確認できる .一方 , 1500K ではバルジの根元ではあまり結合の組み替えがおこらず ,若干縦に成長するが基本的にバルジの形状を保ったままである . 前項の考察同様 ,1500K 程度では構造変換に要するポテンシャルの障壁が熱振動のエネルギーに対して高く ,容易に構造の組み替えが出来ないために 2500K に比べて構造変化に乏しいと考えられる .また中間の 2000K でも 2500K ほど顕著に円錐形に変化していることはなく ,1500K に近い振る舞いをすると考えられる . この結果からバルジ形成後も同程度の温度でアニールが続けば一般にコーンと呼ばれる円錐形に進化するが ,バルジ形成後に速やかに冷却が進行すればバルジの形状を保ったままの状態が持続する .ただ過程の計算時間が短いこの段階では ,これらの形状を最終状態とみなせるのか断言できないので ,この 3 条件について引き続き ,長時間計算を行った .

6.3 バルジ構造およびコーン構造のアニーリング

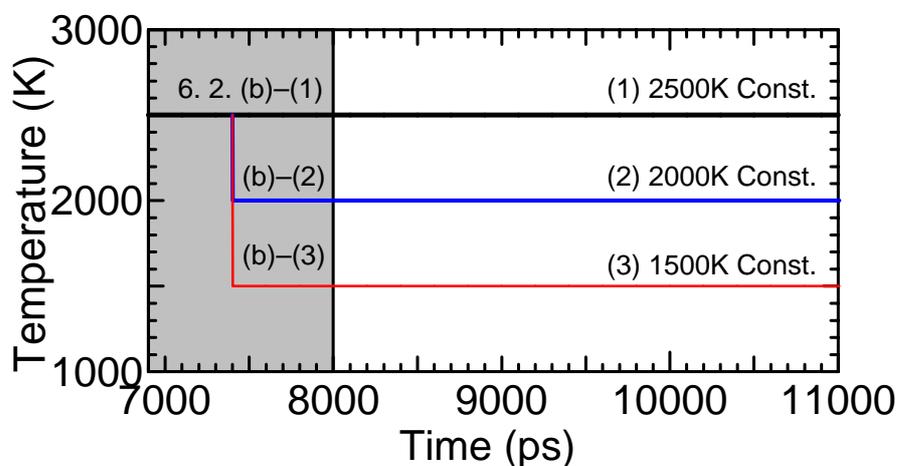


Fig. 6.14. Temperature condition between 8000 – 11000 ps.

前節(6.2)の3条件で引き続き11000ps(11ns)まで長時間にわたり計算を行った。Fig. 6.15. – 17. で3条件それぞれパーティクルのバルジ部分の形状を500 ps 毎の時間履歴(8000ps – 10500 ps)で示し、Fig. 6.18. で11000 ps での3条件のバルジ状態を比較した。

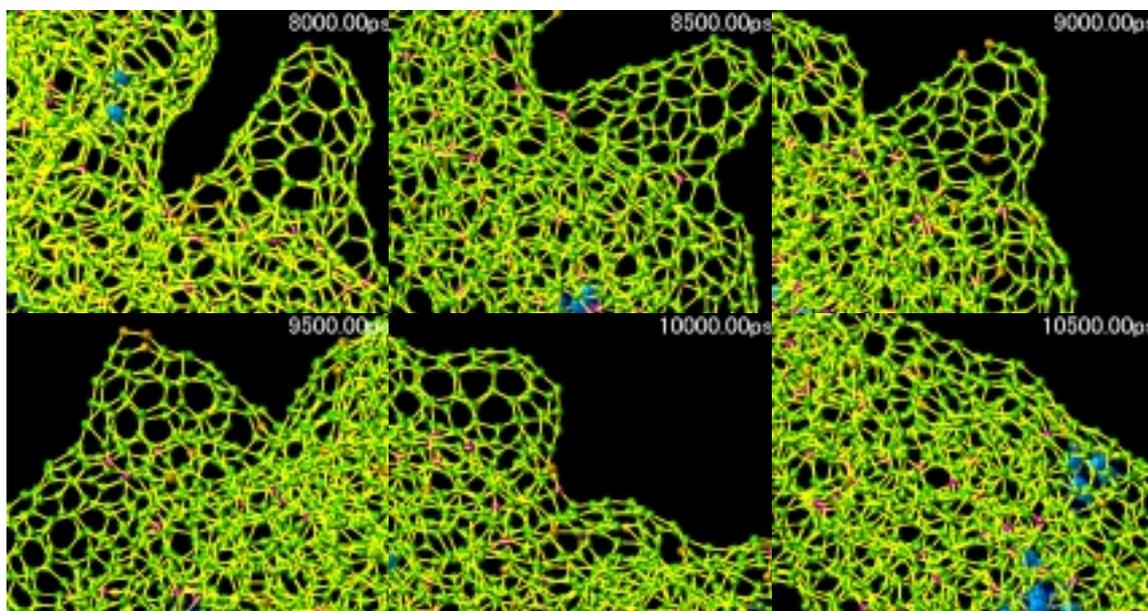


Fig. 6.15. Snapshots of annealing process with temperature 2500K. (b) - (1) - (1)

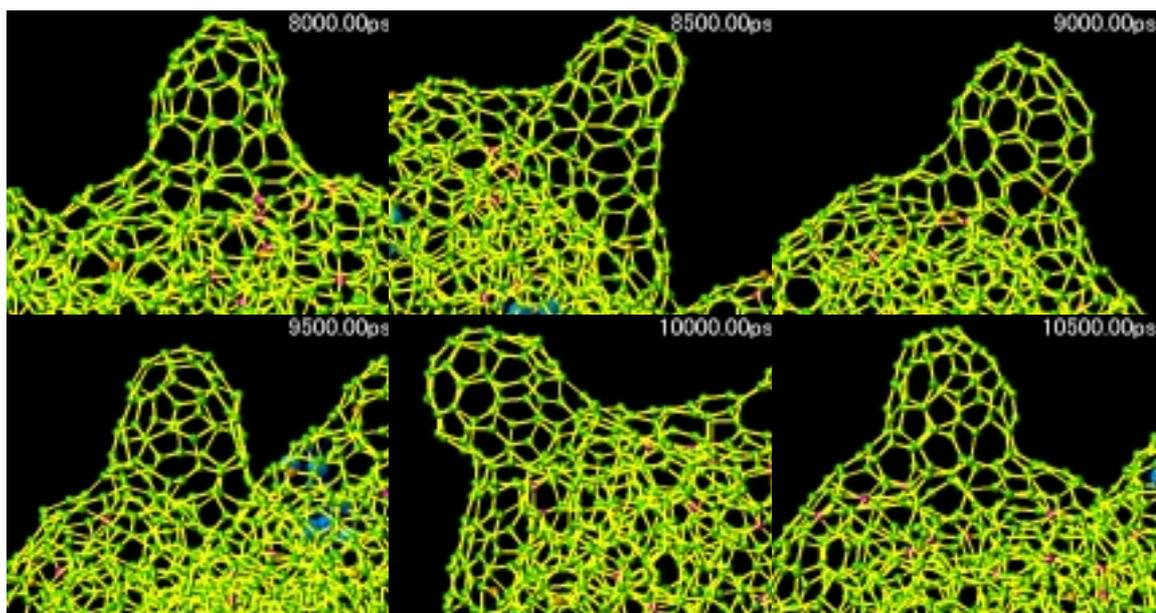


Fig. 6. 16. Snapshots of annealing process with temperature 2000K. (b) - (2) - (2)

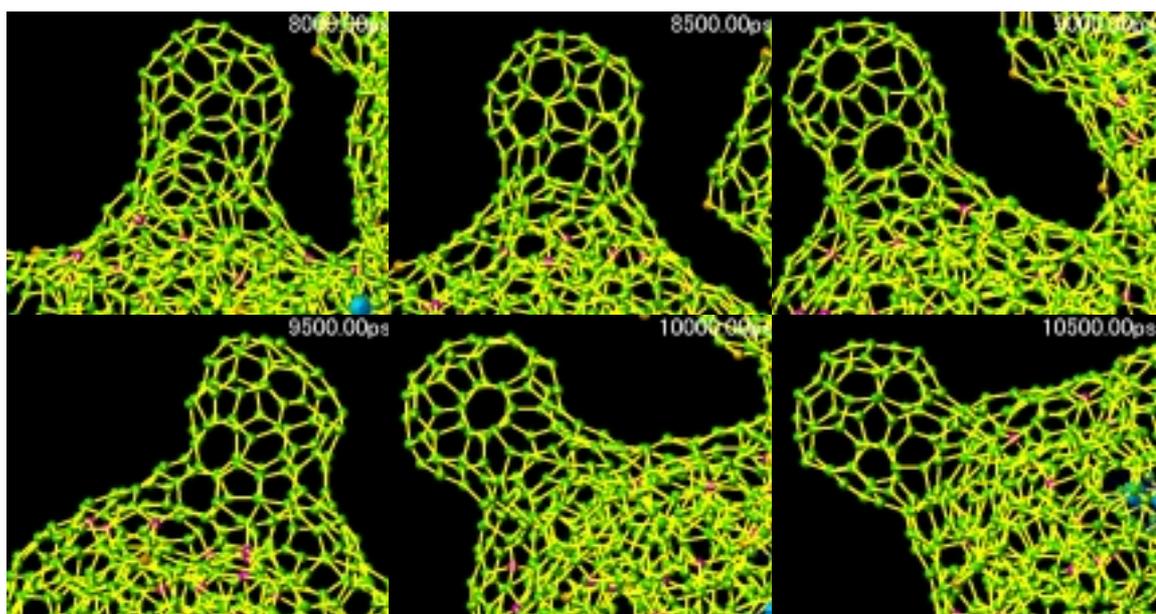


Fig. 6. 17. Snapshots of annealing process with temperature 1500K. (b) - (3) - (3)

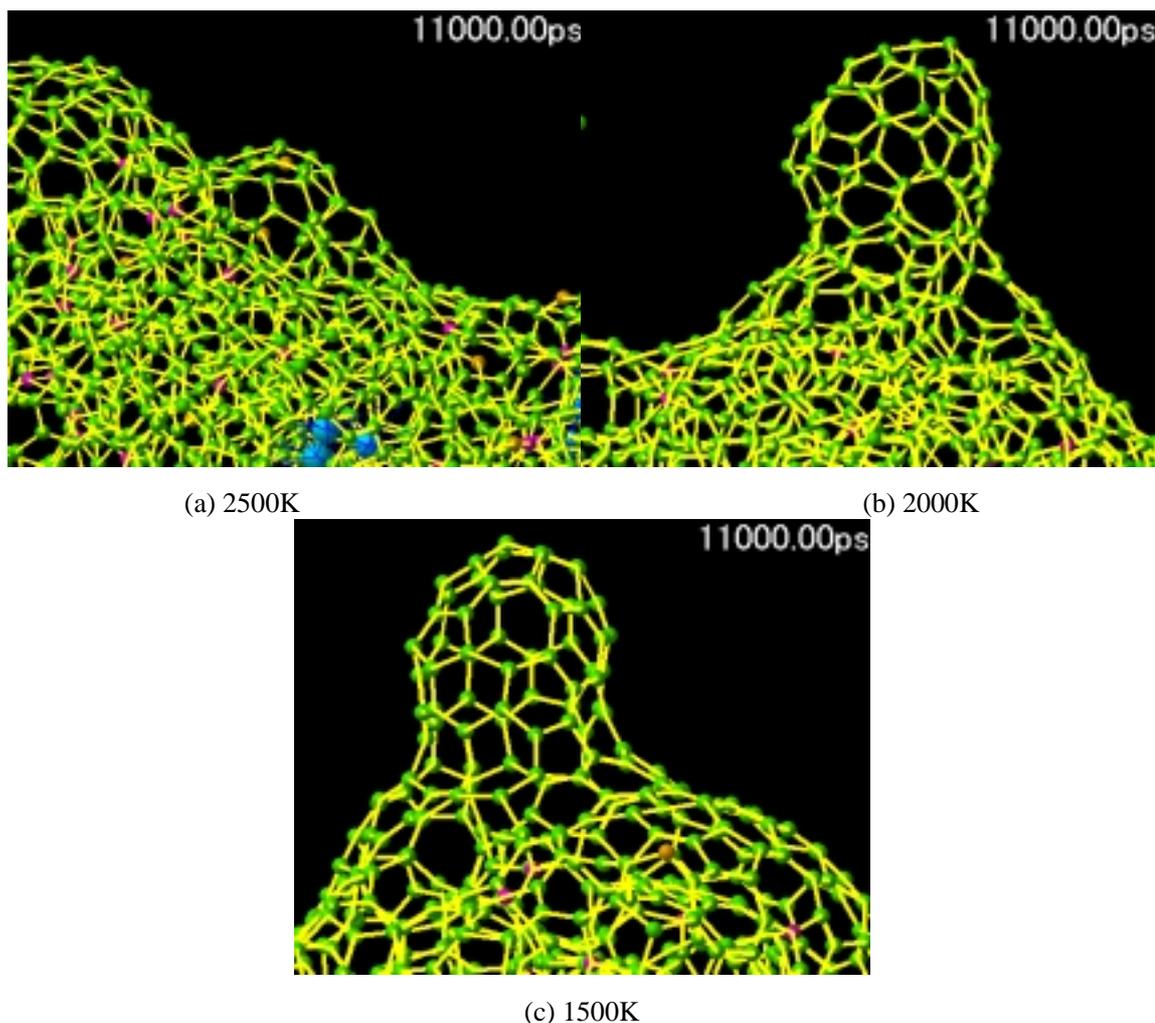


Fig. 6. 18. Snapshots of annealing process at 11000 ps.

11000 ps (11 ns)での3条件の結果を比較すると、1500K、2000Kの場合はバルジを核として、縦方向に成長するのに対して、2500Kの場合は円錐型（コーン）の裾が広がり、最終的にバルジがパーティクルに吸収されてしまった。これらの結果より2000Kから2500Kの間に構造の違いを左右する大きな壁があると判断できる。構造変換に要するポテンシャルの障壁がこのあたり温度の熱振動エネルギーで越えやすくなるために、このような形状の違いを生み出すと考えるのが妥当であろう。3条件の原子あたりのポテンシャルエネルギーに着目すると、温度が高いほど振動が反映されてエネルギーが高くなる(Fig. 6. 19.)。2000Kと2500Kの間の値として、約6.95eVと見積もれるが、これはこのポテンシャル関数をもちいた計算値であり、絶対値に関しては信頼性に乏しいと考えなければならない。

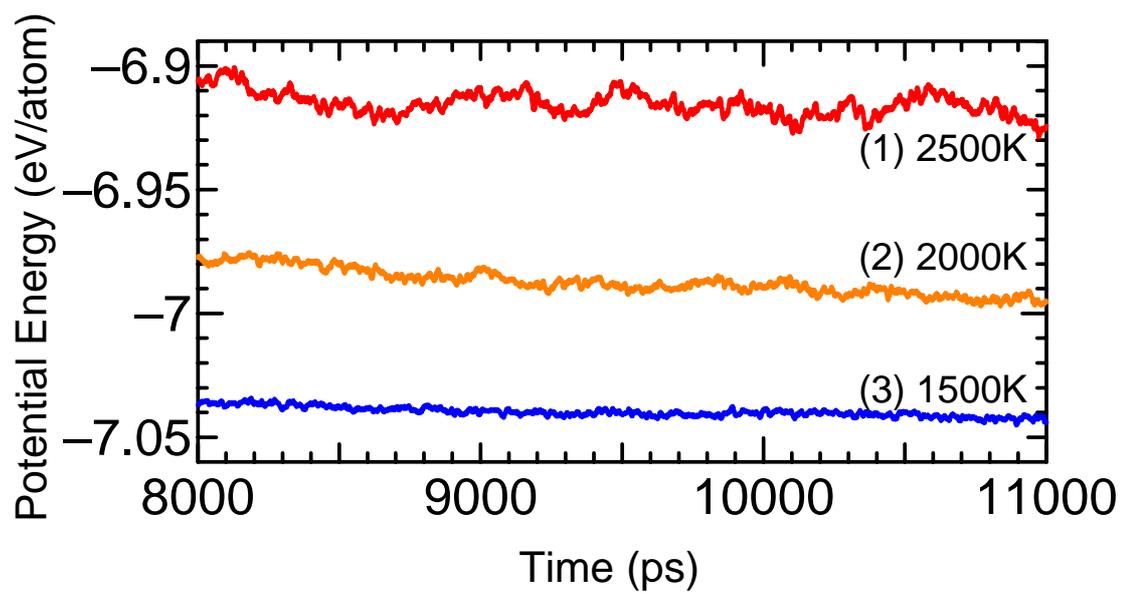


Fig. 6. 19. Potential energy per atom at annealing process.

6.4 コーン構造の温度依存性

前節 6.3 で、バルジ及びコーンを長時間アニールした場合、1500K、2000K ではバルジ構造が維持されたのに対し、2500K ではバルジがパーティクルに吸収されてしまったことから、2000K から 2500K の間に構造の違いを左右する大きな壁があると判断した。一方、コーン構造が観察されるのは 2500K でアニールした場合のみである。前節の計算ではコーンはバルジがパーティクルに吸収される一過程の状態と認識されるが、最終状態として円錐形をした状態が実験から得られていることから、一旦コーンに変形した段階で冷却が起こり、そのままコーン形状が長時間保持されると予想できる。そこで本節では 6.2. (1) で得られた 8000 ps でのコーン形状を初期状態 (Fig. 6.20.)として、

- (1) 2000K で 1000 ps アニール後、1500K でさらに 1000 ps アニール
- (2) 1500K で 2000 ps アニール

の2条件(Fig. 6.21.)で計算をした。スタート時間 6.2 節からの続きとして $t=8000$ ps とした。

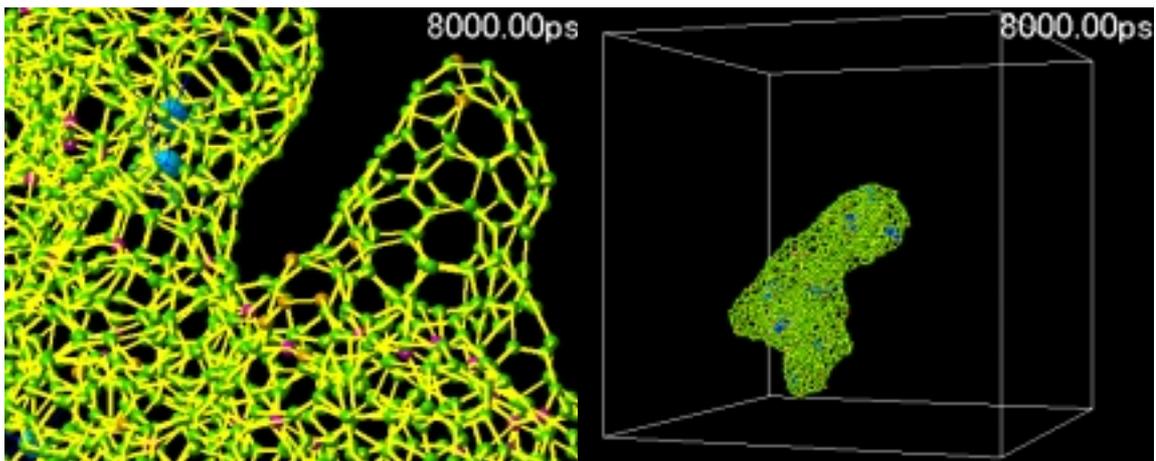


Fig. 6.20. Initial position at annealing process.

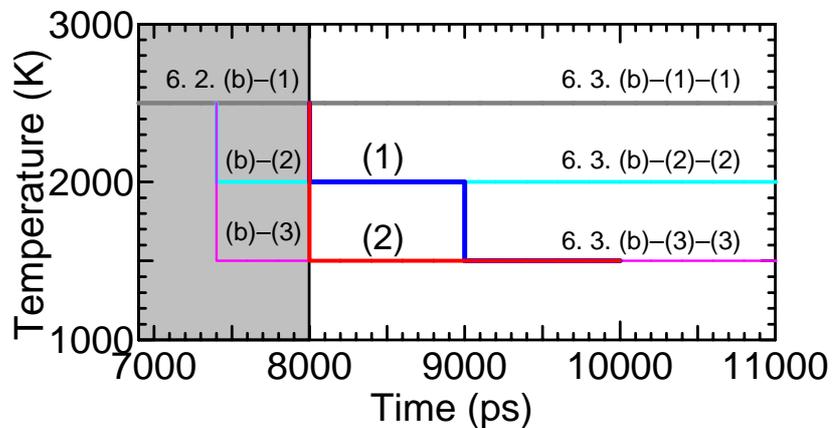


Fig. 6.21. Temperature condition between 8000 – 9000 ps.

Fig. 6. 22. , Fig. 6. 23 で各条件それぞれの形状のスナップショットを示す .

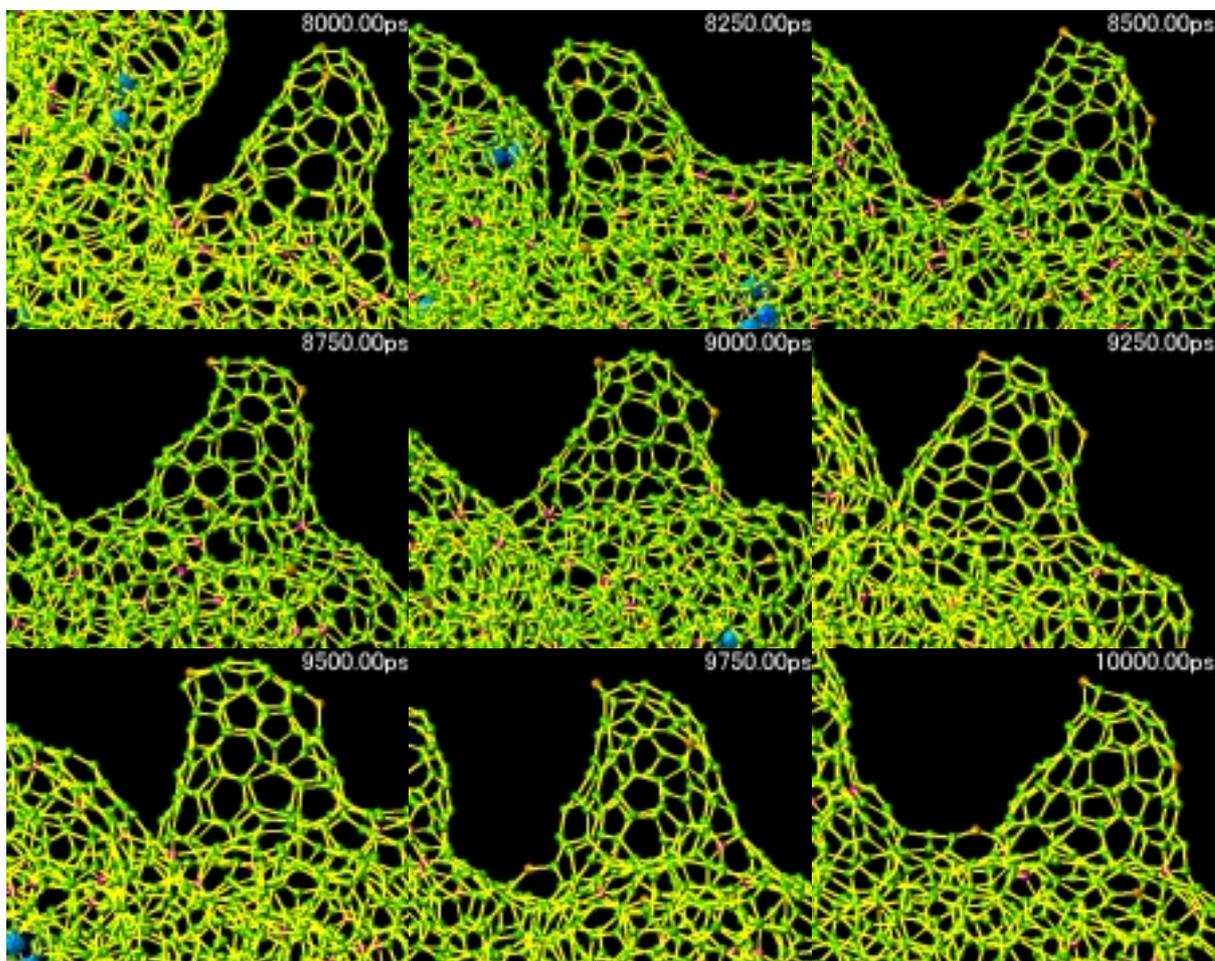


Fig. 6. 22. Snapshots of annealing process with 2500K(8 – 9 ns) & 1500K(9 – 10 ns). (b)-(1)-(1)

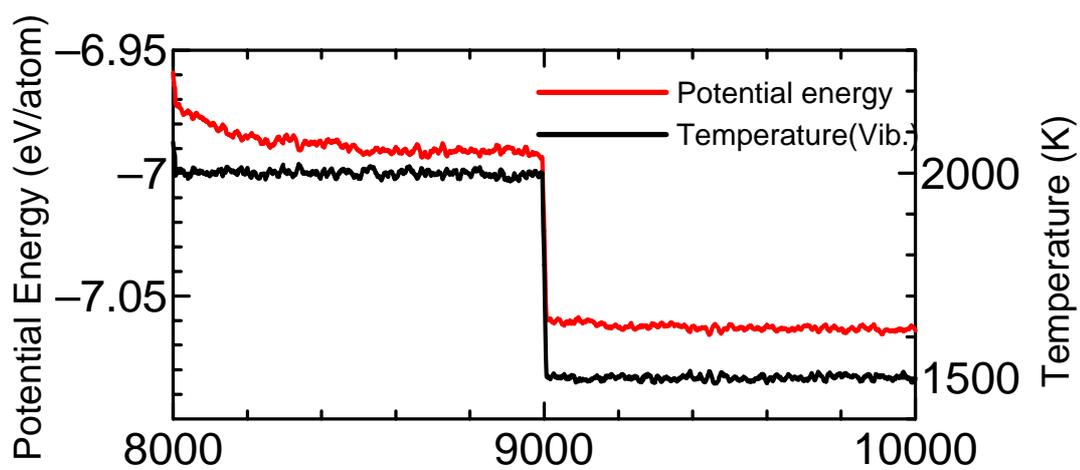


Fig. 6. 23.. Time change of potential energy and vibrational temperature.

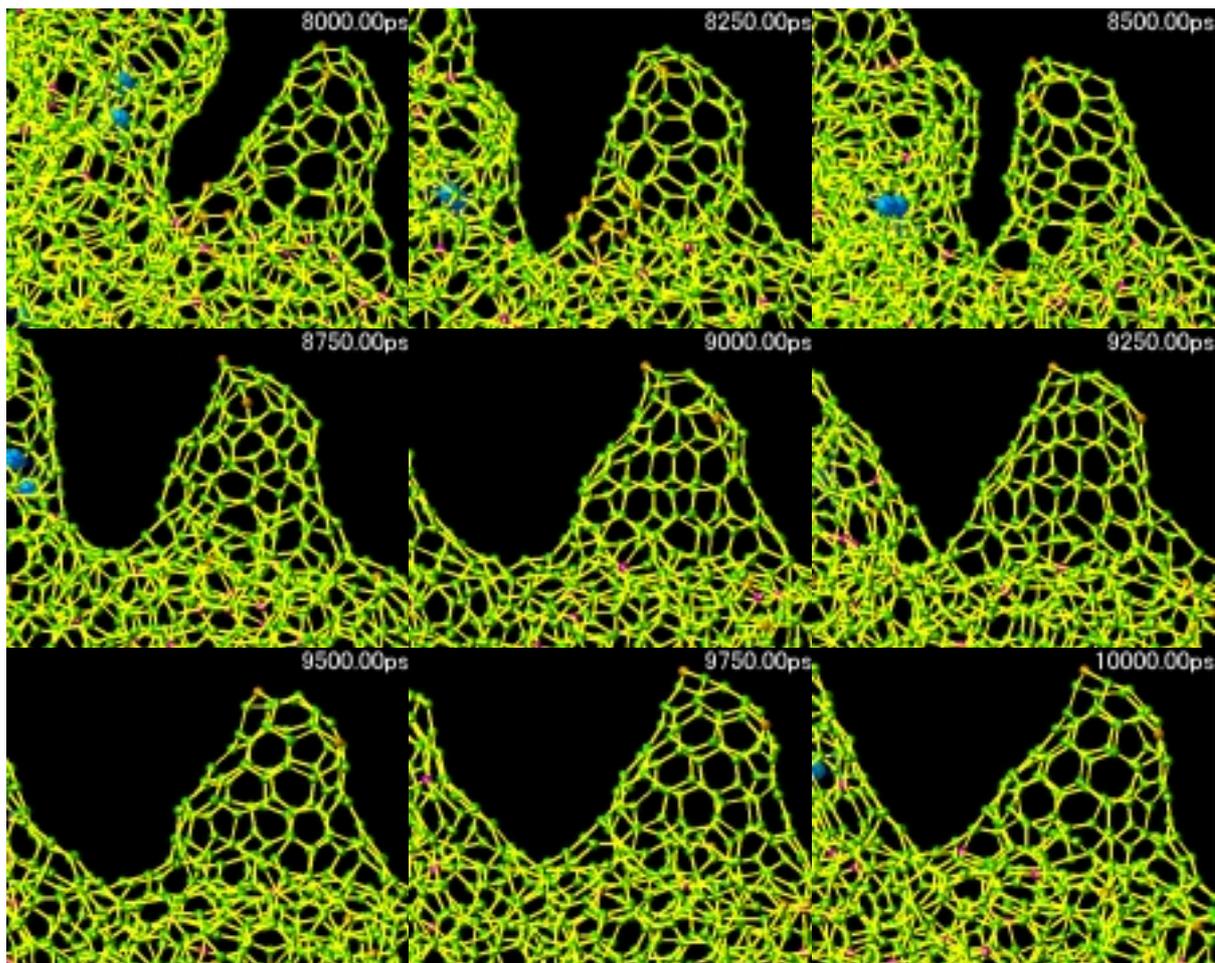


Fig. 6. 22. Snapshots of annealing process with 1500K(9000 – 10000 ps).(b)-(1)-(2)

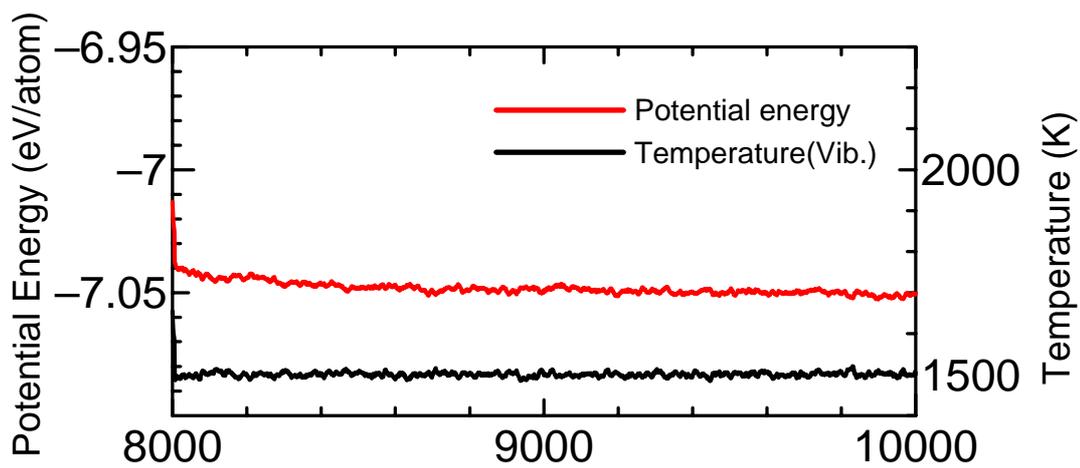
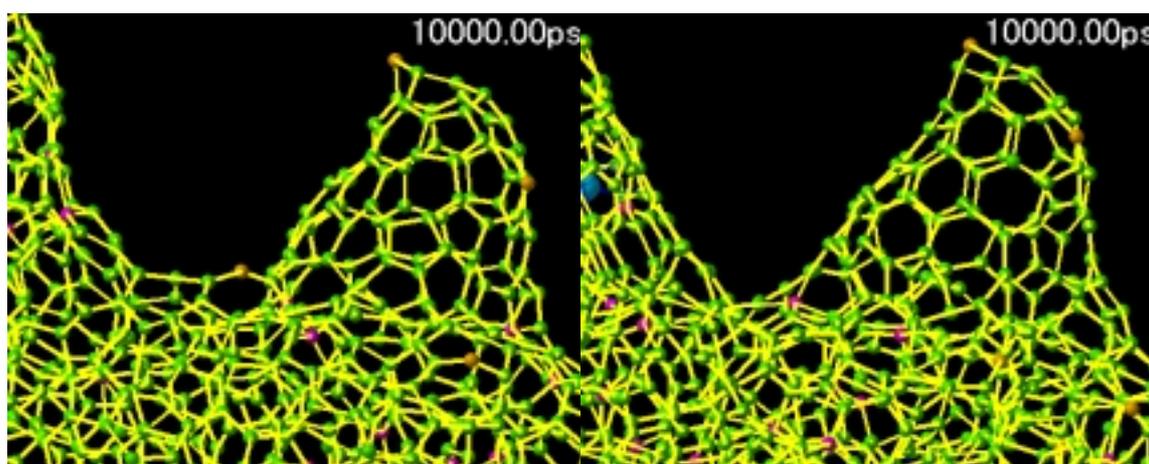


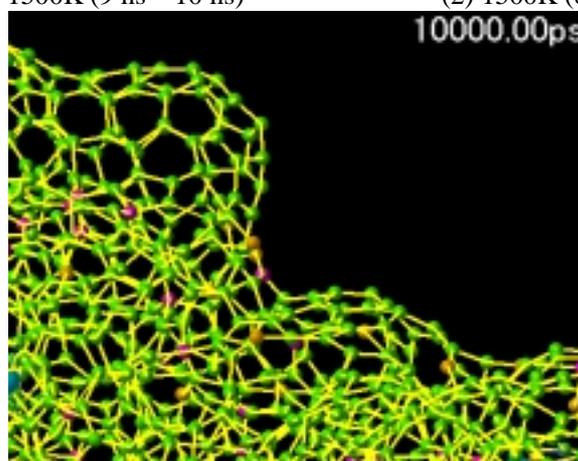
Fig. 6. 23. Time change of potential energy and vibrational temperature.

条件(1)で 2000K, 1500K と段階的に, 条件(2)では 1500K 一定でアニールしたが結果的に形状に目立った違いは観察できなかった. 両者のポテンシャルエネルギーに注目すると条件(1)の 2000K の初期の段階で比較的減少する傾向がみられたが, 1500K では急激に減少することはなかった. また 2000K の領域でも後半はある程度収束に向かっているのに, これ以降大きく形状を変形するとは考えにくい. 一方, 前節 6.3. の 2500K の 10000 ps の状態ではすでにコーンはパーティクルに吸収されているので, コーン形状になった段階で速やかに 2000K 以下に冷却されることにより, コーン形状が維持されると考えられる (Fig. 6.24.).



(1) 2000K (8 ns – 9 ns) – 1500K (9 ns – 10 ns)

(2) 1500K (8 ns – 10 ns)



(3) 2500K (9 ns – 10 ns) (前節 6.3. 条件 (1))

Fig. 6.24. Snapshots of annealing process at 10000 ps (10 ns).

6.5 バルジ構造のアニールの収束性

6.3節の計算では2500Kのみバルジがコーン形状に変化した後、消滅したが、2000K, 1500Kではバルジ構造が維持されたままであった。この2条件に関しては引き続き15000psまで長時間計算を続けたのでその様子について観察する。

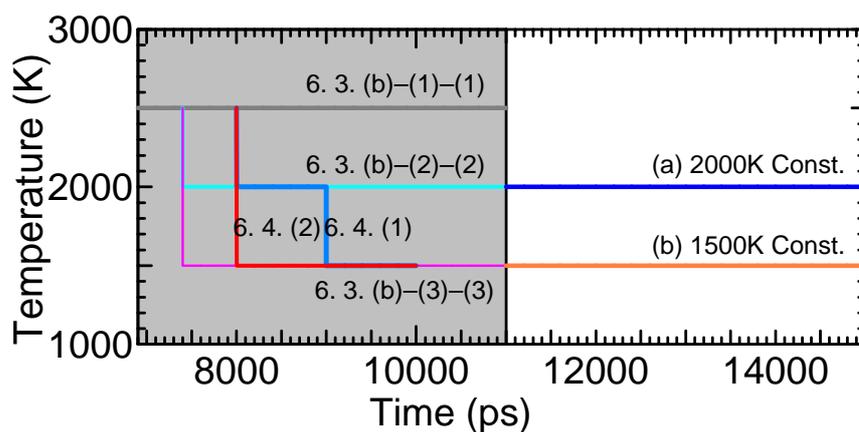


Fig. 6. 25. Temperature condition between 11000 ps – 12000 ps.

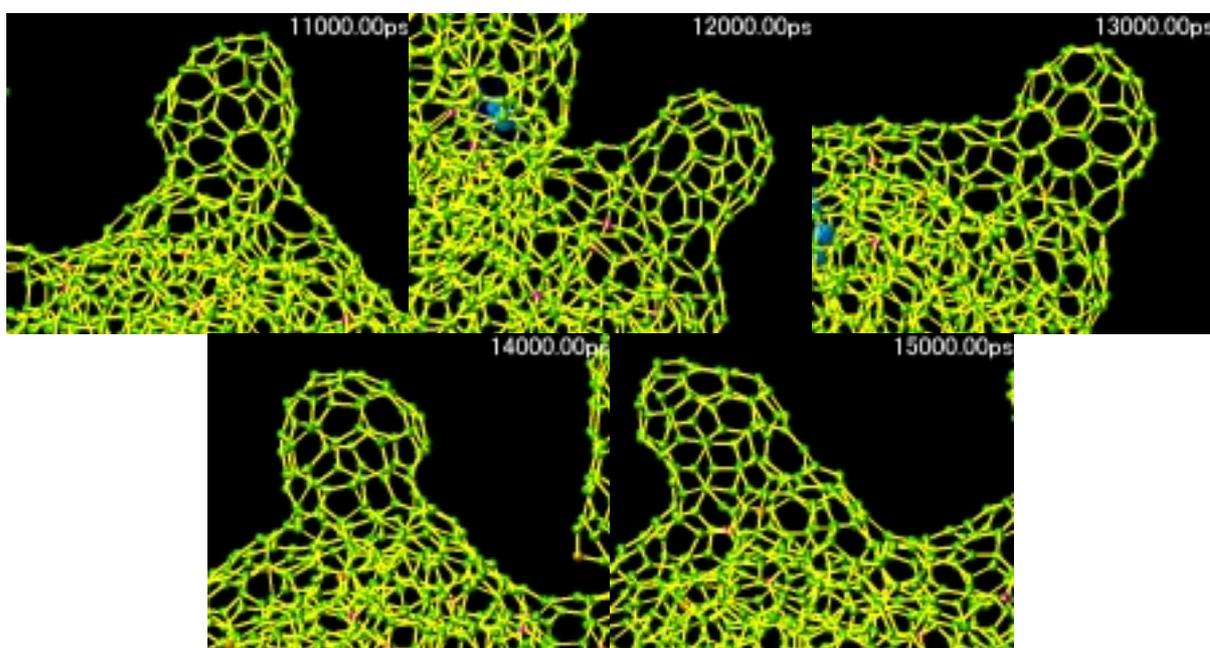


Fig. 6. 26. Snapshots of annealing process with 2000K. (b)-(1)-(1)-(a)

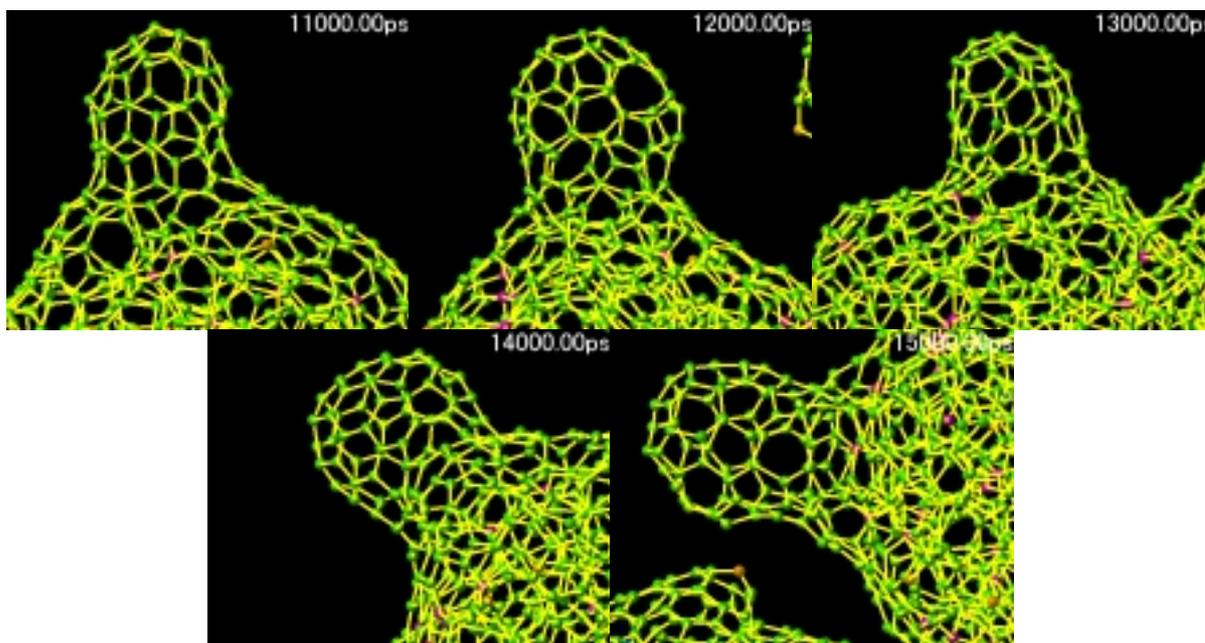


Fig. 6. 27. Snapshots of annealing process with 1500K. (b)-(1)-(1)-(b)

6. 3節の計算では、約 3000ps の間、2500K 保持することで、バルクがコーン構造に変化した後に消滅したが 2000K、1500K では約 7500 ps アニールしても基本的な構造に変化がなく、これらの温度ではコーン構造への変化、およびバルクの消滅は起こらないと考えられる。また 1500K、2000K の系を詳細に観察すると、バルジ構造を保ったまま多少縦に成長するが、バルジを核として、このまま縦に成長しチューブを形成する、いわゆる根元成長モデルを再現するには至らなかった。ただこの結果をもって根元成長モデルの是非を問うことは難しく、さらなる長時間のアニーリング、分子数の増加、パーティクル生成段階の生成速度など改良を加え検討する余地は多い。

6.6 バルジ構造，コーン構造の成長過程のまとめ

以上，多くの条件を振りながら，炭素金属混合微粒子にクラスターが衝突して生じるバルジ構造の挙動を観察してきたが，その成長過程を以下の図でまとめた．

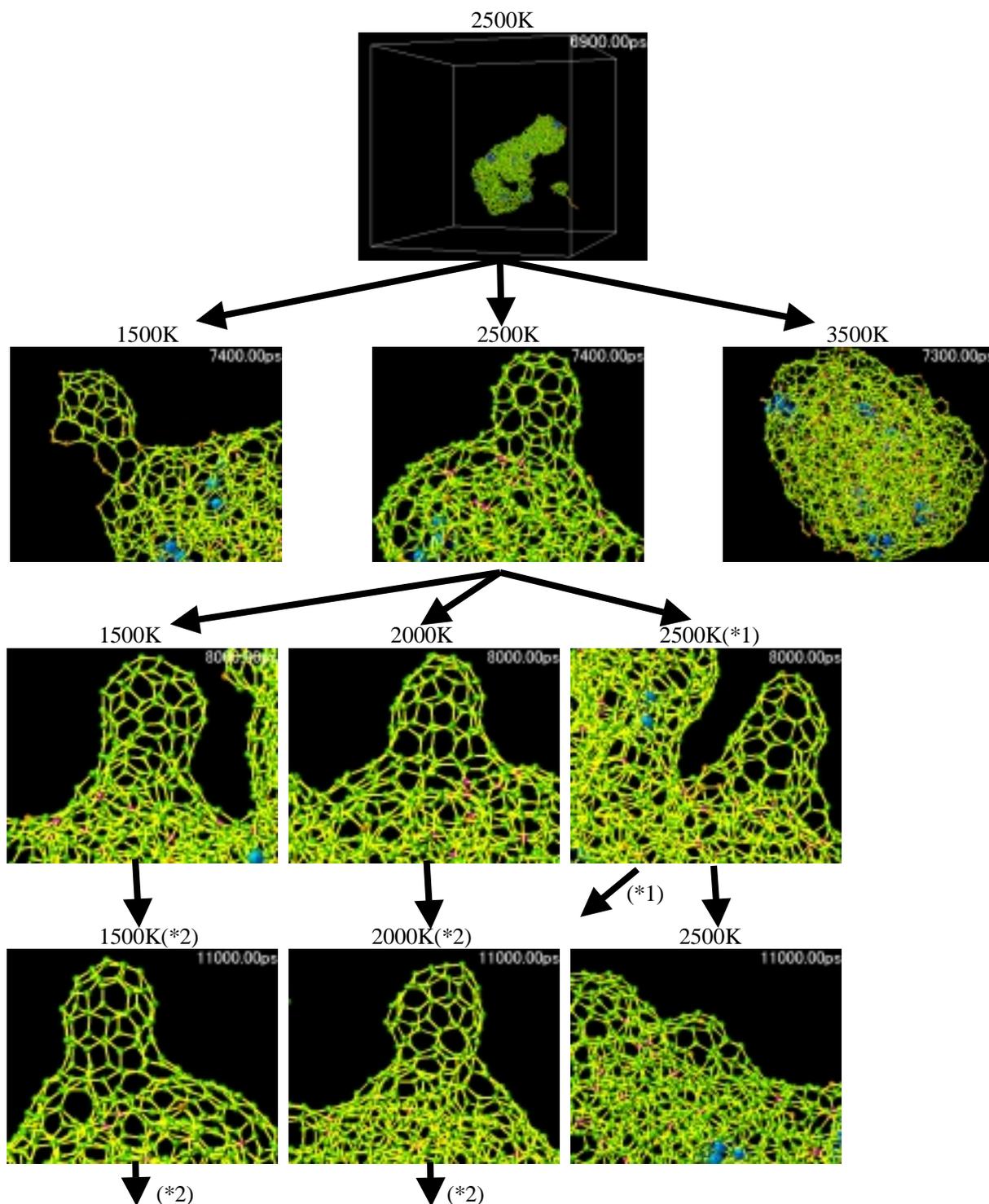


Fig. 6. 28. Growth Process of Bulge and Cone 1.

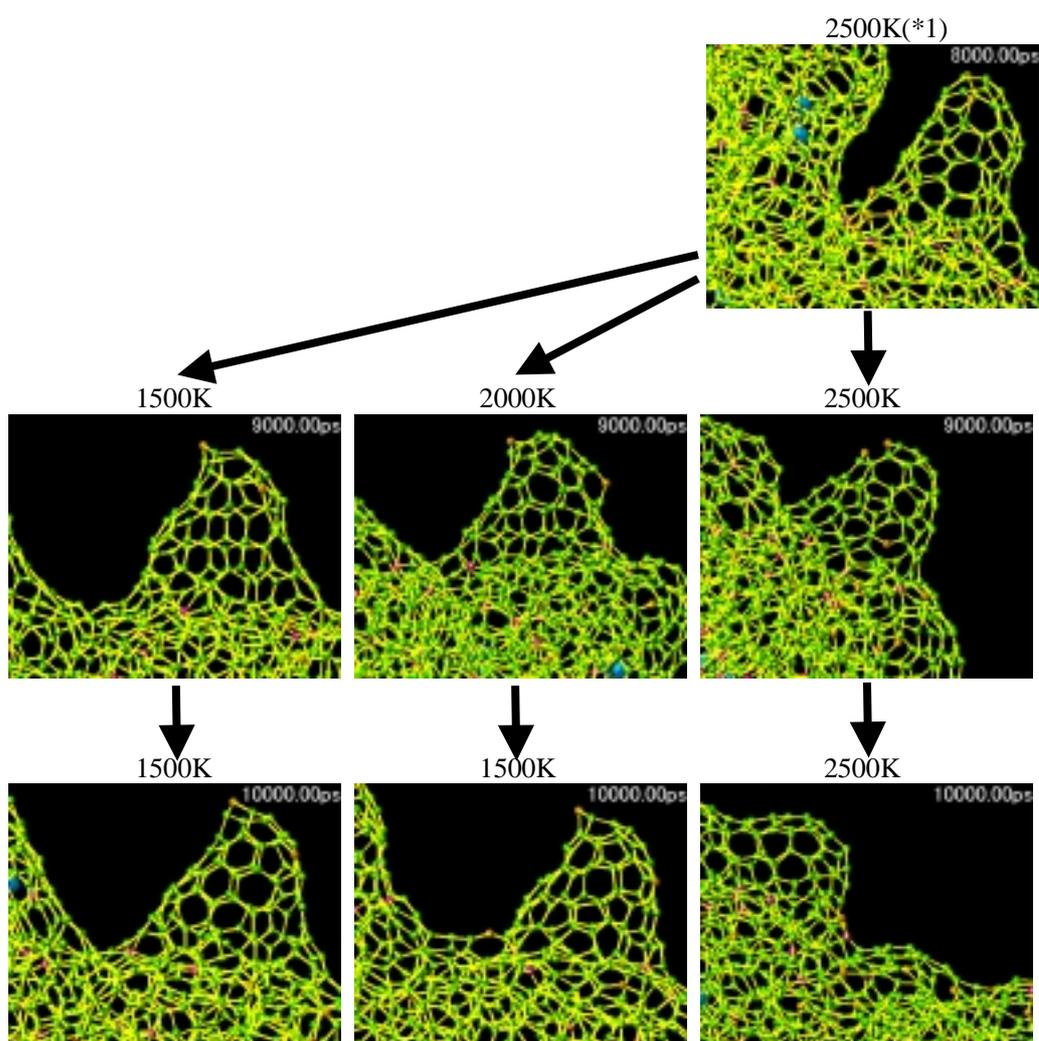


Fig. 6. 29. Growth Process of Bulge and Cone 2.

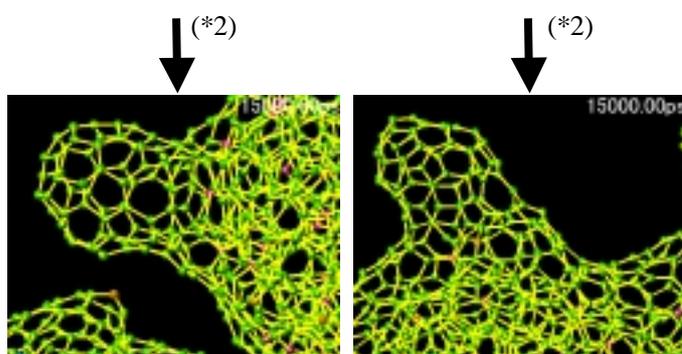


Fig. 6. 30. Growth Process of Bulge and Cone 3.

第5章の計算において約 6900 ps で得られたほとんどの分子が結合した微粒子を, 7400 ps まで 3500K, 2500K, 1500K でアニールし, その際クラスターが衝突して出来たバルジ(隆起状態)の温度による挙動の違いに着目した. 3500K では炭素原子が sp^4 を含むランダムな 3次元構造になってしまいバルジが消滅する一方, 1500K では衝突したクラスターの形状はほとんど保たれたままでバルジ構造にまで発展することはできない. 2500K でアニールした場合のみ 7400ps でバルジ構造に発展できた.

次に, 一度形成されたバルジ構造が, 温度環境の違いによってどのように変化するかを調べるためこの状態のバルジを 2500K, 2000K, 1500K でアニールした. 約 8000 ps では 2500K でアニールした場合はバルジの根元付近で結合の組み替えが進み, 根元が広がる方向で円錐形(コーン)に変化した, 2000K, 1500K ではバルジの形状を保ったまま若干縦に成長した.

さらに 11000 ps まで計算を続けると 2500K の場合はコーンの裾がだんだん広がり, 最終的にバルジが完全に微粒子に吸収されてしまった. 一方, 2000K, 1500K ではバルジ構造を保ったままであり, これらを 13000 ns までアニールしてもバルジが消滅することはないが, バルジを核としてチューブに成長するという事もなかった.

また 8000 ps, 2500K で得られたコーンを 1500K または 2000K の後 1500K と冷却した状態でアニールするとコーン構造を維持することが分かった. よって 2500K でコーン構造に変化した後, 速やかに冷却されることによって, コーン構造が生成されると考えられる.

第七章 結論

本研究では SWNT 生成メカニズムの解明に向けた分子シミュレーションの可能性を追うべく、比較的長時間にわたるクラスター成長過程を計算可能な分子動力学法を用いて、幾つかの異なるレベルのシミュレーションを行った。

第三章では孤立炭素からのクラスタリングをシミュレートし、前駆体クラスターの生成過程を再現し、触媒金属の違いによる挙動の違いを詳細に検討した。La 原子は炭素原子との相互作用が強いため、La 原子は初期段階で炭素を強く引きつける核となりクラスタリングを促進する働きがあるとともに、炭素ケージに内包されるサイズで速やかに内包され構造の安定化に寄与するが、Ni では炭素とのインタラクションが強くないのでクラスタリングの促進効果は期待できない。さらに、Ni が炭素ケージの内外を出入りするすることで、炭素ケージのアニーリングの妨げとなる。

また FT-ICR 質量分析実験結果と比較や密度を 1/10 に薄くした系での計算によって時間圧縮のため炭素密度を高くしたことによる影響を考察した。密度圧縮による衝突から次の衝突までの間に十分なアニール時間が与えられないことに関して、単純に系を大きくするのは計算力学上賢明ではなく、特定の分子のアニーリングを第四章で検討することにした。また Ni が多量に存在することで、炭素のみの系ではみられない大きなサイズのクラスターにまで成長したことから、Ni 原子の存在により安定化を妨げられた前駆体クラスター同士が衝突し、もっと大きなサイズのクラスターへと発展する確率を上げると考える。この前駆体クラスター同士の衝突に関しては、第五章で検討した。

第四章では第三章で生成した特定の前駆体クラスターのみを取り出し、長時間他の分子と衝突させないで一定温度を保持することによりアニーリング過程を再現した。La 系では(LaC₄₄, LaC₅₀, LaC₆₀, LaC₈₄) いずれも La が内包されたが、LaC₄₄ では炭素ケージが閉じきらないためダングリッドボンドの生成率が他のサイズに比べて極端に高く、それに伴ってポテンシャルエネルギーも高くなった。Ni 系では(NiC₄₄, NiC₅₀, NiC₆₀, NiC₈₄) Ni が炭素ケージの内外を行き来するが NiC₈₄ までサイズが大きくなると若干内側にとどまる時間が長くなる傾向がみられた。

C 系では(C₄₄, C₅₀, C₆₀, C₈₄) Ni 系と近い振る舞いをするが、C₈₄ に関して詳細に構造を観察すると約 140 ns で IPR を満たす D₂ 対称構造をとっていることが確認された。これは実験的にもっとも多量に観測される C₈₄ の構造であり、十分なアニール時間を与えてやれば、本研究で用いたポテンシャルはかなり高精度な構造選択性をもつことが実証された。ちなみに意図的に予想モデルに帰結すべく加えられた条件をなくしてアニールのみで、分子動力学法により D₂ 対称の C₈₄ の実現に成功した例は希有である。

第五章では第三章の続きを計算することで前駆体クラスター同士の衝突過程をシミュレートした。前駆体クラスター生成により衝突頻度が減少することにたいし、周期境界条件セルを狭くすることで衝突密度の維持を実現した。

第六章では第五章で生成された炭素金属混合微粒子をアニールし、その際クラスターが衝突してできたバルジ（隆起状態）の温度による挙動に着目した。2500K でクラスターが衝突した場合のみバルジ構造が出現し、その後バルジが長時間 2500K にとどまるとコーン（円錐形）に変化するが、適切な時間、冷却されるとバルジ構造を維持したまま若干縦方向に成長する傾向があることを示した。またコーンが生成された後、これも適切な時間で冷却されることによりコーン構造を維持できることも分かった。よってバルジ構造出現可能な温度でクラスターが衝突した後、コーンに変化するまで同程度の温度を維持し、その後速やかに冷却されることにより、最終状態としてのコーンが生成されると考えられる。

また 1500K, 2000K 系を詳細に観察するとバルジ構造を保ったまま多少縦に成長するが、バルジを核としてこのまま縦に成長する、いわゆる根元成長モデルを再現するには至らなかった。ただこの結果をもって根元成長モデルの是非を問うことは現段階では難しく、更なる長時間アニール、分子数の増加、パーティクル生成段階の生成速度など改良を加えて検討する余地は多いと判断している。

以上を一連の流れとして考えると、孤立炭素が前駆体クラスターに成長し、クラスター同士の衝突により微粒子に進化した。その際、Ni が存在することでクラスターの構造安定化を妨げる働きがあり反応が促進されるが、このときの条件が SWNT 生成の重要な鍵をなっていると考えられる。言い換えればこのプロセスに生成されるものの形状や大きさなどを決定するパラメータが多分に含まれると考えられるということである。約 2500K で衝突した場合バルジ構造が出現し、バルジが長時間 2500K にとどまると円錐形（コーン）に変化するが適切に冷却されるとバルジ構造を維持したまま縦方向に成長する傾向がある。現段階では SWNT 生成機構の完全な解明には至っていないが、本研究ではこれまで実験的な結果と分子軌道法によるエネルギー論による議論が主流な SWNT 生成という現象に対して、分子動力学法というアプローチをもって上記の知見を得たものである。

参考文献

第一章

- (1) H. W. Kroto, *et al.*, *Nature*, **318**-6042 (1985), 162.
- (2) 大澤, *化学*, **25** (1970), 854.
- (3) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347** (1990), 354.
- (4) S. Iijima, *Nature*, 354 (1991), 56.
- (5) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.
- (6) D. S. Bethune, *et al.*, *Nature*, 363 (1993), 605.
- (7) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** (1990), 627.
- (8) 丸山, *et al.*, 第19回フラーレン総合シンポジウム講演論文集 (2000)
- (9) H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu and Y. Achiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998), L616.
- (10) R. A. Jishi, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **51** (1995), 11176.
- (11) N. Hamada *et al.*, *Phys. Rev. B*, **45** (1992), 6234.
- (12) R. Saito, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1579.
- (13) M. S. Dresselhaus, *et al.*, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996).
- (14) J. M. Cowley, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **265** (1997), 379.
- (15) R. E. Smalley, *et al.*, *Science*, **273** (1996), 483.
- (16) Y. Saito, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), L526.

第二章

- (17) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458.
- (18) Tersoff, *J. Phys. Rev. Lett.*, **56**-6 (1986), 632.
- (19) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Eur. Phys. J. D*, **9** (1999), 385.
- (20) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5648.
- (21) C. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785.
- (22) For example, <http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/>.
- (23) E. Curotto, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998), 729.
- (24) 神山, 佐藤, 分子動力学シミュレーション (朝倉書店, 1997)

第三章

- (25) G. Meijer and D. S. Bethune, *J Chem. Phys.*, **93** (1990), 7800.
- (26) J. M. Hawkins, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 9394.
- (27) T. W. Ebbesen, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992), 336.
- (28) S. Maruyama *et al.*, *Fullerene Sci. Tech.*, **7**, 621(1999).
- (29) Maruyama, Kohno and Inoue, *Proceedings of 197th ECS Meeting* (2000).
- (30) 丸山, *et al.*, 第20回フラーレン総合シンポジウム講演論文集 (2001).

第四章

- (31) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998) 343.
- (32) P. W. Foeler and D. E. Manolopoulos, AN ATLAS OF FULLERENES (Oxford Univ. Press 1995).
- (33) Kohno, Shibuta, Inoue, Mukae and Maruyama, *Proceedings of 199th ECS Meeting* (2001).

付録

- (34) 山口康隆, 東京大学学位論文, フラーレン生成機構に関する分子動力学シミュレーション, 1999.
- (35) M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 94 Revision E. 1*, Gaussian Inc., (Pittsburgh PA, 1995).
- (36) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 270.
- (37) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 284.
- (38) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 299
- (39) S. Nagase, *et al.*, *Chem. phys. Lett.*, **201** (1993), 475.
- (40) 篠原, 斎藤, フラーレンの化学と物理 (名古屋大学出版会 1997).

謝辞

修士課程における研究，論文制作にあたり，多くの方々からの御厚意を賜ることができたことを感謝いたします．現代科学の先端分野に熱意をもって取り組まれている丸山茂夫助教授，河野正道助手に日頃より熱心なご指導と貴重な助言をいただきながら，その研究に参加する機会に恵まれたことを幸運に思います．成果を急ぐあまりに学生はプロの手足としか見ない非常識な研究者が多い昨今，学生一人一人に責任を自覚させながら積極的に研究に参加させるスタンスに研究室を導かれた先生方から多くの事を学ぶことができました．

本研究の根底にあるフラレン生成の分子動力学を長年にわたり研究され多くの成果を挙げてこられた山口康隆博士に感謝いたします．山口博士の築かれた多くの成果をそのまま引き継がせていただいたおかげでこの研究が成り立っていることを日々痛感しています．計算機環境に関して木村達人氏，井上知洋氏には数え切れないほど助けていただき本当にありがとうございました．コンピューターの苦手な私にとって，こびとさんの存在はとても大きいものでした．

また不幸にも体調を崩して長期にわたるリハビリ生活を経験しましたが，皆さんに暖かい手を差し伸べていただいたことはリハビリ生活の中で大きな励みになりました．この場を借りて厚く御礼申し上げます．

今年度とともに過ごした丸山先生，河野さん，井上満さん，博士課程の崔さん，木村さん，井上修平君，住友重機械の大西所長，M2の向江君，井上知洋君，M1の小鳥さん，吉野君，学部4年生の岸本君，千足君，森本君，皆さんありがとうございました．同じ時間を共有できたこの1年間の経験が，皆さんの人生の中で何らかの意味をもち，糧となることを心より願っています．

(2001年2月16日午前5時)

付 録

A.1 計算方法に関する補足

A.1.1 Brenner のポテンシャルの補正項について⁽³⁴⁾

式中の $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ は, π 結合共役系に関する補正項であり以下のように定義される.

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik}) \quad (\text{A. 1})$$

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i, j)} f(r_{ik})F(x_{ik}) + \sum_{l(\neq i, j)} f(r_{jl})F(x_{jl}) \quad (\text{A. 2})$$

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & x_{ik} \leq 2 \\ [1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}]/2, & 2 \leq x_{ik} \leq 3 \\ 0, & x_{ik} \geq 3 \end{cases} \quad (\text{A. 3})$$

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im}) \quad (\text{A. 4})$$

$F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ の値に関しては, 各格子点での値のテーブルを cubic-spline 法により補間することにより得られる. しかし, これらを用いた場合, で述べたように, 水素終端されていない炭素クラスター同士の衝突過程が上手く再現されない.

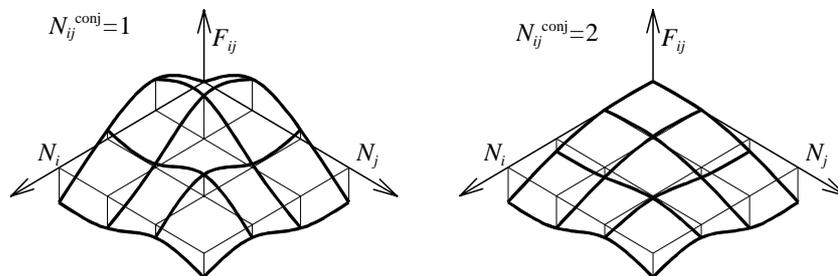


Fig. A. 1 Over view of the additional term $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$.

A.1.2 炭素 金属間、金属 金属間ポテンシャルの構築

本研究では, 炭素 金属間, 金属 金属間のポテンシャルとして, 小型のクラスター $MC_n, M_n (M:La, Ni; n=1-3)$ について Becke⁽²⁰⁾ の 3 変数交換ポテンシャル, Lee-Yang-Parr⁽²¹⁾ の相関ポテンシャル(B3LYP)を用いた密度汎関数法(DFT)による計算結果に基づき, 炭素原子間に用いた Brenner のポテンシャルを参考にして山口が構築したポテンシャルを採用した. これまで金属炭素混合クラスターを扱ったエネルギー計算では, 様々な有効内核ポテンシャルが用いられているが, ここでは簡単のため Gaussian 94⁽³⁵⁾組み込みの LANL2DZ⁽³⁶⁻³⁸⁾基底関数系により代用されている.

Fig. 2. 2 に LaC の全ポテンシャルエネルギー, および La 原子の Mulliken 電荷量を示す. ここで, 炭素, La の価電子数はそれぞれ 6, 3 であるので, 電子状態としては doublet あるいはそれ以上の状態が考えられるが, 計算の結果, La-C 系においてエネルギー最低の値を示した doublet の

電子配置を採用した。概ね滑らかなポテンシャル曲線が得られており、基本的に発散することなく計算が行われていることが分かる。また、TABLE 3.1 に示した電気陰性度 (electron negativity) の違いから、La 側から炭素側へ電子が移動するため、La 原子が正の電荷を帯びることになる。

LaC₂については Fig. A. 3. に示すように La-C 結合長 r を一定として 結合角度 $\theta=120^\circ, 135^\circ, 180^\circ$ の三種類について計算を行ったが、ポテンシャルエネルギーに関しては、それほど大きな角度依存性は見られない。LaC₃ についても、Fig. A. 4. 右上に示す配置で同様に計算を行ったが、分子数の増加、形状の複雑化とともに計算の収束が困難となるため、特に遠距離領域では信頼のおけるデータが得られなかったが、ポテンシャルの極小値周辺については一応の収束をみている。

La 原子の電荷量については、周辺の炭素原子数の増加とともに正方向に増大する傾向にあり、フラーレンケージ中における La 原子の電荷が 3+ 程度となるという計算結果⁽³⁹⁾からも分かるように、La 原子の 3 つの最外殻電子は容易に炭素側へ移動するものと考えられる。

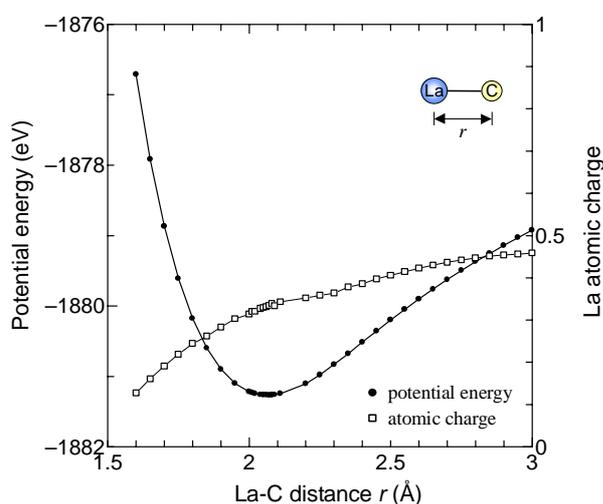


Fig. A. 2. B3LYP calculation result of LaC.

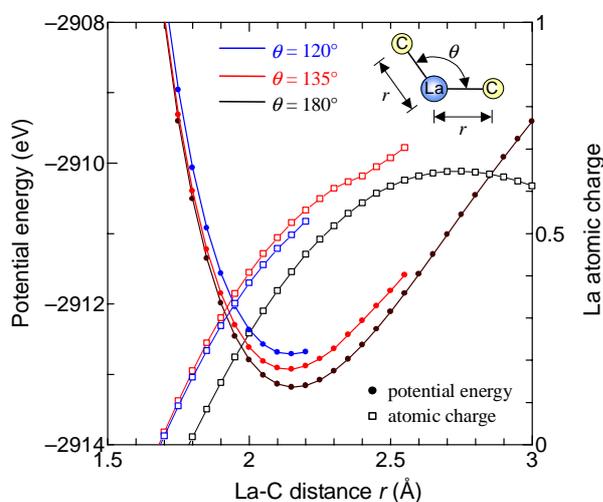


Fig. A. 3. B3LYP calculation result of LaC₂.

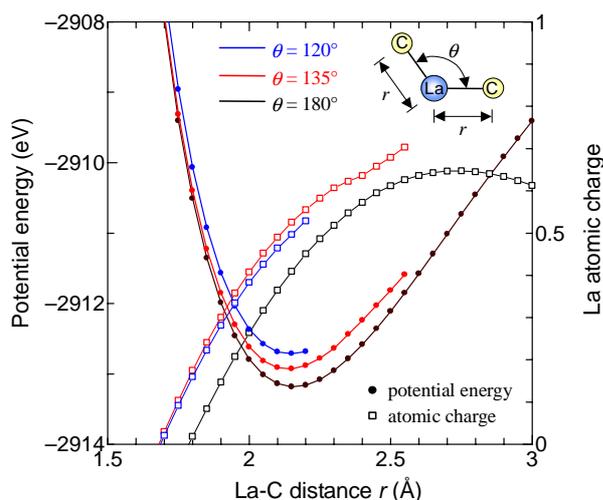


Fig. A. 4. B3LYP calculation result of LaC_3 .

分子動力学法に適用可能なポテンシャルを構築する上では、分子の結合エネルギーが必要となるが、密度汎関数法によって得られる計算結果は全ポテンシャルエネルギーとなっているため、本来は単体原子状態でのポテンシャルを計算し、各々差をとる必要がある。しかし、一般に分子軌道計算においては、類似する分子構造間の相対的なエネルギー差に関してはある程度正確に計算できるものの、その絶対値については多少信憑性が低いため、ここでは実験による測定結果などを参照し、以下のような手順で単体原子のポテンシャルを規定している。

1. C_2 のポテンシャルを計算し、実験的に得られている C_2 の結合エネルギーの値を参照して、C 原子単体のポテンシャルエネルギーを規定
2. LaC の計算結果に対して、実験的に得られている LaC の結合エネルギーを参照して La, C 単体のエネルギー和を求め、1)の値を差し引いて La 単体のポテンシャルエネルギーを規定

このような規定によりポテンシャルを結合エネルギーに変換した結果を Fig. A. 5. に示す。但し、Binding energy については各々結合 1 本当たりの値となっている。周辺の炭素原子の増加に伴い、結合 1 つ当たりのエネルギーは小さくなるが、全体としてはポテンシャルが低い状態となる。

同様の手順により求めた ScC (本研究では未使用)、NiC 系の結合エネルギーを Fig. A. 5 (c) に示す。なお、 NiC_2 の場合には、よりエネルギーの低い結合角度 120° の状態の結果を採用している。

また、La-La, Sc-Sc 系に関しても同様の計算を行い、結合エネルギーを求めた。ただし、これらの原子については、後述のように結晶状態での格子間距離、結合エネルギーを用いることが出来るため、最低限必要なデータとして二量体、三量体のみを計算した [Fig. A. 6. (a,b)]。Ni-Ni 系に関しては、より多種の構造に関して Tight-Binding 法を用いた計算により結合エネルギー、結合距離が求められているので⁽³⁹⁾、ここでは Fig. A. 6. (c) に示す二量体のみ計算し、他の構造についてはこのデータ⁽³⁹⁾を採用している。

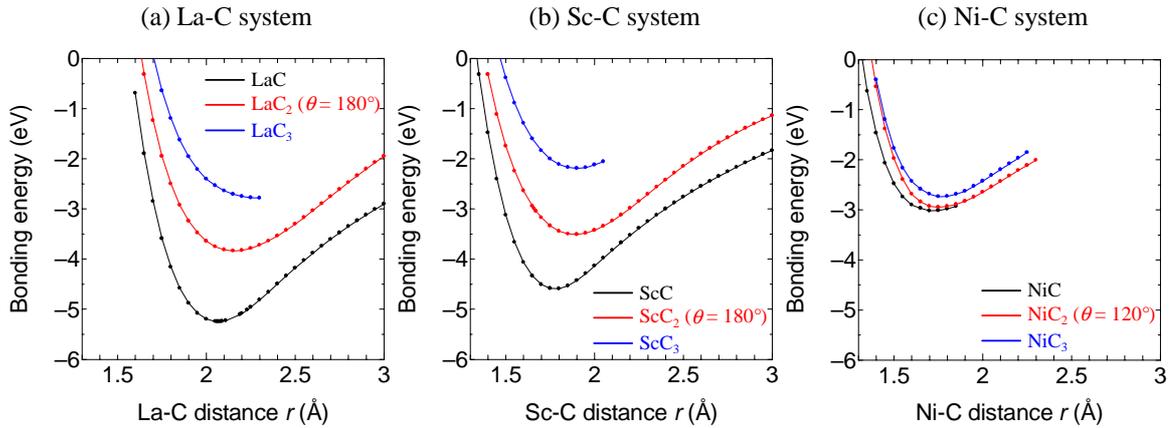


Fig. A. 5. Calculated binding energy for (a) La-C, (b) Sc-C, (c) Ni-C.

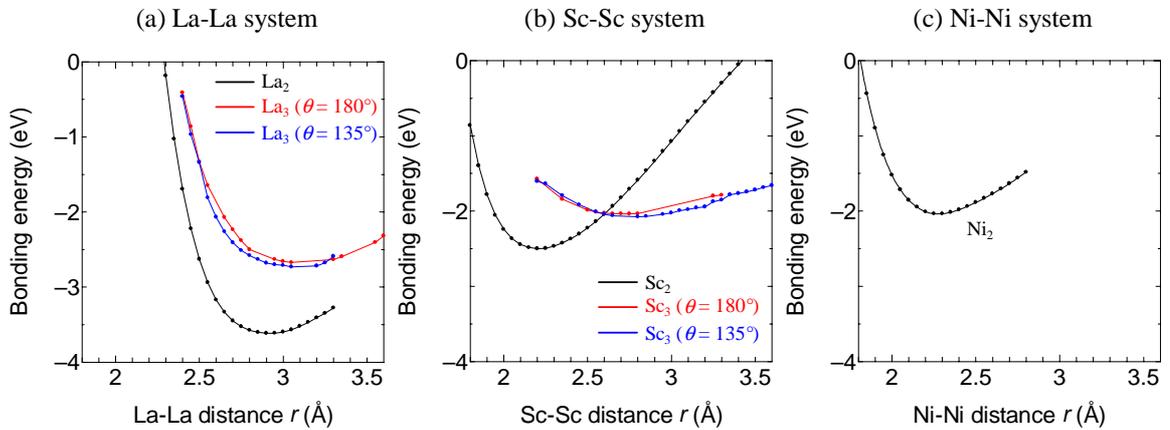


Fig. A. 6. Calculated binding energy for (a) La-La, (b) Sc-Sc, (c) Ni-Ni.

A.1.3 密度汎関数法の概要⁽³⁴⁾

密度汎関数法の基本原理は，系の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を仮定し，波動関数が次の Schrödinger 方程式を解くことにより得られるというものである．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 5})$$

但し，ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は次式により与えられる．

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 6})$$

ここで第1項は原子核-電子間相互作用，第2項は電子-電子間の相互作用で，第3項の $V_{xc}(\mathbf{r})$ は交換・相関ポテンシャルと呼ばれるもので，次のように考えることができる．個々の電子はお互いが作るクーロンポテンシャル中を運動する．しかし，良く知られているように，全ての電子軌道は反対称化されるので，同一スピンの電子が同一の場所に入ることはできないで互いに避けあ

う (Pauli の排他律). この反対称化の要請により, 1 電子, 1 電子が各独立に運動するよりもクーロンエネルギーは下がる. これが交換ポテンシャルの起源である. また電子間に斥力が働くため, 各電子はスピンの向きに関わらず, 独立にではなく相対的に避けるように運動した方が, 言い換えると 1 電子配置ではなく多原子配置の方がクーロン斥力エネルギーが下がる. この効果が相関ポテンシャルの起源である. これら両方を含んだものが交換・相関ポテンシャルとして表されている. 最も簡単なものでは

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{A. 7})$$

と記述される $X\alpha$ ポテンシャルがある.

密度汎関数法の具体的な計算手順は次の通りである (Fig. A. 7).

- 1) 原子配置を決める.
- 2) 初期の電荷分布を決める. 但し, 計算を始めるに当たっては電荷分布が分からないので, 多くの場合, 中性原子の電荷分布を重ね合わせて用いる.
- 3) (A. 6) 式で与えられるポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を求める.
- 4) ハートリー・フォック・スレーター行列式の各行列要素を求める.
- 5) 固有関数 ϕ_i を求める.
- 6) 新たな固有関数, 固有ベクトルから電荷分布を求める.
- 7) 最初に仮定した電荷分布と同じかどうか比較する. 最初に仮定した電荷分布と異なるときには, 入力電荷と出力電荷の違いを考慮に入れて新たに入力電荷を仮定し, これらが, 同じになる (self consistent) まで繰り返す.

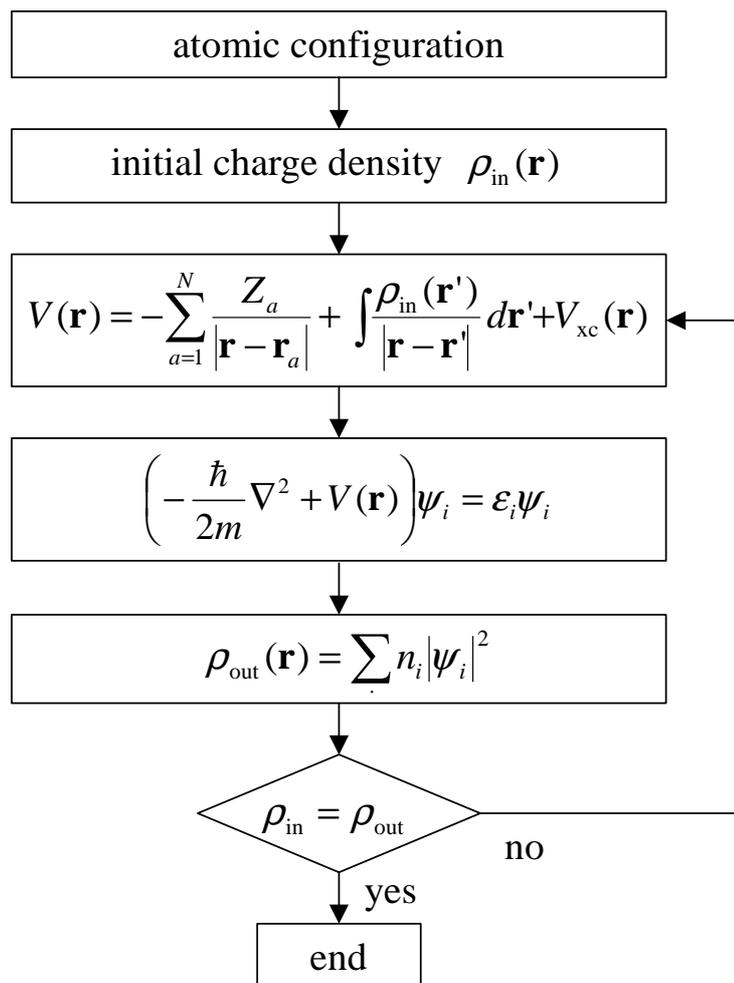


Fig. A. 7. Flow chart of DFT

A.2 フラーレン幾何学に関する補足

A.2.1 Euler の定理と孤立五員環則(IPR)⁽⁴⁰⁾

多面体の頂点の数 (V), 辺の数 (E), 面の数 (F)の間には

$$E + 2 = V + F \quad (\text{A. 8})$$

という関係がなりたち,これをオイラーの定理という.ちなみに C_{60} では, $V = 60, E = 90, F = 32$ となっている.

また炭素原子がすべて3配位であるとする,

$$2E = 3V \quad (\text{A. 9})$$

が成り立つ.(A. 8), (A. 9)より

$$\frac{V}{2} + 2 = F \quad (\text{A. 10})$$

という関係が得られる.

ここで五角形と六角形だけからなる多面体を仮定し,五角形と六角形の数を f_5, f_6 とすると,面の数に関して(A. 12)が,頂点の数に関して(A. 13)が成り立つ.

$$f_5 + f_6 = F \quad (\text{A. 11})$$

$$\frac{1}{3}(5f_5 + 6f_6) = V \quad (\text{A. 12})$$

これらを(A. 10)に代入して整理すると

$$f_5 = 12 \quad (\text{A. 13})$$

が得られる.(A. 13) はフラーレンが五員環と六員環のみからなりたつと仮定すると,そのサイズによらず五員環の数は常に12個になるということを意味している.

また,フラーレンでは,2つ以上の五員環が隣り合うとその部分のひずみが大きくなり,不安定になるため,必ず五員環は離れて存在すると考えられている.これを孤立五員環則(IPR)といい,フラーレンが五員環と六員環のみから存在するという仮定のもと,Eulerの定理を考慮すると,IPRを満たす最小のサイズのフラーレンは C_{60} となる. IPR を満たすフラーレンは $C_{70}, C_{72}, C_{74}, C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84}$ と続く.

A.3 C_{84} の構造異性体

第四章で C_{84} を長時間アニールすることによって IPR を満たす構造の実現に成功した .
ここでは IPR を満たす C_{84} の 24 の異性体の決定法について触れる .

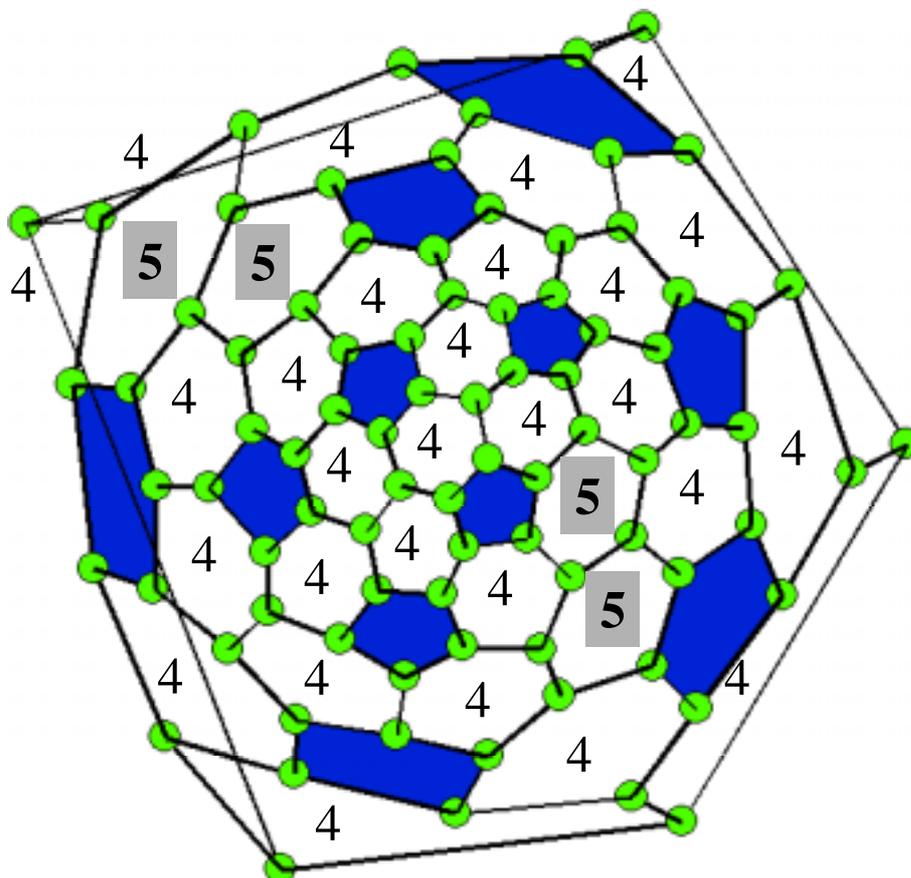


Fig. A. 8. Hexagon indices of IPR- C_{84} .

すべての六員環について、接する6つの面のうち六員環の数を数えることによりある程度異性体を絞り込める . 第四章のアニール計算でえられた IPR を満たす C_{84} (Fig. 4. 8.) の場合 32 個の六員環のうち、接する六員環が 4 つのものは 28 個、5 つのものが 4 個である . このパターンの異性体は D_2 (No. 21 or No. 22) または D_{2d} (No. 23) のいずれかと特定される (TABLE A. 1) .

さらに完全に異性体を絞り込むためには ring spiral を調べる方法がある .

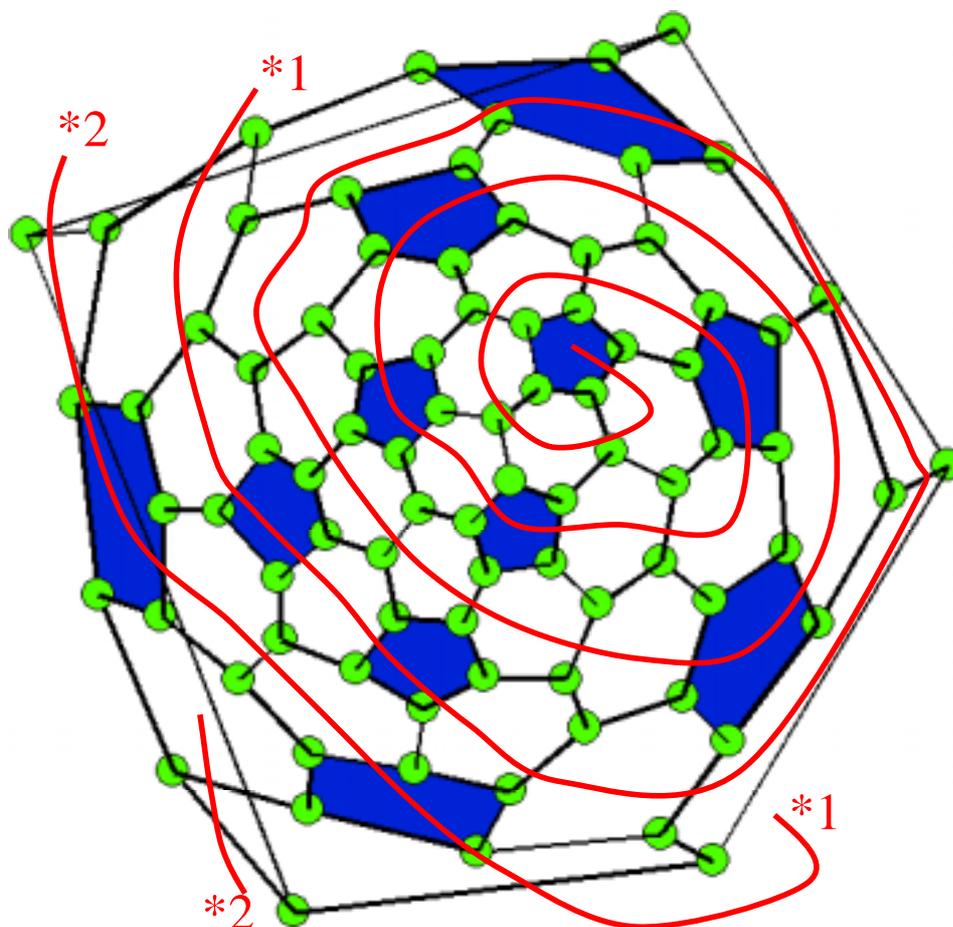


Fig. A. 9. Ring spiral of IPR- C_{84} .

展開図上である五員環からスタートして ,時計回りにすべての面を通過する一本の螺旋を引き ,五員環を通過する番号を調べる . 多くの方法が存在するが ,次に五員環を通過するのが7番目になるように選択する . Fig. A. 9 の場合

$$566665665656566656666665666656566656566566566 \quad (A. 14)$$

となり五員環が通過するのは 1 7 10 12 14 18 26 31 33 37 39 42 であった . 五員環が 1 7 を通過する方法でも幾つか存在するが , 5 員環の番号が , 常に最も手前にくる方法を選択すると特定の構造に対し , ただ一種類に決まり , 異性体が決定される . Fig. A. 9 の場合は (A. 14) より $C_{84}(D_2(\text{No.22}))$ と決定される . IPR- C_{84} の ring spiral , Hexagon indices は TABLE A. 1.より決定される .

TABLE A. 1⁽³²⁾. Isolated-pentagon fullerene isomers of C₈₄

Isomer	Ring spiral	Point group	Hexagon indices
84:1	1 7 9 11 13 18 24 35 38 40 42 44	D_2	8 16 4 4
84:2	1 7 9 11 13 24 28 30 36 40 42 44	C_2	6 18 6 2
84:3	1 7 9 11 14 22 27 29 31 35 41 43	C_s	3 22 7 0
84:4	1 7 9 11 14 22 27 30 35 39 41 43	D_{2d}	4 20 8 0
84:5	1 7 9 11 14 23 28 30 36 40 42 44	D_2	4 20 8 0
84:6	1 7 9 11 22 24 26 28 30 32 36 44	C_{2v}	4 20 8 0
84:7	1 7 9 11 22 24 26 28 30 32 42 44	C_{2v}	2 24 6 0
84:8	1 7 9 12 14 20 26 29 33 37 40 42	C_2	2 24 6 0
84:9	1 7 9 12 14 20 27 29 32 35 41 43	C_2	2 24 6 0
84:10	1 7 9 12 14 20 27 29 33 35 40 43	C_s	1 26 5 0
84:11	1 7 9 12 20 24 26 28 30 33 36 44	C_2	2 24 6 0
84:12	1 7 9 12 20 24 26 28 30 33 42 44	C_1	1 26 5 0
84:13	1 7 9 12 20 24 26 28 30 34 41 44	C_2	2 24 6 0
84:14	1 7 9 12 20 24 26 28 33 36 38 41	C_s	3 23 5 1
84:15	1 7 9 12 21 24 26 28 30 32 42 44	C_s	1 26 5 0
84:16	1 7 9 13 20 22 25 28 30 34 37 44	C_s	1 27 3 1
84:17	1 7 9 13 20 22 25 28 30 37 41 43	C_{2v}	2 25 4 1
84:18	1 7 9 13 20 22 25 28 34 37 39 41	C_{2v}	2 26 2 2
84:19	1 7 9 13 20 22 26 28 30 34 36 44	D_{3d}	2 24 6 0
84:20	1 7 9 13 20 23 25 28 33 37 39 41	T_d	4 24 0 4
84:21	1 7 10 12 14 18 26 31 33 37 39 42	D_2	0 28 4 0
84:22	1 7 10 13 18 22 25 27 31 34 38 44	D_2	0 28 4 0
84:23	1 7 10 13 18 22 25 27 31 38 41 43	D_{2d}	0 28 4 0
84:24	1 7 10 13 19 22 25 28 30 34 37 44	D_{6h}	0 30 0 2

以上

通し番号 1-118 ページ完

修士論文

平成 13 年 2 月 16 日提出

86187 澁田 靖