

卒業論文

フラーレンピーポッドの分子動力学

通し番号 1 59 完

平成 14 年 2 月 8 日提出

指導教官

丸山 茂夫 助教授

00219 谷口 祐規

第 1 章 序論

1.1 研究の背景	5
1.1.1 フラーレンとカーボンナノチューブ	5
1.1.2 フラーレンピーポッドの生成	6
1.1.3 フラーレンピーポッドからの DWNT の生成	8
1.2 研究の目的	10

第 2 章 計算方法

2.1 ポテンシャル関数	12
2.1.1 Lennard-Jones ポテンシャル	12
2.1.2 Lennard-Jones ポテンシャルのカットオフ	13
2.1.3 Brenner ポテンシャル	14
2.2 時間積分法	16
2.2.1 Verlet 法	16
2.2.2 蛙飛び法	17
2.2.3 時間刻み	17
2.3 周期境界	18
2.4 温度制御	19

第 3 章 フラーレンピーポッド生成過程

3.1 表面拡散	21
3.2 初期条件	22
3.2.1 初期配置・初期速度	22
3.2.2 計算条件	23
3.2.3 温度制御	23
3.3 計算結果	24
3.4 考察	28

第4章 ナノチューブの中のフラレンの挙動解析

4.1 実験の目的	32
4.2 初期条件	33
4.2.1 初期配置	33
4.2.2 初期速度	33
4.2.3 計算条件	34
4.2.4 温度制御	35
4.3 計算結果	36
4.4 考察	40

第5章 フラレンピーポッドからの DWNT 生成

5.1 実験の目的	46
5.2 初期条件	47
5.2.1 初期配置・初期速度	47
5.2.2 計算条件・温度制御	48
5.3 計算結果	49
5.4 考察	51

第6章 結論

6.1 結論	53
6.2 今後の課題	54
参考文献	55
謝辞	56
付録	57

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 フラーレンとカーボンナノチューブ

フラーレンとは、数十から数百個の炭素原子が五員環あるいは六員環をなしながら、ちょうどサッカーボールのような球状に集まったクラスター(集合体)である(Fig.1-1(a))。このうち最も良く知られるのは1985年にKroto,Smalleyらの手により、フラーレンとしては初めて発見された⁽¹⁾、フラーレン C₆₀であるが、その後の研究により C₇₀、C₈₄ といったサイズの異なるクラスターや、クラスターの内部に金属を取り込んだ形を持つ金属内包フラーレンなどが次々に発見された。フラーレン C₆₀ の発見を契機に、カーボンクラスターの研究が盛んに行われている。

カーボンナノチューブとは、二次元構造をもつ炭素の同素体、グラファイトが筒状に丸まった形状を持つ炭素の同素体の一種である。1991年 Iijima ら⁽²⁾によって、筒状の炭素の構造体が入れ子状に幾重にも重なった多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon Nano Tubes, MNWT) が発見され、更に1993年には一重の筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nano Tubes, SWNT, Fig.1-1(b)) が発見された⁽³⁾。単層カーボンナノチューブは、主に力学的特性や電気的特性の面において、既存の物質にはなかった高い性能を有しており、様々な分野での応用を目指して研究、開発が盛んに進められている。また筒状の構造の炭素が入れ子状に二重に重なった二層カーボンナノチューブ (Double Walled Carbon Nano Tubes, DWNT, Fig.1-1(c)) の存在も広く知られている。

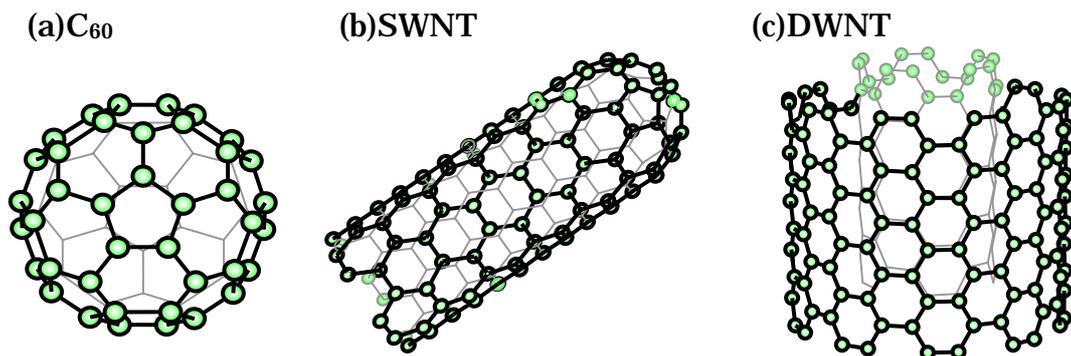


Fig.1-1 フラーレン C₆₀ とカーボンナノチューブ(SWNT,DWNT)

1.1.2 フラーレンピーポッドの生成

1998年, B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi の3者が, 単層カーボンナノチューブの内部にフラーレン C_{60} が内包されている構造を発見し, これをフラーレンピーポッド (Fullerene-Peapod, Fig.1-2) と命名した⁽⁴⁾. その後の研究により, 現在では C_{60} 以外のサイズのフラーレンや, 金属内包フラーレンといったものが内包されたフラーレンピーポッドも発見されている。

飯島らの研究により, 高純度の単層カーボンナノチューブとフラーレン C_{60} から高純度のフラーレンピーポッドを生成する方法が呈示された. その手順⁽⁵⁾を以下に示す. 高純度に生成した単層カーボンナノチューブとフラーレン C_{60} を石英管に入れ, 高真空に排気した後石英管を熱して閉じ, ナノチューブとフラーレンを真空下に閉じ込める. その後石英管ごと $400 \sim 650$ で2時間保持してフラーレンをナノチューブ内部に内包させる. その後ナノチューブ表面に付着しているフラーレンを除去する, というものである (Fig.1-3).

一方で生成方法こそ呈示されたものの, その生成機構の詳細は未だはっきりとは解明されていない. またフラーレンピーポッドの内部では, 多数のフラーレンがほぼ一定の距離を隔てて一列に並んでいる. このようなフラーレンによる一次元構造は, 単層カーボンナノチューブ内部以外では見られない構造であり, 故にフラーレンピーポッドは中空の単層カーボンナノチューブとはまた異なる力学的特性, 電気的特性を有していると考えられる. 現在フラーレンピーポッドの様々な分野への応用, 及びその前提となる大量, 高効率生産に向けて研究, 開発が盛んに行われている.

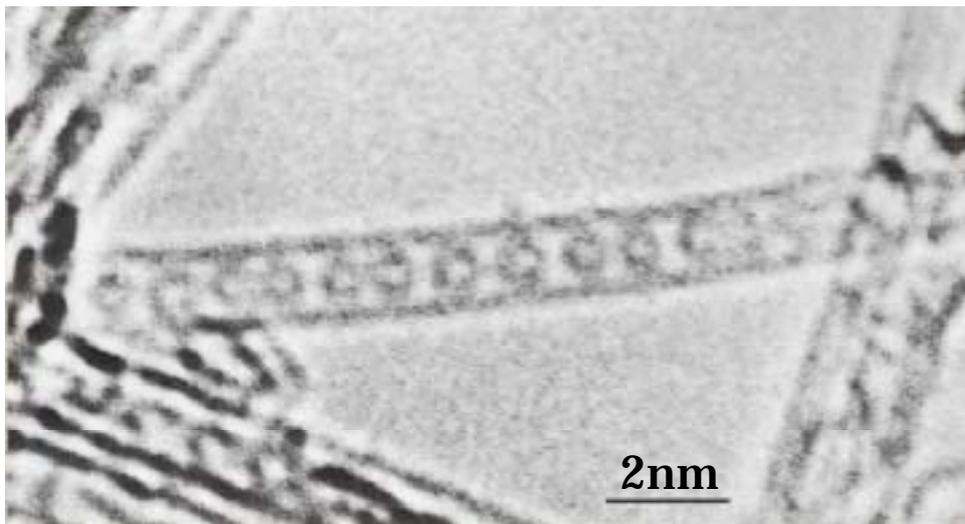


Fig.1-2 HRTEM で撮影されたフラーレンピーポッド⁽⁴⁾

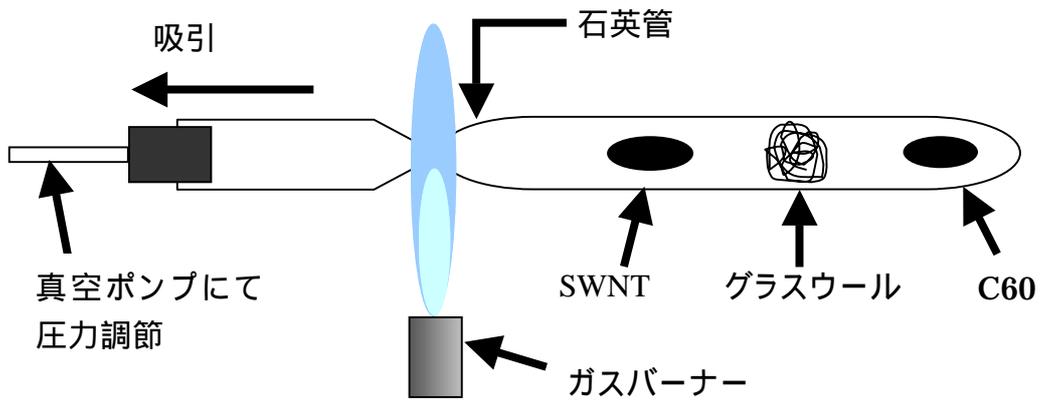


Fig.1-3 石英合成管を用いたフラーレンピーポッドの生成法

1.1.3 フラーレンピーポッドと DWNT

高純度の単層カーボンナノチューブとフラレンからフラレンピーポッドが生成されることは前節で述べたが，更に Luzzi, Smith, Monthieux の 3 者は 1999 年，フラレンピーポッドに真空中で一定の熱を加えることによって，フラレンピーポッド内部のフラレンが互いに結合し，単層カーボンナノチューブの内部でもう 1 本の単層カーボンナノチューブを形成することを発見した⁽⁶⁾．二層カーボンナノチューブ (Double Carbon Nano Tubes, DWNT) の発見である．このように，単層カーボンナノチューブの内部で化学変化が生じる例はこれまでに全く報告されておらず，この発見は単層カーボンナノチューブを試験管的に用いるという新たな応用の可能性を切り開いたと言える．また，単層カーボンナノチューブ内に生じる新たなチューブの直径は，その原料となったフラレンの直径には依存せず，入れ物となる元のチューブの直径に強く依存することがその後の研究により明らかとなった．即ち，入れ物となるチューブの直径を制御することが出来れば，そこから任意の直径のナノチューブを作ることが可能になると考えられる．

このように，フラレンピーポッドからの DWNT の生成は現在大きな期待と共に鋭意研究が進められている分野である．しかしながらその他多くのナノチューブに関する現象同様，その生成のメカニズムについては明らかでない部分が多々であり，その解明を目指して研究が盛んに行われている．

実験によって観察された二層カーボンナノチューブを次頁の Fig.1-4 に示す．1000 以上の高温下において，単層カーボンナノチューブの内部に，フラレンが結合して生じた細長いカプセルが存在するのが確認できる．さらに加熱することにより，カプセル同士が結合して完全な二層カーボンナノチューブとなる．なおフラレンピーポッドに付着しているのは，ピーポッド生成時に取り除かれず残ったフラレンである．

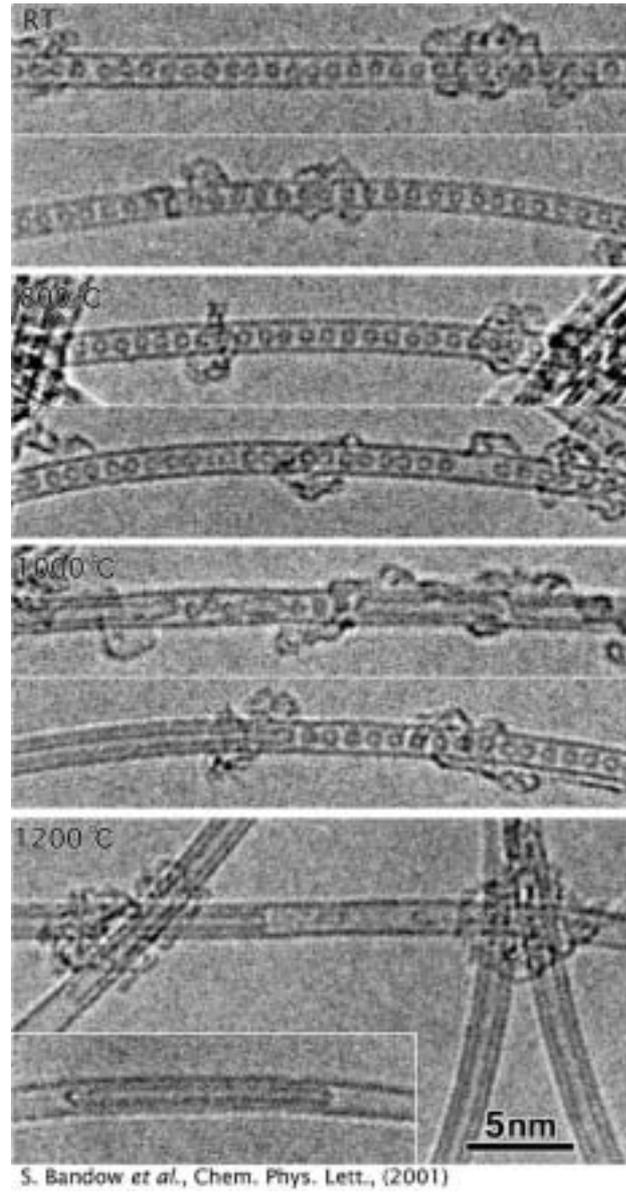


Fig.1-4 フラーレンピーポッドから生成された二層カーボンナノチューブ⁽⁷⁾

1.2 研究の目的

これまで述べてきたように、フラレンピーポッドが生成される過程、およびフラレンピーポッドから二層カーボンナノチューブが生成される過程においては、未だ明らかになっていない部分が多い。そこで本研究ではこれらの過程を、時間軸に沿って分子の挙動を追うことが可能である分子動力学法 (Molecular Dynamics Method) を用いて計算機実験として再現し、計算機実験ならではの角度から検証を行うことによって、生成原理解明の手掛かりを得ることを目的とした。また本研究を通して、ナノチューブおよびそこから派生した各構造体の生成機構解明の手段としての計算機実験の可能性についても考察した。

第 2 章 計算方法

2.1 ポテンシャル関数

本研究では原子間の相互作用を考えるにあたり、2種類のポテンシャルを採用した。フラレンピーポッドを構成するフラレンとフラレンの間の相互作用、およびフラレンと単層カーボンナノチューブの間の相互作用に対しては Lennard-Jones ポテンシャルを採用した。また、フラレンおよび単層カーボンナノチューブの内部における、それぞれを構成する炭素原子間の相互作用に対しては Brenner⁽⁸⁾ポテンシャルを採用した。以下でそれぞれについて説明する。

2.1.1 Lennard-Jones ポテンシャル

フラレンとフラレンの間の相互作用、およびフラレンと単層カーボンナノチューブの間の相互作用に対しては、Lennard-Jones ポテンシャルを採用した。Lennard-Jones ポテンシャルは、non-polar 分子のポテンシャルとして広く用いられているポテンシャルである。Lennard-Jones ポテンシャルは、分子間距離 r の一価関数として以下のように表すことができる。

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

ε はエネルギーのパラメータで、ポテンシャルの谷の深さを表し、 σ は長さのパラメータで、見かけの分子径を表す。以下にその概形を示す (Fig.2-1, 次頁)。

Lennard-Jones 粒子系では、 ε 、 σ と分子の質量 m ですべての変数を無次元化することができ、それによって、物質によらない一般性のある系を記述することが可能である。

本研究では Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータとして、炭素原子間のポテンシャルを記述する際に用いられる値、

$$\varepsilon_{CC} = 3.85 \times 10^{-22} \text{ J}, \quad \sigma_{CC} = 3.37 \quad , \quad m_{CC} = 1.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

を採用した。

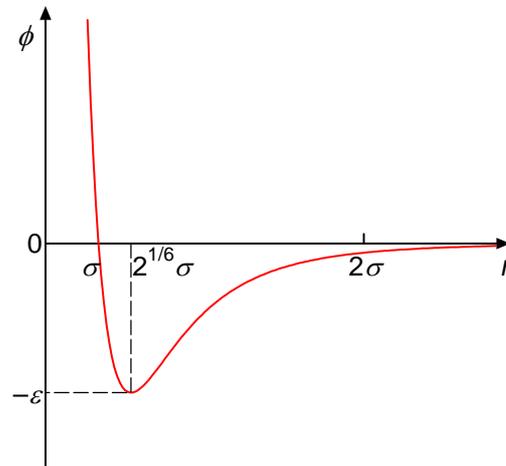


Fig.2-1 Lennard-Jones potential

2.1.2 Lennard-Jones ポテンシャルのカットオフ

Lennard-Jones ポテンシャルは式 (2.1) から分かるように，分子間距離の 6 乗に反比例する．また一般に等方的な系では 1 つの分子に対して距離 r から $r + \Delta r$ の球殻の内部に存在する分子の数は r の 2 乗に比例する．したがって，Lennard-Jones ポテンシャルによる力の総和は距離の増加に伴って収束する．そこで実際の計算では，負荷を軽減するために Lennard-Jones ポテンシャルに対してあるカットオフ距離 r_c で計算を打ち切る．

カットオフ距離 r_c は求められる計算精度と現実的な計算時間との兼ね合いで決定されるが，一般には 2.5σ から 5.5σ 程度が用いられることが多い．本研究においてはカットオフ距離として，十分な計算精度が得られる最小の値として

$$r_c = 4.5\sigma$$

を採用した．

2.1.3 Brenner ポテンシャル

フラーレンおよび単層カーボンナノチューブの内部における，それぞれを構成する炭素原子間の相互作用に対しては，Brenner 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用いたポテンシャルを採用した．これは Tersoff ら⁹⁾が考案した多体間ポテンシャルに，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ものである．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

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B^*_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2.2)$$

のように表される．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 型の指数関数が用いられている．

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

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (2.4)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (2.5)$$

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 (Fig.2-2)，結合状態を表すように引力項の係数となっている．

$$B^*_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F(N_i, N_j, N_{ij}^{conj}) \quad (2.6)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (2.7)$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right) \quad (2.8)$$

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 (2.6) 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．

ここで用いた定数の値を以下に示す (TABLE2-1) .

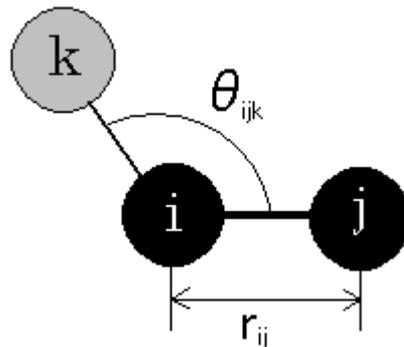


Fig.2-2 結合 $i-j$ と結合 $i-k$

TABLE2-1 Brenner ポテンシャルのパラメータ

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

2.2 数値積分法

2.2.1 Verlet 法

分子動力学法では各分子の位置に依存する関数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 i は Newton の運動方程式

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.10)$$

に従う質点として扱う. これを数値積分することにより, 各時間での分子の位置と速度が求まる. 本研究では2種類の積分法を用いた. この後の第5章で扱う計算には Taylor 展開の第2項までの近似による Verlet 法を用いた. その差分式は以下の通りである.

微小時間 Δt について \mathbf{r}_i を2次の項まで Taylor 展開すると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.12)$$

両式の和と差をとると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) \quad (2.14)$$

よって時刻 $t + \Delta t$ での速度が

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.16)$$

で与えられる. この方法は数値計算上安定であり発散は起こらないことが知られている. 単純な Verlet 法では速度の位置の時刻が Δt ずれているため, 実際の計算では次の差分式

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.18)$$

を使った改良 Verlet 法を用いている.

2.2.2 蛙飛び法

この後の第3章, 第4章で扱う計算においては積分法として蛙飛び法を用いた. 実際の計算の順を追ってみる. 分子*i*の全ポテンシャルエネルギーを Φ_i とすると,

$$\mathbf{F}_i(t) = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.19)$$

により, $\mathbf{F}_i(t)$ が求まる. これにより速度が

$$\mathbf{v}_i = \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t \mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.20)$$

と求まり, 最後に Δt 後の分子*i*の位置ベクトルが

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (2.21)$$

と求まる. これを繰り返していけば, 分子*i*の軌跡がわかる.

2.2.3 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の2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, 累積誤差はこの局所誤差が全積分区間で累積されたもので, 全ステップ数 ($\propto 1/\Delta t$) が大きいほどこの誤差は増える. したがって Δt は小さければよいというものでもない. また, シミュレーションの時間スケールは Δt に比例することから, 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するのが望ましい. 本研究では, 系全体のエネルギーが保存される最大の値として $\Delta t = 0.5$ fs とした.

2.3 周期境界

物質の諸性質を考える時、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が、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。分子動力学法でよく用いられ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全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）

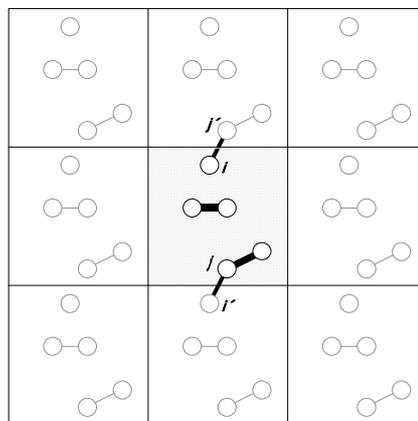


Fig.2-3 周期境界条件

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ことになり、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、 $l_v/2$ より大きい時 l_v だけ平行移動する事によって実現する。例えば 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 として考える。Brenner 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。

2.4 温度制御

本研究では温度制御に 2 種類の方法を用いている．第一の方法は単位時間 Δt 毎に系の温度の目標温度に対する比率を求め，系内の全ての分子の全ての速度をその比率の逆数の平方根倍することにより，系の温度を目標温度に近づけていく方法である．例えば系の温度が目標温度の 0.8 倍であれば，系内の全ての分子の全ての速度を $\sqrt{1.25} = 1.12$ 倍することにより系の温度を目標温度に近づけている．この後の第 4 章で扱う実験においてはこちらの方法を用いている．また本研究では基本的に $\Delta t = 50$ fs としている．

第二の方法は系の温度と目標温度の差を単位時間 Δt 毎に一定の比率で縮小する速度スケーリングを施す方法である．第 5 章で扱う実験においてはこちらの方法を用いている．以下でそれについて説明する．

時刻 t における系の温度を $T_S(t)$ ，目標温度を T_A とし， $\Theta = T_S - T_A$ とおくと

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -\lambda \cdot dt \quad (2.19)$$

なる微分方程式が成り立つので

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-\lambda t) \quad (2.20)$$

$$\frac{\Theta(t + \Delta t)}{\Theta(t)} = \exp(-\lambda \Delta t) \quad (2.21)$$

すなわち Δt 毎に温度差を r 倍とする場合には

$$\lambda = -\frac{1}{\Delta t} \log(r) \quad (2.22)$$

なる関係がある．本研究で用いている値を以下に示す．

$$\Delta t = 50 \text{ fs}$$

$$r = 0.6$$

$$\lambda = 4.4 \times 10^{12} \text{ [1/s]}$$

第3章 フラレンピーポッド生成過程

3.1 表面拡散

2000年, B.W.Smith, David E.Luzzi の2者は, C_{60} フラーレンと単層カーボンナノチューブからフラーレンピーポッドが生成される(Fig.1-3), その原理について一つの研究成果を発表した⁽¹⁰⁾. それは以下のような内容のものである.

一定以上の低圧, 高温下に置かれたフラーレンは蒸発して気体となり, 単層カーボンナノチューブの付近に飛来する.($40\ \mu\text{Pa}$, 375°C で気化する事が実験により明らかとなっている.) 飛来したフラーレンは単層カーボンナノチューブの表面に吸着し, その表面を滑るように移動しながら, ナノチューブの表面に存在する, 精製過程で生じた欠損や, ナノチューブの開端から内部に入り込むことによってフラーレンピーポッドを形成する. ここで触れた, フラーレンが単層カーボンナノチューブの表面を滑るように移動する現象を表面拡散と呼ぶ.

ここで Luzzi らはフラーレンピーポッドが形成される条件について温度面から考察を加えている. 第一に温度が高すぎる場合, 飛来したフラーレンが多大な運動エネルギーを有するが故に, ナノチューブの表面に滞留することが難しい. 更に熱処理によって, ナノチューブ精製過程において生じた欠損が時間と共に修復されていく. すなわちフラーレンがナノチューブ内部に入り込む為の入り口が, 時間の経過に伴い減少していくのである. 従ってフラーレンピーポッドが生成されるためには, フラーレンが十分安定に単層カーボンナノチューブ表面に滞留できる上限の温度が存在すると考えられる. また, 表面を移動してきたフラーレンがナノチューブ内部に入り込むには一定の運動エネルギーが必要であると考えられ, このことからフラーレンピーポッドが生成される下限の温度の存在もまた推測される.

本実験はフラーレンピーポッド生成過程のうち, フラーレンが気体となって単層カーボンナノチューブの表面に滞留した後の表面拡散現象に焦点を当て, その計算機実験による再現, および現象の動的推移に着目することによる温度条件の更なる検証を目的として行われたものである.

3.2 初期条件

3.2.1 初期配置・初期速度

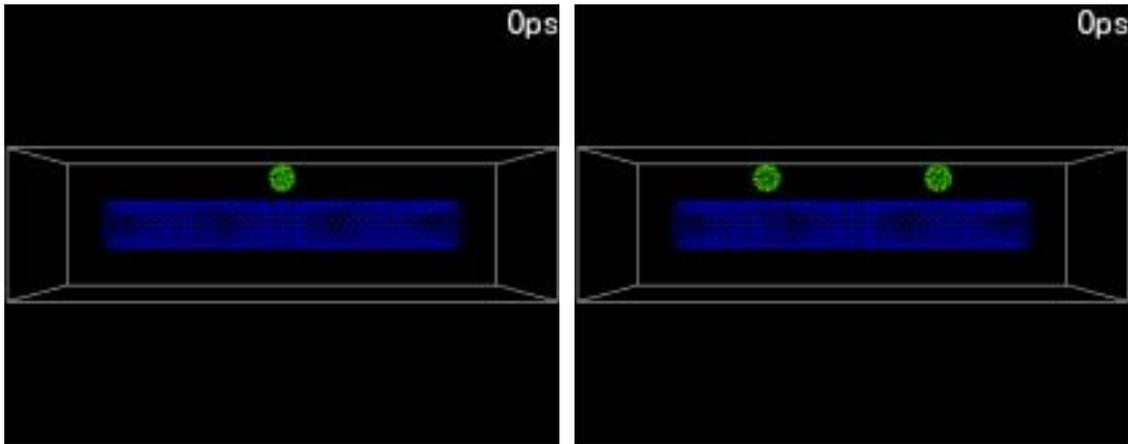
全方向に周期境界条件を施した，一辺の長さが $50 \times 50 \times 140$ の直方体の中央に，(10,10)型と呼ばれる直径 13.87 ，長さ 100 の単層カーボンナノチューブを配置し，その周辺に以下の 2 形式で C_{60} フラーレンを配置した．

- (a) ナノチューブの中央を挟んで対称に，かつナノチューブに外接するように 2 個配置．2 個のフラーレンの間隔は 50 (Fig.3-1 (b), 次頁)．
- (b) ナノチューブの中央部に外接するように 1 個配置．(Fig.3-1 (a), 次頁)

ここで，フラーレンが多層カーボンナノチューブの表面に安定して滞留している状態を再現するために，2 種の初期配置とも，フラーレンとナノチューブの間の最短距離は 3.78 とした．これは Lennard-Jones ポテンシャルが最も小さい値をとる (i.e. 最も安定である) 距離

$$r_{\phi(r)=\min} = \sigma \cdot \sqrt[4]{2} = 3.37 \times \sqrt[4]{2} = 3.78$$

を基に決定したものである．また 2 種の初期配置とも，分子の初期並進速度はナノチューブの軸方向速度のみに限定し，ナノチューブの半径方向及び円周方向の初期速度は持たないものと仮定した．初期配置 (a) においては，2 個のフラーレンの初期速度は互いに遠ざかる向きに与えた．これはフラーレンがチューブの開端に向かう以前に互いに衝突して二量体を形成するのを防ぐためにとられた措置である．またフラーレンの初期回転速度に関しては並進速度に対して設けたような拘束を設けず，ランダムな方向に与えた．また本実験においてはフラーレン，単層カーボンナノチューブは共に振動しない剛体球，剛体円筒とみなしているため，フラーレンに初期振動速度は与えていない．これについては次節で述べる．このようにして決定された各速度は，系全体の速度の和によって決定される温度が与えられた初期温度に一致するようにスケールアップされている．



(a) フラーレン 2 個の初期配置 (b) フラーレン 1 個の初期配置

Fig.3-1 フラーレンと単層カーボンナノチューブの初期配置

3.2.2 計算条件

本実験は簡単の為に、フラーレン及び単層カーボンナノチューブの振動による影響はないものとして行われている。即ち、フラーレン、単層カーボンナノチューブをそれぞれ、振動、変形しない剛体球、剛体円筒と見なしている。これに伴い、ポテンシャルとしてはフラーレンとフラーレンの間およびフラーレンとナノチューブの間の相互作用に対する Lennard-Jones ポテンシャルのみを用いている。

3.2.3 温度制御

本実験では初期条件として温度を与え、計算を開始した後は温度の制御を行っていない。これは、初期配置の時点でフラーレンと単層カーボンナノチューブの距離を最も安定な距離に置いたこと、およびフラーレンが複数存在する場合にはその間の距離を十分にとったことにより、系内のポテンシャルエネルギーが初期配置の時点で十分に安定であると考えられること、およびモデルスケールの都合上計算開始後すぐにナノチューブの開端にフラーレンが到着することを考えた結果、等温性よりも系全体のエネルギー保存を優先すべきであるとの結論に至ったためである。

3.3 計算結果

前節で述べた条件のもと作成されたモデルに、真空下でフラーレンが気化する温度である約 600K から約 1400K まで初期温度を様々に変化させ、それぞれ 400ps 計算した。

まず低温時の挙動であるが、単層カーボンナノチューブの開端に到着したフラーレンはそこで壁にぶつかったように跳ね返り (Fig.3-2(a))、反対側の開端で同じように跳ね返り... という動作を繰り返すのみに終わった。即ち、カーボンナノチューブの表面を転がり続けながら両側の開端の間を往復していたことになる。

ここから徐々に初期温度を上げていき、初期温度が初期配置 (a) では 1200K、初期配置 (b) では 1300K に達したところで変化が生じた。低温時と同じように単層カーボンナノチューブの表面を転がっていたフラーレンが、ナノチューブの開端からナノチューブ内部に転がり込んだのである (Fig.3-2(b))。ナノチューブ内部に入ったフラーレンはその後、初期配置 (a) ではそのまま内部に滞留し続けた (チューブ内部を往復し続けた) が、初期配置 (b) においてはチューブ内部に入った時に入り口となった開端と逆の開端からチューブ外部へと再び飛び出していった。

さらに温度を上げ、初期温度が初期配置 (a) で 1300K、初期配置 (b) で 1400K を超えると、フラーレンはナノチューブの表面を離れ、系内を自由に飛び回りはじめた (Fig.3-2(c))。

次頁以降 Fig.3-2 にて、観察されたフラーレンの挙動を示す。これらは左上、右上、真中左、...、右下の順に、それぞれ異なる条件下で観察されたフラーレンの挙動を 5ps 毎に取り込んだものである。図中の粒子は全て炭素原子を表し、青色の粒子で構成されている円筒が単層カーボンナノチューブ、黄緑色の粒子で構成されている球体が C₆₀ フラーレンを表す。

まず Fig.3-2(a) は初期配置 (b)、初期温度 1200K の条件下で観察されたものである。ナノチューブの開端に向かってきたフラーレンが開端で跳ね返っているのが確認できる。

次に Fig.3-2(b) は初期配置 (b)、初期温度 1300K の条件下で観察されたものである。なお、190ps ~ 195ps の間のフラーレンの移動距離と、210ps ~ 215ps の間のフラーレンの移動距離を見比べると、チューブ内部に入ったフラーレンの方がかなり移動速度が速いことがわかる。これについては次節で述べる。

最後に Fig.3-2(c) は初期配置 (a)、初期温度 1300K の条件下で観察されたものである。25ps の時点でフラーレンが 2 つに分かれたように見えるのは、周期境界を施しているためフラーレンを構成する炭素原子の一部が境界を越えて反対側の境界から現れたことによるものである。

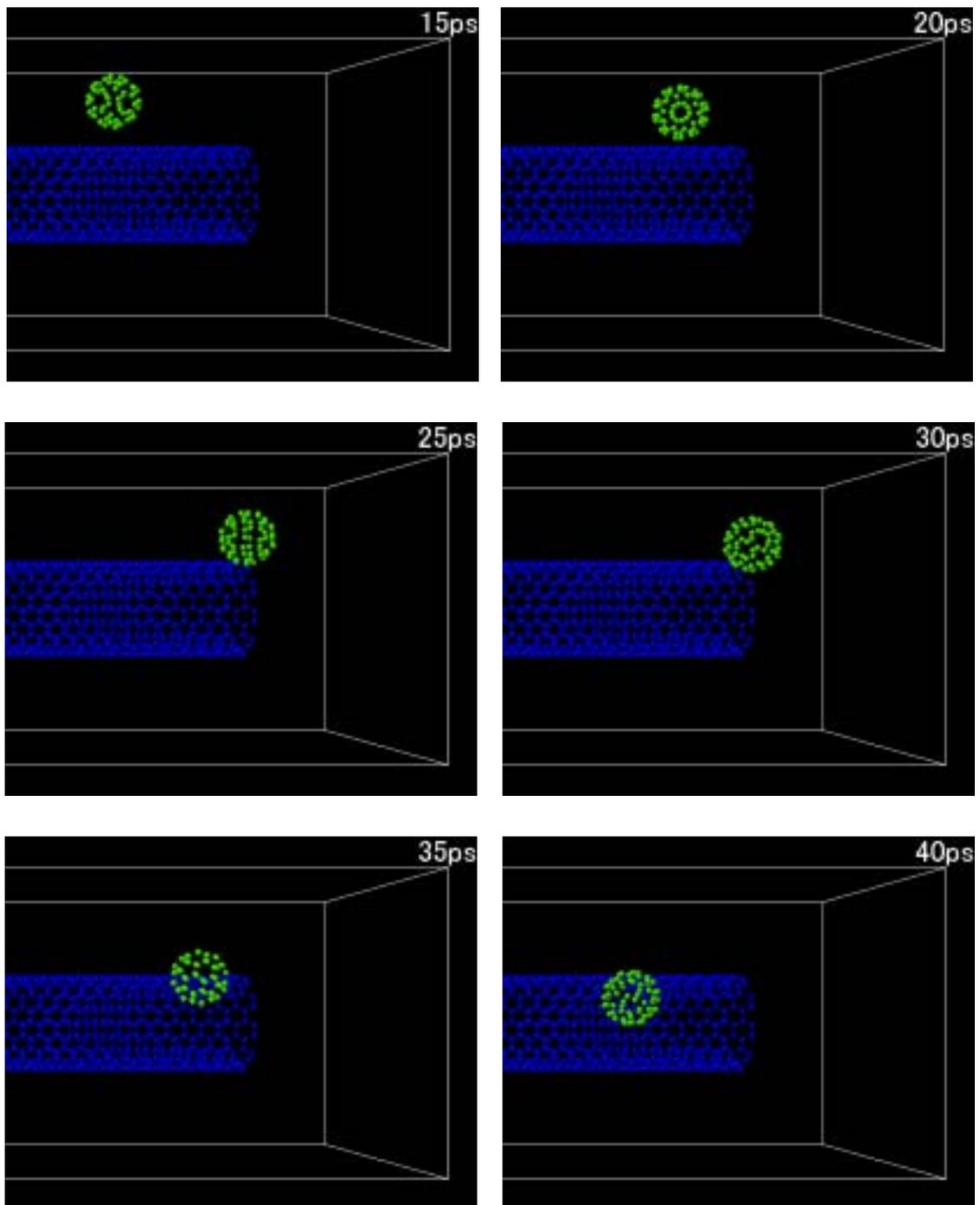


Fig.3-2(a) 低温におけるフラーレンの挙動

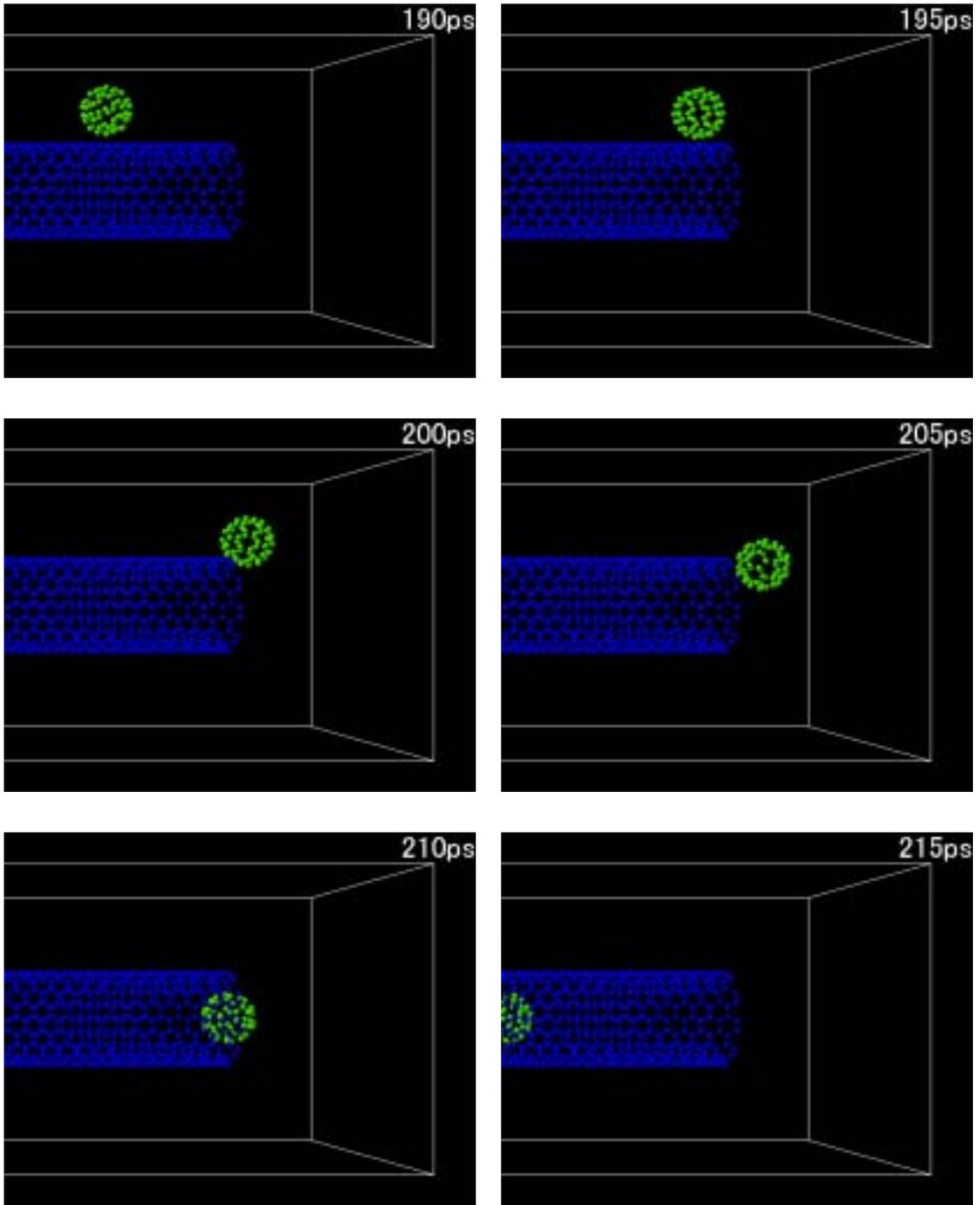


Fig.3-2(b) ナノチューブに入るフラーレン

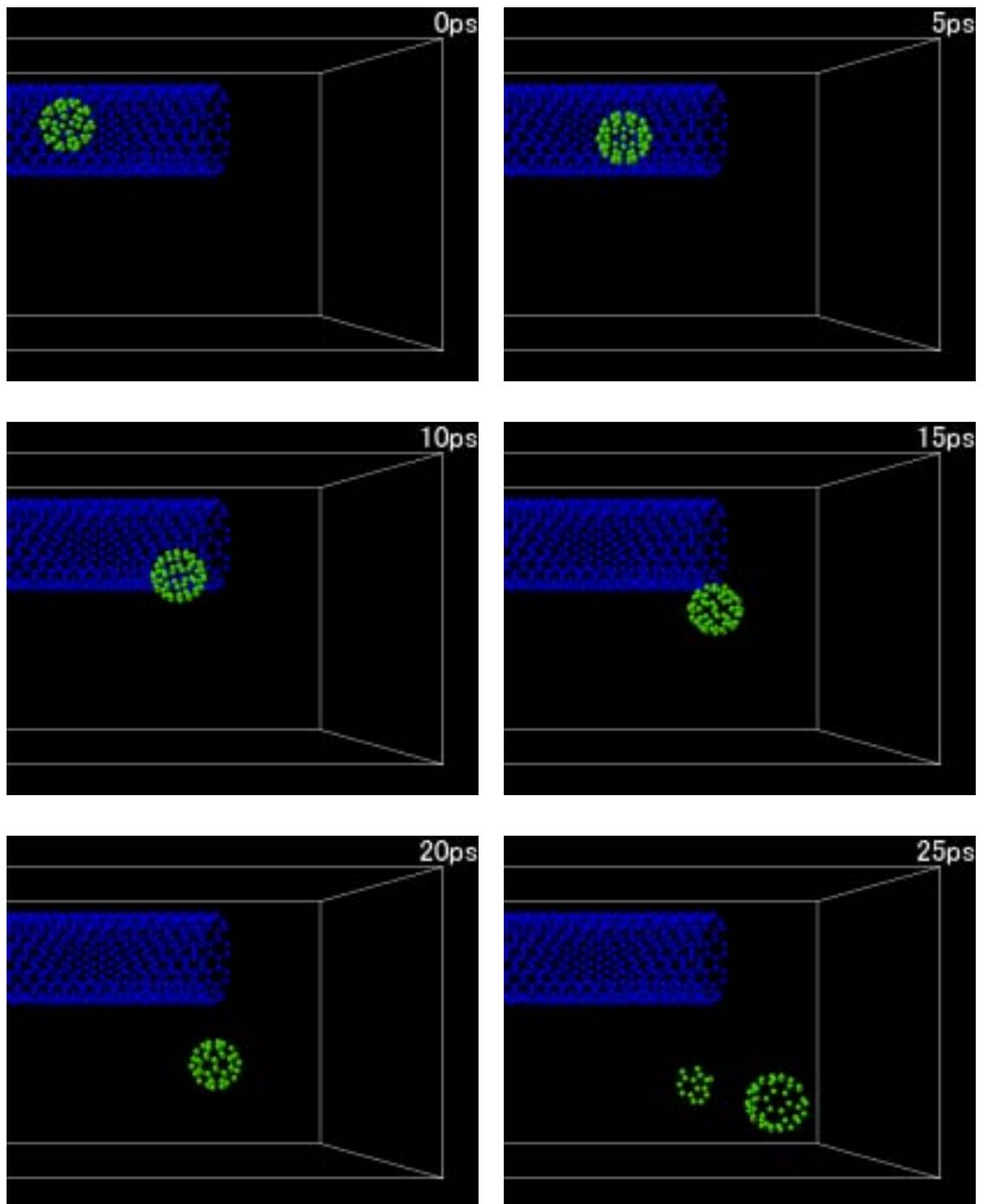


Fig.3-2(c) 高温におけるフラーレンの挙動

3.4 考察

前節の計算により得られた結果を基に、フラレンピーポッドが生成されるために必要な温度条件について考える。

まず、Fig.3-2(c)で見られたように、温度が高すぎるとフラレンは単層カーボンナノチューブに吸着している状態から脱し、自由に飛び回る状態になってしまう。これは Luzzi らが指摘した通りである。今回行った計算においても、フラレンが生成するための上限温度の存在が確認できたと言える。

しかし、温度が上限温度を超えていなければ良いというわけでもないことは、Fig.3-2(a)より明らかである。以下ではフラレンが生成するために必要な下限温度について、エネルギーに着目しながら考察を進めていく。

初期配置(b)、初期温度 1300K で計算を行った結果、フラレンが単層カーボンナノチューブ内部に入っていくのが確認されたことは前節にて述べた。この時のフラレンのポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの推移をグラフで表したものが Fig.3-3 である。200ps 過ぎで大きくポテンシャルエネルギーが減少しているのが読み取れるが、これがちょうど、フラレンが単層カーボンナノチューブ内部に入った時点に相当している。ここからナノチューブ内部は外部に比べてはるかにポテンシャルが低い、すなわち安定な場所であると考えることが出来る。ナノチューブ外部ではフラレンにはナノチューブと接している方向からの引力しか働かないのに対し、ナノチューブ内部ではフラレンにナノチューブからの引力が全方位的に働くことを考えれば、これは明らかであろう。またエネルギー保存則より、減少したポテンシャルエネルギーは当然運動エネルギーに変化する。Fig.3-2(b)で見られたように、ナノチューブ内部に入り込んだフラレンの速度が増すのはこの為である。なお今回計算した系においては、フラレンは増速されたままの勢いで自身が入ってきた開端からもう一方の開端に辿り着いてしまうので、そのままチューブの外に出て行ってしまふ。250ps 過ぎからのグラフの推移が、フラレンがチューブに入る前とほぼ同一になってしまうのはこの為である。

ここで、フラレンがナノチューブ内部に入る直前のエネルギーの推移に着目する。ポテンシャルが大きく落ち込む直前でいくらか増しているのが見てとれる。それ以前およびそれ以降にも何箇所か、同じようにポテンシャルが増している所があるのが見てとれるが、これらはフラレンがナノチューブの開端に近づいていることを表している。つまり、ナノチューブの開端は中央部などに比べてポテンシャルエネルギーが高いということである。なぜなら、フラレンがナノチューブの中央部に外接している場合と開端付近に外接している場合とを比較すると、フラレンが開端付近に位置している時の方が、ナノチューブを形成する炭素原子の中でフラレンに近いものの数が少ない (Fig.3-4 , 次々頁) 。つまり開端付近 (Fig.3-4(b)) では中央部 (Fig.3-4(a))

に比べて、フラーレンに対して引力を及ぼす炭素原子の数が少ないということが言える。従って開端付近ではフラーレンとナノチューブの間に働く引力が弱い、即ちポテンシャルが高いということが言える。以上より、フラーレンがナノチューブ内部に入り込む為には、このポテンシャルの山を乗り越えるに足るだけの運動エネルギーを有していることが必要だと考えられる。

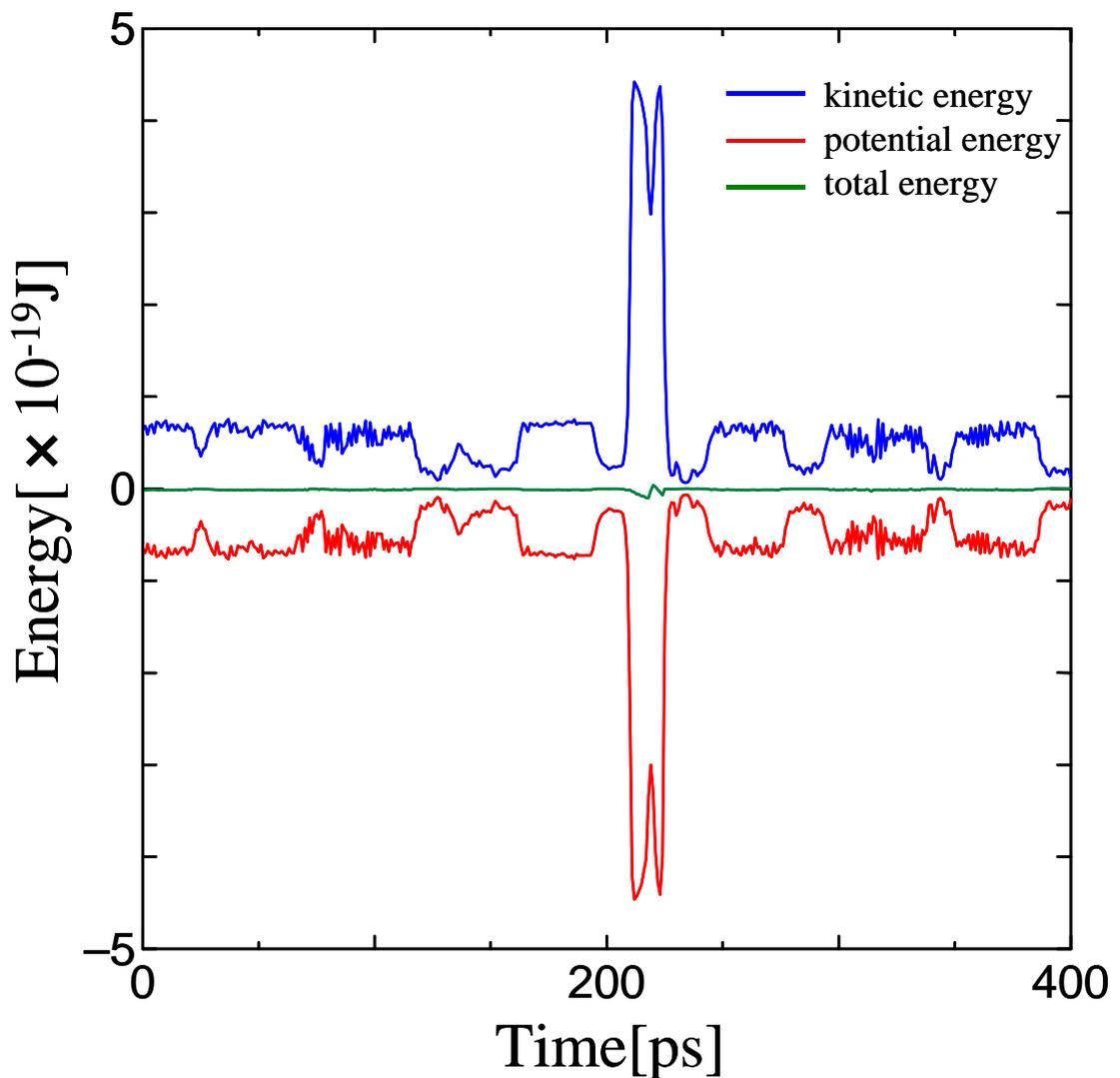


Fig.3-3 Energy graph(初期配置(b) , 1300K)

以下では、今回のケース（初期配置(b)，1300K）において、フラレンが単層カーボンナノチューブ内部に入り込むために実際にどの程度の運動エネルギーが必要だったのかについて考える。

フラレンがナノチューブに入る少し前から入った直後まで(190～220ps)のポテンシャルエネルギーの変化を追ったところ、190psの時点におけるフラレンのポテンシャルエネルギーは -7.24×10^{-20} [J]であった。その後、フラレンがナノチューブの開端に近づくにつれてポテンシャルエネルギーは増加し、201psの時点で最大値 -2.15×10^{-20} [J]に達した。その後208psから急激な落ち込みを見せた。190psの時点でのポテンシャルエネルギーと、201psの時点でのポテンシャルエネルギーの差が、前述のポテンシャルの山を越えるのに必要なエネルギーであると考えることが出来る。

$$-2.15 \times 10^{-20} - (-7.24 \times 10^{-20}) = 5.09 \times 10^{-20} \text{ [J]}$$

フラレンはナノチューブの中に入るために、最低でもこれだけの運動エネルギーを有していたと考えられる。ここでフラレンを、炭素原子60個分の質量を持つ一つの単原子分子であると仮定すると、単原子分子は並進3自由度と回転3自由度を持つので、計6自由度を持つことになる。従って

$$e_{k_{total}} = e_{kT} + e_{kR} = \frac{3}{2} k_B T_T + \frac{3}{2} k_B T_R = 3 k_B T$$

より運動エネルギーから温度を求めることが出来る。(並進温度と回転温度は等しいとしている。 $T_T = T_R = T$.) 上式に $e_k = 5.09 \times 10^{-20}$ [J]、 $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ [J/K]を代入すると $T = 1229$ [K]を得る。初期配置(b)の計算では、1200Kではフラレンが中に入らず、1300Kで初めてフラレンが中に入っていたので、この値は計算の結果と一致していると言える。

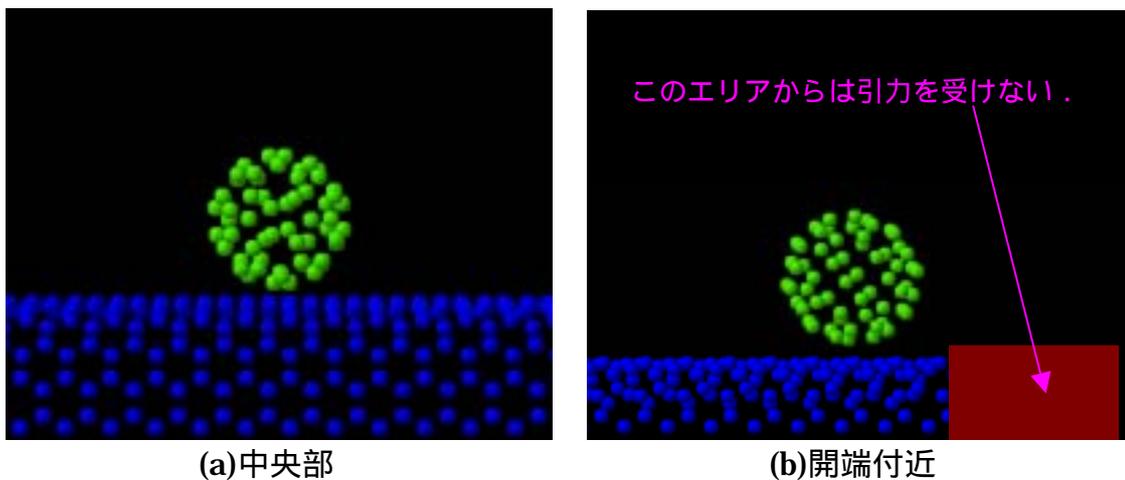


Fig.3-4 フラレンの位置による力の寄与の違い

第4章 ナノチューブの中のフラレンの挙動解析

4.1 実験の目的

第3章ではフラレンピーポッドが生成される過程について考えたが、本章ではフラレンピーポッドが生成された後の、ナノチューブ内部におけるフラレンの挙動について計算機実験を通して考察する。

フラレンには C_{60} のようにほぼ球形をしたものだけでなく、 C_{70} や C_{84} のように楕円球形をしたものも存在する(Fig.4-1)。このような楕円球形のフラレンを基にフラレンピーポッドを生成することも可能であり、現在楕円球形のフラレンをナノチューブ内に入れた場合の挙動についての研究が盛んである。

2001年、Hirahara⁽¹¹⁾らの研究グループが C_{70} と何本かの径の異なる単層カーボンナノチューブを用いてフラレンピーポッドを生成し、その内部におけるフラレンの挙動を電子線回折を用いて観察した。その結果、ナノチューブの内部の C_{70} について、フラレンの長軸がチューブの中心軸に対してほぼ平行を保ったまま回転するモードと、同じくほぼ垂直を保ったまま回転するモードの2種類の回転モードが存在することを確認した。Hirahara らによれば、ナノチューブの中の C_{70} が2つ存在するモードのうちいずれをとるかは、ナノチューブの径によって決定されるようである。

本実験は C_{70} と C_{84} という、アスペクト比の異なる2種類のフラレンを、径の異なる2種類のナノチューブに入れることによって前述の状況を計算機実験上にて再現し、確認された2種類のモードについて更なる考察を加えることを目的として行われたものである。

なお、 C_{70} 、 C_{84} とともに何種類かの構造異性体が存在するが、本実験では実際の実験において最も良く見られる C_{70-D5h} 、 C_{84-D2d} をそれぞれ用いた。その長軸方向長さ、短軸方向長さを TABLE4-1 に示す。

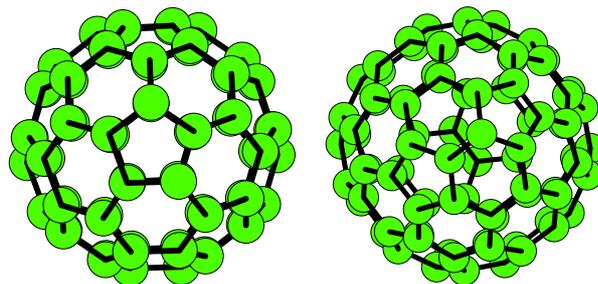


Fig.4-1 C_{70} フラレン(左)と C_{84} フラレン(右)

TABLE 4-1 C_{70} と C_{84} のサイズ

	長軸方向長さ[]	短軸方向長さ[]
C_{70}	3.9801	3.5291
C_{84}	4.4582	4.2567

4.2 初期条件

4.2.1 初期配置

本実験においては、2種類のフラレンと2種類のナノチューブ単層カーボンナノチューブの組み合わせで計4種類のフラレンピーポッドに対する初期条件を用意した。フラレンは前節で述べた C_{70} と C_{84} の2種類を用意した。ナノチューブは、第3章でも用いた(10,10)型と呼ばれる直径13.87のもの、(12,12)型と呼ばれる直径16.64のものを用意した。なおいずれのナノチューブも長さは100である。これらを基に、以下の手順でフラレンピーポッドのモデルを作成した。

- (1) 全方向に周期境界条件を施した、一辺の長さが $50 \times 50 \times 140$ の直方体の中央に単層カーボンナノチューブを配置した。
- (2) 単層カーボンナノチューブ内部に一定の間隔を空けてフラレンを5個配置した。フラレンとフラレンの間隔は、 C_{70} フラレンでは10、 C_{84} フラレンでは13（いずれも中心間距離）とした。これは、実際のフラレンピーポッド内部のフラレンが互いの引力によってチューブ内で鎖のような構造をとっているのを再現するために、初期配置における距離を、互いの引力で鎖状の構造を形成するのに十分な程度に近づけたものである。また初期配置の段階では、全ての分子の長軸がナノチューブの中心軸と直角をなすように配置した。

以上の条件の下作成された4種類の初期条件を Fig.4-2 に示す。これはフラレンピーポッドをナノチューブの中心軸方向から見たものである。図中の赤い線は、フラレンを構成する炭素原子同士を結んで出来る線分の中で最長のものを可視化したもので、厳密には分子の長軸とは異なるが、イメージを掴み易くするために可視化したものである。

なお、以降はこのようにして作成された4種のフラレンピーポッドを、それぞれ『 $(C_{70})_5@$ (10,10)型』(Fig.4-2(a))、『 $(C_{70})_5@$ (12,12)型』(同(b))、『 $(C_{84})_5@$ (10,10)型』(同(c))、『 $(C_{84})_5@$ (12,12)型(同(d))』と呼ぶことにする。

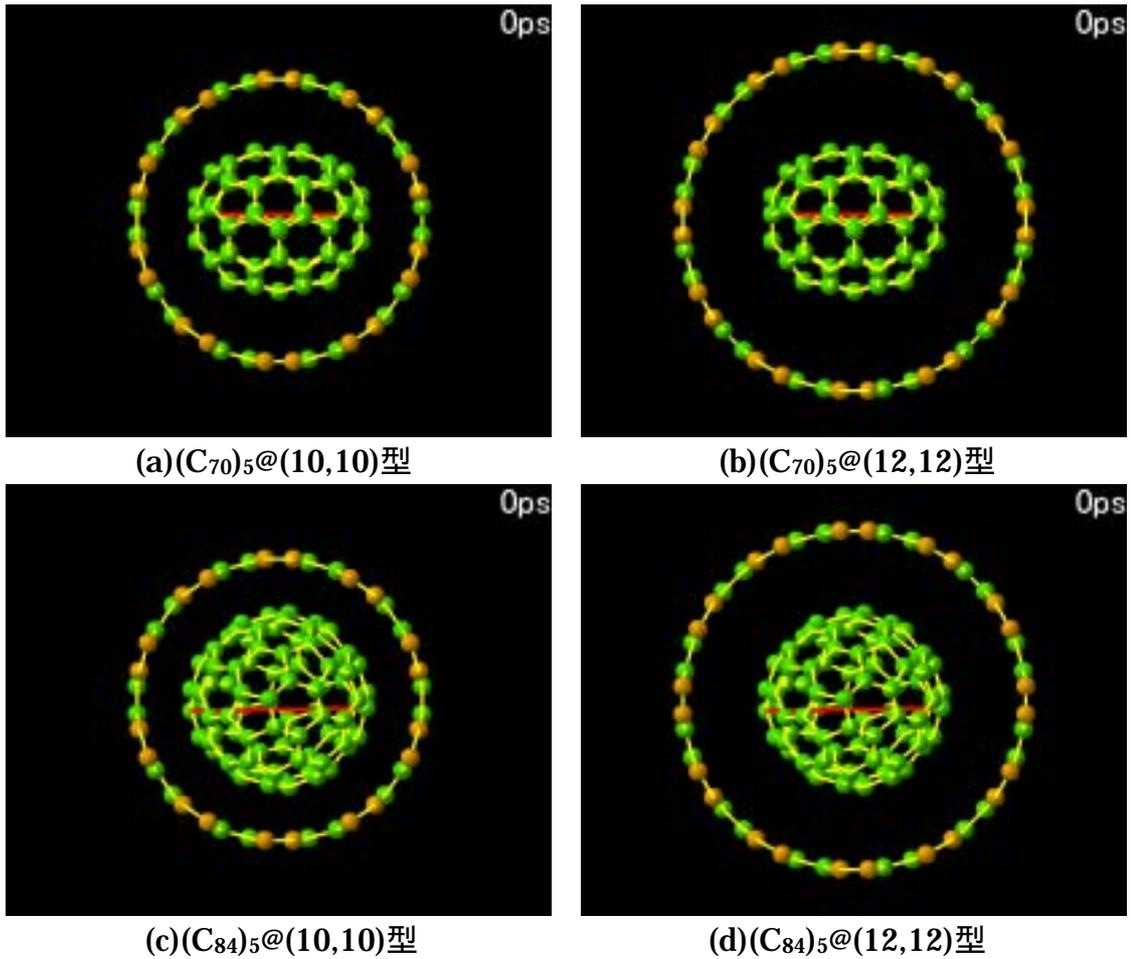


Fig.4-2 フラーレンとナノチューブの初期配置

4.2.2 初期速度

第3章と同じく、並進速度および回転速度はランダムに与えている。但し第3章とは異なり、ここでは並進速度も軸方向に限らず全ての方向に与えている。また、第3章と同じくフラーレンとナノチューブはそれぞれ振動しない剛体であると見なしているため振動速度は与えていない。このようにして決定された各速度は、系全体の速度の和によって決定される温度が与えられた初期温度に一致するようにスケールされている。

4.2.3 計算条件

第3章と同様に, 簡単の為にフラーレン及び単層カーボンナノチューブの振動による影響はないものとして行われている. 即ち, フラーレン, 単層カーボンナノチューブをそれぞれ, 振動, 変形しない剛体球, 剛体円筒と見なしている. これに伴い, ポテンシャルとしてはフラーレンとフラーレンの間およびフラーレンとナノチューブの間の相互作用に対する Lennard-Jones ポテンシャルのみを用いている.

4.2.4 温度制御

本論第2章第4節にて述べた, 系内の全ての速度を, 系の温度の目標温度に対する比率の逆数の平方根倍する方法で温度制御を行っている. また温度制御の目標温度は常に初期温度と同一とした. 即ちこの温度制御は系内の温度を与えた初期温度と同一に保つ働きをする.

4.3 計算結果

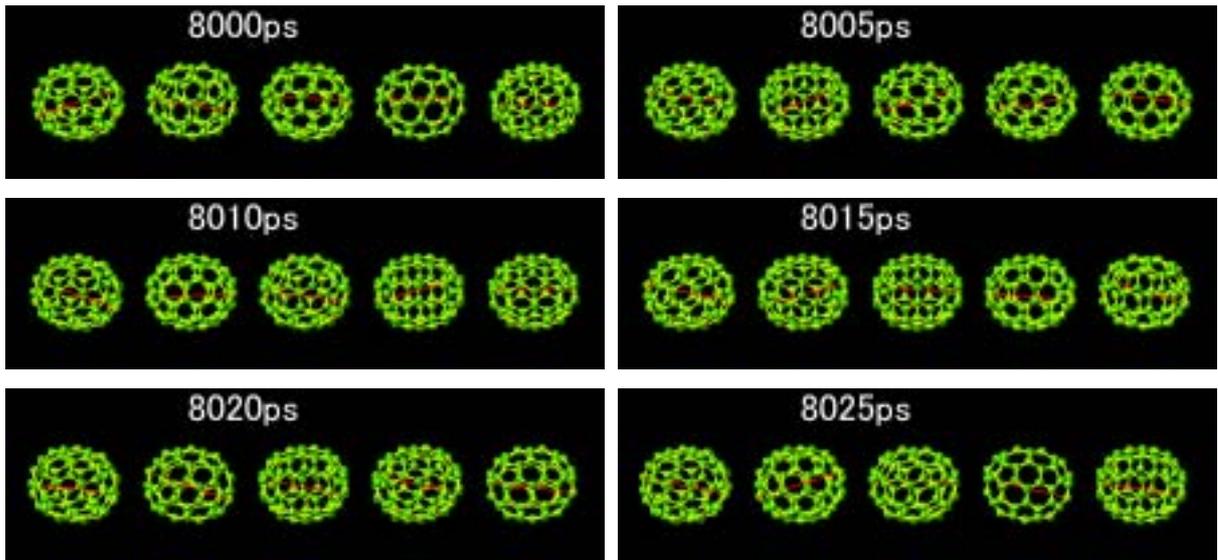
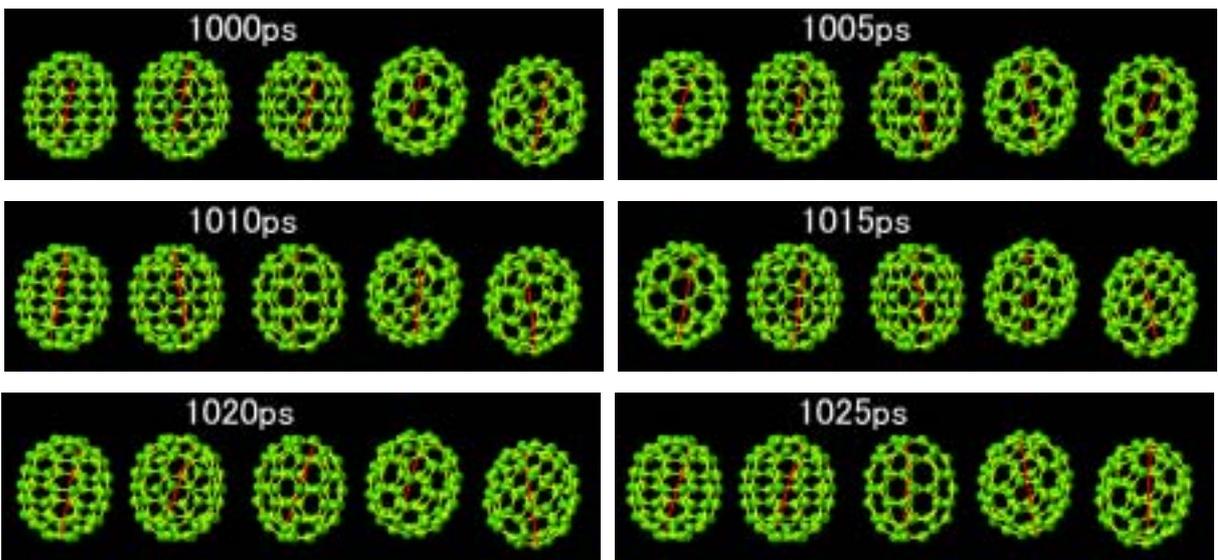
前節のようにして作られた系に対し，初期温度として 10K ~ 300K の温度を与えて (C₇₀)₅@(12,12)型は 4000ps，(C₇₀)₅@(10,10)型，(C₈₄)₅@(10,10)型および(C₈₄)₅@(12,12)型は 12000ps 計算し，それぞれの系，それぞれの温度におけるフラレーンの挙動を観察した．ここで (C₇₀)₅@(12,12)型のみ計算時間を短めにとっているのは，(C₇₀)₅@(12,12)型は他の 3 条件と比較してナノチューブに対するフラレーンの径が小さく，その分だけナノチューブからフラレーンにかかる拘束の影響が小さいため，初期条件から安定な状態に移行するまでの時間が比較的短時間で済むことが確認されたためである．

その結果を Fig.4-3 に示す．これは第 3 章と同じく，観察された画像を 5ps 毎に取り出したものである．なおいずれの画像においても初期温度は 10K である．(C₇₀)₅@(10,10)型，(C₇₀)₅@(12,12)型，(C₈₄)₅@(10,10)型ではいずれも，時間の経過に伴い微小な運動が見られるものの，全体としてフラレーンの向きは条件毎にほぼ一定であることが確認できる．(C₈₄)₅@(10,10)型において，一番右のフラレーンだけ向きが他の 4 つと逆になっているのが確認されるが，向きが逆なだけで，フラレーンの長軸とチューブの中心軸がなす角度は他の 4 つと等しい．(C₈₄)₅@(12,12)型では分子毎に異なった角度で安定しているのが確認できる．

そこで 4 つの初期条件から以下の条件のもとにサンプルを抽出し，それぞれのフラレーンが向いている方向について角度を指標として統計を取り，その分布が初期温度毎にどのように変化するかを調べた．

- a) (C₇₀)₅@(12,12)型については 1 ~ 4000ps，(C₇₀)₅@(10,10)型，(C₈₄)₅@(10,10)型および(C₈₄)₅@(12,12)型については 8001 ~ 12000ps 間の 4000ps について，各フラレーン毎に 1ps あたり 1 つの座標をサンプルとして抽出した．これにより，4 つの初期条件からそれぞれ 4000 × 5 = 20000 のサンプルが抽出されたことになる．
- b) 取り出された座標から，フラレーンの長軸がそれを包む単層カーボンナノチューブの中心軸となす角 (0° ~ 90°) を算出し，その角度を指標として統計を取った．

その結果を Fig.4-4 に示す．(C₈₄)₅@(12,12)型を除く 3 つの初期条件の下では，初期条件ごとに，温度が低下するに従って分子の向きが特定の方向に収束していくことが確認できる．(C₈₄)₅@(12,12)型では複数のピークが出ているが，これは 5 つのフラレーンがそれぞれ別の角度で安定していることによるものであると考えられる．

(a)(C₇₀)₅@(10,10)型(b)(C₇₀)₅@(12,12)型

(次頁に続く)

Fig.4-3 ナノチューブの中のフラーレンの挙動

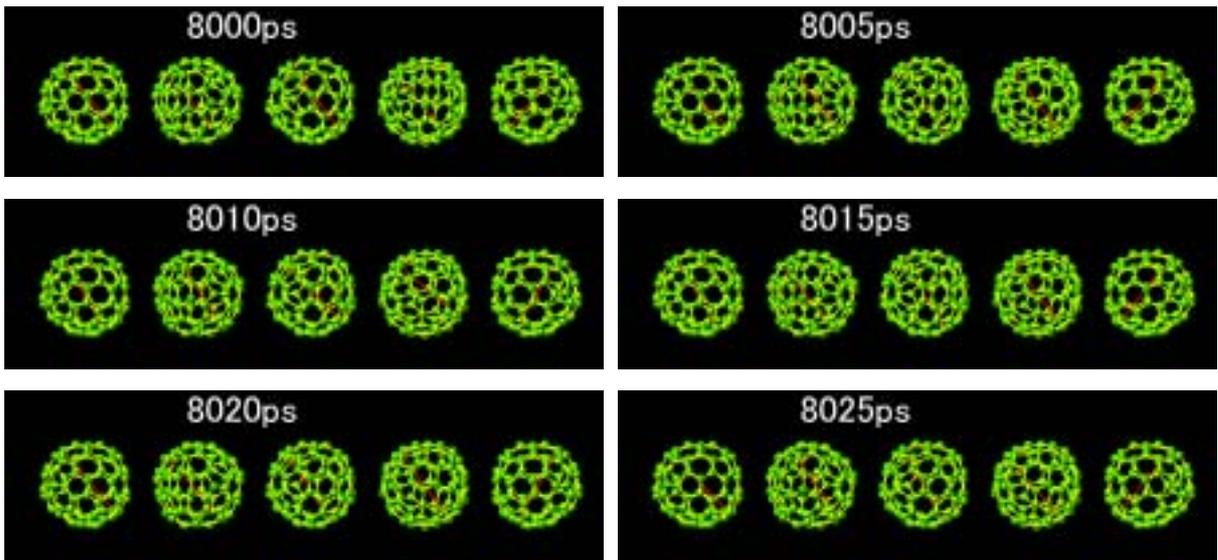
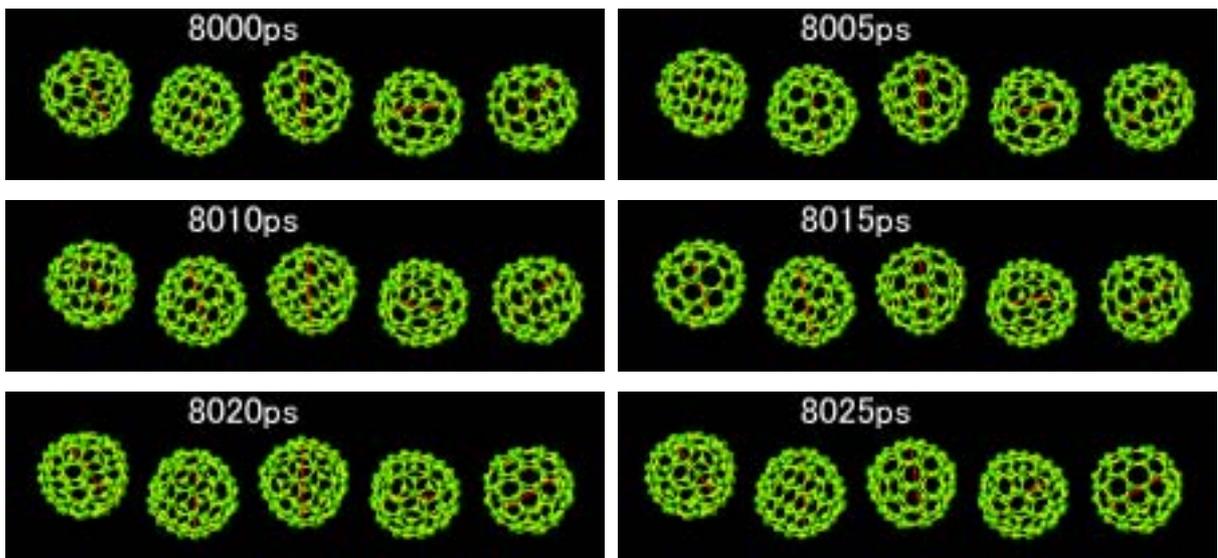
(c)(C₈₄)₅@(10,10)型(d)(C₈₄)₅@(12,12)型

Fig.4-3 ナノチューブの中のフラーレンの挙動(前頁からの続き)

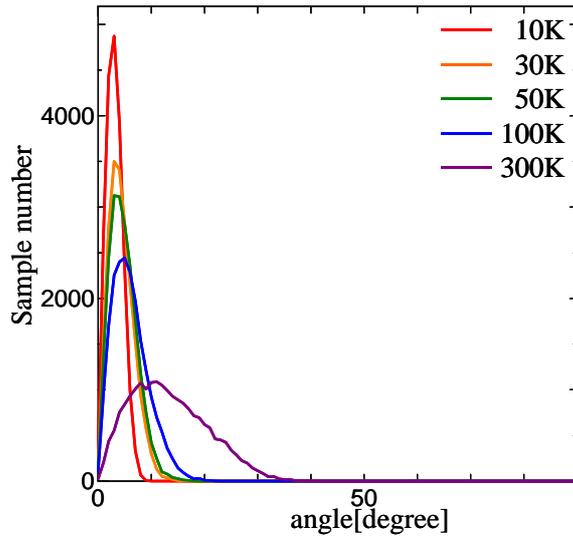
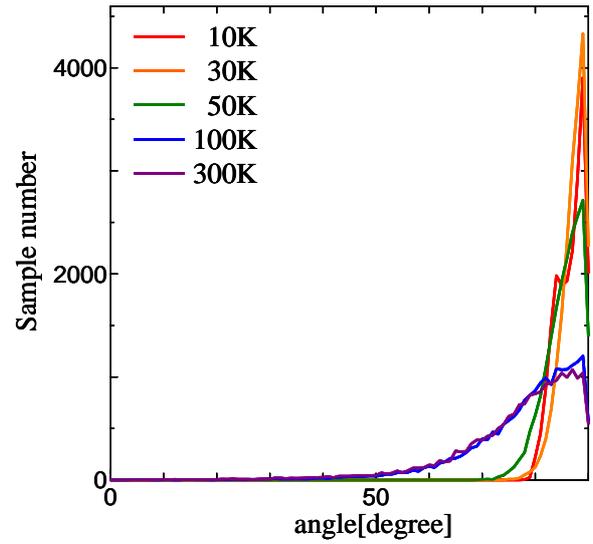
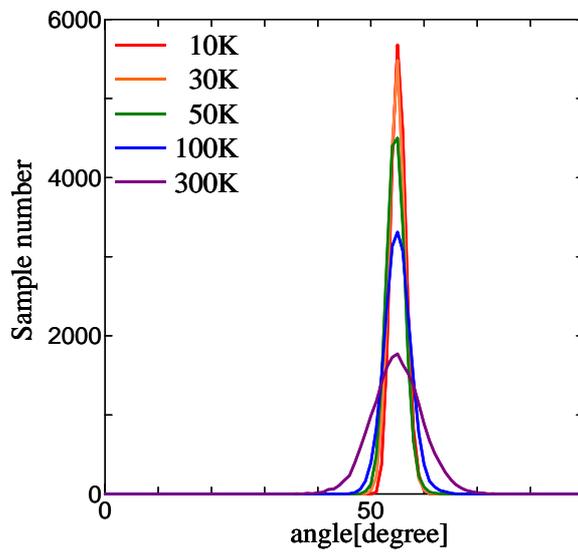
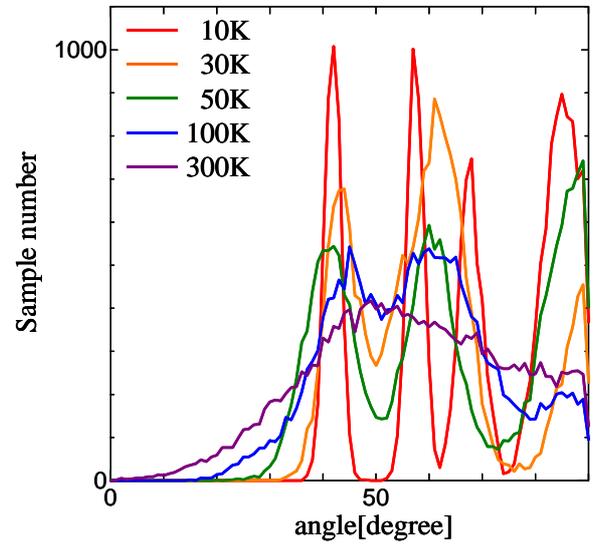
(a) $(C_{70})_5@ (10,10)$ 型(b) $(C_{70})_5@ (12,12)$ 型(c) $(C_{84})_5@ (10,10)$ 型(d) $(C_{84})_5@ (12,12)$ 型

Fig.4-4 ナノチューブ中心軸とフラーレン長軸がなす角度の統計

4.4 考察

(C₇₀)₅@(10,10)型, (C₇₀)₅@(12,12)型の挙動を観察した限りでは, 少なくとも C₇₀ フラーレンの回転に関しては 2 種類のモードが存在していることは確実であるといえる. 本実験で得られた結果では, (C₇₀)₅@(10,10)型ではフラーレンの長軸はナノチューブの長軸とほぼ平行となり, (C₇₀)₅@(12,12)型ではフラーレンの長軸はナノチューブの長軸とほぼ垂直となった. これは平原らの実験の結果とも一致しており, 実験の計算機上での再現は成功したと言える.

一方 C₈₄ フラーレンに目を向けると, (C₈₄)₅@(10,10)型ではフラーレンの向きが揃ったのに対し, (C₈₄)₅@(12,12)型ではフラーレンの向きに一貫性は見られなかった. これだけでは C₈₄ の回転にモードが存在するかどうかを判断するのは難しい. 以下では, そもそも回転のモードがどのようにして生じるかをエネルギーの面から論じ, それを通して C₈₄ フラーレンの回転にモードが存在するのかどうかを検討していく.

フラーレンピーポッドにおいて, 内包されているフラーレンとそれを取り囲む単層カーボンナノチューブの間には相互作用が働く. 2 者間の距離が遠ければ引力が生じ, 近ければ逆に反発力が働く. この働きによって, フラーレンピーポッド内のフラーレンと外のナノチューブは, 物理的に最も安定な距離を保ち続けている. 即ち異なる回転モードの存在とは, 異なる径のナノチューブに対して, フラーレンがナノチューブとの間の距離を物理的に最も安定な距離に保とうとした結果生じるものであると考えられる. 物理的に安定であるということは, エネルギー的にはポテンシャルエネルギーが最も低いということである. これを踏まえて言い換えるならば, 径の異なるナノチューブに対して, フラーレンがそのポテンシャルを最も低い値に保とうとして特定の向きをとった結果生じたのが回転モードだという事である.

本実験では, フラーレンとナノチューブの相互作用を表すポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルを採用したことは本論第 4 章第 2 節にて述べた. そして Lennard-Jones ポテンシャルは距離の一価関数として表され, Fig.2-1(次頁に再掲)のような形で表されることは本論第 2 章第 1 節にて述べた通りである.

これによると, 距離 r を隔てた 2 体間のポテンシャルは,

$$r = \sigma \cdot \sqrt[4]{2} \quad (4.1)$$

を満たす時最小値をとる. 即ち, ナノチューブとフラーレンの間の距離がこれを満たす時, フラーレンピーポッド内のフラーレンのポテンシャルは最も低くなると考えられる. しかしフラーレンは大きさを持たない点ではない. ここで, フラーレンのどの部分とナノチューブの間の距離が(4.1)式を満たしていれば良いのかという問題が生じる. ここで再び Lennard-Jones ポテンシャルの概形に注目すると, ポテンシャルが最も低くなる距離から, 距離が大きくなる場合と小さくなる場合とでは, 小さくなる場合の方が遥かにポテンシャルの増大が大きいことが分かる. 即ち, フラーレンを

構成する炭素原子のうち、ポテンシャルを最小にする距離より近い距離には炭素原子が全く存在しない、フラーレンとナノチューブの最短距離が2体間の最安定距離に一致するような状態が、フラーレンのポテンシャルが最小になる状態と考えることが出来る。具体的には、ナノチューブとのポテンシャルが最小になる点の集合は Fig.4-5 に示すような円筒面として与えられることになるが、フラーレンがこの円筒面に接している状態が最もポテンシャルが小さい状態であると考えられる。

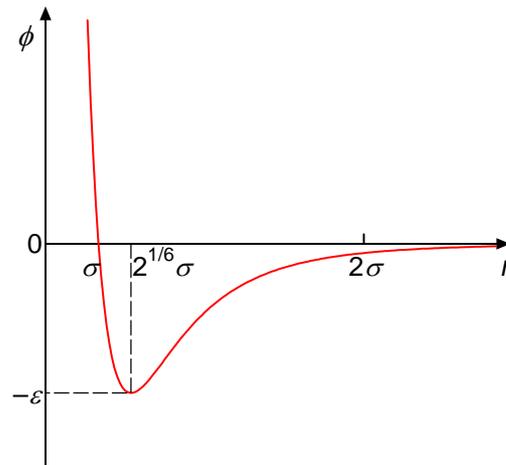


Fig.2-1 Lennard-Jones potential (再掲)

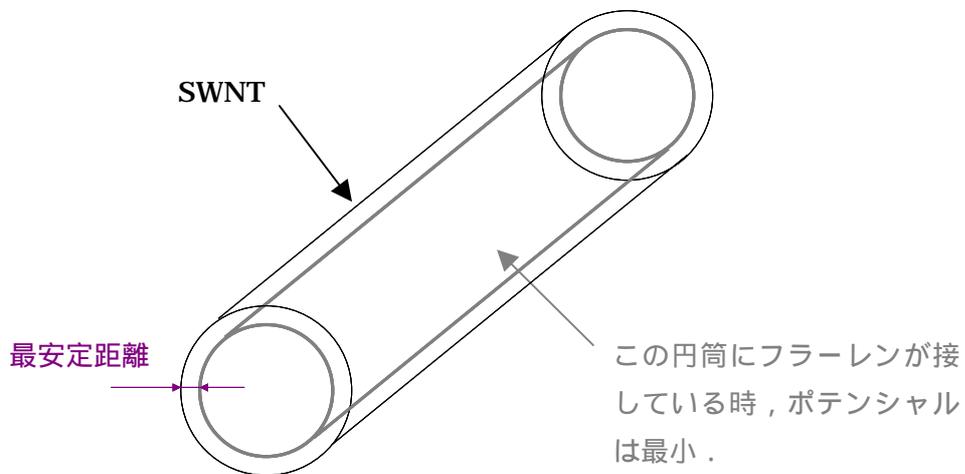


Fig.4-5 フラーレンのポテンシャルが最小となる点

ここで、先ほど抽出したサンプルに対し、新たに以下のようなパラメータを導入し、それを指標として統計を取った。

フラレンの長軸方向の長さを a 、短軸方向の長さを b 、フラレンの中心からナノチューブの中心軸までの距離を r_1 、フラレンの長軸がナノチューブの中心軸となす角を θ 、ナノチューブの直径を d とすると、フラレンとナノチューブの最短距離 r_2 は

$$r_2 = \frac{1}{2}d - r_1 - \sqrt{a^2 \sin^2 \theta + b^2 \cos^2 \theta} \quad (4.2)$$

なる式によって与えられる(Fig.4-6)。C₇₀ フラレンおよび C₈₄ フラレンの長軸および短軸方向長さは TABLE4-1 に示したように明らかになっているので、この値と計算により得られた θ 、 r_1 を代入して r_2 を求め、これを指標として統計を取った。その結果を Fig.4-7 (次頁) に示す。(C₈₄)₅@(12,12)型も含め、全ての初期条件において r_2 が一定の値に収束していることが確認できる。

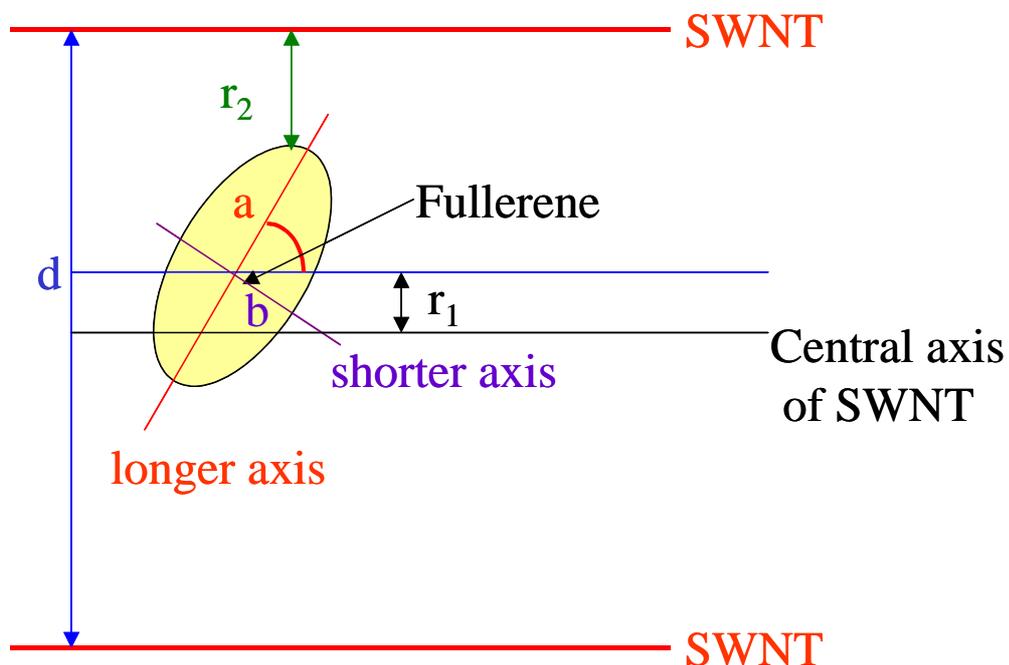


Fig.4-6 フラレンとナノチューブの最短距離 r_2 の定義

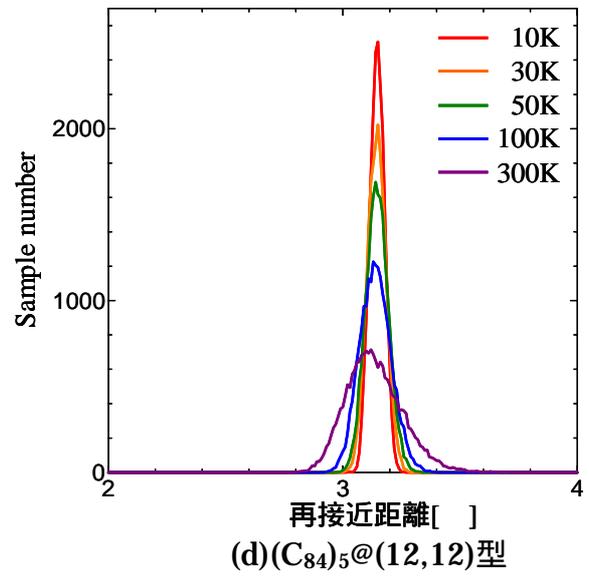
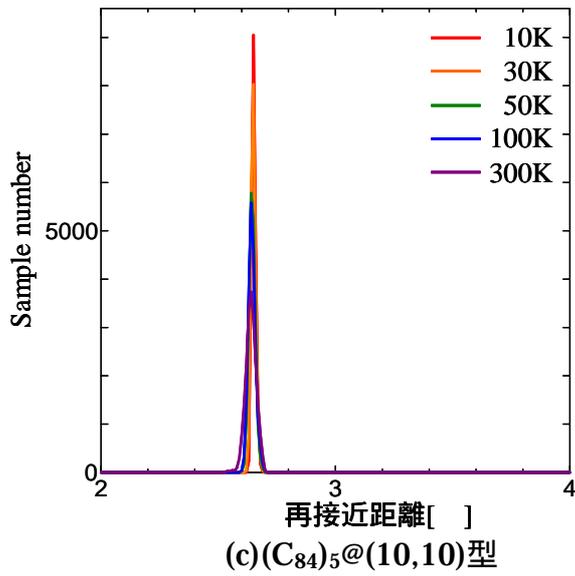
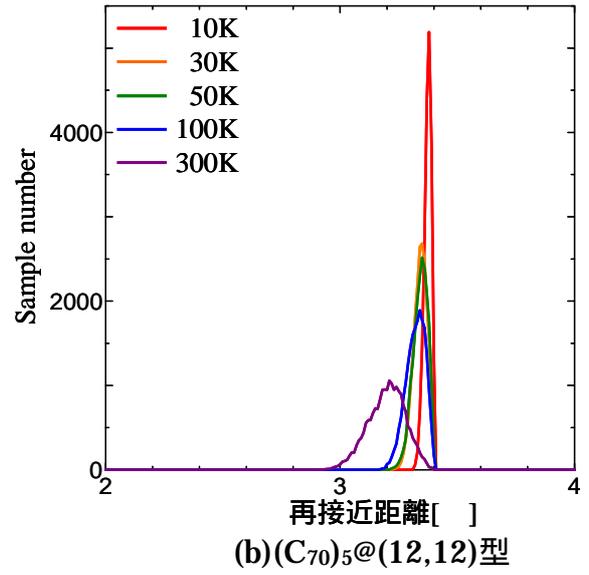
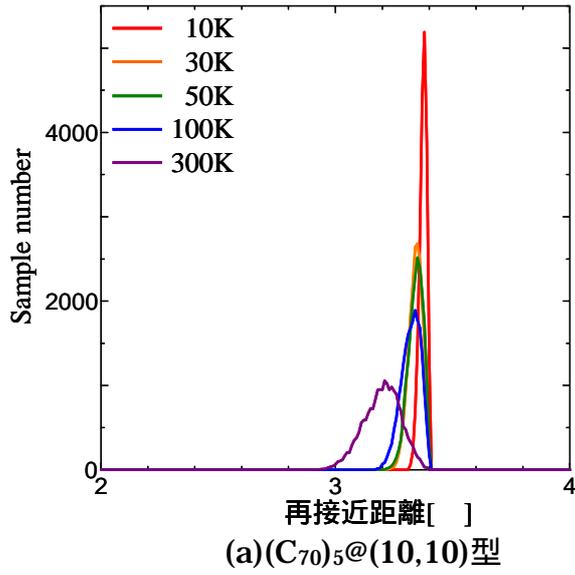


Fig.4-7 フラーレンとナノチューブの最短距離の統計

Fig.4-7 より，4 つの初期条件全てにおいて r_2 の値は一定の値に収束していくことが確認された．特に $(C_{84})_5@ (12,12)$ 型では，Fig.4-4 で見た通り角度がばらばらであるにも関わらず， r_2 は一定である．ここで TABLE4-1(下部に再掲)を再び参照すると， C_{84} フラーレンは C_{70} フラーレンに比べ，長軸と短軸の差が少ない．即ち， r_1 の変動が r_2 に与える影響が少ないということである．それに対し， r_1 が r_2 に及ぼす影響はフラーレンの形状に関わらず一定である．

Fig.4-8 (Fig.4-3(b)左上(1000ps)の状態を別の角度から取った画像) に示す通り，鎖状構造を形成しているナノチューブの中のフラーレンは，5 つ全てがナノチューブから等距離に存在するわけではなく，フラーレン同士の相互作用によってわずかな距離の差異が生じている．すなわちフラーレンによって r_1 が異なるのである．アスペクト比の小さい (i.e.短軸長さと長軸長さの差が大きい) C_{70} フラーレンでは， r_1 が多少異なるところで r_2 の値はほとんど変動しなかった．しかしアスペクト比の高い C_{84} フラーレンでは r_1 の差異が大きな r_2 の変動につながった．これがフラーレン毎に異なる角度に収束した原因であると考えられる．

以上をまとめると，アスペクト比の大きいフラーレンでは回転モードは存在しない，もしくは存在するとしてもその拘束力はアスペクト比の小さいフラーレンにおけるそれに比べて弱い，というのが本実験を通して得た定性的な知見である．

なお，ならばなぜ $(C_{84})_5@ (10,10)$ 型で角度が一定の値に揃ったかについてだが，これはフラーレンの径に対するナノチューブの径の小ささ故に，ナノチューブのフラーレンの位置に対する拘束力が大きく，鎖状構造を形成する上でフラーレン毎に r_1 の変動する余地が殆ど無かったために r_2 も一定の値に揃ったものと考えられる．

TABLE 4-1 C_{70} と C_{84} のサイズ(再掲)

	長軸方向長さ[]	短軸方向長さ[]
C_{70}	3.9801	3.5291
C_{84}	4.4582	4.2567

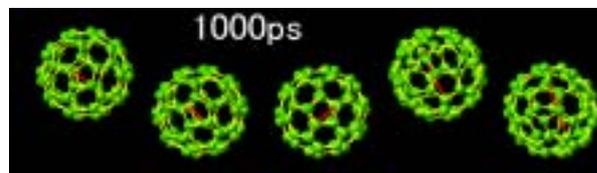


Fig.4-8 ナノチューブの中のフラーレン

第 5 章 フラレンピーポッドからの DWNT 生成

5.1 実験の目的

本論第1章第1節においても述べた通り,フラレンピーポッドに真空中で一定の熱量を与えることにより,二層カーボンナノチューブ(Double Walled Carbon Nanotubes, DWNT, Fig.5-1)が生成されることが実験により明らかになっている. しかしながらその生成原理や生成機構の詳細については未だ明らかになっていない. 本実験は,フラレンピーポッドから二層カーボンナノチューブが生成される過程を計算機実験によって再現し,その生成機構の詳細を観察することによって,生成原理解明の手掛かりを得ることを目的として行われたものである.

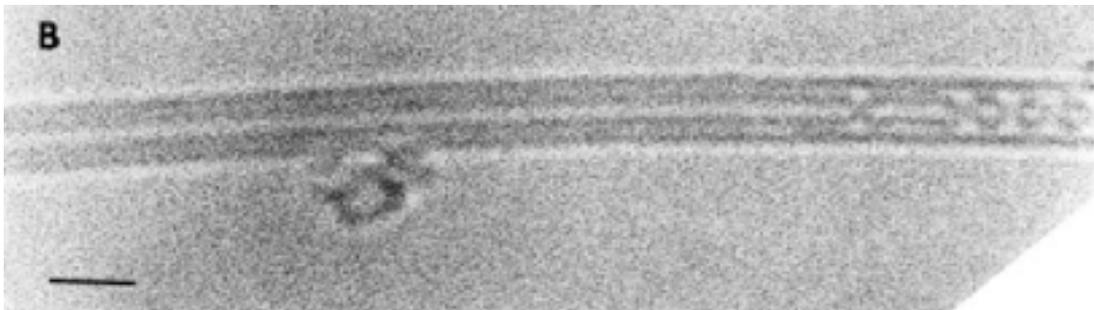


Fig.5-1 HRTEMで撮影された二層カーボンナノチューブ⁽⁶⁾

5.2 初期条件

5.2.1 初期配置・初期速度

全方向に周期境界条件を施した, 1 辺 62.85 の立方体の中央に, (10,10) 型と呼ばれる直径 13.86 , 長さ 62.85 の単層カーボンナノチューブを配置した . ここで, 計算セルの 1 辺の長さと同層カーボンナノチューブの長さは一致している . さらに周期境界条件を施していることにより, ナノチューブの長さを無限化して計算することが可能になっている . このように配置された単層カーボンナノチューブの内部に, C₆₀ フラーレンを 5 個配置した . フラーレンとフラレンの間の距離は 10 とした . 以上の初期配置により, 無限の長さを持つフラレンピーポッドが再現された (Fig.5-2) .

本実験ではフラレンの熱による振動も考慮に入れているので, 初期速度は第 3 章, 第 4 章で行った実験のようにフラレン全体で一括とはせず, それを構成する炭素原子毎にランダムな方向に初期並進速度を与えた . ここで決定された温度は, 系全体の速度の和によって決定される温度が与えられた初期温度に一致するようにスケールされている .

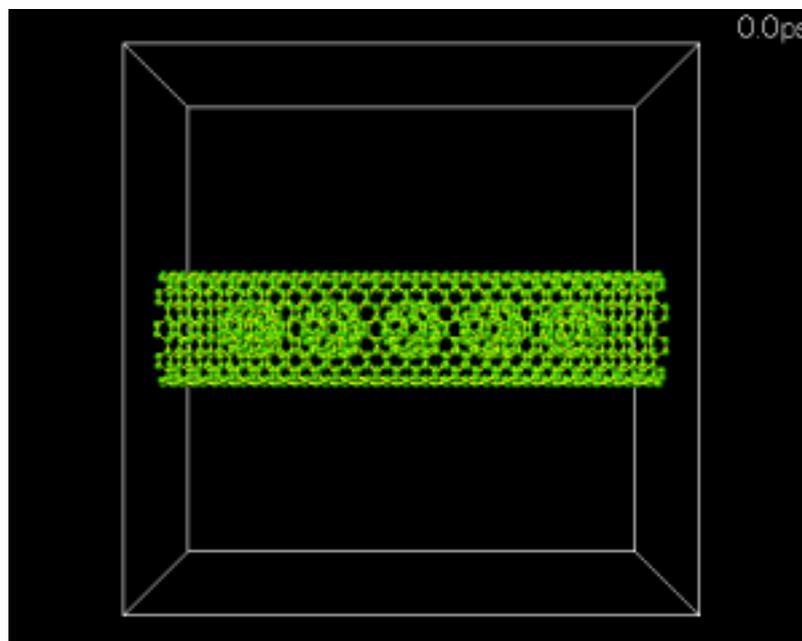


Fig.5-2 初期配置

5.2.2 計算条件・温度制御

従来研究室内で行われていた計算においては、フラレン及び単層カーボンナノチューブを構成する炭素原子について Brenner ポテンシャルを用いて計算を行っていた。しかしこの方法では、現実には働いているフラレンとフラレンの間およびフラレンと単層カーボンナノチューブの間に働く斥力を表現できないため、現実には起こり得ない現象が観測されるという問題が生じていた。その例を Fig.5-3 に示す。Fig.5-3(a)は初期温度を 300K に設定して計算した結果である。左から 2 番目のフラレンと 3 番目のフラレン、および同じく 4 番目と 5 番目のフラレンがダイマー(二量体)を形成している。また Fig.5-3(b)は初期温度を 2000K に設定して計算した結果であり、単層カーボンナノチューブの軸方向からフラレンピーポッドを見た図である。フラレンを構成する炭素の一部がナノチューブとも結びついている。なお、図中の分子の色の違いは結合手の本数の違いによるものである。本実験では高温におけるフラレンピーポッドからの DWNT 生成の再現を目的としているため、フラレンとナノチューブの間の癒着を防ぐ必要がある。そこで、フラレンを構成する全ての炭素原子と、ナノチューブを構成する全ての炭素原子との間に Lennard-Jones ポテンシャルによる相互作用を考え、その総和でフラレンとナノチューブの間の相互作用を表現した。これによって、フラレンと単層カーボンナノチューブの間の斥力を表現することが可能となった。また、単層カーボンナノチューブの振動が二層カーボンナノチューブの形成に及ぼす影響は極めて少ないと考え、簡単の為に第 3 章、第 4 章と同じく単層カーボンナノチューブを剛体円筒と見なし、初期位置から動かないものとした。また温度制御には、本論第 2 章第 4 節で述べた温度スケールリングによる方法を用いた。

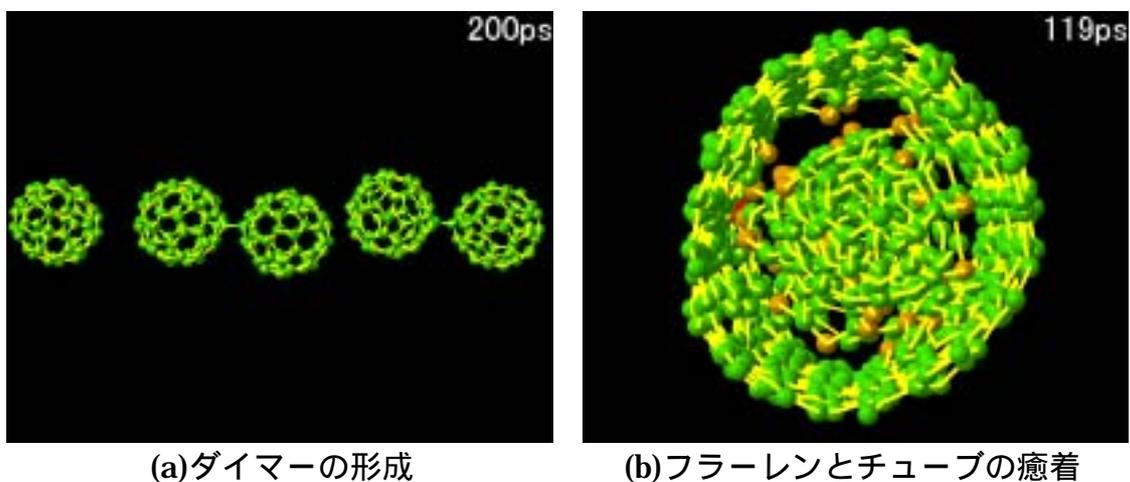


Fig.5-3 従来の計算法による問題点

5.3 計算結果

実験では 1100 のアニーリングにより二層カーボンナノチューブが生成されたことが報告されている。しかし本実験では計算時間を短縮するために、初期温度をそれより若干高い 2000K に決定し、5000ps の間計算を行った。

計算結果を可視化プログラムを用いて可視化し、左上から時間の経過に従って並べたものが次頁の Fig.5-4 である。図では外側の単層カーボンナノチューブは省略している。図からも明らかであるが、計算開始から 5ps 経過した時点で既に 5 つのフラレン全てが結合している。この時点ではフラレンとフラレンの間の結合は単に一つの炭素原子によるものであるが、20ps 経過時点では左側 2 つのフラレンが合体してできたカプセル状の構造が確認できる。時間の経過に伴ってその他のフラレン間の結合もその本数を増やしてカプセル状の構造を形成していき、100ps 経過時点では 5 つのフラレン全てが結合して 1 つのカプセル状の構造を形成している。

しかしこの後の計算では、多少結合の本数は増えているものの 100ps までに見られたような劇的な変化は見られなかった。5000ps 経過時点で計算を打ち切ったが、この段階においてもカプセルは元のフラレンの球状の輪郭を残しており、Fig.5-1 に見られるような完全な円筒形にはならなかった。

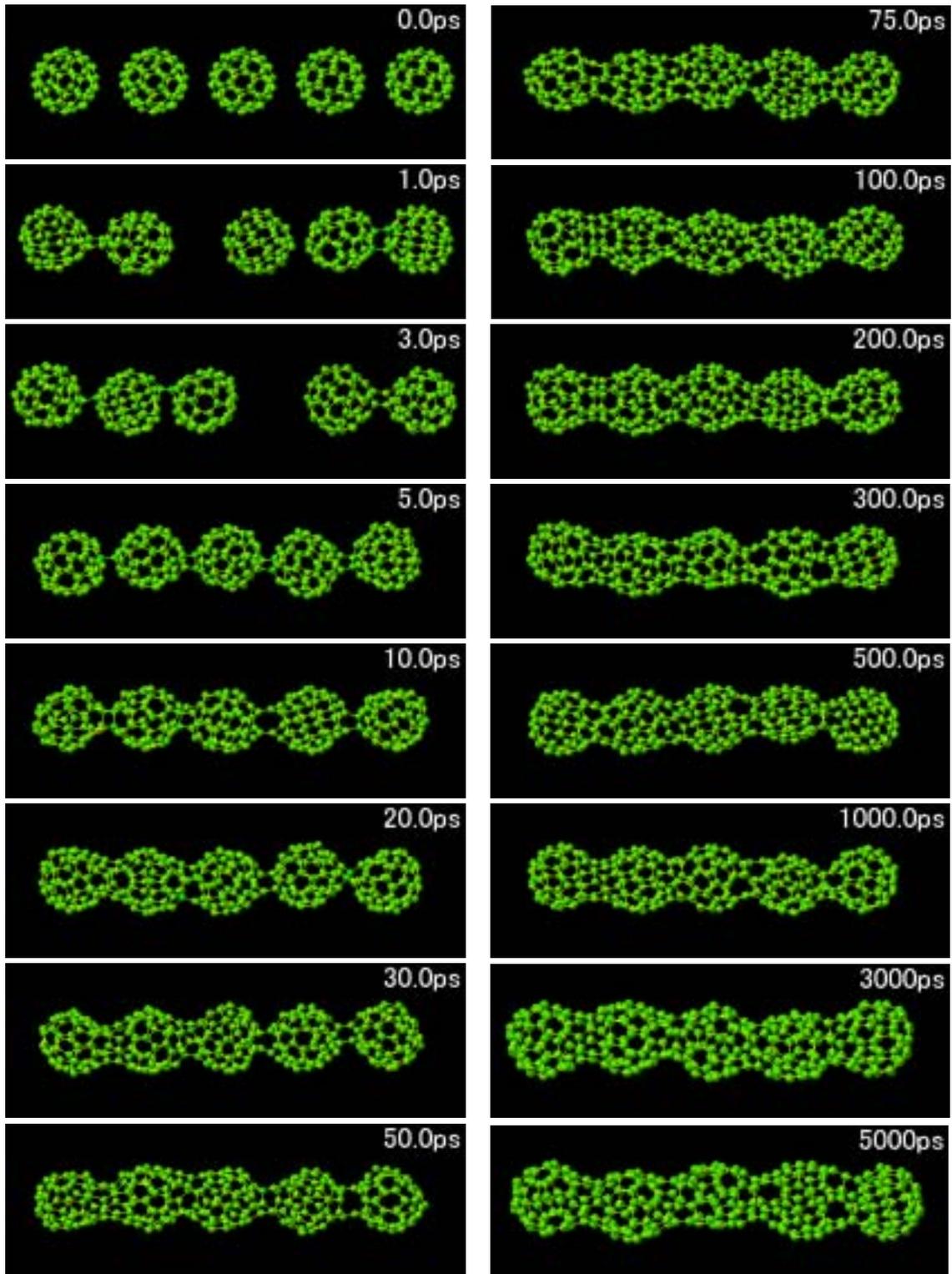


Fig.5-4 フラレンパイプドからの DWNT 生成過程

5.4 考察

今回の計算では 100ps 程度の時間でカプセル状の構造体が生成されることを確認できた．従来のモデルでは 1000ps 程度の時間を要してもフラレンがやっと結合される程度だった(Fig.5-5)ことを考えると，今回の改良はある程度の成果を挙げたと言えることが出来る．しかしながら今回のモデルにおいても完全な円筒型のチューブは得られなかった．実際の二層カーボンナノチューブ生成には数時間のアニーリングを必要としたことから，単純に計算時間の不足とも考えられるが，更なる改善の余地を探する必要はありそうだ．

また，フラレンピーポッドから生成される DWNT の場合，内側のチューブと外側のチューブの距離が通常のグラファイト面間距離より狭くなることが実験により確認されている．前述の改善のもと，完全なる二層カーボンナノチューブを計算機実験にて実現し，その上でこれらについても検証を行うのが今後の課題であると考えられる．

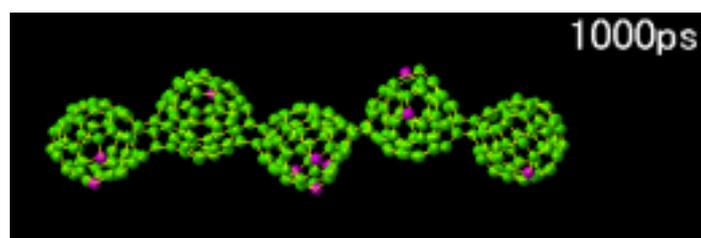


Fig.5-5 従来のモデルで得られた計算結果

第 6 章 結論

6.1 結論

1. 表面拡散現象が起こる為の条件として、環境の温度には上限と下限が存在する。上限温度はフラレンが単層カーボンナノチューブ表面に十分な時間滞留する必要があることから決定される。下限温度はフラレンがナノチューブの開端や欠損部位からナノチューブ内部に進入する際に存在するポテンシャルエネルギーの山を越えるのに必要なエネルギー量より決定される。
2. フラレンピーポッド内のフラレンの回転モードの有無は、内包されているフラレンのアスペクト比によって決定される。またそれぞれのモードにおける、フラレンがナノチューブの軸に対する向きは、フラレンの径とそれを内包するナノチューブの径によって決定される。本実験を通して以上の定性的な知見を得た。
3. フラレンピーポッドからの DWNT 生成について従来使われていたモデルを再度検討し、Lennard-Jones ポテンシャルを取り入れることによってさらに現実に近い挙動の再現に成功した。

6.2 今後の課題

1. 今回表面拡散現象のモデルとして開口ナノチューブを用いたが、フラレンがナノチューブの開端から中に入る場合と欠損部位から中に入る場合とでは必要なエネルギー量は当然違ってくることが予測される。今後は欠損を持つナノチューブについても同様の計算を試み、開端から内部に入る場合との比較検証が望まれる。
2. フラレンピーポッド内のフラレンの挙動について、回転モードの性質を決定するフラレンとナノチューブ間の最安定距離に関する定量的な議論は本実験においてはあまりなされなかった。今後はこの値自体が幾つなのか、それはどのように決まるのかなどといった角度からもこの問題を追究することが望まれる。
3. フラレンピーポッドからの DWNT 生成モデルは、今回一定の進歩が見られたとはいえまだまだ未完成である。実際の現象により近いモデルの生成、およびそれを用いた DWNT 生成機構のより深い検証が強く望まれる。

参考文献

- (1) H.W.Kroto,J.R.Heath,S.C.O'Brien,R.F.Carl and R.E.Smalley:*Nature*,
318,162(1985).
- (2) S,Iijima:*Nature*,**354**,56(1991).
- (3) S.Iijima and T.Ichihshi:*Nature*,**363**,603(1993).
- (4) B.W.Smith,M.Monthioux,D.E.Luzzi:*Nature*,**396**,323(1998).
- (5) 片浦,“カーボンナノチューブ 期待される材料開発”,72-75,シーエムシー株
式会社(2001).
- (6) B.W.Smith,M.Monthioux and D.E.Luzzi:*Chem.Phys.Lett.*,**315**,31-36(1999).
- (7) S.Bandow *et al.*:*Chem.Phys.Lett.*,**337**,48-51(2001).
- (8) D.W.Brenner:*Phys.Rev.B*,**42**,9458(1990).
- (9) J.Tersoff:*Phys.Rev.Lett.*,**56**-6,632(1986).
- (10)B.W.Smith and D.E.Luzzi:*Chem.Phys.Lett.*,**321**,169-174(2000).
- (11)K.Hirahara *et al.*:*Phys.Rev.B*,**64**,115420(2001)

謝辞

本論文の作成にあたり，非常に多くの人のお世話になりました．

忙しい中指導して下さった丸山助教授，研究室を支えて下さった井上助手には深く感謝の意を表します．

山口さんからは何かしら疑問にぶつかる毎に的確なアドバイスを頂きました．ドイツでもお元気で．木村さんには研究室の計算機の基本的な使い方をはじめ，コンピュータ関係の事を色々と教えていただきました．多忙な中研究全般にわたってアドバイスを頂き，時に叱咤して下さった澁田さんには本当にお世話になりました．崔さん，井上さん，小島さん，吉野さん，千足さん，手島さんら諸先輩方には，役に立つ話を聞かせていただいたり，他愛も無い話を聞いていただいたりしました．一年間ともに卒論生として過ごした広川君，宮内君，山本君，彼らの御蔭で研究室での生活は楽しく且つ充実したものとなりました．庄司研究室の皆様とは研究面で直接関わることはありませんでしたが，研究会などを通して異なるジャンルの研究に触れる貴重な機会を頂きました．

全ての方々に今一度深く感謝の意を表します．本当にありがとうございました．

付録

A. フラーレンピーポッド内部におけるフラーレンの充填構造について

本論第4章の考察において、フラーレンピーポッド内部でフラーレンが鎖状構造を取る際、それを構成するフラーレンは全てナノチューブの中心軸から等距離にあるわけではなく、フラーレン毎に多少の差異が生じる、ということ述べた。これは、フラーレンピーポッド内部におけるフラーレンの密度を可能な限り高くするために、フラーレンのピーポッド内部における位置取りが互い違いになろうとする為であると考えられる。その幾例かを Fig.7-1 にて示す。温度の違いによって、フラーレンは様々な形で結合する。

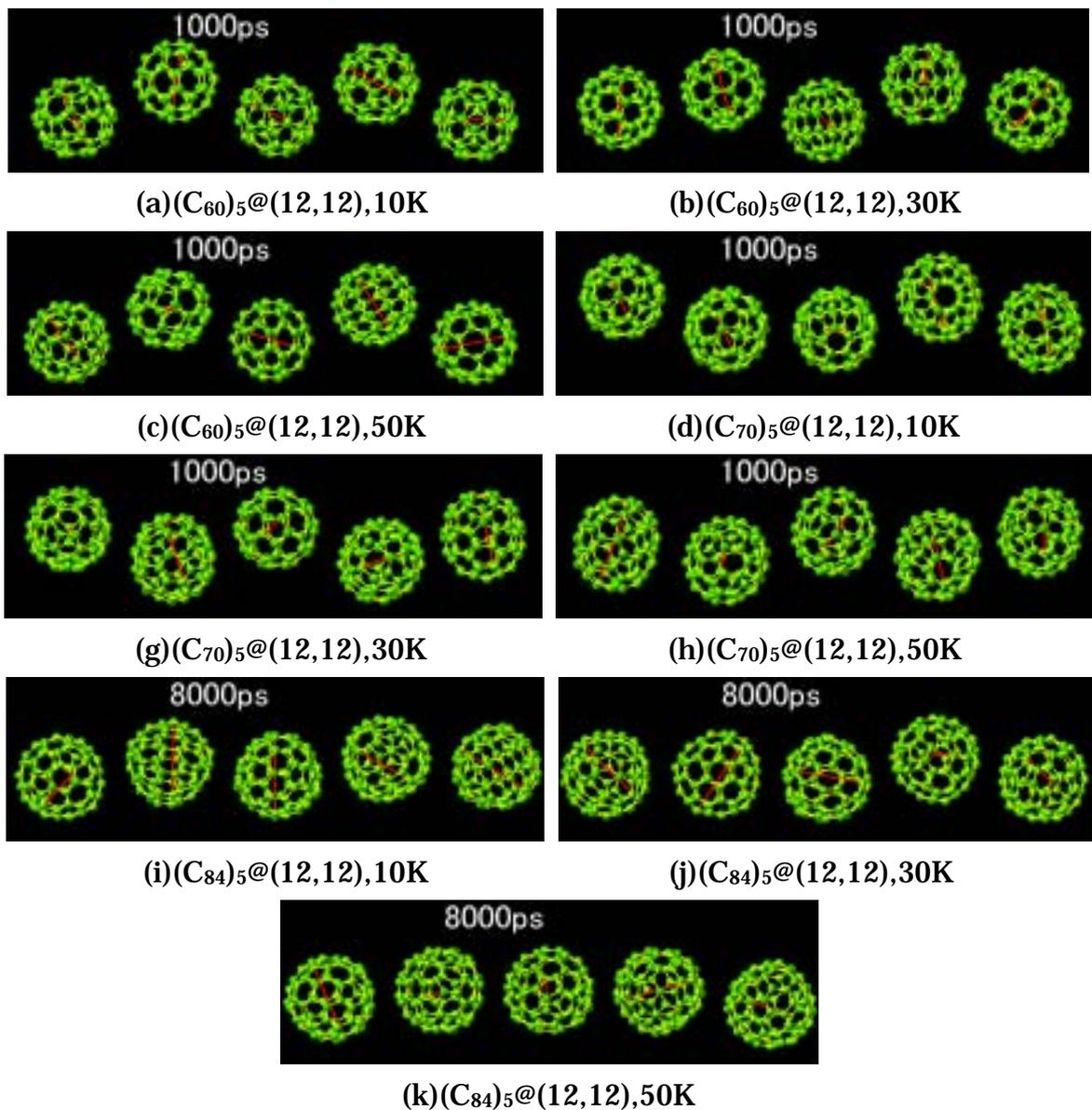


Fig.7-1 ピーポッド内部におけるフラーレン充填の様子

以上 .

通し番号 1 59 完

卒業論文

平成 14 年 2 月 8 日提出

00219 谷口 祐規