<u>卒業論文</u>

<u>フラーレンからの単層カーボンナノチューブ生成過程の</u> <u>分子シミュレーション</u>

通し番号 1-72 ページ完

<u>平成15年2月7日提出</u>

指導教官 丸山 茂夫助教授

10152 五十嵐 康弘

目次

第1章 序論

- 1.1 研究の背景
- 1.2 SWNT の生成方法
 - 1.2.1 アーク放電法
 - 1.2.2 レーザーオーブン法
 - 1.2.3 CCVD 法
- 1.3 SWNT の構造
- 1.4 研究の目的

第2章 計算方法

- 2.1 シミュレーションの指針
- 2.2 炭素原子間のポテンシャル
- 2.3 炭素-金属、金属-金属間のポテンシャル
 - 2.3.1 炭素-金属間ポテンシャル
 - 2.3.2 金属-金属間ポテンシャル
- 2.4 温度計算とその制御
- 2.5 数值積分法
- 2.6 時間刻み
- 2.7 周期境界条件
- **2.8** 計算結果の可視化

第3章 CCVD モデルのシミュレーション

- 3.1 初期配置
- 3.2 計算結果
- 3.3 考察
 - 3.3.1 ダイマーの形成
 - 3.3.2 金属の蒸発
- 3.4 まとめ
- 第4章 触媒付近モデルのシミュレーション
 - 4.1 初期配置
 - 4.2 計算結果
 - 4.3 考察
 - 4.3.1 温度の影響
 - 4.3.2 アニール時間の影響
 - 4.3.3 触媒サイズが与える影響

4.4 まとめ

第5章 SWNT の生成モデル

- 5.1 従来の SWNT 生成モデル
 - 5.1.1 アーク放電法、レーザーオーブン法における生成モデル
 - 5.1.2 CCVD 法による生成モデル
- 5.2 提案モデル I. フラーレンキャップモデル
 - 5.2.1 シミュレーション結果からの推察
 - 5.2.2 生成モデル
 - 5.2.3 直径分布
- 5.3 提案モデルⅡ. 触媒表面反応モデル
 - 5.3.1 シミュレーション結果からの推察
 - 5.3.2 直径分布
- 5.4 孤立炭素からのシミュレーションとの比較
 - 5.4.1 アルコール CCVD のシミュレーション
 - 5.4.2 フラーレンとアルコールからの CCVD シミュレーション比較
- 5.4 C₆₀からの CCVD 法による実験との比較

第6章 結論

- 6.1 結論
- 6.2 今後の課題

参考文献

謝辞

付録

第1章 序論

1.1 研究の背景

1985年, Rice 大学の Smalley ら⁽¹⁾は, 黒鉛固体をレーザーで蒸発させ, 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た. その中に, 偶数個原子のクラスター が卓越して存在すること, C₆₀のみが極端に多く観測されることから, C₆₀の形状としてサッカー ボール型(切頭二十面体: Transcated Icosahedron)の構造を考え, バックミンスターフラーレン (Buckminsterfullerene)と命名した. その後, C₇₀, C₈₄といった異なるクラスターが次々と発見され たが, それらケージ状の炭素クラスターを総称してフラーレンと呼ぶことが多い.

1990年, Krätschmer と Huffman のグループ⁽²⁾が, ヘリウムガスで満たされた容器の中でグラフ アイト棒を通電加熱するという方法で作った炭素の煤の中に C₆₀ クラスターが多量に存在するこ とを突き止めた.この方法では陰極先端にスラグ状の堆積物が形成される.しかし,直後の 1990 年末から 1991年にかけてはほとんどのフラーレン研究者は C₆₀の生成に熱中していたため,陰極 先端に堆積した塊にはあまり関心がなかった.しかし,飯島⁽³⁾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調べることにより,多層ナノチューブ (MWNT: multi-wall-nanotube)を発見した.これは、炭化水素の熱分解から得られる炭素繊維よりも細かく、 グラファイトの各層が入れ子構造的に堆積し、その先端はフラー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、各々 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.

MWNT の発見から 2 年後の 1993 年には 1 枚のグラフェンを巻いた形状の単層ナノチューブ (SWNT: single-wall-nanotube)の合成⁽⁴⁾⁽⁵⁾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 μ m あり,直径は約 lnm から 3nm あたりが得られ,もっとも細いも ので C₆₀の直径と同程度の 0.7nm である. SWNT の特徴は MWNT とは異なり, MWNT がバルク の炭素に近いのに比べて, SWNT の物性は特異であり,分子とバルクの中間にある物質として注 目されている.その後,研究が盛んに行われ,SWNT が巻き方により金属特性や半導体特性を示 すこと,きわめて優れた機械的性質,水素吸蔵能などが明らかになるにつれその工学的応用に期 待が高まり,現在,大きな注目を集める素材となっている.

現在,SWNTの高密度,大量合成可能な装置は,アーク放電法⁽²⁾,レーザーオーブン法⁽⁶⁾,化学 触媒蒸着法(CCVD: catalytic chemical vapor deposition)⁽⁷⁾がある.アーク放電法とレーザーオーブン 法は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,その煤の中にSWNTが含まれることが分かっており,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.一方,CCVD 法はほかの二つに比べ,反応温度が低 く扱いやすい反応系である.また,反応のスケールを大きくすることが容易であり,工業的に大 量生産する方法として期待されている.

このように数種類の生成方法が知られている SWNT であるが、生成メカニズムは、それが偶然 に発見されたこともあり未だ明らかになっていない.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望まれている.



Fig.1-1 フラーレンと SWNT, MWNT の形状

1.2 SWNT の生成方法

1.2.1 アーク放電法

アーク放電法では,真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンバーに数10Torr から数100Torr 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 m程度離した状態でアーク放電を行うことで,カーボンナノチューブを生成する.電源 としては,アーク溶接機の電源をそのまま用いることができ,交流あるいは直流のどちらのモー ドを使用しても煤を得ることができるが,通常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すすとなって付着する(チャンバー煤).そのすすの中には 10~15%程 度フラーレンが含まれ,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.この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する.炭素のみの炭素棒を電極にした場合は MWNT が得られ,SWNT は生成されない.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,陽極)に使用しなければならない.アーク放電法では, レーザーオーブン法よりは多くの SWNT 収量が得られるものの,アーク放電を用いるという性質 上,スケールアップは難しく,工業的大量合成には適さないと考えられる.アーク放電装置の例 を Fig.1-2 に示す.



Fig.1-2 アーク放電装置

1.2.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法では、電気炉で熱せられた石英ガラス管中で、Ar ガスを流しながらカーボ ンロッドにレーザーを照射する.ロッド表面で蒸発した炭素は、しばらくは Ar ガスに逆らい上 流に飛んでいくが、しばらくすると Ar ガスによって押し戻され下流に流されていく.この間、 炭素は冷却されていき凝縮し、煤となってガラス壁面や Mo ロッド上に付着する.これらの煤中 に SWNT が含まれる.このレーザーオーブン法による生成効率は 70%以上と高い.その理由は電 気炉で加熱されているため蒸発した炭素が長時間高温領域にいることが出来ること、もう一つは 炭素を均一に蒸発させることが出来ることと考えられている.レーザーオーブン法によって生成 された SWNT の特徴として、直径の分布が約 1.3[nm]を中心として非常に狭いこと、SWNT は単 独で存在するのではなく何本かの SWNT 同士がファンデルワールス力で結合し束になっている状 態 (バンドル) で得られることが挙げられる.現時点では、レーザーオーブン法で最も高品質な SWNT を生成することが出来る.しかし、レーザーを用いるという性質上、スケールアップは難 しく、工業的大量合成法としては適さない.レーザーオーブン装置の例を Fig.1-3 に示す.



Fig.1-3 レーザーオーブン装置

1.2.3 CCVD 法(Catalyc Chemical Vapor Deposition)

CCVD 法では,鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的には 900℃~ 1000℃)に何らかの方法でとどめ,そこにメタンなどの原料ガスとAr などのキャリアガスの混合 ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させ,カーボンナノチューブを生成する.特に SWNT は 金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため,金属を微粒子状にして保つために様々な方法 が考案されているが,一般的には何らかの担体(ゼオライト,MgO,アルミナなど)上に触媒金 属を微粒子状態で担持(担体上に金属微粒子をのせること)するという方法が用いられている. また,最近では,気化させた触媒金属化合物と原料ガス,キャリアガスを同時に反応炉に流し込 むことで SWNT をするという方法も考案されている.この方法だと,触媒担体が必要なく,連続 的な SWNT 生成が可能であるが,生成した SWNT には数多くの触媒金属微粒子がこびりついてい るので,それを精製によって除去する必要がある.

CCVD 法の利点として、レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップ しやすいと言う点が挙げられる.以下, Fig.1-4 にフラーレン C₆₀を原料ガスとする CCVD 装置を 示す.



Fig.1-4 CCVD 装置

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

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n,m) \tag{1.1}$$

と表す. $n \ge m$ 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 $n \ge m$ を用いて,

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

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

と表せる. lc-c は炭素原子間の最近接距離(0.142nm)である.



Fig.1-5 Chiral Vector.

 $C = 10a_1 + 5a_2$

(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(Fig.1-6)、ジグザグ (zigzag) 型(Fig.1-7)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(Fig.1-8)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 (10,5) chiral

また Fig.1-5 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.

$$\mathbf{T} = \frac{\left\{ (2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2 \right\}}{d_R}$$
(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)1を用いれば、

$$\left|\mathbf{T}\right| = \frac{\sqrt{3l}}{d_R} \tag{1.6}$$

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

 $d_{R} = d : n - m$ が 3dの倍数でないとき

$$d_{R} = 3d : n - m i 3d の倍数のとき$$
(1.8)

(10,10) armchair では $d_{\rm R} = 3d = 30$, (10,0) zigzag では $d_{\rm R} = d = 10$, (10,5) chiral では $d_{\rm R} = d = 5$ 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 研究の目的

前述のように,SWNTの生成メカニズムは依然として明らかにはなっておらず,新素材として 期待されているSWNTの工学的応用に向けて詳細の解明が強く望まれている.

本研究では、宮内らによって Fig.1-4 に示した CCVD 法の装置で C_{60} からの SWNT 生成に成功 した⁽⁸⁾ことを受けて、本研究では、フラーレン C_{60} を原料ガスとする CCVD 法によるナノチュー ブの生成を分子動力学法(Molecular Dynamics Method)シミュレーションする.

フラーレン C₆₀はこれまでの SNWT の原料ガスと大きく異なる性質を持っている.これまでの SWNT 生成では,生成メカニズムに原料ガスの構造が関与していると考えられることがなかった.しかし,フラーレン C₆₀はそれ自体がケージ状の構造をしているため,SWNT の生成おいて,他 の原料ガスと異なる振る舞いをしている可能性が考えられる.

分子シミュレーションによって、SWNTの生成機構の解明を目指し、フラーレンC₆₀からSWNTが生成するメカニズムに迫り、生成モデルを提案する.

第2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現象をシミュレートするため、炭 素の結合状態は sp, sp², sp³ と変化していく.よって、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、ポテンシャル関数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⁽⁹⁾によって提唱された経験的 Tersoff 型ポテンシャル⁽¹⁰⁾を簡略化して採用 した.また金属間に関するポテンシャルには Morse 型ポテンシャル⁽¹¹⁾を用いた.金属と炭素の間 のポテンシャルには、Brenner 型を基に山口らが考案したポテンシャル⁽¹²⁾を採用した.以上のポテ ンシャルを用いた場合、フラーレン同士には斥力が働かず、容易にダイマーを形成してしまい、 現実の反応を再現するに至らない.そこで、異なるクラスタに属している炭素原子の間に L-J(Lennerd-Jones)ポテンシャルを加えた.

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 µs 程度、CCVD法で数分から数十分と見積もられる. 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.

本研究では実験に比べ,原料ガスであるフラーレンの密度を圧縮し衝突頻度を増加させる,も しくは衝突頻度そのものを制御することで時間スケールを短縮することを試みた.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する.

2.2 炭素原子間のポテンシャル

炭素原子間相互作用はBrenner⁽⁹⁾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 のポテンシャル⁽¹⁰⁾についてπ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 Eb 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.

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left[V_{R}(r_{ij}) - B^{*}_{ij} V_{A}(r_{ij}) \right]$$
(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 型の指数関数が用いられている.

$$V_{R}(r) = f(r) \frac{D_{e}}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2S}(r-R_{e})\right\}$$
(2.2)
$$V_{A}(r) = f(r) \frac{D_{e}S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2/S}(r-R_{e})\right\}$$
(2.3)

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

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

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

$$G_{c}(\theta) = a_{0} \left(1 + \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2}} - \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2} + (1 + \cos\theta)^{2}} \right)$$
(2.7)

ここで用いた定数の値を TABLE2.1 に示す.

TABLE 2. 1. C-C potential parameters.

$D_e (\mathrm{eV})$	S	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	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 e(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.

さらに,異なるクラスタに存在する原子間に働くポテンシャルとして加えた L-J ポテンシャル の式を式(2.8)に示す.なお,定数は TABLE 2.2 に示す.

$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$	(2.8)
--	-------

L-J ポテンシャルはファンデルワールス力を表現するためにしばしば用いられることで知られて いる.

TABLE 2. 2 C-C L-	J potential	parameters.
-------------------	-------------	-------------

ε (eV)	$\sigma(\text{\AA})$
0.00240	3.37

2.3 炭素--金属,金属--金属間ポテンシャル

金属と炭素の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が必要となる.

金属-金属間には指数関数を用いる古典的な Morse 型のポテンシャル⁽¹¹⁾を採用した.

炭素-金属間に存在するポテンシャルは単純な二体相関ではなく、反応の過程で周囲の状況か 変わるのにあわせて変化するため、これらを考慮した多体ポテンシャルが必要になる.ところが、 炭素との相関という特殊性や、Fe, Co, 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、この現状において山口らが構築した、炭素-金属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⁽¹³⁾、 Lee-Yang-Parr⁽¹⁴⁾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 生成の触媒として頻繁に利用される Ni についてのポテンシャルを使用した.

2.3.1 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.

$$E_b = V_R + V_A \tag{2.9}$$

$$V_{R} = f(r_{ij}) \frac{D_{e}}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - R_{e})\right\}$$
(2.10)

$$V_{A} = -f(r_{ij}) \cdot B^{*} \frac{D_{e}S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2/S} (r_{ij} - R_{e})\right\}$$
(2. 11)

ここで、 V_R 、 V_A はそれぞれ Morse 型の斥力と引力を表す.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.

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

$$N^{\rm C} = 1 + \sum_{\operatorname{carbon} k(\neq j)} f(r_{ik})$$
(2. 13)

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

このようにして決定された各パラメータの値を TABLE2.3. に, $N^c = 5$ 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.

	TAI	BLE 2. 3.	. Potential parameters for metal-carbon interactions.						
D _e (eV)	S	β(1/Å)	R _e (Å)	<i>R</i> ₁ (Å)	<i>R</i> ₂ (Å)	b	δ	<i>k</i> 1	<i>k</i> ₂
3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3	0.033	-0.8	_	_



Fig. 2-1 Metal-carbon potential function

2.3.2 金属--金属間ポテンシャル

金属-金属間ポテンシャルには、すでに各種金属のための定数表が存在する Morse 型ポテンシャル⁽¹¹⁾を用いた.ポテンシャルは次のように表される. TABLE 2. 4.が Ni に対する定数の表であり、Fig 2-2 がそのグラフである.

$$E_{b}(r_{ij}) = f(r_{ij})D_{e}\left[\exp\{-2\beta(r_{ij} - R_{e})\} - 2\exp\{-\beta(r_{ij} - R_{e})\}\right]$$
(2.15)
$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_{1}) \\ (1 + \cos\frac{r - R_{1}}{R_{2} - R_{1}})/2 & (R_{1} < r < R_{2}) \\ 0 & (r > R_{2}) \end{cases}$$
(2.16)

TAE	BLE 2. 4. PC	otential parar	neters for m	etal-metal in	teractions.
Metal	β [nm ⁻¹]	R _e [nm]	D _e [eV]	<i>R</i> ₁ [nm]	<i>R</i> ₂ [nm]
Ni	14.19	99 0.2	78 0.42	205 4.0	000 6.000



Ni–Ni Potential Function

Fig. 2-2 Metal-metal potential function

2.4 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と定義する. n 個の炭素原子で構成されるク ラスタ 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.

$$K_T = \frac{1}{2} nm \left| \overline{\mathbf{v}} \right|^2 \tag{2.17}$$

$$K_{R} = \frac{\left|\sum_{i=1}^{n} m\mathbf{r}_{i}' \times \mathbf{v}_{i}'\right|^{2}}{2\sum_{i=1}^{n} m|\mathbf{r}_{i}'|^{2}}$$
(2.18)

$$K_{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m |\mathbf{v}_{i'}|^{2} - K_{R}$$
(2.19)

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重心の位置 $\bar{\mathbf{r}}$, 速度 $\bar{\mathbf{v}}$

$$\overline{\mathbf{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_{i}, \quad \overline{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{v}_{i}$$
(2. 20)

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.

$$T_{T} = \frac{2K_{T}}{3k_{B}}, \quad T_{T}^{\text{total}} = \frac{\sum v_{T}T_{T}}{\sum v_{T}} = \frac{2\sum K_{T}}{3Nk_{B}}$$
(2.21)

$$T_{R} = \frac{2K_{R}}{k_{B}\nu_{R}}, \quad T_{R}^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_{R}T_{R}}{\sum \nu_{R}} = \frac{2\sum K_{R}}{k_{B}\sum \nu_{R}}$$
(2.22)

$$T_{V} = \frac{2K_{V}}{k_{B}v_{V}}, \quad T_{V}^{\text{total}} = \frac{\sum v_{V}T_{V}}{\sum v_{V}} = \frac{2\sum K_{V}}{k_{B}\sum v_{V}}$$
(2.23)

但し、 ν は各クラスタの運動自由度、 k_B は Boltzmann 定数である. クラスタ運動の自由度に関して並進自由度 v_T ,回転自由度 v_R ,振動自由度 v_V はそれぞれ TABLE 2.5. のように定義される.

TABLE 2. 5.Number of freedom of motion.

	v_T	v_R	v_V
monomer	3	0	0
dimer	3	2	1
<i>n</i> -mer (<i>n</i> >2)*	3	3	3(<i>n</i> -2)

平衡状態においては

$$T = T_{T} = T_{R} = T_{V}$$

$$(2. 24)$$

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

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dt}{\tau_T} \tag{2.25}$$

なる微分方程式が成り立つので(Trは温度制御の特性時間)

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-t/\tau_T) \tag{2. 26}$$

$$\frac{\Theta(t + \Delta t)}{\Theta(t)} = \exp(-\Delta t / \tau_T)$$
(2. 27)

すなわち Δt毎に温度差をr倍とする場合には

$$\tau_T = -\frac{\Delta t}{\log(r)} \tag{2.28}$$

なる関係がある.よって、 $\Delta t = 0.1 \text{ ps}, r = 0.6 \text{ とすると},$

 $\tau_{T} = 0.45 [ps]$

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.

2.5 数值積分法

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

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_{i}} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}}{d^{2} t}$$
(2.29)

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.

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.30)

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.

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) \}$$
(2. 31)

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当の与えれば,式(2.30)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(2.30)と式(2.31)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去すると,

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}$$
(2.32)

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 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える
- 2. **r**_i(Δt) を計算する
- 3. 時間ステップ n の力 F_i(n∆t) を計算する
- 4. 時間ステップ(*n*+1) の **r**_{*i*}((*n*+1)Δ*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(2.31)から得られるが、この式では微少時間間隔での位置の差を計算するので、桁落ちに 注意しなくてはいけない. 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.

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m}$$
(2.33)

$$\mathbf{v}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{ \mathbf{F}_{i}(t+\Delta t) + \mathbf{F}_{i}(t) \}$$
(2.34)

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

- 1. 初期位置 r_i(0) および初期速度 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 **r**_i((*n*+1)Δt) を計算する
- 4. 時間ステップ(*n*+1) の **F**_{*i*}((*n*+1)∆*t*) を計算する
- 5. 時間ステップ(*n*+1) の **v**_{*i*}((*n*+1)Δ*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(2.31)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リングすることにより擬似的に平衡状態を実現した.

2.6 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/Δt 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

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.35)

となる.ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$,無次元時間 $t' = t/\tau_1$ を用いると

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} \frac{d^2r'}{d^2t'}$$
(2.36)

ここで両辺の微分項を1としてオーダを比較して,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \tag{2.37}$$

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, $\tau_l = 20$ [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 x 10¹³ Hz であるので、振動周期は約 2 x 10¹⁴ 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.

2.7 周期境界条件

物質の諸性質を考えるとき,通常のマクロな性質を持つ物質には10²³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で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と,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 h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、h/2 よ り大きいとき h 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 h 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 h 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

本論文では計算によって得られたデータを可視化した図を用いるが, Fig.2-4 に各色の球が表す 原子の対応を示す.なお,黄色および黒の線は結合を表している.



Fig.2-4

例として、反応に用いる金属クラスタとフラーレンを Fig.2-5 に示す.





Fig.2-5 (a)Fullerene and (b)Ni cluster in Figures

第3章 CCVD モデルのシミュレーション

3.1 初期配置

本研究の目的である,SWNTの生成過程解明に向け,フラーレン C_{60} からのCCVD法をモデルとした計算を行った.ただし, C_{60} からCCVD法によってSWNTを生成する実験では圧力が0.1Torr ~0.01Torrと非常に低く,それを再現した場合衝突頻度が低いため膨大な計算時間になる.実験におけるフラーレン蒸気の密度は,

$$\frac{p}{\rho} = RT$$

(3.1)

	TABLE 3.1	
P[Pa]	R[Nm/K•mol]	T[K]
13.3	8.31	1100

式(3.1)と TABLE 3.1 の値によって、10⁻³mol/m³程度と見積もることができる.

しかし、この条件をそのままシミュレーションに適用すると、数分~数十分という実験のタイムスケールに等しい時間の計算が必要になる.しかし、シミュレーションで実行可能なタイムスケールが ns のオーダーであることを考えると非現実的である.

上のようなことをふまえ,初期条件として,全方向に周期境界条件を課した一辺 200Å の立方体セル内に,10 個のフラーレン C₆₀をランダムに配置し,セル中央に金属クラスターを配置して シミュレーションを行った. (Fig.3-1)

この配置によって、フラーレンの密度は 10mol/m³程度になり、実験に比べ 10⁵程度密度を圧縮 したことになる.この密度圧縮による影響を補償するために、温度制御によって反応速度を加速 する工夫を行っている.山口⁽¹⁵⁾の研究で炭素結合の組換え回数と反応温度の間にアレニウスの反 応速度の関係が成立することを確かめている(Fig 3-2).それによると、1500K で 10³~10⁴、2500K

で $10^{5} \sim 10^{6}$ 程度,反応が加速されるため,計算によって実験と相似な関係を保つことができる.







以上のことから、金属クラスタサイズと制御温度を

- (1) 金属クラスタ … Ni256, 制御温度 1500K
- (2) 金属クラスタ … Ni500, 制御温度 1500K
- (3) 金属クラスタ … Ni256, 制御温度 2500K
- (4) 金属クラスタ … Ni500, 制御温度 2500K

とし、それぞれについて反応が膠着状態になるまで計算を行う.

3.2 計算結果

計算結果の一例として,2500K で温度制御を行い,金属クラスタの大きさを Ni256 とした場合の,メインクラスタの成長を Fig.3-3 に示す.

Fig3-3 を見ると触媒金属を中心にフラーレンが反応してクラスタが成長しているように見える. しかし, Fig.3-4 から分かるように, 1回目の金属-フラーレン C₆₀ 衝突でできる結合のエネルギー で分子振動が激しくなり一時的に非常に高温になるため,金属の一部分が蒸発する.通常,異な るクラスタ内の炭素に対しては L-J ポテンシャルが働くことで斥力を働かせている.しかし,蒸 発した金属とフラーレンが付着し,一つのクラスタになると,金属-炭素間の引力によってフラ



Fig 3-3 growth of the main cluster



Fig 3-4 Snapshot of CCVD model

Fig 3-5 Process of making a dimer

ーレン同士の衝突の際に,フラーレンのダイマーを形成することが起こりえるようになる.その 様子を示したものが, Fig.3-5 である.

3.3 考察

3.3.1 ダイマーの形成

実験の反応ではフラーレン蒸気の圧力は 1Torr 以下と非常に低く,平均自由行程が数 cm にもなるため,フラーレン同士の衝突によってダイマーが形成されるということは考えがたい.つまり, 金属が付着したフラーレン同士が衝突するということは現実には考えがたい.

しかし,前項で示したようにフラーレン同士の衝突によってクラスタの形成が進んで行く. 2000ps~2500ps,2500ps~3000psの間でクラスタが急激に大きくなっているのは,主要クラスタ 以外のところででフラーレンのダイマー,トライマーが形成され,それが主要クラスタに結合し たためである.

このことからも、このシミュレーションの結果が現実からかけ離れているということがわかる.

3.3.2 金属の蒸発

ダイマーの形成について問題点を述べたが、そもそもフラーレンに金属が結合したために起こ る現象である.金属が付着しない場合、フラーレンの間には L-J ポテンシャルによる斥力が働く



Fig 3-5 Time change of temperature of carbon and nickel

ため,結合をつくることはない.よって,ダイマーの形成の原因には,実験に比べ高くなっている圧力のほかに,蒸発した金属があげられる.

金属が蒸発する現象は温度制御に原因がある.温度制御では、すべての原子の並進、回転、振 動速度を元に系全体の温度計算し、目標温度に向けてスケーリングを行っている.中央のクラス タのみ温度が上昇するため、スケーリングの結果、中央のクラスタだけでなくその他のクラスタ の温度まで下げることになる.Fig3-5 に炭素と金属の温度をグラフに示したが、金属のみならず、 炭素の温度までが下がっていることが分かる.その結果として、下げるべきクラスタに対しての 温度制御が非常に弱くなるため、冷却が間に合わず蒸発が起こるという現象が起こると考えられ る.

以上,このシミュレーション結果の問題点を挙げた.フラーレン同士の衝突が起こることを改善するには、フラーレンの密度を下げることが考えられるが、その場合、計算量が膨大になる. 蒸発することに関しては、温度制御の方法を変える他ないであろうと思われる.

3.4 まとめ

CCVD 法を再現したこのモデルにおいては, 圧力を高めたことにより, ダイマーの形成という 実験では起こり得ないような結果しか得られなかった. 前項にもあげたように, 圧力を高めたこ とが大きな問題となったため, 次章では圧力というパラメタが平均自由行程, 衝突回数, アニー ル時間と密接に関係していることから, モデルの改良を行いシミュレーションを行う. 第4章 触媒付近モデルのシミュレーション

CCVD 法をモデルとした前章の計算では,圧縮した密度の影響でフラーレン同士の衝突が起こり,結果として定性的にも現実と大きくかけ離れているだろうと思われる結果が得られた.

そこで,計算可能な系であること保持しつつ,密度の圧縮による影響を除くため,触媒付近の みをモデル化した系を考え,それを対象にシミュレーションを行う.シミュレーションを始めて すぐに金属触媒にフラーレンが衝突する配置をつくり,意図的に衝突を起こして反応を進め,一 定時間のアニールの後にさらに衝突させることで,反応を表現する.

このような系を採用することで、前項では浮遊しているフラーレンに行っていた計算を省くこ とができ、反応中のクラスタに比較的長いアニールを施せるようになる.

4.1 初期配置

初期配置として,全方向に周期境界条件を課した一辺 200Å の立方体セルの中央に金属クラス タを配置する.金属クラスタの並進速度方向にフラーレンを配置し,フラーレンには金属とは反 対向きの並進速度を与える.並進速度は制御温度に対応した並進エネルギーとなるように設定す る.並進エネルギーと速度の関係式は式(4.1)で表される.

$$\frac{1}{2}nm\left|\overline{\mathbf{v}}\right|^2 = \frac{3}{2}k_B T_{trans} \tag{4.1}$$

例えば、制御温度が 2500K であれば、n = 60、 $m = \frac{0.012}{6.02 \times 10^{23}}$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ 、 $T_{trans} = 2500$ を代入することで並進速度を求めることができ、293m/s となる.

一定時間の反応を進め、再び並進速度方向にフラーレンを新たに追加し、反応を継続させる. (Fig.4-1)重心同士を直線上に配置するため常に重心同士の衝突が起こる点が、現実に比べ恣意的に なっているといえる.また、回転に関しては、金属クラスタが常に回転しているため、十分なラ ンダム性が保たれていると考えられる.

計算のパラメタとして,温度,金属クラスタサイズ,アニール時間の3つについて,TABLE4.1 のように設定し,計12通りの条件で計算を行った.



Fig.4-1
それぞれのパラメタの選択理由として、制御温度に関しては、実験での温度に近い 1500K と、 もう一つは、2500K を採用した.選択の理由は、前章で述べたとおり、反応の加速のためである.

クラスタサイズは実験で使われるものの径は測定が困難なうえ、様々なサイズのものが存在していると考えられる.そこで、フラーレン C_{60} の直径の 2~3 倍の直径を目安として決めた.なおそれぞれの場合の直径は、クラスタが球形であるとみなすことで、式(4.2)から求めることができ、TABLE 4.2.のようになる.なお、*a* は格子定数、*N* は原子数である.なお Ni の格子定数は 3.52 Åである⁽¹⁶⁾.

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{2a^3N}{16\pi}}$$
 (4.2)

アニール時間は実際の実験系における衝突頻度は式(4.3)によって求めることができる(17).

$$Z = n_{Ni} n_{Fullerene} \pi d^2 u$$

温度

ただし、 n_{Ni} は金属クラスタの数密度で今は触媒1つあたりの衝突回数求めたいので1とする. $n_{Fullerene}$ はフラーレンの数密度、dを2種類の分子の半径の和、uをフラーレンの速度とする.

温度,触媒直径によって多少変動はあるが,計算すると 100ns~1 μ s に 1 度の衝突と求められる.しかし,前述のとおり,反応速度を加速しているため,衝突頻度も同様に増やす必要がある.したがって, $10^3 \sim 10^4$ 程度衝突間隔を縮めて,2000ps/C₆₀injectと,それに比べ短い 500ps/C₆₀injectを選択した.

r	TABLE	4.1	
	1500K,	2500K	

	1500K, 2500K	
金属クラスタサイズ	108, 256, 500	
アニール時間	500ps/C ₆₀ ,inject 2000ps/C ₆₀ inject	

N	108	256	500
<i>d</i> [nm]	1.31	1.74	2.18

(4.3)

4.2 計算結果

以下にシミュレーションの経過を示す.

- (1) 1500K
 - (i)Ni108





Fig.4-3

(ii)Ni256



Fig.4-5

(iii)Ni500 (a) 500ps/C₆₀ 0ps 1000ps 2000ps Ł 3000ps 4000ps 5000ps 6000ps 7000ps Fig.4-6 (b)2000ps/C₆₀ 8000ps 0ps 4000ps



Fig.4-7

(2)2500K



Fig.4-9

(ii)Ni256



42

Fig.4-11

(iii)Ni500



Fig.4-13

₹

24000ps

以上の計算の各最終結果をまとめると、Fig.4-14 のようになる.



Fig.4-14

4-3 考察

4.3.1 温度が与える影響

まず,温度の影響について考えられることは、当然 2500K の方に比べ 1500K の方が反応が緩や かであるということだ. Fig.4-14 で一見似たような結果に見える Ni500/C₆₀, 2000ps/C₆₀ のアニー ルの結果について、炭素の結合以外を消したものを見ると明らかな違いに気づく.

Fig.4-15 から分かるように、2500K の方では金属のすぐ内側で炭素が殻状になっている. 表面を 観察すると炭素で構成される六員環にちょうど金属原子が嵌っている形になっている. 金属表面 から飛び出している炭素もこの殻状の部分と平面構造をなしていて、炭素殻の突起部分と捕らえ ることができる. フラーレンの衝突が起こるたびに十分に金属と反応が進むため、既存の殻構造 と反応して、新たなフラーレンを含んだ一つの殻構造になることができると思われる. また、殻 構造の内部の炭素の状態は、ここでも平面構造をなしていて殻の中に仕切りが入ったような構造 になっている.

一方, Fig.4-16 にあるように 1500K の方では,金属クラスタの内部では炭素のフラーレン構造 が残った様子である.これは、制御温度が低く、炭素間の結合の組替えが 2500K の方に比べ、十 分に進まなかった結果と考えられる.新たなフラーレンが衝突しても一つの殻構造を構成するほ どに反応をしなかったため、このような構造になったと思われる.

また,金属クラスタ表面近くにある炭素には,配位している金属原子の数が少ないため,触媒 による影響がクラスタ中心部に比べて低いためとも考えられる.



Fig.4-15 Corbon-Carbon bond at 2500K

Fig.4-16 Corbon-Carbon bond at 1500K

4.3.2 アニール時間が与える影響

500ps/C₆₀ (Fig.4-17(a))と 2000ps/C₆₀ (Fig.4-17(b))のアニールによる差異が顕著に見られた. Fig.4-18は、横軸に時間、縦軸に運動エネルギーと反応系の総エネルギーの合計をとりグラフを描 いたものである.なお,時間軸に関して 500ps/C60 のアニールと 2000ps/C60 のアニールのグラフが 重なるように時間軸を2種類つけている.グラフが不連続に変化しているところは、新たなフラ ーレンの投入があったところである.

このシミュレーションは温度制御を加えほぼ温度一定の系なので、原子数が等しい両計算では 運動エネルギーが等しくなるようにできている. つまり,両者総エネルギーの差はポテンシャル エネルギーの差が現れているものである. グラフを見ると 2000ps/C60 のアニールの方が値が低く なっている、つまり言い換えると、より安定な構造を作っていっていることがわかる.長い時間 をかけるとポテンシャルエネルギーが低く、つまり安定な結合を結ぶことは明らかであるが、 500ps/C₆₀と2000ps/C₆₀で顕著な差が現れた.

現実のタイムスケールにあわせるのが不可能としても、総エネルギーが揺らぎ以上の変化なく +分な時間経過した時に次の衝突に移行するというものが,(恣意的ではあるが)実現可能な計算 のうちでもっともよい結果を与える計算と考えられる.



さらに,アニール時間によって炭素

⁽b) 2500K Ni256 2000ps/C₆₀

Fig.4-17

の結合状態が視覚的にどう変わったかを見てみると、反応が十分に進行しないという点で、1500K と 2500K の差を見た前項の結果に似たものになった. つまり、500ps/C₆₀の方ではフラーレン構造 が分解されないままに次の衝突を迎えるので、殻構造の形成が間に合わずに、金属触媒が炭素に 囲まれる形になり、反応が止まる.

4.3.3 触媒サイズが与える影響

前項までで触媒サイズ以外のパラメタに関して,温度 2500K,アニール時間 2000ps/C₆₀が他方 に比べよい結果を出すことが分かった.よって,触媒サイズによる影響の検討では,2500K, 200ps/C60 で触媒サイズが Ni108, Ni256, Ni500 の3つについて比較する.

Fig.4-19 は各サイズの触媒での生成物を、炭素間の結合と金属を表示したもの(Fig.4-19(a)(b)(c)) と炭素間の結合のみを表示したもの(Fig.4-19(d)(e)(f))である.

金属表面部における特徴は、どの触媒サイズにおいても、炭素が六員環を主に面構造を作り、 その環の中に金属原子が整然と並んでいる.六員環の中心間距離は炭素の結合の2倍であること から、おおよそ2.9Å程度である.この距離、つまりこの状態における金属原子間の距離を示して いて、Niの結晶の第1近接原子間距離である2.49Åより若干離れている.Ni以外によくSWNT 生成に使われる触媒にCoやFeが挙げられるが、これらも第1近接距離が2.50Åくらいであり、 この性質が何か重要な意味を持っているのかもしれない.この構造を作る結果、炭素は金属クラ スタの中に殻となって入った形になっている.

続いて,金属内部について観察すると,Fig.4-19(d)(e)(f)のいずれも赤い矢印で示したように,内 部にも平面構造が存在していることがわかる.ここでも,金属原子が六員環内に配置されている ので,金属原子,炭素原子の構造は表面のそれとよく似ている.

3種類の触媒での相違点について考えると、Ni108以外では金属表面において、炭素殻に付着し



たフラーレンによってできた凸部に金属原子が引かれていることが挙げられる. Ni108 において は、金属原子が少ないため 2~3 個のフラーレンによって六員環の中に金属原子が固定されてしま う. それに対して、大きな金属クラスタでは、六員環の中心に金属原子が固定されるまでに、多 くのフラーレンが必要であり、それまでは金属原子は比較的自由に動く. その状態でフラーレン の衝突で炭素殻に凸部が生じると、凸部の炭素との引力で表面の金属がそちらにひかれてしまう.

また,金属のクラスタから離れた金属原子は,他の原子よりSWNTの両端をふさいでいるナノ キャップになるであろう原子の近くにいることから,キャップか完成した後にSWNTが伸長して いく際に重要な役割を果たすということも考えられる

4.4 まとめ

触媒とフラーレン1つというシンプルな系を用いて計算を行い,温度,触媒サイズ,アニール 時間という3つのパラメタを操作することで,シミュレーション結果がどのように変化するかを 検討した.結果として,反応の進行具合が大きく問題となった.反応の進行が不十分となる低温 度,短時間のアニールが問題となり,それらの条件ではよい結果が得られなかった.

次章では、高温、長時間のアニールという条件でのシミュレーション結果から考えられる新し い生成モデルを提案する.

第5章 SWNT の生成モデル

5.1 従来の SWNT 生成モデル

SWNT の生成モデルはいくつも提案されているが、それらはアーク放電法やレーザーオーブン 法で生成したときに関するものが大半である. CCVD 法に関してはあまり多くの報告がない.

従来の生成モデルを分類すると,まず,SWNT が伸長していく際に,成長点がどこにあるかに よって大きく2つのモデルに分類される.

- (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

また SWNT の生成に金属触媒が欠かせないことから、これらが生成の際にどのような役割を果たしているかが重要である.それに関して、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.

以下に、従来の生成モデルをいくつかあげる.

5.1.1 アーク放電法、レーザーオーブン法における生成モデル

Scooter Model

Smaller ら⁽¹⁸⁾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.

しかし、このモデルは提案されたのが1996年と古く、それ以後の研究によって検討された結果、 現在では次に挙げる根元成長モデルの方が有力と考えられている.



Fig. 5-1. Scooter model.

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⁽¹⁹⁾である.



Fig. 5-2 根元成長モデル

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. 5-3 Half-cap model

5.1.2 CCVD 法における成長モデル

前述のように, CCVD 法におけるモデルは CCVD 法が比較的新しい生成法であることもあって あまり報告はないが, Smalley ら⁽²⁰⁾が提案したヤムルカメカニズムがある.

ヤムルカメカニズムでは、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面 を覆うようにグラファイト構造を作ると考える.金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小 さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤ ムルカの縁に炭素が拡散(表面あるいはバルク)してナノチューブとして成長するというもので ある.最初の微粒子が小さければ SWNT となり、大きければ MWNT になる.



Fig. 5-4 ヤムルカモデル

5.2 提案モデル I.フラーレンキャップモデル

5.2.1 シミュレーション結果からの推察

温度 2500K, アニール時間 2000ps のシミュレーションにおいて, フラーレンと金属触媒の衝突時に Fig 5-5 に示したような変化が見られた.

金属触媒が炭素で飽和すると、金属の表面付近に炭素殻が形成されることは4章で述べたとおりである. その後に衝突するフラーレンの変化を炭素結合を表示することで示したものが Fig5-6 である. 20015ps と 22000ps のスナップショットは原子を表示したものも示しておく(Fig5-6)

これらから分かることはフラーレンがまず金属触媒と炭素の引力によって,付着する(20015ps). そのときには,金属が間にいるため炭素殻との距離は遠く数本の結合しか作られない.しかし, さらに時間がすすむと,分子振動により結合を形成する炭素が増えてくる(~20500ps).やがて炭 素殻と十分な結合が作られると,炭素殻の凸部のようになり,接合部にできた六員環や七員環に



Fig 5-6 Snapshot of (a)20015ps & (b)22000ps with Atoms

金属原子が嵌る形となる.

このような経緯は、炭素殻が十分に発達しない間でも見ることができるが、その場合には、凸 部になることなく平坦な炭素殻として吸収され、次の衝突を待つことになる.

さらに興味深いことに、同じような衝突によって、少し異なる反応が起こることもある. Fig 5-7 に示した反応では、Fig 5-5 の場合に比べて大きなキャップが形成されている. これは、付着した 部分の下に十分な炭素殻が形成されていたため、炭素殻との結合の作り方が異なるために起きた 結果であると考えられる.以下、Fig5-5 の場合のような小さなキャップを Half-Cap と呼び、Fig 5-7 のような場合を Full-Cap と呼ぶことにする. 前者では付着したフラーレンの約半分 30 個程度の炭 素がキャップ状になり、後者ではフラーレンのほぼすべての炭素、つまり 60 個がキャップの形成 に使われていることから呼称を決めた.

Half-Cap が作られるときには、数百 ps でほぼキャップの形になっているのにたいし、Full-Cap の形成には 6000ps もの時間がかかっている.

また、Full-Cap の特徴として、キャップが形成された後もその下に炭素殻の層が残っており、 実質一つの炭素殻になっていないことである. Half-Cap の方では作られるキャップの直径が小さ いため、下地の炭素殻を作るために使われていた結合がすべて上に奪われた結果一つの殻になっ たと考える. Fig 5-8(b)に見られるように、Full-Cap と触媒内の炭素殻の結合には紫色で表されて いる結合4つの炭素が出現している. しかし、これは決して安定な状態ではないと考えられ、こ の後の反応がどのように進むか気になるところである.



(b) Fig 5-8

5.2.2 生成モデル

本研究で提案する1つ目のモデルは、このように付着したフラーレンがナノキャップとなるの がきっかけとなる(Fig 5-9 (a)(b)). 前項で述べたように、このフラーレンが付着したときの炭素殻 の状態によって、Half-Cap が形成されるか、Full-Cap が形成されるかが決まる. 炭素殻の状態と いうことを、言い換えると炭素殻の完成度ということではないかと考える. 炭素殻の完成度とい うことに関しては、シミュレーションでは反応時間が実験より短いという事実から、推測で論を 進める. 実験においては一つの衝突から十分な時間があるため、炭素殻が形成されるまでのフラ ーレンは衝突後十分にアニールされ、触媒内できれいな格子構造をもつ殻を形成するにいたると 考えられる. 金属触媒が飽和するために必要な炭素の数は体積に比例して増えていくのに対し、 炭素源の供給は 60 個単位である. そのため、キャップを作ることになるフラーレンが衝突して、 Half-Cap になるかの決定因子は金属触媒が飽和するまでに残された、いわば炭 素殻の空席数であると思われる.

キャップが作られた後は、炭素殻の結合が組み変わることにより、キャップに六員環が継ぎ足 され根元からチューブが成長していくと考える.

まとめると、キャップの生成にフラーレンの形状が生かされ、その後の成長関しては根元成長 モデルに近いといえる.



Fig 5-9 ト

シミュレーションの結果とは直接結びつくものではないが,成長のメカニズムについてもふれておく.

SWNT の形がグラフェンシートを巻いた形になっているが、その両端は五員環によって閉じている. SWNT は五員環が存在すると、曲率を持つことが分かっていて、五員環6つがあることでフラーレンの半分のような形状になり閉じるのだ. 逆に、七員環が存在すると SWNT は負の曲率を持ち、チューブ構造が広がっていくことになる. よって、前頁の Fig 5-9(c)(d)において、キャップや SWNT の根元には必ず七員環が存在している.

この七員環の構造が隣接する六員環と結合を交換することで、七員環と六員環の場所を変える ことができる.そうした移動で七員環が SWNT の根元から離れると SWNT 部分に新たに一組の Unit Cell を供給したことになる.さらに、七員環と六員環の交換の確率が触媒の存在に依ってい るとすると、七員環が SWNT の根元に近寄るか、遠ざかるかの確率が均等ではなくなるため、七 員環は SWNT の根元から遠ざかっていく、つまり新たな六員環を SWNT に継ぎ足していく働きを する.そして、長時間で見ると SWNT を成長させていくことになると考えられる.

5.2.3 直径分布

生成モデルを提案するとともに、その信憑性を計る指針として生成される SWNT の直径分布を 予測する.これまでで述べたことから、このモデルで生成するフラーレンの直径分布を定量的に 予測することができる.

炭素 30 個からなる, Half-Cap の時に直径が最小となり, 炭素 60 個からなる Full-Cap が形成さ れるときに直径が最大になると考えられる. 直径はキャップから成長する SWNT のカイラリティ が定まるために, 式(1,2)から計算できる.

これを用いて計算をすると, Half-Cap の時には(5,5)のチューブが生えると考えられるので, 直径は式(5.1)より 6.8Åとなり, Full-Cap の時には同様に(15,0)のチューブが生えて式(5.2)より直径 11.8Åとなる.

$$d_t = \frac{\sqrt{3} \times 0.142 \times \sqrt{5^2 + 5 \times 5 + 5^2}}{\pi} = 6.8 \tag{5.1}$$

$$d_t = \frac{\sqrt{3} \times 0.142 \times \sqrt{15^2 + 15 \times 0 \times 0^2}}{\pi} = 11.8$$
 (5. 2)

5.3 提案モデルⅡ. 触媒表面反応モデル

5.3.1 シミュレーション結果からの推察

フラーレンキャップモデルに加えて、もう一つのモデルを示す.

基になるシミュレーションの経過を Fig 5-10 にしめす. Fig 5-11 はそのうち結合のみを表示した ものである. 19.0ns から 19.1ns にかけて,クラスター左側に新たなフラーレンが付着したが, Fig 5-11(19.1ns)の方を見ると,付着した部分の下にある殻の炭素と結合を作るのではなく,付着した 表面付近にあった凸部の炭素と結合を作っている. ひとたび,炭素同士で結合をつくるとその結



合の強さが炭素-金属の結合よりはるかに強いため、アニーリングの過程で凸部の炭素にひきつけられていく. (Fig 5-10,5-11,19.1ns~19.3ns)

それから,時間か経過すると,19.3nsの時見られたくびれがアニーリングによって安定な構造に組替えられていき,チューブ状の構造に至る.

しかし、この反応はあくまで SWNT 生成の初期段階のみの話であり、この後の成長に関して、 同様の反応が起こるとは考えにくい. なぜなら、このような隣接のフラーレンが付着する反応が 継続されるならば、SWNT の先端に成長点を持つことになり触媒の存在が必須となる実験での事 実に反するためである.

よって、初期段階でこのモデルのように SWNT の芽が出たとしても、成長はフラーレンキャップモデルで述べたような根元成長モデルに近いものが起こると考えられる.

5.3.2 直径分布

このようなモデルで SWNT の成長が見られるとすると,直径は衝突したフラーレンの直径に非常に近くなると考えられる.しかし,このモデルが予め炭素殻に凸部があることを前提としているので,SWNT の直径はその凸部の曲率によって支配されるということも考えられる.凸部の直径はフラーレンキャップモデルで述べたとおり 6.8~11.8Åであるので,現実のタイムスケールのアニールの後には直径はそちらにあわせて広げられていくのかもしれない.

5.4 孤立炭素からのシミュレーションとの比較

5.4.1 孤立炭素からの CCVD のシミュレーション

本研究室において同様の計算方法で孤立炭素を原料とする CCVD 法のシミュレーションも行われているため、その結果と比較する.ただし、孤立炭素のシミュレーションに置いては、金属ー 金属ポテンシャルに Yamaguchi らが考案したポテンシャル⁽²¹⁾を用いている.

初期状態は,前方位に周期境界を施した一辺 200Åのセルに炭素をランダムに配置し,中央に 金属触媒を配置して計算を行っている(Fig.5-12).制御温度は 2500K である.

金属触媒が Ni108 であるときについて、反応の経過を Fig.5-13 に示す.

これらを観察すると,20ns で金属触媒が炭素で飽和して Uni Cell が表面に現れている.40ns で はそこにキャップが生成された状態になる.その後130ns まで SWNT は伸長しているように見え る.これらから,SWNT の直径が触媒のサイズに大きく依存しそうな生成の仕方であることが分

かる.

しかし, 触媒サイズ Ni256, Ni500 の反応を見ると, Ni108 ほど成長が進んではいないが, Ni256 のほうでは触媒の曲率を 持った部分からナノキャップ











Fig.5-14 Ni256





Fig.5-15 Ni500

が出来上がっているのが分かる(Fig.5-14). Ni500 ではナノキャップの生成には至らないものの, 触媒の平面部と曲率部で状態がはっきりとわかれていることが観察される(Fig. 5-15).

さらに、100ns において、浮遊している炭素を補給するときに適切な量を投入した場合と、それ よも多く炭素を投入した場合で Fig.5-16(a)(b)のように反応が変わってきた. 適切な場合と違い、 炭素の濃度が濃すぎる状態では、金属触媒が炭素に囲まれる形になり反応が停止する. これは実 験において原料ガスの圧力を高くした場合にアモルファスカーボンが精製され SWNT が生成され ないのと対応する.

5.4.2 フラーレンと孤立炭素からの CCVD シミュレーション比較

2つのシミュレーションの比較として,まずあげられるのがナノキャップの生成の仕方である. アルコール CCVD 法のシミュレーションでは触媒金属によってキャップの生成方法が変わるとい うことである.本研究のシミュレーションでは触媒金属のサイズが変化しても基本的にキャップ の生成のしかたが変わらなかった.

圧力によって炭素がアモルファス上になるという点で、本シミュレーションのアニール時間が 短い場合に炭素と金属が反応しない状態になることと対応し、よく似た結果になっている.



(a)reasonable density



(b)too high density

C_mからの CCVD 法による実験との比較 5.5

実験によって C60 から SWNT を生成したときの解析方法として、ラマン分光法がある. ラマン 分光法によって得られるピークから生成された SWNT の直径の分布を知ることができる.

ラマン分光で使用するレーザーの波長により存在を確かめられる SWNT が決まっているため, いくつかのレーザー光を用いて直径分布を調べる. Fig. 5-17 はアルコールから生成した SWNT と フラーレンから生成した SWNT のラマンスペクトルである. アルコールを使用したときに比べて フラーレンを使用したときには SWNT の直径が細い方, 値にして 0.8nm~1.0nm あたりに集中し て分布しているのが分かる. Diameter (nm)

2

シミュレーションの結果から考えた生成モデ ルから予測される SWNT の直径分布が 6.8nm~ 1.18nm であることを考えると、実験の結果と適 合していることが分かる.



1 0.9 0.8 0.7

アルコール

488nm(青色)

第6章 結論

6.1 結論

- フラーレン C₆₀を原料とする CCVD 法による SWNT の生成をモデル化するために、フラ ーレン蒸気と金属触媒を浮遊させた状態で計算を行った.しかし、反応を計算機で再現 するための工夫である密度圧縮が定性的に現実の反応とかけ離れているであろう結果と なったため、シミュレーションの妥当性が著しく失われ異なるモデルでのシミュレーシ ョンが必要であることが分かった.
- 2. 触媒付近のみをモデル化したシミュレーションにおいては上記のような問題を回避する ことに成功し、SWNTの生成にむけ様々な条件でシミュレーションを行うことができた. 結果として、実験における温度より高い温度で、反応を高速化させる必要があること. 十分に長いアニール時間を持って反応を進めることが肝要であることが分かった.
- 3. 以上のシミュレーションの結果から SWNT 生成の初期段階であると思われる,ナノキャップの生成を観察することができた.そこから, SWNT の生成がどのように進行するかというモデルを2つ考案するに至った.
 - 金属触媒内にできる炭素の殻構造が飽和した後に付着するフラーレンが殻構造の凸部
 になりキャップ上の構造ができる. そこから SWNT が生成すると考える, フラーレン
 キャップモデル.
 - ・炭素殻構造の凸部付近に、さらに付着したフラーレンが凸部と反応することでキャップ が生成される、隣接付着モデル
- 4. 提案した生成モデルから推測される SWNT の直径分布が実験において生成される SWNT の直径の分布と一致をみせた.

6.2 今後の課題

- 実験においては金属触媒が多孔質物質(たとえばゼオライト,アルミナなど)に担持された状態で反応を開始する.そのため,金属触媒の全方位に対しフラーレンが 衝突する可能性があるかが不明である.そのため,金属触媒を担持させた状態で反応を進めるモデルを考える必要があると思われる.
- 2.本研究においては制御温度を最高で2500Kとしてシミュレーションを行った.制御 温度を2500Kとした場合,実験に比べ10⁵~10⁶程度の反応の高速化が行われている ことが分かっている⁽¹⁵⁾.それが本研究でも同様に適用できるという仮定でもとに反 応の高速化を図り,温度,衝突頻度を決定した.しかし,この点に関して,温度と フラーレンの分解速度の関係式でもって検討し,衝突頻度,制御温度等を再考した うえでシミュレーションの妥当性を強め,継続して,計算を行っていきたい.

参考文献

第1章

- (1) H. W. Kroto, et al., Nature, 318-6042 (1985), 162.
- (2) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature, 347 (1990), 354.
- (3) S. Iijima, Nature, 354 (1991), 56.
- (4) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.
- (5) D. S. Bethune, et al., Nature, 363 (1993), 605.
- (6) 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.
- (7) K.Mukhopadhyay,A.Koshio,T.Sugai,N.tanaka,H.Shinohara,Zkonya,J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999)117.
- (8) Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, The 24th Fullerene Nanotubes General Symposium, (2003),24.
 第2章
- (9) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42-15 (1990), 9458.
- (10) Tersoff, J. Phys. Rev. Lett., 56-6 (1986), 632.
- (11)<u>http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/papers/papersj.html</u>
- (12)・・・山口ポテンシャル
- (13)A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993), 5648.
- (14)C. Lee, et al., Phys. Rev. B, 37 (1988), 785.
- 第3章
- (15)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. 第4章
- (16)Chaeles Kittel 著,宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳,キッテル固体物理学入門上, 丸善, 26
- (17)西川勝,渡辺啓, 物理化学の基礎, 学術図書, 23

第5章

- (18) R. E. Smalley, et. al., Science, 273 (1996), 483.
- (19)Y. Saito, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994), L526.
- (20)H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996)471.
- (21)Y. Yamaguchi and S. Maruyama, Eur. Phys. J. D, 9 (1999), 385.

この論文を書き上げるまでに、非常に多くの方々にお世話になりました.

多忙の中,貴重なアドバイスをもって指導してくださいました,丸山助教授に心から感謝致します.

研究がシミュレーションであるという以上,計算機は研究の大切な部分を占めていました.その要である部分に関してたくさんのことを教えてくださいました,木村さん,澁田さん,ほんとうにありがとうございました.研究というものに初めて取り組み,右も左も分からないような状況の自分に,何度も適切なアドバイスをくださいました.疑問に思うことを教えていただきときは,親切な説明でたくさんの時間を割いていただきました.心から感謝いたします.

また, 崔さん, 井上さん, 村上さん, 千足さん, 手島さんら先輩方には, 研究に対する真摯な 態度を学ばせていただきました. 研究会の際には, 貴重なアドバイスもいただきました. ありが とうございました.

同室で些細な質問から様々な相談にのっていただきました,谷口さん,宮内さん,小川さん, ありがとうございました.研究の内容のみならず,万事お世話になりました.

卒論生として一年間ともにすごしてきた,枝村君,吉永君のおかげで,研究生活を楽しく,充 実したものにできたと思います.

庄司研究室の方々とは、研究の内容においては直接の関わりはありませんでしたが、研究会を 通して、貴重なアドバイスを頂き、研究の手法等を学ばせていただきました.とりわけ、丹下さ んには、稚拙な思いつきから、論文の構成に至るまで、様々な助言を頂きました.感謝いたしま す.

研究において,分子構造を考えるということが多かった中,3次元の構造を理解するのに役立 った分子模型モルタロウ(株式会社タロウ)に,深く感謝いたします.

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 SWNT の生成における触媒の働きについて

A.1 金属を除去したシミュレーション

SWNT の生成に触媒金属が不可欠であるということは実験の報告から,経験的にも明らかである.しかし,その働きに関しては未だ解明されていない.

そこで、本研究のシミュレーションの途中生成物から金属を除去して計算を行った場合にどの ような変化が起こるかを観察し、金属の有用性について検討を行った.

A.2 初期配置

本文4章にある触媒付近モデルのシミュレーションで,温度 2500K,触媒サイズ Ni256,アニ ール時間 2000ps の条件で計算を行い,シミュレーションを進め,隣接付着によってある程度チュ ーブ状の構造ができた(30450ps)のクラスタを取り出し,次のような計算を継続して行う.

1. クラスタをそのまま 2500K で 3000ps アニールする. (Fig A-1)

2. クラスタから金属原子をすべて取り除き,2500K で3000ps アニールする. (Fig A-2) アニールによる変化を観察し,金属の存在の有無の影響を調べる.



A.3 計算結果

計算結果を次頁 Fig A-3,4 に示す.

Fig A-3 が触媒をそのままにして計算を行った経過で、炭素の結合のみを表示している. Fig A-4 は触媒を除いた状態で計算を行ったもので、これも同様に触媒のみを表示させている.

まず、一見して分かることは、触媒が存在するほうでは、3000psの計算であまり大きな変化が 見られないということ.さらに、触媒金属を取り除いたほうでは、500ps程度で炭素クラスタの凹 凸が失われていくため、チューブ状になっていた部分が短くなっていくのが観察される.



A.4 考察

金属触媒を取り除いたほうで炭素クラスタが徐々にアモルファス状になってきた原因を考える と、金属触媒存在時に比べ七員環や五員環といったクラスタの形状を決定する因子が用意に変化 したためだと思われる.結合の組換えによって七員環や五員環の位置が変わるとクラスタの形状 が変化するが、金属触媒が存在すると、七員環や五員環の中央に金属触媒が存在するため、結合 の変化が起こる確率が低くなる.

結果として、チューブ状構造の発端となる凸部分の根元にある七員環の構造が安定して存在で きるかどうかが、金属触媒の有無にかかっており、SWNTの生成過程において、金属触媒が不可 欠なものになっていると考えられる.

同様の考察によって,SWNT が伸長していく原理も金属触媒の存在と,結合変化の関係によっ て解明することが可能と思われる.今後,SWNT の成長理論を立てるためには,結合の組換えに 注目したシミュレーションが必要になってくると考える. 以上

通し番号 1-72 ページ完

<u>卒業論文</u>

<u> 平成 15 年 2 月 7 日提出</u>

10152 五十嵐 康弘