

学位論文

単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学

平成 15 年 12 月

澁田 靖

目次

第一章 序論	4
1.1 研究の背景	4
1.2 カーボンナノチューブの合成方法	5
1.2.1 レーザーオープン法・アーク放電法による生成	5
1.2.2 触媒 CVD 法による生成	6
1.3 SWNT の幾何学構造	7
1.4 従来の研究: SWNT の生成機構	8
1.4.1 「スクーターモデル」や、その他の金属原子レベルが ナノチューブ生成に寄与するモデル	8
1.4.2 炭素が触媒金属を核として成長するモデル (分類 I)	8
1.4.3 炭素と触媒金属の混合物から (触媒金属の核を必要とせずに) 直接成長するモデル (分類 II)	10
1.4.4 炭素のみから生成されるモデル	11
1.5 従来の研究: 分子シミュレーションによる研究と分子動力学	12
1.6 従来の研究: 金属を表現する古典的ポテンシャル関数	13
1.7 研究の目的	15
第二章 分子動力学法の概要とポテンシャル関数の構築	16
2.1 分子シミュレーション	16
2.2 既存の原子間ポテンシャル	17
2.2.1 Brenner ポテンシャル	17
2.2.2 炭素－金属, 金属－金属間ポテンシャル	18
2.2.3 Lennard-Jones ポテンシャル	19
2.3 遷移金属ポテンシャル関数の構築	20
2.3.1 金属－金属間ポテンシャルの構築	20
2.3.2 金属－炭素間ポテンシャルの構築	24
2.3.3 配位数の定義	26
2.4 計算方法	27
2.4.1 数値積分法	27
2.4.2 時間刻み dt	27
2.4.3 温度制御	28
2.4.4 周期境界条件	31
第三章 単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学法シミュレーション	32
3.1 レーザーオープン法・アーク放電法による SWNT 生成の分子シミュレーション	32
3.1.1 前駆体クラスターのクラスタリング	32
3.1.2 FT-ICR 質量分析結果との比較	34

3.1.3 前駆体クラスター同士の衝突過程	36
3.2 触媒CVDによるSWNT生成の分子シミュレーション	37
3.2.1 モデリング	37
3.2.2 キャップ構造の生成過程	38
3.2.3 触媒金属とグラファイトの相互作用について	41
3.2.4 触媒の大きさの影響	43
3.2.5 キャップの幾何学構造及び成長速度の見積もり	45
3.2.6 密度圧縮, 時間圧縮に対する考察	47
3.2.7 密度の影響	48
3.2.8 触媒CVD過程の単層カーボンナノチューブ生成モデル	50
3.2.9 アルコールCCVD法の利点	51
3.2.10 キャップ構造のエネルギーに関する考察	52
第四章 遷移金属クラスターと炭素の相互作用に関する分子動力学シミュレーション	55
4.1 金属触媒がSWNT生成にあたえる影響	55
4.2 初期条件	57
4.3 クラスタリング過程の比較	58
4.4 金属の安定構造に関する考察	62
4.5 炭素-金属の相図の比較と結晶構造の考察	64
4.6 FT-ICR 質量分析結果との比較	71
第五章 結論	72
謝辞	73
文献	74
付録	83
A 分子軌道計算と密度汎関数法の概要	83
A.1 非経験的(Ab initio)分子軌道法の基本(Hartree-Fock 法)	83
A.2 電子相関	85
A.3 密度汎関数法	86
B 金属原子間多体ポテンシャルの微分形式	90

第1章 序論

1.1 研究の背景

1991年に飯島[1]によって筒状の炭素原子が入れ子状になった多層炭素ナノチューブ(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)が発見されるとともに、1993年に再び飯島ら[2]によって、1層の筒状の炭素原子からなる単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見され、新しいナノスケール炭素材料という研究分野がスタートした。その後、Smalleyら[3]によるNi/Co添加黒鉛を用いたレーザーオープン法によるSWNTs大量合成や、Ni/Y添加黒鉛のアーク放電法[4]による選択的SWNT多量合成が報告されて以来、ナノテクノロジーの代表的な新素材として注目を浴びている。また最近ではこれらの方法に加え、一酸化炭素[5]、炭化水素[6,7]やアルコール[8-10]を原料とした、触媒CVD法(Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD)[5]によって、より安価で大量なSWNTs合成が可能となりつつある[5-13]。特にHiPco法[14,15]とよばれる、高温・高圧条件下におけるCOの不均化反応を用いた生成方法によって合成されたSWNTsは、鉄微粒子が生成物中に含まれるが、アモルファスは殆ど生成されないという特徴があり、HiPco法で生成されたSWNTsは、約\$500/gで販売される段階にまで至っている。

特に、SWNTsはその直径と巻き方(カイラリティ)によって金属や半導体になるなどの電気的特性や、強靱な機械的特性、ダイヤモンドを越える熱伝導特性などの特異な物性を示し[16-19]、例えば電子素子[20,21]、平面型ディスプレイ等のための電界放出電子源[22,23]、走査型プローブ顕微鏡の探針[24,25]、熱伝導素子[26-28]、高強度材料[29]、導電性複合材料や水素吸蔵剤[30,31]など、多岐にわたる応用研究の対象となっている。

ナノチューブには円筒面が多層のMWNTs、単層のSWNTsがあるが、最小のMWNTsである2層カーボンナノチューブ(Double-walled carbon nanotubes, DWNTs)、 C_{60} などのフラーレン内包ナノチューブであるピーポッド(peapod)[32]や、先端がホーン状に閉じて、球状集合体をなす単層カーボンナノホーン(Single-walled carbon nanohorn, SWCNH)[33]など、興味深い新素材が次々に報告されており、この分野の研究はますます広がりを見せている。

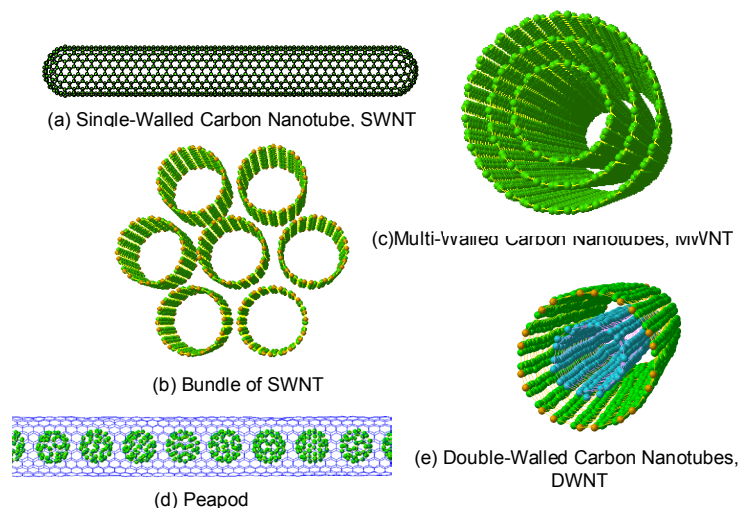


Fig. 1.1 Geometrical structures of carbon nanotubes

1.2 カーボンナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブの代表的な合成方法は、触媒金属を添加した黒鉛を、パルスレーザーやアーク放電で蒸発させる方法と、炭化水素やアルコールなどの炭素源を、触媒金属と化学的に反応させて生成する触媒 CVD 法の2つに大きく分類される。以下にこれらの原理を説明する。

1.2.1 レーザーオープン法・アーク放電法による生成

Smalley らが初めて SWNT の多量合成に成功したレーザーオープン法[3]は、現在でも、最も欠陥が少ない SWNTs の生成出来る方法の一つとして用いられている。電気炉を貫く石英管のなかに Ni/Co などの金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、これを 1200°C 程度に加熱し、500Torr 程度のアルゴンガスをゆっくりと流しながらパルスレーザーを集光させて黒鉛材料を蒸発させるという原理である。この手法はもともとフラーレンや金属内包フラーレンの高効率合成のために設計されたものであり、これらの合成法の違いは、原料となる黒鉛に 1 at.%程度の金属触媒を加えるか否かのみである。純粋な黒鉛材料を用いればフラーレンが生成され、La や Sc などの金属を加えれば金属内包フラーレンが相当量生成され、Ni/Co などの遷移金属を加えると SWNTs が生成される。レーザーオープン法では、生成物中の SWNT の収率を 60%近くまで高効率合成することが可能であるが[3]、アモルファスカーボン、炭素ナノ粒子、フラーレン、金属微粒子が相当量含まれる。これらを取り除くためには、450°C 程度の大気中で酸化させる処理や、過酸化水素、硝酸、塩酸、硫酸などと超音波分散濾過を組み合わせた処理などの生成方法が色々と工夫されている[16-19]。これらの処理によって高純度の SWNTs が得られるが、SWNTs 自体へのダメージが新たな問題として生じる。

アーク放電法[4]の場合も、フラーレン生成用の装置がほぼそのまま用いられている、真空容器内を 500Torr 程度のヘリウムガスで満たして、その中で対向する炭素電極管にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが合成され、Ni/Y などの金属を数 at. %加えると SWNTs が生成される。

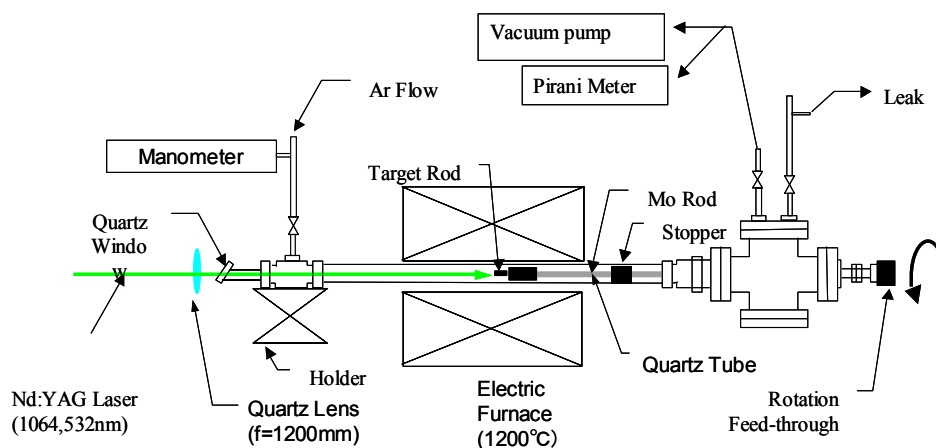


Fig. 1.2 Schematic of experimental apparatus of laser-oven technique.

1.2.2 触媒 CVD 法による生成

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価に SWNTs を生成することが出来る可能性があることから、近年、CCVD 法による SWNTs の生成方法が注目されている。MWNTs については、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)の製法[11]として実用化された方法の拡張で、フェロセンなどを熱分解して得られる金属微粒子を触媒としたベンゼンの水素雰囲気下での熱分解による大量合成方法などが実現しているが、SWNTs に関しては CCVD による生成は難しいと考えられていた。

Smalley ら[5]が、CO を炭素源とした触媒反応によって SWNTs も生成できることを報告し、その後、メタンやアセチレンなどの炭化水素の触媒分解による SWNTs 生成[6,7]が精力的に試みられている。また、丸山ら[8,9]は炭素源としてアルコールを使用することで、極めて純度の高い SWNTs を比較的低温で生成可能なことを明らかにした。触媒 CVD 法による SWNTs 生成のポイントは、触媒金属の微粒子化であり、アルミナ[6]、シリカ[10]、MgO[7]やゼオライト[8,9]に Fe/Co, Ni/CO などの遷移金属を担持させることにより、高純度の SWNTs が可能となった。またフェロセン[11,12]や $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [13]等の有機金属液体金属や金属酸化物固体の溶液を反応炉に気体状して直接導入する方法でも、良質の SWNTs 合成が報告されている。

触媒 CVD 法では、1000°C 前後に加熱した反応炉内に、担持された触媒金属微粒子を用意し、炭素源となる原料ガスと Ar 等のキャリアガスの混合ガスを流し、原料ガスを触媒と反応させてカーボンナノチューブを生成するのが一般的な方法であり、原料ガスや触媒金属の種類等によって最適な生成条件を満たすパラメータが変化する。

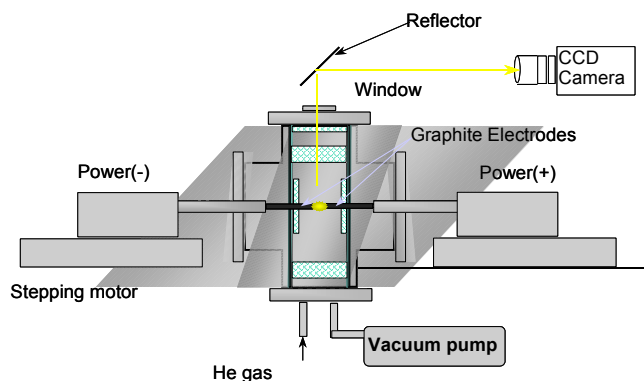


Fig. 1.3 Schematic of experimental apparatus of laser-discharge technique.

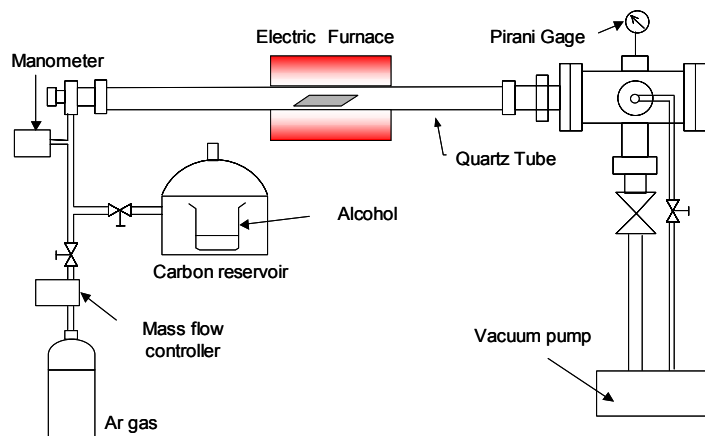


Fig. 1.4 Schematic of experimental apparatus of ACCVD technique [8].

1.3 SWNT の幾何学構造

SWNT の幾何学構造は, Fig. 1.5 に示すようにグラフェンシートの一部を切り出して丸めた構造をもつ. この切り出し方により任意のらせん構造ができる. 六方格子の基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ を用いて定義されるカイラルベクトル $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, あるいはカイラル指数 (n, m) を決めれば, SWNT の幾何学構造が一意に決定できる[16]. カイラルベクトルの大きさ

$$C_h = \sqrt{3}a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.1)$$

がチューブ円周の長さとなり, チューブ直径 d_t は,

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

で表される. ここで, a_{C-C} は炭素原子間距離である. カイラル指数の取り方は, 対称性を考慮して n, m とともに自然数, $n \geq m$ の場合を考えればよい. 一般に, (n, n) を armchair 型, $(n, 0)$ を zigzag 型, これら以外を chiral 型と呼び, armchair 型, zigzag 型のみが鏡面对称性を満たす.

また (n, m) の SWNT の軸方向の周期も n, m の関数として, 次に示す指数 (t_1, t_2) で表されるベクトル $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$ の大きさで表される.

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.3)$$

ここで d_R は n, m の最大公約数を d とすると, $n-m$ が $3d$ の倍数である場合は $3d$, そうでない場合は d という規則を満たす数である. Fig 1.5 で示した $(4,2)$ の例では $(t_1, t_2) = (4, -5)$ となる.

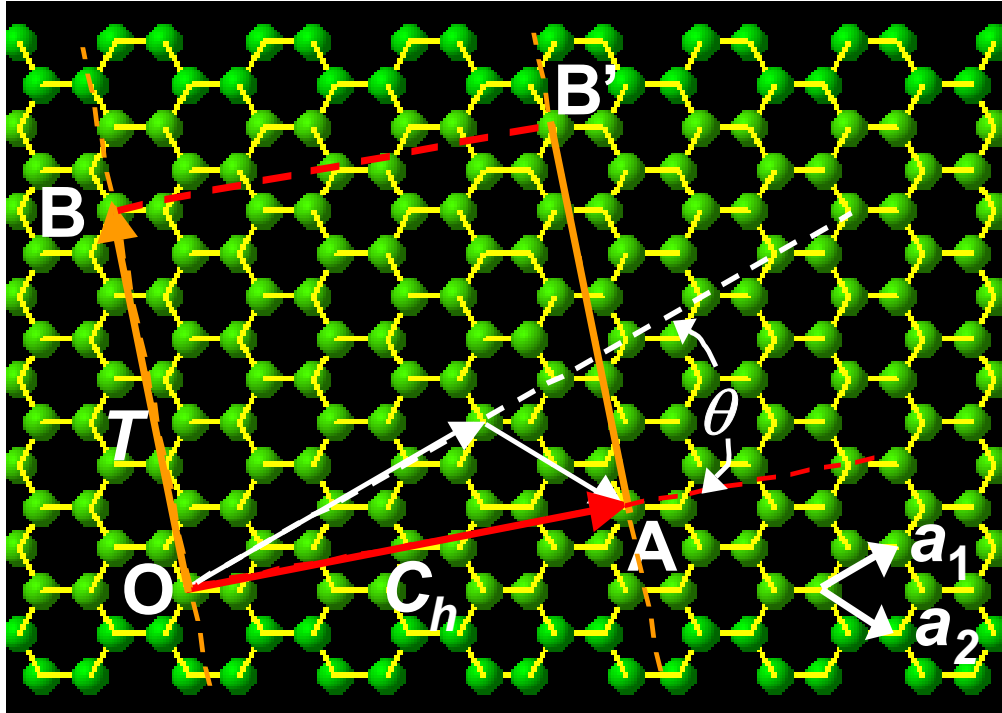


Fig. 1.5 The unrolled honeycomb lattice of a $(4,2)$ nanotube.

1.4 従来の研究: SWNT の生成機構

カーボンナノチューブの生成機構の解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御可能な生成方法の確立に向けて、非常に重要である。これまで実験、理論両面から多様なアプローチがなされ、多くの知見が得られており、様々なナノチューブの生成機構モデルが提案されている。

初期の段階では、「スクーターモデル」[3]など金属触媒が原子レベルで六員環ネットワークを組み立てていくモデルが多かったが、最近では、高温の炭素と金属の混合溶融物から温度が下がる過程でなんらかの過程で析出（または拡散した）炭素が、ナノチューブに成長するモデルが多く議論されている。これらは、炭素が触媒金属を核として成長するモデル（分類 I）、炭素と触媒金属の混合物から直接生成する（触媒金属の核を必要しない）モデル（分類 II）、金属の影響なしに炭素のみから成長するモデル（分類 III）の3つに大きく分けて考えることが出来る[34]。

1.4.1 「スクーターモデル」や、その他の金属原子レベルがナノチューブ生成に寄与するモデル

レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された、Smalley[3]らの「スクーターモデル」は1個あるいは数個の金属原子が SWNT の先端を閉じさせないように、先端に化学吸着した状態で先端を動き回り、炭素原子の付加とアニールを補助するというものであった。Tománek[35]らは *ab initio* 量子化学計算により、金属原子が armchair 型ナノチューブの先端に安定に存在することを計算し、「スクーターモデル」を支持する一方、Andriotis ら[36]は、タイトバインディング分子動力学法(Tight-binding molecular dynamics method)と *ab initio* 量子化学計算により、金属原子が最も安定に存在するのはナノチューブの開端ではなくチューブの欠陥部分であり、ここから炭素が供給されて六員環ネットワークが成長するモデルを提案した。また Banhart[37]らは in site な電顕観察と *ab initio* 計算から、Ni 原子が炭素のグラファイト化を強く促進する性質があることを報告している。

1.4.2 炭素が触媒金属を核として成長するモデル（分類 I）

レーザー蒸発法やアーク放電法では、蒸発した炭素と金属が、周囲のキャリアガスにエネルギーを奪われながら冷却する過程で、適当な温度下において、触媒金属が何らかの働きをすることによって、ナノチューブが生成されると考えられる。レーザー蒸発法において、触媒を Ni/Co から Rh/Pd に変えると SWNT の直径分布の平均が、1.2 nm から 0.8 nm 程度に細くなる[38]ことや、オープンの温度を高くすると直径が太くなる[39]などの知見が得られていることから、これらのパラメータがナノチューブ生成の重要な因子であることは間違いない。

さらに、レーザー蒸発のブルーム発光や散乱の高速ビデオ撮影によって微粒子の分布の時間発展などが測定されている[40,41]。Kokai ら[40]は光学的イメージ法によってレーザー蒸発を直接観測し、レーザーによって蒸発した炭素と金属が、レーザー照射後数ミリ秒のオーダーで、雰囲気温度(1200°C)近くまで下がり、数秒のオーダーで SWNT を含むすすの生成を確認している。

Yudasaka らは、様々な合金の触媒を用いて、レーザーオープン法やアーク放電法による生成物の構造を解析し[42-47]、合金や炭素の相図と比較し、金属触媒と炭素が溶融した状態から冷却過程で金属微粒子が析出し、これを核として炭素が析出する過程で SWNT が成長する「金属粒子モデル」を提案している[46,47]。その際、触媒金属に必要な条件として、グラファイト化触媒と

して活性であること、グラファイトに対する溶解度が低い、グラファイト表面に対して金属の結晶配向が安定していることの3つをあげ、触媒の違いがSWNT生成に与える影響を詳細に検討している[46-48].

CCVD法過程の生成モデルとしては、Smalleyらが提案した”yarmulke”（ヤムルカ、ユダヤ人がかぶる縁なしの帽子）メカニズム[5]が有名である。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、微粒子を覆うようにグラファイト構造（ヤムルカ構造）を作ると考える。金属粒子が大きい場合は、ヤムルカ構造の下に新たに小さなヤムルカ構造が形成されるが、ヤムルカが小さくなり構造が湾曲することによるひずみエネルギーが大きくなるとヤムルカ構造の縁に炭素が拡散（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。

またベンゼンなどの炭化水素を、微小金属触媒を用いて1100°C前後で熱分解して得られる気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)[11]と同様の熱分解プロセスで製造されたナノチューブの先端内部に触媒金属が残ること[11]や、触媒CVD法によって生成されたSWNTに関して、担持された触媒金属粒子を根元の核としてナノチューブが成長している様子が透過型電子顕微鏡(TEM)で観測されたことから[49]、CCVD法においても触媒金属微粒子を核として炭素が析出してナノチューブが生成されるという見方が有力である。ただ、SWNTとMWNTの生成条件の違いや、実際に得られるSWNTsの多くがバンドル構造をとることなど、まだ理解されていないことも多く残されている。

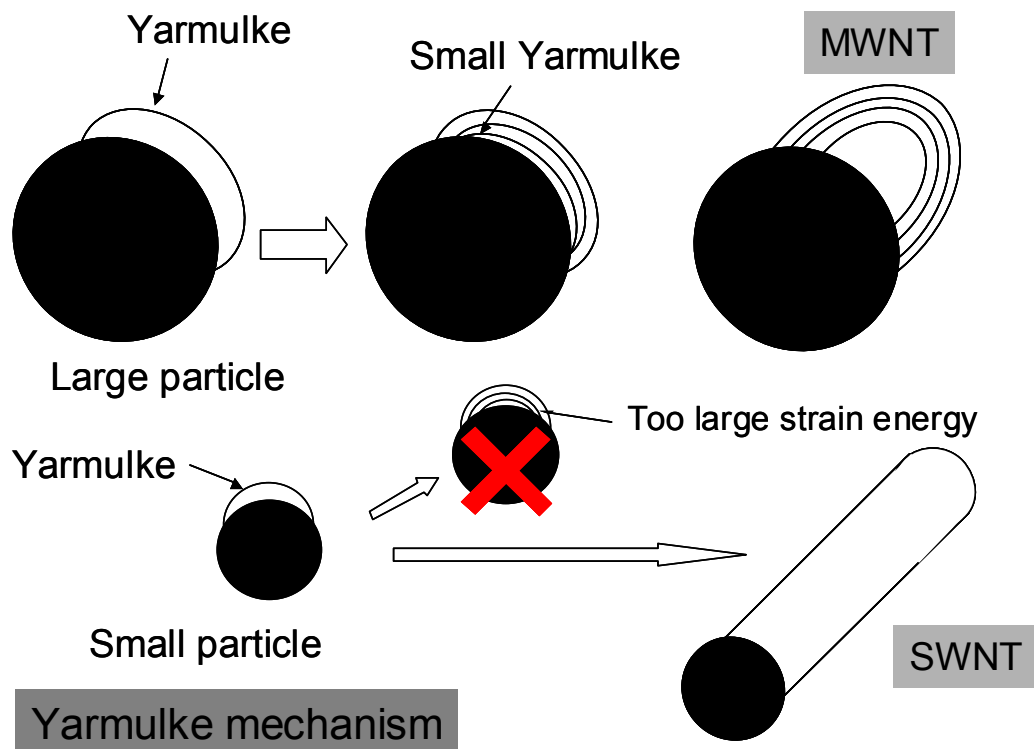


Fig. 1.6 "yarmulke" mechanism [5].

1.4.3 炭素と触媒金属の混合物から（触媒金属の核を必要とせずに）直接成長するモデル（分類 II）

レーザーオープン法やアーク放電法で生成される SWNTs は、その形態より高速道路（ハイウェイジャンクション）型やウニ型に分類される[17,19]。高速道路型は長さ数 μm 以上の SWNTs がバンドル状となって存在し、所々で分岐している。ウニ型では金属炭化物微粒子の周りに短い SWNTs が放射状に存在するが、その生成量は少ない。

Saito ら[50]は、ウニ型 SWNTs に関して、生成物の形状観察から「根元成長モデル」を提案している。アーク放電によって、蒸発された触媒金属と炭素が冷却過程で金属炭素化合物の微粒子を形成し、さらなる温度低下によって、溶解度が下がった炭素が微粒子表面から析出し、この際、SWNTs 成長の核となるキャップ構造が微粒子表面に形成されるというものである。また、Kataura らは、フラーレンなどの生成条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと、高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから、金属微粒子または金属炭素微粒子に、フラーレンの前駆体が付着することで初期核を生成する「フラーレンキャップモデル」[38]を提案している。これらは、初期の金属炭素微粒子が形成される点は前項（分類 I）の Yudasaka らが提案する「金属粒子モデル」と同じであるが、炭素が析出して SWNT が形成される際、適度な大きさの触媒金属を核として成長する（分類 I）[47]か、触媒金属を核とせずに（分類 II）、自発的に炭素がキャップ構造を形成するか[50]、フラーレンの前駆体が外から付着するか[38]が異なる。

理論的なアプローチとしては、Gavillet[51,52]らは第一原理分子動力学法によって、Co と炭素の微粒子を冷却して、表面に炭素が析出して六員環構造を形成する過程をシミュレートし、「根元成長モデル」の考えをサポートしている。また Kanzow[53]らは、古典的な熱力学定数から金属炭素微粒子から炭素が拡散、析出する速度を調べ、SWNT の直径分布について考察している。

また、レーザーオープン法やアーク放電法とは異なる SWNT の生成方法として、Kusuniki ら[54,55]は、SiC の表面分解によって配向の高いナノチューブを生成する方法を開発し、Si 面、C 面の分解の違いを、表面エネルギーの比較から説明し、配向性の高いナノチューブの生成モデルを提案しているが、SiC 結晶から均一にナノチューブが生成されることから、分類 II として紹介した。

1.4.4 炭素のみから生成されるモデル

SWNT の生成には金属触媒が必要であるが、純黒鉛をアーク放電によって蒸発することにより、 C_{60} [56]などのフラーレンや MWNT が生成されることが分かっている。飯島[1]が最初に発見したナノチューブは、フラーレン生成条件の純黒鉛ロッドを用いたアーク放電の陰極表面に堆積物中に存在した MWNT であった。金属が関与しない MWNT の生成モデルは、飯島の発見後、比較的早い段階から議論されている。

Saito ら[57]は、高温のためチューブの先端が疑似液体状態の微粒子化し、強電場によって微粒子の表面が引っ張られ、直線状に成長していく「疑似液体モデル」を提案し、一方、Iijima ら[58]は、まず先端が開いた単層のナノチューブが核生成し、これを内側の壁とし、チューブの側面で新しい層が一層ずつ核生成する「開端モデル」を提案した。このモデルではチューブの開端部と側面のグラファイト部のエネルギー差から、成長速度に大きな差ができ、アスペクト比の高い構造を形成するとし、五員環が形成され、開端部が閉じるとチューブの成長が止まると説明している。金属触媒なしにチューブの開端が維持される理由については、強電場によって保持されるという Smalley の初期のアイデア[59]の他、太いチューブでは六員環が形成されやすく、チューブ先端が開いた状態が維持されやすいことが、分子動力学シミュレーション[60]によって提案されていたが、最近になって、最も内側の直径が $4\text{\AA}$ という非常に細いチューブが確認され[61]、その生成機構には不明な点が依然残されている。

単層カーボンナノホーン(SWNH)[33]は、純黒鉛をパワーの強い CO_2 レーザーで蒸発することで生成される。生成温度などの条件によって形状が異なるなど興味深い点が多く詳細に検討されている[154]。また Kawai ら[62]は Tight-Binding 分子動力学によって、2 枚の小さなグラフェンシートが融合して、ナノチューブ状のほかに、ナノホーンの先端部とみなせる円錐形をとる過程を検討している。

1.5 従来の研究: 分子シミュレーションによる研究と分子動力学

現在の計算機環境では、実験系のサイズやタイムスケールを再現することは不可能であり、SWNT 生成の全過程を直接的に検討することは困難である。さらに、触媒となる遷移金属と炭素との相互作用を適切に表現できるポテンシャル系が確立していないことから、古典的な分子動力学法(Molecular Dynamics Method, MD)及び、タイトバインディング分子動力学法(Tight-Binding Molecular Dynamics Method, TBMD)によって、触媒金属が炭素系にどのような影響を及ぼしてSWNT が生成されるかについては、ほとんど検討がなされていないのが現状である。

炭素のみに系に対しては、古典的な多体ポテンシャルである Tersoff ポテンシャル[63]や、その改良型の Brenner ポテンシャル[64]を用いて、特定の拘束条件をつけての SWNT の生成過程[65,66]や、ナノチューブの欠陥が Stone-Wales(SW)変換[67]によって修復される過程をシミュレートした例[68]が報告され、また、TBMD によっても、2枚のグラフェンシートが融合して円筒形や円錐形に発展する過程や[62]、細い2本のナノチューブが長いナノチューブに融合する過程[69]などが検討されている。

触媒金属の働きに関しては、「スクーターモデル」に関する Tománek[35]らの *ab initio* 量子化学計算や、Andriotis ら[36]の TBMD と *ab initio* 量子化学計算、また Banhart[37]らの *ab initio* 計算から、Ni 原子が炭素のグラファイト化作用の検討など(1.4.1 参照)、原子レベルで検討したものは幾らか報告されている。さらに Gavillet[51,52]らは、第一原理分子動力学法[70]によって、Co と炭素の微粒子を冷却して、表面に炭素が析出して六員環構造を形成する過程をシミュレートし、「根元成長モデル」の考えをサポートしているが(1.4.3 参照)、第一原理計算ゆえ、分子の個数と計算時間に制限があるのが現状である。

古典分子動力学によって炭素と金属との相互作用については、Yamaguchi ら[71-73]が、炭素金属クラスターの密度汎関数法を用いた計算により、La, Sc, Ni に関して炭素金属間の古典ポテンシャル関数を構築し、金属内包フラーレンの生成過程を分子動力学法シミュレーションにより詳細に検討している。

1.6 従来の研究: 金属を表現する古典的ポテンシャル関数

一般的に、原子間相互作用は、ペア（二体）ポテンシャル、ペア汎関数、クラスター（多体）ポテンシャル、クラスター汎関数の4種類に分類できるとされている[74]。ペアポテンシャルは、2原子の位置座標のみに依存する（二体）ポテンシャルで Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル[75]、Morse ポテンシャル[76]などが有名である。ペア汎関数はペア関数（ポテンシャル）部分と、ペア関数の汎関数との二つの項からなるポテンシャル関数で原子挿入法(Embedded Atom Method, EAM)[77]などがある。また、クラスターポテンシャルは二体力に加えて、3つ以上の原子の位置座標から決まる多体力を導入したポテンシャルで、角度依存性の強い物質を表すのに用いられ、例としては Si や Ge を表現する Stillinger-Waber ポテンシャル[78]などが挙げられる。さらにクラスター汎関数は、二体力項と多体関数の汎関数からなる項で、クラスターポテンシャルでは表現できなかった化学反応系を表現できるとされており、 Tersoff ポテンシャル[63,79]や Brenner[64]ポテンシャルなどが有名である。

完全な金属結晶に関しては、Girifalco ら[80]が蒸発熱、格子定数、圧縮率等の実験値から Morse 型ポテンシャルにフィッティングしており、これらのパラメータによって計算された面心立方格子(face-centered cubic, FCC)や体心立方格子(body-centered cubic, BCC)の金属結晶の弾性定数が、実験値とよく一致することが確かめられている。ちなみに Morse 型ポテンシャルは

$$\phi(r) = D_e [\exp\{-2\beta(r - R_e)\} - 2\exp\{-\beta(r - R_e)\}] \quad (1.4)$$

で表され、 D_e は解離エネルギー、 R_e は平衡原子間距離、 β は距離の逆数の次元を持つパラメータである。Morse 型ポテンシャルでは、多くの金属の完全結晶に対しては有効であるが、空孔や欠陥が存在する場合や表面での性質をうまく表現できないため、多体力効果を持つ新しいポテンシャル関数が提案されている。

Daw ら[77]は密度汎関数法[81,82]に基づき、金属の全エネルギーを二体項と電子密度の汎関数項の和で表現する EAM を開発した。

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(n_i) \quad (1.5)$$

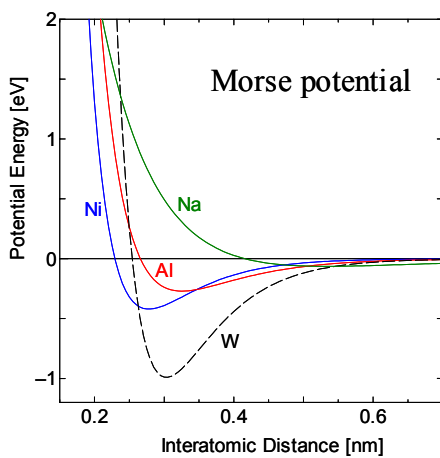


Fig. 1.7 Morse Potential for Metals [80].

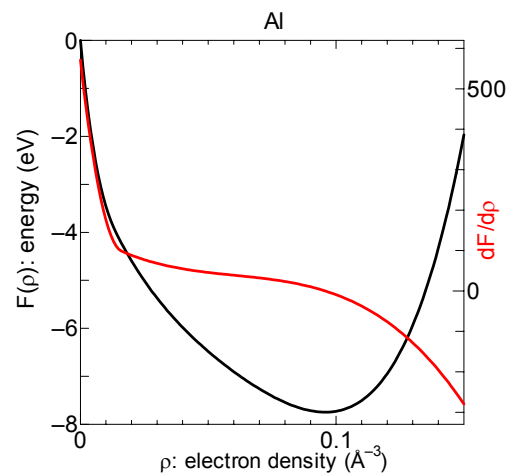


Fig. 1.8 An Example of Energy Gain for EAM[85]

ϕ は原子核間の反発ポテンシャル, F は原子 i の位置での原子密度 n_i に, 原子 i を埋め込むのに必要なエネルギーである. n_i は原子 i の位置での孤立原子の電子密度 ρ_j^a の重ね合わせによって近似される.

$$n_i = \sum_{j=1}^N \rho_j^a(r_{ij}) \quad (1.6)$$

ρ_j^a には孤立原子のハートリーフォック方程式から求めた電子密度が用いられる. s 電子成分に相当するパラメータ N_s を導入し, N を全価電子数, $\rho_s^a(r)$, $\rho_d^a(r)$ をそれぞれ s , d 軌道の電子密度とすると, ρ_j^a は以下のように表される.

$$\rho_j^a(r) = N_s \rho_s^a(r) + (N - N_s) \rho_d^a(r) \quad (1.7)$$

ここで埋め込みエネルギー $F_A(n_i)$ を定めるために, 当初, Daw ら[77]はバルク純金属の弾性定数, 潜熱, 空孔形成エネルギーの実験値にフィッティングしてパラメータを決定したが, 合金の場合も適切に表現出来る形として, 純金属の凝集エネルギー[83]を用いて $F_A(n_i)$ を決める方法が提案され[84], 以後, 様々な形の埋め込み関数 $F_A(n_i)$ が提案されている[85,86].

ここで上記の Morse ポテンシャルや EAM は, バルク状態の物性値を基にパラメータが決定されている. 一般に, 原子が数十個, 数千個といった金属クラスターの物性はバルクのそれとは大きく異なる[87,88]. クラスターは表面原子の割合が多いことから融点の低下[89]が起こり, また, 特異な幾何構造, 電子構造から, 遷移金属における超常磁性[90]や特定の魔法数をもつクラスターの磁気モーメント低下[91], 原子数の増加による磁性転移[92], 他にも, 例えば分子量約 400 以下の Hg クラスターが絶縁体となる金属-絶縁体転移[93]などバルクにはない特異な物性が見られる.

Yamaguchi ら[71-73]は, 炭素金属クラスターの密度汎関数法を用いたエネルギー計算と Tight-binding 法によるエネルギー計算結果[94]から, La, Sc, Ni に関して金属クラスター, 炭素金属クラスターに特化した多体汎関数型の古典ポテンシャル関数を構築し, 金属内包フラーレンの生成過程を検討している.

また, 金属表面での解離吸着などの化学反応を記述する半経験的ポテンシャルとして London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPS)法が知られている[95]. LEPS 法は, 既知の二原子ポテンシャルを用いて, 三番目の原子が接近するときのポテンシャル変化をクーロンエネルギーと交換エネルギーを用いて表現したものである. 芝原ら[96,97]は, Pazzi ら[98]が定めたパラメータを用い, 酸素分子が銀表面に衝突する際の反応確率や表面エネルギー伝達について検討している.

1.7 研究の目的

SWNTの生成メカニズムの解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量、高純度かつ直径やカイラリティまでも制御したSWNT生成に向けて非常に重要である。1.4項で述べたように様々な興味深い生成機構が個々に提案されているが、これらの概要や個々のモデルの違いを総合的に比較、理解する機会はそれほどないのが現状である。

本研究では、長時間、大規模な計算が可能な、古典分子動力学法によって、SWNTの生成過程を分子シミュレートし、その生成機構について考察することを目的とした。SWNTの生成過程においては、触媒金属の働きが支配的要因であるにもかかわらず、これらを含んだ動力学シミュレーションは、触媒金属と炭素の相互作用を適切に表現するのが困難なためほとんどなされていない(1.5, 1.6参照)。そこで代表的なSWNTの生成手法である、黒鉛蒸発法(レーザーオープン法、及びアーク放電法)、触媒CVD法の2過程をシミュレートし、それぞれの過程でのSWNT生成プロセスについて考察した。さらに、触媒の種類の違いによってSWNTの生成量が大きく変化する理由を説明するため、鉄、コバルト、ニッケルと炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現し、分子レベルから物質毎に触媒能の異なる理由を説明することを目的として、新たにこれらを表現するポテンシャル関数を構築する。さらに、構築したポテンシャルを用いて、触媒金属クラスターと炭素の凝縮過程の分子動力学法シミュレーションを行い、触媒金属の違いがSWNT生成に与える影響について検討する。

第2章 分子動力学法の概要とポテンシャル関数の構築

2.1 分子シミュレーション

カーボンナノチューブの生成機構に対する考察は、実験結果に基づいて考察される場合がほとんどで(1.4 参照), 理論やシミュレーションによる検討は、実験から検討されたモデルの部分的検証[35-37,51-53,65-69]に使われてきた場合がほとんどである。これらの部分的検証にとどまらず、触媒金属と炭素の混合材料をレーザー蒸発させ、ナノチューブが生成される実験的プロセスを直接、分子レベルからシミュレートできれば、生成機構の解明に大きく寄与することは間違いないが、金属を含む系での化学反応を正確に取り扱い、かつ、実時間でミリ秒や秒のオーダーにわたる時間変化を現実的に計算する方法は現在の計算機レベルでは不可能である。

分子シミュレーション手法は、電子構造をどのレベルまで正確に計算するかによって大まかに下記のように分類できる[99]。電子の波動関数を時間依存の問題として解く時間依存密度汎関数法と、これに原子核の動力学を加えた第一原理分子動力学から始まり、定常の電子状態を正確に計算する分子軌道法[100]や密度汎関数法[81,82], Car-Parrinello 法[70]として知られる定常の密度汎関数法に原子の動力学を含めた手法、局所近似の密度汎関数法(LDA)[101,102], 電子の重なり積分を経験的パラメータで与える Hückel 近似 (Tight-Binding 法), このレベルでの電子状態計算に分子動力学を加えたタイトバインディング分子動力学法(Tight-Binding MD,TBMD), 電子状態計算は行わずに原子間相互作用をポテンシャルとして与えてしまう古典分子動力学法などがある。順に原理的な電子状態の正確さが劣るようになるが、計算負荷がかかるくなり、取り扱える原子数と時間スケールが大きくなる。

本研究では、可能な限り長い実験的プロセスを再現するため、原子数と時間スケールを大規模に扱える古典分子動力学法によって、SWNT 生成過程をシミュレートし、その生成機構について検討する。また古典分子動力学法において、炭素と遷移金属の相互作用を表現するポテンシャル関数が確立していないことから、Fe, Co, Ni と炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現し、分子レベルから物質毎に触媒能の異なる理由を説明することを目的として、新たにこれらを表現するポテンシャル関数を構築する。

2.2 既存の原子間ポテンシャル

古典分子動力学では、得られる現象は、原子間相互作用を表すポテンシャルに依存する。炭素間共有結合を表すポテンシャルとしては、以下に示す Brenner ポテンシャル[64]が一般的に用いられており、本研究でも採用した。一方、炭素－金属間、金属－金属間を表現するポテンシャルは、炭素の Brenner ポテンシャルのように確立されたものではなく、計算する対象によって、注意深く検討する必要がある(1.6 参照)。第3章では Yamaguchi らが開発した、炭素金属クラスターに特化した多体汎関数型ポテンシャルを用いて、レーザーオープン法、触媒 CVD 法に2過程をシミュレートし、それぞれの過程における SWNT 生成プロセスについて検討した。また第4章で、触媒金属の違いが SWNT 生成に与える影響をより詳しく考察するため、次項で、Fe, Co, Ni の違いを表現できるポテンシャル関数を新たに構築する。

2.2.1 Brenner ポテンシャル[64]

系全体のポテンシャル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。

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

ここで以下に示す $V_R(r)$, $V_A(r)$ はそれぞれカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の反発力項, 引力項である。 S はパラメータで, $S=2$ のとき, 一般的な Morse 型(1.4)に一致する。

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

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

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

B_{ij}^* 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な引力項係数となっている。

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (2.5)$$

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

Table 2.1 Potential parameter for Brenner potential [64].

$D_e(\text{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	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

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

ちなみに、Brenner ポテンシャルでは B_{ij}^* の値は、(2.5)式に補正項 F を加えたものを提案している[64]が、これは炭化水素分子などの π 共役結合に関して最適化するための補正である。山口らは、水素終端されていない小型のクラスターに関して、これらの補正項が不適当な影響を与えることを確認し、補正項を省略した形で Brenner ポテンシャルを使用している[71-73,103-106]でも、孤立炭素からナノチューブに成長する過程を再現するために、これらの補正項を省略した。

2.2.2 炭素—金属, 金属—金属間ポテンシャル[71-73]

Yamaguchi ら[71-73]は、炭素金属クラスターの密度汎関数法を用いたエネルギー計算と Tight-binding 法によるエネルギー計算結果[94]から、La, Sc, Ni に関して金属クラスター、炭素金属クラスターに特化した多体汎関数型の古典ポテンシャル関数を構築し、金属内包フラーレンの生成過程を検討している。小型のクラスター MC_n, M_n (M: La, Sc, Ni, $n = 1-3$) について、Becke の 3 変数交換ポテンシャル[107]と Lee-Yang-Parr の相関ポテンシャル[108]からなる相関交換汎関数 B3LYP と、基底関数系 LANL2DZ[109-111]を用いた密度汎関数法により、Gaussian94[112]を用いて様々な原子間距離に対してのエネルギーを計算し、以下に示す関数形にフィッティングすることで多体汎関数型ポテンシャルを構築している[71-73]。

炭素—金属間ポテンシャルは、基本的に Brenner ポテンシャルと同じ形で構築されているが、引力項の係数 B^* を金属原子の炭素配位数 N^c の関数として定義することで、金属と炭素間で働く多体効果を表現している。また La と Sc に関しては、クーロン引力項 V_C を加えて電荷移動を表現している。

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

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

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

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

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

$f(r)$ は Brenner ポテンシャル同様、カットオフ関数を表し、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ている。

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

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

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

金属－金属間に関しても，(2.8)式と同様に，引力項，斥力項（同種金属間ポテンシャルのため，クーロン項は省略）に分離して定式化しているが，ここでは B^* を使うかわりに，結合エネルギー D_e と平衡原子間距離 R_e を金属配位数 N_{ij}^M の関数として以下のように表現している．

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij} - 1)\} \quad (2.16)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N_{ij} - 1)\} \quad (2.17)$$

$$N_{ij} = \frac{N_i^M + N_j^M}{2}, \quad N_i^M = 1 + \sum_{\text{metal } k (\neq j)} f(r_{ik}) \quad (2.18)$$

Table 2.2, 2.3 にポテンシャルパラメータを示す．本研究では，遷移金属を触媒として生成される SWNTs の生成過程をシミュレートするため，第3章において Ni に関するパラメータを使用した．また，第4章では，密度汎関数法を用いて Fe, Co, Ni の小型クラスターのエネルギーを計算し，上記の関数形にフィッティングすることで，Fe, Co, Ni およびそれらと炭素に関するポテンシャルパラメータを新たに決定している（第4章参照）．

2.2.3 Lennard-Jones ポテンシャル[75]

3.2 項の触媒 CVD 過程のシミュレーションでは，炭化水素やアルコールなどの炭素源原子を簡潔に表現するため，孤立炭素原子間に，以下に示す Lennard-Jones ポテンシャルを働かせることによって，触媒金属上の炭素原子のみが，共有結合を作り得る環境を実現した．ちなみに，グラフアイト層間に働く van der Waals 力を炭素原子あたりのポテンシャルとして表現したパラメータは $\varepsilon=2.5\text{meV}$ ， $\sigma=3.37\text{\AA}$ [113]となる．

$$E = 4\varepsilon \left\{ \left(\sigma / r \right)^{12} - \left(\sigma / r \right)^6 \right\} \quad (2.19)$$

Table 2.2 Potential parameter for metal-carbon interaction [71].

	$D_e(\text{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	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
Sc-C	3.82	1.3	1.7	1.80	2.7	3.0	0.0936	-0.8	0.0300	1.020
Ni-C	3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3.0	0.0330	-0.8	-	-

Table 2.3 Potential parameter for metal-metal interaction [71].

	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$D_{e1}(\text{eV})$	$D_{e2}(\text{eV})$	C_D	$R_{e1}(\text{\AA})$	$R_{e2}(\text{\AA})$	C_R	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
La-La	1.3	1.05	0.740	2.64	0.570	3.7	0.777	0.459	4.0	4.5
Sc-Sc	1.3	1.4	0.645	1.77	0.534	3.251	0.919	0.620	3.5	4.0
Ni-Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

2.3 遷移金属ポテンシャル関数の構築

2.3.1 金属—金属間ポテンシャルの構築

小型の遷移金属クラスターの構造に関しては、様々な分子軌道計算[88,94,114-116]によって検討されており、最安定構造として3量体では三角形、4量体では四面体構造を取る。またクラスターが歪むことにより1電子軌道が分裂し、基底状態の縮重が除かれ安定化するヤーン・テラー効果[88]によって3量体、4量体とも歪んだ構造をとることが分かっている(図2.1)。しかし、ここでは配位数と結合間距離に依存したポテンシャル関数を構築するためのポテンシャルエネルギー面を得ることが目的なので、 M_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 2-4$) クラスターに関して、結合間距離をそれぞれ $1.8 - 3.5 \text{ \AA}$ の範囲で $0.05 \text{ \AA}$ 間隔に对称を保ちながら変化させて、各点の全エネルギーを密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)[81,82]によって計算した。

実際の計算には Gaussian98[117]を用い、交換相関汎関数として、混成 Functional として優れた Becke の3変数交換ポテンシャル[107], Coole-Salvetti 型の Lee-Yang-Parr 相関ポテンシャル[108]を採用し(B3LYP), 基底関数として核近傍の電子を有効内殻ポテンシャル(Effective Core Potential, ECP)で表現した LANL2DZ[109-111]を採用した。密度汎関数法の詳細は付録Aに別記した。

求めた全エネルギーと孤立状態(結合距離無限大)の全エネルギーとの差を取ることによって、結合エネルギーが求められるが、有限個の基底関数をもちいた分子軌道法計算において複数の原子からなる全エネルギーと、孤立原子の全エネルギーとの比較の際に必然的に生じる BSSE(Basis Set Superposition Error)[118]の影響を考慮する必要がある。ここでは、クラスター内の1つの原子以外を仮想原子に置き換えて、同様にポテンシャルエネルギー面を求め、仮想原子の効果が重複しないように、クラスターの全エネルギーとの差をとって結合エネルギーを求めた。

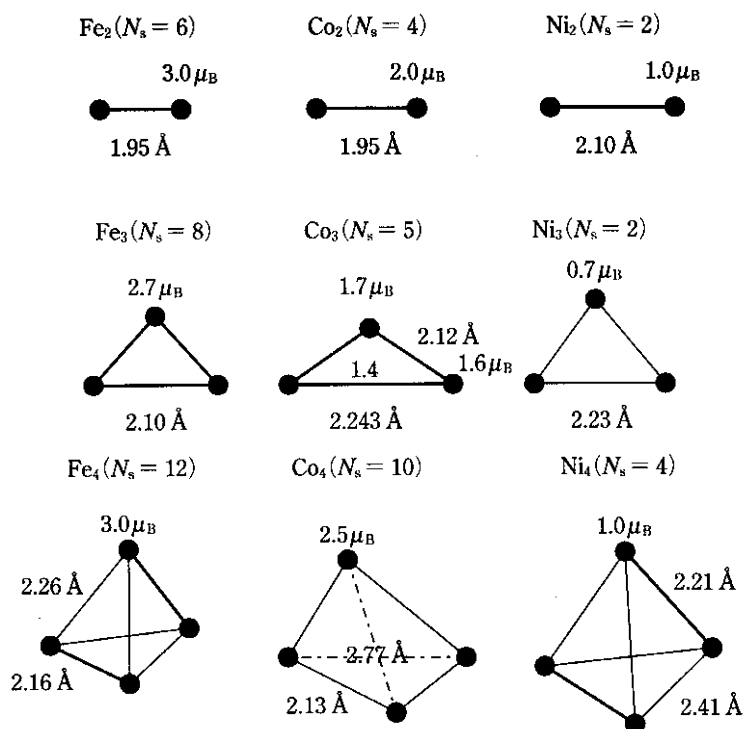


Fig. 2.1 Calculated geometry for the ground states of Fe_n , Co_n and Ni_n ($n \leq 4$)[114].

図 2.2 に上記の方法で求めた M_n (M: (a) Fe, (b) Co, (c) Ni; $n = 2-4$) クラスターの結合エネルギーを示す。スピン状態に関しては、基底状態で取り得るすべての組み合わせについて計算している (図中の数字が $2S+1$ を表す)。いずれの場合もスピン状態によってエネルギーにばらつきが生じる。一般に小さいサイズのクラスターではスピンのそろった強磁性状態であると考えられているが[88,92], ここでは必ずしも強磁性状態が最も低いポテンシャルカーブを示さなかった。これは本研究で用いた密度汎関数法で電子相関の効果を適切に表現できていない可能性がある。正確には、基底状態の電子配置に励起状態の混ざった配置間相互作用(Configuration Interaction) (付録 A

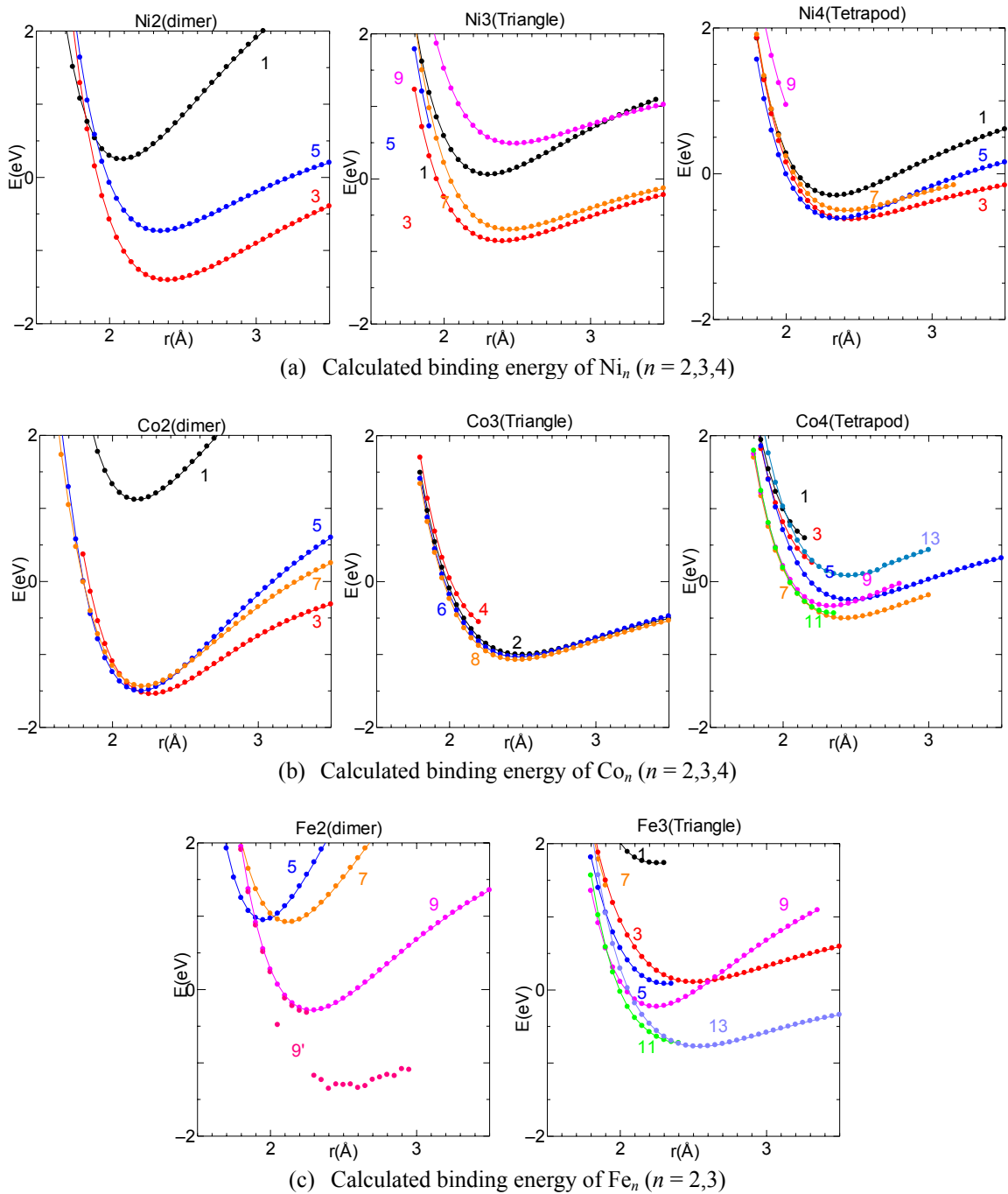


Fig. 2.2 Calculated binding energy of Ni_n , Co_n and Fe_n with various spin states by B3LYP/LANL2DZ.

参照)を考慮する必要があるが[119], ここでは配置間相互作用は考慮せず, 密度汎関数法で得られた最安定な基底配置に関するポテンシャルを採用した. また Fe に関しては収束性が悪く, Fe_4 のポテンシャルを得ることができなかったため, Fe_2 , Fe_3 のデータのみを採用する.

分子軌道計算で得られた各クラスターの最安定な基底配置のポテンシャルカーブを以下の一般化 Morse ポテンシャルにフィッティングさせる.

$$E = \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\} - \frac{D_e \cdot S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\right\} \quad (2.20)$$

Fe, Co, Ni でそれぞれ β を共通とし, これと結合エネルギー D_e および, 平衡結合間距離 R_e をパラメータとし, 元素毎に最急降下法で誤差が最小になるようにフィッティングした. なおパラメータ S は 1.3 に固定した. 図 2.3 に各元素の最安定な基底配置のポテンシャル及びフィッティング関数, パラメータを示す. 実際には, 配位数 2 以上では角度依存性を考慮する必要があるが, これは配位数変化に対する影響に比べて小さいためここでは無視している. 次に, 結合エネルギー D_e および, 平衡結合間距離 R_e の配位数 N に対する変化を以下の式にフィッティングさせる.

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N-1)\} \quad (2.21)$$

$$R_e = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N-1)\} \quad (2.22)$$

図 2.4 にフィッティング関数及びパラメータを示す. 図 4.5 のデータの他に Ni, Co に関しては面心立方格子(fcc)(配位数 12), Fe に関しては体心立方格子(bcc)(配位数 8)の場合を加え, 値は Morse ポテンシャルのパラメータ[80]を用いてフィッティングした. また Fe に関しては, 配位数の変化に対する結合間距離の変化が小さいため, 一定とした.

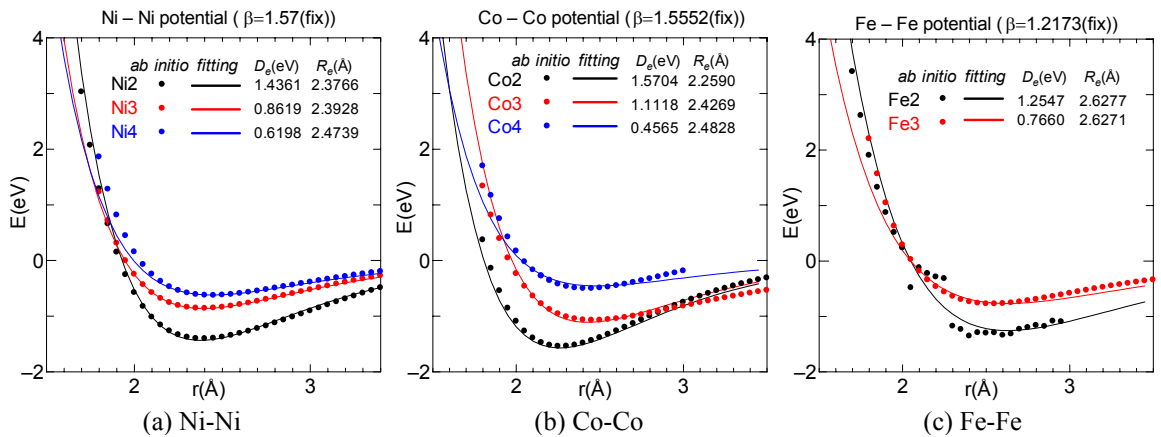


Fig. 2.3 Fitted potential function from the lowest ground state by B3LYP/LANL2DZ.

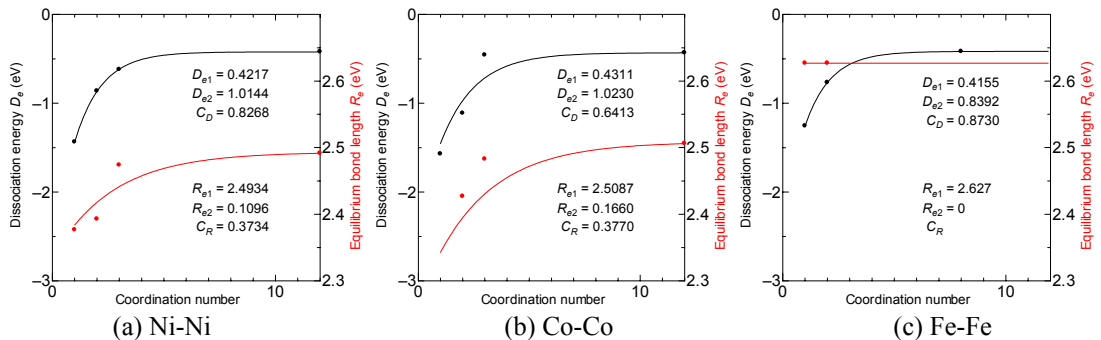


Fig. 2.4 Fitting of binding energy and equilibrium bond length.

TABLE 2.4 Potential parameter for metal-metal interaction.

	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$D_{e1}(\text{eV})$	$D_{e2}(\text{eV})$	C_D	$R_{e1}(\text{\AA})$	$R_{e2}(\text{\AA})$	C_R	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
Fe-Fe	1.3	1.2173	0.4155	0.8392	0.8730	2.627	0	-	2.7	3.2
Co-Co	1.3	1.5552	0.4311	1.0230	0.6413	2.5087	0.1660	0.3770	2.7	3.2
Ni-Ni	1.3	1.5700	0.4217	1.0144	0.8268	2.4934	0.1096	0.3734	2.7	3.2
Ni-Ni[71]	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

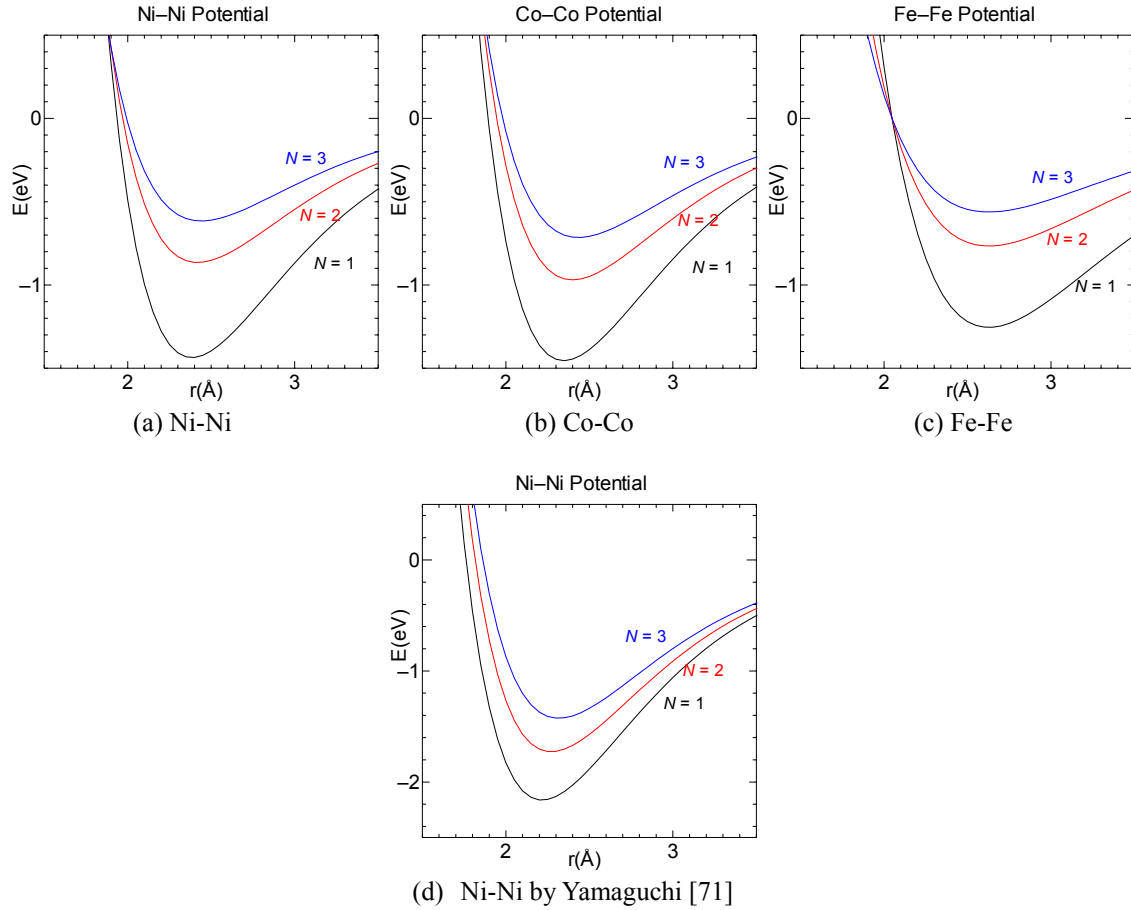


Fig. 2.5 Potential functions for transition metals.

これらのフィッティングによって得られたパラメータの値を表 2.4 に、Fe, Co, Ni および第 3 章で使用した Yamaguchi が開発した Ni-Ni 系[71]について配位数 $N=1-3$ における関数形を図 2.5 に示す。図中の数字が配位数を表す。一連のフィッティング関数は Yamaguchi の方法[71-73]を採用しているため、基本的に似通った傾向を示すが、Yamaguchi は結合エネルギーに関して、実験値[120]に合わせるための補正をしているため、結合エネルギーが本結果と比べて深くなっている。本結果では Ni, Co ポテンシャルは同じような傾向を示すが、Fe ポテンシャルが前者に比べ、距離の増加に対してなだらかな(β が小さい)点が大きく異なる。

2.3.2 金属—炭素間ポテンシャルの構築

次に金属炭素間のポテンシャル関数を構築する．まず図 4.8 に示す形の小型のクラスター MC_n (M: Fe, Co, Ni; $n = 1, 3, 4$) について，結合間距離をそれぞれ $1.5 - 3.0 \text{ \AA}$ の範囲で $0.05 \text{ \AA}$ 間隔に对称を保ちながら変化させて，各点の全エネルギーを密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)[81,82]によって計算した．図 2.6 のクラスターの形状は，原子価電子対反発(valence shell electron pair repulsion, VSEPR)理論[121]に基づき，中心原子(ここでは金属)の周りの電子対はお互い反発し，なるべく離れる形で配置した．金属金属間ポテンシャル同様，角度依存性を考慮する必要があるが，配位数変化に対する影響に比べて小さいため無視し，VSEPR 理論に基づく配置に関するポテンシャルを採用した．

図 2.7 にクラスターの結合エネルギーを示す．全エネルギーと孤立状態（仮想原子を導入し BSSE を考慮）の全エネルギーとの差を取ることによって，結合エネルギーを求めた．ただし MC_2 に関しては，SCF(self-consistent field)解の収束性が悪く，ポテンシャルカーブが得られなかった．スピン状態に関しては，基底状態で取り得るすべての組み合わせについて計算している（図中の数字が $2S+1$ を表す）が，先ほど同様，配置間相互作用は考慮せず，密度汎関数法で得られた最安定な基底配置に関するポテンシャルを採用する．

分子軌道計算で得られた各クラスターの最安定な基底配置のポテンシャルカーブを以下の一般化 Morse ポテンシャル(2.23)にフィッティングさせる．引力項 B^* に係数に配位数の情報が入る点は Brenner ポテンシャルと同様であるが， B^* に角度依存性が含まれないため，式(2.24)の形で表現できる[71-73]．

$$E = \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\} - B^* \frac{D_e \cdot S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\right\} \quad (2.23)$$

$$B^* = \{1 + b(N-1)\}^\delta \quad (2.24)$$

各系に対し，結合エネルギー D_e ，平衡原子間距離 R_e ，ポテンシャル関数の形を決定するパラメータ β ， δ ， b の 5 つのパラメータを動変数とし，最急降下法で誤差が最小になるようにフィッティングした．パラメータ S は 1.3 に固定した．図 2.8 に各元素の最安定な基底配置のポテンシャル及びフィッティング関数，パラメータを示す．結合エネルギー D_e の大きさは $\text{Co-C} > \text{Fe-C} > \text{Ni-C}$ となり，Co-C では配位数が少ない場合の D_e が低いため，配位数の変化に対し結合エネルギーの変化が大きいのが特徴である．またこれらのフィッティングによって得られたパラメータおよび Yamaguchi が開発した Ni-C 系[71]パラメータの値を表 2.5 にまとめる．

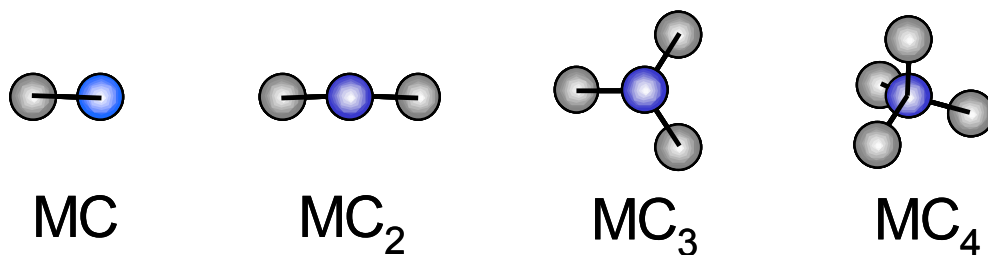


Fig. 2.6 Geometrical Structure of MC_n ($n = 1-4$) clusters.

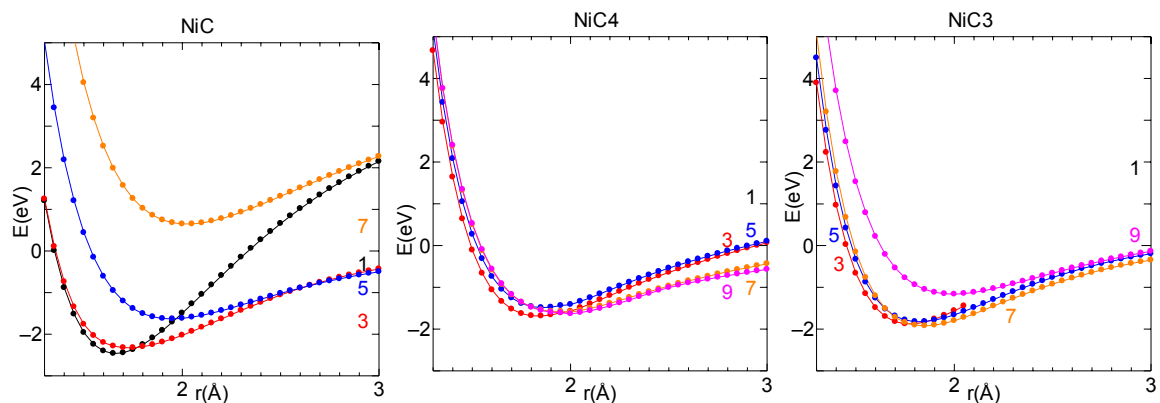
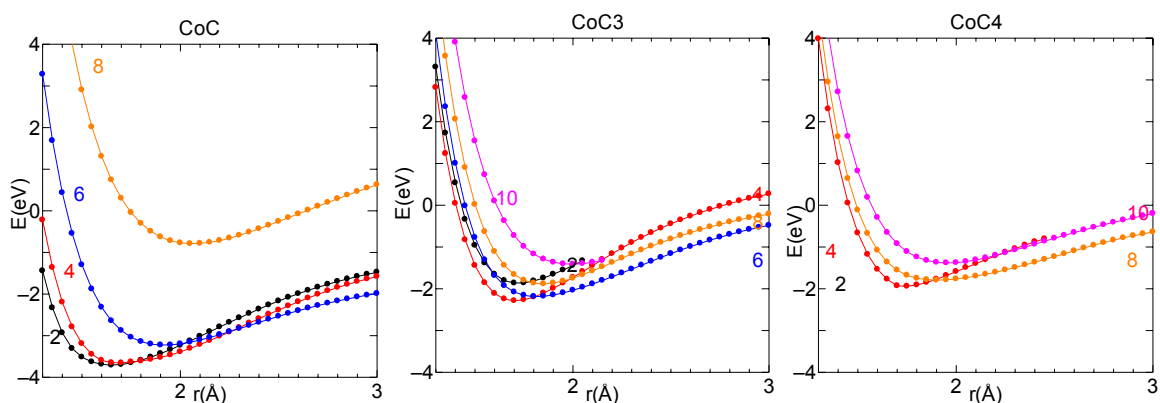
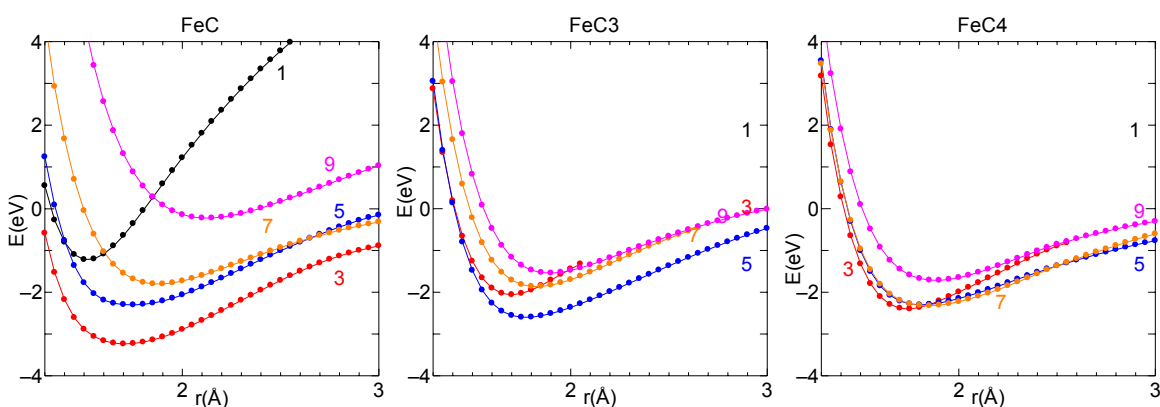
(a) Calculated binding energy of NiC_n ($n = 1, 3, 4$)(b) Calculated binding energy of CoC_n ($n = 1, 3, 4$)(c) Calculated binding energy of FeC_n ($n = 1, 3, 4$)Fig. 2.7 Calculated binding energy of NiC_n, CoC_n and FeC_n with various spin states by B3LYP/LANL2DZ.

TABLE 2.5 Potential parameter for interaction between carbon and transition metals.

	$D_e(\text{eV})$	S	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	b	δ
Fe-C	3.3249	1.3	1.5284	1.7304	2.7	3.0	0.0656	-0.4279
Co-C	3.7507	1.3	1.3513	1.6978	2.7	3.0	0.0889	-0.6256
Ni-C	2.4673	1.3	1.8706	1.7628	2.7	3.0	0.0688	-0.5351
Ni-C[71]	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8

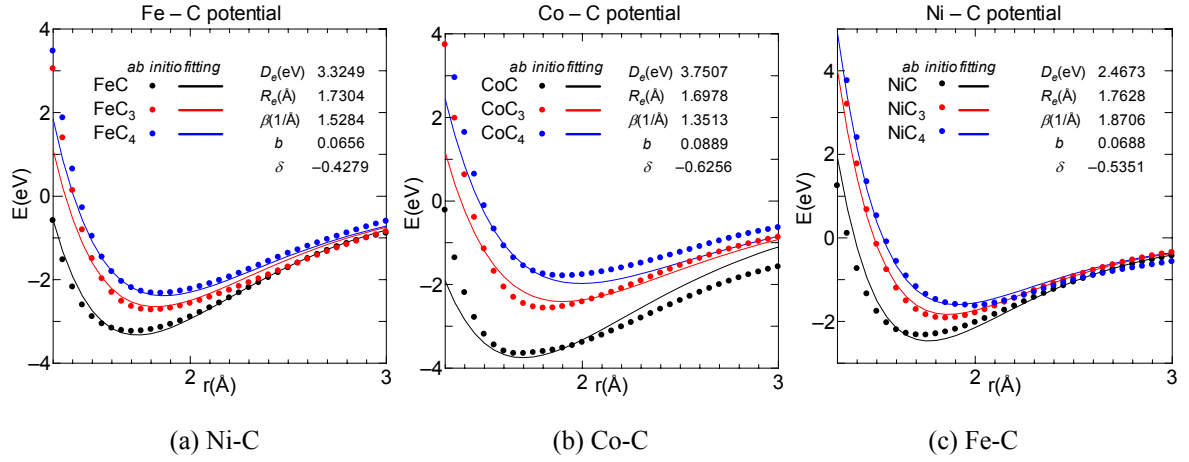


Fig. 2.8 Potential functions between carbon and transition metals.

2.3.3 配位数の定義

上記構築したポテンシャルでは、配位数 N によって変化するが、実際の計算系において配位数 N は、Brenner ポテンシャル内で用いられるカットオフ関数 $f(r)$ を用いて定義される。ここで N_i^C は金属原子の炭素配位数、 N_i^M を金属原子の金属配位数であり、金属原子 i, j 間の結合では、 N_i^M と N_j^M の平均値 N_{ij}^M を用いる。

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \pi\right) / 2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (2.25)$$

$$N_i^C = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}) \quad (2.26)$$

$$N_i^M = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}), \quad N_{ij}^M = \frac{N_i^M + N_j^M}{2} \quad (2.27)$$

実際の分子動力学計算ではポテンシャル関数(2.20), (2.23)にカットオフ関数(2.25)を掛けたものを用い、各原子の第一近接原子の情報のみで系全体のポテンシャルを表現できる形となっている。またポテンシャル関数の中に配位数を含むことで、実際、ポテンシャルから力を求める際に必要な微分形式が煩雑になるが、これは付録 B に別記した。

2.4 計算方法

2.4.1 数値積分法

古典分子動力学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

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.28)$$

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[122]が有名であるが、実際には Verlet アルゴリズムでは、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ため、速度スケールリングが適用できないことなどから、Leap-Frog 法や Velocity Verlet 法がよく使用される[123,124]。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 Velocity Verlet 法[125]を採用した。

Velocity Verlet 法では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。

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + dt \cdot \mathbf{v}_i(t) + (dt)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{dt}{2m} \{\mathbf{F}_i(t+dt) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.30)$$

計算アルゴリズムの主要部分は以下のように繰り返される。

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 $\mathbf{F}_i(0)$ をポテンシャル関数から計算する。
3. dt 時間後の位置 $\mathbf{r}_i(t+dt)$ を(2.29)から計算する。
4. dt 時間後の力 $\mathbf{F}_i(t+dt)$ をポテンシャル関数から計算する。
5. dt 時間後の速度 $\mathbf{v}_i(t+dt)$ を(2.30)から計算する。
6. $t+dt$ を t として、ステップ3の操作から繰り返す。

2.4.2 時間刻み dt

系の温度が T 、質量 m を持つ単原子分子の速度を v とすると、等分配則 $1/2mv^2 = 3/2k_bT$ より、速度 v は $\sqrt{T/m}$ に比例する。よって、系の温度が高い、また原子の質量が小さいほど原子のもつ速度の絶対値は大きくなり、精度よく運動を記述するためには、数値積分の時間刻み幅もそれに応じて小さくとる必要がある。ただし、時間刻みを小さくすれば、それだけ計算時間が増えるため、正しく運動を記述出来る範囲でできるだけ小さくとる必要がある。対象とする系によって最適な時間刻みが異なるため、ある程度テストを行って最適な時間刻みを見積もる必要がある。

物理的な観点から考察すると、対象とする分子内振動周期と比べて十分(二桁程度)小さくする必要がある。SWNTs の炭素間面内振動は 1593 cm^{-1} [16]、すなわち約 $4.8 \times 10^{13} \text{ Hz}$ より、振動周期は約 2×10^{-14} 秒程度と見積もれる。したがって、時間刻みは 10^{-16} 秒のオーダー程度が望ましい。

図 2.9 に時間刻みに関するテスト計算例を示す。図 2.9A の炭素金属混合クラスターを初期速度 0 で配置し、2.2 項で述べたポテンシャルを用い、時間刻みを 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 fs と変化させて、エネルギー一定(NVE)系でシミュレートした結果を図 2.9B に示す。時間刻み 0.1 fs まではエ

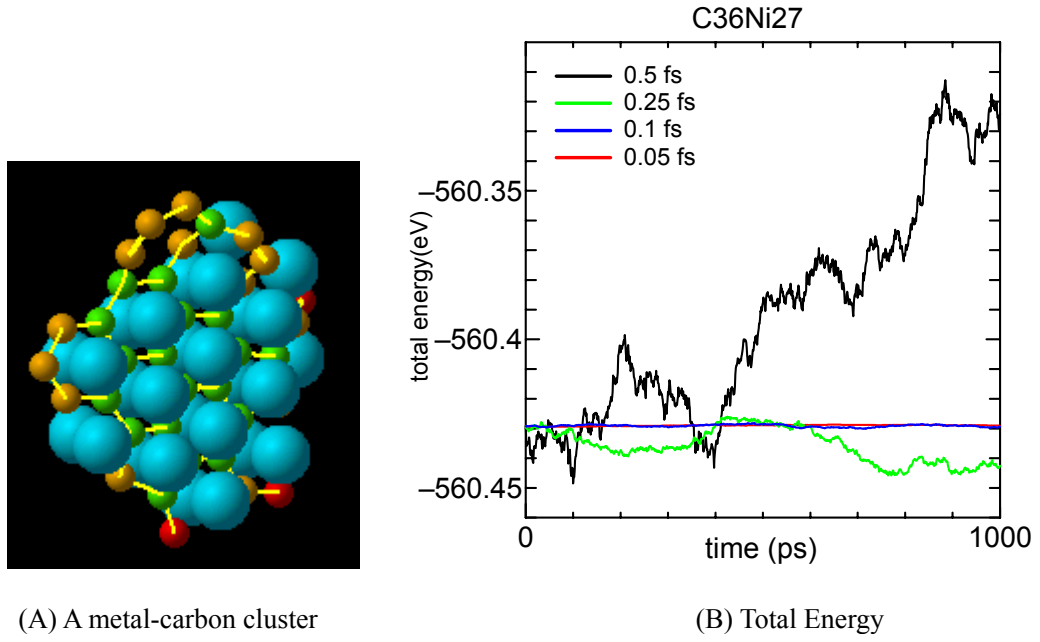


Fig. 2.9 Test Calculation for Time Step.

エネルギーが保存されているのが確認されるが、0.2 fs でエネルギーにゆらぎが生じ、0.5 fs ではエネルギーが増加し、保存されていないことが分かる。本研究では 2.4.3 項で示すように、時間圧縮の補償のために、クラスター毎の並進、回転、振動速度を独立に制御するが、この方法による温度制御では 0.5 fs 程度でも発散しないことが確認されている[73]。よって、本研究でも時間刻みとして 0.5 fs を採用した。

2.4.3 温度制御

平衡系の温度制御法としては Andersen[126], Nosé[127], Hoover[128,129]らが、NVT アンサンブルを正しく表現できる温度制御法を確立し、広く使用されている。

Nosé は、系の間で熱の授受を行う仮想的な熱浴を考え、原子の座標と運動量の他に、付加自由度 f を導入し、現実系（時間 t ）と以下の関係式で結びつけられるエネルギー一定（NVE アンサンブル）な仮想系（時間 t' ）を考えることによって表現した。

$$dt' = \frac{dt}{f} \quad (2.31)$$

この仮想的力学系のハミルトニアン H' は以下の式で表現される。

$$H' = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m_i f^2} + \Phi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_n) + \frac{\mathbf{p}_f^2}{2M} + (N+1)k_B T_{\text{ex}} \ln f \quad (2.32)$$

ここで、 $\mathbf{p}_i'^2$ は仮想系でも原子の運動量、 $\mathbf{p}_f$ は共役な運動量、 k_B はボルツマン定数、 T_{ex} は熱浴の温度である。仮想系では力学系はミクロカノニカル(Micro Canonical)分布するので、分配関数 Z'_{NEV} は全エネルギー E を持つ状態の総数となり、

$$Z'_{NEV} = \frac{\iint \cdots \int \delta(H - E) dr'_1 dr'_2 \cdots dr'_N dp'_1 dp'_2 \cdots dp'_N df dP_f}{\iint \cdots \int dr'_1 dr'_2 \cdots dr'_N dp'_1 dp'_2 \cdots dp'_N df dP_f} \quad (2.33)$$

この分布関数を現実系に積分変換すると、一定温度 T のもとでのカノニカル分布の分配関数 Z_{NTV} が得られ、下記のように表現できる。

$$Z_{NTV} = \frac{\iint \cdots \int \exp(-H / k_B T) dr'_1 dr'_2 \cdots dr'_N dp'_1 dp'_2 \cdots dp'_N}{\iint \cdots \int dr'_1 dr'_2 \cdots dr'_N dp'_1 dp'_2 \cdots dp'_N} \quad (2.34)$$

ここで、 H は以下の式で与えられる現実系のハミルトニアンである。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_N) \quad (2.35)$$

この方法で NVT 分布を正しく表現できるが、自由度 f などの物理的な意味は明確ではない。

一方、速度を直接スケールリングする方法も、取り扱いが簡便なため、分子動力学法で広く用いられている。各分子の速度を

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} \sqrt{\frac{T_C}{T}} \quad (2.36)$$

と $\mathbf{v}$ から $\mathbf{v}'$ へ補正することで、設定温度を保つ方法である。ここで T は系の温度、 T_C は設定温度である。速度スケールリング法は、対象分子の速度を直接制御することから、速度分布などが統計的な要請を満たさないが、Berendsen ら[130]は、時間刻み dt あたり(2.37)で示す λ でスケールリングすることによって、緩和時間 τ の間に(2.36)によるスケールリングを一度行うことと同等でかつ、(2.38)の右辺第二項で表現される熱浴によってエネルギーが授受されるという意味合いを持つ温度制御法を開発した。ここでは γ は緩和の程度を決める定数である。

$$\lambda = \left[1 + \frac{dt}{\tau} \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i + m_i \gamma \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) \mathbf{v}_i \quad (2.38)$$

なお Berendsen の熱浴の統計的な性質については Morisita[131]が詳細に検討しており、マイクロカノニカル分布とカノニカル分布の中間的な性質を持つことが示されている。

また、分子内部の温度を考慮すると、平衡状態ではその分子の並進温度、回転温度、振動温度が一様になる必要がある[132]。Yamaguchi ら[71-73,103-106]は、系内の分子の運動を並進、回転、振動の運動エネルギーに分離し、それぞれ独立に(2.36)式でスケールリングすることによって、連続的に化学反応を含む系に対して、強く平衡状態に向かう温度制御を実現している。本研究でも高密度の炭素と金属の連続的な反応を再現するため、この温度制御方法を採用した。

原子数 n の分子の全運動エネルギーは、分子の重心の位置 $\bar{\mathbf{r}}$ 、速度 $\bar{\mathbf{v}}$ 、分子内の各原子の相対位置 $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}}$ 、相対速度を用いて $\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}$ 、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。

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i, \quad \bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i \quad (2.39)$$

$$K_T = \frac{1}{2} nm |\bar{\mathbf{v}}|^2 \quad (2.40)$$

$$K_R = \frac{\left| \sum_{i=1}^n m \mathbf{r}'_i \times \mathbf{v}'_i \right|^2}{2 \sum_{i=1}^n m |\mathbf{r}'_i|^2} \quad (2.41)$$

$$K_V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m |\mathbf{v}'_i|^2 - K_R \quad (2.42)$$

このとき各分子の温度、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。

$$T_T = \frac{2K_T}{3k_B}, \quad T_T^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_T T_T}{\sum \nu_T} = \frac{2 \sum K_T}{3Nk_B} \quad (2.43)$$

$$T_R = \frac{2K_R}{\nu_R k_B}, \quad T_R^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_R T_R}{\sum \nu_R} = \frac{2 \sum K_R}{k_B \sum \nu} \quad (2.44)$$

$$T_V = \frac{2K_V}{\nu_V k_B}, \quad T_V^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_V T_V}{\sum \nu_V} = \frac{2 \sum K_V}{k_B \sum \nu_V} \quad (2.45)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数で、 ν は各クラスターの運動自由度で表 2.6 のように定義される。平衡状態では

$$T = T_T = T_R = T_V \quad (2.46)$$

となり[132]、本研究では、擬似的に平衡状態を実現するため、並進、回転、振動温度に対し、0.1ps 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ルリングを施した。制御に関するパラメータは、2.4.2 で示した時間刻みを 0.5 fs において、一定温度を実現できるように調節されており、その物理的意味については山口[73]が詳細に検討している。またこの温度制御法は緩和時間 $\tau=0.17$ ps の Brendsen 法による温度制御に相当する。

Table 2.6 Number of freedom of motion [73].

	ν_T	ν_R	ν_V
Monomer	3	0	0
Dimmer	3	2	1
n -mer ($n>2$)	3	3	$3(n-2)$

2.4.4 周期境界条件

現実の計算は有限系においてなされるため、境界条件を設定する必要がある。本研究では、一般的に用いられる周期境界条件を用いた。図 2.10 に 2 次元周期境界条件の概念を示す。中央のセルが対象となる系であり、まわりのセルはその基本セルを複写して作成した仮想のセルである。ある粒子が境界を通過してシミュレーション領域から流出する場合、反対側の境界面を通過してそのまま流入する。また境界付近の粒子は、基本セル内の実際の粒子とまわりのセル内の仮想粒子との相互作用を同時に考慮する必要がある。実際には、セルのサイズ L と、粒子間相互作用（ポテンシャル）のカットオフ距離 r_c の間に $L < r_c$ の関係があれば、実際の粒子と仮想粒子のどちらか近い距離にある粒子との相互作用だけを計算すればよい。（最近接像の方法[123]）なお、本研究で使用了ポテンシャル（2.2, 2.3 参照）は、カットオフ関数によって r_c が明確であるため、最近接像の方法が適応される。

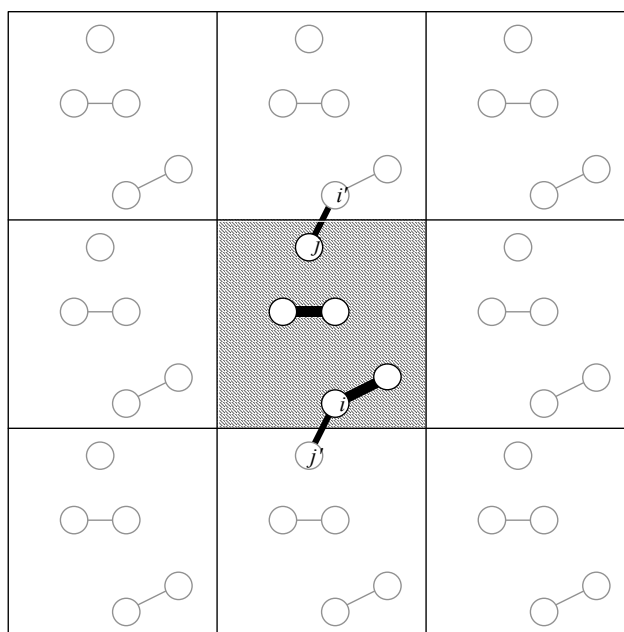


Fig. 2.10 Periodic boundary condition

第3章 単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学法シミュレーション

レーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成と、CCVD 法による生成では、その生成機構は異なると考えられる。前者は炭素と金属が原子レベルにまで蒸発されるのに対し、後者では、触媒金属は数 nm 程度の大きさで存在している。そこで本研究では、これらの異なる 2 つの SWNT 生成過程を分子シミュレーションし、その生成機構について考察する。

3.1 レーザーオープン法・アーク放電法による SWNT 生成の分子シミュレーション

3.1.1 前駆体クラスターのクラスタリング

レーザーオープン法やアーク放電法では、炭素原子と金属原子はいったん気体状態にまで蒸発し、雰囲気ガスと衝突し、減速、冷却しながらクラスタリングしていくと考えられる。ここでは、蒸発した炭素原子と触媒金属原子を初期状態とし、その冷却仮定をシミュレートする。全方向に周期境界条件をほどこした一辺 585 Å のセルに 2500 個の炭素原子と 25 個のニッケル原子をランダムに配置し(図 3.1)、制御温度 3000 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。計算方法およびポテンシャル関数は、第 2 章で述べた方法を用いた。6 ns 計算を行った結果を図 3.2 に示す。図中、炭素-炭素結合間距離が 1.8Å よりも短いものについて結合を表示し、各原子の結合数別に色分けして表示している。結合数の増加に従って、それぞれ、白(結合なし)、赤(結合数 1)、橙(結合数 2)、緑(結合数 3)、紫(結合数 4)で分類している。また金属原子を水色で表示している(図 3.1 参照)。数個のニッケル原子を持つ炭素数 100 前後からなる 3 次元ランダムケージ構造をもつクラスターが多く観測された。全く同一のシミュレーションで金属原子を入れなければ、多数のフラーレン構造が観察されるのに対し、1%程度の金属がまんべんなく分散した形となる。

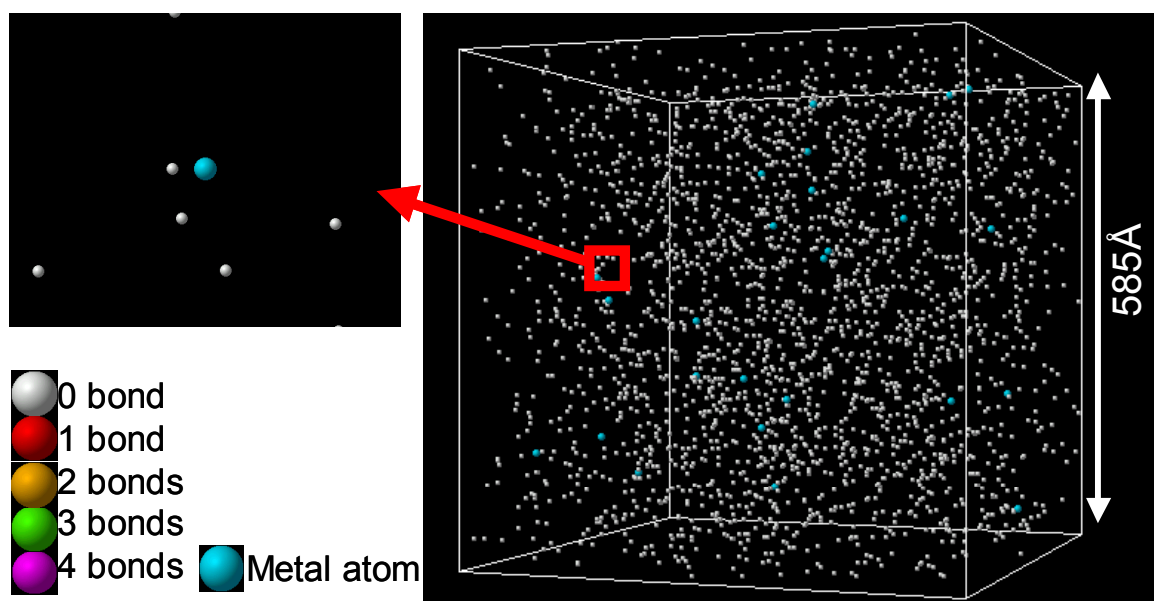


Fig. 3. 1 An initial condition of clustering process.

また、図 3.2 内の NiC_{60} を取り出し、制御温度 2500 K で長時間アニールした様子を図 3.3(a) に示す。ニッケル原子は約 1 ~ 10 ns の間隔でほぼ等確率に炭素ケージの内側と外側を出入りし、その度にダングリングボンドをもつ炭素が生じる。このような共有結合的な性質を示すニッケル原子の存在は、クラスターの安定化を妨げるとともに、金属原子がクラスター表面に存在することと、ダングリングボンドをもつ炭素を随時発生させることから、クラスターの反応性を維持する働きがあると考えられる。また NiC_{60} の初期構造において Ni を La に置き換えて、同様に長時間アニールした様子を図 3.3(b) に示す。最初、炭素ケージの外側に配置していた La 原子は 50 ns 辺りでケージ内に内包され、以後、一度も外側に出ることはない。なお、La を内包するフラーレンの生成過程に関して山口[71-73]が詳細に検討しており、本研究(第3章)で使用したポテンシャルはその過程で開発されたものであることを明記しておく。さらに、このクラスターから金属原子を除いて長時間アニールすると、フラーレン構造の C_{60} へとアニールしてしまう。

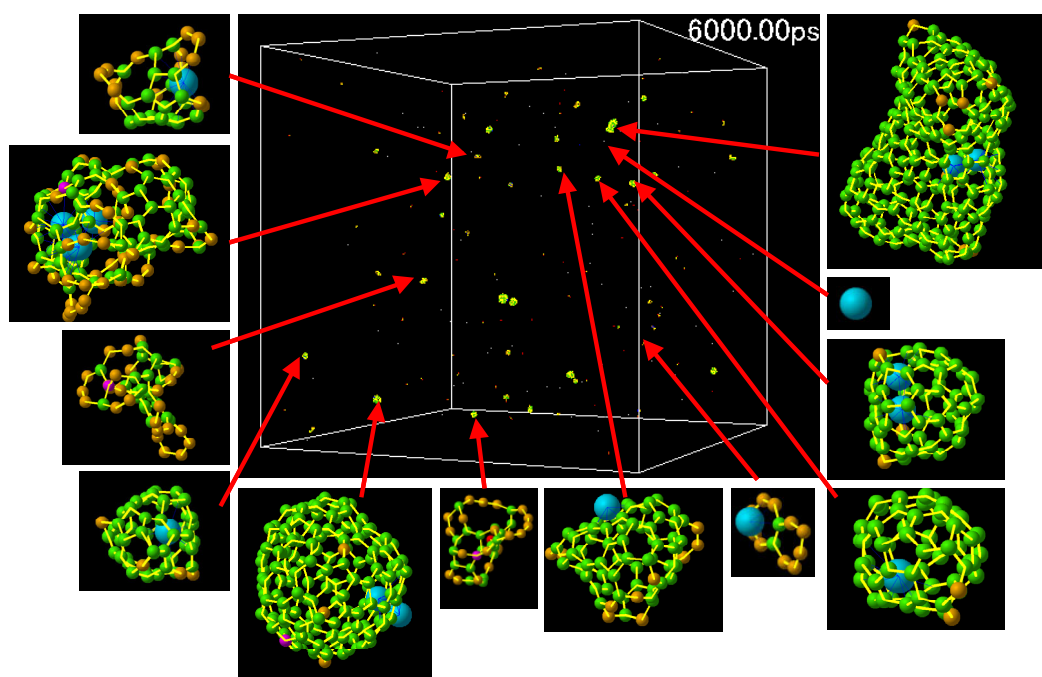


Fig. 3.2 A snapshot of clustering process at 6 ns.

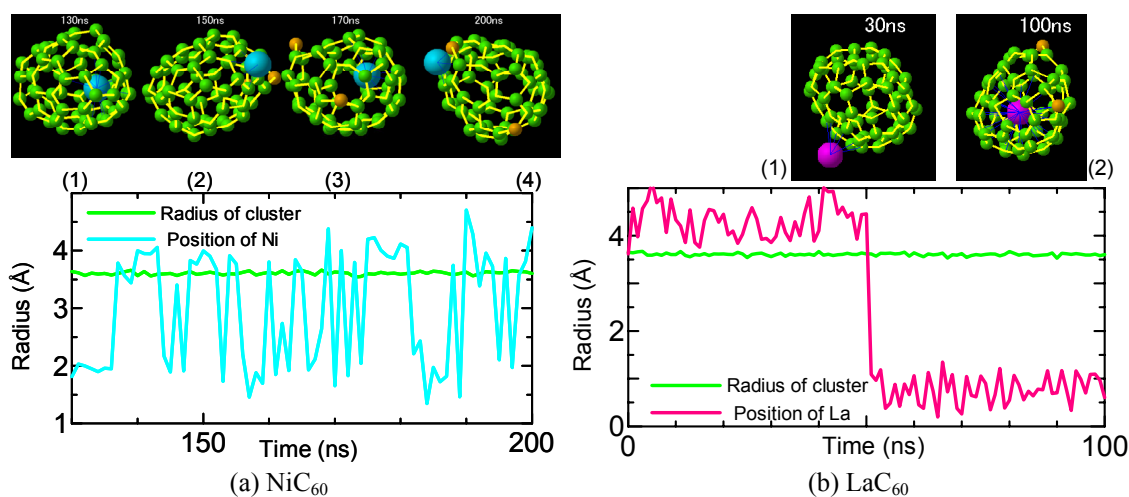


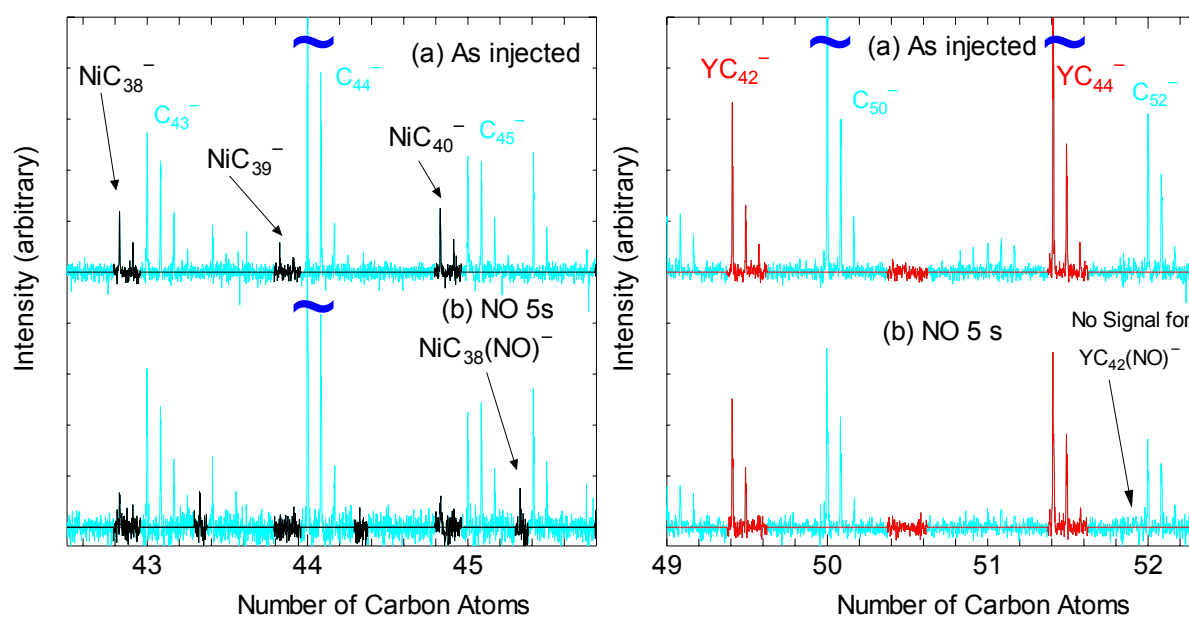
Fig. 3.3 Annealing of NiC_{60} and LaC_{60} .

3.1.2 FT-ICR 質量分析結果との比較

シミュレーションによって予測される前駆体クラスター構造の妥当性を検証するためには、実際にナノチューブ合成実験において、前駆体クラスターを観察する必要があるが、実際は極めて困難である。そこでFT-ICR（フーリエ変換イオンサイクロトン共鳴）質量分析装置[133,134]を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験の結果と比較、考察する。

まず、上記シミュレーションで得られたNiとLaとの間で炭素ケージに対する振る舞いの違いについて考察するため、Ni炭素混合試料および、イットリウム(Y)炭素混合試料をそれぞれレーザーで蒸発して得られるクラスターと一酸化窒素(NO)との反応実験[135,136]と比較する。なおシミュレーションではLaであるが、YはLa同様、炭素クラスターに内包される金属として知られる物質であり、同様の振る舞いとする判断する。図3.3(1)はNi/Cより生成したクラスターとNOとの反応の様子である。図3.3(1-a)が反応前の質量スペクトルで、図3.3(1-b)がNOと5秒間、反応させた後のスペクトルである。反応によって NiC_{38}^- 、 NiC_{39}^- 、 NiC_{40}^- のスペクトルが減少し、 $\text{NiC}_{38}(\text{NO})^-$ のスペクトルが出現する。グラフの外にはみ出るが $\text{NiC}_{39}(\text{NO})^-$ 、 $\text{NiC}_{40}(\text{NO})^-$ も同様に出現する。これより、Niの配位したクラスターはNOと反応することが確認される。

一方、図3.3(2-a)はY/Cより生成したクラスターの反応前の質量スペクトル、図3.3(2-b)はNOを5秒間流した後の質量スペクトルである。この場合、反応によって YC_{42}^- 、 YC_{44}^- のスペクトルはNOと反応せず、NO流入後も同質量のまま存在し、 $\text{YC}_{42}(\text{NO})^-$ は確認されない。また YC_{43}^- のスペクトルは観測されず、その他の炭素数が奇数のクラスターも確認されない。一般に、純炭素試料に関しては、 C_{34} あたりを境に偶数個の炭素原子が集まったクラスターが優位になり、 C_{50} を越えると奇数個のクラスターは非常に少なくなる。これは、炭素原子がすべて3つの結合手(sp^2 混成軌道)を持つような閉じた多面体の構造であるためには、必ず炭素原子が偶数個(C_{2n})になるためである[137,138]。Yを配位したクラスターに純炭素試料と同様の偶奇の特異性が見られることからYを配位しても炭素ケージの構造は変化していないと考えられ、かつNOと反応しない



(1) NiC_n^- (2) YC_n^-
Fig. 3.3 Chemical reaction of NiC_n^- and YC_n^- [135,136]

ことから金属が内包されていると判断される．一方，Ni を配位したクラスターでは偶奇の特異性が顕著でないため，Ni の配位によって炭素ケージの形が変化していると考えられる．これらより，上記 NiC_{60} ， LaC_{60} で見られる傾向は妥当であると考えられる．

次に，実際に SWNT 生成に用いられるものと同一の試料を蒸発して得られるクラスターの質量分析結果[139]について考察する．図 3.3 に純炭素試料，Ni/Co 炭素混合試料 (Ni, Co 各 0.6 %)，Rh/Pd 炭素混合試料 (Rh, Pd 各 1.0 %)，Ni 炭素混合 (Ni 1.2 %) それぞれに対して，レーザー蒸発法によって生成された ICR セル内にトラップされた正イオンクラスターの質量スペクトルを示す．純炭素試料に関しては， C_{34} あたりを境に偶数個の炭素原子が集まったクラスターが優位になり， C_{50} を越えると奇数個のクラスターは非常に少なくなる．これは，上記で述べたように，炭素原子がすべて 3 つの結合手 (sp^2 混成軌道) を持つような閉じた多面体の構造であるためには，必ず炭素原子が偶数個 (C_{2n}) になるためである[137,138]．一方，触媒金属を含むいずれの試料の場合も，純炭素試料と比べて小さいサイズのクラスターが存在し，Ni/Co 混合，Rh/Pd 混合，Ni 混合試料とも $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{45}$ あたりの炭素クラスター量が多く，またそのクラスターに金属が配位したクラスターが観測される．さらに，触媒金属混合試料では，その領域で奇数のクラスターも観測され，触媒金属が，炭素がケージを閉じる過程を阻害し，反応性を維持させることが予想される．

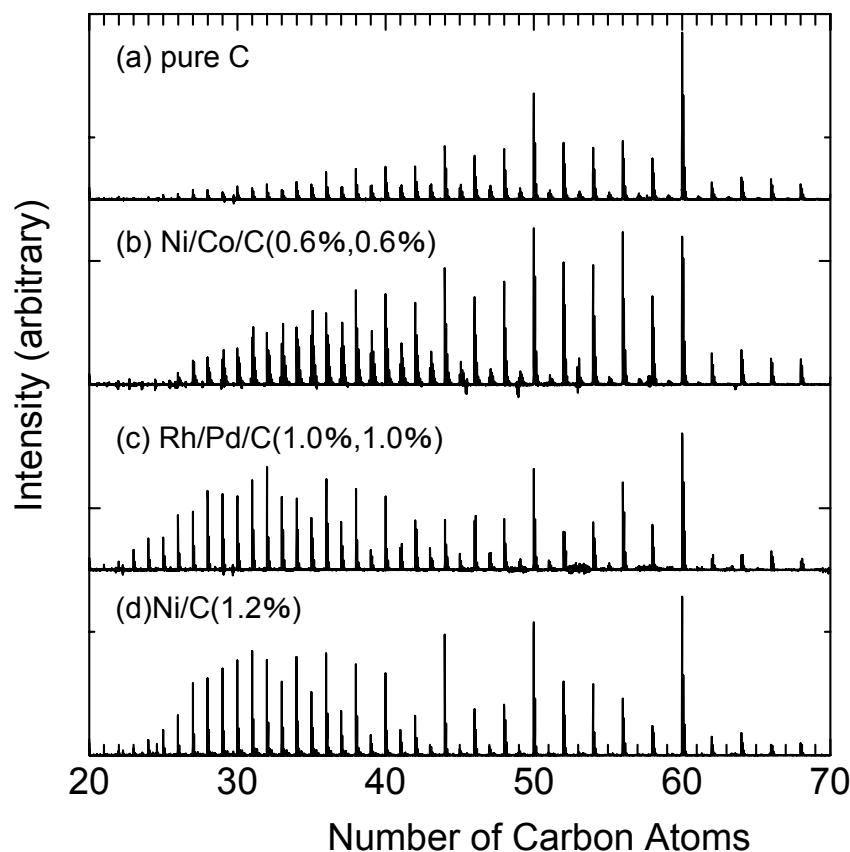


Fig. 3.4 Mass spectra of positive ions from various materials of SWNTs [139].

3.1.3 前駆体クラスター同士の衝突過程

前項の結果を踏まえ、前駆体クラスター同士が衝突して、どのような構造を取りうるのか考察した。図 3.1(6 ns)の状態から、時間圧縮のため、時間刻み(0.5 fs)あたり $6 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ の割合 (約 12 m/s) でセルサイズを縮小しながら、前駆体クラスター同士のクラスタリング過程を制御温度 2000 K でシミュレートした。縮小速度はクラスターの並進速度平均(約 120 m/s)にくらべ十分小さい。図 3.5 に代表的なクラスターの生成過程を示す。前駆体クラスター同士が緩やかに衝突を繰り返しながら成長した。アニーリングは全く追いついていないが、得られたクラスター構造はアスペクト比の大きい、チューブ状構造であった。ニッケル原子は SWNT の胴体のように、6 員環のみで構成された部分を好まず、両端などの不安定な部分に集まり、Ni クラスターを構成し始めた。シミュレーションとして扱える時間スケールとしては、現段階では限界に近く、金属原子が比較的大きなクラスターまで成長して、SWNT を安定的に成長させるまでの計算は、現在の計算機的能力では困難と思われる。

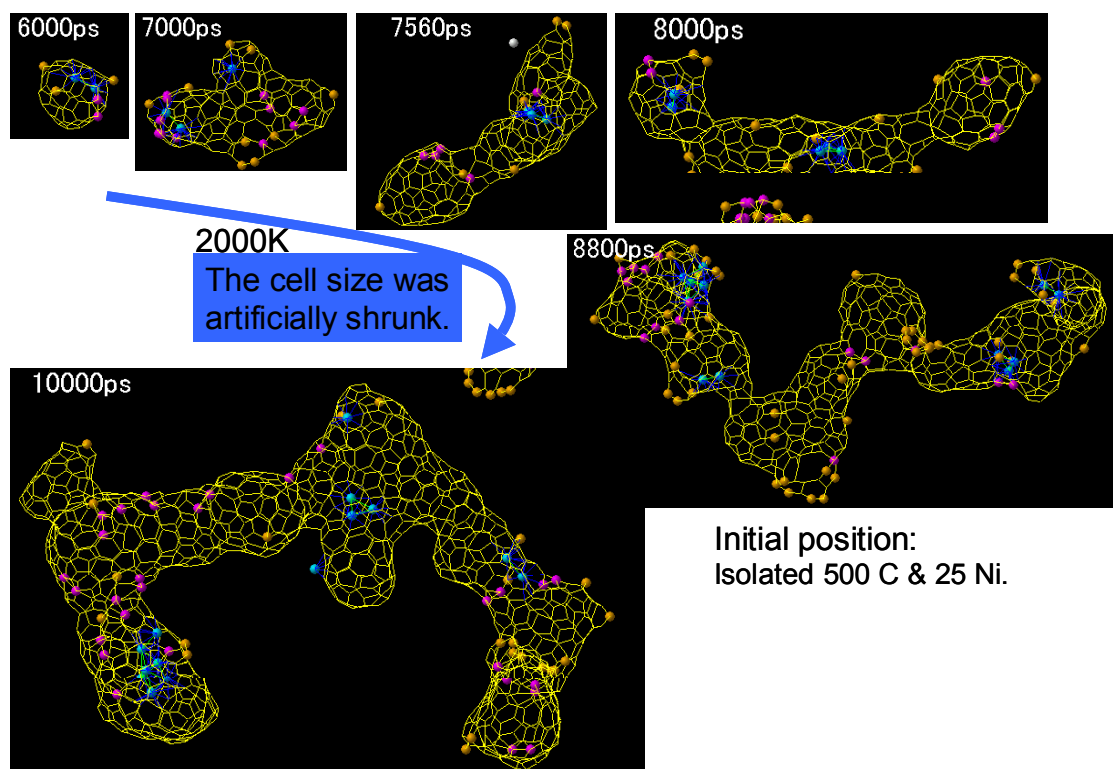


Fig. 3.5 Growth Process of a tubular structure

3.2 触媒CVDによるSWNT生成の分子シミュレーション

3.2.1 モデリング

触媒 CVD 法では、シリカやゼオライトなどに担持されるか、フェロセンなどの有機金属液体を気体状に導入するプロセスによって、数 nm 程度の触媒金属があらかじめ準備されており、炭化水素やアルコールなどの炭素源原子が、触媒表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。

(1.2.2 参照). まず始めに、ニッケル原子を面心立方格子(fcc)構造に配置し、2 ns の間、2000 K でアニールし、触媒金属クラスターの初期座標を準備した. ニッケル原子数が 32, 108, 256, 500, 864 個となるクラスターを用意した(図 3.6). これらのおおよその直径はそれぞれ 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 nm である.

実際は炭素源分子が金属表面で解離し、炭素原子を供給する過程を考慮しなければならないが、ここでは、解離によって供給された炭素原子がどのような触媒金属の影響によってナノチューブ構造を形成する過程を考察するため、以下に述べる仮定の下に計算した. 図 3.6 のようにランダムに配置された孤立炭素原子間に Lennard-Jones (van der Waals)ポテンシャルを働かせ、孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし、金属クラスターに取り込まれた炭素原子間のみ、共有結合ポテンシャルを採用することにより、炭素源分子が触媒表面で解離され、供給された炭素原子が触媒金属の影響によって、六員環ネットワークを形成するプロセスを連続的に取り扱えるようにした.

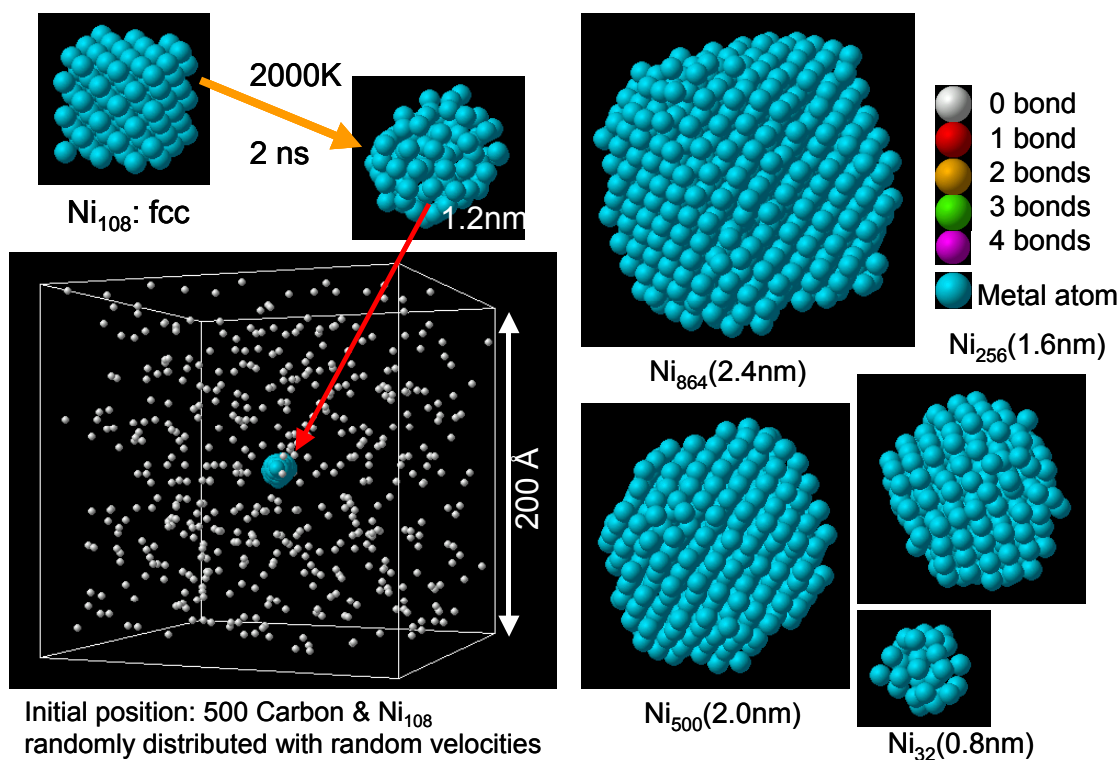


Fig. 3.6 An initial condition for CCVD process.

3.2.2 キャップ構造の生成過程

全方向に周期境界条件を施した一辺 20 nm の立方体のセルに 500 個の孤立炭素原子と、前項で用意した触媒金属クラスターの 1 つをランダムに配置し (図 3.6), 制御温度 2500 K でクラスターリング過程のシミュレーションを行った. 図 3.7 に触媒金属クラスターとして Ni_{108} を採用した場合の時間発展を示す.

初期段階ではすべての炭素原子が触媒金属表面から取り込まれ, クラスター内に六員環構造を形成しながら金属炭素固溶体を形成した. 金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し (図 3.7(a)), 続いて炭素が表面に析出してきた. その際, 触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり (図 3.7(b)), 結晶化した部分の縁から析出したりした (図 3.7(c)). グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて, 触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが, 触媒表面が残っている間は, 炭素が吸収され続けた. やがて析出した炭素同士が結合し (図 3.7(d)), 触媒表面から浮いたキャップ構造となった (図 3.7(e)). ここで, 直径はおよそ 1.3 nm となった. さらに炭素が取り込まれると, キャップ構造が次第に持ち上げられ (図 3.7(f)), SWNT の成長がスタートした.

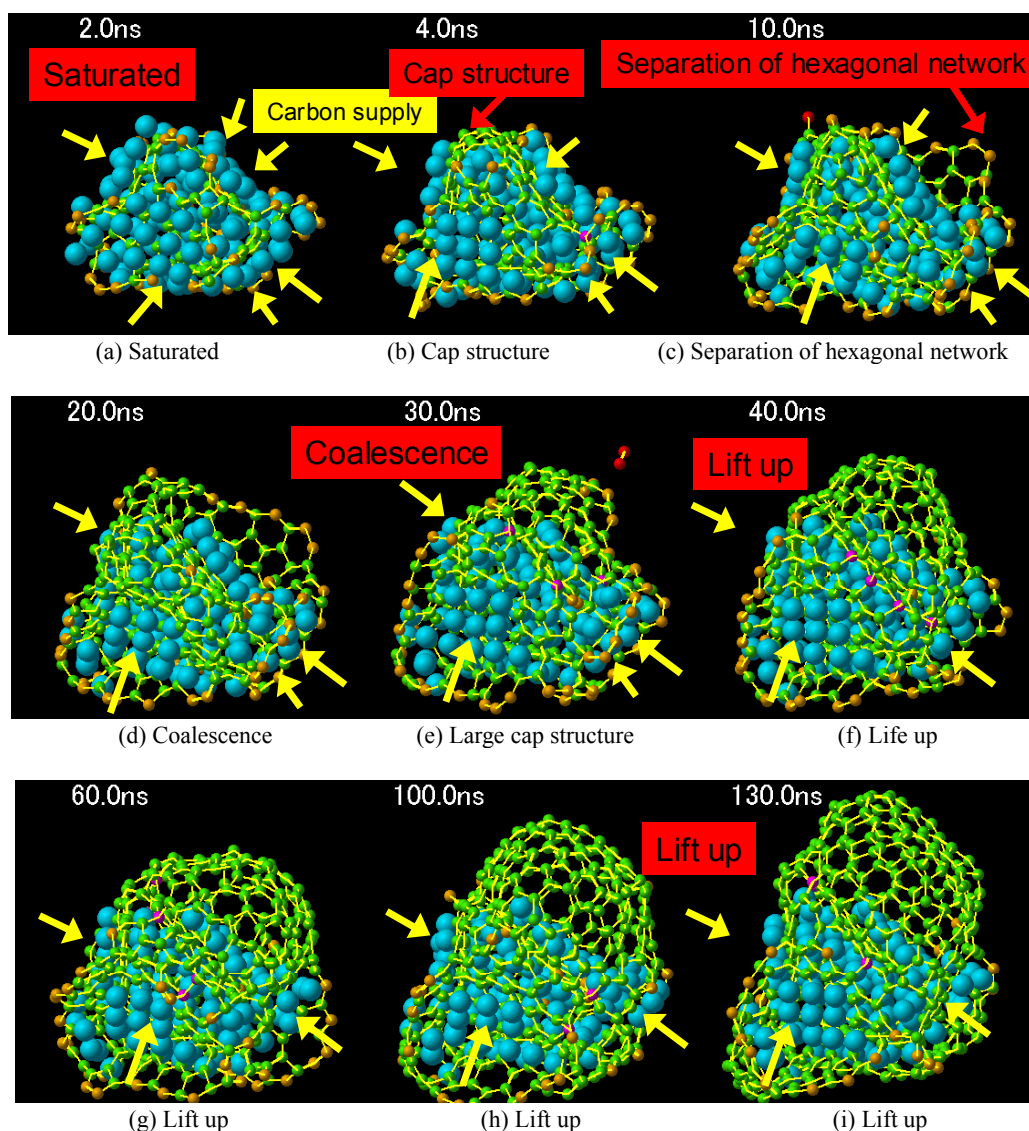


Fig. 3.7 Snapshots of metal-catalyzed growth process of the cap structure at 2500K for Ni_{108} .

図 3.8 にポテンシャルエネルギーの推移を示す．系内の炭素原子がもつポテンシャルエネルギーの総和を図 3.8(a)緑色のラインで示す．炭素に対するポテンシャルは，(1)異なる炭素原子間に働く Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル(meV のオーダー)，(2)炭素原子と触媒金属原子間に働くポテンシャル(eV のオーダー)，(3)クラスター内の炭素－炭素間共有結合を表す Brenner ポテンシャル(eV のオーダー)の3種類存在するが，(1)の LJ ポテンシャルに関しては，他に比べて，3桁も小さいため，ポテンシャルの総和には寄与していない．また，クラスター内の炭素原子数(グラフ内赤色のライン)の増加とともに，減少することからも，クラスター内の炭素－金属結合(2)，炭素－炭素結合(3)でポテンシャルの総和が表現されていることが確認され，このエネルギーの総和は，クラスター内の炭素原子のもつポテンシャルエネルギーの総和と見なすことができる．

そこで，上記の炭素原子のポテンシャルの総和 ((a)緑色) をクラスター内の炭素数((a)赤色)で割った，クラスター内の1炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーを図 3.8(b)黄緑色で示す．また，クラスター内の1ニッケル原子あたりのポテンシャルエネルギーを図 3.8(b)水色で示す．ニ

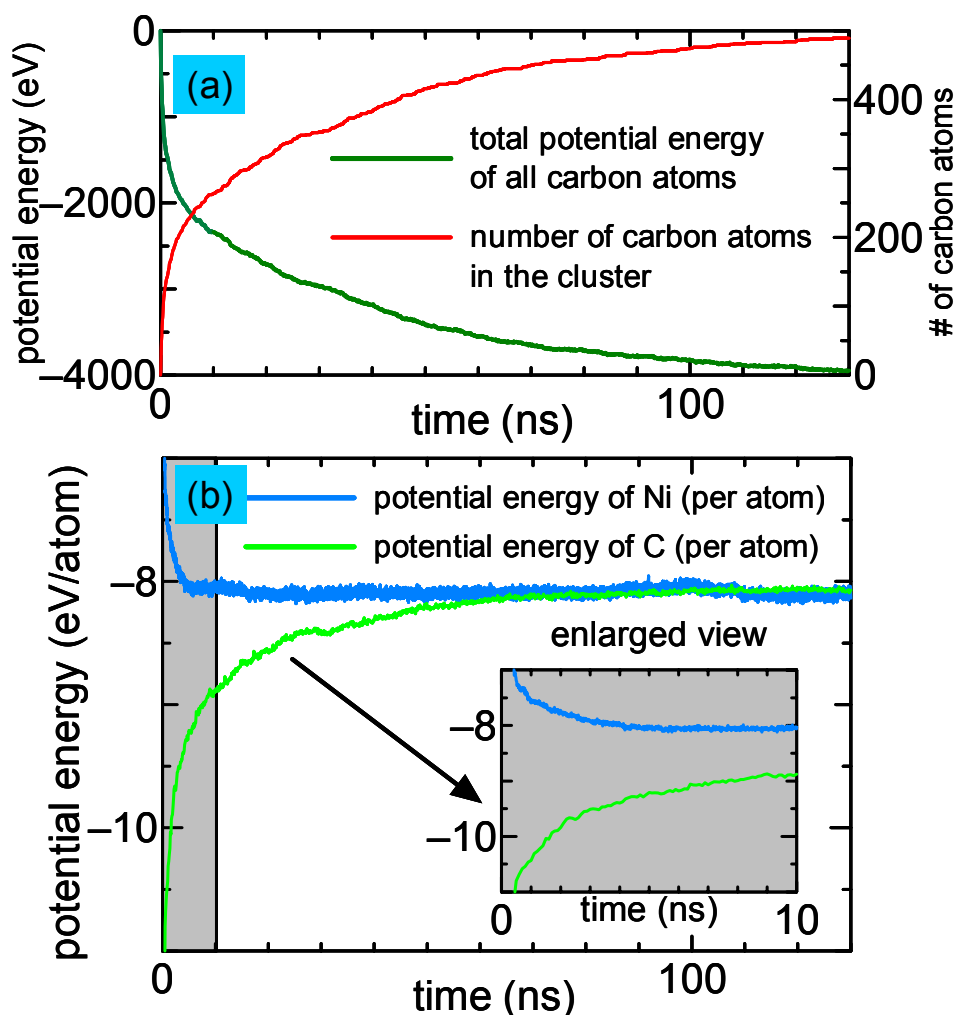


Fig. 3.8 Time series of potential energy.

- (a): The green line represents total potential energy of all carbon atoms in system and red one show the number of carbon atoms belong to the metal cluster.
 (b): Blue and light-green lines shows potential energy of nickel and carbon per atom belong to the cluster, respectively.

ッケルに関しては、極初期段階(約 2-5nm)で 8eV あたりに収束し、その後、ほとんど一定の値を保つ。これは、極初期段階(約 2-5nm)で炭素原子が飽和し、その後、炭素と金属の混合比がほとんど変化していないことを意味しており、図 3.7(a), (b)のスナップショットと比較しても矛盾しない。

一方、金属原子とは対称的に、1 炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーは時間の経過とともに減少する。極初期段階では、炭素原子が金属原子の内部に取り込まれるため、多くの金属原子との間に結合を持ち、かつクラスター内で炭素間共有結合を持つが、その後、飽和し、グラファイトとして析出するにつれ、金属触媒との相互作用のない炭素原子の割合が増加するため、平均した 1 炭素原子あたりのポテンシャルは減少傾向にある。約 60 ns あたりで、1 炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーは 1 ニッケル原子あたりのそれとほぼ同じ 8eV のあたりまで減少し、その後はほぼ一定の値をとった。その間もキャップ構造は成長しているにもかかわらず、クラスター内の 1 炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーは横ばいで、有利な方向に進まないことから、この段階では、飽和した触媒炭素混合クラスターから自発的にナノチューブが成長するとは考えにくい。連続的に炭素が触媒金属に供給され、触媒金属が既に飽和しこれ以上炭素が来ても、エネルギー的に安定になり得えないため、すでに内部にある炭素を析出せざるを得ない状態にあると考えるのが自然である。その際、特定の結晶構造の隙間から連続的に析出するのが自然で、結晶構造と炭素原子の相互作用によって、六員環ネットワークが形成されていると、結果としてグラファイトを析出するようである。

溶解した金属炭素混合物から炭素が析出する理由については、VLS 機構[132](次項参照)で説明されることが多いが、マクロな系に関するモデルが、そのまま原子レベルでの現象に適応できるかどうかについてはあまり議論されることがない。少なくとも上述のシミュレーション系のスケールでは、新しい炭素を連続的に供給することによって初めてグラファイトが析出されており、相変化に伴うグラファイトの析出モデルを検証することは難しい。次項で VLS 機構に関してさらに掘り下げて考察する。

3.2.3 触媒金属とグラファイトの相互作用について

Yudasaka ら[46-48]が提案している「金属粒子モデル」では、金属触媒と炭素が熔融した状態から冷却過程で金属微粒子が析出し、これを核として炭素が析出する過程で SWNT が成長するとしている(1.4.2 参照). SWNT に限らず, MWNT や VGCF(気相成長炭素繊維)等の生成過程において, 溶解した金属炭素混合物から炭素が析出する理由については, Wagner ら[140]が SiAu 液相から Si ウィスカーが析出する過程として提案した Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長[140]で説明されることが多い. VLS 成長では, 2 元系の液相がその成分物質の低い方の融点よりも低い温度まで維持される共融合金において, 一方の成分が過飽和になることによって成分比が変わり, いずれかの液相曲線をまたぐことによって一方の成分が析出する[141]. 一般に金属から成長物質を吸収し, その裏面から吐き出すことによって金属部分は先端部に位置したまま継続的にウィスカー(ひげ状物質)を形成するとされているが, 析出物が構造緩和を起こす時間的余裕がないため, 先端に液相合金をもつファイバーが析出される[142].

図 3.9 に炭素とニッケル合金の相図[143]を示す. 炭素と金属が熔融した状態から炭素が過飽和状態になることでグラファイトが析出される(図中の矢印の方向). これより VGCF(気相成長炭素繊維)のように, 部分的なグラファイト構造をもつ集合体であれば VLS 成長で説明できるが, SWNT の生成機構が VLS の単なるスケールダウンだとすると, グラファイトが析出する際, 必ずしも一枚の円筒形を形成することに対する理由は VLS 機構だけでは, 明確に説明できない. 一般的な VLS 成長と SWNT 生成の最大の相違点はスケールの違いである. バルクの VLS 成長では液相からの析出であるのに対し, SWNT の一般的な触媒は, 数 nm でクラスターの領域であり, バルクの液相, 固相とは大きく異なった物性を示す.

図 3.10 に前項のシミュレーションで, 20 ns でのクラスター構造(図 3.7(d))の別角度からのスナップショットを示す. クラスター内で金属が部分的に結晶構造をもち, グラファイト格子内に

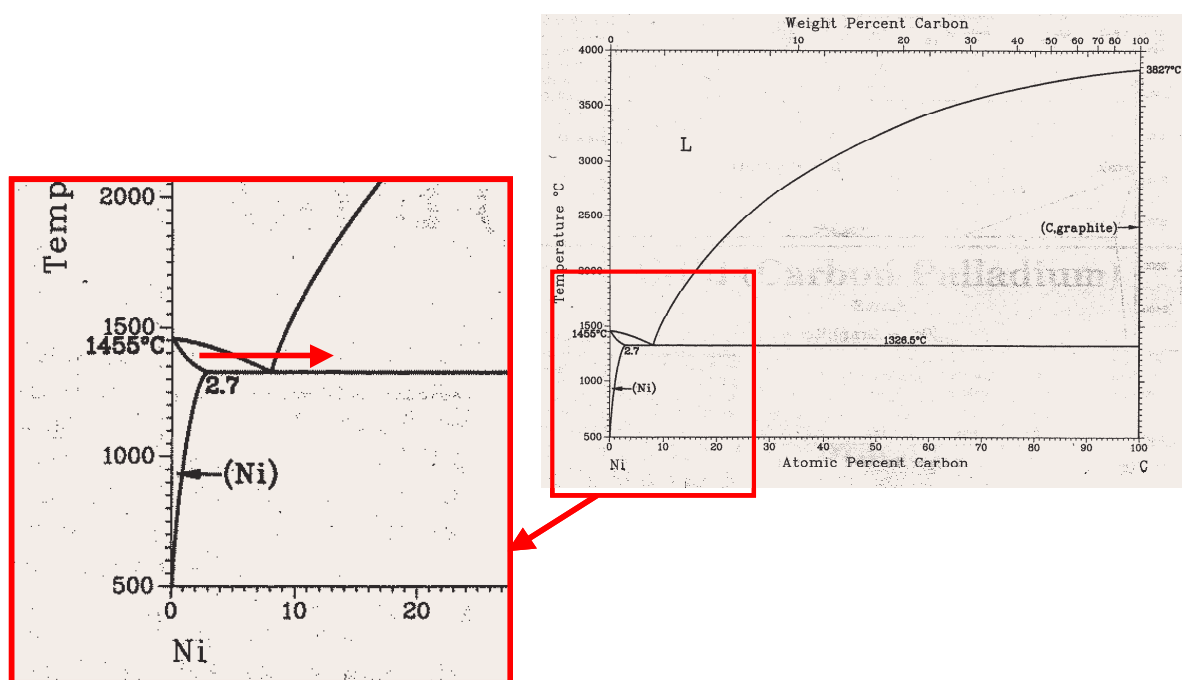


Fig. 3.9 Phase diagram for carbon-nickel [143].

金属原子が規則的に並び、またグラファイト面が結晶面に沿う形で成長している．このようなクラスター内の炭素とニッケル原子との強い相関関係は、TEM 観察によって実験的にも確認されている[37]．同様に析出したグラファイトがキャップ構造を形成する過程(10–30 ns)の別角度からのスナップショットを図 3.11 に示す．クラスター内で飽和したグラファイトは、ランダムに析出するのではなく、特定の結晶構造の隙間から連続的に析出する様子が確認される．さらに適度な結晶を囲むように円筒状に析出したグラファイトが、先端を閉じキャップ構造を形成する．これは金属クラスターの表面を覆う形で形成されたグラファイトがはがれてキャップ構造を形成するとされる”yarmulke”メカニズム[5] (1.4.2 参照) とは大きく異なる．”yarmulke”メカニズムのように、金属クラスターに覆われたグラファイトがはがれるのには、グラファイトと金属間のすべての結合を同時に切らなければならない、高いエネルギー障壁があるため考えにくい．

上述のように VLS 成長では液相からの析出のため、金属は共融合金を形成して融点を下げ、過飽和状態で他方の物質を析出させる働きをする．一方、SWNT 生成過程においては、炭素が触媒金属の結晶構造を鋳型とするかたちでグラファイト化するため、グラファイトが析出する過程は触媒金属クラスター内の結晶構造に依存する．金属が部分的に結晶構造を保ちながらも炭素の拡散を可能にしているのは、液相、固相の中間的な振る舞いをするクラスターサイズであるからと考えられる．よって、SWNT の生成機構は VLS 成長の単なるスケールダウンという従来の考え方とは異なるというのが本シミュレーションから得られる見解である．

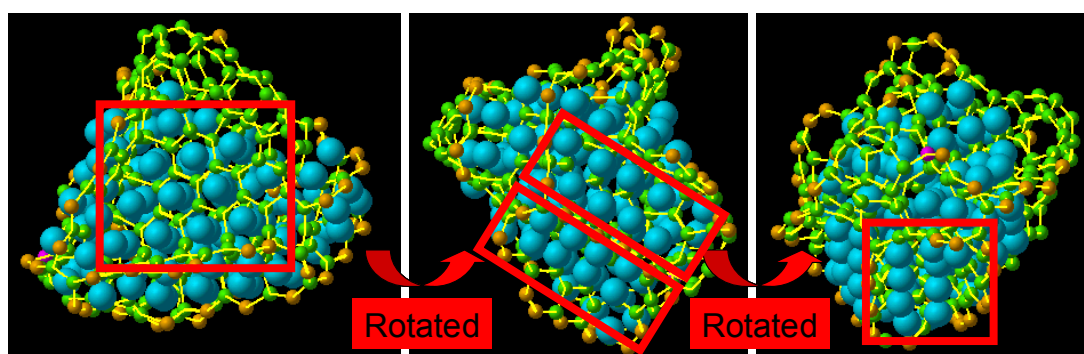


Fig. 3.10 several rotated views of the Ni108 cluster at 20 ns. Embedded in the hexagonal carbon networks, Ni atoms are regularly allocated in the red-flamed area.

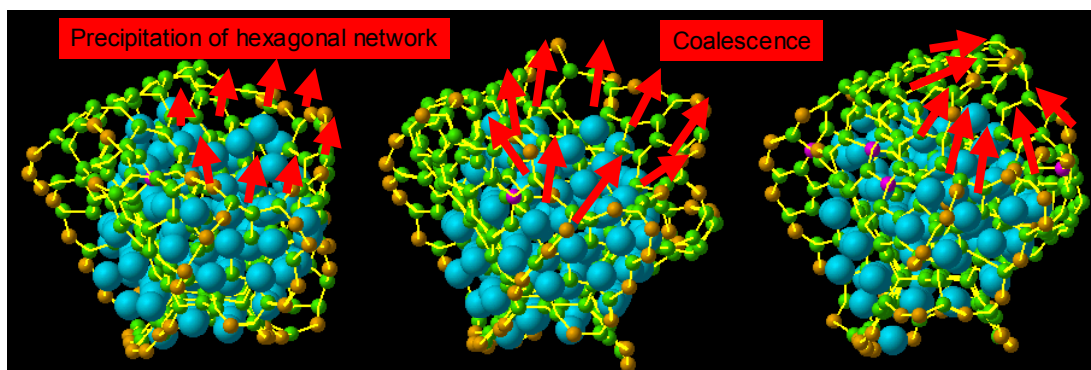


Fig. 3.11 Nucleation of initial cap structure.

3.2.4 触媒の大きさの影響

次に触媒サイズの違いがキャップ構造形成に与える影響について考える．図 3.12 に触媒金属クラスターとして Ni_{32} を採用した場合のクラスター構造の時間発展を示す．初期段階ではすべての炭素原子が触媒金属表面から取り込まれるが，クラスター内に六員環構造を形成しはじめると，金属原子の数が少ないことから，グラファイト格子の両面に金属原子が規則的に並んだ平面構造を取り始める．析出したグラファイトがキャップ構造を作るが，触媒金属のサイズが小さいため，金属のすべての面がグラファイトで覆われてしまい，それ以上，炭素原子を取り込むことができなくなってしまう．よって，クラスターサイズが小さく金属原子数が少ないと，クラスター内で金属が結晶構造を取ることが出来ず，グラファイトの構造が支配的となり，当初のクラスター構造が維持できないため，連続的なグラファイトの析出ができず，キャップ構造を成長させることができない．

触媒金属クラスターとして Ni_{256} を採用した場合のクラスター構造の時間発展を図 3.13 に示す．炭素が飽和，析出後も金属表面が残っているため，連続的に炭素が供給され，キャップ構造の形成，成長が確認される．また図内，赤丸で囲った範囲に見られるように，特定の大きさの結晶表面部分を囲む形で，結晶の配向が変化している部位からグラファイトが連続的に析出し，これらがキャップ構造を形成，成長している点が特徴的である．このようなプロセスで成長する場合，囲まれる結晶表面の大きさがキャップ構造の直径を決めると考えられる．また，この場合，キャップの直径は約 1.4 nm であり，触媒のサイズ 1.7–1.8 nm よりも小さい．触媒サイズとキャッ

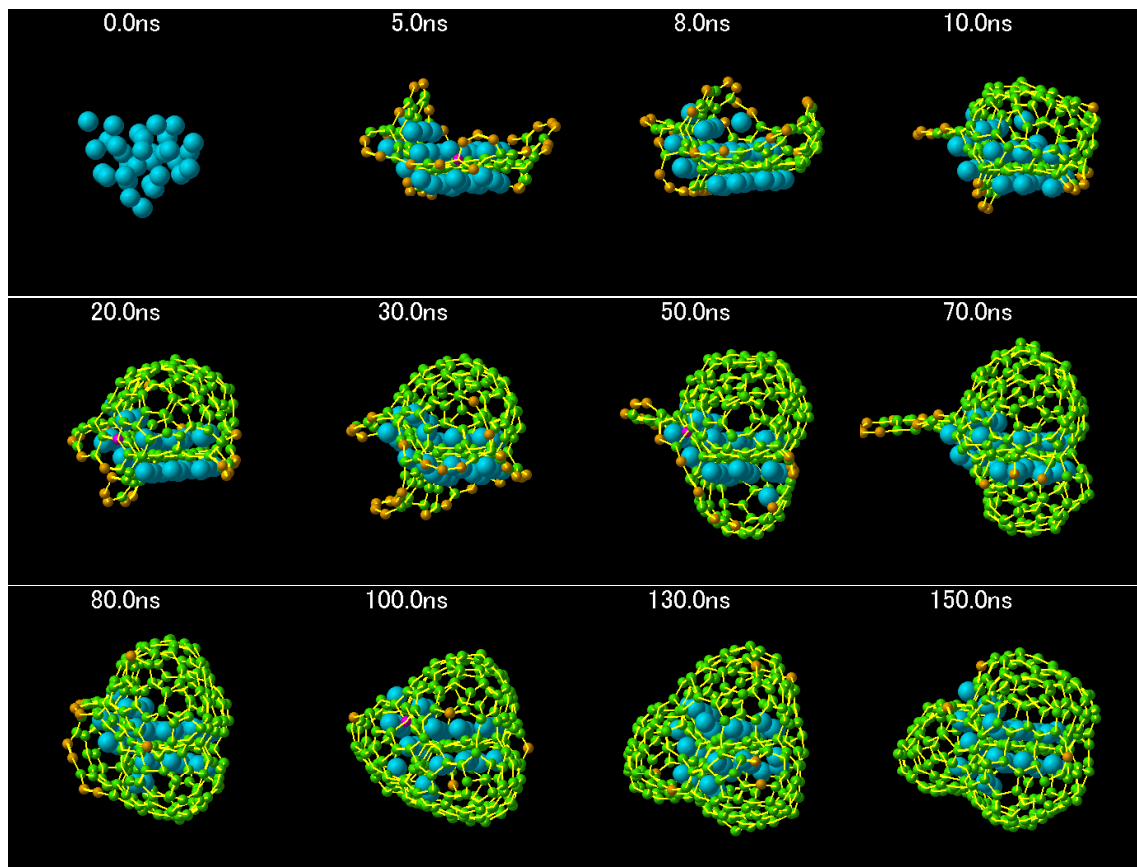


Fig. 3.12 Snapshots of aggregation of carbon atoms on a Ni_{32} cluster.

ブ構造の直径は一致するとする生成モデル[5,49]も多いが、本シミュレーション結果からは、必ずしもキャップ構造の直径は触媒サイズと一致するとは限らないことを示唆している。

さらに大きな金属クラスターを採用した場合のクラスターの様子を図 3.14 に示す。Ni₂₅₆ 以上のサイズになると、キャップ構造の出現までの長時間の計算は、現在の計算機環境では限界をこえているため困難であるため、途中段階のスナップショットを示す。サイズが大きくなるにつれ同一配向の表面が大きくなるため、Ni₂₅₆ でみられたような特定の面を囲む形でキャップを形成するが困難になることが予想されるが、実際にキャップ構造ができるまでの連続的なシミュレーションが得られていないため、これ以上の議論は難しいのが現状である。

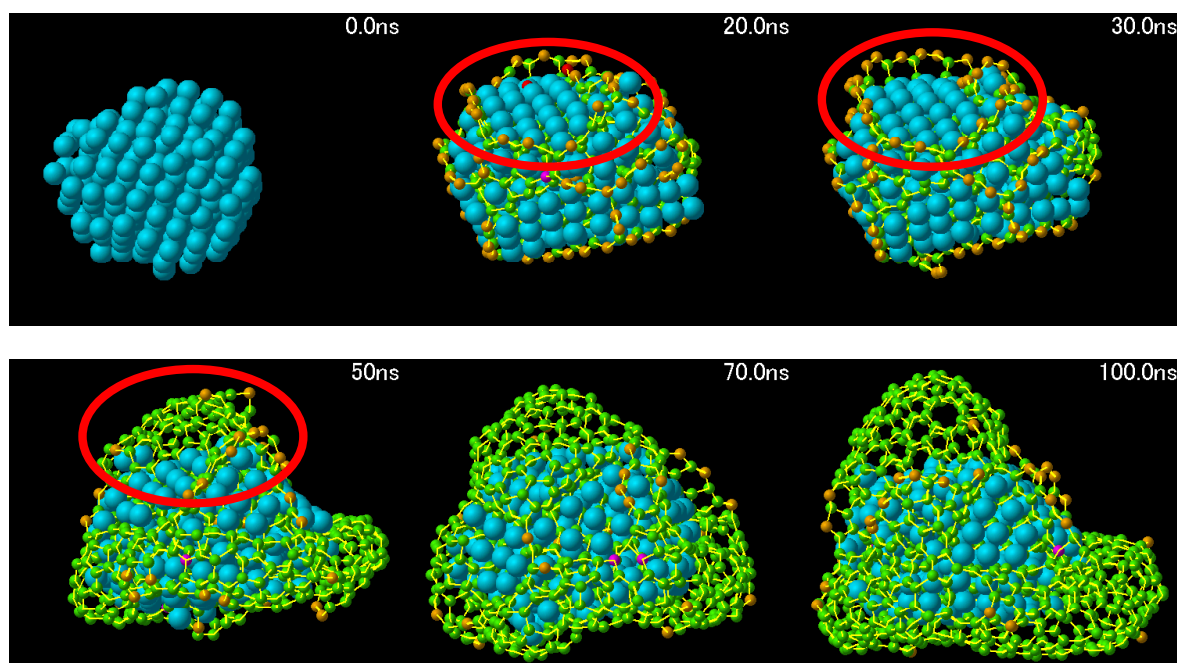
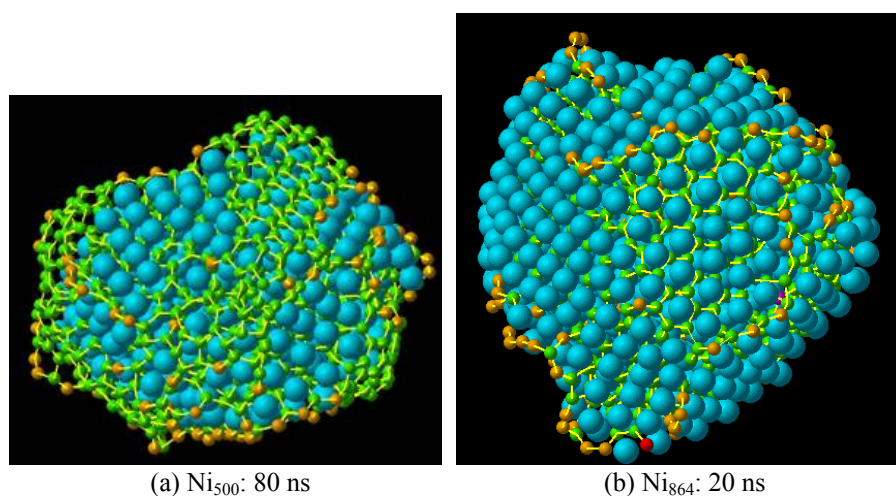


Fig. 3. 13 Snapshots of metal-catalyzed growth process of the cap structure at 2500K for Ni₂₅₆



(a) Ni₅₀₀: 80 ns

(b) Ni₈₆₄: 20 ns

Fig. 3.14 Snapshots of larger metal-carbon clusters

3.2.5 キャップの幾何学構造及び成長速度の見積もり

キャップ構造の幾何学構造および、どのような結合の組み替えを経てキャップ構造が形成されるかを確認するため、五員環と七員環の位置に印をつけた時間履歴を図 3.15 に示す。図中、五員環には青、七員環はピンクで表されている。理想的なナノチューブキャップは 6 つの五員環と六員環のみで構成され、五員環の位置からキャップ構造のカイラリティを特定できる[144,145]が、

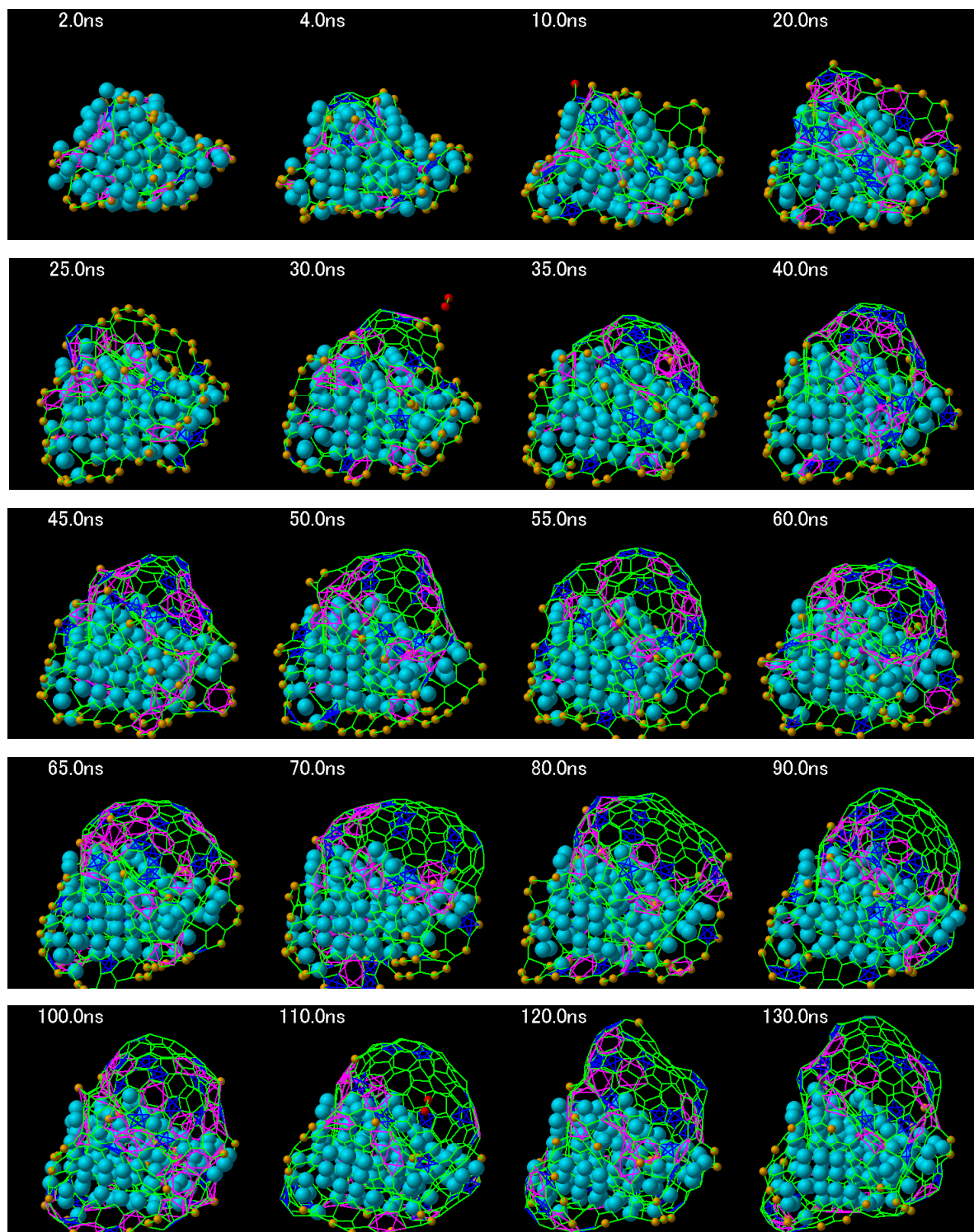


Fig. 3.15 Snapshots of growth process of the cap structure.
Blue and pink bonds represent pentagonal and heptagonal rings respectively.

図 3.15 ではいずれにおいてもキャップ内において七員環が形成されており，単純にカイラリティを特定できない．また本シミュレーションの制御温度では温度では，ボンドの組み替えが頻繁に起こり，キャップ内の五員環，七員環とも頻繁に移動する．なお特定のカイラリティのキャップについて，別途，エネルギーの比較から安定性について考察した(3.2.10)．

図 3.16 に金属炭素クラスターを構成するすべての炭素原子，またはダングリングボンドをもつ炭素原子と金属原子の個数比の時系列変化(a)と，五員環，六員環，七員環の個数の時系列変化(b)を示す．図 3.16(a)に示すように，金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれるあたりまで急激に炭素数が増加し，それ以降は炭素原子数の増加の割合が減少する．図 3.7 の分子配置などから考察して，金属原子の約 2 倍の炭素が取り込まれる辺りで，炭素が飽和状態になると考え，それ以降の増加率が，炭素金属混合物クラスターから炭素原子が析出する割合に相当する．

クラスター中の炭素原子の数は，飽和後，殆ど変化しないので，図 3.16(b)の六員環の増加率から，おおよそのグラフィイトの析出，成長率が見積もれる．炭素が飽和し，炭素が析出し始めた 5 ns 以降の六員環の個数を直線でフィットすると，

$$y = 0.69885x + 32.77774 \quad (3.1)$$

となり，シミュレーション時間 1 ns あたり約 0.7 個の六員環が新たに生成される．これらがすべて直径 1.3 nm のキャップ構造を形成，持ち上げると考えると，例えば直径約 1.3 nm の(10,10) ナノチューブでは，一周あたり六員環 20 個から構成されていることから， $0.7 \text{ (ns/個)} \times 20 \text{ (個)} = 14 \text{ (ns)}$ で，キャップ外周分の六員環が形成される．アームチェア型の場合，基本セルの長さは約 0.25 nm となるため，本シミュレーション上での，ナノチューブの成長速度は $0.25 \text{ (nm)} / 14 \text{ (ns)} \approx 17 \text{ (nm/s)}$ と見積もれる．カイラリティが異なる場合でも一周あたりの六員環の平均数は，直径にのみ依存するので，オーダーは変わらないと考えられる．ただしここでの時間はシミュレーション内での時間であり，実際の実験条件に比べ，大幅に時間圧縮しているため，これらの影響を考慮しなくてはならない．

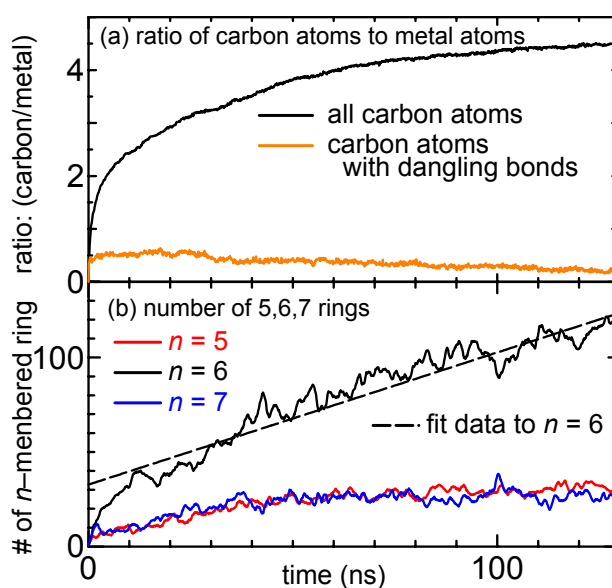


Fig 3.16 Time series of (a) ratio of number of carbon atoms to that of metal atoms and (b) number of pentagonal, hexagonal and heptagonal rings.

3.2.6 密度圧縮、時間圧縮に対する考察

アルコールを用いた CCVD 法による SWNT 生成過程における、炭素源となるアルコールの典型的な圧力、温度条件は 10 Torr, 800 °C[8,9]である。状態方程式 $\rho = p/k_B T$ より

$$\begin{aligned}\rho &= 10[\text{Torr}]/1.3806 \times 10^{-23}[\text{JK}^{-1}] \times 800[^\circ\text{C}] \\ &= 1333[\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3]/1.3806 \times 10^{-23}[\text{JK}^{-1}] \times 1073[\text{K}] \\ &= 0.89983 \times 10^{23}[\text{l/m}^3] \\ &= 0.89983 \times 10^{-4}[\text{l/nm}^3] \\ &= 0.719864[\text{l}/(20\text{nm})^3]\end{aligned}$$

となり、シミュレーションで用いたセルあたり、約 0.7 個の炭素源分子が存在することになる。よって初期配置では $500/0.7 \approx 715$ 倍、炭素の飽和後、クラスターからグラファイトが析出してキャップを形成する段階では、孤立炭素は約 150 個であり、この場合、 $150/0.7 \approx 214$ 倍の濃度となり、 $10^2 \sim 10^3$ 程度の密度圧縮が存在する。

一方、Brenner ポテンシャルの炭素間共有結合が生成、消滅する頻度(bond switching)は、Arrhenius型の温度依存性 $k = C \exp(-E_A/k_B T)$ (k, E_A はそれぞれ反応速度、活性化エネルギー、 C は定数)を取ることが山口ら[73]によって確認されており、その傾きから約 1.9 eV の活性化エネルギーが見積もられている。実際の反応は単純ではないが、反応熱によって実際の反応温度は雰囲気温度より高いとされており、ナノチューブ生成に適切な温度は 1200 °C (1500 K)前後とされている。上記の温度依存性から 2500K と 1500K の反応速度は 10^3 の違いがあり[73]、本シミュレーションにおける制御温度 2500K での 1 ns 程度のオーダーの現象は、1500K では 1 μ s 程度と見積もられ、 10^3 程度の時間圧縮が存在する。図 3.17 に系の並進、回転、振動温度の時間履歴を示す。上記の密度、時間圧縮によって反応頻度が上がり、結合によるエネルギーの解放による温度上昇の影響も大きくなるが、2.2.3 で述べた温度制御法によって、並進、回転、振動温度とも制御温度を保ち擬似的な平衡状態を実現しており、密度、時間圧縮が適切に補完されていることがわかる。

これらを踏まえ、アルコールによる CCVD 法によって生成されたナノチューブの成長速度について考えてみると、上記のように、本シミュレーション上での、ナノチューブの成長速度は

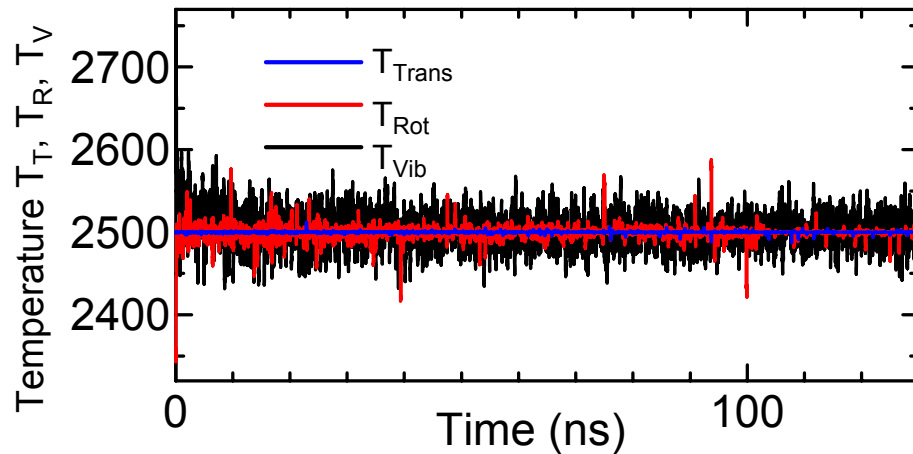


Fig. 3.17 Time series of controlled temperature of the system

$0.25 \text{ (nm)}/14 \text{ (ns)} \approx 17 \text{ (nm/s)}$ となるので、実際は $0.25 \text{ (nm)}/14 \text{ (}\mu\text{s)} \approx 17 \text{ (}\mu\text{m/s)}$ のオーダーと見積もられる。ナノチューブの成長速度に関しては確立した理論は未だないが、レーザー蒸発のプラズマ発光や散乱の高速ビデオ撮影などによる SWNT 生成過程の直接(in situ)観察[40-42]からは、毎秒 μs オーダーと見積もられており[146]、本研究結果と矛盾しない。

3.2.7 密度の影響

上記のシミュレーションでは系の分子数一定で計算しており、100 ns を過ぎる頃からほとんどすべての炭素原子が触媒金属に取り込まれ、孤立状態の炭素原子がほとんど残っていない。そこで、100 ns の時点のクラスター(図 3.7(h))を取り出し、新たに孤立炭素をランダムに配置した一辺 20 nm の立方体セルに配置し、さらなるクラスティング過程のシミュレートを行った。孤立炭素数は、500 個と 150 個の 2 条件を準備した(図 3.18)。後者はクラスターからグラファイトが析出してキャップを形成し始める段階での孤立炭素数であり、前項の実験条件に比べて、 $150 / 0.7 \approx 214$ 倍の濃度となる。

図 3.18 に濃度の異なる 2 条件における、キャップ構造の変化の時間履歴を示す。図 3.19(a) の 500 個の孤立炭素を含む系では、孤立炭素がクラスターに取り込まれる割合が早く、アモルファスカarbonが触媒金属全体を覆ってしまうが、適切な密度を作ることによって、チューブ構造を伸ばす方向に、六員環が形成される(図 3.19(b))。この結果より、定量的な議論をすることは難しいが、単に触媒に炭素を供給する速度を上げるだけではチューブの成長速度が上がらないので、触媒上で炭素がグラファイト化する速度が、ナノチューブ成長過程の律速となっている可能性が高い。

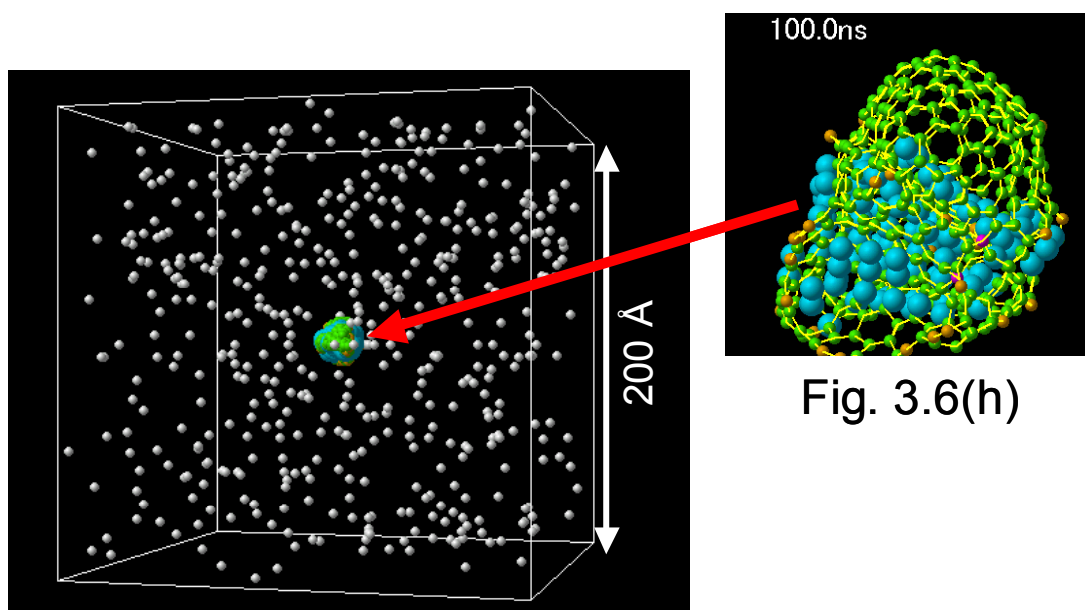


Fig. 3.18 An initial condition for clustering process with an immediate cluster and re-supplied carbon atoms.

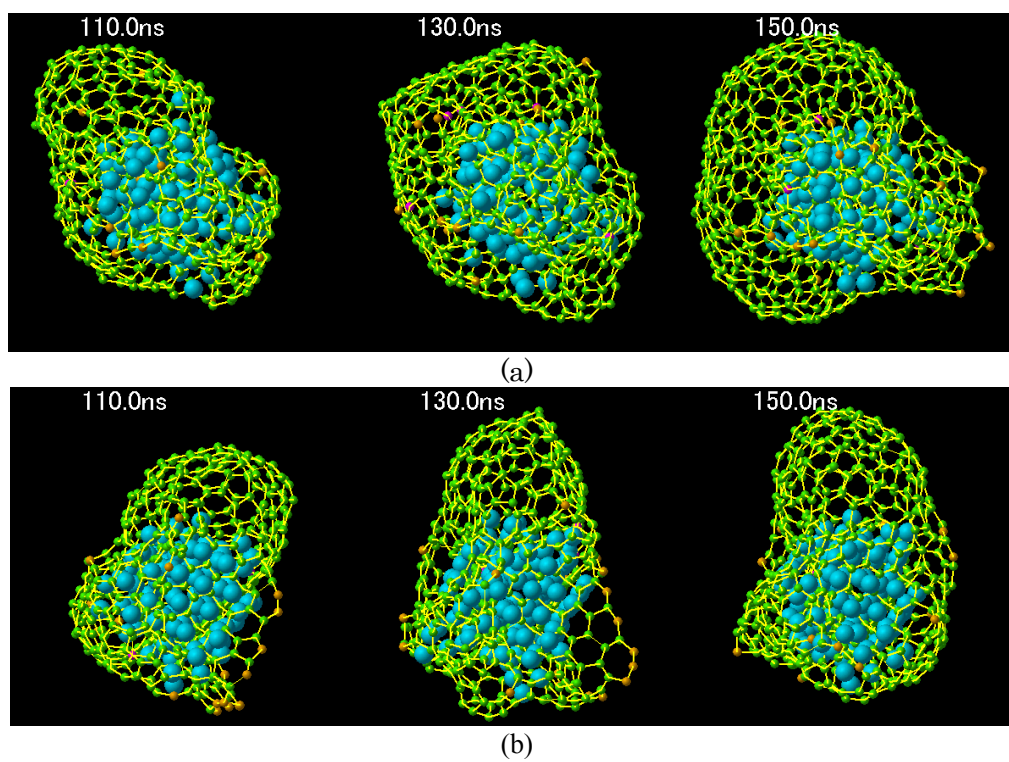


Fig. 3.19 Snapshots of metal particle after 50 ns calculation with two density conditions.

3.2.8 触媒CVD過程の単層カーボンナノチューブ生成モデル

以上のシミュレーションから、触媒CVD過程でのSWNT生成モデルについて考察する。初期段階では、触媒金属クラスター表面から取り込まれた炭素が、六員環構造を形成して金属炭素固溶体となり、炭素と金属が溶融した状態から炭素が過飽和状態になることでグラファイトが析出される。この過程は炭素とニッケル合金の相図が共融合金性を示すことから妥当である。この際、クラスター内で飽和したグラファイトは、ランダムに析出するのではなく、特定の結晶構造の隙間から連続的に析出すると考えられる。さらに適度な結晶を囲むように円筒状に析出したグラファイトが、先端を閉じキャップ構造を形成する。その後も炭素が連続的に供給されることによって、キャップ構造が徐々に持ち上げられ、SWNT構造へと進化すると考えられる。

これは金属クラスターの表面を覆う形で形成されたグラファイトがはがれてキャップ構造を形成するとされる“yarmulke”メカニズム[5] (1.4.2 参照) とは大きく異なる。“yarmulke”メカニズムのように、金属クラスターに覆われたグラファイトがはがれるのには、グラファイトと金属間のすべての結合を同時に切らなければならない、高いエネルギー障壁があるため考えにくい。

なお、本シミュレーションでは、エタンやアルコールなどの炭素源分子が触媒表面で分解し、炭素原子を供給すると仮定し、炭素原子が供給された後の成長過程を観察している。よって、それ以前の「どのように触媒金属に炭素原子が連続的に供給されるか」については、このシミュレーションからは議論できないが、アルコールCCVD法による実験傾向などと併せて次項で考察する。

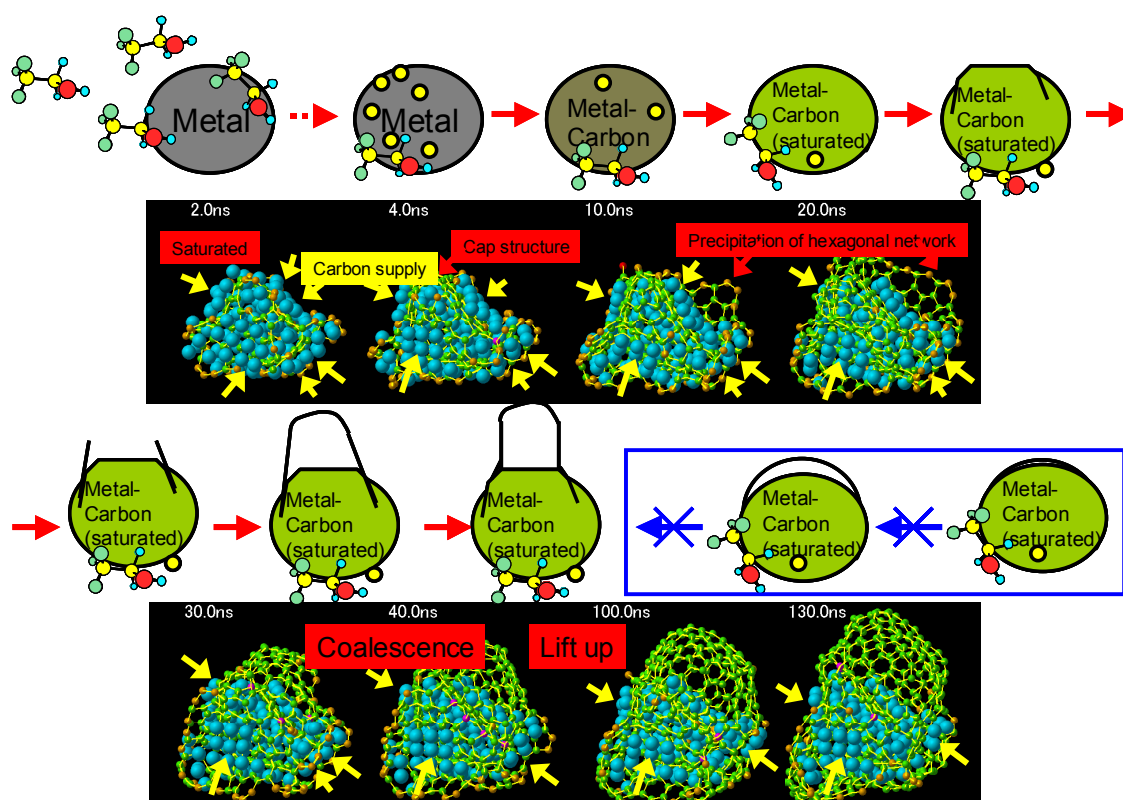


Fig. 3.20 A proposed formation mechanism of an SWNT

3.2.9 アルコール CCVD 法の利点

アルコールを原料とした CCVD 法は、メタンやアセチレンなどの炭化水素を原料とした CCVD 法に比べ、アモルファスカーボン等の副生成物がほとんど生成されず、低温・高密度な SWNTs の生成が可能となった[8]. 炭化水素系との違いはアルコールが解離してできる酸素原子の存在であり、酸素原子がナノチューブ構造生成に果たす役割について考察する.

図 3.21 は、3.2.2 のシミュレーションで得られたキャップ構造、図 3.7(i)のうち、配位数 3(sp^2)の炭素原子を消して表示したものである. 図中、橙色の分子が、ダングリングボンドを持つ分子である. 図中、上方でナノチューブキャップ構造として閉じた部分の炭素原子はダングリングボンドを持たず、他の部分から析出してきたグラフィティックな構造の先端の炭素がもつばらダングリングボンドをもつことが確認できる. アルコール CCVD 法では、金属触媒上でアルコールが解離してできる酸素原子が、同じく触媒上の炭素原子と反応して一酸化炭素あるいは二酸化炭素として脱離する反応がおけると想像できる. この場合に、金属触媒上で一旦もとのアルコールの炭素と酸素の結合が切れて、酸素原子が任意の炭素原子と反応すると考えると、ダングリングボンドを持つ炭素原子を選択する確率が高くなる. このダングリングボンドをもつ炭素原子は、アモルファスカーボンに成長すると考えられる. アルコール CCVD 法では、酸素原子によって選択的にこれらの炭素が除去され、比較的低温でアモルファスカーボンなしに、選択的に SWNT が生成されると予想される.

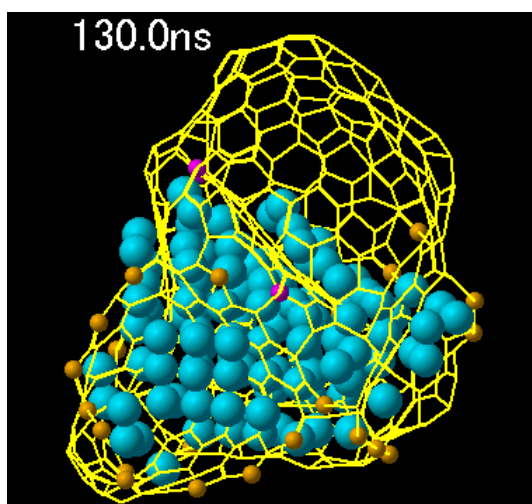


Fig. 3.21 A snapshots of cap structure in Fig. 3.7.

3.2.10 キャップ構造のエネルギーに関する考察

2002 年, Bachilo ら[156]により, 近赤外蛍光分光による SWNT の構造分布の測定方法が報告された. 幾何学構造に依存する SWNT のバンドギャップに応じて, 光の吸収波長と発光波長の組み合わせが異なること(図 3.22)を利用した SWNT の同定方法で, 蛍光を発する半導体 SWNT についてのカイラリティ分布の測定が可能となった. 図 3.22 に宮内ら[157,158]によって測定された, ACCVD 法で合成した SWNT から得られた蛍光スペクトルの各蛍光ピークの強度を, 蛍光ピークと各種カイラリティの SWNT とのアサインメント[156]を用いて, チューブ直径とカイラル角の関数として円の面積で示したカイラリティ分布図を示す. これによると, 直径の小さい部分に関して, アームチェア型に近いチューブが選択的に生成されていることが確認される. 特に(6,5)と(9,1)チューブに関しては直径, ユニットベクトル(1.3 参照)とも全く同じであるにも関わらず, カイラル角の大きい(アームチェア型に近い) (6,5)チューブが選択的に生成されている.

そこで各キャップを形成する炭素のポテンシャルエネルギーを比較することでキャップ構造の安定性の違いを検討した. 直径が大きくなるにつれ IPR を満たすキャップの組み合わせは極端に増える[144,145]. IPR を満たすキャップ構造が一種類しか存在しないのは, (5,5), (9,0), (8,2), (6,5), (9,1)の五種類のみである. そこでこれらのうちアームチェア, ジグザグ型の代表としてそれぞれ, (5,5), (9,0)チューブを, さらに直径が等しいにもかかわらず, その合成量に差が見られる(6,5), (9,1)チューブについて, 両端にキャップがついたチューブ(図 3.24)の全エネルギー, 及びチューブ部分のみを周期境界条件を施して全エネルギーを求めた. なお(6,5), (9,1)に関しては, チューブの基本長が約 41Å となるため, (5,5)(基本長約 2.5 Å), (9,0) (基本長約 4.3 Å)に関しても, 基本長を整数倍してこの値に最も近い長さのチューブを採用した. これらの差を, キャップを構成する炭素原子の数で割り, キャップ部分の 1 原子あたりのポテンシャルエネルギーと同様にチューブ胴体部分の 1 原子あたりのポテンシャルエネルギーを求め, これらの値を比較したものを図 3.25 に示す. なおエネルギーの導出には Brenner ポテンシャルを用い, それぞれ 5 ps の間, 構造緩和を行い, その間の平均値を用いた.

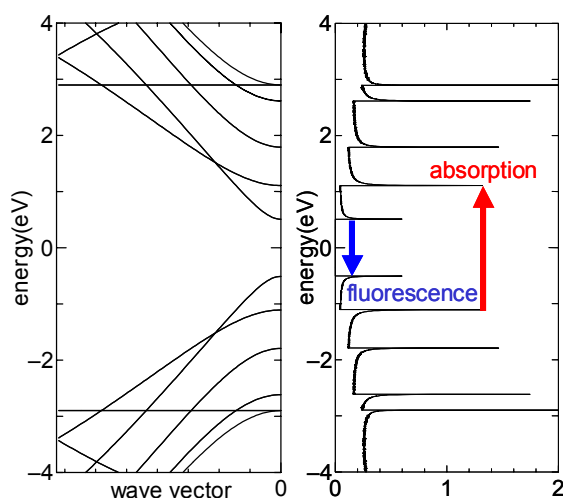


Fig. 3.22 Energy dispersion and DOS of (10,0)

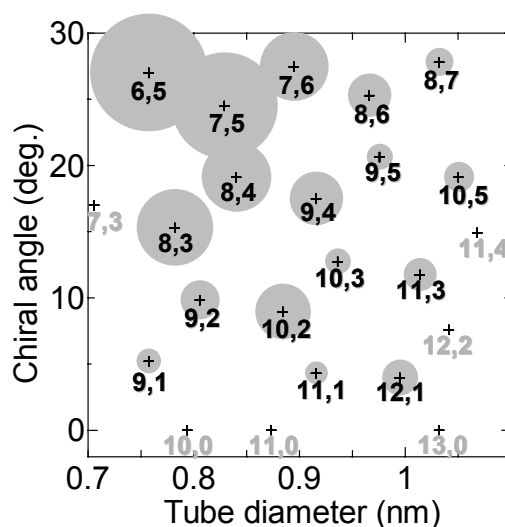


Fig. 3.23 Diameter and Chiral angle distribution of SWNTs by ACCVD where the area of the circle at each chiral point denotes the strength of the fluorescence [157,158].

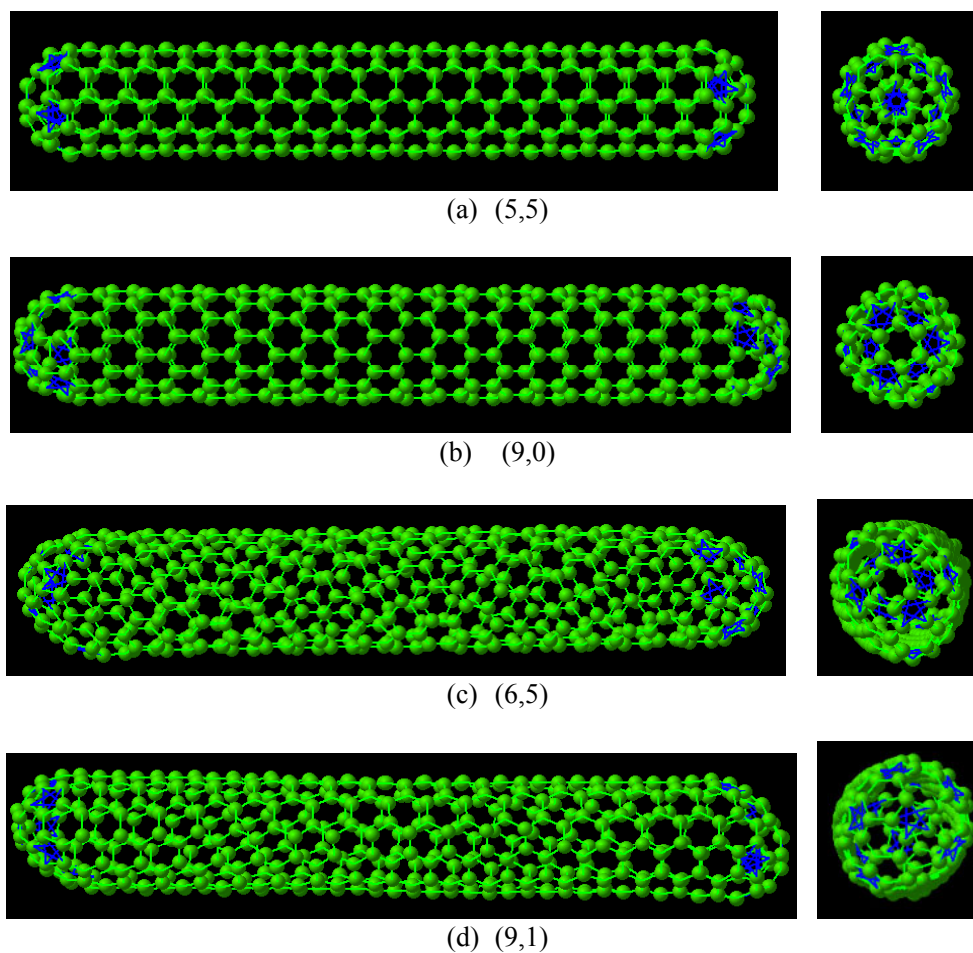


Fig. 3.24 Geometrical Structure of the tubes that have the unique cap structure.

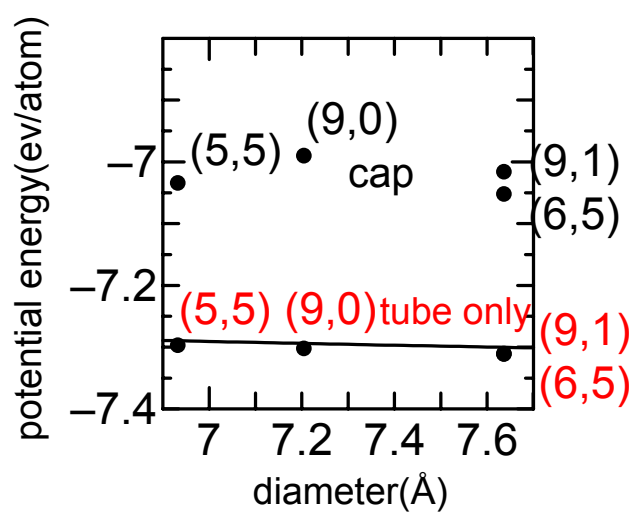


Fig. 3.25 potential energy a per carbon atom within the cap or the tube.

一般にナノチューブを構成する炭素原子のポテンシャルエネルギーは一般にチューブの直径に反比例することが知られており[17], また, ナノチューブ壁のひずみエネルギーは

$$E_s = \varepsilon_s \frac{L}{D} \quad (3.2)$$

で表現され, L はチューブ長さ, D は直径, ε_s は比例定数で約 10 eV との報告がある[17,159]. 図 3.26 に直径 0.7–1.2 nm のあらゆるカイラリティのチューブについて, 炭素原子あたりのポテンシャルエネルギーを計算したものを示す. 確かにエネルギーは直径に反比例することが確認され, フィッティングすることにより以下の関数形が得られる.

$$E[\text{eV}] = \frac{0.08}{r[\text{nm}]} - 7.405 \quad (3.3)$$

ところが, 図 3.25 中のキャップを構成する炭素原子 1 つあたりのポテンシャルエネルギーは, この関係を満たさず, カイラル角の小さい(9,0), (9,1)がやや不安定な傾向をしめす. 全く同じ直径である(6,5)と(9,1)のキャップを構成する炭素原子のエネルギー差は 0.04 eV/atom ある. 触媒金属からまずキャップが生成されるなら, エネルギー的に安定な構造をとる確率が高くなるはずであり, このことが直径の小さい領域ではカイラル角の大きい(アームチェア型に近い)ナノチューブが選択的に生成される理由の一つである可能性はある. またチューブを構成する炭素原子のエネルギーに関しても(6,5)と(9,1)では直径が全く同じであるにもかかわらず, (9,1)のほうが若干(0.85 meV/atom)不安定になることも確認されている. これらの直径が小さい領域に特有な現象がカイラリティの選択性に影響を与えていると考えられるが, より厳密な量子計算によって詳細に検討する必要がある.

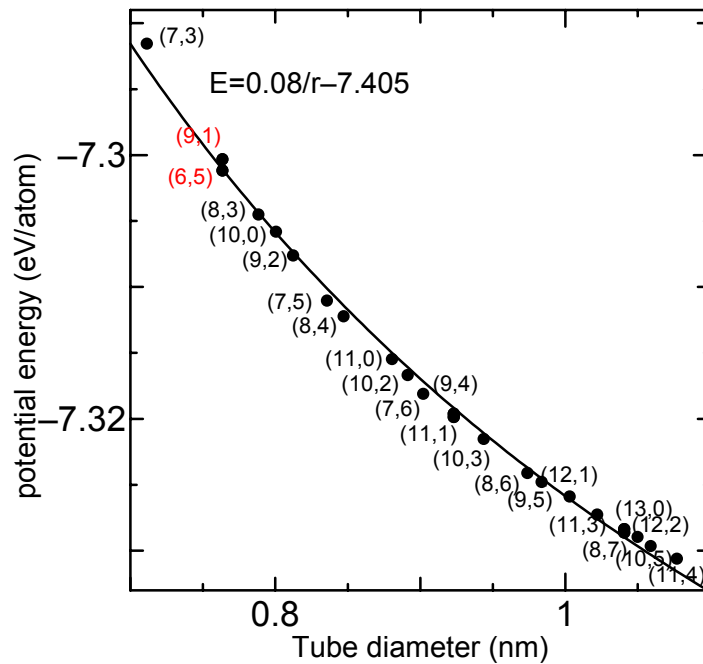


Fig. 3.26 Calculate potential energy of SWNTs per carbon atom.

第4章 遷移金属クラスターと炭素の相互作用に関する 分子動力学法シミュレーション

4.1 金属触媒が SWNT 生成にあたる影響

SWNT の生成には触媒金属が必要であり, Fe, Co, Ni などの遷移金属やその合金がよく用いられている. Fe, Co, Ni はいずれも炭素と溶解状態を作ることができ, かつグラファイト化作用が強い金属であると考えられており, また同じ鉄属であり似通った物性をもつにも関わらず, これら及びこれらの合金の触媒能は大きく異なる[17-19]. Yudasaka ら[43-48]はレーザーアブレーションで SWNT を生成する際, NiCo, Ni, NiFe が触媒として効果的である反面, Fe, Co ではあまり SWNT が生成されないことを確認し, 合金や炭素の相図と比較し, 触媒金属に必要な条件として, グラファイト化触媒として活性であること, グラファイトに対する溶解度が低い, グラファイト表面に対して金属の結晶配向が安定していることの3つを挙げ, これらの違いが触媒能を左右しているとしている.

また, 実験方法や条件によって最適な触媒が大きく変わることも知られており[17-19], 例えば, アルコールを用いた CVD(ACCVD)法[8]では, 単体では Co が, 合金では CoNi や NiFe が高い触媒能を持つという報告[147]もある一方, 同じ ACCVD 法でも FeCo を触媒として用いるのが良いとの報告[8]もある. 図 4.1 に Co, Fe 単体を触媒とした ACCVD 法によって得られた生成物のラマンスペクトル[148]を示す(実験条件の詳細は[8-10]参照). Co を触媒とした場合, 700-900 °C で SWNT の直径に対応する Radial Breathing Mode(RBM)[16]が確認される一方, Fe 単体を触媒とした場合, 800°C で多少 RBM が確認されるが, Co 単体を触媒とした場合に比べて SWNT が生成されにくいことが確認できる. 一般に Fe 単体では SWNT は生成されにくいと言われている

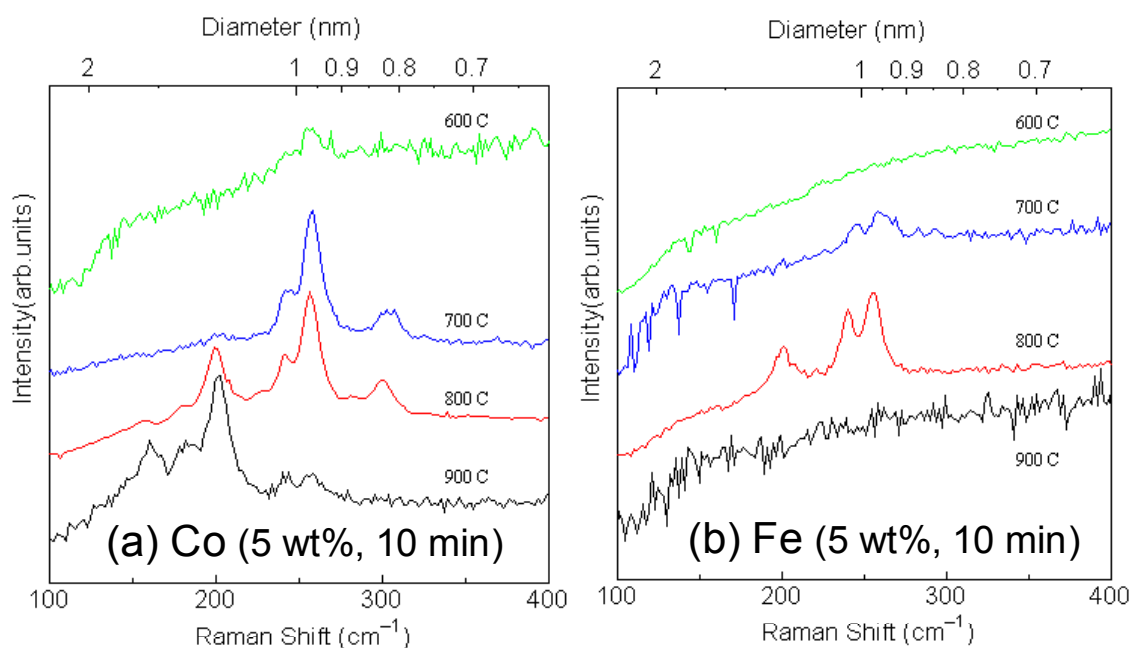


Fig. 4.1 Raman spectra of SWNTs from ethanol over (a) Co and (b) Fe supported with zeolite at various temperatures (excitation at 488 nm) [148].

[16-19,43-48,146].

このような違いは、それぞれの金属と炭素との相互作用の違いから生じているが、これらの相互作用については不明な点が多く、また調べる手段もあまり確立されていない。これらの合金や炭素の相図[143]からは、触媒能の因子を特定できるだけの違いは少なく、分子レベルでの相互作用の検討が不可欠である。グラファイト表面に金属薄膜を真空蒸着し、真空中で加熱処理後の状態をX線回折測定することによって、金属結晶の配向性について確認する[49,146]など、実験的に分子レベルでの解析が進む一方、鉄属原子がもつスピン自由度の大きさ故に量子化学計算では取り扱いにくい領域である[88]ため、理論的な解析はあまり進んでいない。

本研究では第2章において、Fe, Co, Niと炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現し、分子レベルから物質毎に触媒能の異なる理由を説明することを目的として、新たにこれらを表現するポテンシャル関数を構築した。具体的には、金属原子間及び金属炭素原子間の相互作用は多体性を示し、単純な二体相互作用の和で表現することはできない[118]。具体的に、遷移金属クラスターの最近接原子間の距離は、クラスターサイズの増加とともに平衡原子間距離が大きくなる[149]が(図4.2)、二体相互作用のMorseポテンシャル[76]では、サイズの増加とともに引力となる原子間対数が増し、結合距離が縮むため、結合距離が大きくなる現象を表現できない[88]。よって、サイズの大きいバルクを取り扱う場合では問題ないが、配位数効果の大きいクラスターサイズ特有の現象を記述できないため、第2章では、配置(配位数、結合間距離の異なる)の様々なクラスターに対して、全エネルギーを分子軌道計算(MO)によって求め、結合間距離、配位数によって変化する多体効果を含んだ関数形にフィッティングする形[71-73]でポテンシャル関数を決定した。ここではこれを用いて、古典分子動力学法により遷移金属クラスターと炭素とのクラスタリング過程をシミュレートし、触媒金属毎の生成物の違いから、金属と炭素の相互作用の違いについて考察し、SWNT生成に与える影響について検討する。

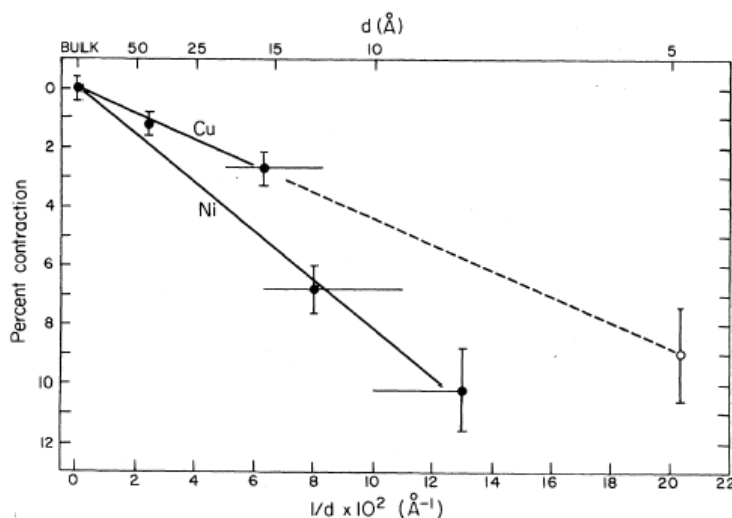


Fig. 4.2 Plot of percent decrease in nearest-neighbor interatomic distance vs the reciprocal average diameter of various-sized Cu and Ni clusters [149].

4.2 初期条件

構築したポテンシャルを用いて、金属クラスター存在下での炭素のクラスタリング過程のシミュレートを行う。始めに、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)の原子 108 個を面心立方格子(fcc)構造に配置し、2 ns の間、1500 K でアニールし、触媒金属クラスターの初期座標を準備した。得られた各クラスターの構造及び後半 0.5ns のデータを 1ps 間隔でサンプリングした動径分布関数を図 4.3 に示す。バルクでの鉄、コバルト、ニッケルの融点はそれぞれ 1811, 1770, 1728K である[150]が、クラスターでは 1500K で液相に近い動径分布関数を示すことが確認できる。ここでは各原子間で構造に大きな変化は見られない。

全方向に周期境界条件を施した一辺 20 nm の立方体のセルに 500 個の孤立炭素原子と、用意した触媒金属クラスターの 1 つをランダムに配置し (図 4.4), 制御温度 1500 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。3.2 の触媒 CVD 過程のシミュレーション同様、ランダムに配置された孤立炭素原子間に Lennard-Jones (van der Waals)ポテンシャルを働かせ、孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし、金属クラスターに取り込まれた炭素原子間のみ、共有結合ポテンシャル(Brenner ポテンシャル)を採用している。これにより、触媒金属に供給された炭素原子が、触媒金属の影響によって、六員環ネットワークを形成するプロセスを連続的に取り扱えるようにしている。

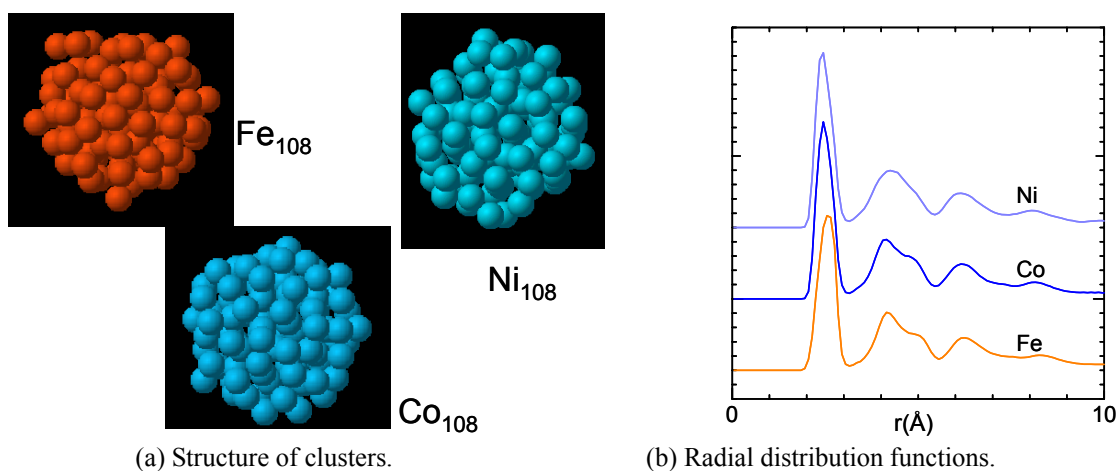


Fig. 4.3 An initial condition for clustering process

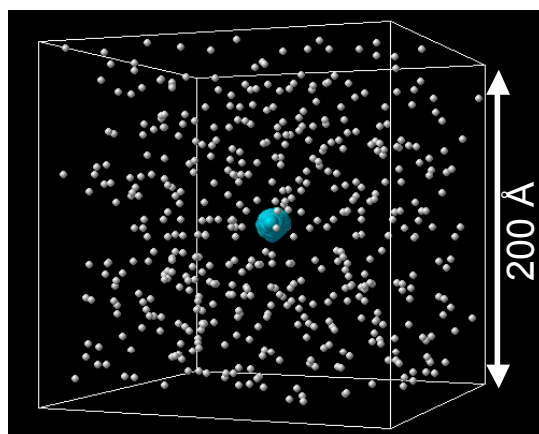


Fig. 4.4 An initial condition for clustering process

4.3 クラスタリング過程の比較

図 4.5～7 にそれぞれ、鉄、コバルト、ニッケルクラスターの時間発展の様子を示す。図中、五、六、七員環の位置をそれぞれ青、水色、ピンク色で表示している。また結合数が3つの炭素原子は見やすくするため表示していない。極初期段階で、いずれの場合も炭素が触媒金属クラスター内に取り込まれていくが、5 ns 前後からコバルトクラスター内で結晶化したコバルト原子の間に六員環ネットワークが形成される過程が確認され、それ以後、結晶部分を維持しながら連続的にグラファイトを形成し、周りからグラファイトを析出する様子が確認された。一方、鉄クラスターでは、取り込まれる炭素が増加しても、鉄原子が結晶構造を作ることはなく、部分的に六員環構造を形成するが、コバルトクラスター内のように、結晶構造に沿って連続的にグラファイトが生成されることはなかった。ニッケルクラスターはコバルトクラスターほど強くはないが、結晶構造の間にグラファイトを生成している部分の確認でき、鉄クラスターのみが異なる様相を示した。また鉄クラスターではクラスター表面部分で六員環が生成される傾向が強く、表面全体をグラファイト（五員環、七員環も含む）が覆う傾向があることが確認できる。

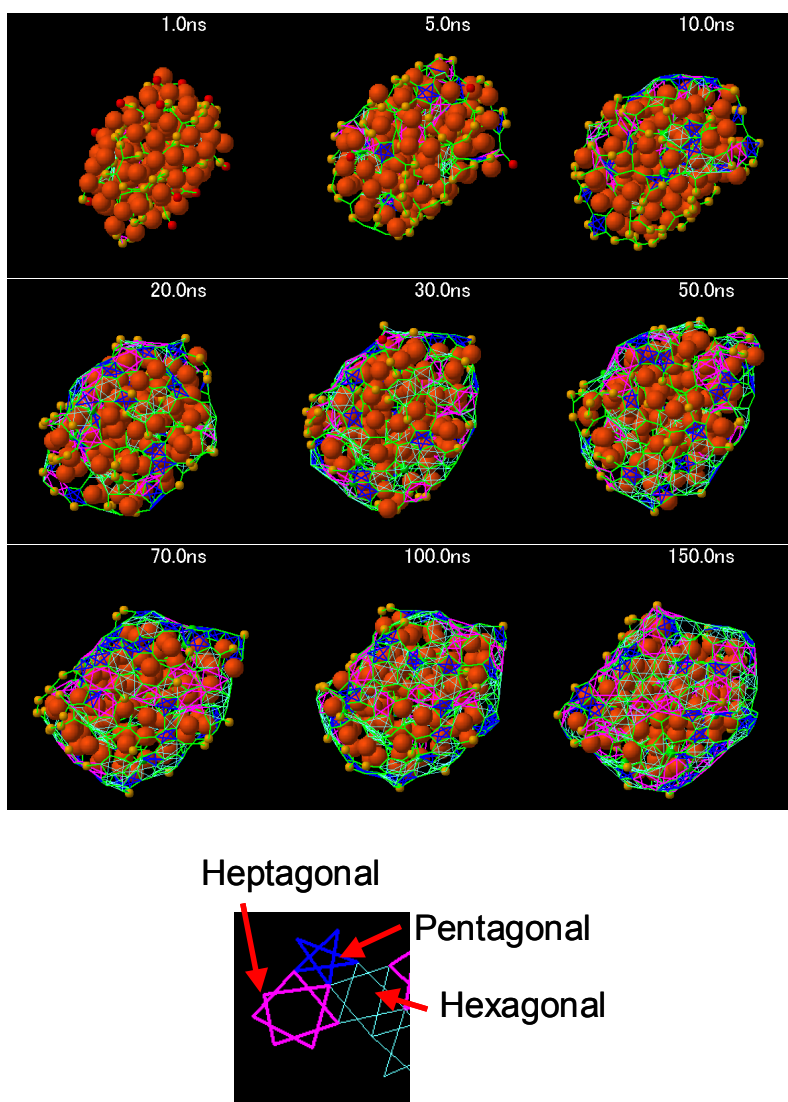


Fig. 4. 5 Snapshots of clustering process for Fe₁₀₈.

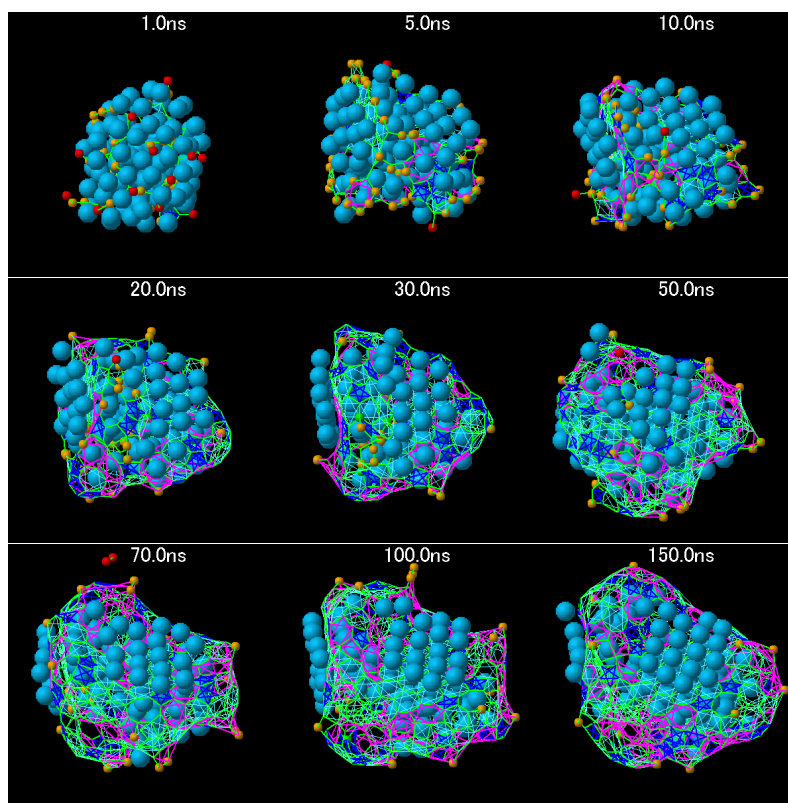
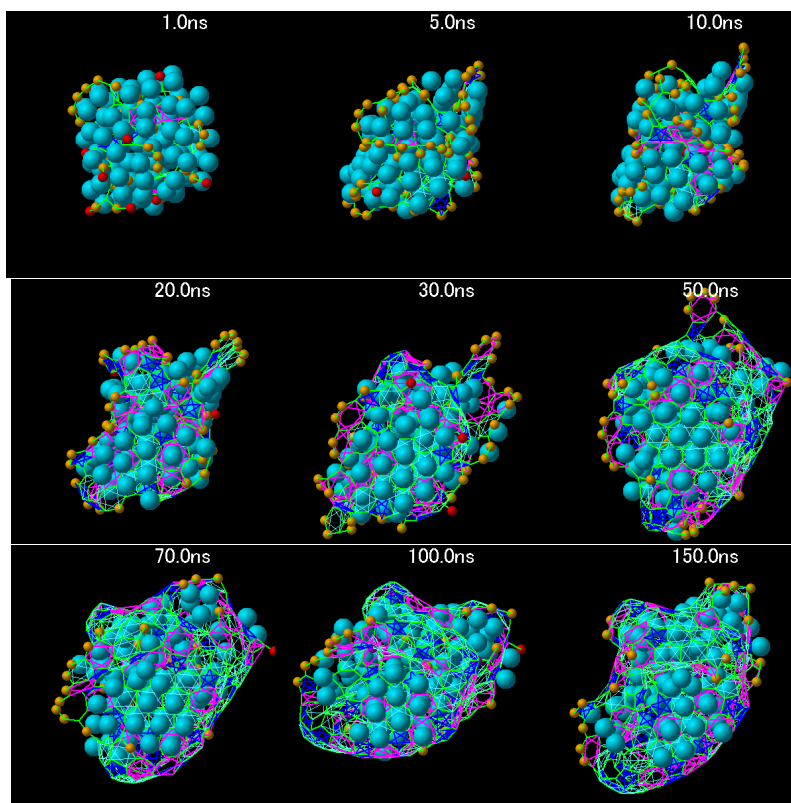
Fig. 4. 6 Snapshots of clustering process for Co_{108} .Fig. 4. 7 Snapshots of clustering process for Ni_{108} .

図 4.8 に鉄, コバルト, ニッケル各クラスター内部で生成された六員環及び五員環の個数の時間履歴を示す. クラスター毎に六員環が生成される速度が大きく異なる. コバルトクラスターは始めから他のクラスターに比べて, 多くの六員環を生成する. ニッケルクラスターと鉄クラスターは 30 ns あたりまではほぼ同じペースで六員環を生成するが, 50 ns あたりで鉄クラスター内の六員環生成速度が急激に遅くなり, その後, ニッケルクラスター内の個数とに差が生じる. 図 4.9 を見ると 50 ns あたりで鉄クラスターのほとんどの表面が炭素で覆われてしまっており, これ以降触媒金属に炭素が取り込まれにくくなる. 一方, 五員環の生成は鉄クラスターとコバルトクラスターで差は見られなかった.

図 4.17 にクラスターを生成する各金属原子及びクラスター内に存在する炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーの時間履歴を示す. 金属原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーは鉄が最も安定で, 続いてコバルト, ニッケルの順に値が小さくなることを確認できる. いずれも初期段階で収束に向かうことから, 初期段階で金属クラスター内では炭素原子が飽和していることが確認できる. また初期状態(金属のみのクラスター)での各金属原子あたりのポテンシャルエ

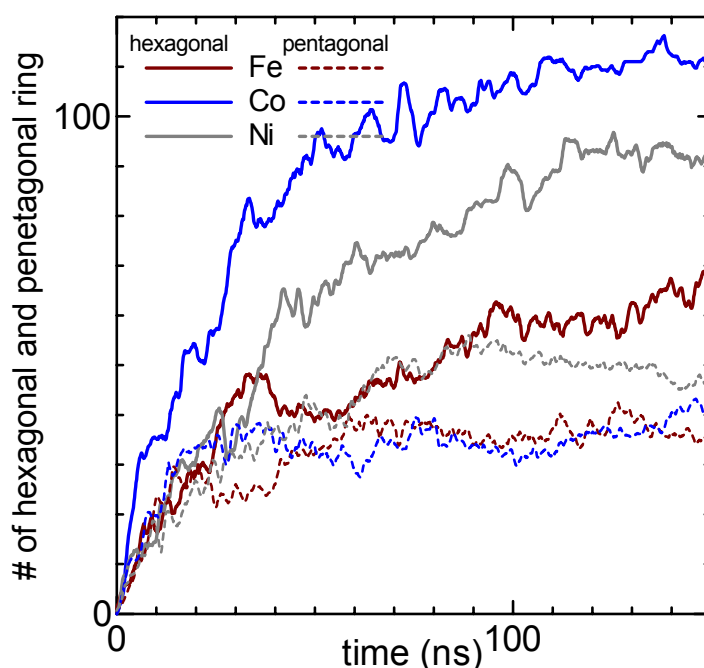


Fig. 4.8 Time series of the number of hexagonal and pentagonal rings in metal-carbon clusters.

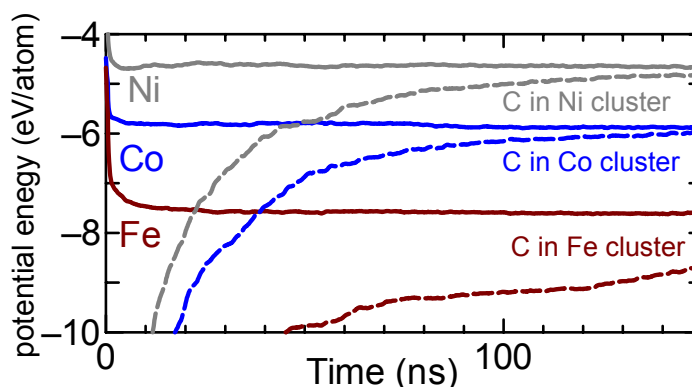


Fig. 4.9 Time series of potential energy of metal atoms and carbon atoms belong to the cluster.

エネルギーは、鉄：-1.72135 eV、コバルト：-1.83851 eV、ニッケル：-1.78293 eV で、0.1eV 前後の違いしかないのに、炭素と飽和後には、鉄とコバルトの差が約 2 eV も開くことから、鉄原子は他に比べ、炭素と混ざった状態を好む金属であることが分かる。またクラスター内の炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーに関してはニッケル、コバルト系では同様の収束傾向を取る一方、鉄クラスター内の炭素は異なる傾向を示す。これはニッケル、コバルト系では一旦、炭素が飽和した後は、結晶部分を維持しながら連続的にグラファイトを形成し、周りからグラファイトを析出するため、クラスター内部での金属炭素配置に大きな変化が生じないのに対し、鉄クラスターでは飽和後も、鉄原子と炭素原子の配置を変化させながら徐々に炭素原子を取り込んでいくことを示している。

図 4.10 に 100 – 150ns のデータを 1 ps 間隔でサンプリングした金属原子に関する動径分布関数を示す。コバルトクラスターでは第一近接のピークが他に比べて鋭く、また小さいながらも第三、第四近接のピークが確認される一方、鉄原子では第三近接から、なだらかになることが確認でき、上記の考察と矛盾しない。ニッケル系ではコバルトと鉄との中間的な性質を示す。

この結果と 2 章で構築したポテンシャル(図 2.5, 2.8)と併せて考察する。金属間結合エネルギーは鉄<ニッケル<コバルトであり、図 4.9 で鉄原子のポテンシャルエネルギーが最も低くなるのは、金属炭素間の結合の影響が強くているためと考えられる。すなわち鉄系では金属結晶構造をとるより、多少ランダムでも、鉄原子の周りにより多くの炭素原子を配置できる構造をとるほうが、エネルギー的に安定となると予想される。現に、金属原子間ポテンシャルの形を比較するとニッケル、コバルトに比べ($\beta=1.5$ 程度)、鉄はポテンシャルが緩やか($\beta=1.2$)である点が大きく異なる。ポテンシャルの二次微分が力の定数を示すことから β^2 のオーダーでパラメータ β の影響が効き、これらは約 1.5 倍($\approx 1.5^2/1.2^2$)異なる。よって六員環の生成には、結合エネルギー De よりも、ポテンシャルの傾きを表すパラメータ β のほうが敏感であるといえる。

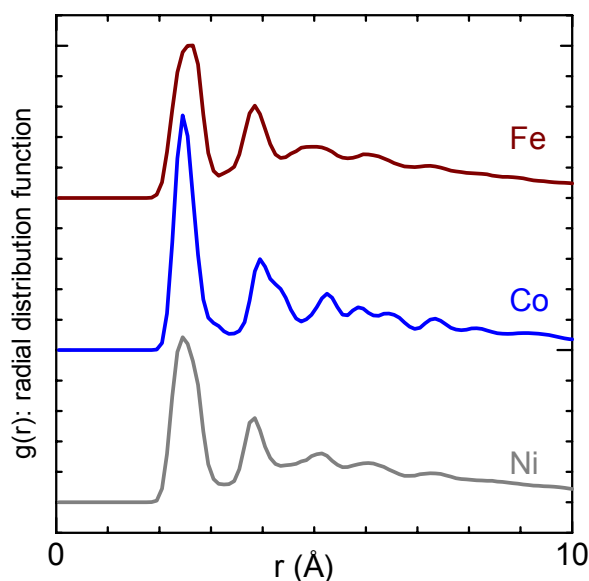


Fig. 4.10 radial distribution functions of metal atoms between 100 – 150 ns.

4.4 金属の安定構造に関する考察

バルクでの遷移金属の安定構造は、それぞれ鉄は bcc, コバルトは hpc, ニッケルは fcc 構造を取る(表 4.1)[150]. hpc 構造と fcc 構造は最近接数が 12 個, 第二近接数 6 個に対し, bcc 構造は最近接数 8 個, 第二近接数 6 個となる. 最近接原子間の相互作用エネルギーが大きければ, fcc 構造をとるが, 第二近接原子間を含めた相互作用エネルギーが大きければ bcc 構造を取る. すなわち bcc 構造が安定な物質はより長距離間の相互作用エネルギーが有利となる物質である. バルクからサイズを小さくしていくと, 小さなクラスターでは表面を感じる原子の割合が多くなることから安定な構造にも変化が生じるはずである.

サイズが小さく, 表面の影響が無視できない系での安定構造については, 第一原理計算の他, 以下に示す簡単な全エネルギーの見積もりからも検討されている[88,151,152]. 原子 i の周囲原子との結合による 1 原子あたりの安定化結合エネルギーは

$$\varepsilon(i) = \sqrt{z_{\text{eff}}(i)}A + \varepsilon_{\text{rep}} \quad (4.9)$$

で表すことができる[88,152]. ここで係数 A は遷移金属の種類によるパラメータ, $Z_{\text{eff}}(i)$ は, 原子 i の周りの原子に対し, 原子間のボンド積分を掛けて換算した有効近接数 (配位数) [88], ε_{rep} は原子核間の斥力相互作用ポテンシャルである. fcc, bcc 結晶における, それぞれの 1 原子あたりの結合エネルギーは, それぞれ

$$\varepsilon_{\text{bulk}}(\text{fcc}) = \sqrt{z_{\text{eff}}(\text{fcc})}A + \varepsilon_{\text{rep}}, \quad \varepsilon_{\text{bulk}}(\text{bcc}) = \sqrt{z_{\text{eff}}(\text{bcc})}A + \varepsilon_{\text{rep}} \quad (4.10)$$

で表現できる. このときクラスターの全エネルギー E_{cluster} クラスターの全原子数 N , 表面原子数 N_s との差を用いて,

$$E_{\text{cluster}}(N) = (N - N_s)\varepsilon_{\text{bulk}} + \sum_{i \in \text{surface}} \varepsilon(i) = N\varepsilon_{\text{bulk}} + \varepsilon_{\text{bulk}} \sum_{i \in \text{surface}} \left(\frac{\varepsilon(i)}{\varepsilon_{\text{bulk}}} - 1 \right) \quad (4.11)$$

と近似できる. fcc 構造と bcc 構造との原子あたりのエネルギー差は

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{cluster, fcc}}(N) - E_{\text{cluster, bcc}}(N)}{N} &= (\varepsilon_{\text{bulk}}(\text{fcc}) - \varepsilon_{\text{bulk}}(\text{bcc})) \\ &+ \frac{\varepsilon_{\text{bulk}}(\text{fcc})}{N} \sum_{i \in \text{fcc-surface}} \left(\sqrt{\frac{z_{\text{eff}}(i)}{z_b(\text{fcc})}} - 1 \right) \\ &- \frac{\varepsilon_{\text{bulk}}(\text{bcc})}{N} \sum_{i \in \text{bcc-surface}} \left(\sqrt{\frac{z_{\text{eff}}(i)}{z_b(\text{bcc})}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Table 4.1 Physical properties of transition metals [150].

		Lattice constant (Å)	Density (gcm ⁻³)	Nearest interatomic distance (Å)
Fe	bcc	2.87	7.87	2.48
Co	hpc	2.51	8.9	2.50
Ni	fcc	3.52	8.91	2.49

となる．ここで右辺第1項はクラスターサイズによらない一定値，第2項以下は bcc 構造に比べ fcc 構造のほうが有効近接数が多いので，クラスターサイズが大きいほど fcc 構造が有利な方向へと進む．よって bcc 構造の結晶ではサイズが小さいクラスターでは fcc 構造のほうが安定となる場合がある．図 4.11 にこの方法によって求めた Cr の fcc, bcc エネルギー差を示す[152]．約 600 個以下のクラスターで bcc 構造から fcc 構造に変化すると見積もられている．鉄に関するパラメータが揃っていないため，鉄の正確な転移領域は特定できないが，おおよそ Cr と同じ領域であると考えられ，また実際 X 線回折実験からもサイズの小さい鉄クラスターは fcc 構造をとることが確認されている[153]．

ここで，前項の計算結果について考察してみる．図 4.18 の動径分布関数を見ると，第一近接，第二近接のピークの出方はいずれの場合も 12 配位系(fcc, hpc)特有のピークを示している(図 4.12a)．bcc 系(図 4.12b)では第一近接と第二近接のピークが近く重なりをもっているのが普通であるが，鉄クラスターにそのような傾向は見られず，fcc 構造を取っている．また，鉄では第3近接以上ではピークがはっきりしない点がコバルト，ニッケル系と異なり，これらほど，結晶構造を保持する能力は高くないと判断できる．このような鉄クラスター特有の現象が，上記のシミュレーションにおいて，結晶構造を保持しグラファイトを連続的に生成する能力を低くしている原因であると判断できる．

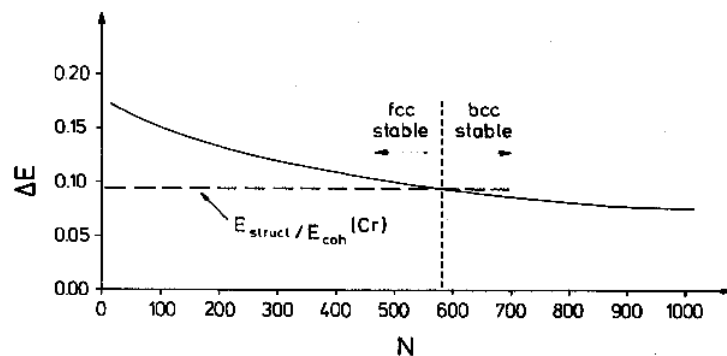


Fig. 4. 11 Graphical determination of structural stability in small bcc clusters [152].

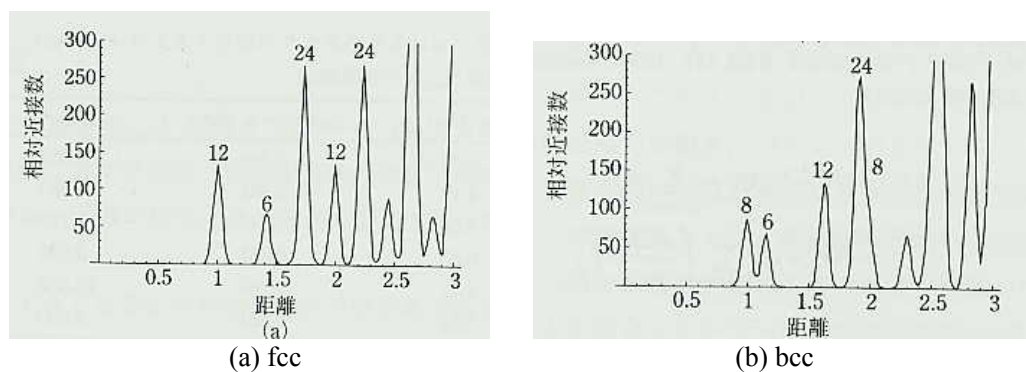


Fig. 4.12 Radial distribution function of bulk crystals.

4.5 炭素－金属の相図の比較と結晶構造の考察

バルク状態の炭素と遷移金属の相図は実験的に求められている．炭素とそれぞれ鉄，コバルト，ニッケルとの相図を図 4.13-15 に示す．各相図とも共融合金の特徴である 2 本の液相曲線をもつ．共融温度は，鉄 1147°C，コバルト 1321°C，ニッケル 1326°C，これを実現する組成比は，それぞれ，鉄 16.5%，コバルト 14%，ニッケル 9%(それぞれ原子数比)である[143]．鉄の共融温度が他に比べて 200°C ほど低いことから，低い温度まで，鉄が炭素との溶融が起こりやすいことが確認できる．本シミュレーションではバルクでなくクラスターであるため，この相図をそのまま適応することはできないが，図 4.10 の動径分布関数において，シミュレーション温度 1500K(1227°C)で，鉄のみが第3近接以遠のピークがなだらかになり，他に比べて鉄と炭素の溶融度が高い結果が得られたことは，これらのバルクの物性を反映していると予想される．また，シミュレーションではコバルト，ニッケルクラスターでは金属結晶が fcc 結晶の状態ではほぼ固まっており，炭素がこれを鑄型のようにしてグラファイトを形成する結果が得られたが，実際の SWNT 生成条件において，触媒金属が fcc 結晶を保持できるかどうか触媒能因子として働いている可能性が高い．ただ，相図だけではコバルト，ニッケルの違いを説明することは難しい．

一般にクラスターの融点はバルクに比べて低いことから，これらの相図も全体的に下(低温側)にずれることが予想される．この際，組成比などのバランスを崩さずにそのまま低温側にずれるのか，サイズの効果によって共融曲線が組成比に対して変化するのかなど，分かっていないことが多く実験的な検証が求められている．本シミュレーションからの予想では，鉄に関してサイズが小さくなることにより bcc から fcc の転移が起こるが(4.4 参照)，一方，以下に述べるように炭素を含有する高温の鉄も，オーステナイト(γ Fe)という fcc 相を取ることから，サイズの効果によって共融曲線が組成比に対して何らかの変化を及ぼすことが予想されるが，その分析は容易ではない．

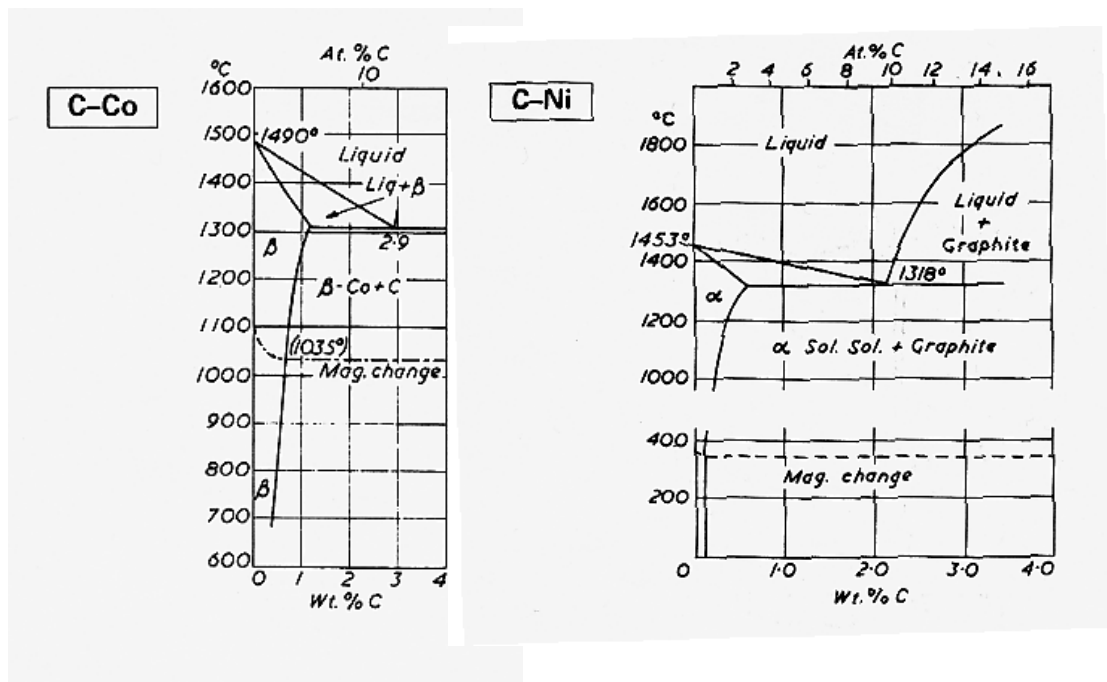


Fig. 4. 13 Phase diagram for carbon-cobalt and carbon-nickel [160].

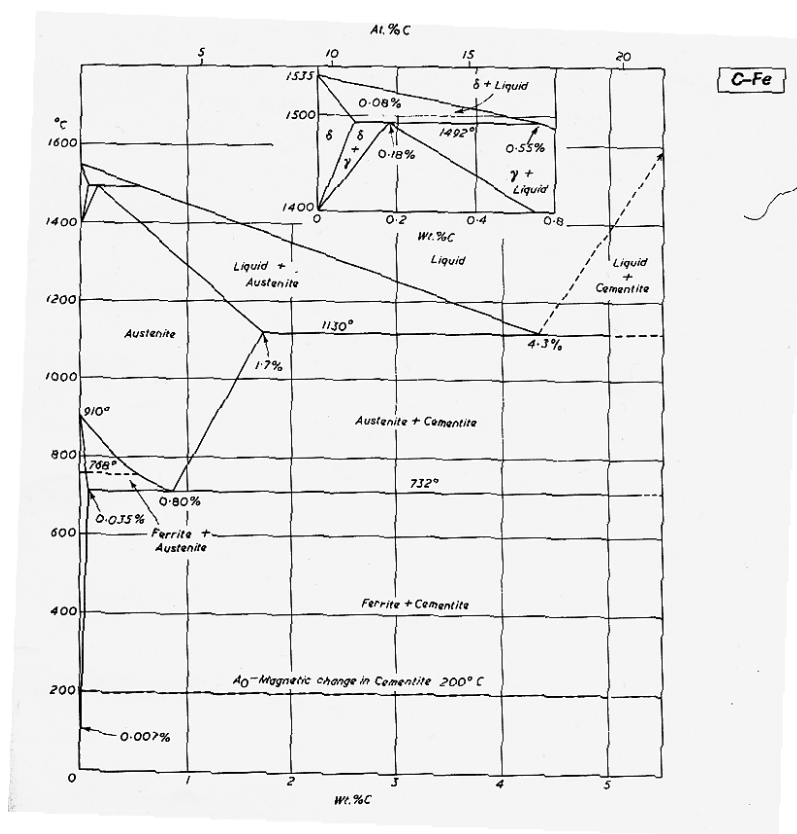
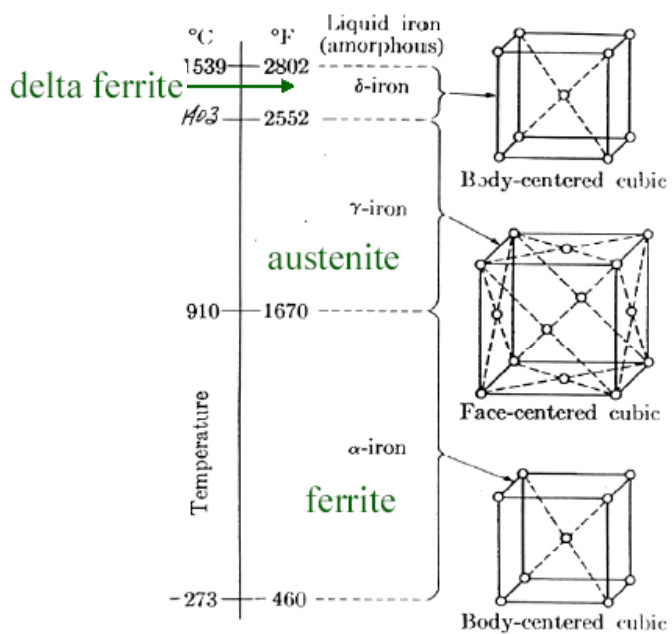


Fig. 4 14 Phase diagram for carbon-iron [160].



The temperature ranges in which the allotropic forms of iron exist under equilibrium conditions.

Fig. 4. 15 Crystal structure of iron [161].

鉄に関しては、鉄鋼生成の際に炭素の含有量で鋼の性質が大きく変化することから、他の金属よりも詳細に調べられている。そこで、鉄についてその結晶構造も含めてもう少し詳細に検討する。鋼の組成で重要なのは炭素含有量が原子数比 10%(重量比数%)以下の組成であり、鋼の焼き入れ(高温度に加熱した鋼を適当な温度で冷却する処理、鋼の硬化が目的)、焼ならし(高温度に加熱した鋼を静かな大気中で冷却する操作)に炭素の含有量が大きく影響する[155]。鋼材(フェライト, αFe , bcc)を加熱すると、オーステナイト(γFe)という面心立方格子(fcc)相の結晶が生成される(表 4.2 参照)。オーステナイト相では炭素は fcc の中に進入型で固溶している。これを急冷することによって体心正方格子(bct)をとるマルテンサイトが得られる(図 4.15)。炭素が過飽和の状態では、マルテンサイト内にカーバイドと呼ばれる炭化物(セメンタイト, Fe_3C)が析出する。

図 4.16 にフェライト、オーステナイト、マルテンサイトの単位格子を示す。茶色が鉄原子、白色が炭素原子の入り得る位置を示す。炭素は必ずしもすべての位置に充填されているとは限らない。オーステナイトでは fcc 構造をとるが、炭素原子の入り得る位置は、鉄原子の単位格子を 1 方向に 1/2 周期動かしただけのものになり、炭素原子のみで fcc 構造をとる。この構造だと炭素原子間の最近接距離が金属のそれと同じになり、鉄原子では約 $2.5 \text{ \AA}$ となる。金属 fcc 結晶の(1 1 1)面に平行になるように炭素をつなぐと六員環構造が得られるが(図 4.17)、上記の通り、炭素原子間が約 $2.5 \text{ \AA}$ となるため、炭素の進入により多少原子間距離が変化するとはいえ、この配置でグラファイトが生成されるとは考えにくい。

一方、本シミュレーションで得られたコバルト原子とグラファイトの関係を見ると、金属(1 1 1)面に対して、金属原子 3 個が作る三角形の中心にグラファイトが入り、かつ(1 1 1)面から浮いた形になっている(Fig. 4.18)。金属原子間は約 $2.5 \text{ \AA}$ なので、図 4.17 より、3 角形の中心間の距離

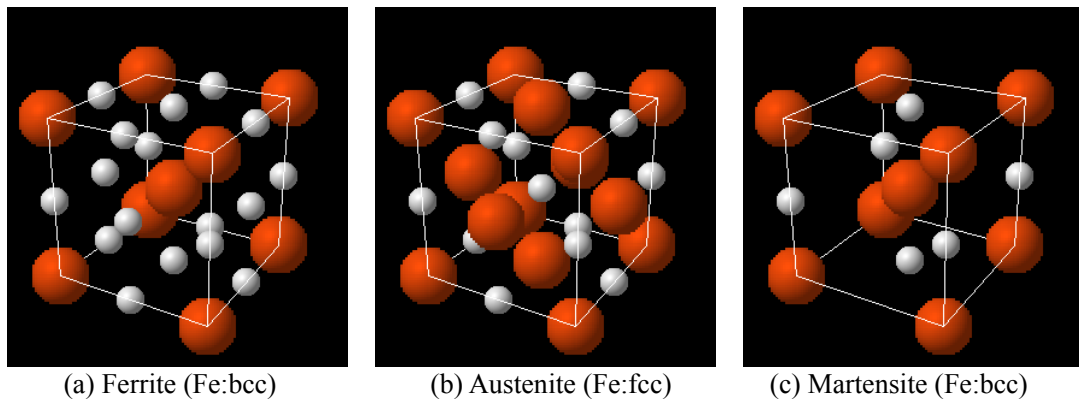


Fig. 4.16 Geometrical structures of Fe-C unit lattice [162].

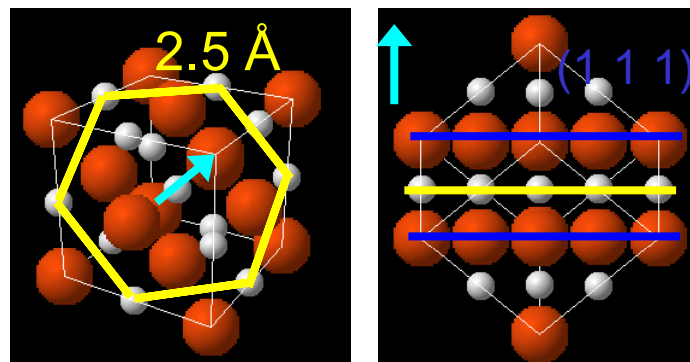


Fig. 4.17 Hexagonal ring in the fcc lattice.

は

$$2.5 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{3} \times 2 = 1.44 \quad (4.22)$$

となり、グラファイト原子間距離にほぼ等しくなる。さらにグラファイトの両面に接する金属(1,1,1)表面を観察すると、グラファイトを挟んで対称になっており、グラファイト両面間の金属の fcc 結晶が連続的でないのが特徴的である。六員環をはさんで金属が対称に配置する構造は hexagonal ω 構造と呼ばれ、Al-B 合金の無秩序相の一つとして実際に確認されている[162,163]。ホウ素(B)は周期表において炭素の左隣の元素で、BN(Boron-Nitrogen)ナノチューブも生成可能である[17]ことから、炭素系についても無秩序相の一部に hexagonal ω 構造が存在することが予想される。本シミュレーションにおいても、コバルト、ニッケル系において、この構造が確認されている。この部分で fcc 結晶に境界ができていたため、グラファイトが結晶内部の決まった位置から連続的に析出するプロセスが可能になると考えられる。

hexagonal ω 構造はもともと fcc 相からの派生である。コバルト、ニッケル系が常に fcc(正確にはコバルトは hpc)を取るため、hexagonal ω 構造を取り得るが、鉄は bcc 配置を取る相が多いため、鉄、コバルトに比べ、この方法によるグラファイト生成能は低い。ただ鉄でもオーステナイト相(γ Fe)では fcc 相を取るため、触媒をオーステナイト相(γ Fe)に保持できれば、高い触媒能を得

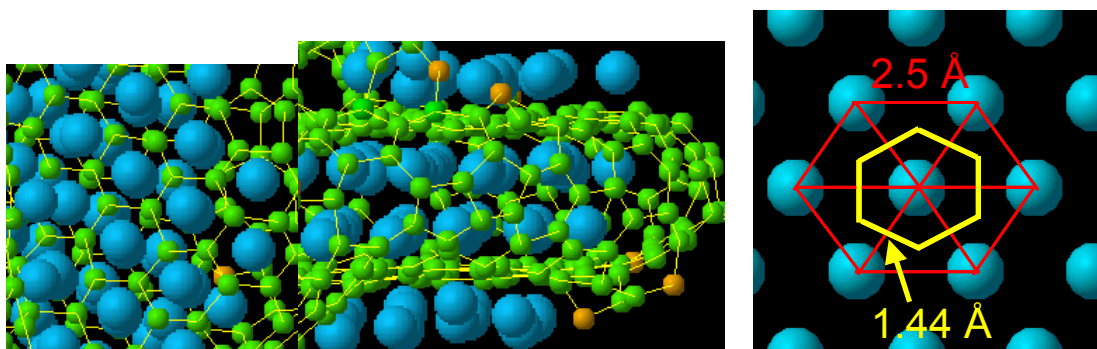


Fig. 4.18 The graphitic structure along the Co (1 1 1) by MD calculation.

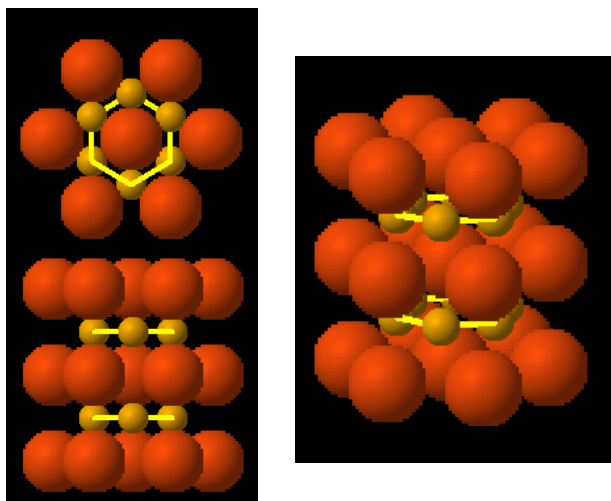


Fig. 4.19 Hexagonal ω structure of Al-B [162,163].

られる可能性がある. FeCo 合金触媒が Fe, Co 単体よりも SWNT 生成能が高いことの理由が, 合金になることで, オーステナイト相(γ Fe)がより安定に存在できるからかもしれない. 図 4.20 の FeCo 合金の相図で, オーステナイト相(γ Fe)の部分を実線で示した. しかし, 合金と炭素の三相の挙動は未だ分からないことが多く, さらなる考察が必要である. また図 4.21 の鉄-炭素相図内に同様にオーステナイト相を実線で示した. 炭素の比率が上がるにつれ, Fe_3C (セメンタイト)が析出することが知られている(図中右側の点線部がオーステナイトとセメンタイトの混合相である).

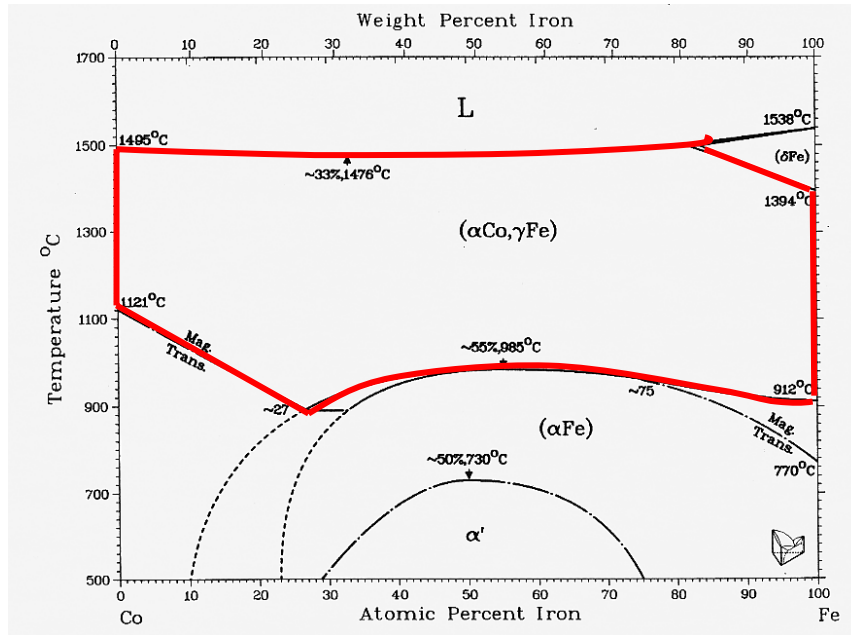


Fig. 4. 20 Austenite Phase in Fe-Co Phase Diagram [143].

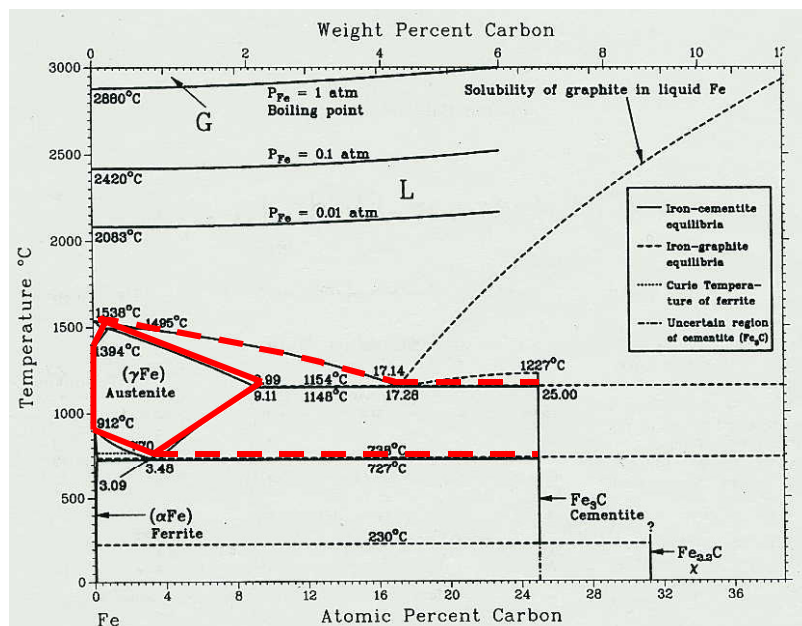


Fig 4.21 Austenite Phase in Fe-C Phase Diagram [143].

図4.22にセメンタイトの構造を示す. 一般にカーバイドと呼ばれる Fe_3C の結晶構造である. カーバイドに関しては, 他にも取りうる構造が存在するが, 図 4.22 に示した Fe_3C の結晶構造は, 中性子回折実験によって 4-600 K の領域でその構造が確認されている[164].

相図からも分かるように約 700°C 以下ではセメンタイト相が安定である. そこで 2 章で構築したポテンシャルによって, Fe_3C の結晶構造を表現できるか確かめ, ポテンシャル関数の性能について調べた. 図 4.22 の座標を初期配置とし(Fe:768 個, C:256 個, 周期境界セル: 18.56×24.61×16.49), 500K に温度制御し, 2 章で構築したポテンシャル関数を用いて計算を行った. 図 4.23 に 100 ps 後の構造を示す. 分かりやすくするため炭素原子のみ示した. 100 ps もほとんど Fe_3C 結晶構造を

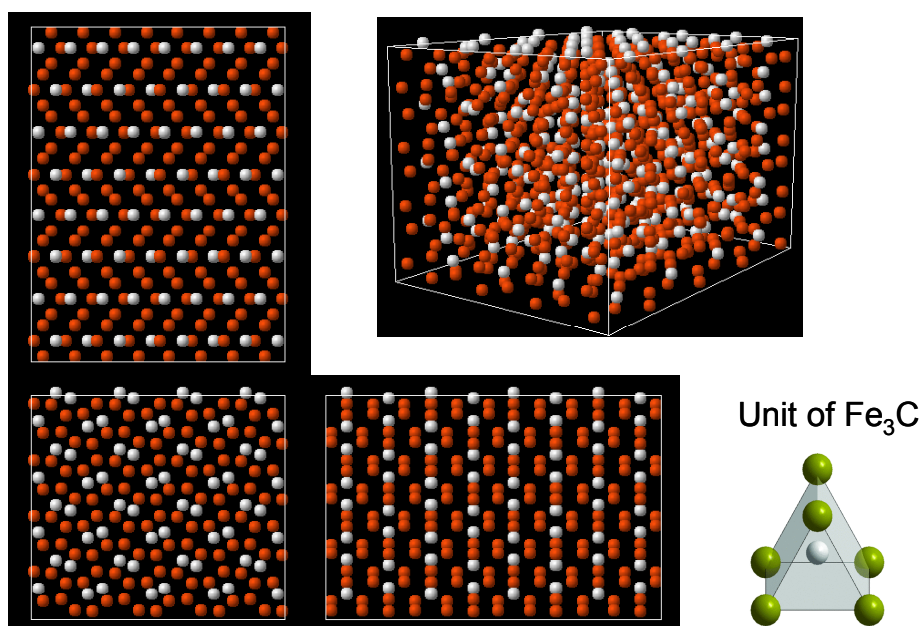


Fig. 4. 22 The Structure of Cementite (Fe_3C) [162,164].

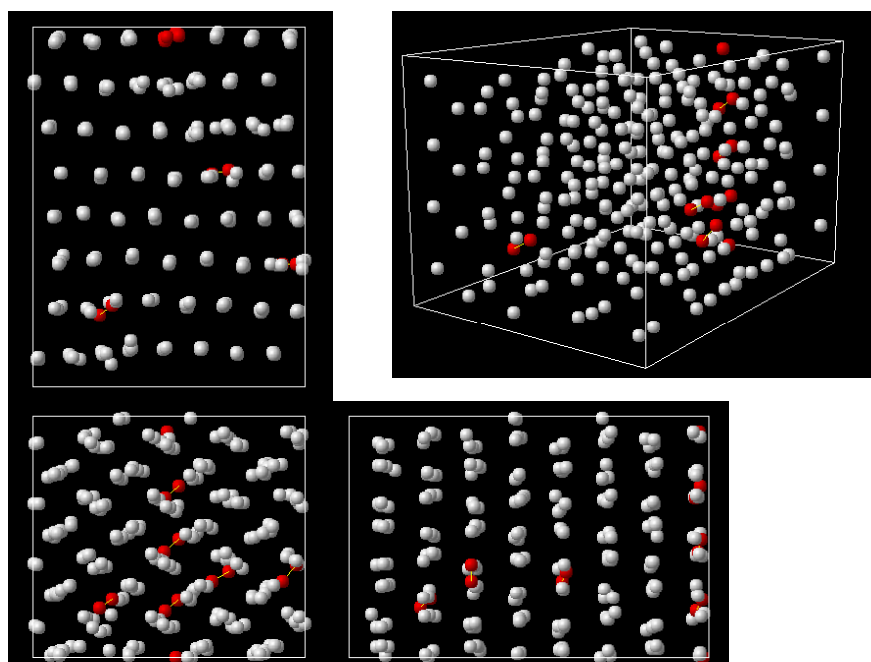


Fig. 4.23 Snapshots of the structure of cementite after 100 ps calculation at 500 K.

保持していることが分かる．また図 4.24 に鉄，炭素原子のポテンシャルエネルギーの時間履歴を示す．初期配置からの緩和の後，鉄のポテンシャルエネルギーは一定値を示し，構築したポテンシャルが Fe_3C 結晶構造を再現していることが分かる．一部の炭素が，鉄原子の中を拡散し，別の炭素原子と結合をつくることによって炭素原子のポテンシャルエネルギーは徐々に下がっていくことが確認できる．

ここで Fe を Co に置き換えた Co_3C 結晶構造に関しても同様の条件で計算した．ポテンシャルエネルギーの時間履歴を図 4.25 に示す．コバルトに関しても結晶構造を保持しているが，ここでは炭素も初期の結晶構造の位置を保ち続け，ポテンシャルエネルギーの値が一定値を示していることが Fe_3C とは大きく異なる．これは， Co_3C 結晶に比べ， Fe_3C 結晶中では炭素の拡散が起こりやすいことを示唆している．この炭素の移動しやすさの違いが，触媒金属のグラファイト化作用の違いに影響を与えていると予想されるが， Co 系カーバイドの構造については未だ諸説[165]あり，さらなる検討が求められる．

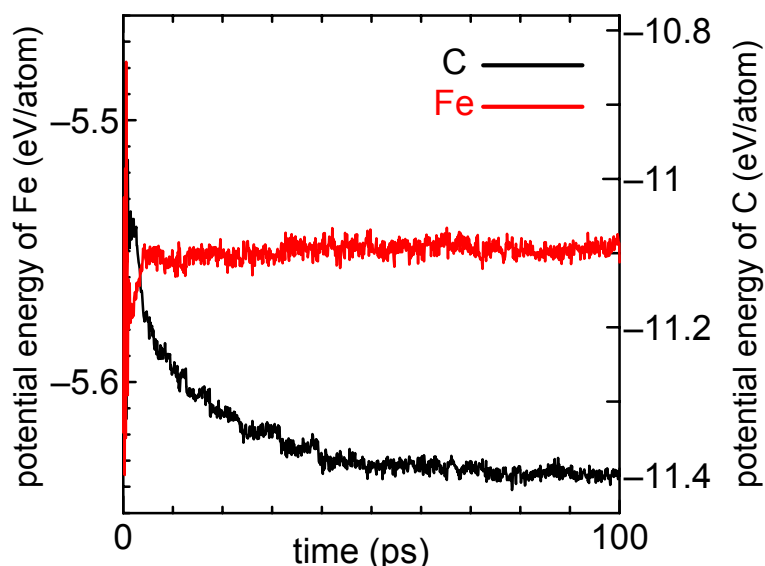


Fig. 4.24 Potential energy of Fe and C in the Fe_3C crystal.

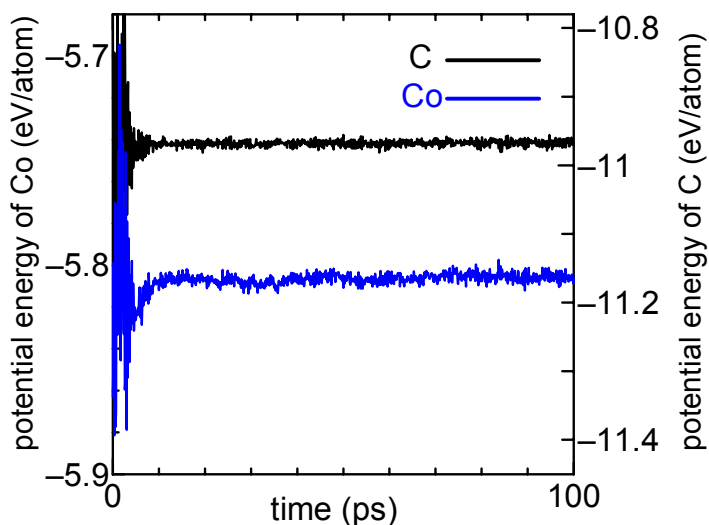


Fig. 4.25 Potential energy of Co and C in the Co_3C crystal.

4.6 FT-ICR 質量分析結果との比較

実際に実験的に作られる遷移金属クラスターの生成傾向は本研究結果を検証する上で重要である。ここで FT-ICR (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴) 質量分析装置[125,126]を用いたレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム実験によって生成された鉄コバルト合金クラスターの質量分析結果[153]と比較, 検討する。

重量比 50:50(組成比 0.513:0.487)の Fe/Co 合金を蒸発して得られた合金クラスターの 3-5 量体クラスターの質量スペクトルを図 4.25 に示す。それぞれ(a)が実験結果, (b)が同位体存在比からアサインした計算値である。いずれの場合も, Fe_n ($n = 3-5$)のみ観測されていない。本来, 鉄とコバルトとの間でクラスターの生成しやすさに差がなければ, 各クラスターの存在比は正規分布をとり, Co_n と Fe_n と生成量に違いはないはずであり, Co_n クラスターと Fe_n クラスターの安定性には違いがあることが分かる。構築したポテンシャル(図 2.5, 2.8)においても, 3-5 量体の結合エネルギーはいずれもコバルトクラスターのほうが大きく, このサイズではコバルトクラスターのほうが安定であることが分かる。シミュレーションで用いた原子数 100 前後のクラスターと直接比較することはできないが, 本来 bcc の鉄は, より長距離間の相互作用エネルギーを考慮して初めて有利となる(bcc の性質)ため, 第一近接しか存在しないサイズの小型クラスターの生成は不利なのかもしれない。

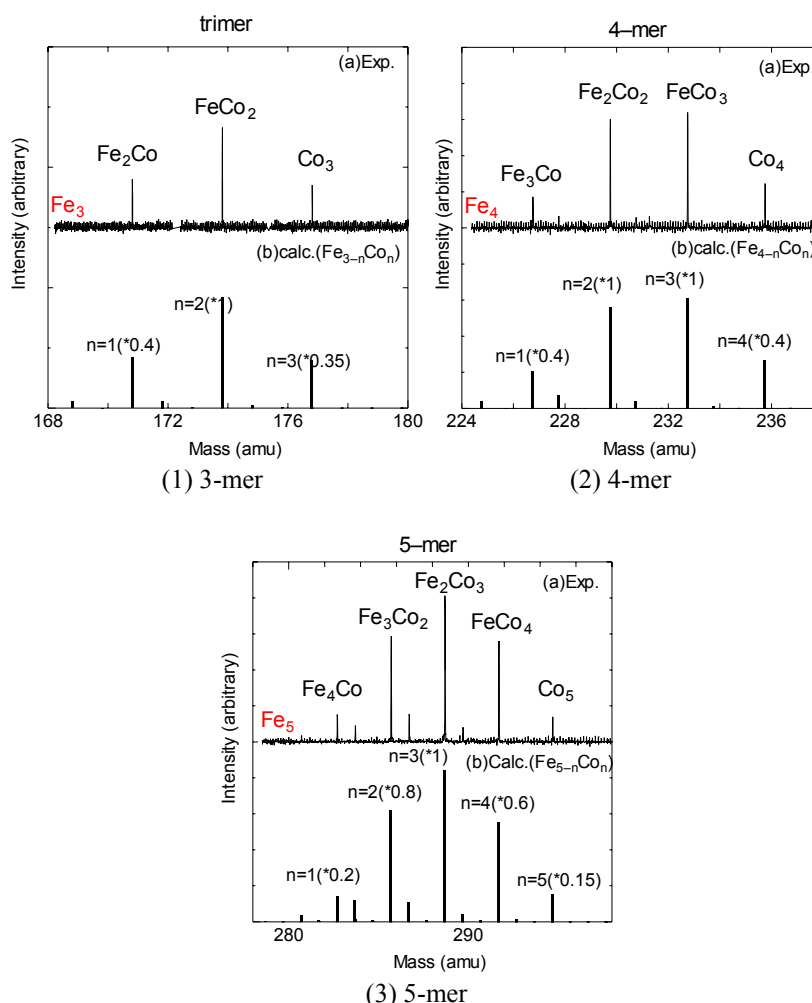


Fig. 4.25 mass spectra of Fe/Co mixed cluster by FT-ICR [153]

第5章 結論

単層カーボンナノチューブの生成機構について、特に実験的に観察することが困難な領域である生成初期過程について、分子動力学法シミュレーションによって検討した。

2章において本研究で採用する既存ポテンシャルについて整理し、新たに遷移金属である鉄、コバルト、ニッケルについて、これらと炭素との相互作用の違いをできるだけ簡便に表現し、分子レベルから物質毎に触媒能の異なる理由を説明することを目的として、新たにこれらを表現するポテンシャル関数を構築した。

3章において、既存のポテンシャルを用い、レーザーオープン法と触媒CVD法それぞれの生成初期過程のシミュレーションを行い、両過程の違いを検討した。レーザーオープン法では、数個の金属をもつランダムケージ状クラスターが生成され、これらの衝突によってナノチューブ状物質に成長する過程をシミュレートする一方、触媒CVD法では、金属炭素混合クラスターから、炭素が飽和、析出する過程でナノチューブのキャップ構造が生成される過程をシミュレートした。これより、触媒CVD過程では、クラスター内で飽和したグラファイトは、ランダムに析出するのではなく、特定の結晶構造の隙間から連続的に析出し、さらに適度な結晶を囲むように円筒状に析出したグラファイトが、先端を閉じキャップ構造を形成し、その後も炭素が連続的に供給されることによって、キャップ構造が徐々に持ち上げられ、SWNT構造へと進化するという生成モデルを提案した。

また4章では、触媒の種類の違いによってSWNTの生成量が大きく変化する理由を説明するため、2章において密度汎関数法による分子軌道計算を基に構築した遷移金属系のポテンシャルを用いて、実際に、触媒金属クラスターと炭素の凝縮過程の分子動力学法シミュレーションを行い、触媒金属の違いがSWNT生成に与える影響について検討した。各金属が炭素をグラファイト化する能力の違いから、SWNT生成触媒能の違いについて議論した。

従来の炭素ナノチューブ生成過程に関する研究は、生成後のナノチューブをTEMやラマン分光などで分析した静的な結果からの考察が主流であるが、本研究では、実際に動力的に孤立炭素が触媒金属の作用によってグラファイト化していく過程を再現することによって検討し、上記の新たな知見を得ることができた。

謝辞

本研究を進めていく過程で、多くの方々からの御指導、御協力を頂きました。謹んで感謝の意を表します。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫助教授、庄司正弘教授には、修士、博士課程を通じて多くの事を指導していただきました。深く感謝いたします。

研究室の先輩である山口康隆博士（現大阪大学）、木村達人博士（現神奈川大学）には、研究を始めるにあたり、一から面倒見て頂き、その後も度々相談に乗っていただきました。併せて深く感謝いたします。

また井上満助手、河野正道助手（現産総研）、渡辺美和子秘書、渡辺誠技官には、事務的手続きの他、普段の研究室生活において多くの面でご助力いただきました。深く感謝いたします。

庄司・丸山研の学生諸氏ならびに分子系研究会参加者の方々には、貴重な議論、アドバイスを頂いたことを感謝いたします。

なお著者は、平成 15 年 4 月より、日本学術振興会から研究奨励金の給付を受けました。

文献

- [1] S. Iijima, "Herical Microtubes of Grahitic Carbon", *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter", *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler., D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science* 273 (1996) 483-487.
- [4] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Louseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, "Large-Scale Production of Single-Walled Carbon nanotubes by the Electric-Arc Technique", *Nature* 388 (1997) 756.
- [5] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Single-Wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471.
- [6] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6484-6492.
- [7] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Wikkems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B. Nagy, "Large-Scale Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by catalytic Chemical vapor deposition (CCVD) method", *Chem. Phys. Lett* 317 (2000) 83-89.
- [8] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 229-234.
- [9] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, "Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalyically Synthesized from Alcohol", *Chem. Phys. Lett.* (2003) 374, 53-58.
- [10] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, S. Maruyama, "Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Grown from Mesoporous Silica Thin Film", *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 393-398.
- [11] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers", *Carbon* 33 (1995) 873-881.
- [12] B. C. Satishkumar, C. N. R. Rao, "Bundles of aligned Carbon Nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixture: role if the metal nanoparticles produced in situ", *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 158-162.
- [13] B. C. Satishkumar, C. N. R. Rao, "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures", *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998) 47-52.
- [14] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide", *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 91-97.
- [15] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-Phase Production of Carbon Single-Walled Nanotubes from Carbon Monoxide via the Hipco Process: A Parametric Study", *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1800-1805.

- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [17] 斎藤弥八・板東俊治, カーボンナノチューブの基礎, コロナ社 (1998).
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Ed.), *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Application*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [19] 田中一義 (編), カーボンナノチューブ・ナノデバイスへの挑戦, 化学同人(2001).
- [20] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, "Individual Single-Wall Carbon Nanotubes as Quantum Wires", *Nature* 386 (1997) 474-477.
- [21] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R. E. Smalley, "Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes", *Science* 275 (1997) 1922-1925.
- [22] W. A. de Heer, A. Ch  telain, D. Ugarte, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source", *Science* 270 (1995) 1179-1180.
- [23] Y. Saito, U. Mori, "Nitridation of Silicon Oxide Surfaces by Fluorination and Subsequent Exposure to Atomic Nitrogen", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998) 346-348.
- [24] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Microscopy", *Nature* 384 (1996) 147-150.
- [25] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, K. Takeyasu, "Carbon-Nanotube Tips for scanning probe microscopy: Preparation by a Controlled Process and Observation of Deoxyribonucleic Acid", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 4061-4063.
- [26] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tománek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4613-4616.
- [27] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 215501-1-215501-4.
- [28] S. Maruyama, "A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotubes", *Micro. Thermophys. Eng.* 7 (2003) 41-50.
- [29] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Barnholc, "High Strain Rate Fracture and C-Chain Unraveling in Carbon Nanotubes", *Comp. Mat. Sci.* 8 (1997) 341-348.
- [30] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nature* 386 (1997) 377-379.
- [31] 丸山茂夫, 応用物理, 71-3 (2002) 323-326.
- [32] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, "Encapsulated C₆₀ in Carbon Nanotubes", *Nature* 396 (1998) 323-324.
- [33] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, "Nano-Aggregates of Single-Walled Graphitic Carbon Nano-Horns", *Chem. Phys. Lett* 309 (1999) 165-170.
- [34] M. Yudasaka, private communication.
- [35] Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Tománek, "Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes: An *Ab Initio* Study", *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 2393-2396.
- [36] A. Andriotis, M. Menon, G. Froudakis, "Catalytic Action of Ni Atoms in the Formation of Carbon

- Nanotubes: A Molecular Dynamics Study”, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 3193-3196.
- [37] F. Banhart, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, “Dynamic Behavior of Nickel Atoms in Graphitic Network”, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 686-689.
- [38] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, “Diameter control of single-walled carbon nanotubes”, *Carbon* 38 (2000), 1691-1697.
- [39] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, “Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 3779-3782.
- [40] F. Kokai, H. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, “Laser Ablation of Graphite-Co/Ni and Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes in Vortexes Formed in an Ar Atmosphere”, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6777-6784.
- [41] R. Sen, Y. Ohtsuka, T. Ishigaki, D. Kasuya, S. Suzuki, H. Kataura, Y. Achiba, “Time Period for the Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes in the Laser Ablation Process: Evidence from Gas Dynamic Studies and Time Resolved Imaging”, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 467-473.
- [42] M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima, “Roles of Laser Light and Heat in Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Pulsed Laser Ablation of $C_xNi_yCo_y$ Targets at High Temperature”, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10201-10207.
- [43] M. Yudasaka, T. Ichihashi, T. Komatsu, S. Iijima, “Single-Wall Carbon Nanotubes Formed by a Single Laser-Beam Pulse”, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 91-96.
- [44] M. Yudasaka, N. Sensui, M. Takizawa, S. Bandow, T. Ichihashi, S. Iijima, “Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes Catalyzed by Ni Separating from Y in Laser Ablation or in Arc Discharge Using a C Target Containing a NiY Catalyst”, *Chem. Phys. Lett.* 312 (1999) 155-160.
- [45] M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, N. Sensui, T. Ichihashi, S. Iijima, “Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes: Comparison of CO_2 Laser Ablation and Nd:YAG Laser Ablation”, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3576-3581.
- [46] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, “Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of Single-Wall Carbon Nanotubes formed by the pulsed Nd:YAG laser ablation”, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6224-6229.
- [47] M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow, S. Iijima, “Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes”, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 373-377.
- [48] 湯田坂雅子, 「カーボンナノチューブー期待される材料開発ー」, 22-26, シーエムシー(2001).
- [49] Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang, H. Dai, “Imaging As-Grown Single-Walled Carbon Nanotubes Originated from Isolated Catalytic Nanoparticles”, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 325-328.
- [50] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, “Single-Wall Carbon Nanotubes Growing Radially from Ni Fine Particle Formed by Arc Evaporation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L526-L529.
- [51] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier, “Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 275504-1-275504-4.

- [52] J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stéphan, J. Thibault, J.-C. Charlier, “Microscopic Mechanisms for the Catalyst Assisted Growth of Single-Wall Carbon nanotubes”, *Carbon* 40 (2002) 1649-1663.
- [53] H. Kanzow, C. Lenski, A. Ding, “Single-Wall Carbon Nanotube Diameter Distributions Calculated from Experimental Parameters”, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125402-1-125402-6.
- [54] M. Kusunoki, N. Rokkaku, T. Suzuki, “Epitaxial Carbon Nanotube Film Self-Organized by Sublimation Decomposition of Silicon Carbide”, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2620-2622.
- [55] M. Kusunoki, J. Shibata, M. Rokkaku, T. Hirayama, “Aligned Carbon Nanotube Film Self-Organized on a Sic Wafer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L605-L606.
- [56] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, “C₆₀:Buckminsterfullerene”, *Nature* 318 (1985) 162-163.
- [57] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi, “Growth and Structure of Graphite Tubules and Polyhedral Particles in Arc-Discharge”, *Chem. Phys. Lett.* 204 (1993) 277-282.
- [58] S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, “Growth Model for Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3100-3103.
- [59] R. E. Smalley, “From Dopyballs to Nanowires”, *Mater. Sci. Eng. B* 19 (1993) 1-7.
- [60] A. Maiti, C. J. Brabec, C. M. Roland, J. Bernholc, “Growth Energetics of Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2468-2471.
- [61] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, “The Smallest Carbon Nanotube”, *Nature* 408 (2000) 50.
- [62] T. Kawai, Y. Miyamoto, O. Sugino, Y. Koga, “Nanotube and Nanohorn Nucleation from Graphitic Patches: Tight-Binding Molecular-Dynamics Simulation”, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 033404-1-033404-4.
- [63] J. Tersoff, “Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon”, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2879-2882.
- [64] D. W. Brenner, “Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films”, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9458-9471.
- [65] A. Maiti, C. J. Brabec, C. Roland, J. Bernholc, “Theory of Carbon Nanotube Growth”, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14850-14858.
- [66] A. Maiti, C. J. Brabec, J. Bernholc, “Kinetics of Metal-Catalyzed Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. B* 55 (1997), R6097-R6100.
- [67] A. J. Stone, D. J. Wales, “Theoretical Studies of Icosahedral C₆₀ and Some Related Species”, *Chem. Phys. Lett.*, 128 (1986) 501-503.
- [68] K. Esfajani, A.A. Farajian, Y. Hashi, Y. Kawazoe, *Clusters and Nanomaterials Theory and Experiment*, 215, Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno (Eds.), Springer (2002).
- [69] T. Kawai, Y. Miyamoto, O. Sugino, Y. Koga, “General Sum Rule for Chiral Index of Coalescing Ultrathin Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 085901-1-085901-4.
- [70] R. Car, M. Parrinello, “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory”, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471-2474.

- [71] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, “A Molecular Dynamics Study on the Formation of Metallofullerene”, *Euro. Phys. J. D* 9 (1999) 385-388.
- [72] 山口康隆, 丸山茂夫, 堀真一「金属内包フラーレン生成の分子動力学シミュレーション」, 日本機械学会論文集 65-630 B (1999) 421-436.
- [73] 山口康隆, 「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」, 東京大学学位論文, 1999.
- [74] 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 分子動力学とモンテカルロ法, 共立出版, 1996.
- [75] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* 106 (1924) 463.
- [76] P. M. Morse, “Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels”, *Phys. Rev.* 34 (1929) 57-64.
- [77] M. S. Daw, M. I. Baskes, “Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals”, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6443-6453.
- [78] F. H. Stillinger, T. A. Waber, “Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon”, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5262-5271.
- [79] J. Tersoff, “New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon”, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 632-635.
- [80] L. A. Girifalco, V. G. Weizer, “Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals”, *Phys. Rev.* 114 (1959) 687-690.
- [81] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864-B871.
- [82] W. Kohn, L.J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.
- [83] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, “Universal Features of the Equation of State of Metals”, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 2963-2969.
- [84] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Dow, “Embedded-Atom-Method Functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys”, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7983-7991.
- [85] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, “Embedded-Atom Potential for *B2*-NiAl”, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 224114-1-224114-14.
- [86] Y. Mishin, A. Y. Lozovoi, A. Alavi, “Evaluation of Diffusion Mechanisms in NiAl by Embedded-Atom and First-Principles Calculations”, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014201-1-014201-9.
- [87] 茅幸二, 西伸之「クラスター」, 産業図書, 1994.
- [88] 菅野暁, 近藤保, 茅幸二, 「新しいクラスターの科学: ナノサイエンスの基礎」, 講談社サイエンティフィック, 2002.
- [89] Ph. Buffat, J-P. Borel, “Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles”, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2287-2298.
- [90] S. N. Khanna, S. Linderorth, “Magnetic Behavior of Clusters of Ferromagnetic Transition Metals”, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 742-745.
- [91] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfield, “Surface-Enhanced Magnetism in Nickel Clusters”, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1441-1444.

- [92] A. Terasaki, A. Matsushita, K. Tono, R. T. Yadav, T. M. Briere, T. Kondow, “Electronic States of the Manganese Dimer Ion Probed By Photodissociation Spectroscopy”, J. Chem. Phys. 114 (2001) 9367-9370.
- [93] R. Busani, M. Folkers, O. Cheshnovsky, “Direct Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters”, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3836-3839.
- [94] E. Curotto, A. Matro, D. L. Freeman, J. D. Doll, “A Semi-Empirical Potential for Simulations of Transition Metal Clusters: Minima and Isomers of Ni_n ($n=2-13$) and their hydrides”, J. Chem. Phys. 108 (1998) 729-742.
- [95] R. D. Levine, R. B. Bernstein, 井上鋒朋訳, 分子衝突と化学反応, 100, 学会出版センター, 1976.
- [96] 芝原正彦, 高見英治, 香月正司, 「酸素分子の銀表面衝突過程に対する酸素分子の初期運動状態の影響」, Them. Sci. Eng. 9-3 (2001) 57-66.
- [97] 芝原正彦, 高見英治, 香月正司, 「酸素分子の銀表面衝突過程における反応確率と表面エネルギー伝達に関する研究 (表面付着分子と酸素分子の内部運動の影響)」, 日本機械学会論文集, 68-670 B (2002) 159-166.
- [98] V. I. Pazzi, G. F. Tantardini, “Dynamics of oxygen adsorption on Ag (110): Surface Motion Effects”, Surf. Sci. 377-379 (1997) 572-577.
- [99] 丸山茂夫, 「ナノチューブの基礎と応用」, 斎藤理一郎(編)
- [100] 藤永茂, 「入門分子軌道法」, 講談社サイエンティフィック, 1990.
- [101] 菅野暁, 里子允俊, 大西梢平, 「密度汎関数法とその応用: 分子クラスターの電子状態」, 講談社サイエンティフィック, 1994.
- [102] R.G. Parr, W. Yang, (監訳) 狩野覚, 関元, 吉田元二, 「原子・分子の密度汎関数法」, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1996.
- [103] 山口康隆, 丸山茂夫, 「フラーレン生成過程の分子動力学 (第1報, ケージ構造の形成と制御温度)」, 日本機械学会論文集, 63-611 B (1997) 2398-2404.
- [104] 丸山茂夫, 山口康隆, 「フラーレン生成過程の分子動力学 (第2報, 完全な C60 へのアニーリング)」, 日本機械学会論文集, 63-611 B (1997) 2405-2412.
- [105] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, “A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process”, Chem. Phys. Lett. 286 (1998) 336-342.
- [106] S. Maruyama, Y. Yamaguchi, “A Molecular Dynamics Demonstration of Annealing to a Perfect C60”, Chem. Phys. Lett. 286 (1998) 343-349.
- [107] A. D. Becke, “Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange,” J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.
- [108] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density”, Phys. Rev. B, 37 (1988) 785-789.
- [109] P. J. Hay, W. R. Wadt, “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculation. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg”, J. Chem. Phys., 82 (1985) 270-283.
- [110] W. R. Wadt, P. J. Hay, “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi”, J. Chem. Phys., 82 (1985) 284-298.
- [111] P. J. Hay, W. R. Wadt, “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for

- H to Au Including the Outermost Core Orbitals”, J. Chem. Phys., 82 (1985) 299-310.
- [112] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 94, Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [113] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, “Molecular Theory of Gases and Liquids”, John Wiley & Sons, 1964.
- [114] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, “Structure, bonding, and magnetism of small Fe_n , Co_n , and Ni_n clusters, $n \leq 5$ ”, Chem. Phys. Lett., 271 (1997) 133-142.
- [115] O. Diéguez, R.C. Longo, C. Rey, L.J. Gallego, “A computer simulation study of the ground-state configurations of Fe and Fe-Al cluster”, Eur. Phys. J. D 7 (1999) 573-576.
- [116] O. Diéguez, M.M.G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, L. J. Gallego, “Density-functional calculations of the structure, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms”, Phys. Rev. Lett., 63 (2001) 205407-1-205407-6.
- [117] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [118] 岡崎進, 「コンピュータシミュレーションの基礎」, 化学同人, 2000.
- [119] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 「三訂量子化学入門 (下)」, 化学同人, 1983.
- [120] for example, D.R Lide (Editor-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 82nd edition*, CRC Press, London, 2001.
- [121] 竹内敬人, 「化学の基礎」, 58-59, 岩波書店, 1996.
- [122] L. Verlet, “Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, Phys. Rev. 159 (1967) 98-103.
- [123] 神山新一, 佐藤明, 「分子動力学シミュレーション」, 朝倉書店, 1997.
- [124] M. P. Allen, D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids”, Oxford University Press, New York, 1987.
- [125] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, “A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules:

- Application to Small Water Clusters”, J. Chem. Phys. 76 (1982) 637-649.
- [126] H. C. Andersen, “Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature”, J. Chem. Phys. 72 (1980) 2384-2393.
- [127] S. Nosé, “A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods”, J. Chem. Phys. 81 (1984) 511-519.
- [128] W. G. Hoover, “Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributions”, Phys. Rev. A (1985) 1695-1697.
- [129] W. G. Hoover 著, 田中監訳, 「フーヴァー分子動力学入門」, 共立出版, 1998.
- [130] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, “Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath”, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684-3690.
- [131] T. Morishita, “Fluctuation Formulas in Molecular-Dynamics Simulations with the Weak Coupling Heat Bath”, J. Chem. Phys. 113 (2000) 2976-2982.
- [132] 小竹進, 「分子熱流体」, 丸善, 1990.
- [133] S. Maruyama, L.R. Anderson, R.E. Smalley, “Direct injection supersonic beam source for FT-ICR studies of clusters”, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 3686-3693.
- [134] S. Maruyama, *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, 131-142, Kluwer Academic Publishers, (2002).
- [135] M. Kohno, S. Inoue, R. Kojima, S. Chiashi, S. Maruyama, “FT-ICR Studies of Laser Vaporized Clusters from Ni/Co and Ni/Y Loaded Graphite Samples”, Physica B 323 (2002) 272-274.
- [136] 河野正道, 井上修平, 丸山茂夫, 「金属添加炭素試料からのクラスター生成と化学反応」, 日本機械学会論文集, 69-684 B (2003) 1879-1885.
- [137] 篠原久典, 斎藤弥八, フラーレンの化学と物理, 名古屋大学出版会, 1997.
- [138] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, *AN ATLAS OF FULLERENES*, Oxford University Press, 1995.
- [139] 井上修平, 「FT-ICR による金属・炭素クラスターの生成と反応」, 東京大学学位論文, 2003.
- [140] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., 4 (1964) 89.
- [141] 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・下・第7版, 12章, 丸善, 1998.
- [142] 材料プロセスにおける形態・構造制御エキスパートシステム「形状インターフェース」,
<http://www.a-growth.t.u-tokyo.ac.jp/>
- [143] T.B. Massalski (Editor-in-chief), J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2-579, Metals Park, Ohio: ASM, 1986.
- [144] T.Yu. Astaknova, N.Yu. Buzulukova, G.A. Vinogradov, E. Ōsawa, “Numerical Generation of Nanotube Caps”, Fullerene Sci. and Technol. 7-2 (1999) 223-238.
- [145] T.Yu. Astaknova, G.A. Vinogradov, E. Ōsawa, “Numerical Generation of Nanotube Caps. II. Exact Result to (10,10)”, Fullerene Sci. and Technol. 7-5 (1999) 769-780.
- [146] 湯田坂雅子, 「ナノチューブの基礎と応用」, 斎藤理一郎(編)
- [147] 関根毅, 大窪清吾, 片浦弘道, 鈴木信三, 阿知波洋次, 「アルコール CVD 法を用いたカーボンナノチューブ生成における触媒効果」, 第25回フラーレン・ナノチューブ記念シンポジウム講演要旨集(2003), 128.

- [148] 村上陽一, 私信.
- [149] G. Apai, J.F. Hamilton, J. Stohr., A. Thompson, “Extended X-ray-Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size”, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 165-169.
- [150] 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・第7版, 3章, 丸善, 1998.
- [151] R.P. Gupta, “Lattice relaxation at a metal surface”, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 6265-6270.
- [152] D. Tománek, S. Mukherjee, K.H. Bennemann, “Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters”, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 665-673.
- [153] S. Inoue, S. Yoshinaga, S. Maruyama, in preparation.
- [154] 糟屋大介, 湯田坂雅子, 「単層ナノチューブとナノホーンの生成機構」, 日本結晶成長学会誌 30 no. 4 (2003) 17-25.
- [155] 中小企業総合事業団, 情報・技術部, 「熱間自由鍛造, 鍛造荒地加工及びローリング鍛造マニュアル」, 129-135, 社団法人全日本鍛造協会, 2000.
- [156] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, “Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Science* 298 (2002) 2361-2366.
- [157] 宮内雄平, 「単層カーボンナノチューブの触媒 CVD 合成と近赤外蛍光分光」, 東京大学修士論文, 2003.
- [158] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, “Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol”, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [159] A.A. Lucas, P.H. Lambin, R.E. Smalley, “On the energetics of tubular fullerenes”, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 587-593.
- [160] C.J. Smithells, E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metal Reference Book 7th edition*, Butterworth-Heinemann, London, 1992.
- [161] Documents distributed, “Mmat 380 Lecture 2 Intro to Steel”, UBC, 2004. <http://www.mmat.ubc.ca/>
- [162] for example, “Database of Crystal Lattice Structure”, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>
- [163] S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, “Omega phase in materials”, *Progress in Materials Science* 27 (1982) 245-310.
- [164] I.G. Wood, L. Voadlo, K.S. Knight, D.P. Dobson, W.G. Marshall, G.D. Price, J. Brodholt, “Thermal Expansion and Crystal Structure of Cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K Determined by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction”, *Appl. Crystallography* 37 (2004) 82-90.
- [165] K. Tokumitsu, “Synthesis of metastable Fe_3C , Co_3C and Ni_3C by mechanical alloying method”, *Mater. Sci. Forum* 235-238 (1997) 127-132,

付録

A 分子軌道法計算と密度汎関数法の概要

第2章において、密度汎関数法に基づく分子軌道計算によって、様々な原子間距離の遷移金属小型クラスターの全エネルギーを計算し、同様に求めた孤立の金属とのエネルギー差から結合エネルギーを求め、ポテンシャル関数を構築した。実際は Gaussian98 を用いて計算しているが、ここでは、実際のエネルギー計算で用いた分子軌道法計算及び密度汎関数法の理論的概要をまとめておく。

A.1 非経験的(Ab initio)分子軌道法の基本 (Hartree-Fock 法)

N 個の原子核と n 個の電子からなる分子の電子状態は、時間に依存しない Schrödinger 方程式(A.1)を解くことによって得られる。

$$H\Phi = E\Phi \quad (\text{A.1})$$

通常、どの原子核の質量も電子の質量に比較し十分に重いことから、電子系の方程式と原子核に対する方程式に分離できるとする Born-Oppenheimer 近似を採用する。電子系のハミルトニアンは次のようになる。

$$H = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

ここで簡単のため、閉殻電子構造をもつ $2n(=N)$ 電子系を仮定すると、次に示す Slater 行列式の形で波動関数を表現することによって、Pauli の原理(反対称性の原理)を満たすことができる。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_2(\xi_1) & \cdots & \varphi_N(\xi_1) \\ \varphi_1(\xi_2) & \varphi_2(\xi_2) & \cdots & \varphi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\xi_N) & \varphi_2(\xi_N) & \cdots & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

$\varphi_n(\xi_n)$ はスピンを考慮したスピン軌道関数で、空間軌道とスピン軌道の積の形をとる。あらかじめ $\varphi_n(\xi_n)$ が与えられていれば、全エネルギー E は次の形にまとめられる。

$$E = \int \Phi H \Phi d\xi_1 \xi_2 \cdots \xi_N = \sum_i^n 2H_i + \sum_{i>j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_i^n J_{ii} \quad (\text{A.4})$$

$$H_i = \int \varphi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} \right) \varphi_i(r) dr \quad (\text{A.5})$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \frac{1}{|r' - r|} \varphi_j^*(r') \varphi_j(r') dr dr' \quad (\text{A.6})$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) \frac{1}{|r' - r|} \varphi_j^*(r') \varphi_i(r') dr dr' \quad (\text{A.7})$$

ここで H_i は一電子の情報から決まるコア積分、 J_{ij} は電子間反発を表すクーロン積分、 K_{ij} は全く量子的な成分である交換積分を表す。

ところが、実際は軌道関数 $\varphi_n(\xi_n)$ が分かっていないため、変分原理により全エネルギーが最も低くなるような軌道関数を求める必要がある。軌道関数 $\varphi_n(\xi_n)$ が規格直交性を満たす付加条件付きの変分法を、Lagrange の未定乗数法を用いて表現すると、

$$\delta I = 0, \quad I = E - 2 \sum_{ij}^n \varepsilon_{ij} [\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (\text{A.8})$$

となる。 $\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i$, $\varphi_i^* \rightarrow \varphi_i^* + \delta\varphi_i^*$ を(A.8)に代入して整理すると、 δI は

$$\begin{aligned} \delta I = & 2 \sum_i \langle \delta\varphi_i | H + \sum_j (2J_j - K_j) - \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ij} | \varphi_i \rangle \\ & + 2 \langle \varphi_i | H + \sum_j (2J_j - K_j) - \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ij} | \delta\varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

となり、次の方程式が得られる。

$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (\text{A.10})$$

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (\text{A.11})$$

$$h = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_n \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r|} \quad (\text{A.12})$$

F を Fock 演算子と呼び、(A.10)を Hartree-Fock 方程式という。 J_i , K_i はそれぞれクーロン演算子、交換演算子と呼ばれ、次の関係を満たしている。

$$J_i(\mu)\varphi(\mu) = \int \varphi_i^*(\nu)\varphi_i(\nu) \frac{1}{|r_2 - r_1|} d\tau_2 \cdot \varphi(\mu) \quad (\text{A.13})$$

$$K_i(\mu)\varphi(\mu) = \int \varphi_i^*(\nu)\varphi(\nu) \frac{1}{|r_2 - r_1|} d\tau_2 \cdot \varphi_i(\mu) \quad (\text{A.14})$$

$$(J_i - K_i)\varphi_i = 0 \quad (\text{A.15})$$

(A.10)において行列 $\{\varepsilon_{ij}\}$ はエルミート行列 $\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}$ となり、適当なユニタリ行列で対角化で

きる。変換後の Fock 演算子を改めて F とおいて(A.10)を書き直して、

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.16})$$

となる。(A.16)が解くべき方程式であるが、Fock 演算子に軌道関数 $\varphi_n(\xi_n)$ が含まれているため、繰り返しの解く必要がある。まず、軌道関数 $\{\varphi_n(\xi_n)\}$ の近似解（第0近似解）が与えられたとすると、Fock 演算子に近似解を代入することにより、(A.16)は通常固有値方程式を解く方法が適用できる。これを解いて得られた軌道関数 $\{\varphi_n(\xi_n)\}$ (第1近似解)を再び Fock 演算子に代入し、再び(A.16)を解いて第2近似解を得る。これを逐次繰り返し、(A.16)を解く前後の解の変化が小さくなり、収束するまで行う。この方法を SCF(self-consistent field)法といい、得られる解を SCF 解という。

実際の分子軌道計算では、軌道関数を基底関数の線形結合

$$\varphi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r \quad (\text{A.17})$$

で近似する．基底関数を原子軌道の一次結合で表現する方法を LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)法という．Gaussian98 では，基底関数 χ_r をさらに primitive gaussian と呼ばれるガウス関数の線形結合で表現している．軌道関数を LCAO で表わす場合について，上記の流れで同様に検討すると，次の連立方程式が導かれる．

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & F_{22} - \varepsilon_i & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{im} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.18})$$

ここで S_{rs} は原子軌道間の重なり積分で，

$$S_{rs} = \int \chi_r(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (\text{A.19})$$

また F_{rs} は

$$\begin{aligned} F_{rs} = & \int \chi_r(1) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \sum \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r|} \right) \chi_s(1) d\tau_1 \\ & + \sum_{j=1}^n \left\{ 2 \int \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_j(2) d\tau_1 \tau_2 - \int \chi_r(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_s(2) \varphi_j(2) d\tau_1 \tau_2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

(A.18)で $C_{ir}(i=1-m)$ のすべてがゼロにならない条件から得られる永年方程式

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & F_{22} - \varepsilon_i & \cdots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} & \cdots & F_{mm} - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.21})$$

を解いて(A.18)から C_{ir} を求める．(A.16)と同様，一組の $\{C_{ir}\}$ を仮定し， C_{ir} の値が収束するまで SCF 計算することで解を求めることができる．

A.2 電子相関

以上，Hartree-Fock(HF)法は，ab initio 分子軌道法の基本であり，分子のエネルギーの 99.5% 以上が算出される．しかし HF 法では，電子間の運動は平均の場として考慮されているのみで，電子運動の相関は取り入れられていない．基底関数が完全系

$$\varphi_i = \sum_r^\infty C_{ri} \chi_r \quad (\text{A.22})$$

をなす場合の HF 全エネルギー E_O と，その系の非相対論エネルギー ε_O との差を相関エネルギー

$$E_{\text{corr}} = \varepsilon_O - E_O \quad (\text{A.23})$$

と呼び，電子相関を取り入れるには，Slater 行列式(A.3)の一次結合で表されるような波動関数を考慮する必要がある．

n 電子系の記述に l 個の基底関数を用いれば, l 個の分子軌道が得られ, 各軌道に異なるスピンをもつ 2 電子を詰めることが出来るため $2l$ 個のスピン軌道関数が定義できる. $2l$ 個のスピン軌道に n 個の電子を詰める場合の数は ${}_{2l}C_n$ 通り存在し, この中で軌道エネルギーの低い方から順番に n 個の電子を詰めていって得られる場合を Hartree-Fock の基底状態の電子配置と呼ぶ.

Hartree-Fock の基底状態の電子配置 $|\phi_0\rangle$ から出発して, 何個の電子の占めるスピン軌道が基底状態の電子配置と異なるかによって, 1 電子励起状態($|\phi_i^a\rangle$), 2 電子励起配置($|\phi_{ij}^{ab}\rangle$)... のように表す. ここで被占スピン軌道関数を $i, j, \dots$, 空スピン軌道関数を $a, b, \dots$, で表現している. これらの励起配置を Hartree-Fock の基底状態の電子配置に加えることによって電子相関を取り入れる方法を配置間相互作用(Configuration Interaction)という.

$$|\phi_{CI}\rangle = C_0 + \sum_{ia} C_i^a |\phi_i^a\rangle + \sum_{i<j} C_{ij}^{ab} |\phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k} C_{ijk}^{abc} |\phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (A.24)$$

基底状態の電子配置から i 個の電子の占めるスピン軌道が変化した i 電子励起配置は, ${}_nC_i \times {}_{2l-n}C_i$ 通り存在する. この数は i が大きくなるにつれて膨大になるため, 完全(full)CI 計算は不可能であり, 基底状態の電子配置から 1 電子, 及び 2 電子励起配置のみを取り込んだ CI 計算がよく用いられ, これらをそれぞれ 1 電子励起計算(CIS), 2 電子励起計算(CISD)計算と呼ぶ.

実際の計算は(A.24)の係数 $C_0, C_i^a \dots$ (以下, これを改めて $C_i (i=1,2,\dots)$, また対応する波動関数を $|\phi_i\rangle$ とする) と, $|\phi_{CI}\rangle$ のエネルギー E を, 変分法でエネルギー最小になるように求める. Ritz の変分原理により次の永年方程式が得られる.

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) C_j = 0 \quad (A.25)$$

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (A.26)$$

永年方程式を解くことにより, $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_N$ の根が得られ, それぞれに対しての $\{C_i\}$ が求められる. ここで M 次永年方程式の n 番目の根 $\epsilon_n^{(M)}$ と, 1 つ次数の高い $(M+1)$ 次永年方程式の n 番目の根 $\epsilon_n^{(M+1)}$ との間には以下の関係がなりたつ.

$$\epsilon_n^{(M+1)} \leq \epsilon_{n+1}^{(M)} \leq \epsilon_{n+1}^{(M+1)}, \quad \epsilon_{n-1}^{(M)} \leq \epsilon_n^{(M+1)} \leq \epsilon_n^{(M)} \quad (A.27)$$

CI 法のほか摂動法やクラスター展開法など電子相関を考慮する方法が確立されているが, 精度が上がるにつれ, 計算負荷が大きくなるため, 実際の計算では, コストと精度のバランスを考えて適切な計算手法を選ぶ必要がある.

A.3 密度汎関数法

上記の伝統的な方法による電子相関の考慮の仕方に対し, 全エネルギーや, その他演算子の期待値で与えられる様々な物理量を, 電子密度の汎関数で表す手法を密度汎関数(Density Functional Theory, DFT)法という. 最良の DFT 法は, Hartree-Fock 法に比べて, 計算コストが少し高くなるだけで, 非常に高い精度が得られることから, 近年, 盛んに用いられている.

DFT 法は「系の電子密度とエネルギーの間には 1 対 1 の対応関係がある」(「基底状態の電子エネルギーは電子密度 ρ によって完全に決まる」) という Hohenberg-Kohn の定理(1964)に基づいて

いる．基本的には 1920 年代の Thomas-Fermi-Dirac(TFD)モデル，それに続く Slater による $X\alpha$ 法から派生したものである．TFD モデルは，全エネルギー E_{TFD} を以下に示すような電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の関数で表現している．

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho] \quad (\text{A.28})$$

$$E_{\text{ne}}[\rho] = \sum_A \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (\text{A.29})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (\text{A.30})$$

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{A.31})$$

$$K_D[\rho] = -C_D \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_D = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.32})$$

T_{TF} , E_{ne} , J , K_D はそれぞれ運動エネルギー，原子核電子間エネルギー，電子間クーロンエネルギー，交換エネルギーで Hartree-Fock 法と同じ内容を含む． E_{ne} , J は電子密度 ρ から正確に求められるが， T_{TF} , K_D はそれぞれ適当な仮定に基づいている．TFD モデルの欠陥は運動エネルギーの記述が悪いことが指摘され，Slater は基本的に Hartree-Fock 法で解いて， $K_D[\rho]$ のみ TFD で解けば良いとする $X\alpha$ 法を提案した． $X\alpha$ 法では相関エネルギーは考慮されずに，交換項として以下の表現方法が採用されている．（これは後述の LDA 法といえる．）

$$\varepsilon_{X\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_x \rho^{1/3} \quad (\text{A.33})$$

上述のように TFD モデルの欠陥は運動エネルギーの記述が悪いことである．そこで Kohn と Sham は，運動エネルギーを正確に計算できる項とそれ以外の補正項の 2 つに分類した．すなわち相互作用のない電子を仮定することによって，運動エネルギーを正確に記述し，残りの運動エネルギーの補正（真の運動エネルギーとの差）を交換・相関項に組み込むことを考えた．

近似的な電子密度は N 個の軌道を使って Hartree-Fock 法と同じように次のように表現できる．

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.34})$$

これを用いると一般的な DFT のエネルギー表現は次のように表される．

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{A.35})$$

ここで $E_{\text{xc}}[\rho]$ は交換・相関エネルギーである． E_{DFT} が正確なエネルギーと等しいと仮定すると，交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho]$ は次のように定義される．

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T_{\text{exact}}[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}} - J[\rho]) \quad (\text{A.36})$$

$E_{\text{ee}}[\rho]$ は電子間相互作用によるエネルギーのすべてを表す．問題はどのように $E_{\text{xc}}[\rho]$ を表現するかであり，様々な汎関数が定義されている．

これらの電子密度(A.34)とのエネルギー(A.35)を用いて，Hartree-Fock 法と同じように，軌道の規格直交条件を付加条件とする変分法によって全エネルギーが最も低くなるような $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ を求める．

$$\delta I = 0, \quad I[\rho] = E_{DFT}[\rho] - \sum_{ij}^N \varepsilon_{ij} [\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (\text{A.37})$$

これを(A.9)と同様の方法で展開することにより、次の Euler 方程式を得る.

$$F_{KS} \varphi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad (\text{A.38})$$

$$F_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + V_{XC}(r) \quad (\text{A.39})$$

$$\rho(r) = \sum_i^n \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{A.40})$$

Hartree-Fock 法の時と同様に、 ε_{ij} のエルミート性を利用し、適当な unitary 変換によって対角化でき、以下に示す Kohn-Sham 方程式が得られる.

$$F_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.41})$$

ここで V_{XC} は交換相関演算子、 ρ は電子密度、 $\{\varphi_i(r)\}$ は Kohn-Sham 軌道関数である. Kohn-Sham 演算子(A.39)は Hartree-Fock 演算子(A.11)と似た形をしており、最後の項の交換演算子 K が交換相関演算子 V_{XS} に置き換わっている. これを Hartree-Fock 同様、SCF 法により収束するまで行い、SCF 解を得る.

密度汎関数法では、交換相関ポテンシャル $E_{XC}[\rho]$ をどのように表現するかによって計算精度が決まり、これまでに様々な汎関数が定義されている. 通常、 $E_{XC}[\rho]$ は独立した交換部分と相関部分に別れ、それぞれ交換汎関数、相関汎関数と呼ばれ、これらは電子密度 ρ のみに依存する局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)や電子密度 ρ とそのグラディエント $\nabla \rho$ に依存する一般化グラディエント近似(Generalized Gradient Approximation)で表現される.

交換汎関数の例を挙げる. 局所交換汎関数(LDA)は、次の形がよく用いられる.

$$E_X^{\text{LDA}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (\text{A.42})$$

この式は、均一な電子ガスの交換エネルギーを再現するように Dirac の式(A.34)から作られたが、分子系を記述する場合に弱点がある. 1988 年、Becke は次に示す GGA 交換汎関数を、LDA 交換汎関数に基づいて開発した.

$$E_X^{\text{Becke88}} = E_X^{\text{LDA}} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3r, \quad x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho| \quad (\text{A.43})$$

Becke の補正項は、精度を LDA の 2 桁以上あげ、現在でも Becke 補正を越えるものではなく、広く用いられている.

一方、一様電子ガス近似の相関エネルギーは厳密な解析的表記は与えられていない. 相関汎関数は概ね Colle-Salvetti(コールサルベッティ)型と一般化勾配近似型の 2 種類の汎関数に分類される. Colle-Salvetti 型の相関汎関数は、非相関波動関数に電子間距離が非常に小さいときにカusp(cusp)と呼ばれる先のとがった相関孔の関数を掛けた、相関波動関数より導出されたものであり、分子系で採用されている. 一方、一般化勾配近似型は近似した局所密度関数(LDA)に無次元パラメータの関数を足し合わせた形をしているが、LDA 関数自体が近似であるため問題も多く、分子系では適応できない. 例として Vosko, Wilk, Nusair(VWN)が提案した解析的表現式を示す.

$$\varepsilon_c^{\text{VWN}}(r_s, 0) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (\text{A.44})$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.45})$$

ここで ε_c , ε_a はパラメータセットで与えられる近似関数, ζ はスピン分極を表し, r_s は 1 個の電子を含む有効体積の半径(Wigner-Seitz radius)であり, 以下の形で表される.

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}, \quad \frac{4}{3} \pi r_s = \rho^{-1} \quad (\text{A.46})$$

この他にも Perdew と Wang による PW 型相関汎関数などが提案されている.

実際の DFT 計算では Hartree-Fock 法同様, 逐次的な SCF 計算によって求められる. 上述のように Hartree-Fock 方程式と Kohn-Sham 方程式には類似性があり, また Hartree-Fock 法は式の中に交換項を含む. そこで Becke は Hartree-Fock と DFT 交換項の混合したものを DFT 相関項とともに含む汎関数を作り, 次のような交換相関ポテンシャル $E_{\text{XC}}[\rho]$ を定義した.

$$E_{\text{XC}}^{\text{hybrid}} = c_{\text{HF}} E_{\text{X}}^{\text{HF}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{XC}}^{\text{DFT}} \quad (\text{A.47})$$

C は定数である, このような汎関数を混合汎関数という. Becke が開発した 3 パラメータ汎関数は以下の表現で定義される.

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = E_{\text{X}}^{\text{LDA}} + c_0 (E_{\text{X}}^{\text{HF}} - E_{\text{X}}^{\text{LDA}}) + c_{\text{X}} \Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}} + E_{\text{C}}^{\text{VWN3}} + c_{\text{C}} (E_{\text{C}}^{\text{LYP}} - E_{\text{C}}^{\text{VWN3}}) \quad (\text{A.48})$$

ここでパラメータ c_0 によって, Hartree-Fock と LDA 局所交換の混合の割合を決め, c_{X} によって LDA 交換に対する Becke のグラディエント補正を含んでいる. また VWN3 局所相関汎関数が用いられ, さらにパラメータ c_{C} を通じて LYP 相関補正をオプションで含めることができる. これらの 3 パラメータの組み合わせで様々な混合汎関数を作ることができる. このうち Becke によって G1 分子の原子化エネルギー, イオン化ポテンシャル, プロトン親和力および周期表第一周期元素の原子エネルギーに合わせて決められたパラメータで表現したものを B3LYP functional といい, B3LYP のパラメータは, $c_0 = 0.20$, $c_{\text{X}} = 0.72$, $c_{\text{C}} = 0.81$ である.

本研究では Gaussian98 を使い, B3LYP を汎関数として採用した DFT 計算によって, 様々な原子間距離の遷移金属小型クラスターの全エネルギーを計算し, 同様に B3LYP を用いた DFT 計算のよって求めた孤立の金属とのエネルギー差から結合エネルギーを求め, ポテンシャル関数を構築した.

付録 A の記述にあたり以下の文献を参考にした.

- ・ 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治, 「三訂量子化学入門」, 化学同人, 1983.
- ・ 大澤映二編, 木原寛, 内田希, 生田茂, 「分子軌道法」, 講談社サイエンティフィック, 1994.
- ・ J.B. Foresman, A. Frisch 著, 田崎健三訳, 「電子構造論による化学の探究」, Gaussian, Inc., 1996.
- ・ 平尾公彦, 「量子化学特論第一」講義資料 (東大院工・応用化学科), 2003.

B 金属原子間多体ポテンシャルの微分形式

2章で構築したポテンシャルを実際の分子動力学法計算で使用するためには、力を表現するポテンシャルの微分形式が必要である．構築したポテンシャルは多体間ポテンシャルであるため、その微分形式が煩雑になる．ここで、金属原子間多体ポテンシャルの微分形式をまとめておく．

金属原子 ij 間に働くポテンシャルは以下の形で表現される．

$$E_{ij} = V_R(r_{ij}) - V_A(r_{ij}) \quad (\text{B.1})$$

各項については以下の通りである．

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

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (\text{B.3})$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij}-1)\} \quad (\text{B.5})$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N_{ij}-1)\} \quad (\text{B.6})$$

$$N_{ij} = \frac{N_i^M + N_j^M}{2} \quad (\text{B.7})$$

$$N_i^M = 1 + \sum_{\text{metal } k (k \neq i)} f(r_{ik}) \quad (\text{B.8})$$

原子 i の配位数 N_i^M は、(B.8)で示すように、原子 i についてのカットオフ内の距離(B.4)にいる原子数の総和で表現される．ここで結合エネルギー D_e および平衡原子間距離 R_e が配位数 N_i^M を含む関数形であるため、ポテンシャルを微分する際、 $\partial N / \partial r$ の影響を考慮する必要がある．

実際の分子動力学法の計算では、ある原子についてカットオフ内の距離にいる原子をあらためてリストしておき、それぞれの組み合わせに対して力を計算し、ベクトルの和の形で重ね合わ

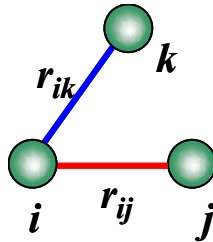


Fig. B.1 triplet ijk

せる場合が多い．この金属原子間ポテンシャルの場合，結合 ij の他に結合 ik をあわせた 3 体項 ijk (以下トリプレット ijk と呼ぶ)からの力の寄与の重ね合わせで表現できる．以下，図 B.1 に示すトリプレット ijk が各原子 i, j, k に及ぼす力を導出する．

金属原子 ij 間に働くポテンシャル E_{ij} を各原子の位置ベクトル $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k$ で微分する．

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\left(\frac{\partial V_R}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial V_A}{\partial r_{ij}}\right) \cdot \frac{\mathbf{r}_{ji}}{|\mathbf{r}_{ij}|} - \left(\frac{\partial V_R}{\partial N_i} - \frac{\partial V_A}{\partial N_i}\right) \cdot \frac{\partial N_i}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{B.9})$$

$$\mathbf{F}_j = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = -\left(\frac{\partial V_R}{\partial r_{ij}} - \frac{\partial V_A}{\partial r_{ij}}\right) \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (\text{B.10})$$

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = -\left(\frac{\partial V_R}{\partial N_i} - \frac{\partial V_A}{\partial N_i}\right) \cdot \frac{\partial N_i}{\partial \mathbf{r}_k} \quad (\text{B.11})$$

なお，(B.9)，(B.10)には次の関係を用いている．

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\mathbf{r}_{ji}}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (\text{B.12})$$

また

$$\frac{\partial N_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{\text{metal } k (\neq j)} \frac{\partial f(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{\text{metal } k (\neq j)} \frac{\partial f(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ki}}{|\mathbf{r}_{ik}|} \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{\text{metal } k (\neq j)} \frac{\partial f(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{\text{metal } k (\neq j)} \frac{\partial f(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ik}}{|\mathbf{r}_{ik}|} \quad (\text{B.14})$$

であることから，(B.9)右辺第一項と(B.10)右辺，及び(B.9)右辺第二項と(B.11)がそれぞれ作用反作用の関係にあり，次の関係が成り立つことが確認できる．なお，実際，トリプレット ijk の場合，(B.13)，(B.14)の総和は，結合 ik の部分のみである．

$$\mathbf{F}_i + \mathbf{F}_j + \mathbf{F}_k = 0 \quad (\text{B.15})$$

さらに，(B.9)-(B.11)の括弧内の項はそれぞれ

$$\frac{\partial V_R}{\partial r_{ij}} = \frac{\partial f(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\} \quad (\text{B.16})$$

$$+ f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} (-\beta\sqrt{2S}) \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\}$$

$$\frac{\partial V_A}{\partial r_{ij}} = \frac{\partial f(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\} \quad (\text{B.17})$$

$$+ f(r_{ij}) \frac{D_e S}{S-1} (-\beta\sqrt{2/S}) \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_R}{\partial N_i} = & f(r_{ij}) \frac{1}{S-1} \frac{\partial D_e}{\partial N_i} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-R_e)\} \\ & - f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} (-\beta\sqrt{2S}) \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-R_e)\} \frac{\partial R_e}{\partial N_i} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_A}{\partial N_i} = & f(r_{ij}) \frac{S}{S-1} \frac{\partial D_e}{\partial N_i} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-R_e)\} \\ & - f(r_{ij}) \frac{SD_e}{S-1} (-\beta\sqrt{2/S}) \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-R_e)\} \frac{\partial R_e}{\partial N_i} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

配位数の変化に対する結合エネルギー及び平衡原子間距離の変化はそれぞれ

$$\frac{\partial D_e}{\partial N_i} = -D_{e2} C_D \exp\{-C_D(N_i-1)\} \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{\partial R_e}{\partial N_i} = R_{e2} C_R \exp\{-C_R(N_i-1)\} \quad (\text{B.21})$$

以上よりすべての項の計算ができ、トリプレット ijk が各原子 i, j, k に及ぼす力が求められる。

実際の計算では、トリプレット ijk と jik は別として扱い、系内すべてのトリプレットから該当原子に及ぼす力のベクトル和を求めることで、系内の各原子が系から受ける力の総和を求められる。