修士論文

<u>分子動力学法によるカーボンナノチューブの</u> <u>CVD 生成メカニズムの解明</u>

<u>1-73ページ完</u>

平成19年2月9日提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

56197 平間 慎一郎

目次

第1章 序論	4
1.1 カーボンナノチューブ	4
1.2 CNT の合成方法	6
1.2.1 アーク放電法	6
1.2.2 レーザオーブン法	6
1.2.3 触媒 CVD 法	7
1.3 SWNT の幾何学的構造	8
1.4 SWNT の生成モデル	10
1.4.1 根元成長モデル	10
1.4.2 スクーターモデル	10
1.5 分子シミュレーションによる研究	11
1.6 研究目的	12
第2章 計算方法	13
2.1 古典分子動力学法	13
2.2 原子間ポテンシャル	14
2.2.1 Lennard-Jones ポテンシャル	14
2.2.2 Brenner ポテンシャル	14
2.2.3 炭素-金属,金属-金属間ポテンシャル	16
2.3 温度制御	18
2.4 周期境界条件	19
2.5 数值積分法	20
2.6 時間刻み	22

3.1 触媒 CVD 法での反応過程	23
3.2 ACCVD 法での炭素原子の解離	24
3.3 初期条件	25
3.4 炭素原子の解離作用が与える影響	26
3.5 炭素原子に覆われないクラスターでの SWNT 成長	29
3.5.1 計算条件	29
3.5.2 炭素が定常供給される環境での SWNT 成長過程	30
第4章 SWNTの生成初期過程における触媒金属の役割と SWNT 生成の	ための最
適条件	32
4.1 触媒金属への炭素原子の供給過程の解明	32
4.1.1 炭素原子の供給過程の追跡法	32
4.1.2 金属原子内部の炭素原子とクラスター形状	34
4.1.3 キャップを構成する炭素原子の挙動	37
4.2 最適な内部構造を形成する条件の考察	41
4.2.1 金属クラスターの性質	42
4.2.2 様々な条件下でのクラスタリング過程	45
4.3 キャップの出現箇所とその後のキャップの成長	51
4.4 キャップ構造を形成したクラスターの初期構造でのクラスタリング過程	53
4.5 平面構造を有するクラスターの作成	57
4.5.1 初期条件として与えるクラスターの作成	57
4.5.2 核構造が与えられたクラスター	60
第5章 結論	68
謝辞	69
参考文献	71

第1章 序論

1.1 カーボンナノチューブ

炭素の同素体としてはグラファイトとダイヤモンドが古くから知られている. グラファ イトは炭素原子の sp²結合により 2 次元的な構造をしており,ダイヤモンドは sp³結合による 3 次元的な構造をしている. 以前は炭素の同素体はこの 2 種類だけと考えられてきたが, 1985 年, Kroto, Curl, Smalley らの研究グループにより,フラーレン C₆₀が第三の同素体として発 見された[1]. このとき発見された C₆₀は 12 個の五員環構造と 20 個の六員環構造からなる, サッカーボールのような構造をしている(Fig.1.1). C₆₀の他にも C₇₀ や C₈₄ といった炭素原子か らなる内部に空洞をもった分子をフラーレンと呼んでいる(Fig.1.2). 更にはフラーレンの内部 に金属原子が閉じ込められた金属原子内包型フラーレンも発見され,フラーレンについての 研究が盛んに行われるようになった.

1990 年には Krätschmer, Huffman らによってフラーレンの大量合成法が開発された[2]. この方法はアーク放電法と呼ばれる方法で、グラファイト棒を電極として用いてアーク放電 をいった際に、フラーレンを大量に含んだ煤が形成される.そのため、多くの研究者たちは このとき生成された煤へ関心を寄せていた.

それに対して 1991 年, 飯島らはアーク放電法でフラーレンを生成した際の陰極付近のス ラグ状の堆積物に注目し, 電子顕微鏡で調べることによりその中に筒状の物質を発見した[3]. この炭素原子でできた筒状の物質をカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)と呼ぶ. このとき飯島らによって発見されたカーボンナノチューブはグラフェンシートを丸めて筒状 にしたような構造が, 何層にも入れ子状になっており, 多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube : MWNT)と呼ばれている(Fig.1.3). さらに, 1993 年には, カー ボンナノチューブの中でも, 筒状の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ



Fig.1.1 Fullerene C₆₀



Fig. 1.2 Fullerene C70

(Single-Walled Carbon Nanotube: SWNT)が発見された[4](Fig.1.4). SWNT の生成には触媒金 属が必要不可欠であり, Fe や Co, Ni など様々な触媒金属をもちいて生成できることが確認 されている. また,CNT の内部にフラーレンを内包したピーポッドなど新たな材料が次々と. 発見されている(Fig.1.5).

CNT は軸方向にのみ高い熱伝導率をもつこと, sp² 混成軌道による高い機械的強度を持 つことなどが知られている.更に,グラフェンシートの巻き方により SWNT の電気伝導性が 異なり,半導体の材料のほかに,高い伝導性をもつ材料としても期待されている.このよう に CNT は様々な特性をもち,工学的応用が期待されているが,工学的応用のためには任意の 構造を持った CNT を大量合成する手法が必要であり,未だその手法は確立されていない.



Fig. 1.3 Multi-walled carbon nanotube.



Fig. 1.4 Single-walled carbon nanotube.



Fig. 1.5 Peapod.

1.2 CNT の合成方法

CNT の合成法としては、アーク放電法、レーザオーブン法、触媒 CVD 法という方法が 用いられており、その合成方法で適する触媒金属や、得られる CNT が異なる.以下に、この 三種類の合成方法それぞれについて述べる.

1.2.1 アーク放電法

アーク放電法はグラファイト電極を用いて、その電極の間でアーク放電を起こす方法で あり、元はフラーレン生成のために使われていた.アーク放電法の装置の概略図を Fig.1.6 に 示す.電極間でアーク放電を起こすとグラファイトが蒸発し、気相で凝縮したものは煤を形 成し、残りは陰極で凝縮し堆積物となる.SWNTを形成するためには電極に Ni-Y などの金属 を数 at. %加える必要があり、触媒金属の種類によって、SWNT の生成条件や生成場所が異 なる.

1.2.2 レーザオーブン法

レーザオーブン法でもアーク放電法と同様にグラファイトを蒸発させて CNT を合成す る. この方法も元はフラーレン合成のために使われていた. レーザオーブン法の装置の概略 図を Fig.1.7 に示す. この方法では数 at. %の触媒金属を加えたグラファイト棒を 1200 ℃に 加熱して 500 Torr のアルゴンガスをゆっくり流しながらパルスレーザを使い, グラファイト と触媒金属を蒸発させることで高い収率で CNT を生成することができる. この方法を用いて Smalley らは初めて SWNT の大量合成に成功した[5].



Fig. 1.6 Schematic of experimental apparatus of arc-discharge technique.

1.2.3 触媒 CVD 法

触媒 CVD 法では 800~1200 ℃程度の反応炉中で触媒金属と炭素源となる物質を反応さ せて CNT を生成する方法である. 触媒 CVD 法の装置の概略図を Fig.1.8 に示す. この方法は アーク放電法やレーザオーブン法に比べて装置が単純で,大量かつ安価に SWNT を合成でき る可能性があるため, SWNT の工業的合成方法として期待されている. 触媒 CVD 法での研 究としてはメタン,アセチレンなどの炭化水素を炭素源とした触媒 CVD 法のほか, Smalley らにより CO を用いた SWNT の大量合成や[6], Maruyama らによりアルコールを用いた比較 的低温度での極めて純度の高い SWNT の生成が報告されてきた[7]. 更に, Hata らにより炭素 源としてエチレンを用いて CVD チャンバ中の水の量を調整することで 2.5 mm 程の長さの SWNT の生成も報告されている[8].



Fig.1.7 Schematic of experimental apparatus of laser-oven technique.



Fig.1.8 Schematic of experimental apparatus of Catalytic CVD technique.

1.3 SWNT の幾何学的構造

SWNT はグラフェンシートを巻いてチューブ状の分子にした構造をしており,その直径 は約1nmから5nmまでのものが生成可能である.それに対し,長さは数 µmから長いもの で数 mm に達する非常にアスペクト比の高い分子構造である.

ーロに SWNT と言っても、グラフェンシートの巻き方によって幾何異性体が数多く存在 し、それを一意に決定するのがカイラルベクトル(chiral vector)である.カイラルベクトルに よって、SWNT の直径、カイラル角(グラフェンシートの螺旋の角度)、螺旋方向のパラメー タが決定されるが、物理的性質の多くは直径とカイラル角によって決定するため通常この二 つが重要となり、一般的に螺旋方向は無視される.

カイラルベクトルの定義は、SWNTの円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち円筒を平面に展開した図における(Fig.1.9)、等価な二点A、Bを結ぶベクトルである.カイラルベクトルは2次元六角格子の基本並進ベクトルa₁とa₂を用いて、

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (a_1, a_2)$$
(1.1)

と表す. なお, $n \ge m$ は整数である. このときチューブ直径 d_i , カイラル角 θ は $n \ge m$ を用いて,

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

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

と表せる. ac-c は炭素原子間の最安定距離である.

m = 0 (θ =0), または n = m ($\theta = \pi/16$) の時には, 螺旋構造は現れず, それぞれジグザグ



Fig.1.9 Structure of (6,3) SWNT.

(zigzag)型, アームチェア(armchair)型と呼ぶ. その他の *n≠m* かつ *m≠0* のものをカイラル(chiral) 型と呼ぶ. それぞれの型のチューブの例を Fig.1.10 に示す.

Tは、カイラル指数(n,m)を用いて以下のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$
(1.5)

ここでベクトル T の長さは,カイラルベクトルの長さ(これはチューブの内周長さに等しい)*l*を用いて,以下のように表される.

$$|T| = \frac{\sqrt{3l}}{d_R}$$
(1.6)
$$l = |C| = \sqrt{3}a_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$
(1.7)

また, d_Rは(2n+m)と(2m+n)の最大公約数である.

Fig.1.6 において, チューブのカイラルベクトル C と軸方向の基本並進ベクトル T を 2 辺 としてもつ長方形がチューブの単位胞(unit cell)となる.チューブの単位胞内に含まれる六角 形(つまりグラファイトの単位胞)の数 N は以下のように表される.

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$
(1.8)

まこのとき、チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は 2N となる.

チューブ軸方向の周期性の違いは,時として SWNT の物性にも影響を及ぼす.一例を 挙げると, SWNT の電気伝導性について, *n-m* が 3 で割り切れる場合において SWNT は金属 的特性を示すのに対して, *n-m* が 3 で割り切れない場合において SWNT は半導体的特性を示 す.



Fig.1.10 Various types of SWNT (a) zigzag (10,0), (b) armchair (8,8) and (c) chiral (10,5)

1.4 SWNT の生成モデル

SWNT の生成機構を説明するモデルはいくつも提案されているが、未だ SWNT の生成機構の解明には至っていない.実験事実より SWNT の生成には触媒金属が必要であることがわかっており、触媒金属が SWNT の生成に与える影響について実験、理論の面から様々な研究が行われている.以下では SWNT の生成機構として提唱されているモデルのうち、根元成長モデルと、スクーターモデルについて述べる.

1.4.1 根元成長モデル

根元成長モデルはウニ型の SWNT を観察することで Saito ら[9]によって提唱されたモデルである. ウニ型の SWNT とはレーザオーブン法やアーク放電法で合成される SWNT であり, 触媒金属を中心としてその表面から放射状に存在する.

根元成長モデルではアーク放電やレーザの照射によって蒸発した触媒金属と炭素の蒸気 は、蒸発後冷却され、その過程において触媒金属中に炭素原子が過飽和状態となる.このと き、炭素と金属の化合物の微粒子が形成され、さらに冷却される過程の中で、金属中の炭素 原子の溶解度が低下し、微粒子表面に炭素原子が析出する.表面に析出した炭素原子が SWNT のキャップ構造を形成し、その後はこのキャップの根元に炭素原子が供給されることで SWNT が成長するものと考えられている.

1.4.2 スクーターモデル

スクーターモデルは Smalley らによって提唱されたモデルで[5],金属原子がチューブの 先端を動き回り,開いた状態を維持したまま炭素原子の付加とアニールを補助するというも のである.このモデルでは炭素原子は SWNT の開いた先端に付加される SWNT が成長する. 先端に付加された炭素原子により五員環構造が形成されたとしても,先端を動き回っている 金属原子がこの五員環構造を六員環構造に変化させるために,チューブ先端が開いた状態に 維持されるものと考えられている.

1.5 分子シミュレーションによる研究

SWNT の生成機構の解明のために、実験により様々なモデルが提案されるとともに、分 子シミュレーションによる研究も行われてきた.シミュレーションの手法としては原子を ニュートン方程式に従う質点と考え、その運動方程式を解くことで粒子の動きを追跡する古 典分子動力学法(Molecular Dynamics Method: MD)や、系のミクロの状態を確率的手法により 決定するモンテカルロ法(Monte Carlo Method: MC)などが存在するが、実験系での時間スケー ルでシミュレーションを行うことは困難であり、様々な拘束条件を導入し、検討したい過程 に適した手法を用いる必要がある.

Maiti らは古典的な Brenner ポテンシャル[10]を用いて炭素のみの系で触媒金属上の突起 により,穴の開いたグラフェンシートから炭素の handle が形成される過程を報告している[11]. また,SWNT の生成には触媒金属原子が必要であり,炭素原子と触媒金属の相互作用を考慮 する必要がある.炭素原子と触媒金属の相互作用を考慮した研究として,Shibuta らは Yamaguchi らによって構築されたポテンシャル[12][13],を用いて触媒 CVD 法で炭素原子が Ni クラスターに供給され SWNT のキャップ構造を形成する過程[14][15]を検討しており,Ding らは Johnson ポテンシャル[16]を用いて Fe クラスターの内部から炭素原子が析出して SWNT を形成する過程[17]を報告している.

古典分子動力学法を用いた研究とともに第一原理分子動力学法を用いた研究も行われて きた. Gavillet は第一原理分子動力学法を用いて, Co と炭素の微粒子から炭素原子が析出し て六員環構造を形成する過程や,金属触媒表面で SWNT のキャップに炭素原子が組み込まれ る過程を検討している[18]. Raty らは Fe クラスターの表面に炭素原子を供給し,クラスター 表面で炭素原子が六員環構造を形成して, SWNT のキャップ構造を形成する過程を報告して いる[19].

1.6 研究目的

SWNT は様々な工学的応用が期待されている物質であるが,現在はまだカイラリティや 直径の制御が実現できていない段階である.そのため,SWNT の生成機構の解明が必要とさ れているが,生成機構の詳細な解明は困難であり,現在も理論,実験の両面から様々な研究 が行われ続けている.そこで,本研究では古典分子動力学法を用いて,触媒 CVD 法での SWNT の生成過程を再現し,SWNT の生成機構を解明することと目的とした.

Shibuta らは 1.5 で示したように金属クラスターに炭素が供給され,SWNT のキャップ構造が出現する過程について検討を行っている[14][15].この研究では炭素原子が金属クラスターから解離する過程を考慮していないが,アルコールを用いた触媒 CVD 法などでは酸素原子により炭素原子が金属クラスターから解離するものと考えられている.そこで、本研究では金属クラスターから炭素が解離する過程を再現することで、炭素原子の解離が SWNT の生成に及ぼす影響について考察した.また、Shibuta らは SWNT のキャップ構造が生成される際の炭素原子の詳細な挙動については検討をおこなっておらず、キャップ構造を構成する炭素原子がどのように金属クラスターに供給されたのか解明していない.そこで,炭素原子の詳細な挙動を調べるために、金属クラスター内部の炭素の構造とキャップの生成箇所についての考察を行った.

第2章 計算方法

2.1 古典分子動力学法

1.5 に示したように、様々な分子シミュレーションが行われているが、本研究では古典 分子動力学法を用いて、触媒 CVD 法での SWNT の生成機構の解明を行った. 古典分子動力 学法では系を構成する原子はニュートンの運動方程式に従う質点として、一つ一つの原子に ついて運動方程式を解くことにより、直接その軌跡を追跡する. 原子に働く力は原子間相互 作用を表すポテンシャル関数から計算する. 第一原理分子動力学のように電子状態を考慮す ることはできないため、第一原理分子動力学ほど厳密に多体相互作用を表すことはできない が、計算負荷が軽くなるため、長時間、大規模なシミュレーションを行うことに適している. SWNT の生成過程を再現するためには、金属クラスターに炭素原子が供給され、それを核と して SWNT が形成されていく一連の過程を追跡するために、長い時間スケールでのシミュ レーションが必要となる. そのため、本研究では計算負荷の小さい古典分子動力学法を用い て SWNT の核生成プロセスを再現した.

2.2 原子間ポテンシャル

SWNTの成長過程を再現するためには、炭素原子間、金属原子間、炭素一金属原子間の 相互作用を表現するポテンシャル関数が必要となる.炭素原子間の共有結合を表すポテン シャルとしては Brenner ポテンシャル[10]を採用した.金属原子間、炭素一金属原子間を表す ポテンシャルとしては Yamaguchi らが La, Sc, Ni についてポテンシャルを構築しており [12][13]、更に Shibuta らは Ni, Co, Fe についてポテンシャルを構築している[15][20].本研 究では、第3章では Yamaguchi らが構築したポテンシャルのうち Ni のポテンシャルを採用し、 第4章ではこのポテンシャルに加え、Shibuta らが構築した Ni, Co, Fe ポテンシャルを採用 した.計算セル内には孤立炭素原子を配置するが、触媒表面でのみ炭素が共有結合を形成す る環境を実現するために、Lennard-Jones ポテンシャルを炭素原子間に採用した.以下では、 各ポテンシャルについて説明する.

2.2.1 Lennard-Jones ポテンシャル

触媒 CVD 法では炭素源として炭化水素やアルコールが用いられるが,炭素源物質が炭素 原子へ分解される過程が触媒上で行われ,炭素原子間の共有結合が触媒上でのみ行われるも のと考え,そのような環境を実現するために,炭素原子間に以下の式で表される Lennard-Jones ポテンシャルを適用した.パラメータ ε , σ にはグラファイト層間に働く 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値を採用し, ε =2.5 meV, σ =3.37 Å とした[21].

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

2.2.2 Brenner ポテンシャル

SWNTを構成する炭素原子間相互作用としては,BrennerがCVDによるダイヤモンド薄膜の成長シミュレーションに用いたポテンシャル[10]を採用した.BrennerはTersoffらが考案した多体間ポテンシャル[22]についてπ結合に関しての改良を加え,炭化水素系の原子間相互作用を表現した.このポテンシャルでは遠距離の炭素原子同士が及ぼしあう力はカットオフ 関数により無視し,各炭素原子に対する配位数によって結合エネルギーが変化することを考慮して,小型の炭化水素,グラファイト,ダイヤモンド構造など多くの構造を表現できるように改良されている.

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

る.

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left[V_{\mathrm{R}}\left(r_{ij}\right) - B^{*}_{ij}V_{\mathrm{A}}\left(r_{ij}\right) \right]$$
(2.2)

ここで、 $V_{R}(r)$ 、 $V_{A}(r)$ はそれぞれ斥力項、引力項であり、以下に示すようにカットオフ関数 f(r)を含む Morse 型の指数関数である.

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

$$V_{\rm A}(r) = f(r) \frac{D_{\rm e}S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2/S} (r-R_{\rm e})\right\}$$
(2.4)

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

 B_{ij} *は結合 i-j と隣り合う結合 j-k との角度 θ_{jik} の関数で結合状態を表すような引力項の係数となっている.

$$B^*_{\ ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \tag{2.6}$$

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

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

Brenner ポテンシャルでは B_{ij} *の値は(2.6)式に補正項 Fを加えている. この項は炭化水素 分子などのπ共役結合系に関して最適化して得られたものであり,ダイヤモンド構造を安定に 存在させるべく追加されていると考えられる. このモデルでは水素終端されていない小型ク ラスターについて考慮されていないため,小型クラスター同士のクラスタリングにおいて sp^2 や sp^3 などの構造を成長させることができないことがわかっている[12][13]. そのため,今回 はこの項を省略した. Brenner ポテンシャルのパラメータを Table2.1 に示す.

S $R_{\rm e}(\rm \AA)$ $D_{\rm e}({\rm eV})$ β(1/Å) $R_1(\text{Å})$ $R_2(\text{\AA})$ δ d_0 a_0 c_0 6.325 1.29 1.5 1.315 1.7 2.0 0.80469 0.011304 19 2.5

Table 2.1 Potential parameters for Brenner potential[10].

2.2.3 炭素-金属,金属-金属間ポテンシャル

SWNT の生成には触媒金属原子が不可欠であり、その過程をシミュレーションで再現するためには炭素原子間のポテンシャルに加え、炭素-金属間と、金属原子間のポテンシャル 関数が必要となる.

Yamaguchi らは小型のクラスター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[23], Lee-Yang-Parr の相関ポテンシャル[24]からなる相関交換汎関数 (B3LYP)と基底関数系 LANL2DZ[25-27]を用いた密度汎関数法により, Gaussian94[28]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,以下に示す関数系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[12][13].

$$E_{\rm b} = V_{\rm R} + V_{\rm A} + V_{\rm C} \tag{2.9}$$

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

$$V_{\rm A} = -f(r_{ij}) \cdot B^* \frac{D_{\rm e}S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2/S} \left(r_{ij} - R_{\rm e}\right)\right\}$$
(2.11)

$$V_{\rm C} = -f(r_{ij})\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{c_{\rm C}c_{\rm M}}{r_{ij}}$$
(2.12)

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$
(2.13)

炭素-金属間ポテンシャルは $V_{\rm R}$, $V_{\rm A}$ は Morse 型の斥力,引力項であり, $V_{\rm C}$ はクーロン 引力項である. クーロン引力項 $V_{\rm C}$ は Ni-C 間では無視できるほど小さかったため, $V_{\rm C}$ を省 略している. $f(\mathbf{r})$ はカットオフ関数であり,これを用いて金属原子の配位数 $N^{\rm C}$ 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.

$$N^{\rm C} = 1 + \sum_{\operatorname{carbon} k(\neq j)} f(r_{ik})$$
(2.14)

$$B^* = \left\{ 1 + b \left(N^{\rm C} - 1 \right) \right\}^{\delta}$$
(2.15)

$$c_{\rm M} = 3 - \exp(-k_1 N^{\rm C} + k_2), \quad c_{\rm C} = c_{\rm M} / N^{\rm C}$$
 (2.16)

金属-金属間に関しても、(2.9)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^{M}_{ij} の関数として以下のように表現している. $D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij}-1)\}$ (2.17)

$$R_{\rm e}(N_{ij}) = R_{\rm e1} - R_{\rm e2} \exp\{-C_{\rm R}(N_{ij} - 1)\}$$
(2.18)

$$N_{ij} = \frac{N_i^{M} + N_j^{M}}{2}, \qquad N_i^{M} = 1 + \sum_{metal\,k(\neq j)} f(r_{ik})$$
(2.19)

Table2.2, 2.3 にポテンシャルパラメータを示す.

Shibuta らもほぼ同様の手法で、Ni, Co, Fe についてポテンシャルの構築を行っている [15][20]. Shibuta らの計算によって求まったポテンシャルパラメータを Table2.4, Table2.5 に 示す.

	D _e (eV)	S	β(1/Å)	$R_{\rm e}({\rm \AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	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	-	-

Table2.2 Potential parameters for metal-carbon interaction[12].

Table2.3 Potential parameters for metal-metal interaction[12].										
	S	β(1/Å)	$D_{\rm el}({\rm eV})$	$D_{e2}(eV)$	C_{D}	$R_{\rm el}(\rm \AA)$	$R_{\rm e2}(\rm \AA)$	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

Tuble2: I Totential parameters for mean earborn menaeton[20].								
	D _e (eV)	S	β(1/Å)	$R_{\rm e}({ m \AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	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

Table2.4 Potential parameters for metal-carbon interaction[20].

Table 2.5 Potential parameters for metal-metal interaction[20].

	S	β(1/Å)	$D_{\rm el}({\rm eV})$	$D_{e2}(eV)$	C_{D}	$R_{\rm el}(\rm \AA)$	$R_{\rm e2}(\rm \AA)$	C_R	$R_1(\text{Å})$	$R_2(\text{\AA})$
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

2.3 温度制御

n 個の原子で構成されるクラスターの全運動エネルギーは並進エネルギー K_T ,回転エネル ギー K_R ,振動エネルギー K_V に分離される.

$$K_T = \frac{1}{2} nm \left| \overline{\mathbf{v}} \right|^2 \tag{2.20}$$

$$K_{R} = \frac{\left|\sum_{i=1}^{n} m\mathbf{r}_{i}' \times \mathbf{v}_{i}'\right|^{2}}{2\sum_{i=1}^{n} m\left|\mathbf{r}_{i}'\right|^{2}}$$
(2.21)

$$K_{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m |\mathbf{v}_{i}'|^{2} - K_{R}$$
(2.22)

$$\overline{\mathbf{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_{i}, \quad \overline{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{v}_{i}$$
(2.23)

ここで $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \overline{\mathbf{r}}$, $\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i - \overline{\mathbf{v}}$ はクラスターの重心からの相対位置,相対速度である.

このとき,各クラスターの温度,及びそれらに自由度の重みを掛けた系全体の温度はそれぞ れ次のように表される.

$$T_T = \frac{2K_T}{3k_B}, \quad T_T^{total} = \frac{\sum v_T T_T}{\sum v_T} = \frac{2\sum K_T}{3Nk_B}$$
 (2.24)

$$T_{R} = \frac{2K_{R}}{k_{B}v_{R}}, \quad T_{R}^{total} = \frac{\sum v_{R}T_{R}}{\sum v_{R}} = \frac{2\sum K_{R}}{k_{B}\sum v_{R}}$$
 (2.25)

$$T_{V} = \frac{2K_{V}}{k_{B}v_{V}}, \quad T_{V}^{total} = \frac{\sum v_{V}T_{V}}{\sum v_{V}} = \frac{2\sum K_{V}}{k_{B}\sum v_{V}}$$
(2.26)

v は各クラスターの運動自由度であり Table2.6 に定義されるとおりであり, k_B は Boltzmann 定数である. 擬似的に平衡状態を実現するため,並進,回転,振動に対して 0.1 ps ごとに制御温 度 T_C と各温度の差を 60%に縮小するよう独立に速度スケーリングを施した.

Table.2.6 Number of freedom motion[13].

	v_T	v_R	v_V
Monomer	3	0	0
Dimmer	3	2	1
<i>n</i> -mer (n>2)	3	3	3(n-2)

2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えるとき,通常のマクロな性質を持つ物質には10²³個程度の分子が含まれる ことになる.しかし,計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない.そこで,一部の分子 を取り出してきて立方体の計算領域(基本セル)の中に配置するがここで境界条件を設定する必 要がある.一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため,表面の影響のない内部の 状態(バルク状態)をシミュレートしようとすると,表面の影響を無視できる程度の多数の分子 を用いたマクロな系を構成し,その内部に関して性質を調べなければならない.しかし,周期境 界条件を用いれば,表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で 実現できる.周期境界条件では,計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイ メージセルを配置する.(Fig.2.1 は,二次元平面内の運動の場合を表す)

計算領域内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる. また計算領域内の分 子には計算領域内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる. このような 境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり,これによって表面の存在しないバルクの状態 が再現できたといえる. 実際の計算においては,計算時間の短縮,空間当方性の実現のため,分 子 *i* に加わる力を計算する際,分子間距離 *r* が打ち切り距離より離れた分子 *j* からの力の寄与 は無視する. ここでは,注目している分子にかかる力は,その分子を中心とした計算領域の一辺 の長さ *k* の立方体内にある分子からのみとした.分子 *i* から見た分子 *j* の位置ベクトルの成分 が, h/2 より大きいとき *k* だけ平行移動する事によって実現する. Fig.2.1 の場合,分子 *i* に影 響を及ぼす分子 *j* はイメージセル内の分子 *j* として,逆に分子 *j* に影響を及ぼす分子 *i* はイ メージセル内の分子 *i* として考えるわけである.

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



Fig.2.1 周期境界条件

2.5 数值積分法

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

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_{i}} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}}{d^{2} t}$$
(2.27)

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[29]を用いた. 以下に Verlet アルゴリズムを示す.

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

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.28)

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる.

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(2.29)

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当の与えれば,式(2.29)より質点の位置を追跡していくことができる. これが Verlet アルゴリズムである.しかし,次に示すように初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である.式(2.28)と式(2. 29)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去すると,

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

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

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

1.初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える

2.**r**_i(∆t) を計算する

- 3.時間ステップnの力 $\mathbf{F}_i(n\Delta t)$ を計算する
- 4.時間ステップ(*n*+1) の **r**_{*i*}((*n*+1) *Δt*) を計算する
- 5.(n+1) を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴であり、そのために前項で示した速度スケーリング法が適用できないという性質がある.また速度は式(2.29)から得られるが、この式では微少時間間隔での位置の差を計算するので、桁落ちに注意しなくてはいけない.

そこで本研究では質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴ

リズムが改良された,改良 Verlet(velocity Verlet) [29]アルゴリズムを採用した.質点の位置と 速度をテイラー級数展開して、3次以上の項を無視し、速度の展開式の1階微分を前進差分 で近似して、次式を得る.

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m}$$
(2.31)

$$\mathbf{v}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left\{ \mathbf{F}_{i}(t+\Delta t) + \mathbf{F}_{i}(t) \right\}$$
(2.32)

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

1.初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える

2.力 F_i(0) を計算する

3.時間ステップ(*n*+1) の **r**_{*i*}((*n*+1) Δ*t*) を計算する

4.時間ステップ(*n*+1) の F_i((*n*+1) Δt) を計算する

5.時間ステップ(n+1)の v_i((n+1) Δt) を計算する

6.(n+1) をnとしてステップ3の操作から繰り返す

この改良 Verlet アルゴリズムでは、質点の運動を速度とともに追跡するので式(2.29)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない.

2.6 時間刻み

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

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

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.33)

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

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_1^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'}$$
(2.34)

ここで両辺の微分項を1としてオーダーを比較して,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$$
(2.35)

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

また Δt は, 熱振動数周期と比べて十分小さく(2 桁程度小さく) する必要がある. C-C 結 合の振動周波数はおよそ 1800 cm⁻¹ すなわち, 5.4×10¹³ Hz であるので, 振動周期は約 2×10¹⁴ 秒程度である. したがって Δt は 10⁻¹⁶ 秒のオーダー程度が望ましい. 本研究ではこれらを考 慮し, 計算時間との兼ね合いから, $\Delta t = 0.5$ [fs] として計算を行った.

第3章 炭素原子の解離が SWNT の生成初期 過程に与える影響

3.1 触媒 CVD 法での反応過程

工学的応用が期待されている触媒 CVD 法では炭素源や金属触媒の種類によって,生成さ れる SWNT の質や長さが異なってくる. Smalley らは CO を用いて高圧力下で反応させるこ とで SWNT の大量合成する触媒 CVD 法(HiPco)を報告している[6].また, Maruyama らによ りアルコールを用いた比較的低温度での極めて純度の高い SWNT の生成法(Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition technique : ACCVD 法)が報告されてきた[7].更に, Hata らにより炭 素源としてエチレンを用いて CVD チャンバ中の水の量を調整することで 2.5 mm 程の長さの SWNT の生成も報告されている[8].

このように炭素源物質の違いにより、生成される SWNT は異なるため、炭素源物質を構成する炭素原子以外の酸素原子や水素原子、更には炭素源物質の炭素原子が sp²結合か sp³結 合をしているかということも SWNT の生成過程には重要な役割を果たしているものと考えられる.しかし、これらすべての反応過程を考慮してシミュレーションを行うことは現段階では非常に難しい.SWNT の生成過程を扱った研究では、炭素原子単体での反応や、炭素原子と金属触媒原子との反応のみを扱ったものが報告されているだけである.しかし、SWNT の生成過程の詳細を明らかにするためには、これらの影響も考慮したシミュレーションが必要とされている.

本研究では古典分子動力学法を用いて長時間の SWNT の生成過程を観察することを目的 としているため、電子状態を考慮して反応過程を考察することは本研究の趣旨とは異なって しまう.そこで、本研究では簡単なモデル化を行うことで、電子状態を考慮することなく、 反応過程に近い環境を再現するシミュレーションを構築し、そのシミュレーションを行った 場合の詳細について考察を行った.

3.2 ACCVD 法での炭素原子の解離

本研究では触媒 CVD 法の中で,炭素源としてアルコールを用いる ACCVD 法での反応過程の一部を再現するシミュレーションを構築した. ACCVD 法ではアルコール中の酸素原子が SWNT から炭素原子を解離させることで,純度の高い SWNT が生成されるものと考えられている.そこで本研究ではこの炭素原子の解離を簡単にモデル化し,実際のシミュレーションに組み込んだ.

ACCVD 法での反応過程の詳細については Maruyama らがエタノールを用いた場合の ACCVD 法について報告を行っている[30]. Fig.3.1 に SWNT からの炭素原子の解離をモデル 化した図を示す.この報告によれば,エタノール中の炭素原子と酸素原子の結合は約 50%の 確率で切れる.結合が切れた場合には,エタノール中の2 個の炭素原子は触媒に供給され, 酸素原子がダングリングボンドを持つ炭素原子結合して,外部に SWNT から炭素原子の解離 が起こる.それに対して,結合が切れない場合は,エタノール中の1 個の炭素原子のみが触 媒に供給され,炭素原子と酸素原子は結合したまま,放出される.このモデルによると,炭 素原子が3 個供給される度に1 個炭素原子が SWNT から解離することになる.そこで,炭素 原子に3 個炭素原子が供給される度に,エネルギーの最も高い炭素原子を触媒金属クラス ターから取り除くことで,炭素原子の解離効果を再現するシミュレーションを構築した.



(b) when C-O bond is broken

(c)when C-O bond is not broken

Fig.3.1 Model of dissociation process of carbon atom.

3.3 初期条件

ACCVD法で起こっていると考えられる炭素原子の解離をモデル化し、それをシミュレーションに組み込むことで、炭素原子の解離が SWNT の成長過程に与える影響について考察した.

まず,一辺の長さ 200 Å のセルの中心に 2000 K で 2 ns アニールした Ni32 クラスターを おき,その周りに孤立炭素原子を 500 個配置した.金属間ポテンシャル,炭素-金属間ポテ ンシャルには Yamaguchi らが開発したポテンシャルを採用した[12][13]. 触媒 CVD 法では常 に新鮮な炭素源物質の供給が行われていると考えられるため,孤立炭素原子の密度が一定と なるように,金属クラスターに炭素原子が供給される度に,セルの中に孤立炭素原子をラン ダムに発生させることで,炭素・金属クラスターの周りの孤立炭素原子数が一定となるよう に設定した.今回の計算では 32 個の Ni 原子を用いているが,これを 2000 K でアニールした 場合,その直径は 0.8 nm 程となり,実際の ACCVD 法で使用されている触媒金属のクラスター の直径が 1-2 nm であることに比べるとかなり原子数が少ない.本研究では原子数の少ないク ラスターを使用することで計算負荷を低減させているが,そのために Fig.3.2 に示すように金 属クラスターが平面化されることや,金属クラスターの形状が壊れてしまうことが多い.実 際に起こる現象を詳細に解明するためには,原子数の多いクラスターを用いた計算が必要で あるが,今回の現象は Fig.3.3 で示す赤色の線で囲んだ領域のように,大きなクラスターの一 部で起こる現象を表すモデルとして検討している.



Fig.3.2 Metal structure.



Fig.3.3 Nickel carbide cluster

3.4 炭素原子の解離作用が与える影響

炭素原子の解離作用を考慮するために、3.2節で説明したモデルを組み込んだ場合と組み 込まなかった場合とでシミュレーションを行い、それらの二つの相違点を考察した. 解離作 用を考慮したモデルでは炭素原子が3個供給される度に、炭素・金属クラスターの中で最も エネルギーの高い炭素原子に大きな速度を与えることで、クラスターから炭素原子を解離さ せた. それぞれの炭素・金属クラスターの時間変化の様子をFig.3.4、Fig.3.5 に示す.

まず,解離作用が考慮されていない場合について観察する(Fig.3.4).計算を開始すると,



Fig.3.4 Snapshots of clustering process without dissociation.

金属クラスターに炭素原子が供給されて、内部で六員環構造を形成した. この六員環構造の 形成にともなってクラスターの形が球形から平面構造へと変化した. さらに炭素がクラス ターに供給されると、クラスターの端から炭素原子の析出が始まり、その析出した炭素同士 が結合することで徐々にクラスターの平面構造と垂直な方向に炭素構造が析出しだした. し かし、8 ns 間計算した後に金属触媒表面に炭素構造が密着し、クラスター内部とクラスター の表面とに二層のグラフェンシートのような構造を形成した. その後は、この構造がクラス ターの平面構造と平行な方向に成長するのみで、SWNT のキャップ構造の形成には至らな かった.



Fig.3.5 Snapshots of clustering process with dissociation.

クラスターからの炭素原子の解離作用を考慮に入れた場合(Fig.3.5)にも初期の段階では、 炭素原子が金属クラスター内部に入り込むことで、クラスターの構造が平面化する.次第に、 炭素原子がクラスターの端から析出しだし、上方に伸び始める. *t*=11 ns では、析出した炭素 の構造同士が結合することで、内部に小さな空洞のある構造が出現した.この後はこのキャッ プ構造は上方に伸び始め、SWNTのキャップ構造が出現した.

解離を考慮した場合としていないシミュレーションの結果から,触媒金属表面で炭素原子 が結合することがキャップ形成に不利な影響を与えるものと考察できる.触媒金属原子と炭 素原子の結合が起こると,その結合が安定なために,炭素原子が触媒金属原子から離れるこ とができなくなる.そのため,その結合を崩さずに成長できる方向に炭素原子の構造が成長 するものと思われる.このことからキャップの形成を促進するための条件の一つが金属触媒 表面で炭素原子が金属原子と結合しないことであるものと考えられる.

解離作用を考慮した場合と,解離作用を考慮しなかった場合とでは,差異が見られたが, これは触媒表面に解離作用を考慮しない場合は触媒表面に炭素原子が付着しやすい環境で あったためと推測される.このように両者の環境が異なっていた理由として,解離作用を考 慮した場合は,解離作用によって不安定な炭素原子が除去されているため,触媒金属表面で 金属原子と結合して安定化しようとする炭素原子が少なかったが,解離作用がない場合は不 安定な炭素原子が多く存在したために,触媒表面で金属結合をしてしまったためと考えられ る.このことから,炭素原子の解離は SWNT のキャップ構造の形成を促進する可能性がある と考えられる.

しかし、この節でおこなったシミュレーションは前述のように計算負荷の低減のために、 小さなクラスターを用いており、これをそのまま大きなクラスターでの議論に適用すること はできない. 4.1 節で述べるが、大きなクラスターを用いた場合は、内部の構造が固定される ため、金属クラスター内部から炭素原子が供給されることはないが、このシミュレーション では平面構造を形成したクラスターの下部から炭素原子が供給される. このシミュレーション ンは大きなクラスターの一部を再現するモデルであり、その場合、炭素原子はクラスターの 側面から供給されることになる. これはクラスターの下部から炭素原子が供給される今回の シミュレーションとは大きく異なる. そのため、大きなクラスターでのシミュレーションも 行い、検討をする必要がある. また、解離を考慮した場合についてもキャップ構造の形成は 見られたが、その後は金属クラスターが炭素原子で覆われ、SWNTの生成にまでは至らなかっ た. この理由として、解離作用が起こる条件が適当でなかったということと、クラスターサ イズが小さかったことが考えられる. そのため、解離作用が行われる条件を見直すとともに、 クラスターサイズを大きくする必要があると考えられる. そこで、次節ではクラスターが炭 素原子で覆われない環境を作り出すことで、SWNTの成長が観察できるかどうかを検討する.

3.5 炭素原子に覆われないクラスターでの SWNT 成長

Shibuta らの研究では SWNT のキャップ構造の生成が観察されたものの,その後は炭素・ 金属クラスターが炭素原子で覆われてしまうため,SWNT の成長にまでは至っていなかった [14][15].本研究の 3.4 節においても同様に,炭素原子がクラスターを覆うことで,SWNT の 成長には至らなかった.そこで,炭素・金属クラスターが炭素原子で覆われることを防ぎ, クラスターへの炭素原子の供給が継続されることで,SWNT の成長が確認できるかどうかに ついて検討を行った.

3.5.1 計算条件

今回のシミュレーションではキャップの生成が目的ではなく,生成されたキャップ構造 から SWNT に成長していく過程を観察することを目的とする.そのため、シミュレーション を行うにあたって、3.4 でキャップ構造が形成されたクラスターを初期炭素・金属クラスター として使用した(Fig.3.6 (a)).これは、炭素原子の解離を考慮したシミュレーションの t=30 ns での炭素・金属クラスターである.前述のシミュレーションでは炭素原子がクラスターの下 面を覆うことによって、炭素原子のクラスターへの供給が行われなくなってしまった.そこ で、クラスターが炭素原子で覆われないようにするために、10 ns 毎に、炭素・金属クラスター の下部に存在する原子を取り除いた(Fig.3.6 (b)).このクラスターは大きなクラスターの一部 を再現したものであり、大きなクラスターを用いた際には、クラスター下部に金属原子があ るため、クラスター下面が覆われることはないものと考えられる.そのために、下部に存在 する原子を取り除いた.そのほかの条件については、3.3 と同じとした.



(a) Initial condition of the
 (b) After removing carbon atoms
 nickel carbide cluster.
 from (a).
 Fig.3.6 Initial cluster and cluster after removing carbon atoms.

3.5.2 炭素が定常供給される環境での SWNT 成長過程



クラスターが炭素原子に覆われることを防ぐことで、SWNTの成長につながるかを確認

Fig.3.7 Snapshots of growth process of an SWNT.

するために、シミュレーションを行った. Fig.3.7 に炭素・金属クラスターの時間変化を示す.

クラスターの下部に位置する炭素原子を定期的に取り除くことで、炭素原子がクラス ターに定常的に供給されるため、炭素・金属クラスターは徐々に炭素原子を取り込み、その 構造が大きくなっていく.この構造はクラスターの平面構造に垂直な方向に成長するのみで、 平行な方向への成長は確認できなかった.t=180 nsまで計算を行うと、SWNTのような構造 に成長した.この際の直径は太い部分で2nm、細い部分で1.5nmほどであり、高さは3.3nm ほどであった.Fig.3.8にt=180 nsの時点での構造の五員環、六員環、七員環の位置を表した 図を示す.図中の青の五角形で表された部分が五員環であり、紫の七角形で表された部分が 七員環であり、それ以外の部分が六員環であることを表している.SWNTのよう な構造ができたものの、多数の五員環と六員環が存在するため、この構造のカイラリティを 決めることはできない.これはSWNTの成長速度が速すぎるために、アニーリングによって 欠陥構造が補正されるまえに、構造が出来上がってしまったためと考えられる.

このシミュレーションにより炭素が定常的に供給されるような条件であればSWNTの成 長にまで発展する可能性が高いことが示された.炭素の供給は炭素原子に覆われていない金 属触媒表面から行われるため,Fig.3.9 に示したように,SWNTの根元近辺に炭素原子に覆わ れていない金属触媒表面が存在することで,SWNTの生成を促すことができる可能性がこの 結果から示された.しかし,今回のシミュレーションでは,炭素原子を意図的に解離させる という操作を行っており,その操作の物理的意味は明確ではない.定常的な炭素の供給が行 われるための条件を検討していく必要があるものと考えられる.



Fig.3.8 Pentagon and hexagon and heptagon.



Fig.3.9 Constant supply of carbon atoms.

第4章 SWNT の生成初期過程における触媒 金属の役割と SWNT 生成のための最適条 件

4.1 触媒金属への炭素原子の供給過程の解明

SWNT の生成機構を解明するために様々な古典分子動力学シミュレーション,第一原理 分子動力学シミュレーションが報告されているが,触媒に炭素が供給される過程について考 慮しているものはない. Ding らは金属触媒内部に炭素原子をランダムに発生させることで触 媒に炭素原子を供給し,触媒内部から炭素原子が析出して SWNT を形成する過程を報告して おり[17], Raty らは触媒表面に炭素原子を発生させることで触媒表面での反応のみで SWNT のキャップ構造が形成する過程を報告している[19]. このように炭素原子の触媒金属への供 給過程について未だ多くの議論がなされているのが現状である. そこで,触媒金属に炭素原 子が供給される過程を観察し,触媒金属が SWNT の生成に及ぼす影響と,炭素原子が SWNT に組み込まれるための条件を考察していく.

4.1.1 炭素原子の供給過程の追跡法

これまで Shibuta らによって炭素が触媒金属を核として凝縮し, 触媒金属から炭素原子が 析出し, SWNT のキャップ構造を形成する過程が再現され,考察されてきた[14][15].本研究 では SWNT のキャップ構造が形成されたクラスターを基にして,炭素原子の供給過程を解明 する. Fig.4.1 に示したように,クラスター内の炭素原子をクラスター内での位置により色分 けした. Shibuta らのシミュレーションにおいて *t*=130 ns でキャップ構造を形成する炭素原子 を頂点から順に赤,青,黄,紫,緑に塗り分けた.また,そのときに金属原子に周りを取り 囲まれている炭素原子の色を白とした.その他の炭素原子については,結合手の数により, 橙,茶,深緑の三色に色分けした.この色分けにより,金属クラスター内部への炭素原子の 供給法や,キャップ構造を形成する炭素原子の挙動について観察していく.



(a) A nickel carbide cluster with a cap structure of an SWNT.



(b) An image after coloring (a).

(c)Caron atoms dissolved in metal cluster.



(d) Initial condition after coloring.

Fig.4.1 Coloring a nickel carbide cluster according to their position.

4.1.2 金属原子内部の炭素原子とクラスター形状

t=130 ns で Ni 原子に囲まれている炭素原子の挙動を追うことで Ni クラスター内部に炭 素原子が取り込まれる過程を観察した. Fig.4.2 に Ni 原子に囲まれていた炭素原子の時間変化 の様子を示す. Ni 原子に囲まれていた炭素原子は Ni クラスターへの炭素原子の供給が始まっ た極初期の段階で既に Ni クラスター内部に取り込まれており, 5 ns 程でクラスター内部でい くつかの平面を有する構造を形成した. その後は, この構造を維持し続け, 最後まで構造が 変化することはなかった. このことから, 金属クラスター内部に炭素原子が取り込まれる過 程は, 金属原子への炭素原子の供給が始まった直後のみであり, その後は炭素原子は表面に のみ供給されるということがわかった.



Fig.4.2 Snapshots of inner carbon atoms during cap formation process.

次に金属原子の形状について観察を行った. Fig.4.3 に Ni 原子の形状の時間変化を示し, Fig.4.2 で示した白色の炭素原子よりも内部に存在していた Ni 原子の時間変化の様子を Fig.4.4 に示す. Ni 原子全体の形状は内部の炭素原子の構造が固定された 5ns からほとんど変 化が見られなかった. 白色の炭素原子よりも内部に存在していた金属原子もその位置を変え ることなく, クラスター内での Ni 原子の移動も行われていないことがわかった. このシミュ レーションは 2500 K で行われているが, Ni 原子のみのクラスターを 2500 K でアニールした 場合には, Ni 原子の移動が観察され, 液相の性質を示す. しかし, Ni クラスターに炭素原子 が供給されるとクラスターが固定されるため, 炭素原子の供給はクラスターの相を固相に変 化させるということがわかる.

炭素原子がクラスターに取り込まれることで,液相から固相へ変化していく過程を調べるために,以下の式で表される Lindemann index[31]を先ほどの炭素・金属クラスターに対して計算した.

$$\delta_{i} = \frac{1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sqrt{\left\langle r_{ij}^{2} \right\rangle_{T}} - \left\langle r_{ij} \right\rangle_{T}^{2}}{\left\langle r_{ij} \right\rangle_{T}}, \quad \delta = \frac{1}{N} \sum_{i} \delta_{i}$$

$$(4.1)$$

 δ がクラスターの Lindemann index であり, δ_i が原子 *i* の Lindemann index となる. r_{ij} は原 子 *i* と原子 *j* の間の距離であり、 $<...>_T$ は温度 *T* での平均を表す. 固相と液相の間の相変化は



Fig.4.3 Snapshots of metal atoms during cap formation process.



Fig.4.4 Snapshots of inner metal atoms during cap formation process.

Lindemann index を求めることにより決められる. Lindemann index の値が 0.1 以下で固体, 0.1 以上で液体であるとされ[32], 融点付近では Lindemann index の急激な変化が観察される.

計算開始から t=2 ns まで 100 ps 毎に炭素・金属クラスターを抽出し,2500 K で 2 ns アニー ルすることでそれぞれの時間での炭素・金属クラスターの Lindemann index を計算した. Lindemann index とクラスター内の炭素原子の数の時間変化をプロットしたものを Fig.4.5(a) に示す. クラスター内に炭素原子が存在しない場合は Lindemann index は 0.36 程であり,液 相の状態であるものと考えられるが,炭素原子が供給され始めるとクラスターの Lindemann index は急激に減少し始め,400 ps 経過後には 0.1 を下回った.700 ps 以降は Lindemann index は 0.04 ほどの値で一定となり,固相の状態になっているものと考えられる. Fig.4.5(b)にクラ スター内の炭素原子と金属原子の割合を変化させたときの Lindemann index の変化を示す.こ ちらの図からもクラスター中の炭素原子の割合が増えることで,クラスターは固相の状態へ と変化していくことがわかる.更にクラスター中の炭素原子の数が,金属原子の数を上回る とそれ以降はほぼ一定の値を推移することがわかる.

これらの結果から,炭素原子が供給され始めた極初期の段階にクラスター内部に炭素原子 が取り込まれることで,液相から固相へとクラスターの相が変化し,クラスターの形状,ク ラスター内部の構造が固定されるものと考えられる.



Fig.4.5 Lindemann index.
4.1.3 キャップを構成する炭素原子の挙動

キャップを構成する炭素原子がどこから供給されたのかを解明するために、キャップを 構成する炭素原子の挙動を観察した. Fig.4.6 にキャップを構成する原子の時間変化の様子を 示す. 20, 30, 40 ns の図には金属原子で囲まれた炭素原子が作る構造の位置を白色の線で示 した. この時間変化を観察すると、キャップを構成する炭素原子は特定の部位から選択的に 析出していることがわかった. これは炭素原子がクラスターに取り込まれたことで、クラス ターの形状が固定され、その形状によってキャップの形成に有利な部位が作られたため、そ こからキャップを構成する炭素原子が析出するためと考えられる. キャップを構成する炭素 原子が析出する場所は、金属原子に囲まれた炭素原子の構造と関係があり、この構造の平面



Fig.4.6 Snapshots during cap formation of an SWNT.

部分の端から最も炭素が析出していた.

それに対して、内部の炭素原子による構造が平面ではない場合の析出の例を Fig.4.7 に示 す. 図中の赤で示された領域では、炭素原子が内部で平面構造を形成せず、炭素原子が入り 乱れて分布している. このような場合にはその表面に析出する炭素原子はアモルファスカー ボンを形成することが多く、キャップの形成には至らなかった. このことから内部の構造と 炭素原子の析出位置は深く関わっており、この構造がキャップの形成位置を決定するものと 考えられる.

ここで内部の構造によって炭素原子の析出位置が異なる理由を考察するために、内部の 炭素原子による構造が平面の場合と平面ではない場合の炭素原子の触媒金属表面上での挙動 をモデル化した図を Fig.4.8 に示す.内部に平面の炭素構造が存在する場合、その周りにある 金属原子も平面構造をとる.この場合には炭素原子は平面の触媒金属表面上を移動して、平 面構造の端まで移動することができる.それに対して、内部構造が平面ではない場合には触



Fig.4.7 Precipitation from not flat structure.



Fig.4.8 Role of inner structure.

第4章 SWNT の生成初期過程における触媒金属の役割とSWNT 生成のための最適条件

媒金属表面に結合可能な炭素原子が多く存在するため、触媒金属表面の様々な箇所で結合が 起きる. 触媒表面の様々な箇所で結合が起こる場合、触媒表面でアモルファスカーボンを形 成することが多くなるため、触媒金属が炭素原子に覆われやすくなる. 触媒金属が炭素原子 で覆われると炭素原子の供給が停止してしまうため、キャップ構造の生成とその後の SWNT の成長には適していないものと考えられる.

更に、この考察を基にすると、炭素原子の析出位置が予測できるため、初期のクラスター の構造からキャップ構造が生成される箇所を予測することができる. Fig.4.9(a)、(b)に先ほど のクラスターの1nsと20nsでの図を示す.1nsの時点での内部構造はFig.4.9(a)のようになっ ており、図の緑の破線部と紫の破線部の炭素原子の析出の方向はこの内部構造から予測がで きる. 緑の破線部は金属原子を挟み込むような形で二つの平面が存在し、紫の破線部は一つ の平面が存在しているため、炭素原子が平面の端から析出するという考えのもとに炭素原子 の析出方向を予測すると、Fig.4.9(c)のようになる. キャップが形成される部位は緑と紫の破



(c) Prediction of direction of precipitation in the regions marked with green and purple in (a). Fig.4.9 Prediction of direction of precipitation of carbon atoms from carbon atoms dissolved in nickel carbide cluster.

線部が合わさった形であるため、先ほどの予測と同じ形に Fig.4.9(b)のように析出している. このことから、キャップ構造の生成とクラスター内部の構造は深い関係性があり、内部構造 の予測によりキャップの発生箇所を特定することができることがわかった.

これまでは長い時間をかけて実際にシミュレーションを行うことでしか,キャップが生成 されるか否かの判断ができなかったが,極初期の段階のクラスターの構造を観察することで キャップの生成の可否を判別できるものと考えられる.

4.2 最適な内部構造を形成する条件の考察

4.1 節の考察により,キャップ構造を形成するための条件の一つは炭素原子による内部構造であると考えられた.そこで,キャップ構造に最適な内部構造を形成する条件とともに,内部構造が形成された後にキャップ構造に発展していくための条件を考察していく.本研究では内部構造を形成するための条件を検討するために,触媒金属種,温度の2つのパラメータに注目した.

触媒金属種については触媒 CVD 法においては Ni 以外にも Co, Fe なども用いられてい る. 異なる種類の金属触媒を使用した場合,その最適な実験条件は異なるため,シミュレー ションにおいてもそれぞれの触媒によって SWNT のキャップ構造の生成条件や SWNT の成 長の条件が異なってくるものと考えられる.そこで,Yamaguchi らによって開発された Ni ポ テンシャル[12][13]以外に Shibuta らによって開発された Ni, Fe, Co ポテンシャル[15][20]を 採用し,それらのポテンシャルの相違点と,キャップ構造の生成に最適な条件を検討した.

温度については、4.1節の考察を基にするならばクラスターの相が重要な役割を果たして いると考えられるため、固相、液相それぞれにおけるクラスタリング過程を検討する必要が あるものと考えられる.そこで4.2.1節で金属クラスターの性質を検討した上で、計算温度を 決定し、温度による影響を検討した.

4.2 節では明確な議論を行っていないが, 孤立炭素原子の密度もキャップ構造を形成する 上で,重要なパラメータと考えられる. Shibuta らは触媒金属の周りに 500 個の炭素原子を配 置し,キャップ構造を形成するシミュレーションを行っている[14][15]. この条件では炭素原 子がクラスターに供給される度に孤立炭素原子の密度が低下していくが,実際の触媒 CVD 法 では常に新鮮な炭素源を供給しているために,炭素源の密度低下はほとんど起こらないもの と考えられる. そこで,本シミュレーションでは炭素原子がクラスターに供給される度に, 計算セル内にランダムに炭素原子を発生させることで常に孤立炭素原子数が一定になるシ ミュレーションを採用して触媒 CVD 法を再現した. Shibuta らによると孤立炭素原子の密度 が高すぎる場合はアモルファスカーボンが多く生成されるため,成長速度を上げる結果とは ならない. 今回は,孤立炭素原子の密度を低くすることで,アモルファスカーボンが形成さ れにくいと考えられる環境でのシミュレーションを行った. 具体的には,触媒金属クラスター の周りに,100 個の孤立炭素原子を配置し,金属触媒種,温度を変化せることでそれぞれの クラスタリング過程の比較検討を行った.

4.2.1 金属クラスターの性質

シミュレーションを行う前にそれぞれの金属クラスターの性質を考察し、その考察を基 に計算条件を決定する必要がある. Fig.4.10, Fig.4.11 にそれぞれのポテンシャルの関数形を 示す.金属間ポテンシャルについては配位数 N=1-3 における関数を示し、炭素・金属間ポテ ンシャルについては Shibuta らのポテンシャルは配位数 $N^{C}=1,3,4$ における, Yamaguchi らが開 発したポテンシャルについては配位数 N^C=5,15 における関数形を示した.Yamaguchi らが構 築したポテンシャルは密度汎関数法による計算で全ポテンシャルエネルギーを求めた後に、 実験的に得られている結合エネルギーを参照し分子の結合エネルギーを求めているため、 Shibuta らのポテンシャルの井戸に比べて深くなっている.現在までの研究において, Yamaguchi らのポテンシャルによって SWNT のキャップ構造の出現を再現すること[14][15] ができたが, Shibuta らのポテンシャルについてはクラスタリングの過程が検討されている [15][20]のみでキャップ構造の生成にまでは至っていない. Shibuta らの考察によると Co, Ni クラスターは結晶構造の中にグラファイトを生成している部分が確認でき、グラファイトが 連続的に析出することができるが、Feは表面部にグラファイトが生成されクラスターを覆う 傾向が多いとされている.六員環構造の生成速度にも違いがあり,Co が最も六員環構造を形 成しやすく、Ni と Fe は初期の段階では生成速度に違いがみられないが、途中から Fe クラス ターが炭素原子に覆われ六員環の生成速度が低下することがわかっている.この節では、こ



Fig.4.10 Potential functions for transition metal.[15]



(d) Ni-C by Yamaguchi

Fig.4.11 Potential functions between carbon and transition metals[13][15].

れらの知見とともに 4.1 節での考察を基にキャップ構造を形成するために必要な条件を検討 していく.

4.1 節の考察では炭素原子が金属クラスターに供給されることで、金属クラスターが液相 から固相に変化し、クラスターの構造が固定されることで、キャップ構造の生成が行われて いるものと考えていた.このことからキャップ構造の生成にはクラスターの相が深い関係が あるものと考えられる.そこで各温度での Lindemann index[31]を計算することで金属クラス ター単体での相変化を観察した.Fig.4.12 にそれぞれのポテンシャルを用いた 108 個のクラス ターでの Lindemann index を 500 K から 100 K 毎に計算したものを示す.図中には液相と固相 の境界である Lindemann index = 0.1 の線を引いてある.Lindemann index を計算する際には、 それぞれのクラスターを一定温度で 2 ns アニールして計算を行ったが、Shibuta らが開発した ポテンシャルでは高温下ではクラスターが安定しないため、Ni, Co については 1400 K まで、 Fe については 1300 K までの温度でのみ Lindemann index を計算した.Lindemann index が 0.1 を超えるのは Shibuta らのポテンシャルでは Ni で 1100 K, Co で 1200 K, Fe で 1200 K であ り、Yamaguchi らのポテンシャルでは Ni で 1700 K となるため、金属原子 108 個のクラスター であるならばそれぞれこの温度付近の温度が融点となる.Shibuta らによってキャップ構造が 生成されたときの温度は 2500 K であり, 4.1 節でも述べていたがこの温度では液相の性質を クラスターは示すものと思われる.

この結果を基に、Shibuta らのポテンシャルを用いて1000 K(固相)、1200 K(融点近傍温度)、 1500 K(液相)の三種類の温度を用いて計算を行った. 1500 K ではクラスターが安定しないた め、Lindemann index を計算できなかったが、Shibuta らの動径分布関数による考察からこの相 は液相と考えられる. また、金属原子単体では安定しなかったが、金属クラスターに炭素原 子が加わることにより、クラスターが安定化するため、液相のクラスターの温度として Shibuta らが計算に用いていた温度である 1500 K を採用した. Yamaguchi らのポテンシャルに ついては融点が異なるため、1000 K(固相)、1200 K(固相)、1500 K(融点近傍温度)の三種類の 温度に加えて、2500 K(液相)についても計算を行った.



Fig.4.12 Change of Lindemann index with temperature.

4.2.2 様々な条件下でのクラスタリング過程

この節では 4.1 と 4.2.1 での考察を基に各ポテンシャルを用いて 1000 K, 1200 K, 1500 K で 50 ns 間シミュレーションを行った. 4.1 の考察から内部構造とクラスターの形状がキャッ プ構造を形成する上で非常に重要な役割を果たしている可能性がある. そこで, この章では 炭素・金属クラスターの形状と内部構造についての検討とともに, その後のキャップ生成の 可能性について言及する.

(A) Ni (Shibuta らの開発したポテンシャル)を使用した場合のクラスタリング過程

Fig.4.13-15 にそれぞれの温度での炭素・金属クラスターの様子の時間変化を示す.この 場合に限らず Shibuta らの開発したポテンシャルを用いた場合でも、4.1 の考察同様、クラス ター内部に取り込まれる炭素原子は金属クラスターに炭素原子が取り込まれ始める極初期の 段階から炭素・金属クラスター内部に存在するものが多いが、Ni, Co に関しては取り込まれ



Fig.4.13 Snapshots of clustering process at 1000 K (Ni using Shibuta's potential).



Fig.4.14 Snapshots of clustering process at 1200 K (Ni using Shibuta's potential).



Fig.4.15 Snapshots of clustering process at 1500 K (Ni using Shibuta's potential).

ている炭素原子の総数自体が Yamaguchi らの Ni ポテンシャルを用いた場合に比べて少ない. また,内部に存在する炭素原子が Yamaguchi らのポテンシャルを用いた場合ほど固定されて いるわけではなく,多少の動きがみられた.多少の動きは見せたものの,内部の炭素原子に よる構造は比較的安定で,大きく変化することはなかったため,炭素原子による内部構造は 50 ns 間計算した後の構造のみを示した.

1000 K の場合は炭素・金属クラスターの内部に平面構造は確認できなかったが,1200 K の場合は小さな平面部が観察され,1500 K の場合には一部に平面部とともにクラスターの形 状が平面化する現象が確認された.温度の違いにより反応速度が異なるため,1000 K で計算 したクラスターも今後炭素が供給されることで,炭素・金属クラスターに平面部が現れる可 能性もあるが,現段階までのシミュレーションを見る限りでは,融点以上の温度で反応させ ることによってクラスター内部に平面構造が形成されやすくなるものと考えられる.また,温 度の上昇は,反応を高速化し,六員環構造の形成を促すことができるが,Fig.4.14 にみられる ように,クラスターの形状を球形から変形させてしまう効果があることがわかった. 4.2.1 に示したように,Shibuta らのポテンシャルは Yamaguchi らのポテンシャルに比べて浅くなっ ているために,Yamaguchi らのポテンシャルほど金属原子間の結合が強くない.そのために, 炭素の析出に沿う形で金属原子が移動してしまっているものと考えられる.1500 K 以上の温 度で計算を行った場合には,金属クラスターの形状が崩壊してしまう可能性もある.これら のことを考慮に入れると,Shibuta らの Ni ポテンシャルを使用した場合には,クラスター中 に平面構造が形成されるためには,1200-1500 K の間の温度が適しているものと考えられる.

1000 K については、炭素原子の析出方向が決まっていないため、この場合は全体的に炭素の構造が析出するか、炭素原子が表面を覆うような形になってしまう可能性が高い. 1200 K と 1500 K については、キャップ構造が形成される可能性を有しているものの、最適な温度条件を詳細に議論するためには、1200 K から 1500 K の間の温度でのクラスタリング過程も検討する必要があるものと考えられる.

(B) Co (Shibuta らの開発したポテンシャル)を使用した場合のクラスタリング過程

Fig.4.16-18 にそれぞれの温度での炭素・金属クラスターの時間変化の様子を示す.1000 K の場合は Ni 同様にクラスター内部に平面構造は観察されなかった.1200 K と 1500 K についてはクラスター内部に平面構造が確認された.Ni 原子に比べて,クラスター内の平面部が大きく,クラスターの形状が平面に近い構造に変形した.Co についても融点以上の温度での反応では六員環による平面構造が形成されやすいものと考えられる.しかし,1500 K での平面部を上から見ると Fig.4.19 にようになっており,この場合には平面部の端の領域が大きく,図の矢印の方向全てに析出が可能であると考えられるため,SWNTの生成よりは 2 層のグラ

第4章 SWNT の生成初期過程における触媒金属の役割とSWNT 生成のための最適条件

フェンシートのような構造になりやすいものと考えられる.そのため、平面構造の形成には 至るが、その構造はキャップ構造の形成を考えると最適な構造とは言えない.今回の結果を 基に考えると、最適な内部構造を形成するためには Co の場合は 1500 K より低い温度での反 応が必要と考えられる.



Fig.4.16 Snapshots of clustering process at 1000 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.17 Snapshots of clustering process at 1200 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.18 Snapshots of clustering process at 1500 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.19 Direction of precipitation.

(C) Fe (Shibuta らの開発したポテンシャル)を使用した場合のクラスタリング過程

Fig.4.20-22 にそれぞれの温度での炭素・金属クラスターの時間変化の様子を示す. Fe は Ni や Co に比べると金属原子に囲まれている炭素原子の数が多い. 更に, Ni, Co では温度は クラスター内部に平面構造を作るために必要な条件の一つと考えられたが, Fe の場合には温 度によるクラスター内部の構造に明確な違いはない. どの温度におけるシミュレーションで も炭素原子と Fe 原子は混ざり合った構造となり,炭素原子の析出方向が予測できない. Fe の場合には内部構造の形成と温度の関係はあまりないものと考えられる. しかし,更に高温下 であれば内部構造に平面構造が現れる可能性もあり, 1500 K よりも高温での反応を観察する 必要があるものと思われる. 前述したように, このポテンシャルを用いた場合では高温下で の計算ではクラスターが崩壊してしまう. 1500 K よりも高温の環境でのシミュレーションは このままでは行うことができないが,炭素原子がクラスター内に存在することによってクラ スターが安定するため,炭素・金属クラスターを初期状態として,シミュレーションを行うこ とで,高温下での反応を観察することができる. 高温下での内部形成過程については 4.5 節 で考察を行う.



Fig.4.20 Snapshots of clustering process at 1000 K (Fe using Shibuta's potential).



Fig.4.21 Snapshots of clustering process at 1200 K (Fe using Shibuta's potential).



Fig.4.22 Snapshots of clustering process at 1500 K (Fe using Shibuta's potential).

(D) Ni (Yamaguchi らの開発したポテンシャル)を使用した場合のクラスタリング過程

Yamaguchi らの開発したポテンシャルを用いた場合のクラスタリング過程については, Shibuta らが報告しているが[14][15],ここでは孤立炭素原子密度が一定の状態でクラスターの 相を考慮した上で更に詳細な検討を行った.

Fig.4.23-25 に 1000K, 1200K, 1500K での炭素・金属クラスターの時間変化の様子を示す. Shibuta らの Ni ポテンシャルを使用した場合には,温度による相違点が確認されたが, Yamaguchi らのポテンシャルを用いた場合はこれらの相違点は明確ではなかった. どの温度 を用いた場合でも炭素原子は金属クラスターに取り込まれ,平面構造をほとんど形成しない か,極小さな平面構造を形成することができるものの,キャップ構造を形成するためには十 分な大きさであるとは考えにくい.やはりクラスターの相が固相である温度条件下では キャップ構造の生成に必要なクラスター内部の構造を形成しにくいものと考えられる.

このクラスターが液相である温度 2500 K での炭素・金属クラスターの時間変化の様子を Fig.4.26 に示す. この場合は 10 ns 間計算した後にクラスター内部に大きな平面構造が形成さ れ,平面の端から炭素原子が析出しだした. Yamaguchi らの開発したポテンシャルを用いる



Fig.4.23 Snapshots of clustering process at 1000 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.24 Snapshots of clustering process at 1200 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.25 Snapshots of clustering process at 1500 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.26 Snapshots of clustering process at 2500 K (Ni using Yamaguchi's potential).

限りでは、2500 K という温度はキャップ生成に必要な内部構造を形成するために有利な温度 と考えられる.今回は 1000 K, 1200 K, 1500 K, 2500 K の四通りについてシミュレーション を行い考察したが、Yamaguchi らの開発したポテンシャルを用いた Ni クラスターの場合は融 点が 1700 K 程度と考えられ、より詳細な議論をするためには、1500 K から 2500 K の間の温 度についても考察する必要があり、更には 2500K より高い温度でのクラスタリング過程も観 察する必要があるものと考えられる.

ここまでで、それぞれのポテンシャルを用いた場合にキャップ構造に最適な内部構造を 形成するための温度について考察を行ってきたが、温度が同じであった場合でも、クラスター への炭素原子の供給速度や供給箇所の違いにより内部構造に差異が認められる. 今回は孤立 炭素原子をクラスター周りに 100 個配置しているが、炭素原子数が過剰である場合は、クラ スターの触媒表面が炭素原子で覆われてしまうという現象も確認され、キャップ構造の生成 には至らなかった(Fig.4.27). そのため、温度は最適な内部構造を作るために必要な条件の一つ であるが、他の要因も十分に考慮する必要があるものと思われる.



Fig.4.27 Nickel carbide cluster covered by carbon.

4.3 キャップの出現箇所とその後のキャップの成長

前節までキャップ構造の生成のために必要な内部構造を作る条件について考察を行って きたが、内部構造が形成されることで必ずキャップ構造が得られるわけではない.この節で は内部構造が形成された後に必要とされる条件について検討を行う.

まず,内部構造が形成された後,キャップ構造の形成・成長が確認された炭素・金属ク ラスターの時間変化の様子を Fig.4.28 に示す.Fig.4.28 に示した例の場合,まず,極初期の段 階で内部構造が決定され,内部構造に平面構造が確認された.その後は,その平面構造の端 から炭素原子が析出しだし,*t*=40ns でクラスターの上部に初期のキャップ構造が形成された. さらに炭素原子が供給されることで,このキャップ構造が成長していく様子が確認された. キャップ構造は大きな平面に隣接する部分に生成されていることがわかる.

それに対して、内部構造に平面構造があるにも関わらず、キャップ構造が成長しなかった例を Fig.4.29 に示す. 170 ns での内部構造を見てもわかるように、この場合は平面の内部 構造が確認された. しかし、最終的にはクラスター全体から炭素原子が析出したような形に



Fig.4.28 Snapshots of cap formation process.



Fig.4.28 Example of failed process.

なった. この理由として様々なものが考えられる. まず,先ほどのキャップが生成された例と 比べると,平面構造が炭素原子で覆われてしまっている. 平面構造は炭素原子の析出方向を 決めると同時に炭素原子の供給箇所でもある. 大きな平面がキャップとして覆われてしまう と,炭素原子の供給が非常に少なくなってしまうため,大きなキャップ構造は成長しにくい ものと考えられる. さらに,この例ではクラスターの右側が炭素原子と金属原子が入り混じっ て構成されているため,この部分はアモルファスカーボンになっていた. 170 ns でも炭素に 覆われていない金属触媒面が確認されるが,この面から供給された炭素原子はアモルファス カーボンの生成に使われてしまうため,キャップ構造の形成には至らなかったものと考えら れる.

以上のことを考えると、キャップ構造が成長するためには、内部構造に平面構造があり、 平面構造を覆わない形でキャップが析出し、そのキャップのサイズが適当であり、平面構造 以外の内部構造もアモルファスカーボンを生成しにくい構造になっていることが必要と考え られる.

4.4 キャップ構造を形成したクラスターの初期構造で

のクラスタリング過程

4.2 節において様々な条件の下でシミュレーションを行い,キャップ構造に最適な内部構造を形成する条件の検討を行ってきたが,現状のシミュレーションでは初期条件によってキャップ構造が形成される場合と形成されない場合がでてきてしまう.実際の触媒 CVD 法でもすべての触媒が反応しているわけではなく,触媒の一部のみが反応しているものと考えられている.しかし,キャップ構造の生成に必要な条件の一つが最適なクラスター構造であるならば,キャップ生成に最適なクラスターを初期条件として与えることで,キャップが生成される確率が向上するものと思われる. Shibuta ら[14][15]によって SWNT のキャップ構造の形成が確認されたクラスターは,キャップ形成に有利な内部構造を有しているものと考えられる. そこで,このクラスターを初期条件として与えることで,キャップ構造が形成されるかどうかを検討した.

4.1.2 節で示したように、クラスターの内部構造は極初期の段階で固定される. そこで、 Shibuta らのシミュレーションで 5 ns の時点での炭素・金属クラスターを抽出し(Fig.4.30)、そ のクラスターを計算セルの中心に配置し、その周りにランダムに孤立炭素原子を配置する. Shibuta らは孤立炭素原子数を 500 個配置してシミュレーションを行っており、クラスターに 炭素原子が供給される度に炭素密度が減少してしまう. それに対して、本研究では孤立炭素 原子の数は 100 個(0.25 kg/m³)、200 個(0.50 kg/m³)、500 個(1.2 kg/m³)の三種類とし、クラスター に炭素原子が供給される度にランダムに炭素原子を配置させることで、孤立炭素原子の数が 一定になるような条件でシミュレーションを行った.



Fig.4.30 Initial nickel carbide cluster.

第4章 SWNT の生成初期過程における触媒金属の役割とSWNT 生成のための最適条件

Fig.4.31-34 にクラスターの周りの孤立炭素原子の数をそれぞれ 100, 200, 500 個として 計算した場合と Shibuta らのシミュレーションの様子を示す. キャップ構造の出現位置を比較 するためにクラスターの同じ角度からの時間変化を示した. 同じ初期構造をもったクラス ターを採用したにも関わらず, キャップ生成過程に差異が認められた. 孤立炭素原子の数が 100 個の場合には Shibuta らのシミュレーションでキャップ構造が確認された箇所にキャッ プの生成が認められたが, 孤立炭素原子の数が 200 個と 500 個の場合にはその他の部位で炭





Fig.4.31 Snapshots of clustering process surrounded by 100 carbon atoms.



Fig.4.32 Snapshots of clustering process surrounded by 200 carbon atoms.

素原子が結合し、全体から炭素原子の析出が起こるのみで、同じ箇所にキャップ構造が形成 されることはなかった.

今回のシミュレーションは実際の実験条件に比べて高温度,高炭素密度の環境で行うこ とで反応を加速させ,計算時間を短縮している.しかし,今回の結果を見る限りでは,極度 に炭素密度を上昇させることは,クラスターに過剰に炭素原子を与えすぎることになるため, キャップ構造の生成に不利である可能性を示唆している.Fig.4.35 に炭素・金属クラスター中 の炭素原子の数の変化を表したグラフを示す.孤立炭素原子数が 500 個のときは Shibuta らの





Fig.4.33 Snapshots of clustering process surrounded by 500 carbon atoms.





Fig.4.34 Snapshots of clustering process[14][15].

Density of carbon atom decrease when a carbon atom attaches to the metal carbide cluster.

結果に比べて、炭素・金属クラスター中の炭素原子数が多い. そのためか、Fig.4.33 をみても わかるように 30-40 ns の時点でキャップ構造が期待される箇所の近くに別のキャップ構造が 出現してしまった. その後も同様に次々にキャップ構造が出現していき、それらが結合する ことで、全面的に炭素原子が析出してしまったものと考えられる. 孤立炭素原子が 200 個の 場合にはクラスター中の原子数は、50 ns までは Shibuta らの結果とほとんど変わらない. ま た,50 ns までのクラスターの構造は孤立炭素原子数が 100 個のものと大きな違いはみられな い. しかし、それ以降ではキャップ構造が期待される箇所の近くにキャップ構造が形成され てしまい、キャップ構造が結合していき全体から炭素原子の析出が認められるようになった.

以上から,孤立炭素原子の密度を高めることは炭素・金属クラスターに多くのキャップ 構造を生成する要因になり,最終的にはその構造が結合しあうことでクラスター全体から炭 素原子が析出したような形になるものと考えられる.Fig.4.36に実験における触媒 CVD 法で の圧力と SWNTの膜厚の関係を示すグラフを示す[33].この結果を見ると 850 Pa までは圧力 の上昇とともに,膜厚も増加していくが,930 Pa になると突然膜厚が減少することがわかる. この実験の場合も圧力の増加に伴って,炭素原子が過剰に供給されることで,全面的に炭素 原子が析出し,触媒の周りを覆ってしまうために成長が停止してしまったという可能性が考 えられる.もし,そのような理由で成長が止まっているのであれば,これは本結果と一致す る.そのため,キャップ構造を生成するためには密度を調整する必要があると考えられる.





Fig.4.35 Time series of number of carbon atoms dissolved in the nickel carbide cluster

Fig.4.36 Relation between pressure and thickness of SWNT.

4.5 平面構造を有するクラスターの作成

Shibuta らがキャップの生成を確認したクラスター[14][15]は SWNT のキャップ構造を形成する上で有利な構造であると考えられるが、このクラスターは Yamaguchi らの開発したポテンシャル[12][13]を用いた Ni₁₀₈ クラスターであり、それ以外の金属種や、クラスターサイズのクラスターには用いることができない.しかし、様々な条件でのキャップ生成過程を検討するためには、キャップ構造を形成しやすい内部構造をもったクラスターを初期構造として与えてやることが重要だと考えられる.そこで、以下では内部構造に平面構造を形成しやすいクラスターの作成を目的として検討を行った.

4.5.1 初期条件として与えるクラスターの作成

キャップ構造を形成する上で、クラスター内の炭素原子の構造は平面部が存在すること が好ましいと考えられる.平面部を形成しやすくするためにはクラスター内部で炭素原子が 入り乱れて結合することを防ぐ必要がある.クラスター内に炭素原子による構造がない場合、 炭素原子がクラスターに供給されると、金属クラスターの間に入り込み、いろいろな方向に 結合しやすいものと考えられる(Fig.4.37(a)).それに対して、Fig.4.37(b)のように炭素原子がク ラスター中心部に入り込めないように炭素原子で構造を作ってやることで、クラスター内部 に平面構造が形成されやすいクラスターになるものと考えた.そこで、Fig.4.37 に示した形の クラスターを以下の方法で作成した.

まず, Yamaguchi が開発したポテンシャルを採用した Ni₁₃クラスター, Ni₂₀クラスター, Shibuta らが開発したポテンシャルを採用した Ni₁₃,Fe₁₃,Co₁₃クラスターをクラスターの核とす るために用意する.ここで言うクラスターの核とは Fig.4.4 で紫色に変化させたクラスター内 部の金属原子に相当する.その核を一辺 50 Å のセルの中心に配置し固定する.その周りに孤 立炭素原子を配置して,核の表面に炭素原子を付着させる(Fig.4.38(a)(b)).次に,そのクラス



(a) When there is no structure in a cluster.

(b)When there is a structure in a cluster.

Fig.4.37 Dissolution of carbon atoms to metal cluster.

ターを抽出し、今度は周りに金属原子を配置してシミュレーションを行い、核のクラスターの周りに金属原子を付着させることで金属原子数を108個にする(Fig.4.38(c)(d)). 金属原子が付着した後に1000Kまたは2000Kまで加熱した. Fig.4.39にそれぞれの初期クラスターの構造を示す. 4.2.1 節に示したように、Shibuta らの開発したポテンシャルを用いた金属クラスターは融点が1200K程度であり、高温下ではクラスターが崩壊することが多いが、炭素原子がクラスター内部に存在することで、2000Kという高温下でもクラスターが崩壊する現象は観察されなかった. このクラスターを使用することで、Shibutaらのポテンシャルを使用した場合でも、高温下での反応に耐えうることが確認されたため、これらのクラスターを炭素・金属クラスターの初期構造として採用し、このクラスターの周りに孤立炭素原子を100個配置して1000、1500、2000、2500Kでの反応過程を観察した.





(d) After attaching metal atoms.





- (i) Ni₂₀ (Yamaguchi) 1000 K
 - Fig.4.39 Initial cluster for simulation.

4.5.2 核構造が与えられたクラスター

4.5.1 節で作成したクラスターを用いることで、クラスター内部の構造に平面部が現れる かどうか、また、平面部が現れた場合はキャップ構造の形成にまで至るかどうかをそれぞれ のポテンシャルについて温度を変えてシミュレーションを行った.以下では、それぞれのク ラスターでの反応過程を詳細に検討していく.

(A) Ni₁₃を核として Shibuta らの開発したポテンシャルを用いた場合

Fig.4.40-43 にそれぞれの温度でのこのクラスターの時間変化を示す.まず,1000K と 1500K での時間変化をみてみる.4.2.2 節の Ni クラスタリング過程では温度が 1000K の場合 はクラスター内部に平面構造が確認できなかったが,クラスター内にあらかじめ核となる構 造が与えられた場合にはクラスター内部に平面構造が観察された.1500K での反応において も平面構造が作られ,4.2.2 節ではクラスターの構造が変化していたが,この場合には比較的 球形を維持した構造となった.Shibuta らの Ni ポテンシャルを用いた場合には核となる構造 を与えてやることで,内部構造の形成に有利な影響が期待できるものと考えられる.

続いて高温下でのクラスタリング過程についてみてみると, Fig.4.42-43 のように 2000 K, 2500 K の両者ともクラスターの形が変形した.温度が高くなることで,六員環構造の生成率が上がり,クラスターに平面構造が形成されるが,炭素の析出に引きずられる形で,金属ク



Fig.4.40 Snapshots of clustering process at 1000 K (Ni using Shibuta's potential).



Fig.4.41 Snapshots of clustering process at 1500 K (Ni using Shibuta's potential).



Fig.4.42 Snapshots of clustering process at 2000 K (Ni using Shibuta's potential).



Fig.4.43 Snapshots of clustering process at 2500 K (Ni using Shibuta's potential).

ラスターが引き離されていき、クラスター内部に中空の空間が作られる結果となった. 4.2.2 節の Shibuta らの Ni ポテンシャルを用いたクラスタリング過程から形状の崩壊が予想されて いたが、実際に 1500 K よりも高温ではクラスターの形状が崩壊していくことが確認された.

以上から,核となる構造を与えることで,1500 K よりも低い温度では内部構造に平面部 が形成されやすくなり SWNT のキャップ構造の形成を促進させる可能性があるが,それより も高温の条件では,クラスターの形状の崩壊が起こるためキャップ構造の生成は見込めない ものと考えられる.

(B) Co13を核として Shibuta らの開発したポテンシャルを用いた場合

Fig.4.44-47 にこのクラスターの時間変化を示す. Ni クラスターは 1000 K と 1500 K とに 大きな違いは見られなかったが、Co クラスターの場合はこの二つの温度の間には顕著な違い



Fig.4.44 Snapshots of clustering process at 1000 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.45 Snapshots of clustering process at 1500 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.46 Snapshots of clustering process at 2000 K (Co using Shibuta's potential).



Fig.4.47 Snapshots of clustering process at 2500 K (Co using Shibuta's potential).

が存在する. 1000 K では Co クラスターに核となる構造を与えてやることでクラスターの一 部分に平面構造が確認されるようになるが, 1500 K では 2000 K や 2500 K での構造と同じ ように. 平面構造がクラスター内に現れるだけでなく, クラスター形状自体が平面化した. 4.2.2 節で述べているがこのような形状の場合にはキャップの生成が行われるよりも, グラ フェンシートのような構造が成長していくものと考えられる. そのため, 1500 K 以上での温 度では Co クラスターはキャップ構造を作る可能性が低いものと考えられる.

以上から、Coクラスターの核となる構造を与えることで平面構造の形成が促進される可能性があるが、高温下ではキャップ構造が期待できない平面構造に形状が変化してしまうものと考えられる. この結果から Coでは低温でのクラスタリング過程が重要と考えられるため、本研究では行わなかったが、 Coクラスターによる SWNTの生成過程を検討する際には核となる構造を与えて1000Kから1500Kの間での炭素金属クラスターの安定構造についてより詳細に議論する必要があるものと考えられる.

(C) Fe13を核として Shibuta らの開発したポテンシャルを用いた場合

Fig.4.48-51 にこのクラスターの時間変化を示す. Fe の場合も核を与えなかった場合に比 ベ,クラスター中心部に炭素原子が入り込みにくくなるため、場所によってはクラスターに 平面部が形成される.しかし、触媒表面での結合が多いため、クラスターが炭素原子に覆わ



Fig.4.48 Snapshots of clustering process at 1000 K (Fe using Shibuta's potential).



Fig.4.49 Snapshots of clustering process at 1500 K (Fe using Shibuta's potential).



Fig.4.50 Snapshots of clustering process at 2000 K (Fe using Shibuta's potential).



Fig.4.51 Snapshots of clustering process at 2500 K (Fe using Shibuta's potential).

れ、反応が阻害されることが多かった.

2500 K でのシミュレーションは他の温度ではクラスター内部に見られなかった,大きな 平面の内部構造が出現した.2500 K の場合,10 ns の時点での構造で平面構造が観察され,平 面構造の端からの炭素原子の析出も観察されるが,析出した炭素原子が表面に密着すること が多かった.そのために,平面構造ができた場合でも炭素原子がクラスターを覆ってしまっ たものと考えられる.

以上のことから考えると、Fe クラスター内部に平面構造を作るという点だけで考えるな らば、核となる構造を与えたクラスターを反応させればよいということになる.しかし、Fe の場合は平面構造が作られたとしても、このままではキャップ構造の生成には至らず、触媒 表面で炭素原子と金属原子が結合しにくくなるメカニズムが必要であると考えられる.

Fe クラスターを用いた SWNT の生成のシミュレーションについては Ding らが Fe₅₀を用 いて触媒金属内部に炭素を供給するという条件の下で検討を行っている[17]. Ding らはシ ミュレーションを行うにあたり、ダングリングボンドを持つ炭素原子と持たない炭素原子と で Fe 原子との相互作用を変化させている. Durgun らは SWNT と Fe 原子の間の結合エネル ギーは 0.8eV であり、SWNT と Ni との間の結合エネルギーよりも弱いという報告をしており [34], さらに Gutsev らは結合していない炭素原子と Fe 原子との間の結合エネルギーは 5.5-7.0eV であると報告している[35]. Ding らはこれらのことを考慮して、炭素原子のダング リングボンドがなくなった時点でポテンシャルを変化させることで、クラスター表面で Fe 原子が炭素原子と結合することを防いでいるものと思われる. 本研究で使った Fe クラスター に関しても、キャップ構造を形成するためには更なる条件を検討していく必要があるものと 考えられる.

(D) Ni₁₃を核として Yamaguchi らの開発したポテンシャルを用いた場合

Fig.4.52-55 にこのクラスターの時間変化を示す. 1000 K で計算を進めると,核となる構造を与えたのにも関わらず,内部構造は入り組んだ構造になり,平面部が形成されなかった. だが,融点近傍の 1500 K であれば,このクラスターにも平面部が形成されるようになる.この理由として Yamaguchi らのポテンシャルを用いた場合には金属原子間の相互作用が強いために 1000 K では金属原子による構造を変えずに入り込める位置に炭素原子が入ろうとするものと考えられ,そのためにクラスター内部で六員環構造を形成できず平面構造が形成されなかったものと考えられる.

1500 K から 2500 K までは平面構造が形成される. これらは内部構造から推測すると, キャップ構造を形成する可能性があるものと思われる.

2500 K の場合については 100ns までの時間変化を示してある. これを観察すると,小さ

なキャップ構造が観察される.しかし,金属触媒表面が炭素原子で覆われかかっている,小 さなキャップ構造が2個観察される,Shibutaらの結果程明瞭なキャップ構造ではない,など といった点がある.これは,炭素の供給が行われる箇所が適切でなかったことと,クラスター の構造が最適な構造でなかったためということの2つの理由が考えられる.

まず、炭素原子の供給位置に関して考えてみると、2500 K では2箇所にキャップ構造が 確認されるが、そのキャップ構造ができる位置の平面部が Shibuta らの結果よりも面積が大き い. 平面部は炭素の析出方向を決めるとともに、炭素原子の供給箇所でもある. Fig.4.55 を観 察してみると、この大きな平面構造を覆う形でキャップ構造が出現しているため、必然的に キャップができた後は炭素原子を供給できる箇所が少なくなってしまう. そのように考える とキャップの出現位置は大きな平面の隣にできるのが好ましい. これは 4.3 節で行った考察 と同じ結果である. この内部構造から推測すると大きな平面構造の隣にある Fig.4.55 の赤の



Fig.4.52 Snapshots of clustering process at 1000 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.53 Snapshots of clustering process at 1500 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.54 Snapshots of clustering process at 2000 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.55 Snapshots of clustering process at 2500 K (Ni using Yamaguchi's potential).

領域にキャップができるほうが炭素の供給箇所が広く確保されるため、キャップ構造の成長 に有利であると考えられる.

(E) Ni₂₀を核として Yamaguchi らの開発したポテンシャルを用いた場合

Fig.4.56-59 にこのクラスターの時間変化を示す. 1000K の場合, Ni₁₃を核とした場合に は平面構造が観察できなかったが, Ni₂₀を核とした場合はクラスター内の一部に平面構造が 確認された. Fig.4.4 でクラスター内部にある原子として紫に色分けした原子の個数は 21 個で ある. そのため, 核となる金属原子の数が 20 個であるこちらのシミュレーションのほうが Shibuta らが行ったシミュレーションに近い内部構造を形成する可能性があると考えられ, 核 となる原子の個数は平面構造を作りやすい要因の一つになりえるものと考えられる. しかし, 核となる金属原子の個数を 13 個と 20 個に変化させた二例しか行っていないため, この例だ けでは断定することはできない. 核となる金属原子の個数を変化させて内部の原子数と形成 される構造の関係を明らかにする必要があるものと思われる.



Fig.4.56 Snapshots of clustering process at 1000 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.57 Snapshots of clustering process at 1500 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.58 Snapshots of clustering process at 2000 K (Ni using Yamaguchi's potential).



Fig.4.59 Snapshots of clustering process at 2500 K (Ni using Yamaguchi's potential).

第5章 結論

- クラスターからの炭素原子の解離作用を考慮したモデルを構築し、それをシ ミュレーションに組み込むことで、解離作用が SWNT のキャップ構造の生成 を促進させる可能性を提示した。
- 炭素原子が金属触媒に定常的に供給される環境でSWNTの定常成長が確認されることを示した.
- 触媒金属クラスターに炭素が供給され、クラスター内部で炭素原子が共有結合することによって、クラスター内部の構造が安定化し、それにともなってクラスター形状と炭素の析出方向が決まってくることを明らかにし、SWNTのキャップ構造の生成に必要な条件の一つがクラスターの内部構造である可能性を提示した。
- 様々な遷移金属を触媒として採用し、様々な温度下でシミュレーションを行うことで、それぞれの触媒金属種で SWNT のキャップ構造に最適な内部構造が生成されるための条件を考察した。
- SWNT のキャップ構造が形成されたクラスターの初期構造に注目し、その初期構造からキャップの形成に至るための条件を考察した.
- SWNT のキャップ構造を生成するために、核となる構造を有するクラスター を作成し、そのクラスターを初期構造としてシミュレーションを行い、キャッ プ構造に最適な内部構造が形成される条件とキャップの生成箇所の重要性に ついて考察した。

謝辞

この論文を書くにあったって,数多くの方にご指導をしていただきました. MD, プログ ラム,そしてカーボンナノチューブについても無知だった自分がこうして論文を書き上げる ことができたのも研究室の方々のおかげです.

指導教員である丸山茂夫教授にはいつも的確なご指導をしていただきました.知識がな く,何をしてよいかわからない中で,丸山教授のアドバイスによって何度も助けていただき ました.助手の井上さんにはパソコン関係のことでお世話になりましたし,助手の渡辺さん には研究室のいろいろなことを教えていただきました.

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻の澁田さんには手取り足取り研究のや り方について教えていただいた気がします. 僕自身がプログラムを理解せずに, 質問ばかり していたので, 大変なご足労をおかけしたことと思います. 今でも未熟者ですが, 一つ成長 できたのは澁田さんのおかげだと思います.

PD の塩見さんにもかなりのアドバイスをいただきました. MD を教えてくれる先輩だっ たこともありますが,僕が四年生のときから知っている先輩でしたので,一番頼りにさせて いただきました. 修士の 2 年間で一番議論させていただいたのが塩見さんですし, MD を教 えてくれたのも塩見さんでした. このご恩は忘れません. また,塩見さんのうちに呼んでく ださい. PD の Hai さんのおかげで普段の生活から筋トレに至るまで,楽しい毎日が過ごせた 気がします.英語のコミュニケーションは Hai さんと Fredrik と長い時間話せたおかげでだい ぶ進歩したと思っています. PD の宮内さんとはいろいろ話す機会が多く,いろいろな刺激を もらったと思います. 研究室に来て初めて会った人が千足さんと宮内さんでした. あれから 早くも 2 年が経ちましたが,丸山研ですぐに打ち解けられたのはお二方のおかげだと思いま す.

博士課程の Erik さん,卒業おめでとうございます. 来年も CVD 班を率いて頑張ってく ださい.博士課程の西井さんとは会う機会が少なかったですが,電源開発で一生懸命働いて いるお話は伺っていました. 僕も西井さんのように一生懸命働きたいと思います. 博士課程 の Xiang さんとは短い間でしたが,チューターとして,一緒に過ごさせてもらいました. 僕 は英語が拙いので心配を抱えたまま,チューターを引き受けてしまいましたが,英語のフォ ローをしてくれましたし,ゲームの話などいろいろ話せてよかったです.博士課程の桂さん にはサーバー関係でお世話になりました.

門脇君はサファリパークでのライオンやキリンを経験したいい仲間です. 僕もスケート ボードにチャレンジしましたが,オーリーは無理でした. 今度教えてほしいです. 小泉君の

謝辞

おかげでこの研究室での生活がいつも明るく楽しめました. ジャックバウアーにかなり詳し くなった気がします. 24 を俄然見たくなりました. B4 と M2 で行ったスノーボードも忘れら れない思い出です.

M1 の小倉君, 富士山合宿楽しかったです. M2 が富士山に登りたいといったために, 2 回も富士山に登るとはなかなかできることじゃないです. M1 の西村君は同じ MD をやるものとして, superuser として一緒に仕事をすることが多かったです. 来年も superuser 頑張ってください. M1 の佐々木君は今までにない刺激を与えてくれたような気がします. またゲームセンターで妙技を見せてほしいです. Zhengyi とは話す機会は多くなかったですが, 一緒に富士山に登れて楽しい思い出を作れました.

B4 の伊豆君,一緒に研究できてよかったです.教えたりないことがたくさんでしたが, その度に質問したり,自分で考えたりと,僕にはないひたむきさを教えてくれたと思います. わからないところはわからないと答えてくれるので,こちらも教えがいがありました.大川 君の研究への態度は感心するばかりです. 徹夜をしてでも最後まで完遂する姿勢があれば修 士でも活躍していけると思います.

卒業生の千足さん、大場さん、Fredrik にもお世話になりました. 千足さんと皆で登った 富士山、疲れましたけど、かなりいい思い出になりました. 今度はスキーに一緒にいきたい です. 大場さんにはいつも困っていると、プログラムをデバッグしてもらっていました. お かげで少しはプログラムを書けるようになったと思います. Fredrik とは一緒にご飯を食べた り秋葉原で買い物をしたり、初めて英語を多く話す機会を与えてもらったと思います.

研究室の皆さんには感謝してもしきれません.修士課程での2年間は本当に楽しかった ですし、この研究室でなければこれ程いろいろなことは経験できませんでした.あっという 間の2年間でしたが、皆さん本当にありがとうございました.

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, **318**(1985), 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature, 347(1990), 354.
- [3] S. Iijima, Nature, **354**(1991), 56.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 363(1993),603.
- [5] 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. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science, 273(1996), 483.
- [6] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 313(1999), 91.
- [7] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Chem. Phys. Lett., 360(2002), 229.
- [8] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura. S. Iijima, Science, **306**(2004), 1362.
- [9] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, Jpn, J. Appl. Phys., 33(1994), 526.
- [10] D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42(1990), 9458.
- [11] A. Maiti, C. J. Brebec, J. Bernholc, Phys. Rev. B, 55(1997), R6097.
- [12] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, Euro. Phys. J. D, 9(1999), 385.
- [13] 山口康隆, 東京大学学位論文, 1999.
- [14] Y. Shibuta, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. **393**(2003), 309.
- [15] 澁田靖, 東京大学学位論文, 2004.
- [16] R. A. Johnson, Phys. Rev., 134(1964), A1329.
- [17] F. Ding, K. Bolton, A. Rosén, J. Phys. Chem. B, 108(2004), 17369.
- [18] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Wilaime, F. Ducastelle, J. C. Charlier, Phys. Rev. Lett., 87(2001), 275504.
- [19] J.Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, Phys. Rev. Lett., 95(2005), 096103.
- [20] Y. Shibuta, S. Maruyama, Comput. Mater. Sci., (2006), in press.
- [21] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Willy & Sons, 1964.
- [22] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett., 56(1986), 501.
- [23] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98(1993), 5648.
- [24] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37(1998)785.

- [25] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82(1985),270.
- [26] W. R. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82(1985) 284.
- [27] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82(1985), 299.
- [28] 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. Peresson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Oritz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombre, 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. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [29] 岡崎進, コンピュータシミュレーションの基礎
- [30] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Electronic Properties of Novel Nanostructure AIP Conf. Proc. 786, 2005, 100.
- [31] F. A. Lindemann, Phys. Z. 11(1990),609.
- [32] S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, J. Phys. : Condens. Matter, 10(1998),10853.
- [33] 門脇政幸, 東京大学修士論文, 2007.
- [34] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Phys. Rev. B, 67(2003), 201401.
- [35] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher Jr., Chem. Phys. 291(2003), 27.
<u>以上</u>

修士論文

<u>分子動力学法によるカーボンナノチューブの</u> <u>CVD 生成メカニズムの解明</u>

<u>1-73ページ完</u>

平成19年2月9日提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

<u>56197 平間 慎一</u>郎