卒業論文

単層カーボンナノチューブ成長の分子動力学

通し番号 1－64 ページ完

平成 19 年 2 月 2 日提出

指導教員　丸山　茂夫教授

50175　伊豆　好史

目次

第一章	序論	4
1.1	研究の背景	5
1.2	SWNT の構造	7
1.3	SWNT の生成方法	9
1.3.1	アーク放電法	9
1.3.2	レーザーオーブン法	10
1.3.3	CCVD 法	11
1.4	研究の目的	12
第二章	計算方法	13
2.1	シミュレーションの方針	14
2.2	炭素原子間のポテンシャル	15
2.3	炭素－金属，金属－金属間のポテンシャル	17
2.3.1	炭素－金属間ポテンシャル	17
2.3.2	金属－金属間ポテンシャル	18
2.4	温度計算とその制御	19
2.5	数値積分法	21
2.6	周期境界条件	23
第三章	Ni クラスタと SWNT の反応のシミュレーション	25
3.1	初期配置	26
3.2	計算結果	27
3.3	Ni クラスタと SWNT の反応に関する考察	32
3.4	炭素飽和クラスタと SWNT の反応	33
3.5	まとめ	34
第四章	CCVD モデルのシミュレーション	35
4.1	初期条件	36
4.2	Ni クラスタの選定	37
4.3	計算結果	39
4.4	考察	49
4.4.1	炭素密度が与える影響	49
4.4.2	カイラリティが与える影響	53
4.4.3	SWNT の成長に関する考察	55
第五章	結論	59
5.1	結論	60
5.2	今後の課題	61

謝辞 62
参考文献 63

第１章　序論

1.1　研究の背景

炭素の同素体として古くから知られているものに，グラファイトとダイヤモンドがある．これらの物質はそれぞれ，sp^2 混成軌道によって結合した 2 次元的構造と sp^3 混成軌道によって結合した 3 次元的構造を持っている．

1985 年に Kroto，Smalley，Curl の研究グループは，グラファイトをレーザーで蒸発させ，それを断熱膨張によって冷却してできる炭素クラスタの質量スペクトルを測定し，C_{60} を発見した[1]．C_{60} の形状はサッカーボール型の構造をしていると Smalley らは考え，それをバックミンスターフラーレン(Buckminsterfullerene)と名付けた．これ以降，一般にはバッキー(Bucky)，フラーレン(Fullerence)などと呼ばれるようになった(Fig.1.1(a))．

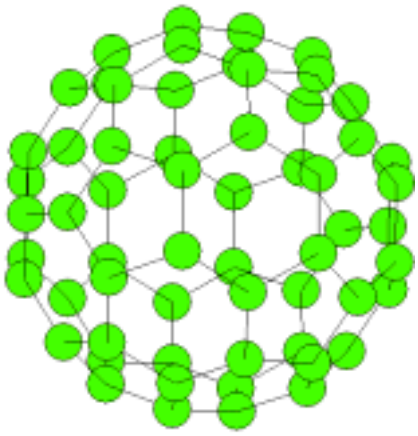
1990 年には Krätschmer，Huffman の研究グループが，ヘリウムガスで満たされた容器中でグラファイトの棒に電流を通じて，抵抗による発熱を利用することで生成する炭素の微粒子から C_{60} を採取する方法を考案し，以前はわずかな量しか生成できなかった C_{60} を大量に合成することに成功した[2]．これを機に C_{60} の研究者数は飛躍的に増大し，その合成が盛んに行われるようになった．

1991 年，C_{60} の大量合成法が見つかった翌年ということで多くの研究者が C_{60} の新たな生成方法を検討していた中，Iijima は C_{60} の大量合成法の一つであるアーク放電法の実験装置における陰極上の堆積物に注目し，これを電子顕微鏡で調べることにより，巻かれてチューブ状になっているグラフェンシートが入れ子構造になっている多層カーボンナノチューブ(MWNT，multi-walled nanotube)を発見した(Fig.1.1(b))[3]．さらに Iijima は 1993 年，アーク放電法の装置の正極に Fe，Ni，Co といった触媒金属を加えることで，チューブ状になっているグラフェンシートが単層である単層カーボンナノチューブ(SWNT，single-walled nanotube)を合成することに成功した(Fig.1.1(c))[4]. SWNT の長さや直径は金属触媒の種類に依存するが，長いもので数μm，直径は 1nm から 3nm 程度で，最も細いもので約 0.7nm である．また，その後の研究によって，SWNT が巻き方によって金属特性や半導体特性を示す，非常に優れた機械的性質，高い熱伝導性を有する，筒状の構造をしているため様々な分子を内包することができる，といったことが明らかになり，今後の工学的応用が大いに期待されている．

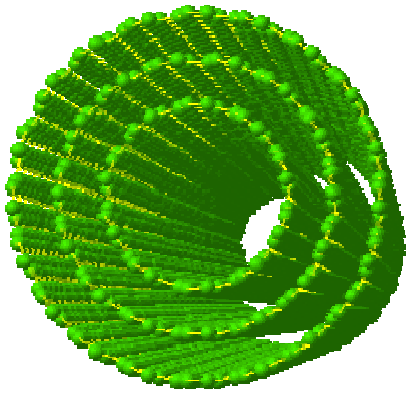
現在，SWNT を生成する主な方法は，アーク放電法[2]，レーザーオーブン法[5]，化学触媒蒸着法(CCVD，catalytic chemical vapor deposition)[6]である．アーク放電法とレーザーオーブン法は，ともにグラファイトを蒸発させることで発生する煤から SWNT を得る方法であり，CCVD 法は触媒金属と炭化水素を 500 から 1000℃で熱分解することで SWNT を得る方法である．

このように数種類の生成方法が知られている SWNT であるが，これらは偶然に発見されたものであり，その生成メカニズムは依然として明らかになっていない．工学的応用に向

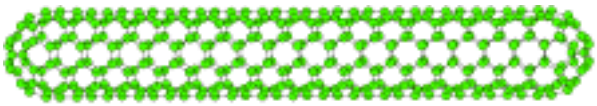
けて生成過程の制御による構造の選択的生成が必要になっており，そのためにも SWNT の生成メカニズムの解明が強く望まれている．



(a)フラーレン



(b)多層カーボンナノチューブ



(c)単層カーボンナノチューブ

Fig.1.1 フラーレンとナノチューブ

1.2　SWNT の構造

SWNT の構造は直径，カイラル角(螺旋の角度)，螺旋方向の 3 つのパラメータによって指定できる．また直径と螺旋角はカイラルベクトル(chiral vector)によって，一義的に表現することができる．カイラルベクトル $\boldsymbol{C}$ は円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル，すなわち，円筒を平面に展開したときに，円筒の時には重なっていた点 A，B を結ぶベクトルで定義される．カイラルベクトル $\boldsymbol{C}$ は二次元六角格子の基本並進ベクトル $\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2$ を用いて

$$C = na_1 + ma_2 \tag{1. 1}$$

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

$$d_t = \frac{\sqrt{3}l_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1. 2}$$

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

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

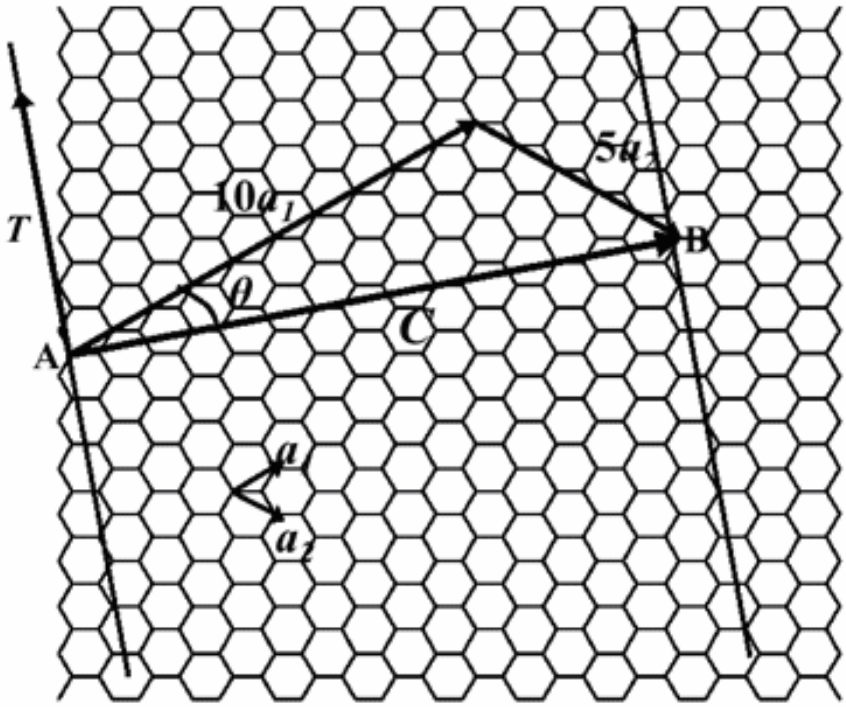


Fig.1.2 カイラルベクトル

$n = m(\theta = \pi/6)$ または $m = 0(\theta = 0)$ のときには螺旋構造は現れず，それぞれアームチェ

ア(armchair)型，ジグザグ(zigzag)型と呼ばれている．その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のチューブはカイラル(chiral)型と呼ばれ，螺旋構造を持つ一般的なチューブである．また $n - m$ が 3 の倍数の SWNT は金属的性質を有し，3 の倍数でない SWNT は半導体的性質も有していることがわかっている[]．例えば，Fig.1.2 は(10,5)カイラル型を展開したものであり，この場合のカイラルベクトルは $C = 10a_1 + 5a_2$ となる．

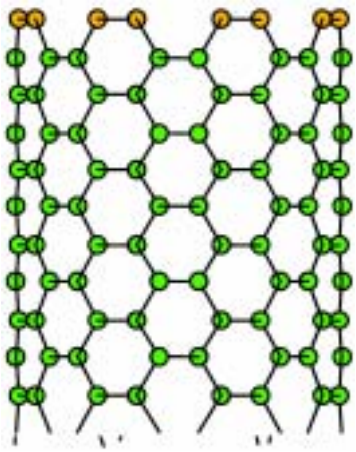


Fig.1.3 (8,8)armchair

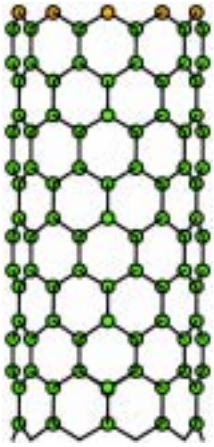


Fig.1.4 (10,0)zigzag

Fig.1.5 (10,5)chiral

1.3　SWNT の生成方法

1.3.1　アーク放電法

アーク放電法では，ポンプで真空にしたチャンバー内に数十 Torr から数百 Torr の He, Ar といった希ガスで満たし，その不活性ガス雰囲気中で 2 本の黒鉛電極を軽く接触，あるいは 1mm から 2mm 程度はなした状態でアーク放電を行うことで，カーボンナノチューブを生成する．電源としては，アーク溶接機の電源をそのまま用いることができ，直流，交流のどちらでもカーボンナノチューブを得ることができるが，一般に生成量が多い直流が用いられる．直流の場合，高温になる陽極側の黒鉛電極が蒸発する．アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し，チャンバー内壁に煤となって付着する．この煤の中には 10%から 15%程度のフラーレンが含まれている．残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物を形成する．カーボンナノチューブはこの堆積物中に含まれている．炭素のみの電極の場合，SWNT は生成されず，MWNT が生成される．SWNT を得るには SWNT の成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極(直流の場合，陽極)に使用しなければならない．アーク放電法では性質上スケールアップは困難で，工業的大量合成には適さない．Fig.1.6 にアーク放電法装置の例を示す．

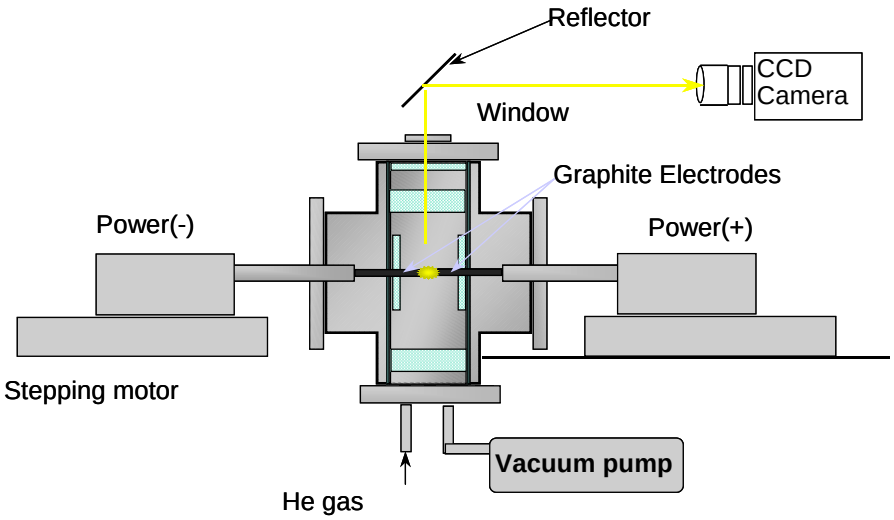


Fig.1.6 アーク放電法装置

1.3.2　レーザーオーブン法

レーザーオーブン法では，約 1200℃まで熱した電気炉内に挿入した石英管の中央に，特定の触媒金属を混合したカーボンロッドを配置し，石英管中に Ar ガスを流す．そして,ガスの上流側からレーザーをロッドに当て，カーボンを蒸発させてカーボンナノチューブを生成する．蒸発したカーボンは，電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁や Mo ロッド上に煤として付着する．石英管の内壁に付着した煤にはフラーレンが含まれており，Mo ロッド上に付着した煤にはカーボンナノチューブが含まれている．アーク放電法と同様に，SWNT を得るには触媒金属を含んだカーボンロッドを使用する必要がある．レーザーオーブン法で生成される SWNT の直径分布は 1.3nm 程度を中心として非常に狭い．また触媒金属や電気炉温度を変化させることで，SWNT の直径分布も変化する．一般に，アーク放電法よりもレーザーオーブン法の方が収率は高く，高品質である．その理由として，電気炉により蒸発した炭素が長時間高温領域にいること，炭素を均一に蒸発させていることなどが考えられている．なお，レーザーを用いるため，スケールアップは困難で，工業的大量合成法としては適さない．Fig.1.7 にレーザーオーブン法装置の例を示す．

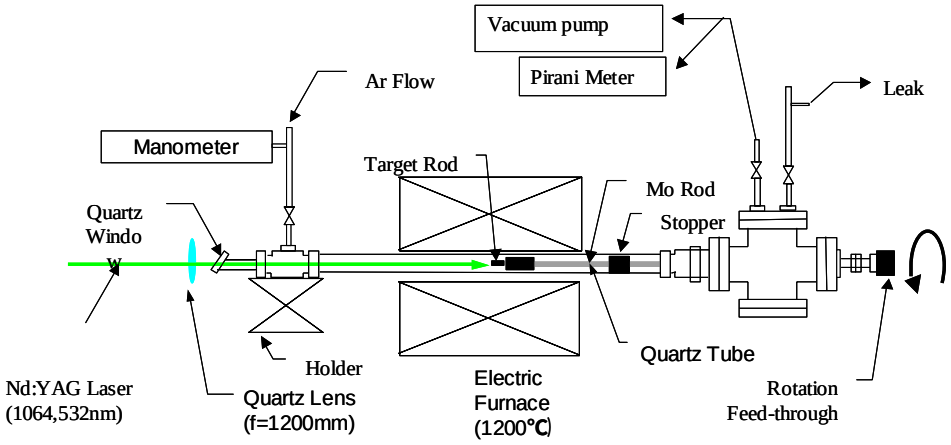


Fig.1.7 レーザーオーブン法装置

1.3.3 CCVD 法

CCVD 法では，鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を 1000℃程度に加熱した反応炉中に何らかの方法でとどめ，そこにメタンなどの原料ガスと，Ar などのキャリアガスの混合ガスを流して触媒金属と原料ガスを反応させ，カーボンナノチューブを生成する．SWNT は触媒金属を微粒子状にしないと生成できない．そのため，SWNT を生成する時には，一般にゼオライト，MgO，アルミナなどの担体の上に触媒金属を担持するという方法が用いられている．最近では Maruyama ら[7,8]によって,原料ガスとしてアルコールを使用することで，極めて純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことが明らかになった．この方法では，触媒金属が基板上に残ったままであるため，生成した SWNT の側面や先端に触媒金属が残存しない．また，基板上で触媒金属を担持する位置を制御することで，SWNT が生成する部分を制御することができる．CCVD 法はアーク放電法，レーザーオーブン法に比べてスケールアップしやすく，SWNT を大量かつ安価に生成できる可能性があるとして，近年注目されている生成方法である．Fig.1.8 に CCVD 法装置の例を示す．

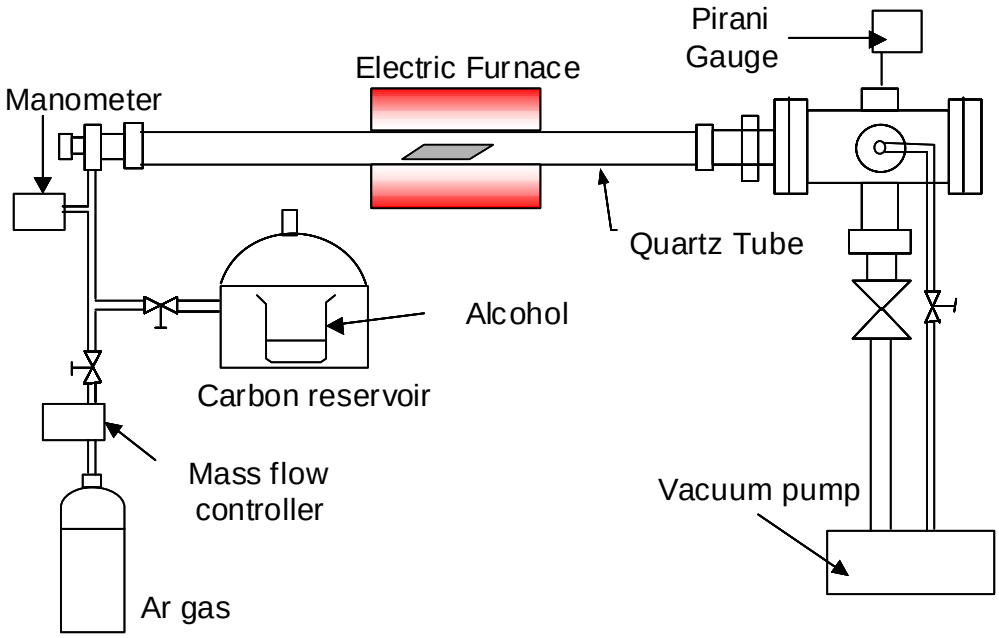


Fig.1.8 CCVD 法装置

1.4　研究の目的

前述のように様々な工学的応用が期待される SWNT であるが，その生成メカニズムは依然として明らかになっていない．SWNT の生産方法としてはアーク放電法，レーザーオーブン法，CCVD 法が一般的だが，その中でも CCVD 法が工業的大量合成に適していると考えられている．そこで，本研究では CCVD 法での SWNT の生成メカニズムの解明を目的とする．

本研究室では, これまでシミュレーションで金属クラスタと炭素原子を反応させて SWNT の先端部の構造(キャップ)の生成過程を再現したが, SWNT が定常成長する過程を再現するには至っていない[9,10]．そこで，本研究ではシミュレーションにより，Ni クラスタとあらかじめ用意した SWNT を反応させて，SWNT が生成した状態のクラスタを作り出し，そのクラスタと炭素原子との反応を観察し, SWNT が定常成長するための条件を検討していく．

第 2 章　計算方法

2.1　シミュレーションの方針

まず始めに，計算を行う上での問題点について考察する．古典分子動力学法を用いるにあたり，最初の課題は原子間のポテンシャルをどのように表現するかという問題である．本研究の対象は，化学反応をともなう現象をシミュレートするため，炭素の結合状態は sp, sp^2, sp^3 と変化していく．よって，これらを適切に表現する関数をもちいる必要がある．しかし，ポテンシャル関数が本研究の主旨ではないので，本研究では炭素間ポテンシャルに関しては, Brenner[11]によって提唱された経験的 Tersoff 型ポテンシャル[12]を簡略化して採用した．また金属間に関するポテンシャルには Morse 型ポテンシャル[13]を用いた．金属と炭素の間のポテンシャルには，Brenner 型を基に山口らが考案したポテンシャル[14,15]を採用した．また本研究の趣旨である CCVD 法の再現のため，孤立炭素原子間に L-J(Lennerd-Jones)ポテンシャルを加えた．

別の課題として，計算によって得られる結果と，現実の現象との時間，温度スケールの対応の問題がある．実験的にも SWNT が生成される瞬間の，密度，温度などの正確なパラメータは，測定が困難なことから未だ確定されていないが，大まかな SWNT 生成の時間オーダーは，アーク放電で 1－100 ms 程度，レーザー蒸発法で 100 μs 程度，CCVD 法で数分から数十分と見積もられる．当然，この時間オーダーで分子動力学法計算を行うのは現在の計算機環境は不可能である．

本研究では実験に比べ，原料ガスである孤立炭素原子の密度を圧縮し衝突頻度を増加させることで時間スケールを短縮することを試みた．現実の現象では，時間スケールと雰囲気ガスの効果を考慮すると，並進，回転，振動の各運動エネルギーが平衡状態になっていると考えられる．本計算ではこれらを実現するため，並進，回転，振動温度を独立に制御することによって，擬似的に平衡条件を実現する．

2.2　炭素原子間のポテンシャル

炭素原子間相互作用は Brenner[9]が CVD によるダイヤモンド薄膜の成長シミュレーションにもちいたポテンシャルを採用した．Brenner は Tersoff のポテンシャル[10]についてπ結合に関して改良を加え，炭化水素系の原子間相互作用を表現した．このポテンシャルでは遠距離の炭素原子同士が及ぼし合う力はカットオフ関数により無視し，各炭素原子に対する配位数によって結合エネルギーが変化する事を考慮して，小型の炭化水素，グラファイト，ダイヤモンド構造など多くの構造を表現できるよう改良されている．

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

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} \left[V_R(r_{ij}) - B^*{}_{ij} V_A(r_{ij}) \right] \tag{2.1}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

ここで用いた定数の値を TABLE2.1 に示す.

TABLE2.1 C-C potential parameters.

D_e (eV)	S	β (Å^{-1})	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	δ	A_0	c_0	d_0
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5

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

さらに，孤立炭素原子間に働くポテンシャルとして加えた Lennard－Jones ポテンシャルの式を式(2.8)に示す．なお，定数は TABLE 2.2 に示す.

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

Lennard－Jones ポテンシャルはファンデルワールス力を表現するためにしばしば用いることで知られている．このポテンシャルでは，原子間の距離が大きくなると原子間力は無視できるほど小さくなるので，計算時間短縮のためカットオフを行う．カットオフ距離は 3.5 σ以上とする.

TABLE2.2 C-C Lennard-Jones potential parameters.

ε (eV)	σ (Å)
0.00240	3.37

2.3　炭素－金属，金属－金属間のポテンシャル

2.3.1　炭素－金属間のポテンシャル

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

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

$$V_R = f(r_{ij})\frac{D_e}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-R_e)\right\} \tag{2.10}$$

$$V_A = -f(r_{ij})\cdot B^*\frac{D_e S}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-R_e)\right\} \tag{2.11}$$

ここで，V_R, V_A はそれぞれ Morse 型の斥力と引力を表す．また，f はカットオフ関数であり，これを用いて金属原子の炭素配位数 N^{C} を以下のように定義し，Morse 型引力項の係数 B^*，荷電数 c を配位数の関数として表現した.

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

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

$$B^* = \left\{1 + b(N^{\mathrm{C}} - 1)\right\}^{\delta} \tag{2.14}$$

このようにして決定された各パラメータの値を TABLE 2.3. に, $N^{\mathrm{c}} = 5$ および $N^{\mathrm{c}} = 15$ の場合の結合エネルギーE_b，引力項 V_C の形状を Fig.2.1 に示す.

TABLE2.3 Potential parameters for metal-carbon interactions.

D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	b	δ	k_1	k_2
3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3	0.033	-0.8	—	—

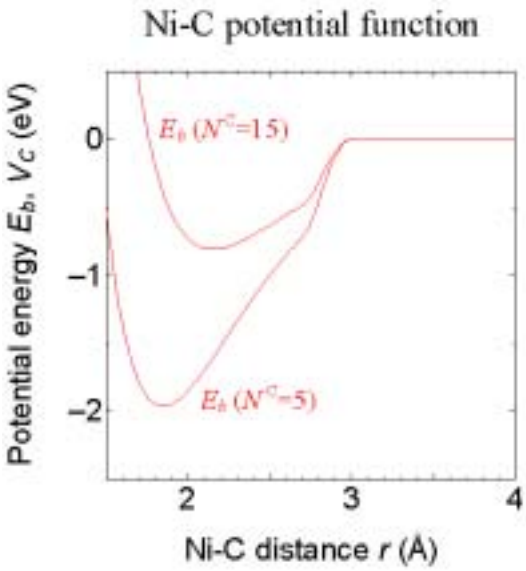


Fig.2.1 Metal-carbon potential function

2.3.2　金属－金属間のポテンシャル

金属－金属間ポテンシャルにおいても，(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．

ポテンシャルは次のように表される．TABLE2.4 が Ni に対する定数の表である．

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2}\exp\{-C_D(N_{ij}-1)\} \tag{2.15}$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2}\exp\{-C_R(N_{ij}-1)\} \tag{2.16}$$

$$N_{ij} = \frac{N_i^M + N_j^M}{2},\quad N_i^M = 1 + \sum_{metal\,k(\neq j)} f(r_{ik}) \tag{2.17}$$

TABLE 2.4　Potential parameters for metal-metal interactions.

Metal	S	β(1/ Å)	D_{e1}(eV)	D_{e2}(eV)	C_D	R_{e1} (Å)	R_{e2} (Å)	C_R	R_1(Å)	R_2(Å)
Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

2.4　温度計算とその制御

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

$$K_T = \frac{1}{2} nm \left| \bar{\mathbf{v}} \right|^2 \tag{2.18}$$

$$K_R = \frac{\left| \sum_{i=1}^{n} m \mathbf{r}_i' \times \mathbf{v}_i' \right|^2}{2 \sum_{i=1}^{n} m \left| \mathbf{r}_i' \right|^2} \tag{2.19}$$

$$K_V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m \left| \mathbf{v}_i' \right|^2 - K_R \tag{2.20}$$

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

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{r}_i \,, \quad \bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{v}_i \tag{2.21}$$

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

$$T_T = \frac{2K_T}{3k_B} \,, \quad T_T^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_T T_T}{\sum \nu_T} = \frac{2 \sum K_T}{3Nk_B} \tag{2.22}$$

$$T_R = \frac{2K_R}{k_B \nu_R} \,, \quad T_R^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_R T_R}{\sum \nu_R} = \frac{2 \sum K_R}{k_B \sum \nu_R} \tag{2.23}$$

$$T_V = \frac{2K_V}{k_B \nu_V} \,, \quad T_V^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_V T_V}{\sum \nu_V} = \frac{2 \sum K_V}{k_B \sum \nu_V} \tag{2.24}$$

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

TABLE2.5.　Number of freedom of motion.

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

平衡状態においては

$$T = T_T = T_R = T_V \tag{2.25}$$

となる．

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

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dt}{\tau_T} \tag{2.26}$$

なる微分方程式が成り立つので（τ_T は温度制御の特性時間）

$$\Theta = \Theta_0 \exp\left(-t/\tau_T\right) \tag{2.27}$$

$$\frac{\Theta(t+\Delta t)}{\Theta(t)} = \exp\left(-\Delta t/\tau_T\right) \tag{2.28}$$

すなわち Δt 毎に温度差を r 倍とする場合には

$$\tau_T = -\frac{\Delta t}{\log(r)} \tag{2.29}$$

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

$$\tau_T = 0.45\,[\mathrm{ps}]$$

がシミュレーションにおける温度制御の特性時間となる．

2.5　数値積分法

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

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathrm{r}_i} = m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{d^2 t} \tag{2.30}$$

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

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

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \tag{2.31}$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる.

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t}\{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)\} \tag{2.32}$$

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$を適当なものを与えれば，式(2.31)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(2.31)と式(2.32)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去すると，

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t\mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \tag{2.33}$$

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

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

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

Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴であり，そのために前項で示した速度スケーリング法が適用できないという性質がある．また速度は式(2. 31)から得られるが，この式では微少時間間隔での位置の差を計算するので，桁落ちに注意しなくてはいけない.

そこで本研究では質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴリズムを改良した，改良 Verlet(velocity Verlet) アルゴリズムを採用した．質点の位置と速度をテイラー級数展開して，3 次以上の項を無視し，速度の展開式の 1 階微分を前進差分で近似して，次式を得る．

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t)=\mathbf{r}_i(t)+\Delta t\cdot\mathbf{v}_i(t)+(\Delta t)^2\frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \tag{2.34}$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t)=\mathbf{v}_i(t)+\frac{\Delta t}{2m}\{\mathbf{F}_i(t+\Delta t)+\mathbf{F}_i(t)\} \tag{2.35}$$

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

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

この改良 Verlet アルゴリズムでは, 質点の運動を速度とともに追跡するので式(2. 31)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない.

2.6　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10^{23}個程度の分子が含まれることになる．しかし，計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない．そこで，一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある．一般に物質は表面付近と内部と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）を解析しようとすると，表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し，その内部に関して性質を調べなければならない．しかし，周期境界条件を用いれば，表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で実現できる．周期境界条件では，計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する．（Fig.2.3 は，二次元平面内の運動の場合を表す）

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

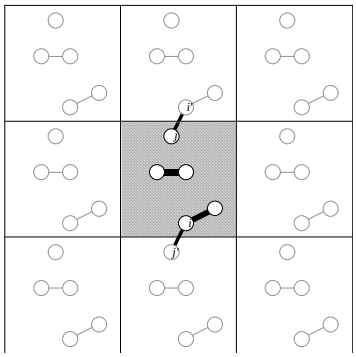
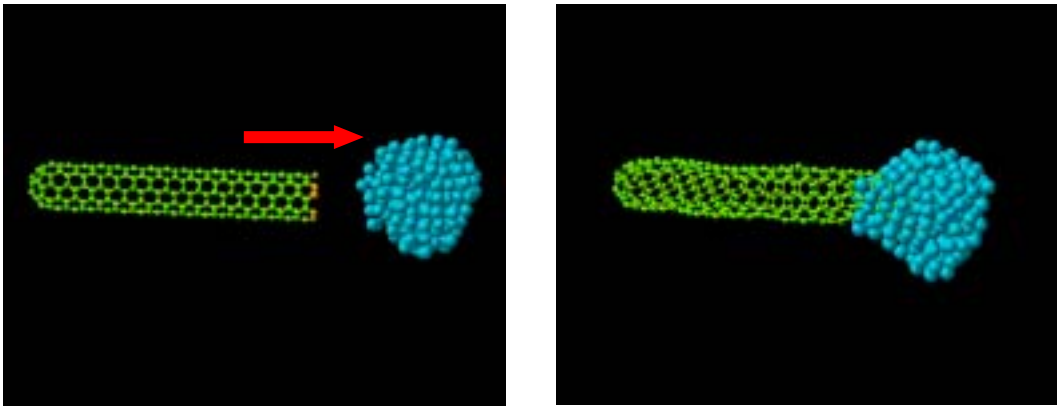


Fig.2.2 周期境界条件

第 3 章　Ni クラスタと SWNT 反応のシミュレーション

3.1　初期配置

本研究の目的は CCDV 法における SWNT の定常成長のシミュレーションなので，その前段階として，本章では，SWNT と触媒金属クラスタを反応させ，SWNT が触媒金属クラスタから生成している状態を作り出すことを目的とする．触媒金属としては SWNT 生成の触媒として一般的なニッケルを使用した．最初に，2500 K で 2000 ps アニールした 108 個，256 個，500 個の Ni クラスタを用意し，それぞれにカイラリティが(5,5)，(6,5)，(9,0)，(9,1)の SWNT を反応させた．具体的には，Ni クラスタと反応させる SWNT の一端のキャップを反応しやすいようはずし(Fig.3.1(a)), 全方向に周期境界条件を課した一辺 200 Åの立方体セル内に，Ni クラスタと SWNT を配置して，SWNT に Ni クラスタ方向の速度を与えることで両者を衝突させ，反応を促した．その後，クラスタの温度を 1500 K，2000 K，2500 K に制御し，温度が反応に与える影響を観察した．



(a)　　(b)

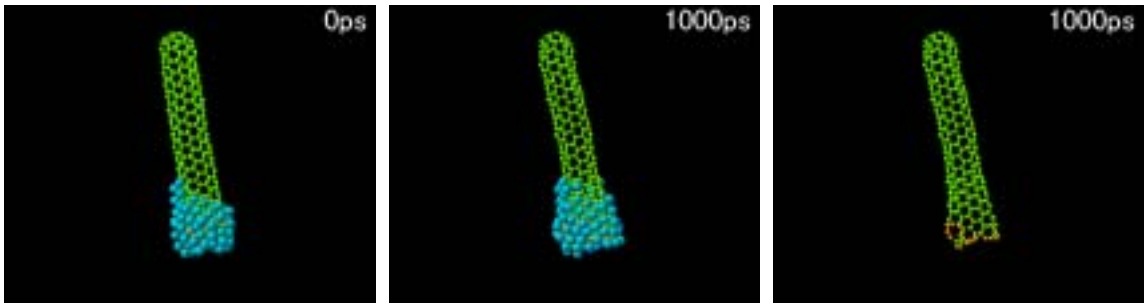
Fig.3.1 SWNT(5,5)と Ni_{256} の反応

3.2　計算結果

以下に各々の計算結果の中で代表的なものを示す. 右上の表示は SWNT と Ni クラスタ反応後の時間経過を表す.

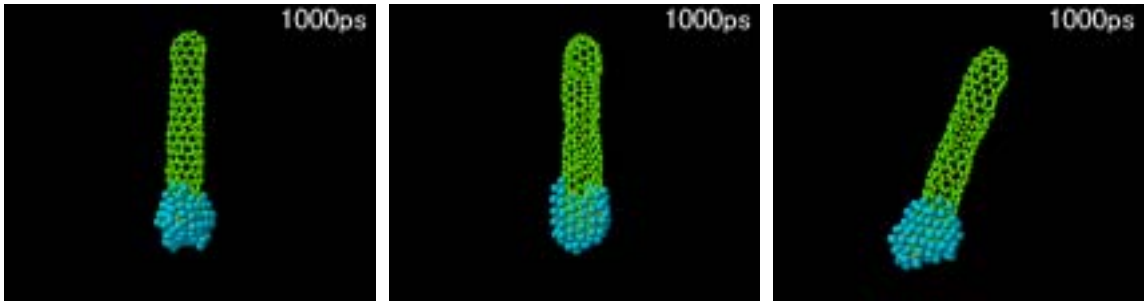
(1) 1500K

(ⅰ)Ni_{108}



(a.1)　(a.2)　(a.3)(a.2)で Ni 非表示

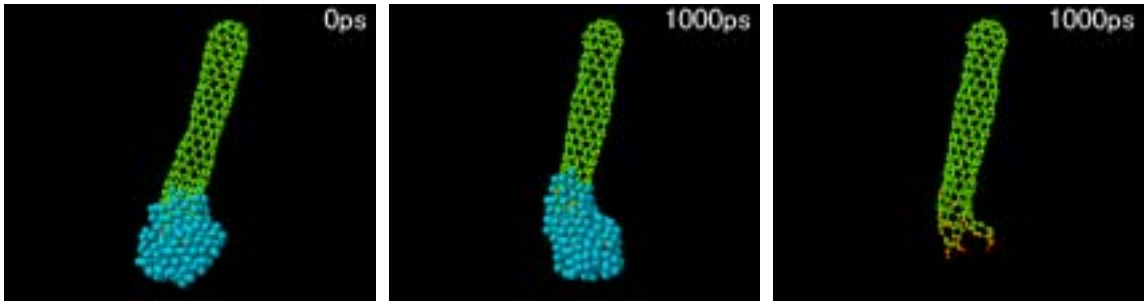
(a)SWNT(5,5)



(b)SWNT(9,0)　(c)SWNT(6,5)　(d)SWNT(9,1)

Fig.3.2　1500K における SWNT と Ni クラスタの反応

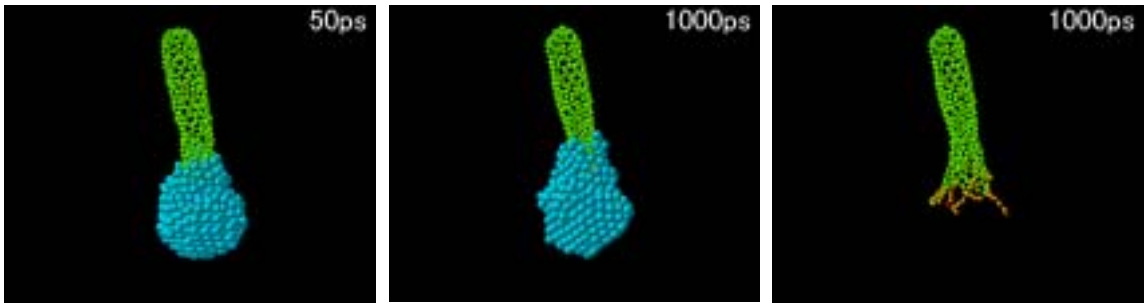
(ⅱ)Ni_{256}



(a)　(b)　(c)

Fig.3.3 SWNT(9,0)

(iii)Ni_{500}

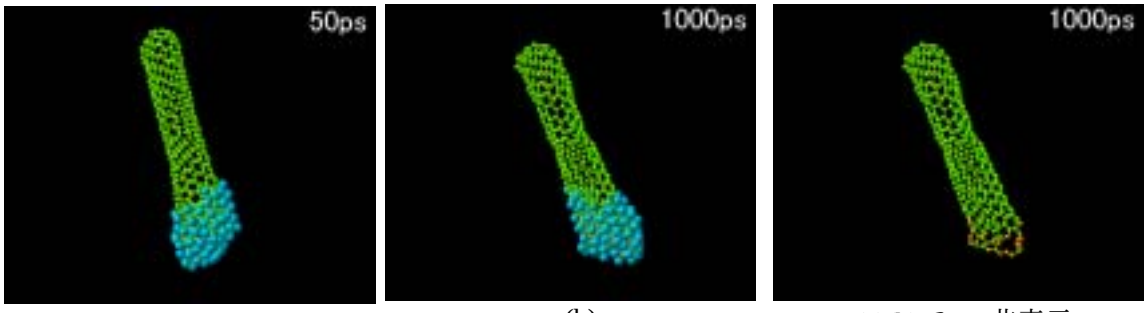


(a) (b) (c)(b)で Ni 非表示

Fig.3.4 SWNT(9,1)

(2)2000K

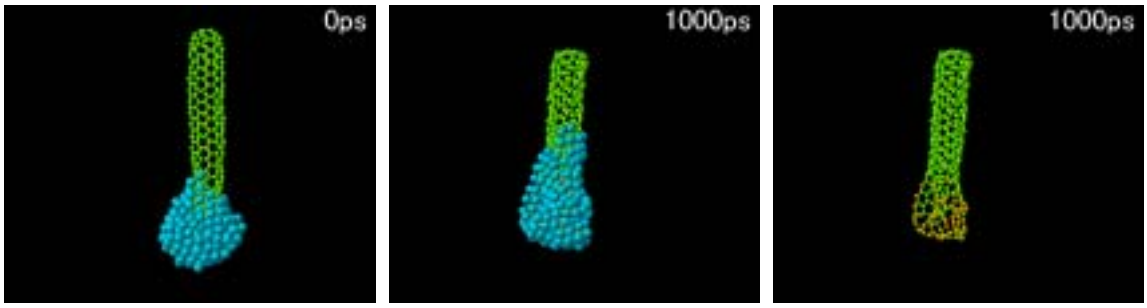
(ⅰ)Ni_{108}



(a) (b) (c)(b)で Ni 非表示

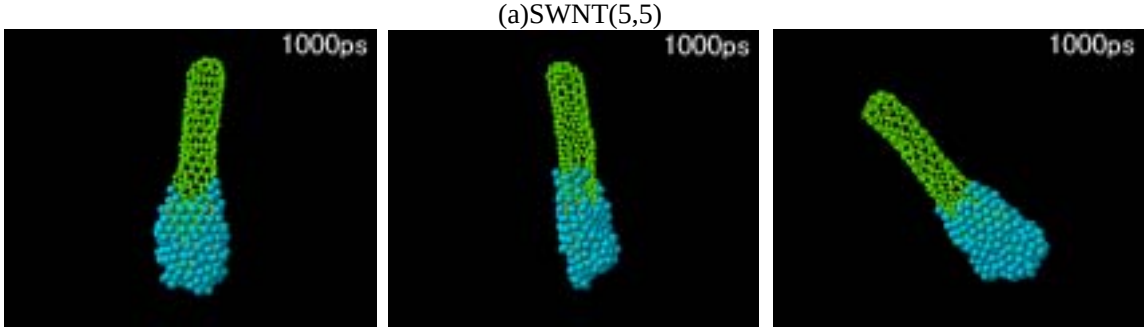
Fig.3.5 SWNT(6,5)

(ⅱ)Ni_{256}



(a.1) (a.2) (a.3)(a.2)で Ni 非表示

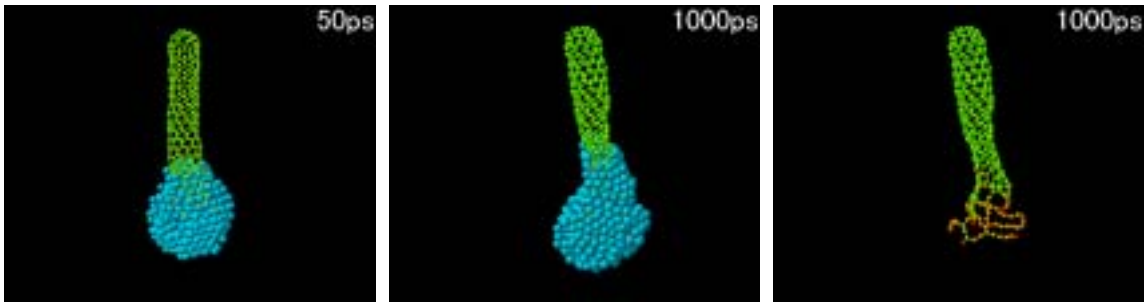
(a)SWNT(5,5)



(b)SWNT(9,0) (c)SWNT(6,5) (d)SWNT(9,1)

Fig.3.6 2000K における SWNT と Ni クラスタの反応

(ⅲ)Ni_{500}

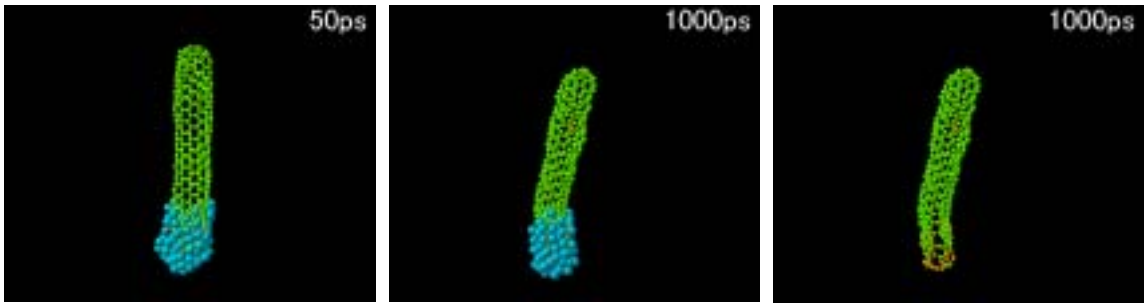


(a) (b) (c)(b)で Ni 非表示

Fig.3.7 SWNT(9,0)

(3)2500K

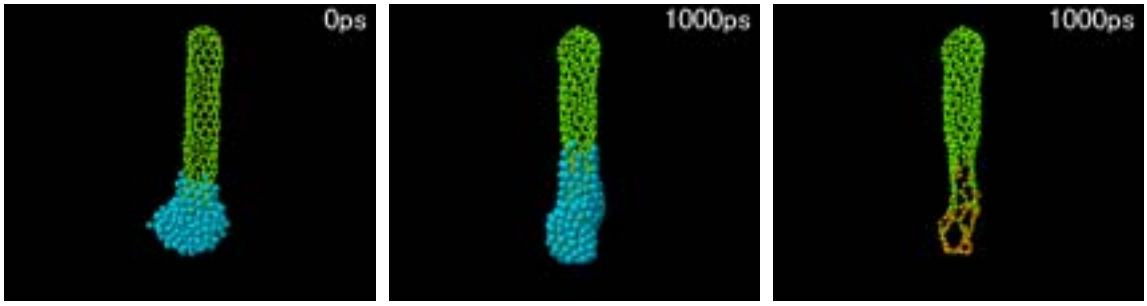
(ⅰ)Ni_{108}



(a) (b) (c)(b)で Ni 非表示

Fig.3.8 SWNT(6,5)

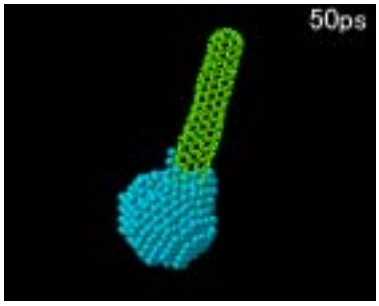
(ⅱ)Ni_{256}



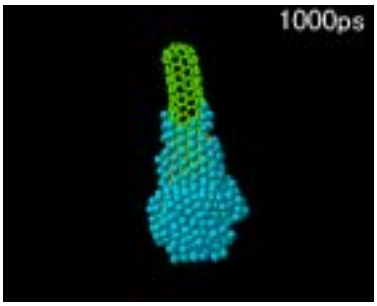
(a) (b) (c)(b)で Ni 非表示

Fig.3.9 SWNT(9,1)

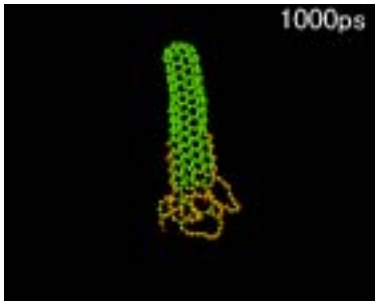
(iii)Ni_{500}



(a.1)

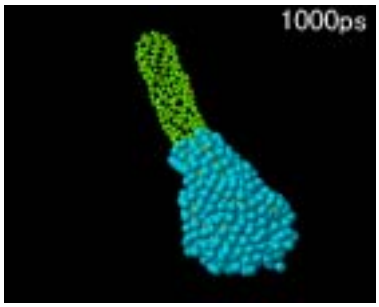


(a.2)

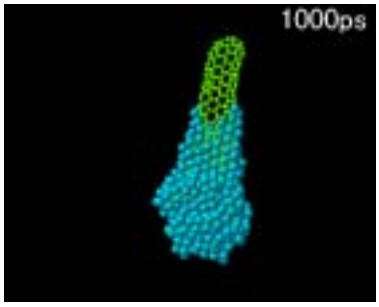


(a.3)(a.2)で Ni 非表示

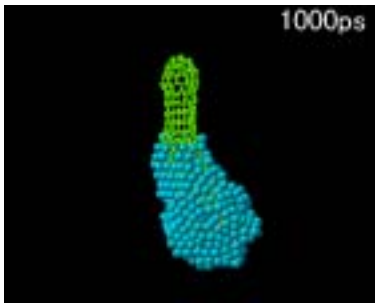
(a)SWNT(5,5)



(b)SWNT(9,0)



(c)SWNT(6,5)



(d)SWNT(9,1)

Fig.3.10

3.3　SWNT と Ni の反応に関する考察

SWNT と Ni クラスタを反応させると，Ni 原子が SWNT を覆い，Ni 原子に覆われた部位は SWNT の構造が壊れてしまうということがわかった. 制御する温度が高くなるにつれて, Ni 原子が SWNT を覆う速度が大きくなり, その結果 1000ps 経過時により多くの部分が覆われた．また,反応する SWNT のカイラリティはその現象にほとんど影響を及ぼさないということがわかった．その理由としては，SWNT と Ni クラスタが反応する場合，各々の構造を保持したまま存在しているよりも，炭素原子と Ni 原子が混合された状態のほうが安定であるため，Fig.3.10 で顕著なように，炭素原子がクラスタ内に取り込まれた状態のほうが全体の構造がより安定化するためであるということが考えられる.

3.4　炭素飽和クラスタと SWNT の反応

SWNT と Ni クラスタを反応させると，Ni 原子が SWNT を覆い，Ni 原子に覆われた部位は SWNT の構造が壊れてしまったという結果を踏まえ, 次は SWNT がクラスタに取り込まれることを防ぐため，炭素で飽和させた Ni クラスタを用意し，そのクラスタと SWNT を反応させて Ni が SWNT に与える影響を観察した．第二章で述べたように，本シミュレーションにおいて，共有結合していない炭素間には Lennard－Jones ポテンシャルが働いている．そのため，炭素飽和した Ni クラスタと SWNT を反応させようとすると SWNT と Ni クラスタ内の炭素間に Lennard－Jones ポテンシャルが働き，SWNT と Ni クラスタの反応を阻害してしまう．次章で詳しく述べるが，Lennard－Jones ポテンシャルを加える目的は CCVD 法におけるクラスタへの炭素の供給を再現するためなので,現段階において Lennard－Jones ポテンシャルを炭素間に加える必要はない．以上の理由から炭素飽和クラスタと SWNT の反応において Lennard－Jones ポテンシャルは加えなかった．すると，SWNT の構造を維持したまま SWNT と Ni クラスタ内の炭素が共有結合させることに成功した．

Fig.3.11 SWNT(5,5)と炭素で飽和した Ni クラスタの反応

3.5 まとめ

CCVD 法における SWNT の定常成長シミュレーションの初期状態として，SWNT が炭素飽和クラスタと安定に結合している状態を再現することを目的とした．SWNT と Ni を反応させたモデルにおいては，Ni 原子が SWNT を覆い，それにつれて SWNT の構造が壊れていくという，結果しか得ることができなかった．原因としては SWNT と Ni クラスタが接触した直後のクラスタ構造が不安定であったことが考えられる．そこで，あらかじめ炭素で飽和させた Ni クラスタを用意し，SWNT と反応させたところ，SWNT の生成過程に類似したクラスタを得た．次章ではモデルを現実の CCVD 法に近づけるため，SWNT の生成過程に類似した炭素飽和クラスタの周りに孤立炭素原子を配置し，SWNT が存在するクラスタに炭素原子を供給することで SWNT が成長する過程を観察し，SWNT が定常成長するための条件を検討する．

第 4 章　CCVD のモデルのシミュレーション

4.1 初期条件

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られる.

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 SWNT に組み込まれ，SWNT が成長していく過程を考察するため，以下に述べる仮定の下で計算した．一辺が 200 Å の立方体型のセル内に Fig.4.1 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することで孤立炭素を炭素源分子とみなし，金属クラスタにとりこまれた炭素原子間に，Brenner(共有結合)ポテンシャルを働かせることにより，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.

初期条件として, 炭素で飽和した Ni_{108} と，カイラリティが(5,5), (9,0), (6,5), (9,1), (7,7), (8,8)の SWNT を用意し，SWNT を適切な位置でクラスタに反応させ，SWNT が生成された状態に類似した炭素飽和 Ni クラスタをつくり，その SWNT 生成類似クラスタを，上記で述べたセル内に配置し，2500K で 100ns 計算を行った．なお，孤立炭素原子の数は 300 個と 500 個の 2 通りで計算し，セル内の原子数は計算中変化しない.

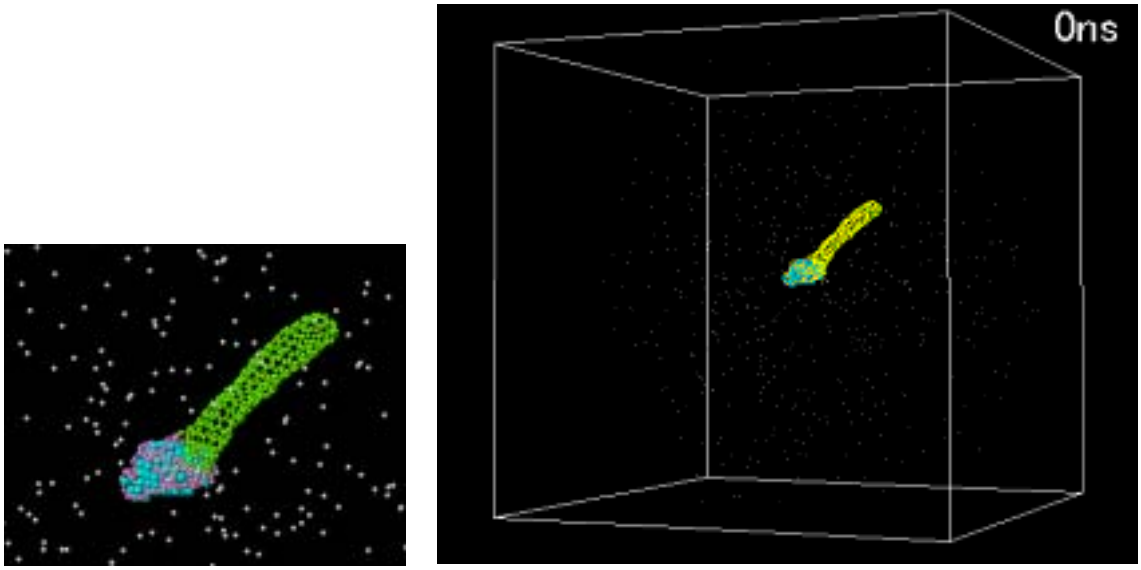


Fig.4.1 クラスタと炭素の初期配置

4.2　Ni クラスタの選定

本研究室において，過去に同様の計算方法で，触媒金属と孤立炭素原子を用いた CCVD 法による SWNT 生成の分子シミュレーションが行われ SWNT のキャップ部分の生成を実現した(Fig.4.2)．それによると，クラスタ内で金属が部分的に結晶構造を持ち，グラファイト格子内に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する．このようなクラスタ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[]．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の別角度からのスナップショットを Fig.4.3 に示す．クラスタ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の析出する様子が確認される．以上のように，グラファイトの析出には金属原子と炭素原子の位置が重要であると考えられる．また，過去の計算から，SWNT キャップが生成されるようなグラファイト析出部を持つ炭素飽和クラスタを意図的に作り出すことは，容易ではないと考えられる．本研究の目的は，SWNT の生成過程ではなく成長過程のシミュレーションなので，SWNT のキャップを生成しうる, そしてその位置がある程度わかっている Fig4.2.の 5.0 ns 時のクラスタを炭素飽和クラスタとして用いることとする．

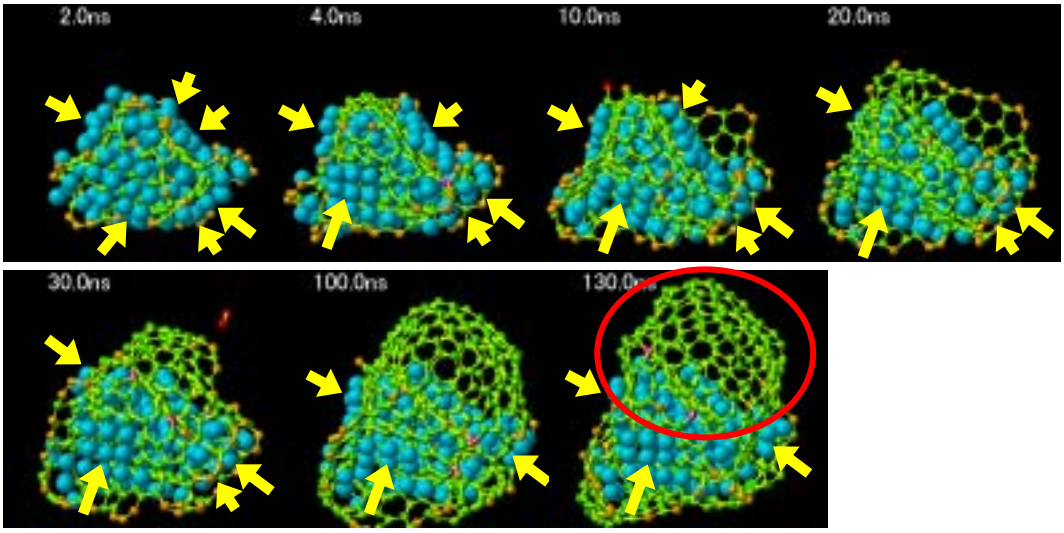


Fig.4.2 SWNT のキャップ部の生成
黄色の矢印は炭素の供給を表す

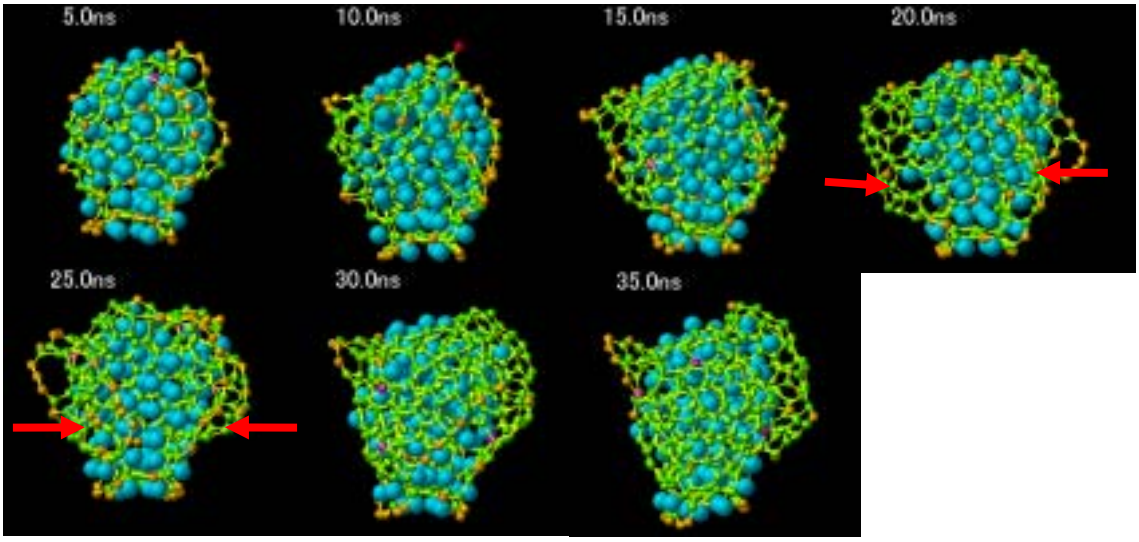


Fig.4.3 別角度から SWNT のキャップ部の生成
赤矢印で示されたグラファイトが結合してキャップを生成

4.3　計算結果

以下に SWNT の成長が観察できたモデルを示す．Fig.4.2 の t = 130 ns において，大きなキャップの生成が観察できた触媒表面(以後この面を A 面と記述する)に(5,5)SWNT を反応させ，内部の孤立炭素原子数が 500 個のセル中に配置し，100ns 間計算したものである．初期段階では触媒金属表面から炭素がとりこまれ，クラスタからグラファイトが析出し，次にそれらが結合してキャップが数個生成した．SWNT には(a)で赤線に囲まれた部位から炭素がとりこまれ，SWNT が成長した．

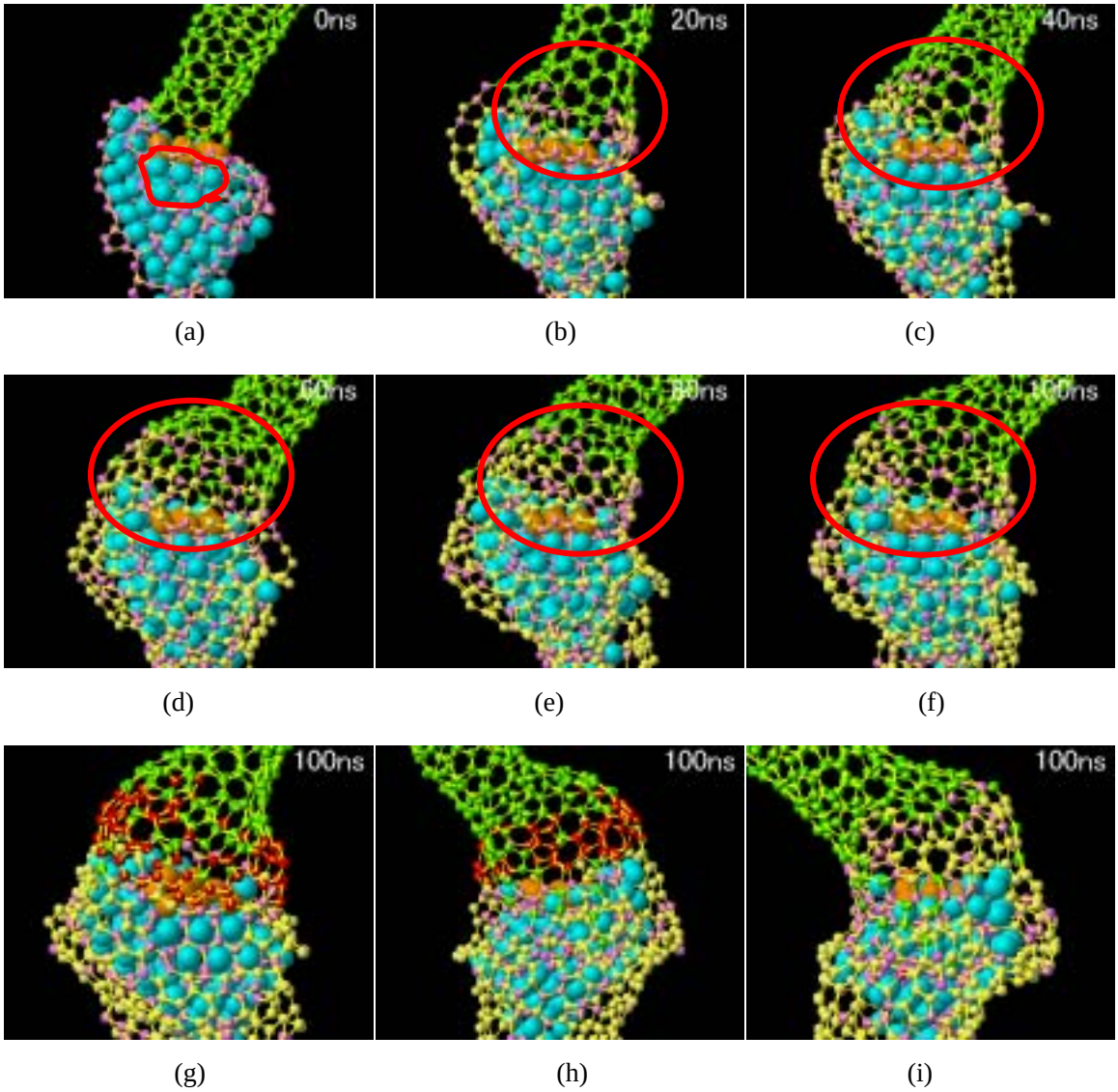
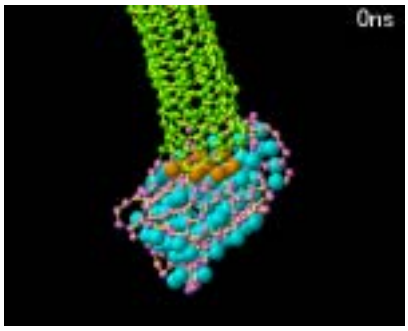
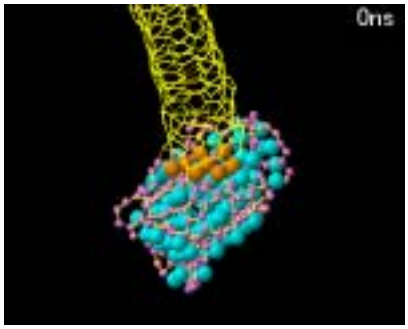


Fig.4.4 (5,5)SWNT の成長過程

Fig.4.4 において見られる各色の球が表す原子について述べる．Ni 原子は水色で表示している．t = 0 ns に触媒金属内で飽和している炭素は紫色で表示している．t = 0 ns に孤立炭素原子として存在しているが，その後，触媒金属を介してクラスタ内部の炭素と共有結合で結びついた炭素は黄色で表示している．Fig.4.5 にあるように，SWNT の真下にある数個の Ni によって基準となる平面をとり, 平面を形成する際に使用した Ni は茶色で表示している．その平面を境界として，t = 100 ns に SWNT 側にある炭素原子(t = 0 ns に SWNT を形成していた炭素は除く)の中で SWNT の成長に寄与していると判断される炭素は赤色で表示している．以下の図でも同様である．Fig.4.6 に Fig.4.4 の(g)，(h)において赤色で表示された炭素原子の速度分布を表示する．先ほど述べた基準平面の SWNT 側を正の方向とし，炭素がクラスタに取り込まれてからの基準平面に垂直な方向の移動距離と時間から平均速度を算出し, 速度分布をとった．速度分布をみると，赤色で表示された炭素原子は明らかに上昇しており，(5,5)SWNT が成長していることが確認できる．画像の右上に表示している数字は，クラスタをセル内に配置してからの経過時間である．



(a)



(b)

Fig.4.5 基準平面を形成する Ni

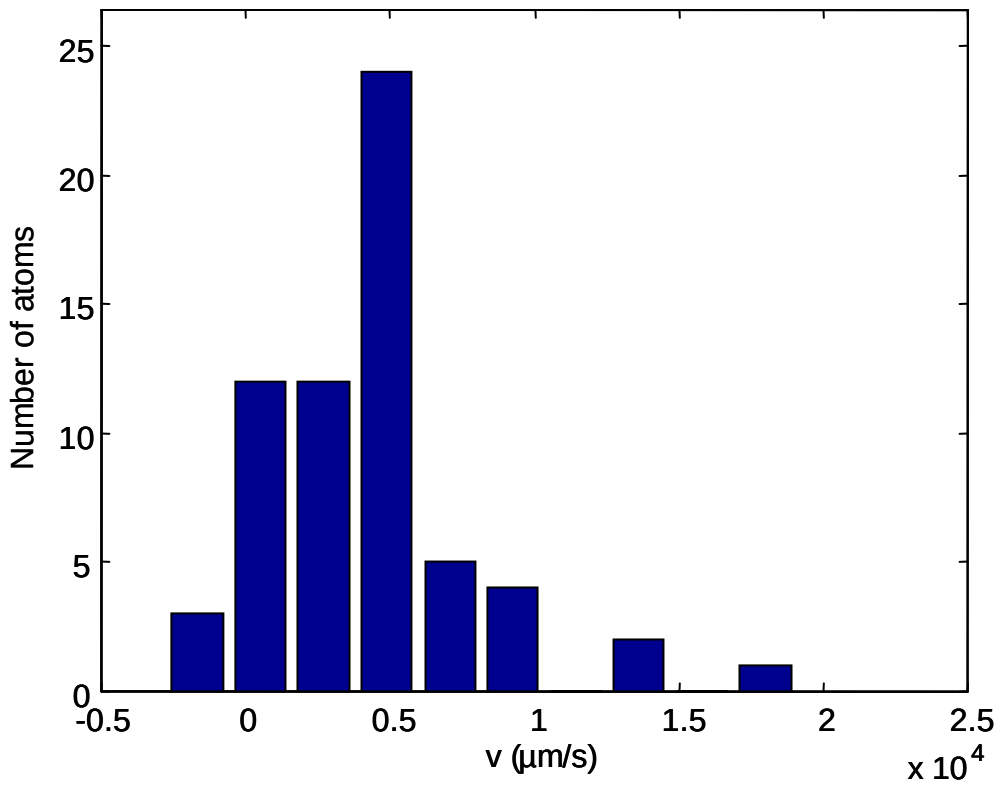


Fig.4.6 (5,5)SWNT における特定の炭素原子の速度分布

以下，Fig. 4.7 と Fig. 4.8 に(5,5) SWNT を反応させたクラスタの周囲の炭素原子数を 300 とした場合の計算結果を示す. 炭素飽和金属クラスタにおいて Fig. 4.7 では A 面と異なる面に，Fig. 4.8 では A 面に SWNT を反応させた計算結果を，Fig. 4.4 に示した炭素原子数 500 の場合と比べることによって，現象の密度依存性を考察する．また，Fig. 4.9-11 に，(5,5) SWNT と直径がほとんど変わらないがカイラル角の異なる, (9,0), (6,5), (9,1)SWNT を炭素飽和金属クラスタと反応させた場合の計算結果を示す．さらに，Fig. 4.12 と Fig. 4.13 に (5,5)SWNT と同じ armchair ナノチューブで, 直径の異なる(7,7)と(8,8)SWNT の計算結果を示す．これらより SWNT の成長に対するカイラリティの影響を，螺旋度（捲き方）と直径の両方の視点より考察する（次節参照）.

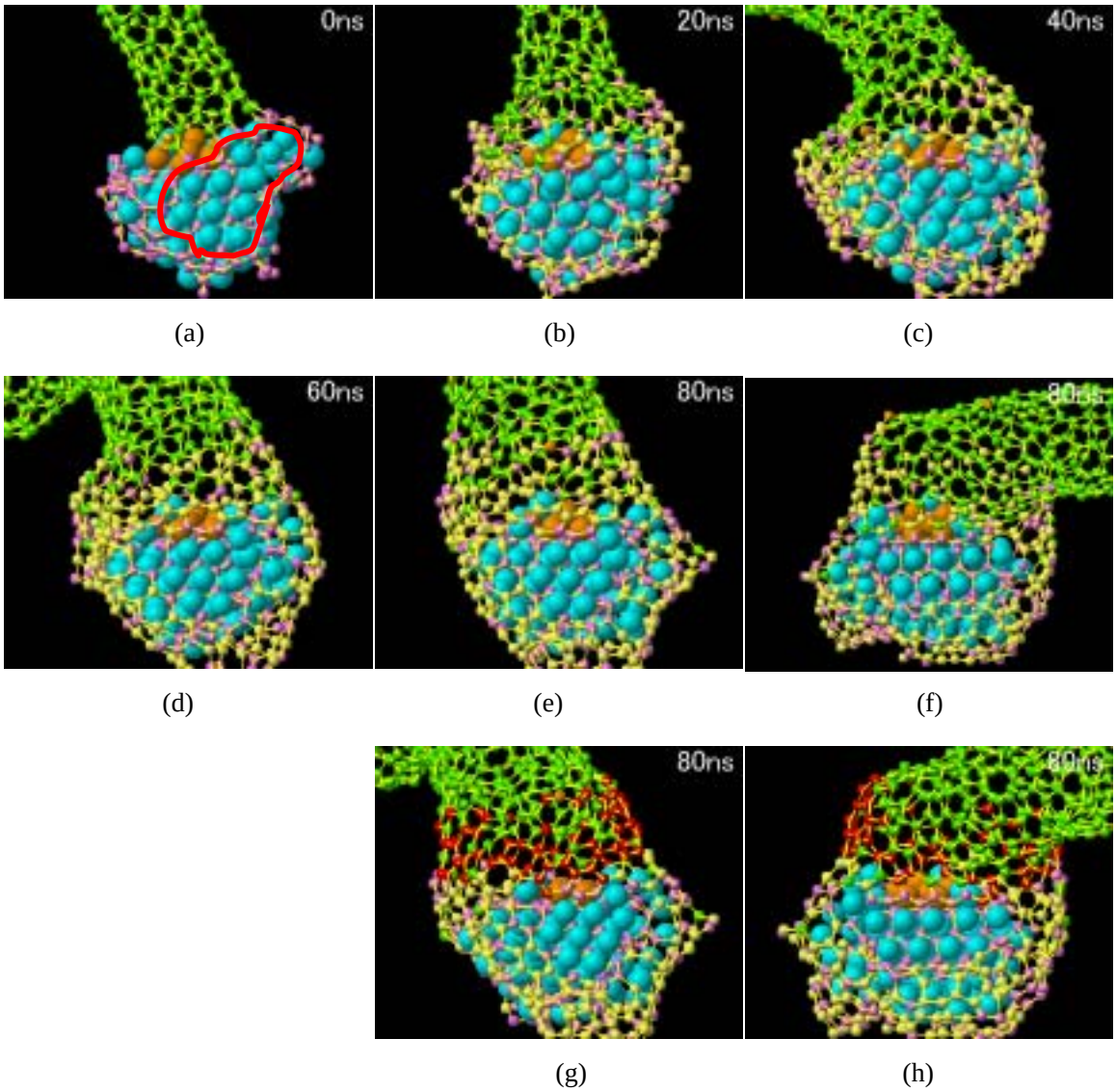


Fig.4.7 (5,5)SWNT の成長過程

このモデルでは A 面とは異なる部位で SWNT とクラスタを反応させた．Fig.4.4 と同様，初期段階から，(a)において赤い実線で示された触媒表面を通して炭素が供給され，SWNT の成長が見られる．だが，(h)と(i)における赤で示された炭素原子の分布を見てもわかるように，炭素が一方向しか組み込まれないため SWNT が大きく傾いており，このまま炭素を供給しつづけると SWNT がクラスタと接触してしまう可能性もある．

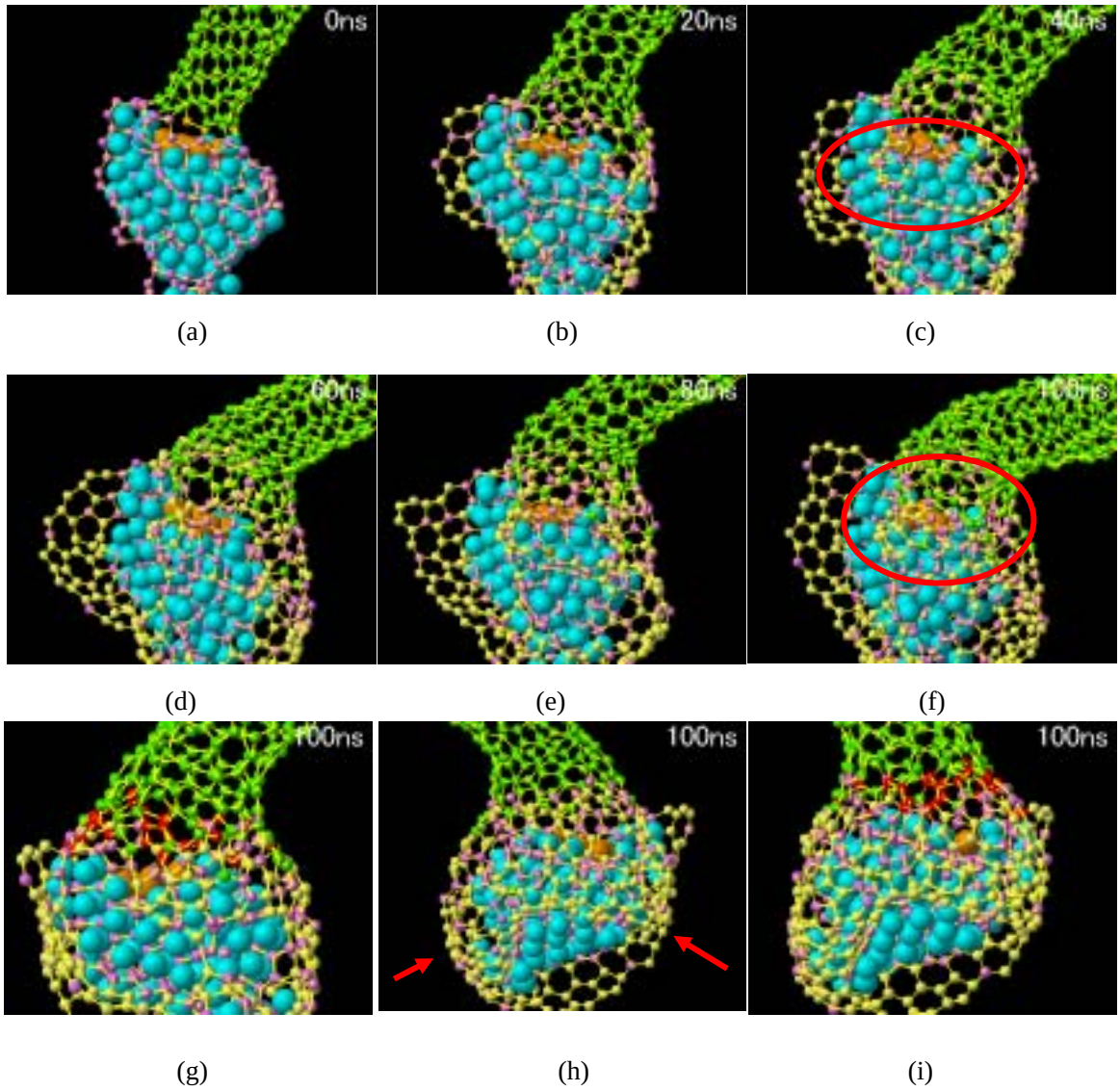


Fig.4.8 (5,5)SWNT 炭素の成長過程

(c)で示されているように $t = 40$ ns の頃からグラファイトが，SWNT の生成に使われる炭素原子の供給箇所である触媒金属表面を覆い始め，$t = 100$ ns では完全に覆われてしまった．また，(h)の赤矢印で示されているように，他のキャップ構造に炭素をとられた影響で SWNT の成長はあまり見られなかった．

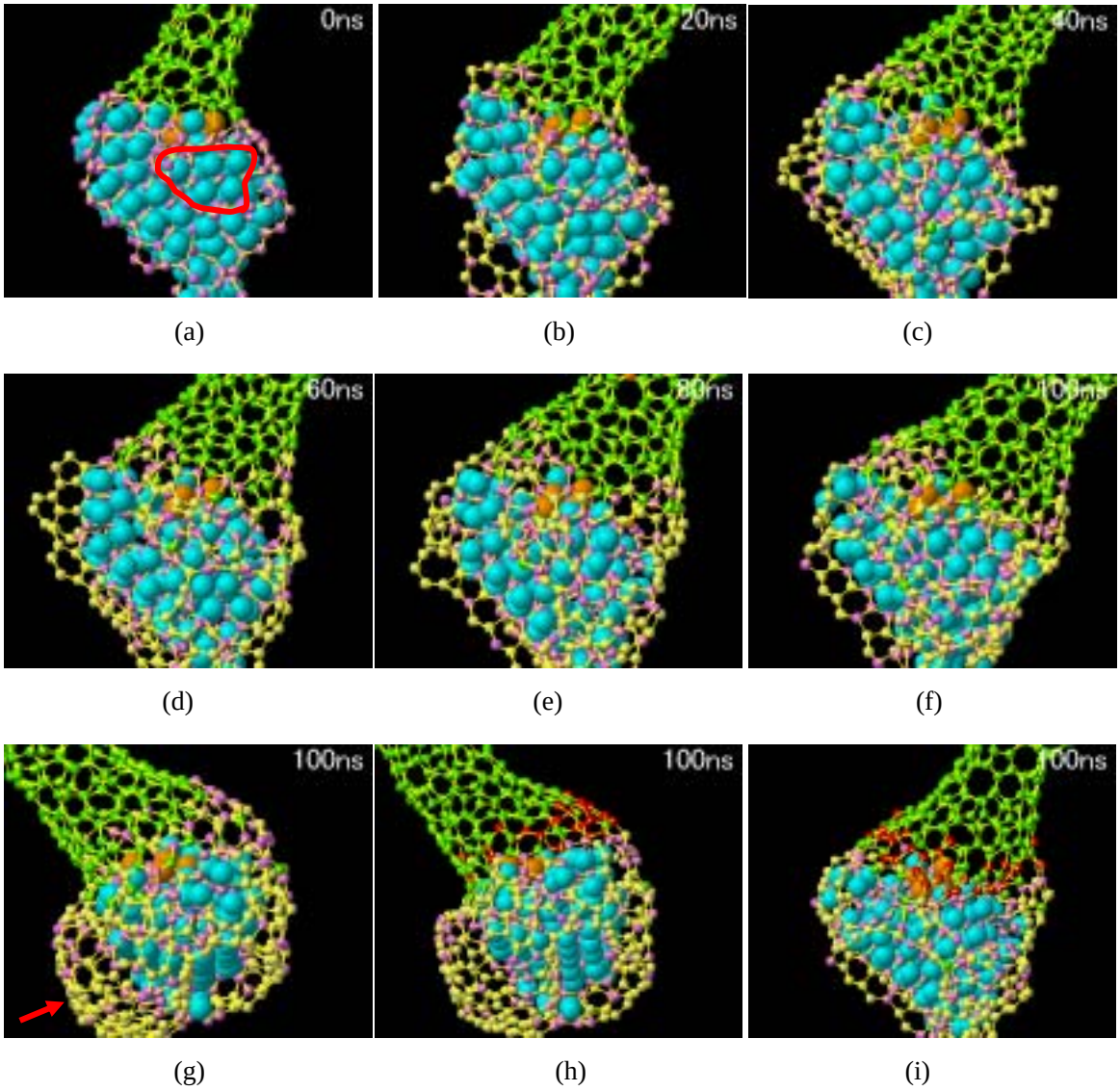


Fig.4.9 (9,0)SWNT 炭素の成長過程

(a)において赤い実線で示されている触媒表面が最後まで残ったためある程度炭素が組み込まれたが, (g)において赤い矢印で示されている大きなキャップに炭素をとられ，あまり成長しなかった

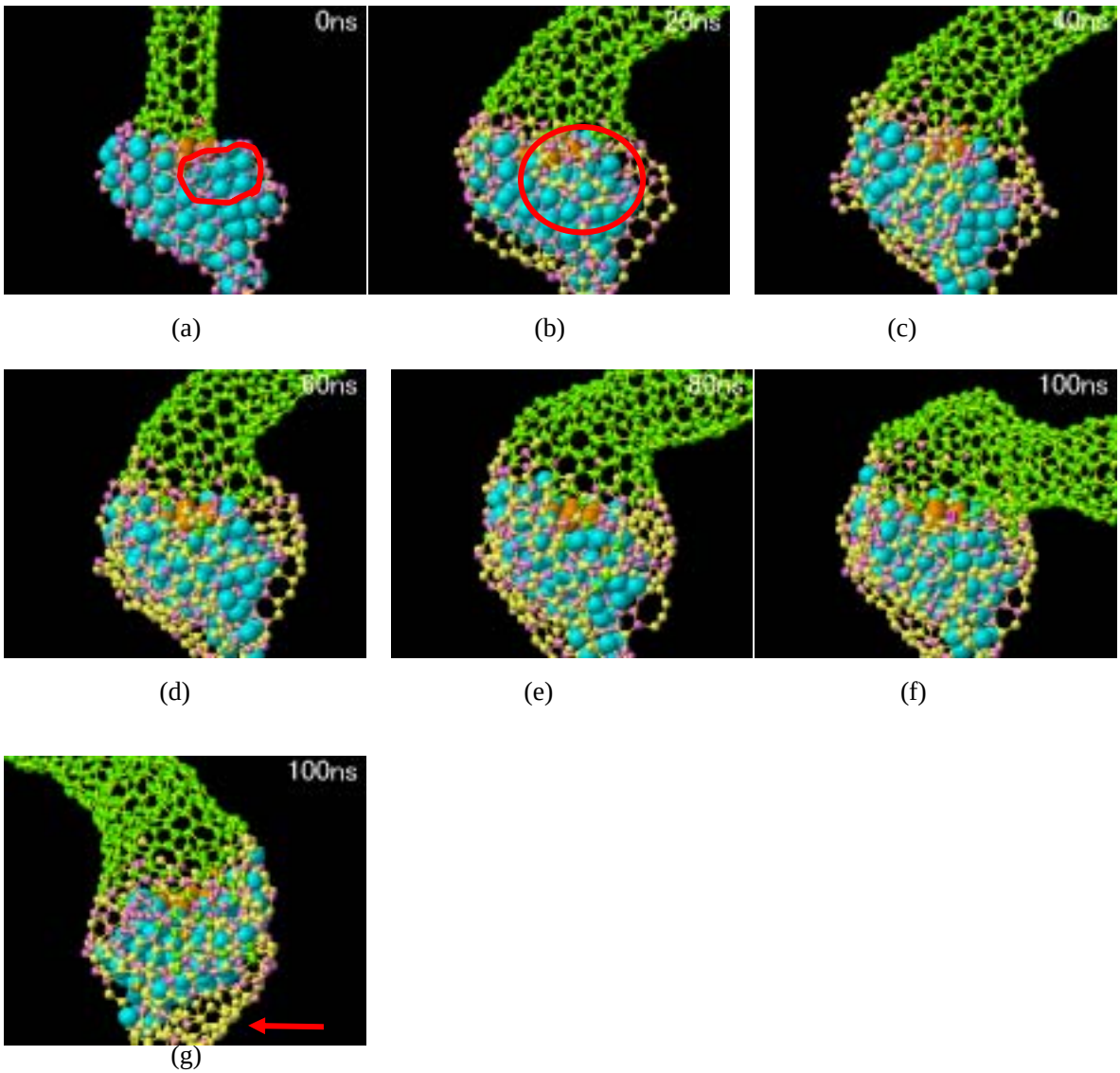


Fig.4.10 (6,5)SWNT の成長過程

(a)において赤い実線で示されている触媒表面が t = 20 ns 頃からグラファイトで覆われ始め，SWNT にあまり炭素が供給されない．また(g)で赤矢印が指し示している大きなキャップと混合したため，SWNT の構造が壊れてしまった．SWNT の成長はほとんど見られなかった．

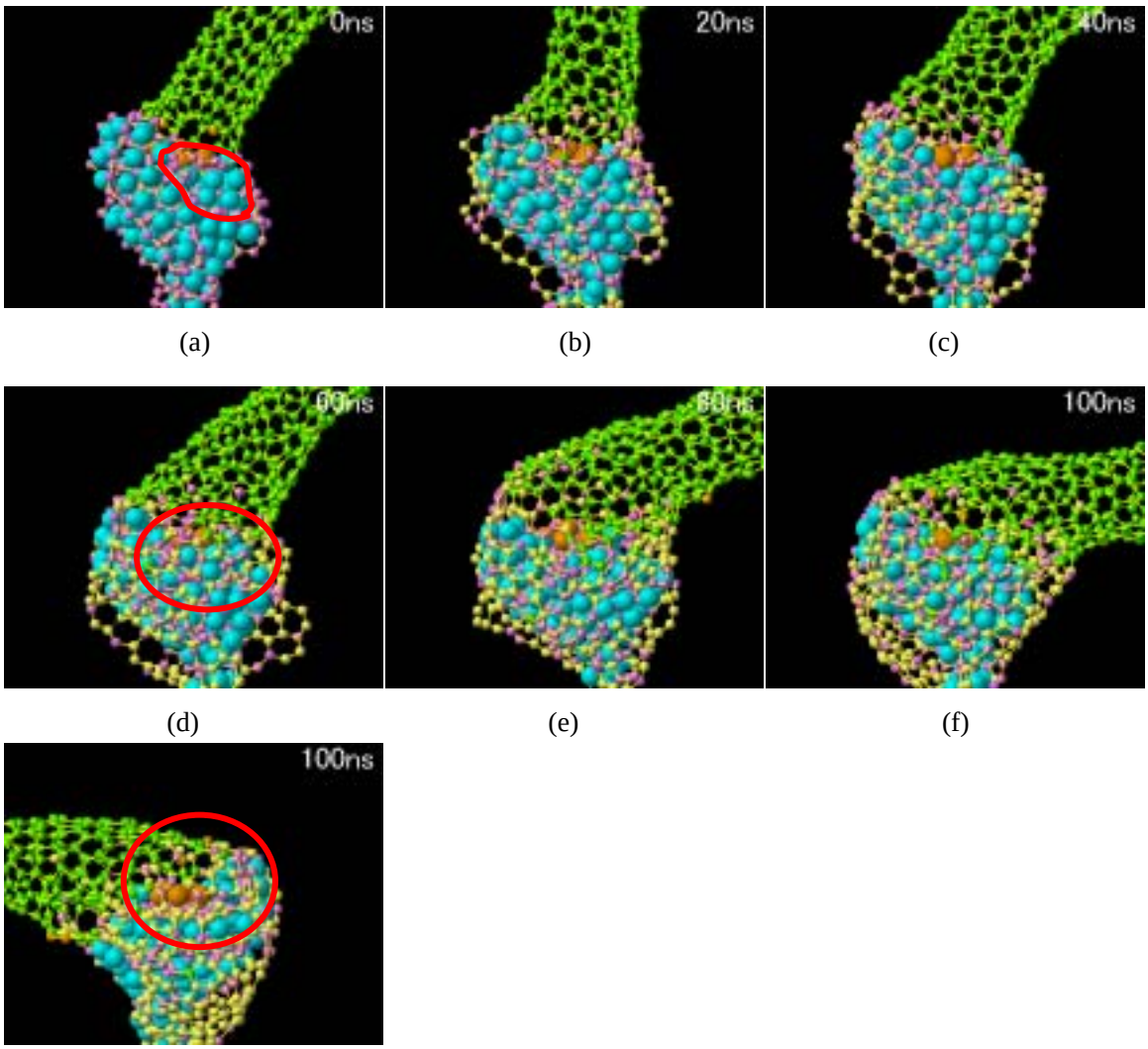
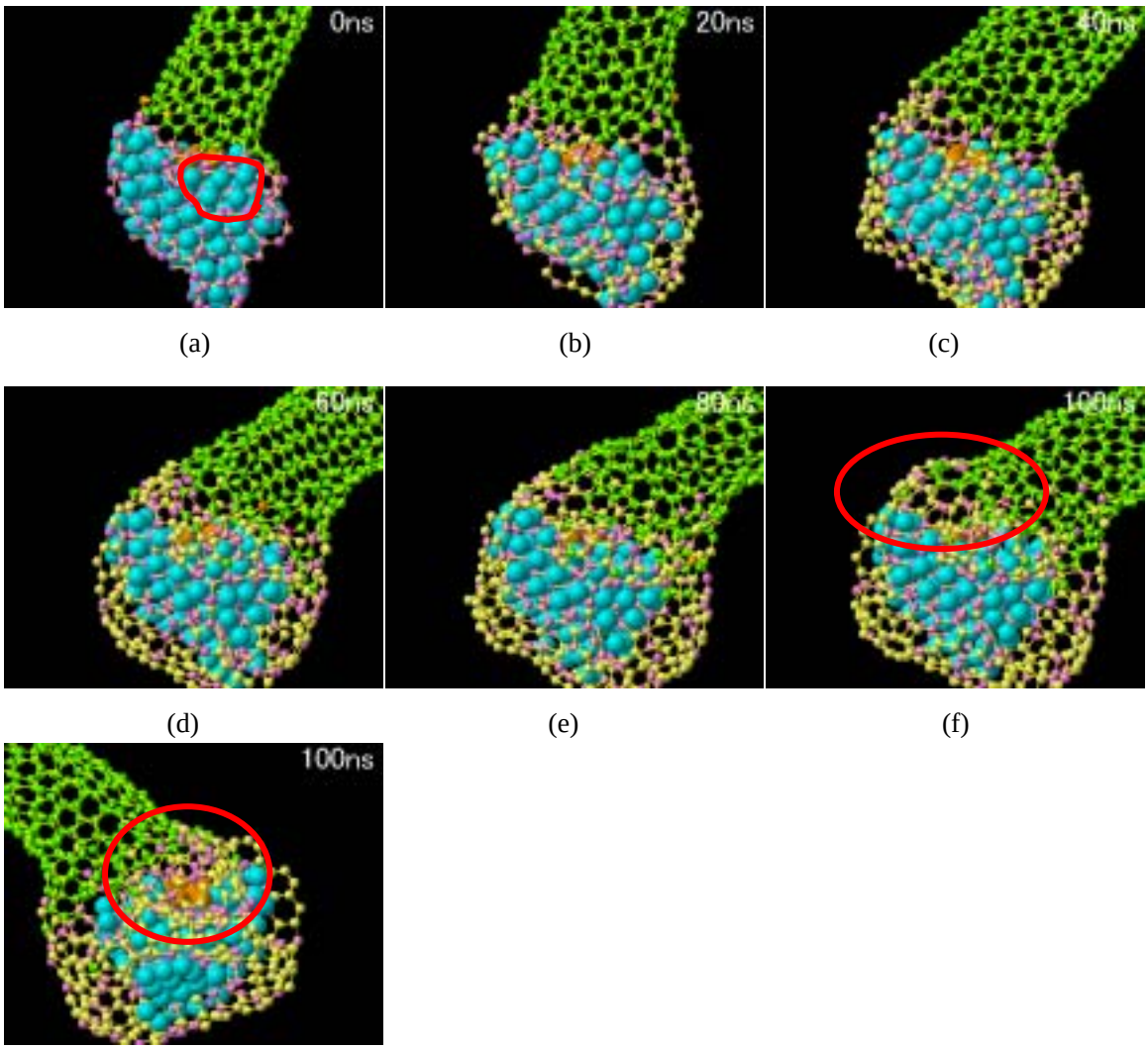


Fig.4.11 (9,1)SWNT 成長過程

(a)において赤い実線で示されている触媒表面が t = 20 ns 頃からグラファイトで覆われ始め，SWNT にあまり炭素が供給されなかった．また，(g)において赤線で囲まれたキャップが t = 40 ns 頃から成長したのに伴い, SWNT が傾いていき, 成長もほとんど確認できなかった.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

(g)

Fig.4.12 (7,7)SWNT の成長過程

(a)において赤い実線で示されている触媒表面が t = 20 ns 頃からグラファイトで覆われ始め，SWNT にあまり炭素が供給されなかった．また，(f)，(g)において赤線で囲まれたキャップが成長したのに伴い，SWNT が傾いていった

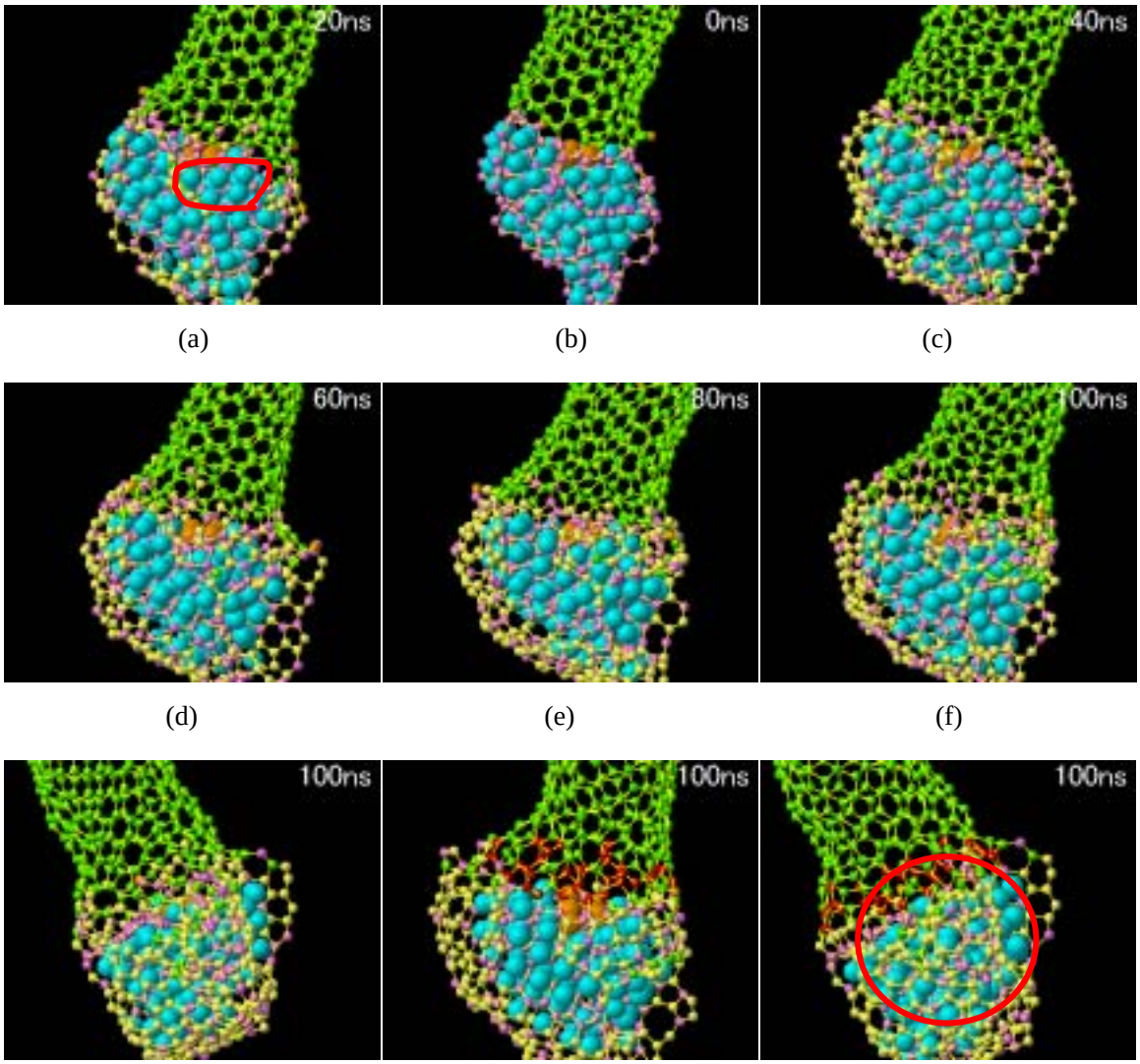


Fig.4.13 (8,8)SWNT の成長過程

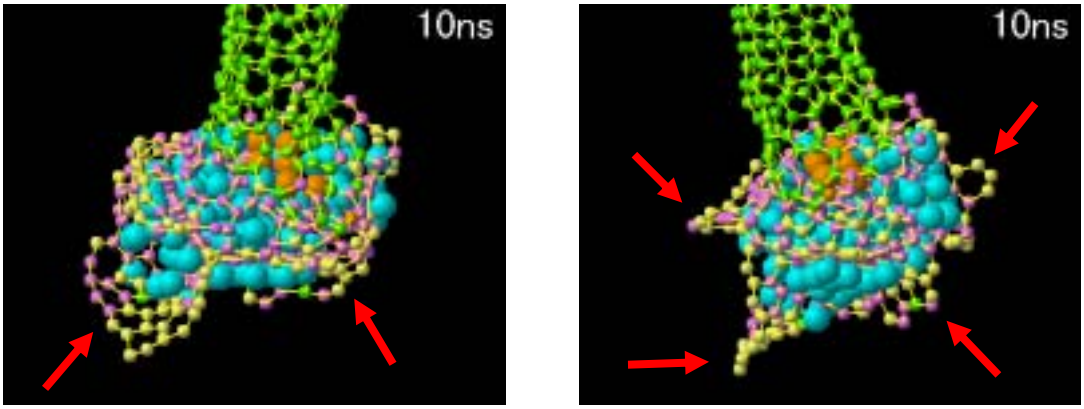
(a)において赤い実線で示されている触媒表面が t = 60 ns 頃からグラファイトで覆われ始め，SWNT にあまり炭素が供給されなかった．また，(i)において赤線で囲まれたキャップに炭素が供給されたため，SWNT の成長はあまり見られなかった．

4.4 考察

4.4.1 炭素密度が与える影響

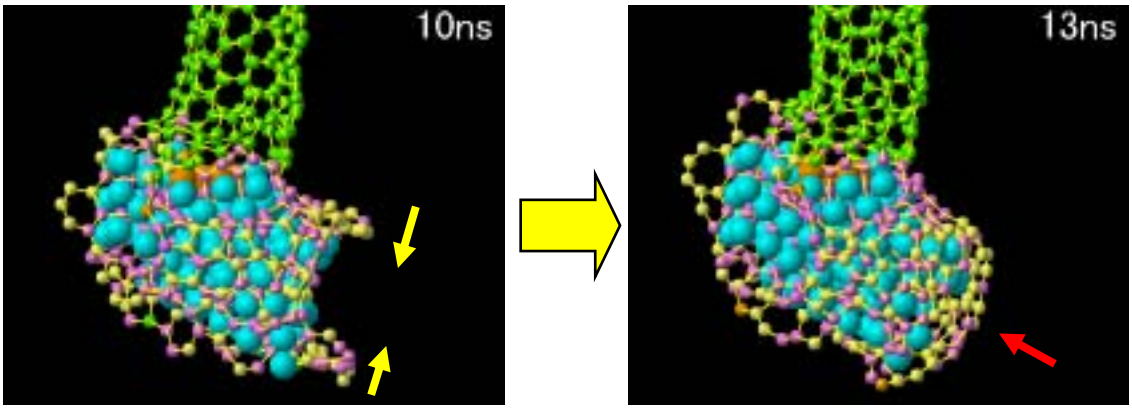
孤立炭素原子中にクラスタを配置してシミュレーションを行うと，クラスタからグラファイトが析出し(Fig.4.14)，それらは結合して触媒から浮いたキャップ構造となる(Fig.4.15). 炭素密度が高い場合，グラファイトの析出量が多く，それらが結合して小さなキャップ構造がいくつも生成される(Fig.4.16(a)). 炭素の供給量が多いため，うまく SWNT に炭素供給されれば，Fig.4.4 で見られるように，SWNT が成長する．だが，同時にキャップも成長しやすく，キャップ同士が混合してクラスタを囲むような大きなキャップが生成され(Fig.4.16(b))，そのキャップに炭素が供給されるため SWNT が成長できない場合も多い．また SWNT の近辺にキャップが生成され SWNT と混合してしまう場合もある．一方，炭素密度が低い場合，グラファイトの析出量が少ないため，100ns 経過時でも炭素密度が高い場合と比べて生成されるキャップ構造が小さく，数も少ないという傾向が見られる．だが同時に SWNT もあまり成長しない場合が多い(Fig.4.17). だが，炭素密度が高い場合も低い場合も計算時間が同じであるため，計算終了時に外部から供給された炭素の総数は，炭素密度が低い環境で計算したモデルの方が少ないということも考慮する必要がある．また，炭素密度を変えた場合, 生成されるキャップの位置や大きさは同じではなく, 炭素密度が高い場合には SWNT の成長が確認できたが，炭素密度が低い場合には付近のキャップと混合してしまい成長が確認できなかったという事例も観察された. この事例は Fig.4.18 に示していて, 炭素密度が高い場合，赤で示した境界線から両方向にグラファイトが析出しているため SWNT がうまく成長しているのに対し，炭素密度が低い場合，赤の境界線から黄色矢印の方向に析出したキャップが赤線で囲まれた部分で SWNT と混合してしまい SWNT の成長が確認できなかった. なお, Fig.4.17, Fig.4.18 を見ると, キャップの生成位置が変化しており, グラファイトが析出する位置はほぼ同じだが，キャップの生成位置は炭素密度により変化すると考えられる.

以上のことから，炭素密度が高いほうが SWNT の成長が観察しやすいが，炭素密度が高い場合，炭素の供給源である触媒の表面がキャップで覆われてしまうことが多く，以降の SWNT の成長を考える場合，炭素濃度を極端に高めることは適切ではないと考えられる.



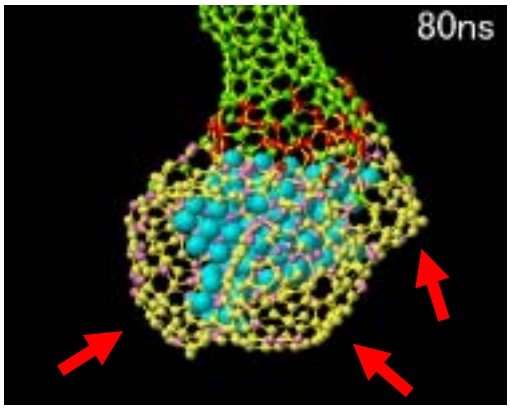
(a) (b)

Fig.4.14 (6,5)SWNT　炭素 500 個
析出するグラファイト

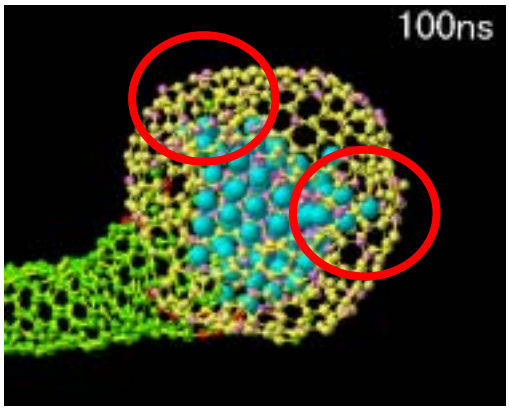


(a) (b)

Fig.4.15　(6,5)SWNT　炭素 500
キャップ構造の生成

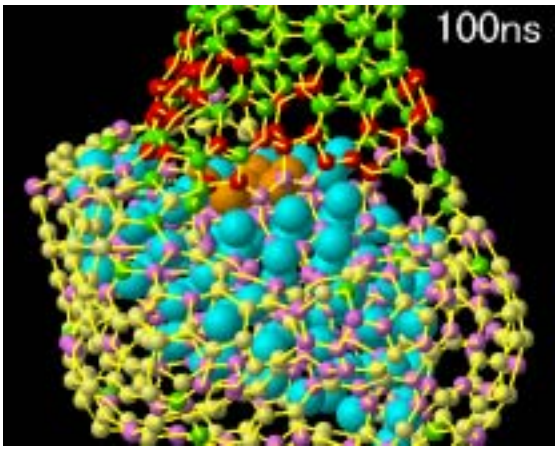


(a) (9,0)SWNT 500
生成するキャップ構造

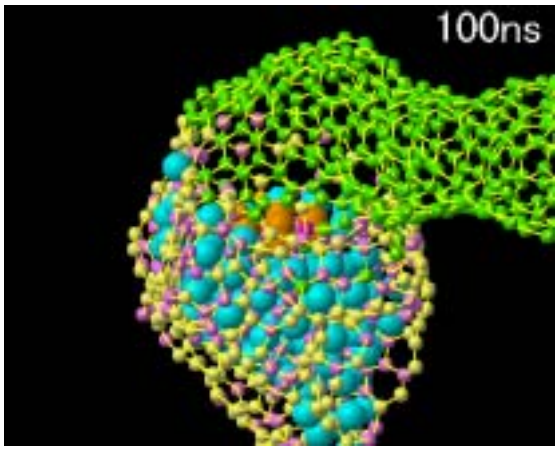


(b) (9,1)SWNT 500
混合したキャップ構造

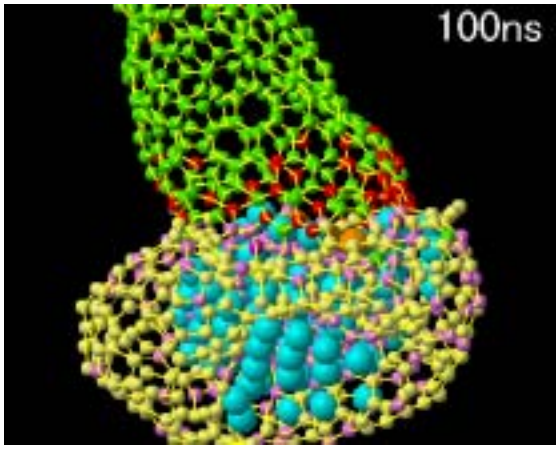
Fig.4.16 SWNT とキャップ構造



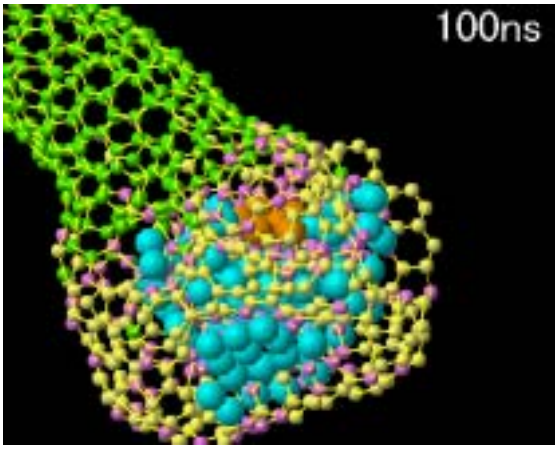
(a.1) (6,5)SWNT 炭素 500 個



(a.2) (6,5)SWNT 炭素 300 個

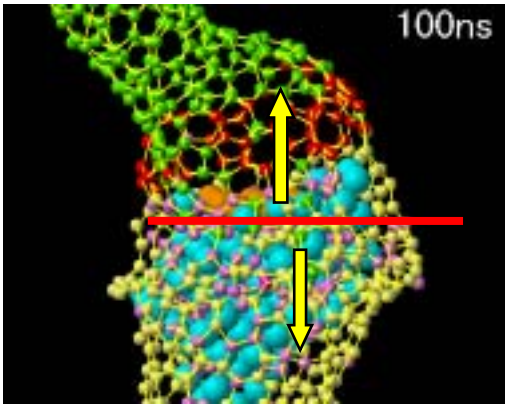


(b.1) (7,7)SWNT 炭素 500 個

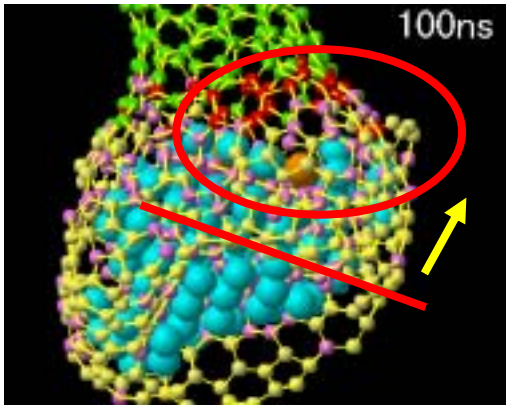


(b.2) (7,7)SWNT 炭素 300 個

Fig.4.17 炭素数の違いによる SWNT の成長の違い



(a) (5,5)SWNT 炭素数 500

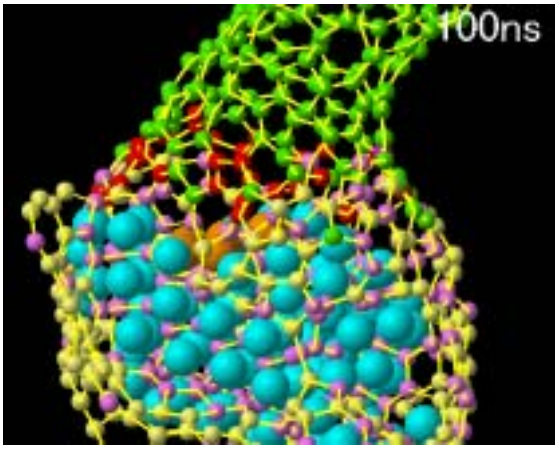


(b) (5,5)SWNT 炭素数 300

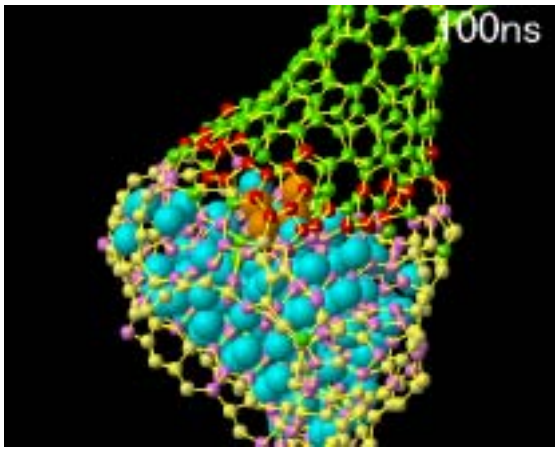
Fig.4.18 炭素密度の差による成長の違い

4.4.2　カイラリティが与える影響

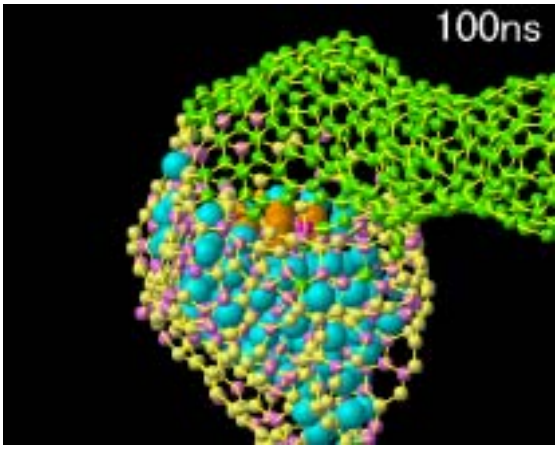
カイラリティが(5,5)，(9,0)，(6,5)，(9,1)の SWNT をクラスタと反応させ，内部の孤立炭素原子数が 300 個のセル中に配置し，100ns 間計算したものを Fig.4.19 に示す．これらの SWNT はほぼ同程度の直径を有し，カイラル角が SWNT の成長に与える影響を，直径依存性とは独立して検証することができる．



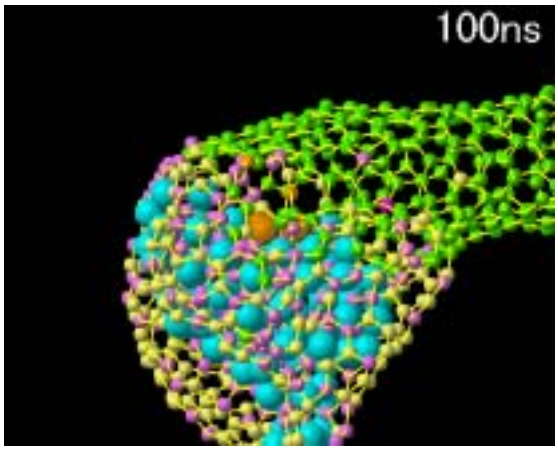
(a) (5,5)SWNT



(b) (9,0)SWNT



(c) (6,5)SWNT



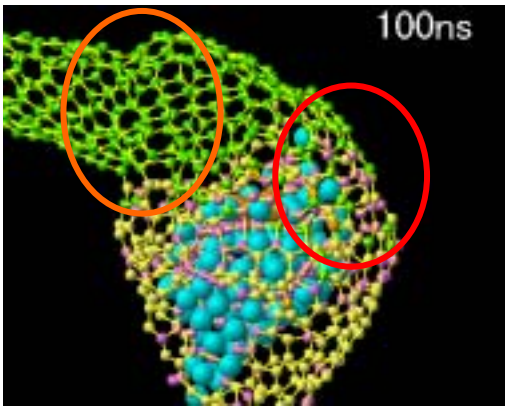
(d) (9,1)SWNT

Fig.4.19 カイラル角の差による成長の違い

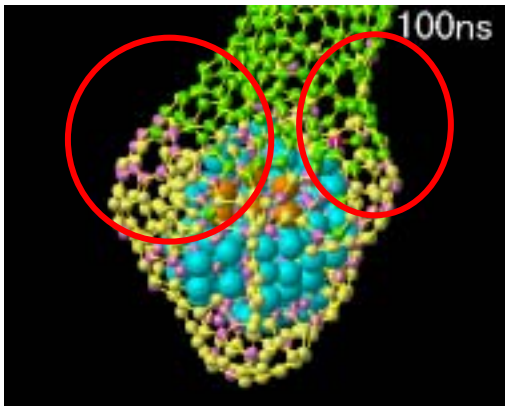
四つのモデル全てで，t = 100 ns において成長部分が短すぎるため，そのカイラリティが判別できず，カイラル角が SWNT の成長に与える影響は観察できなかった．

次に SWNT の直径が与える影響は観察する．本研究において当初から使用していた，カイラリティが(5,5)，(9,0)，(6,5)，(9,1)の SWNT の他に，Fig.4.2 において，A 面から生成されているキャップと同等の半径を持った SWNT を a 面でクラスタと反応させれば SWNT の成長過程が観察できると考え，新たにカイラリティが(7,7)，(8,8)の SWNT を反応させた．

その結果，直径が(6,5)の SWNT の直径以上のものは，炭素密度に関わらずほぼ全て SWNT 付近に生成されるキャップ構造と混合してしまい，大きな中空構造を形成した．この結果から，本シミュレーションのようにクラスタと SWNT を反応させた場合，SWNT の直径が大きければ，近辺に生成されるキャップと混合しやすく，SWNT の構造が壊れていく傾向が見られる．Fig.4.20 の赤で囲まれた部分は，SWNT において，キャップと混合することで構造が壊れている部分を示しており，橙で囲まれた部分は構造が壊れることによる SWNT の変形を表している．



(a)SWNT(6,5) 炭素 300



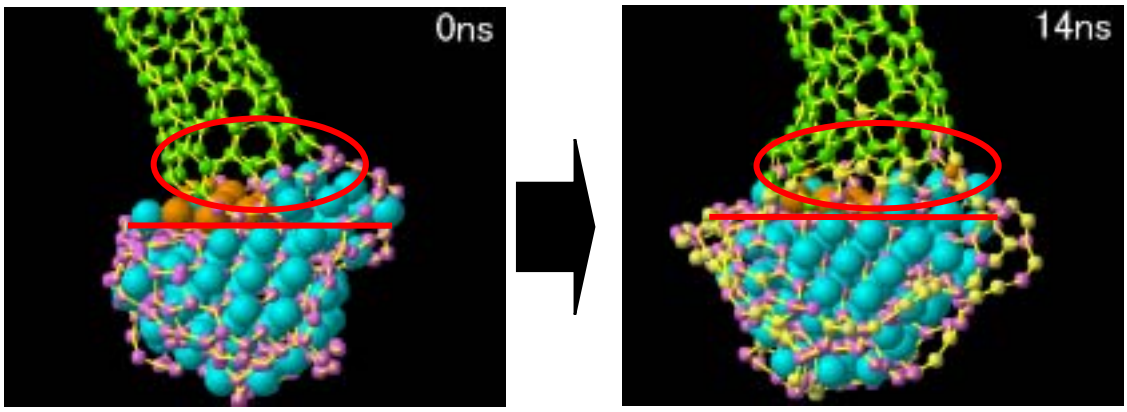
(b)SWNT(7,7) 炭素 300

Fig.4.20 キャップと混合する SWNT

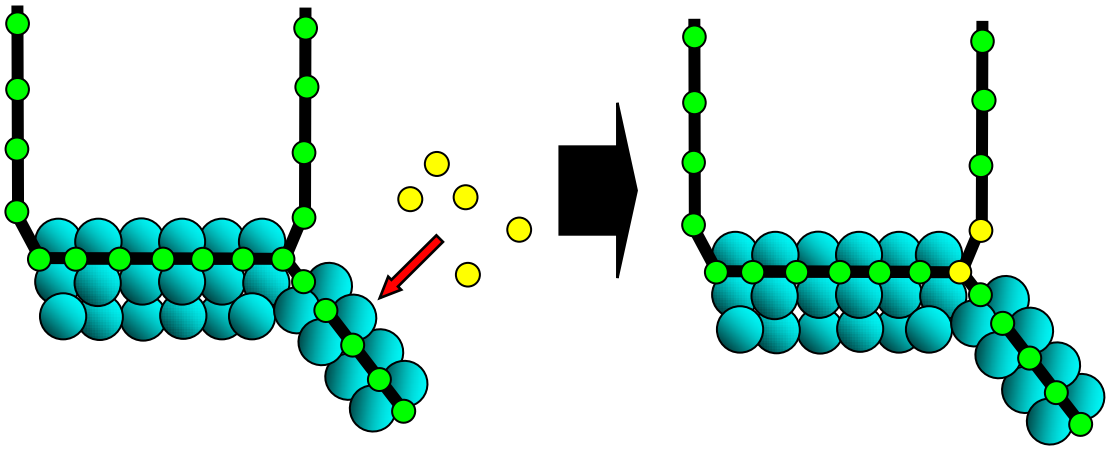
4.4.3　SWNT の成長に関する考察

本シミュレーションにおいて，SWNT が成長したと考えられるモデルについての考察を述べる．共有結合していない炭素原子間には Lennard－Jones ポテンシャルが加えられているので, 炭素は Ni を介してクラスタ内部に供給される. クラスタは既に飽和しているため，炭素が SWNT とクラスタの接合部から析出し，SWNT を押し上げて成長するというのが研究当初の SWNT 成長モデルであった(Fig.4.21)．シミュレーションを行った結果，供給された炭素が SWNT を押し上げるだけではないということがわかった.

SWNT が成長したと考えられるモデルの一つである(5,5)SWNT において，成長に寄与した炭素原子の動きを調べるため，セル内に配置後，t = 100 ns において赤で表示されている炭素原子の一次元座標を測定した．なお測定するのは，基準平面からの時間ごとの距離であり，平面より SWNT の側にあれば正，そうでなければ負で表現した．その結果分かった炭素原子の動きは(a)あまり変動しないもの，(b)急上昇するもの，(c)段階的に上昇するものの三種類に分けられた．各々の動きをする炭素原子の中で代表的なものを Fig.4.22 に示す．次にこれらの動きをする炭素原子の中で(b)急上昇するものに注目した．Fig.4.23 において橙線で囲まれた領域に見られる赤で表示されたものが，先で述べた急上昇する炭素原子である．この図から，SWNT の成長部に近辺の炭素原子が組み込まれていく様子が観察でき，Fig.4.433 のグラフは 40ns から 70ns の間の炭素原子の急激な上昇を示している. 以上のことから，SWNT は周りに存在する炭素を吸収して成長していると考えられる．また，外部からの炭素供給によりある程度 SWNT が成長してから炭素の吸収がおこるため，SWNT の成長には，炭素の外部供給と周りからの吸収がおこりやすい状況考えるのが重要だと思われる.

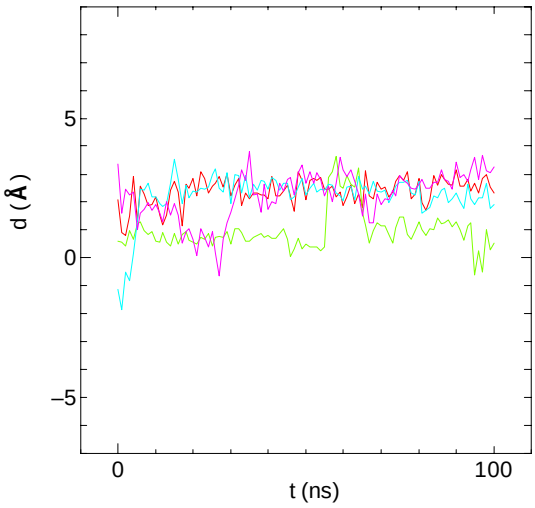


(a) (5,5)SWNT 炭素の析出

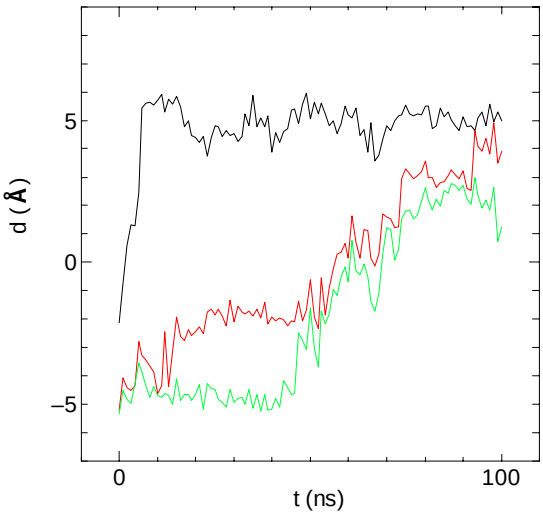


(b) (5,5)SWNT 炭素の析出のモデル

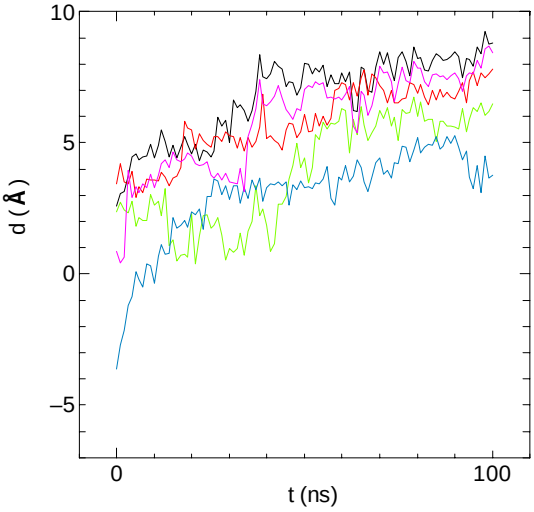
Fig.4.21 (5,5)SWNT 炭素の析出とそのモデル



(a) Stagnation

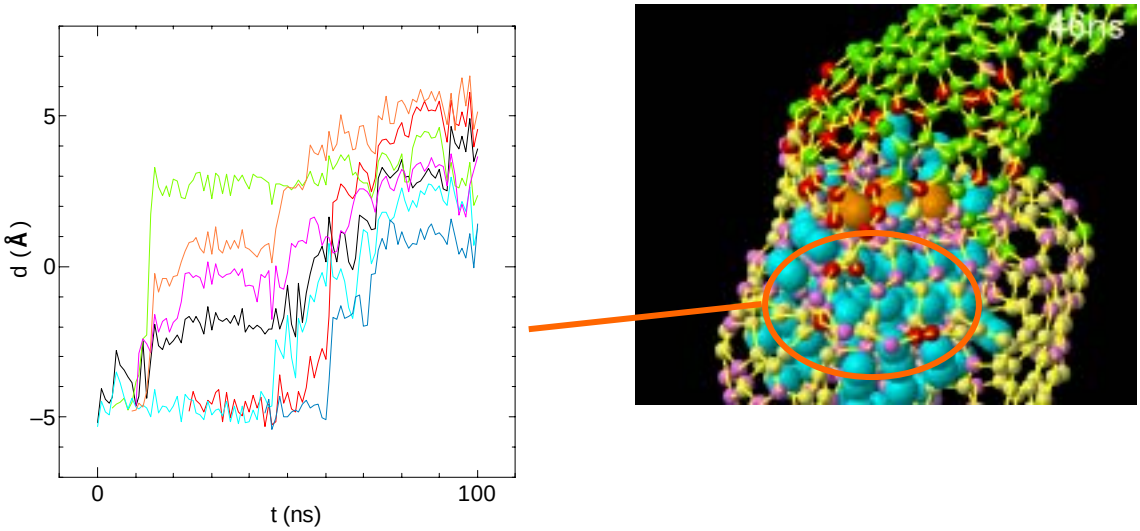


(b) Jump

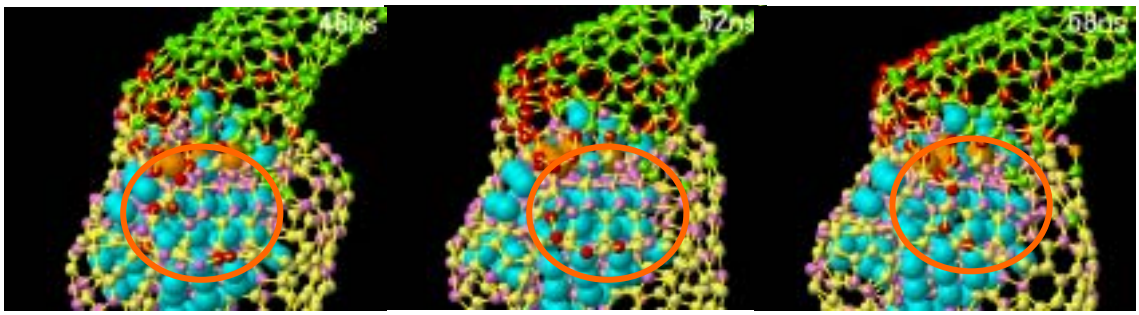


(c) Gradual rise

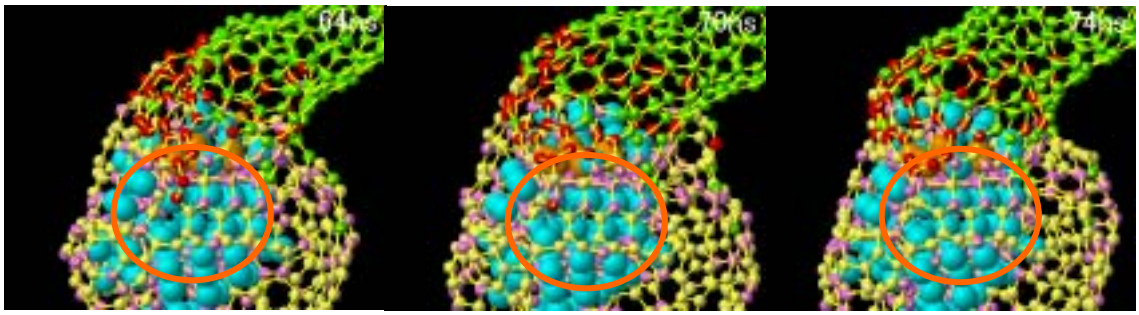
Fig.4.22 炭素原子の動き



(a) 特定の炭素の移動量



(b) t = 46 ns (c) t = 52 ns (d) t = 58 ns



(d) t = 64 ns (e) t = 70 ns (f) t = 74 ns

Fig.4.23 急上昇する炭素原子の動き

第 5 章　結論

5.1　結論

1. CCVD 法における SWNT の定常成長のシミュレーションの前段階として，SWNT と Ni クラスタを反応させて SWNT の生成過程に類似したクラスタの生成を試みたが，Ni 原子が SWNT を覆い，それにつれて SWNT の構造が壊れてしまった．そこで，あらかじめ炭素で飽和させた Ni クラスタを用意し，SWNT と反応させたところ，SWNT の生成過程に類似したクラスタを得た．
2. 異なるカイラリティを持つ SWNT を用いて，SWNT の生成過程に類似したクラスタをいくつか作成し，それらを全方向に周期境界条件を課したセル内に孤立炭素原子と共に配置し計算を行った．結果として，炭素密度が高いと，クラスタ表面にいくつもキャップ構造が生成されてしまうこと，SWNT の直径が大きいと他のキャップ構造と混合する傾向が見られること，SWNT の成長において金属触媒表面からの炭素供給だけでなく，周りから炭素を吸収する動きが見られることが分かった．

5.2　今後の課題

1. 本研究では，いくつかのモデルにおいて SWNT の成長が観察できたが，時間の都合上 100 ns 程度しか計算できなかったため，SWNT が定常成長していくかどうか，そして定常成長する場合 SWNT がどのような影響を及ぼすかは不明である．そのため，さらに長い時間シミュレーションを行う必要があると思われる．
2. SWNT の成長過程において炭素を吸収する動きが見られたが，そのメカニズムを明らかにすることができなかった．今後，SWNT の成長部のエネルギー状態を調べるなどしてこれを明らかにしたいと思う．

謝辞

丸山研に入って一年がたち，この論文を書くことになりましたが，これまで非常に多くの方々にお世話になりました．

日々の研究生活や論文執筆において，貴重な助言をもって指導してくださいました，丸山教授に心から感謝致します．また，研究室を支えてくださった井上さん，渡辺さんにも大変お世話になりました．

研究対象として分子動力学を選びましたが，何も知らなかった自分にプログラムを丁寧に教えてくださいました，平間さん，ほんとうにありがとうございました．プログラムだけでなく中間試問の準備や論文執筆の際には深夜まで付き合っていただき，いくら感謝してもしきれません．また，塩見さんには的確なアドバイスをいただき，研究をスムーズに進めることができました．ありがとうございました．

研究分野が違うため共同でなにかをするということはありませんでしたが，宮内さん，エリックさん，石川さん，シャンロンさん，小泉さん，門脇さん，ハイさんら先輩方からは研究に対する真摯な姿勢を学ぶことができました．ありがとうございました．

同室で些細なことでも相談に乗っていただいた西村さん，小倉さん，佐々木さん，ジャンイーさん，ありがとうございました．

同じ卒論生として一年間過ごしてきた大川君の研究に取り組む姿勢は，自分の励みになりました．

丸山研の皆さんのおかげで，大学生活最後の年を楽しく過ごすことができました．最後にもう一度みなさんにお礼を言います．ありがとうございました．

参考文献

[1] H. W. Kroto, *et al*., *Nature*, **318**-6042 (1985), 162.

[2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347** (1990), 354.

[3] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991), 56.

[4] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.

[5] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** (1990), 627.

[6] K.Mukhopadhyay,A.Koshio,T.Sugai,N.tanaka,H.Shinohara,Zkonya,J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett*., **303**, (1999)117.

[7] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi,, S. Chiashi, M. Kohno,“ Low-Temperature Syntesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol ”, *Chem. Phys. Lett*., **360**, (2002)229-234.

[8] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, “ Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Catalycally Synthesized from Alcohol”, *Chem. Phys. Lett*., (2003)374, 53-58

[9] Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett*, **382** (2003) 381.

[10] 澁田靖,「単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学」,東京大学学位論文, 2004.

[11] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458.

[12] Tersoff, *J. Phys. Rev. Lett*., **56**-6 (1986), 632.

[13] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, “A Molecular Dynamics Study on the Formation of Metallofullerene”, *Euro. Phys*.J.D9(1999)385-388.

[14] 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 65-630B(1999)421-436.

[15] 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.

[16] F. Banhart, J.-C. Charlier, P.M.Ajayan, “Dynamic Behavior of Nickel Atoms in Graphitic Network”, *Phys. Rev. Lett.* 84(2000)686-689

以上

卒業論文

単層カーボンナノチューブ成長の

分子動力学

通し番号 1－64 ページ完

平成 19 年 2 月 2 日提出

指導教員　丸山　茂夫教授

50175　伊豆　好史