修 士 論 文

制限空間内での
単層カーボンナノチューブ成長の分子動力学

1－６９ページ完

平成２１年２月１３日提出

指導教員　丸山 茂夫 教授

７６１７９　伊豆　好史

目次

第 1 章　序論 **5**

1.1　カーボンナノチューブ **5**

1.2　CNT の合成方法 **7**
1.2.1　アーク放電法 7
1.2.2　レーザーオーブン法 7
1.2.3　触媒 CVD 法 8

1.3　SWNT の幾何学的構造 **9**

1.4　SWNT の生成モデル **11**
1.4.1　スクーターモデル 11
1.4.2　根元成長モデル 11

1.5　分子シミュレーションによる CNT 生成過程の研究 **12**

1.6　SWNY の内部空間の利用 **13**

1.7　研究目的 **14**

第 2 章　計算方法 **15**

2.1　古典分子動力学 **15**

2.2　原子間ポテンシャル **16**
2.2.1　Brenner ポテンシャル 16
2.2.2　炭素・金属原子間，金属原子間ポテンシャル 17
2.2.3　Lennard-Jones ポテンシャル 19

2.3　第一原理計算 **20**

2.4　温度制御 **21**

2.5　周期境界条件　22

2.6　数値積分法　24

2.7　時間刻み　26

第 3 章　ナノチューブ内部での触媒金属からの SWNT 成長　27

3.1　初期条件　27

3.2　計算条件　28

3.3　内層 SWNT の生成過程　30

3.4　触媒金属への炭素原子の供給過程　35

3.4.1　クラスタ内部における炭素原子の挙動　36

3.4.2　クラスタに供給される炭素原子の挙動　38

3.5　外層 SWNT が内層 SWNT 形成に与える影響　42

3.5.1　外層 SWNT が内層 SWNT のカイラリティに与える影響　42

3.5.2　外層 SWNT が内層 SWNT の成長過程に与える影響　44

3.6　DWNT の層間距離　48

第 4 章　ナノチューブ内部でのフェロセン由来の SWNT 成長　50

4.1　初期条件　50

4.2　計算条件　50

4.3　内層 SWNT の生成過程　51

4.4　触媒金属への炭素原子の供給過程　55

4.5　外層 SWNT が内層 SWNT 形成に与える影響　59

4.5.1　外層 SWNT が内層 SWNT のカイラリティに与える影響　59

4.5.2　外層 SWNT が内層 SWNT の成長過程に与える影響　61

4.6　DWNT の層間距離　63

第 5 章　結論　65

謝辞　66

参考文献　67

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よく知られているものに，ダイヤモンド，グラファイト，無定形炭素がある．ダイヤモンドは炭素原子の sp^3 結合により 3 次元構造をしており，グラファイトは sp^2 結合により 2 次元構造をしている．なお，一層のグラファイトはグラフェンと呼ばれる．また，無定形炭素はグラファイトが乱雑に集合した構造をしている．炭素の同素体はこれら三種類のみであると考えられていたが，1985 年に Kuroto，Smalley，Curl らによってフラーレン C_{60} と呼ばれる新たな炭素同位体が発見された[1]. これ以降フラーレンの研究が盛んに行われるようになり，C_{60} だけでなく C_{70} や C_{80} といった高次フラーレンや，La，Sc などを内包した金属内包フラーレンなどが発見されている(図 1.1).

1990 年には Krätschmer，Huffman らによってアーク放電法によるフラーレンの大量合成法が開発された[2]．アーク放電法とは向かい合ったグラファイト電極間でアーク放電を起こすことで，陽極を分解蒸発させる方法である．なお，フラーレンはアーク放電を行った際に，グラファイト電極を収める容器の内壁に付着した煤の中に大量に生成される．この大量合成法の開発によりフラーレンの研究は一層の広がりを見せた．

一方，飯島らは，フラーレンを生成するアーク放電法において，フラーレンを含む煤ではなく，グラファイト電極の陰極側に堆積した炭素に注目し，1991 年にカーボンナノチューブ(carbon nanotube，CNT)と呼ばれる炭素の針状結晶を発見した[3]．この時に発見されたカーボンナノチューブは，筒状に丸まったグラフェンシートが入れ子状になった構造をしており，多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube，MWNT)と呼ばれている(図 1.1 (a))．なお，MWNT で 2 層構造をしているものを特に 2 層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube，DWNT)と呼ぶ(図 1.1 (b))．1993 年には，再び飯島らによって筒状に丸まったグラフェンシートが一層のみである単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube，SWNT)が発見され[4] (図 1.1 (c))，CNT の研究が盛んに行われ

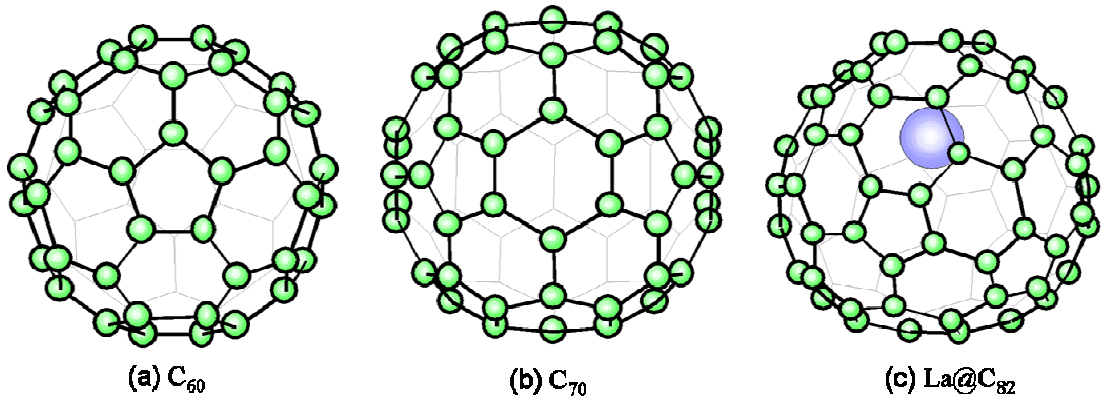
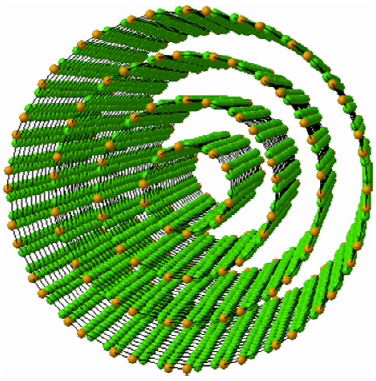


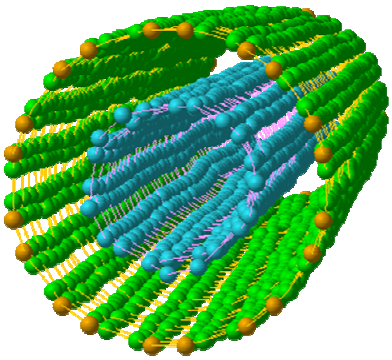
Fig. 1.1 Images of (a)Fullerene C_{60}，(b)Fullerene C_{70}，(c)La@Fullerene C_{82}.

るようになった．

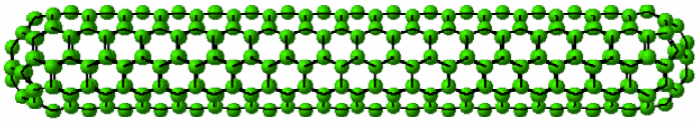
SWNT は，高い熱伝導性・機械的強度を持つことや，グラフェンシートの巻き方によって電気伝導性が異なるといった特異な物性を有していることから，次世代の半導体材料，あるいは高伝導性を有する材料として注目されている．また，最近ではフラーレンを充填した SWNT であるピーポッド (図 1.1 (d))や，CNT 内部で作成した金属錯体ナノワイヤといった CNT を利用した新しい材料も次々に発見されている．



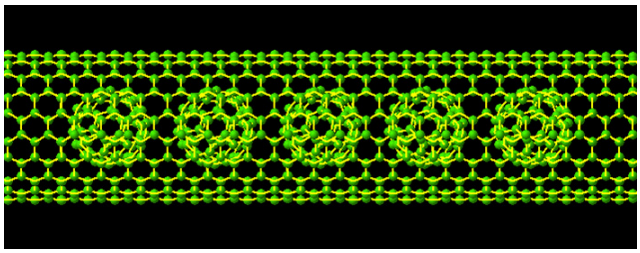
(a) MWNT



(b) DWNT



(c) SWNT



(d) Peapod

Fig 1.1 Images of various CNT morphologies.

1.2 CNT の合成方法

CNT の合成方法としては，アーク放電法，レーザーオーブン法，触媒 CVD 法が一般的である．以下で，これらの合成方法についての説明を行う．

1.2.1 アーク放電法

アーク放電法で用いる実験装置の概略を図 1.2 に示す．アーク放電法とは上述のように対向したグラファイト電極間でアーク放電を起こす方法である．この方法を行う際に，陽極として微量の金属を含んだグラファイト電極を使用し，希ガス雰囲気中でアーク放電を行うと，陰極に炭素が堆積し，その中から CNT が得られる．

1.2.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法で用いる実験装置の概略を図 1.3 に示す．レーザーオーブン法では，まず, Ar ガス中にある, 微量の金属を含んだグラファイト棒を電気オーブンによって 1200℃に加熱する．次に，レーザーをグラファイト棒に照射することで蒸発させる．すると，グラファイト棒の後方に煤が付着し，その中からカーボンナノチューブが得られる．他の合成方法と比較して，生成した単層カーボンナノチューブの直径分布が狭い，ナノチューブが束状に集まっている，といった特徴がある．

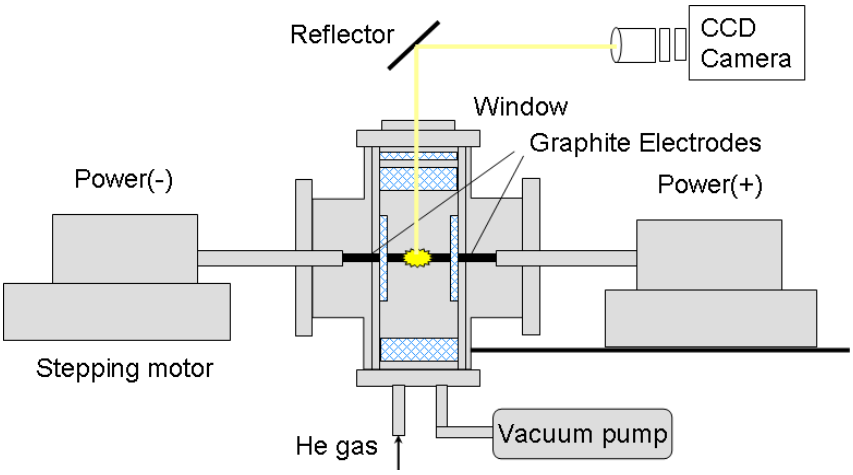


Fig.1.2 Schematic of experimental apparatus of arc-discharge technique.

1.2.3 触媒 CVD 法

触媒 CVD 法で用いる実験装置の概略を図 1.4 に示す．触媒 CVD 法とは，800～1200 ℃程度に加熱した反応炉中で，触媒金属と炭素源となるガスを熱分解して反応させることで CNT を生成する方法である．この方法は，装置が単純であり，低コストで CNT の大量合成が可能であることから，近年 CNT の生成方法として主流になりつつある．

触媒 CVD 法による SWNT 合成の炭素源としては，メタン，アセチレンといった炭化水素ガス，HiPco 法[5]として有名な一酸化炭素，低音で高純度な SWNT の合成が可能なエタノールなどのアルコールがある[6]．また，触媒金属としては鉄，コバルト，ニッケルなどが一般によく使われている．

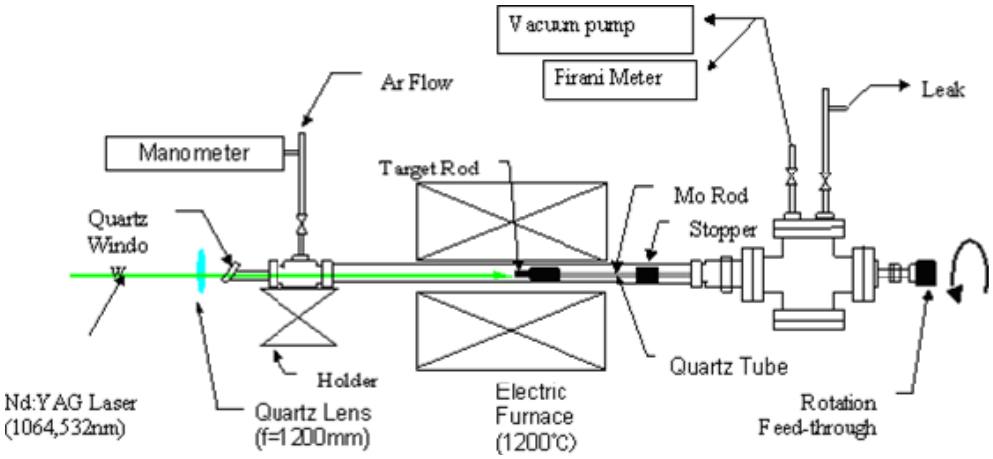


Fig.1.3 Schematic of experimental apparatus of laser-oven technique.

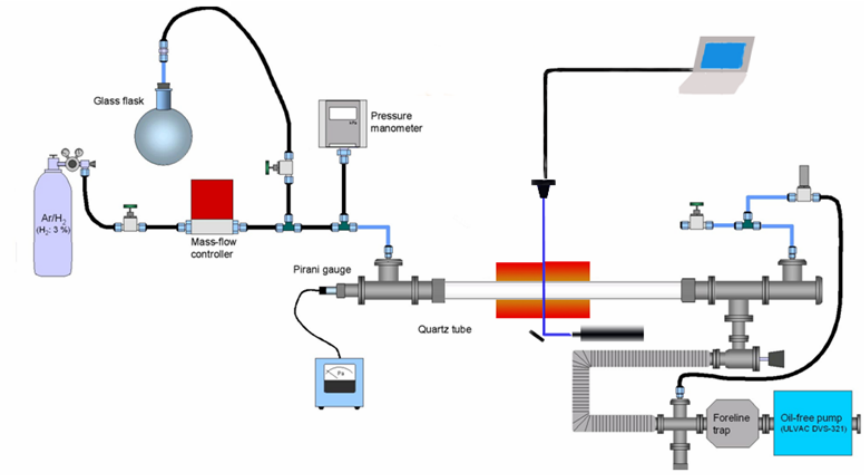


Fig.1.4 Schematic of experimental apparatus of CCVD technique.

1.3 SWNT の幾何学的構造

SWNT はグラフェンシートの一部を切り出したものを筒状に丸めた構造をしており，非常にアスペクト比が高いのが特徴である．

SWNT には，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，下記で説明するカイラルベクトル(chiral vector)と呼ばれるパラメータである．カイラルベクトルによって，SWNT の直径，カイラル角と呼ばれる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．ただし，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，一般に螺旋方向は無視される．

カイラルベクトルの定義は，SWNT を平面に展開した(図 1.9)における，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 a_1 と a_2 を用いて，

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

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

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

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

と表せる．a_{c-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(zigzag)型, アームチェア(armchair)型と呼ぶ. その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものをカイラル(chiral)

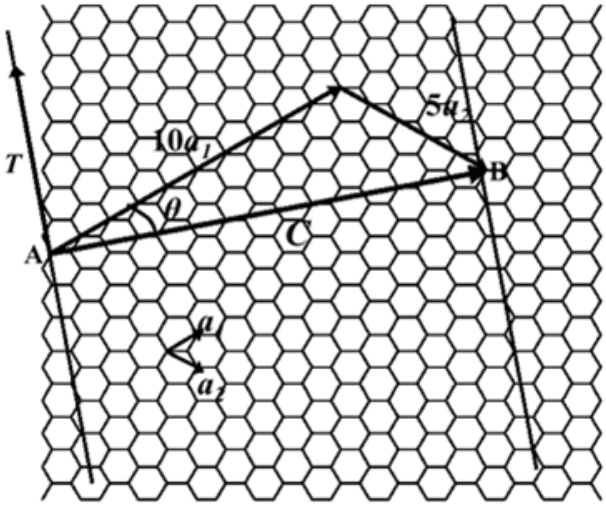


Fig. 1.5 Chiral vector.

型と呼ぶ．それぞれの型のチューブの例を図 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．

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

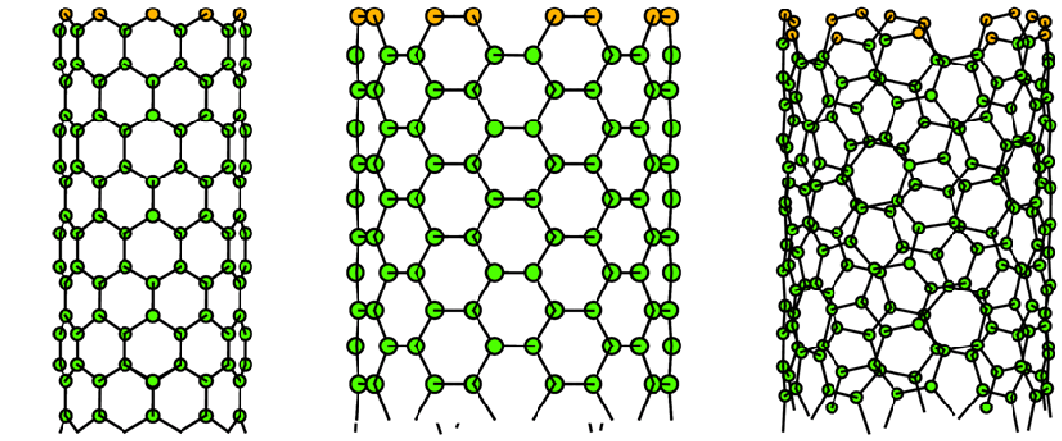
ここでベクトル T の長さは, カイラルベクトルの長さ(これはチューブの内周長さに等しい)l を用いて，以下のように表される．

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

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \tag{1,7}$$

また，d_R は$(2n+m)$と$(2m+n)$の最大公約数である．

チューブ軸方向の周期性の違いは，SWNT の物性にも影響を及ぼす．例えば，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．



(a) zigzag(10,0)　(b) armchair(8,8)　(c) chiral(10,5)

Fig. 1.6 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 の生成機構については依然として解明されていないが，実験から 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・理論の両面から様々な研究が行われている．また，それに伴い多くの SWNT の生成機構モデルが提案されている．以下では SWNT の生成機構モデルのうち，スクーターモデルと根元成長モデルについて述べる．

1.4.1 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[7], 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

1.4.2 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[8]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ー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．

1.5 SWNT の内部空間の利用

SWNT は，その特異な物性からナノテクノロジーの新素材として注目されている．その中で，SWNT をナノスケールの反応炉として用いることによって，擬一次元空間内での化学反応を実現し，材料の選択的合成や構造制御を行う試みがなされている．これは，ナノ材料の物性制御や新たなナノ材料の発見に繋がり，これからの発展が期待される技術である．

これまでに, SWNT 内部の空間を利用してさらに直径の小さい SWNT を合成することで, DWNT を合成する技術が報告されており，ピーポッドを熱処理することで，内包されたフラーレンを融合させて DWNT を生成する技術などが知られている[9,10]．DWNT は高い電気伝導性や柔軟性といった SWNT の優れた物性を保ちつつ, MWNT の性質である電気的安定性，熱的安定性も兼ね備えているという点から，理論的・工業的に興味深い素材である．高温パルスアーク放電法[11,12]や触媒 CCVD 法[13]による試みと併せて, 選択的合成や構造制御に向けた研究が進んでいる．

最近になって，SWNT 内部の空間を利用した DWNT の合成技術の一つとして，ピーポッドからの生成の他に, フェロセンを内包した SWNT に熱処理を施すことによって DWNT の合成が可能であることが報告されている[14,15]．さらに，フェロセンを内包した SWNT から合成された DWNT に対して詳細なラマン測定を行った結果, 同一の外層 SWNT に対して, フェロセン由来の内層 SWNT の方がフラーレン由来の内層 SWNT よりも直径が小さくなることが明らかとなっている[14,15]. この結果から, フラーレン由来の DWNT の生成機構と, フェロセン由来の DWNT の生成機構が異なるものであることが推測されている．

1.6 分子シミュレーションによる CNT 生成過程の研究

CNT の生成機構の解明は，直径やカイラリティの制御に繋がり，工業的な応用上非常に重要である．生成機構の解明のために多くの実験が行われるとともに，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，系を構成する原子をニュートン運動方程式に従う質点として，運動方程式を解くことにより各々の原子の軌跡を追跡する古典分子動力学法(Molecular Dynamics Method : MD)や，多数の粒子の空間配置を確率法則によって生成させるモンテカルロ法(Monte Carlo Method : MC)，古典分子動力学法を基礎とし，量子力学と密度汎関数法によって電子の相互作用を考慮した第一原理分子動力学などが存在するが，いずれの手法においても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，検討したい過程に適した手法を用いる必要がある．

Maiti ら[16]は古典的な Brenner ポテンシャル[17]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．また，Shibuta ら[18,19]は Yamaguchi ら[20,21]によって構築されたポテンシャルを用いて触媒 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や，ピーポッド内部においてフラーレンが融合して DWNT が生成される過程[22,23]を検討しており，Ding ら[24]は Johnson ポテンシャル[25]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いる．Gavillet[26]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．Raty ら[27]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．

1.7 研究目的

1.5 で説明したように，最近の研究結果から，同一の外層 SWNT に対して，フェロセン由来の内層 SWNT の方がフラーレン由来の内層 SWNT よりも直径が小さくなることが報告されている．ピーポッドの熱処理による DWNT 生成過程に関しては，分子動力学シミュレーションを用いて，層間距離がファンデルワールス長よりも長くなることが再現されているが[22,23]，フェロセンを用いたカーボンナノチューブ内での DWNT の合成機構に関する報告は未だにない．

そこで，本研究ではフェロセンによる DWNT の生成モデルを考え，分子動力学法を用いてそれらを解析することにより，フェロセン由来の DWNT の生成機構を解明することを目的とした．

フェロセンによる DWNT の生成モデルについては，以下の 2 種類を考えた．なお，(1) のモデルは，FeCo の触媒金属クラスタを内包した MWNT に電子ビームを照射することにより，触媒金属クラスタからの新たな CNT 生成過程が観察されたという Rodriguez-Manzo ら[28]の実験結果を踏まえて, フェロセン由来の DWNT も同様の過程を経て生成する考え，提案したものである．

(1) フェロセンが SWNT の内部で炭素金属クラスタを形成し，そのクラスタに炭素原子が供給されることでクラスタから内層 SWNT が生成するというモデル
(2) フェロセンが熱処理により分解されることで，原子レベルで触媒金属が SWNT の内部に分散し，その分散した触媒金属の作用により内層 SWNT が生成するというモデル

第 2 章 計算方法

2.1 古典分子動力学法

本研究では，あらかじめテンプレートとして用意した CNT の内部に新たに内層 SWNT が生成する過程を，古典分子動力学を用いて解析した．古典分子動力学法は，2 体もしくはそれ以上の原子間の相互作用を表現するポテンシャルを用いて，系を構成する原子をニュートン運動方程式に従う質点として運動方程式を解くことにより，各々の原子の軌跡を追跡する手法である．古典分子動力学の特徴として，原子間相互作用として経験的・半経験的なパラメータにより求められたポテンシャルを使用するため，原理的な電子状態の精度は劣るが，計算負荷が軽いため，多数の原子による長時間のシミュレーションが行えるという点が挙げられる．

CNT の内部に内層 SWNT が生成する過程を再現するためには，長時間のシミュレーションを行う必要があるため，本研究の計算手法として古典分子動力学を用いた．

2.2 原子間ポテンシャル

本研究では，古典分子動力学を用いて CNT 内部での SWNT の成長過程を再現することを目的としているが，そのためには炭素原子間，金属原子間，炭素・金属原子間の相互作用を表現するポテンシャルが必要である．

炭素原子間の共有結合を表すポテンシャルとしては，炭素原子間ポテンシャルとして一般的に使用されている Brenner ポテンシャル[17]を採用した．金属原子間，炭素・金属原子間を表すポテンシャルに関しては，本研究室において Yamaguchi ら[20,21], Shibuta ら[18,19]がいくつかの多体ポテンシャルを開発している．本研究では，それらのポテンシャルの中で比較的 SWNT の成長過程を再現しうるポテンシャルである，Yamaguchi らの Ni ポテンシャルを採用した．また，計算セルの内部には炭素源として孤立炭素原子を配置するが，触媒金属の表面でのみ炭素が共有結合を形成する現象を再現するために，共有結合を形成していない炭素原子間において Lennard-Jones ポテンシャルを採用した．

2.2.1 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[17]を採用した．Brenner は Tersoff らが考案した多体間ポテンシャル[29]に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 E_b は各原子間の結合エネルギーの総和により次の式で表される．

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

ここで，$V_{\mathrm{R}}(\mathrm{r})$, $V_{\mathrm{A}}(\mathrm{r})$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．

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

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

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

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．

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

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

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

本来の 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するための補正である．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[20,21]．そのため，本研究で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．

Table 2.1 Potential parameters for Brenner potential[17].

D_e(eV)	S	β(1/Å)	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

2.2.2 炭素・金属原子間，金属原子間ポテンシャル

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[30]，Lee-Yang-Parr の相関ポテンシャル[31]からなる相関交換汎関数(B3LYP)と基底関数系 LANL2DZ[32-34]を用いた密度汎関数法により，Gaussian94[35]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開発した[20,21].

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

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

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

$$V_{\mathrm{C}} = -f\left(r_{ij}\right)\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\frac{c_{\mathrm{C}}c_{\mathrm{M}}}{r_{ij}} \tag{2.12}$$

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

炭素・金属原子間ポテンシャルにおいて，V_{R}，V_{A}はそれぞれ Morse 型の斥力項，引力項であり，V_{C}はクーロン引力項である．クーロン引力項 V_{C}は Ni－C 間では無視できるほど小さいため，本研究における計算では V_{C} を省略している．f(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^{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．

$$N^{\mathrm{C}} = 1+\sum_{\mathrm{carbon}\,k(\neq j)} f\left(r_{ik}\right) \tag{2.14}$$

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

$$c_{\mathrm{M}} = 3-\exp\left(-k_{1}N^{\mathrm{C}}+k_{2}\right), \qquad c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{M}}/N^{\mathrm{C}} \tag{2.16}$$

金属・金属間に関しても，(2.9)式と同様に，3 項に分離して定式化している．ただし，同種金属間ポテンシャルのため，クーロン項は省略している．また，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 $N^{\mathrm{M}}{}_{ij}$の関数として以下のように表現している．

$$D_{\mathrm{e}}\left(N_{ij}\right) = D_{\mathrm{e1}}+D_{\mathrm{e2}}\exp\left\{-C_{\mathrm{D}}\left(N_{ij}-1\right)\right\} \tag{2.17}$$

$$R_{\mathrm{e}}\left(N_{ij}\right) = R_{\mathrm{e1}}-R_{\mathrm{e2}}\exp\left\{-C_{\mathrm{R}}\left(N_{ij}-1\right)\right\} \tag{2.18}$$

$$N_{ij} = \frac{N_{i}^{\mathrm{M}}+N_{j}^{\mathrm{M}}}{2}, \qquad N_{i}^{\mathrm{M}} = 1+\sum_{metal\,k(\neq j)} f\left(r_{ik}\right) \tag{2.19}$$

Table2.2，2.3 にポテンシャルパラメータを示す．なお，本研究では金属原子のポテンシャルとして Ni のものを使用している．この理由は，Ni のポテンシャルが SWNT の生成過程を最もよく再現するからである．しかし，本研究の目的はフェロセン由来の DWNT の生成機構を解明することであるため，Ni のポテンシャルと現実の Fe のポテンシャルの違いによるシミュレーション結果の差異が生じる可能性がある．そこで，第 4 章においては，ポテンシャルパラメーターを調節することで，Ni 原子のグラファイト上の表面拡散エネルギーを，第一原理計算によって算出された，Fe 原子のグラファイト上の表面拡散エネルギーと合致するように調整した．

Table2.2 Potential parameters for metal-carbon interaction[20]

	D_e(eV)	S	β(1/Å)	R_e(Å)	R_1(Å)	R_2(Å)	b	δ
Ni-C	3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3.0	0.0330	-0.8

Table2.3 Potential parameters for metal-metal interaction[20].

	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-Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

2.2.3 Lennard-Jones ポテンシャル

CNT 内部におけるフェロセンからの SWNT の生成過程において，フェロセンの熱分解により発生した炭化水素と触媒金属が反応することにより，炭素原子間の共有結合の形成が行われると考えられる．このように，炭素原子間の共有結合の形成が触媒金属を介してのみ行われる環境を実現するために，共有結合を形成していない炭素原子間に以下に示す Lennard-Jones ポテンシャルを適用した．また，本研究においては，生成した DWNT について 2 層間に van der Waals 力が働いている状態を再現するため，外層 SWNT を構成する炭素原子と内層 SWNT を構成する炭素原子の間にも Lennard-Jones ポテンシャルを適用した．なお．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た．ε=2.5 meV，σ=3.37 Å である[36].

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

2.3 第一原理計算

第一原理計算とは，対象にしている物質の物性を調べる際に，なんら実験データや経験パラメータを使わずにシュレディンガー方程式を直接的に解く方法である．しかし，多数の原子からなる系の厳密な波動関数を近似なしで求めることは困難なので，実際には何らかの近似的な手法を用いて方程式を数値的に解く必要がある．第一原理計算にはその近似的な手法ごとに様々な分野があり，現在その代表的な手法としてハートリー･フォック法と密度汎関数法が存在する．

ハートリー･フォック法は，N個の多電子問題を解くために，N個の電子に関する波動方程式を解く，という極めてオーソドックスな方法である．しかし，この方法の問題点として，空間のある点$\mathbf{r}$のポテンシャル値を知るのに空間の他の点全てのポテンシャル値を積分しなければならず，また，i番目の軌道の波動関数を知るためには他の全ての波動関数を知らなければならないため計算が膨大なものとなり，さらに，この方程式ではN個の電子が互いに独立に振舞うことを仮定しているが，実際にはそうならない場合が多いため，計算結果に誤差が生じる点が挙げられる．

密度汎関数法は，Hohenberg-Kohn 定理[37]により「全エネルギー汎関数 Ev[Ψ]は波動関数 Ψ が真の解であるとき最小値を取る」という変分原理を波動関数ではなく密度に関するもの，と読み替え，Kohn-Shan 方程式[38]により N 個の多電子問題を N 個の 1 電子問題に置き換える手法である．密度汎関数法では，電子の運動エネルギーは記述されているが，電子の交換相関エネルギーは厳密な表式が与えられていない．電子の交換相関エネルギーを求めることは現在でも非常に困難であるため，実際には近似法を用いている．近似法には LDA，GGA といったものがある．以下でこれらの近似法の説明を行う．

LDA とは，多体問題を解決するため，注目する電子に対して他の電子を電子密度平均として与える方法である．平均化した電子密度を扱うので，注目する電子自身との相互作用を計算してしまうといった問題がある．

GGA とは LDA における平均化した電子密度においてさらに密度の勾配を考慮したものである．局在化した電子，つまり特定の原子または原子間の結合に帰属できる電子の系での計算に改善が見られる．GGA にはさらに PW91，PBE，BLYP といったいくつかの種類がある．PW91 は GGA の標準的な汎関数である．PBE は，PW91 の内で一般的な特徴のみを与えた汎関数であり，均一な電子ガスの線形応答を正確に記述することができ，より精度の高い滑らかなポテンシャルを得ることができる．また，BLYP は分子の結合エネルギーを高精度で再現するが，金属などの固体については平衡格子定数をやや過大評価してしまうという欠点がある．

2.4 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．なお$\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i - \overline{\mathbf{r}}$， $\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i - \overline{\mathbf{v}}$はクラスターの重心からの相対位置，相対速度を表している．

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

$$K_R = \frac{\left|\sum_{i=1}^{n} m\mathbf{r}_i' \times \mathbf{v}_i'\right|^2}{2\sum_{i=1}^{n} m\left|\mathbf{r}_i'\right|^2} \tag{2.21}$$

$$K_V = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m\left|\mathbf{v}_i'\right|^2 - K_R \tag{2.22}$$

$$\overline{\mathbf{r}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathbf{r}_i, \quad \overline{\mathbf{v}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathbf{v}_i \tag{2.23}$$

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．

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

$$T_R = \frac{2K_R}{k_B v_R}, \quad T_R^{total} = \frac{\sum v_R T_R}{\sum v_R} = \frac{2\sum K_R}{k_B \sum v_R} \tag{2.25}$$

$$T_V = \frac{2K_V}{k_B v_V}, \quad T_V^{total} = \frac{\sum v_V T_V}{\sum v_V} = \frac{2\sum K_V}{k_B \sum v_V} \tag{2.26}$$

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．

2.5 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.2.1 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 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.2.1 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 $r \to r + dr$ 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．

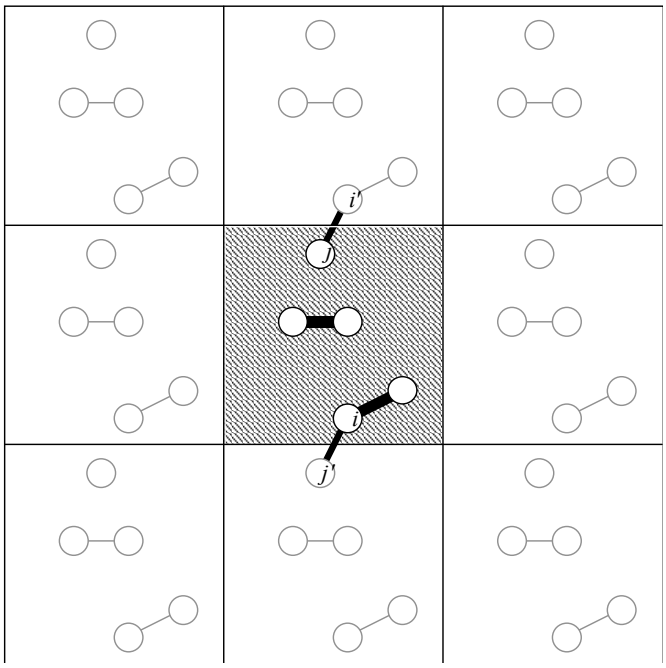


Fig. 2.1 Periodic boundary condition.

2.6 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，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

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{d^2 t} \tag{2.27}$$

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[39]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，ニュートンの運動方程式の 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.

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \tag{2.28}$$

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.

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t}\{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)\} \tag{2.29}$$

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，

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \tag{2.30}$$

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 $\mathbf{r}_i(0)$ 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(2.29)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．

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

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t)=\mathbf{v}_i(t)+\frac{\Delta t}{2m}\{\mathbf{F}_i(t+\Delta t)+\mathbf{F}_i(t)\} \tag{2.32}$$

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 $\mathbf{F}_i(0)$ 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. 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.

2.7 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

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

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

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

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較して，

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

として差分の時間スケール τ_I が求まる．この τ_I は r'=1，すなわち長さσ 移動するのに要する時間のオーダーであるので, 時間刻みΔt はτ_Iに対して差分誤差が出ないように 2 桁程度小さく設定する必要がある．本研究で用いたポテンシャルの中でτ_I が最も小さくなるのは Brenner ポテンシャルで，τ_I ≒20 [fs]となる．よって，Δt はτ_I よりも 2 桁程度小さい 10^{-16} 秒のオーダーが望ましい．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 ナノチューブ内部での触媒金属クラスタからの SWNT 成長

3.1 初期条件

気相中の触媒金属クラスタからの SWNT 初期生成過程のシミュレーション[18,19]では，触媒金属クラスタからの SWNT 初期生成過程において，触媒金属表面からグラファイト構造が析出し，それらが結合することで SWNT の先端構造であるキャップ構造を形成することが観察されている．さらに上記のシミュレーションの考察[40]から，キャップ構造形成の前段階である，グラファイト構造の触媒金属クラスタからの析出過程は，クラスタ内の結晶構造の度合いに依存すると考えられる．そこで，本研究においては，結晶構造を多く持つ触媒金属クラスタを作成し，そのクラスタを SWNT 内部に配置して計算をおこなった．図 3.1 に触媒金属クラスタを作成する過程を示す．これによって計算時間の大幅な短縮が実現できる．

クラスタを作成するに当たり，まず一辺 5 nm の周期境界立方体セル内に Ni_{13} クラスタと

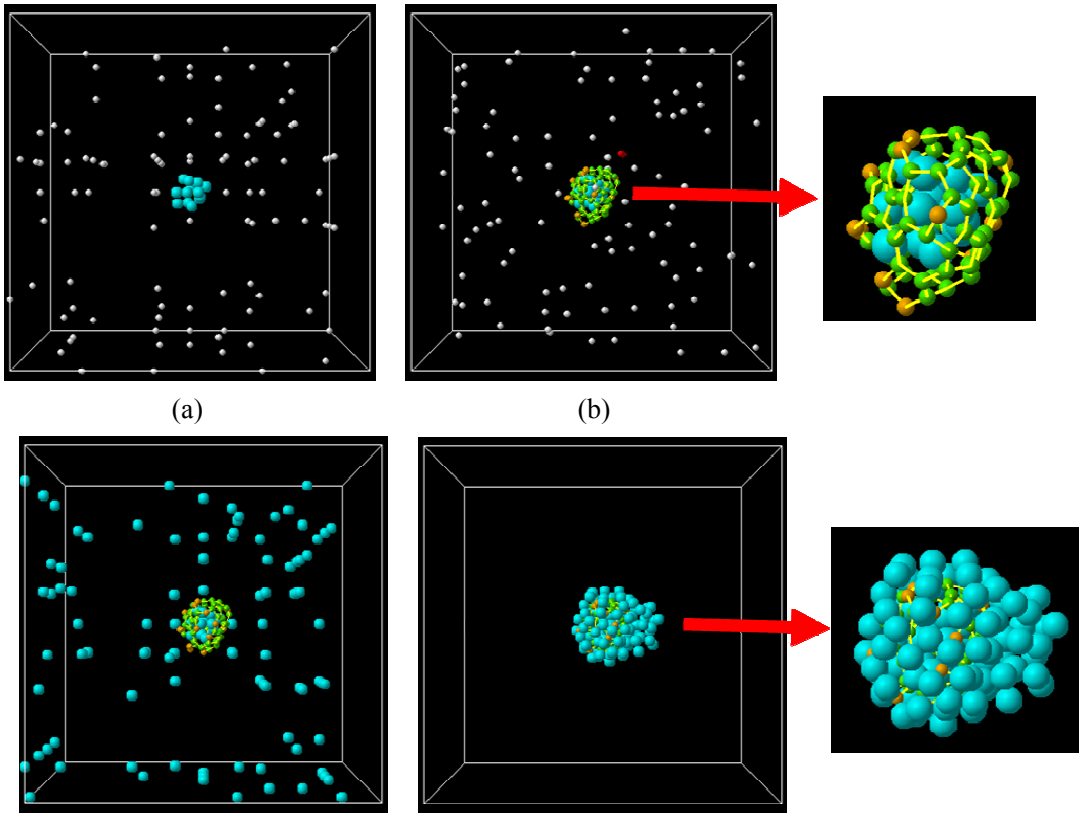


Fig. 3.1 Process of initial cluster construction.

100 個の孤立炭素原子を配置し(図 3.1(a))，制御温度 2500 K でシミュレーションを行うことで Ni クラスタ表面に炭素を付着させた(図 3.1(b))．なお，この工程では Ni クラスタは固定されており，クラスタ内部に炭素原子は侵入できない．次に，そのクラスタを，新たな一辺 5 nm の周期境界立方体セル内に Ni 原子とともに配置し(図 3.1(c))，制御温度 1500 K でシミュレーションを行うことで，炭素とニッケルに表面を覆われた Ni_{13} クラスタを準備した(図 3.1(d))．最後に，そのクラスタを真空中でアニールすることで，結晶構造を多く有する炭素金属混合クラスタを得た．

上述の方法により作成した炭素金属混合クラスタと，炭素源として孤立炭素原子を内包した SWNT を初期状態とした(図 3.2)．SWNT の両端には周期境界条件を施し，また計算負荷の軽減のために外側の SWNT を構成する炭素原子は振動しないものとした．

3.2 計算条件

まず Ni_{108} を，15Å程度の直径を持つ (11,11)，(15,6)，(19,0) SWNT の内部にそれぞれ配置し計算を行うことで，DWNT 生成の外層 SWNT のカイラリティへの依存性についての検討

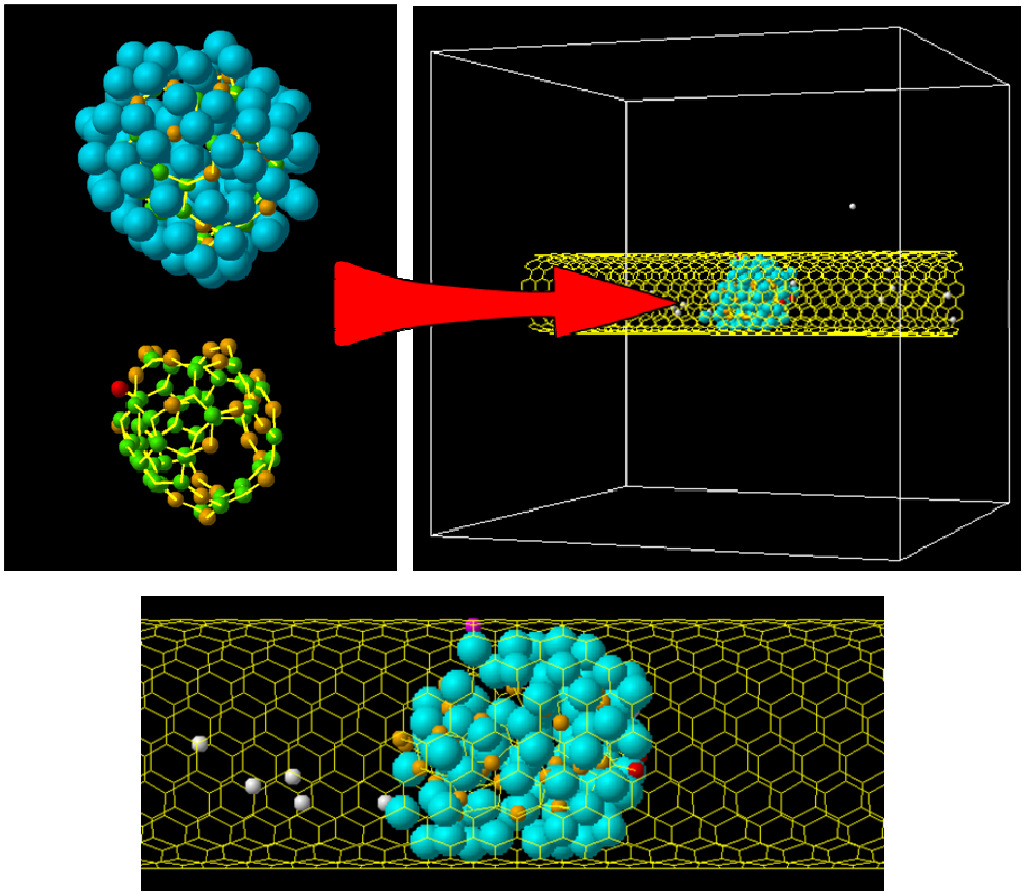
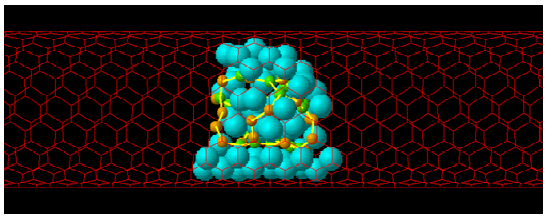
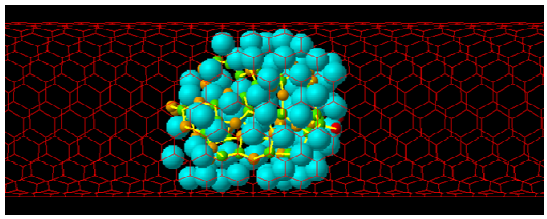


Fig. 3.2 A typical initial condition.
A tailored metal carbide cluster placed inside an SWNT with carbon atoms.

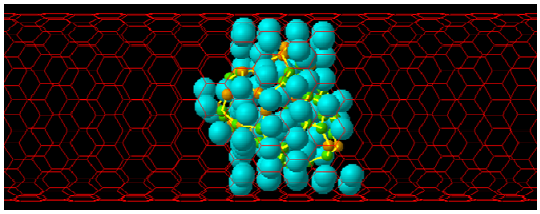
を行った．また Ni_{97} の炭素金属クラスタを(10,10) SWNT 内に配置して計算を行い，(9,9) SWNT，(11,11) SWNT を外層としたケースと比較することで，現象の外層 SWNT 直径への依存性を検討した．加えて，(11,11) SWNT の内部に Ni_{108} ，Ni_{128} ，Ni_{158} の炭素金属クラスタを配置して計算を行うことで，現象のクラスタの大きさへの依存性の検討を行った．図 3.3 に，各々の場合における炭素金属クラスタの初期配置を示す．これら全ての場合において制御温度は 2500 K とした．計算中，孤立炭素原子が 1 つクラスタに供給される毎に新たな孤立炭素原子を SWNT 内部に発生させることで，SWNT 内部の気相炭素密度を一定に保った．また，SWNT 内部のクラスタへの炭素の供給が 10 ns 程度観察できない場合は，設定炭素密度を増加させ，更なる成長を促した．



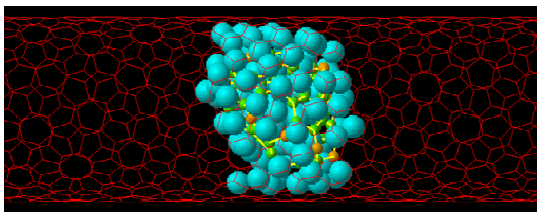
(a) (9,9)SWNT, Ni_{60}



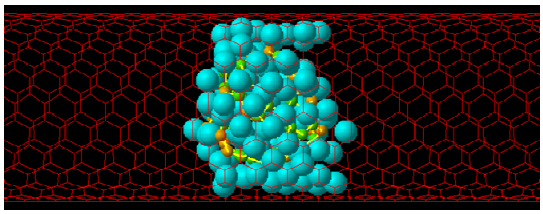
(b) (10,10)SWNT, Ni_{97}



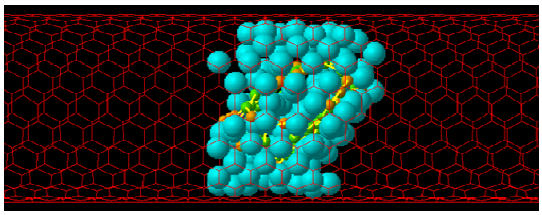
(c) (19,0)SWNT, Ni_{108}



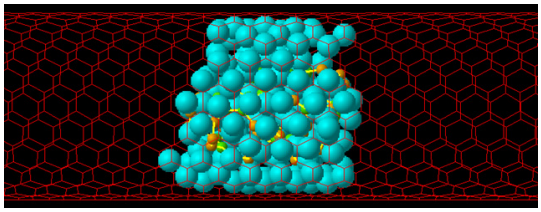
(d) (15,6)SWNT, Ni_{108}



(e) (11,11)SWNT, Ni_{108}



(f) (11,11)SWNT, Ni_{128}



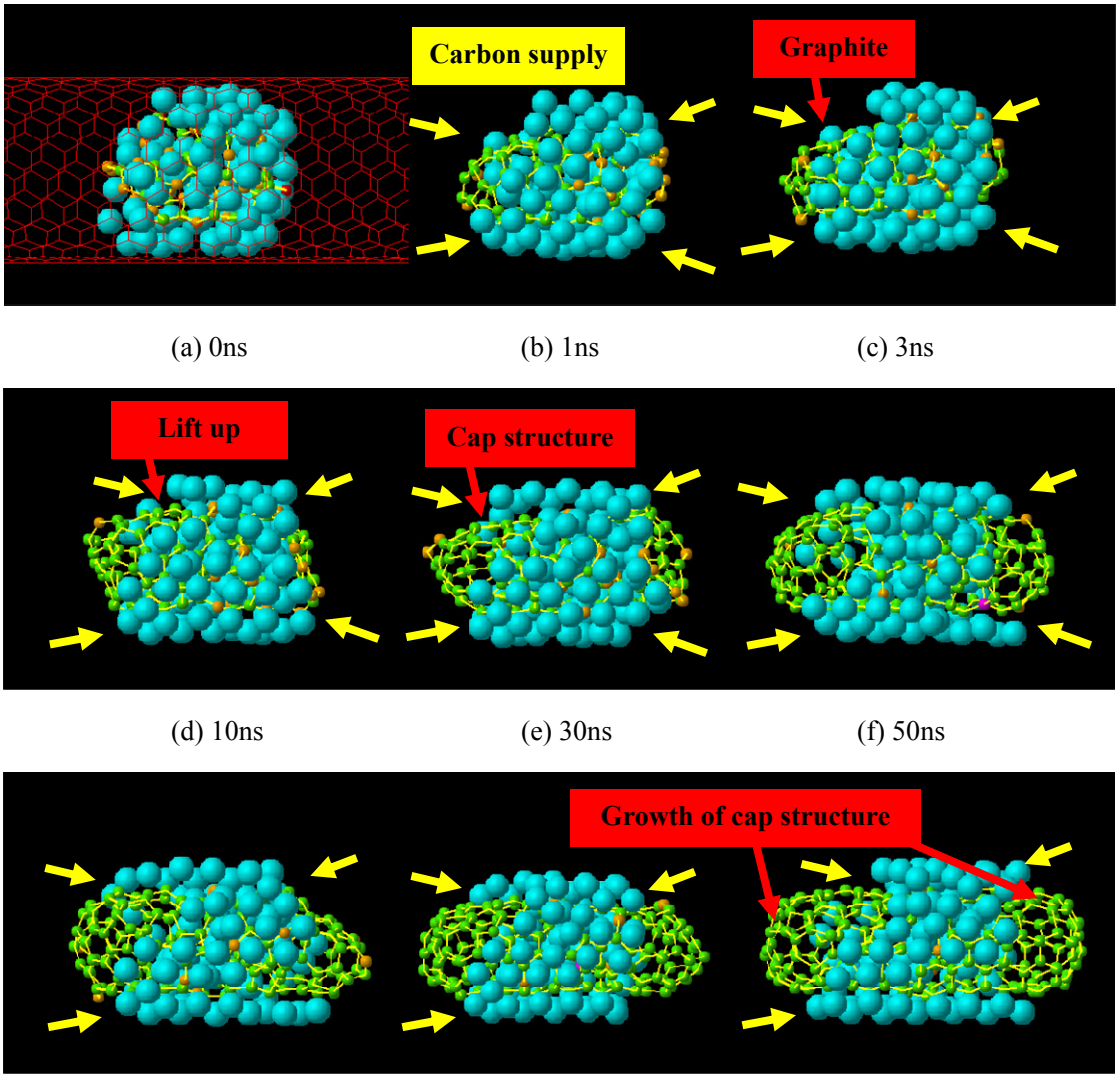
(g) (11,11)SWNT, Ni_{158}

Fig. 3.3 Initial conditions for various cluster sizes and outer SWNTs.

3.3 内層 SWNT の生成過程

図 3.4 に，(10,10) SWNT の内部に Ni_{97} の炭素金属クラスタを配置したものを初期条件としたものを 190 ns の間計算した過程を示す．

初期の段階において，炭素の供給により，触媒金属クラスタ表面のうち，外層 SWNT に隣接する触媒金属原子を除く部位が炭素原子で覆われた(図 3.4(c))．その後，クラスタに炭素原子が供給されることで，触媒金属クラスタ表面のグラファイトが持ち上げられ，金属原子の層に沿った大きなキャップ構造が生成した(図 3.4(e))．その後，孤立炭素原子がさらにクラスタに供給されることでキャップ構造が成長した(図 3.4(i))．他のケースにおいても，同様の過程による SWNT のキャップ構造の成長が観察された．



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

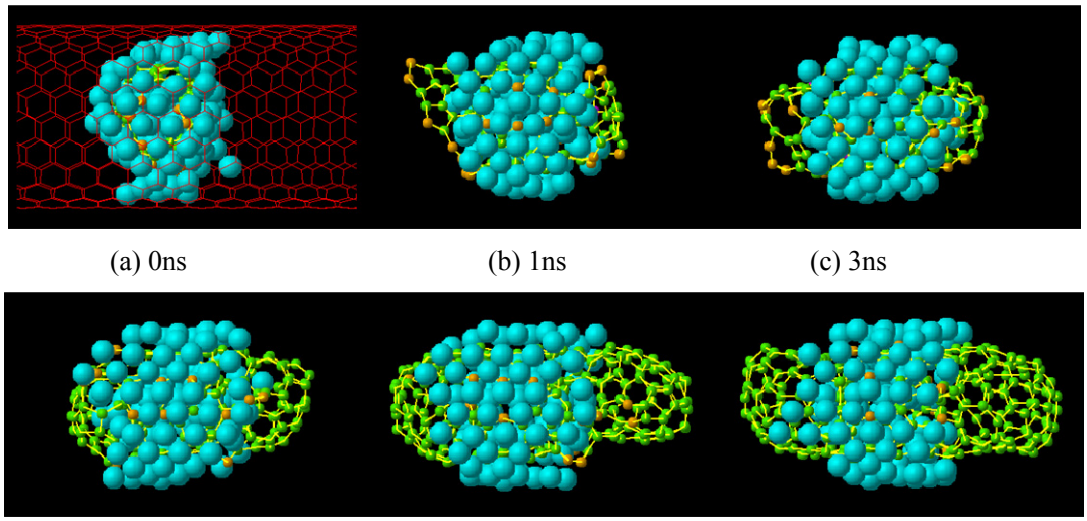
(d) 10ns (e) 30ns (f) 50ns

(g) 70ns (h) 100ns (i) 190ns

Fig. 3.4 Growth process of an SWNT inside a (10,10) SWNT.

(A) 内部に配置した炭素金属クラスタのサイズの影響

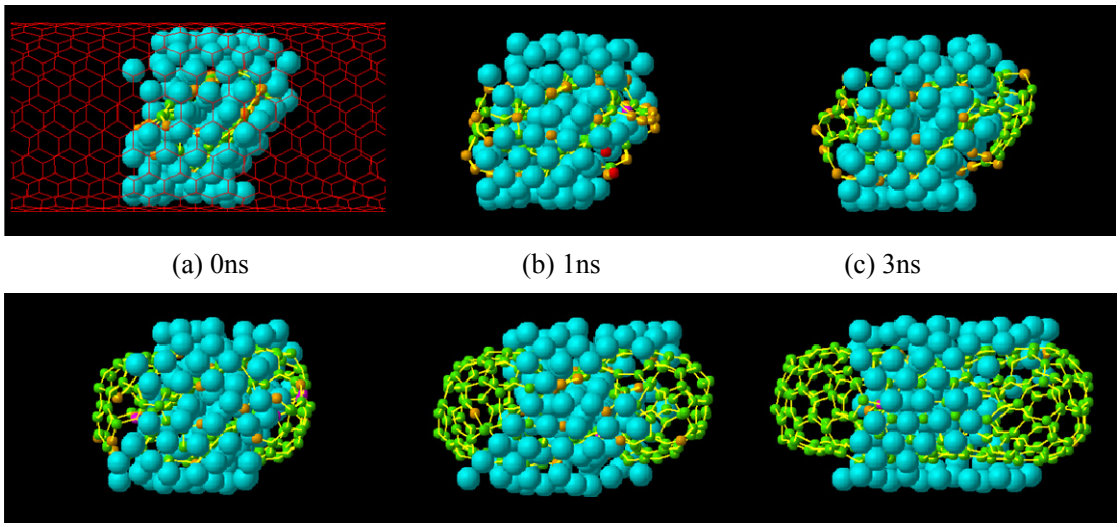
図 3.5-7 に，(11,11) SWNT の内部に Ni_{108}，Ni_{128}，Ni_{158} の炭素金属クラスタを配置したものを初期条件としたケースでのキャップ構造の成長過程を示す．いずれのケースにおいても(10,10) SWNT を外層としたケースと同様の過程を経てキャップ構造が形成された．内部に配置した炭素金属クラスタのサイズの差異がキャップ構造の生成に与える影響は観察されなかった．



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 100ns

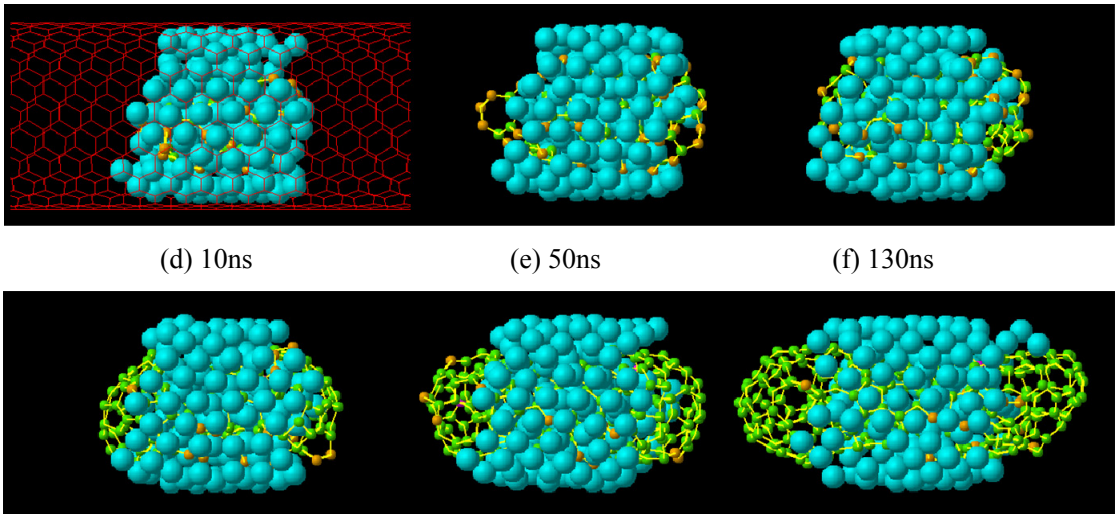
Fig. 3.5 Growth process of an SWNT from Ni_{108} inside a (11,11) SWNT.



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 160ns

Fig. 3.6 Growth process of an SWNT from Ni_{128} inside a (11,11) SWNT.



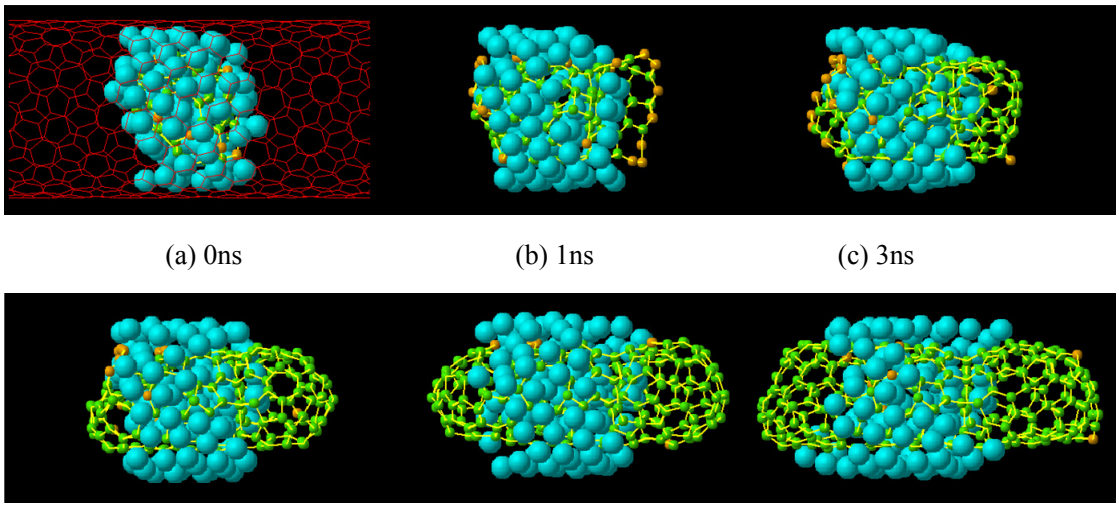
(d) 10ns (e) 50ns (f) 130ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 130ns

Fig. 3.7 Growth process of an SWNT from Ni_{158} inside a (11,11) SWNT.

(B) 外層 SWNT のカイラリティの影響

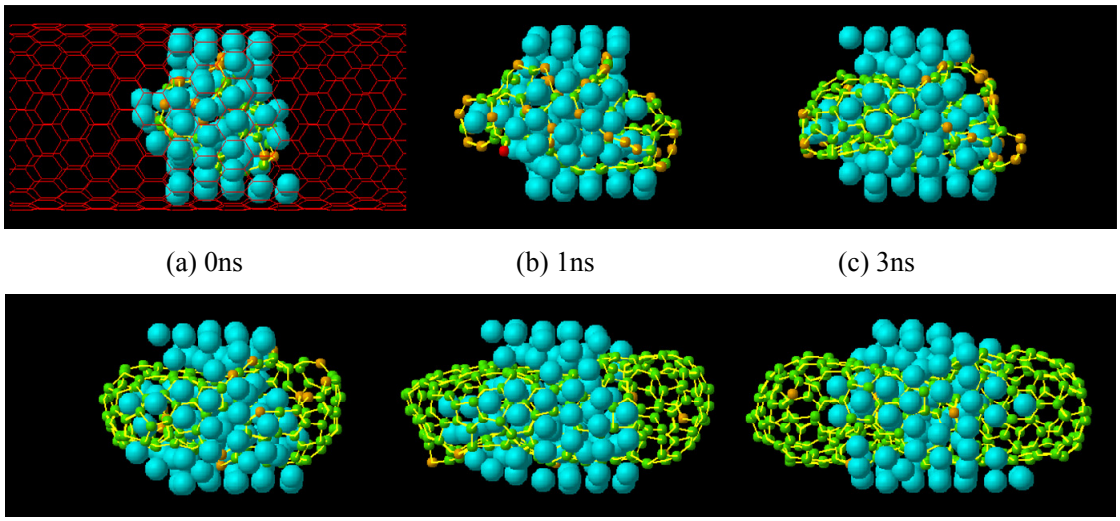
図 3.8，3.9 にそれぞれ(15,6) SWNT，(19,0) SWNT を外層としたケースでのキャップ構造の成長過程を示す．いずれのケースにおいても(10,10) SWNT を外層としたケースと同様の過程を経てキャップ構造が形成された．クラスタ表面の金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され，クラスタの表面構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった．また，外層のカイラリティが内層のカイラリティに与える影響も観察された．



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 180ns

Fig. 3.8 Growth process of an SWNT from Ni_{108} inside a (15,6) SWNT.



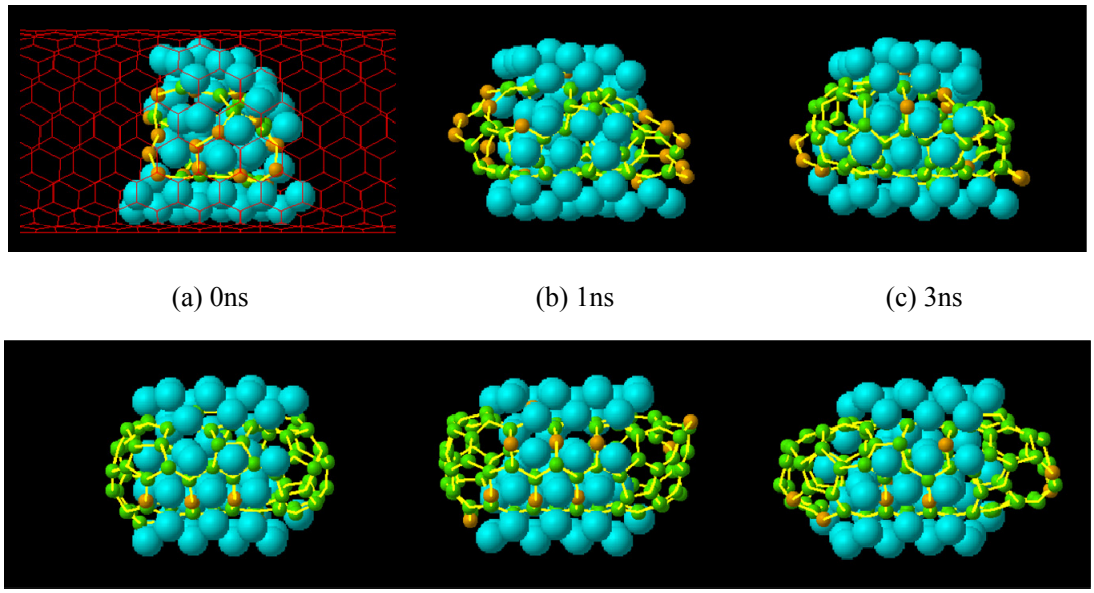
(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 130ns

Fig. 3.9 Growth process of an SWNT from Ni_{108} inside a (19,0) SWNT.

(C) 外層 SWNT の直径の影響

図 3.10 に(9,9) SWNT を外層としたケースでのキャップ構造の成長過程を示す．他のケースとの比較を行うことで，キャップ構造を構成する 5 員環と 6 員環の比，キャップ構造の直径が外層 SWNT の直径に強く依存することがわかった．詳細については次節以降で論じる．



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns

(d) 10ns (e) 50ns (f) 100ns

Fig. 3.10 Growth process of an SWNT from Ni_{60} inside a (9,9) SWNT.

(D) まとめ

様々な初期条件のもとで行ったシミュレーションを観察することで以下のことが明らかになった．(2)，(3)については次節以降で詳細に論ずる．

(1)SWNT の内部に配置した炭素金属クラスタのサイズが内層 SWNT の成長に与える影響は観察されなかった．

(2)クラスタ表面の金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され，クラスタの表面構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった．また，内層のカイラリティが外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった．

(3)キャップ構造を構成する 5 員環と 6 員環の比とキャップ構造の直径が外層 SWNT の直径に強く依存することがわかった(図 3.11)．

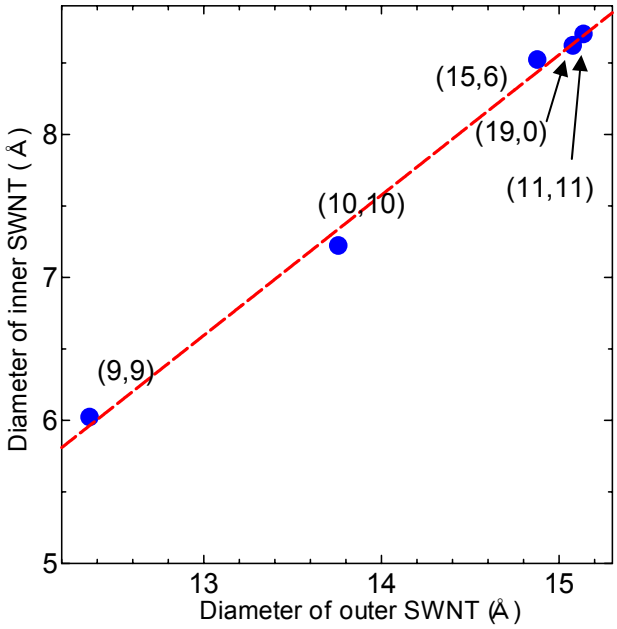
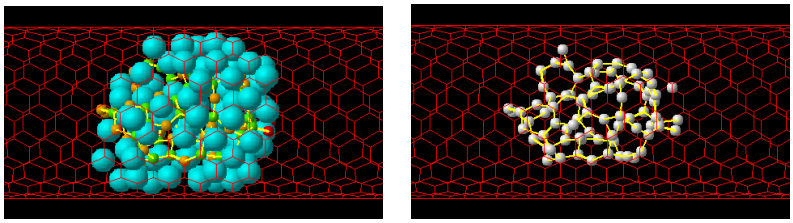


Fig. 3.11 Diameter of inner SWNTs plotted on the diameter of outer SWNTs.

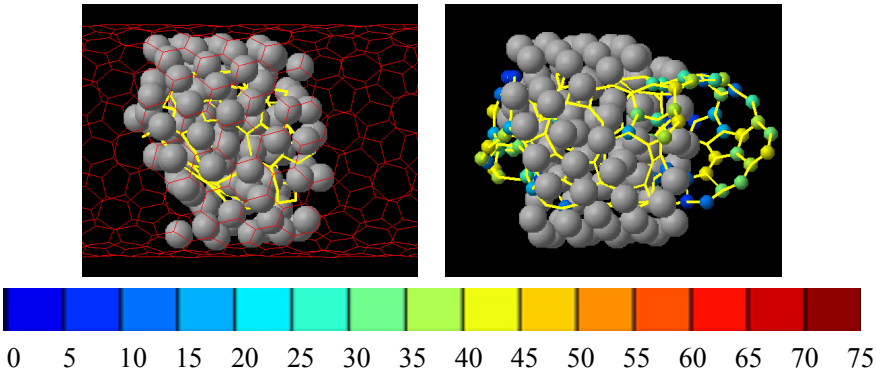
3.4 触媒金属への炭素原子の供給過程

CNT 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，CNT の生成過程での触媒金属への炭素原子の供給過程については未だ解明されていない．触媒金属への炭素原子の供給過程の解明は CNT の生成機構の理解に繋がり，さらに CNT のカイラリティの制御に繋がる．そこで，本研究では内層 SWNT の生成が確認されたケースにおいて，触媒金属に炭素原子が供給される過程を観察し，触媒金属が内層 SWNT の生成に及ぼす影響と，炭素原子が内層 SWNT に組み込まれるための条件を考察していく．

これまで，炭素原子の触媒金属への供給過程については，Shibuta らによって再現された気相中の触媒金属クラスタからの SWNT 初期生成過程において考察されており，SWNT の初期生成過程のクラスタの内部構造への依存性が明らかになっている[40]．本研究においても，触媒金属クラスタへの炭素原子の供給過程を明らかにするため， (15,6) SWNT，(11,11) SWNT を外層 SWNT としたケースについて，クラスタに供給される炭素原子の挙動の観察を行う．具体的には，初期段階でクラスタの内部に存在する炭素原子のみ白で着色し，時間経過による拡散の程度を調べた(図 3.12(a))．また，観察開始後にクラスタに供給された順番に応じて，供給された炭素原子の色を変化させることでその挙動を明らかにした(図 3.12(b))．図 3.12(b)のカラーバーは，クラスタに供給された順番に応じた色を表している．今後断りのない場合はこのカラーバーに従って炭素原子に着色するものとする．



(a) Coloring carbon atoms inside cluster



(b) Coloring carbon atoms in cluster according to the order of absorption.

Fig. 3.12 Coloring carbon atoms.

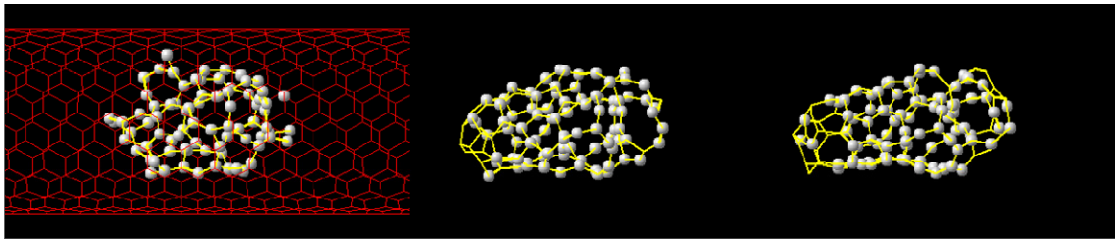
3.4.1 クラスタ内部における炭素原子の挙動

内層 SWNT の成長過程でのクラスタの動的構造を明らかにするため，クラスタ内部での炭素原子の挙動を観察した(図 3.13)．この図から，初期段階においてクラスタ内部に存在する炭素原子のほとんどは，位置が初期段階から変化していないことがわかる．

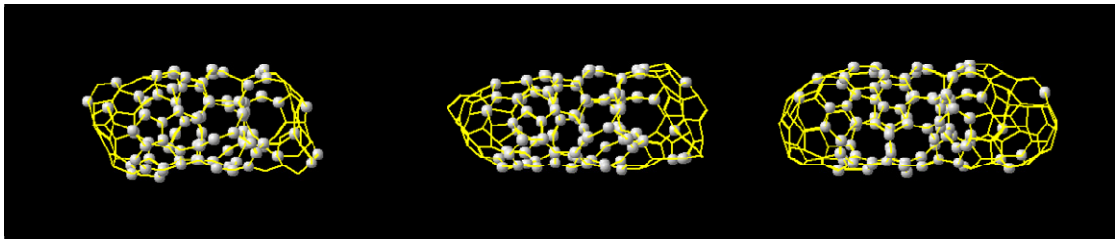
次に，クラスタ内部での炭素原子の状態を，下式の Lindemann index[41]を用いて定量的に検討した．Lindemann index とは，原子間距離の標準偏差を無次元化した値の相加平均であり，対象とする物質の相状態を表す指標である．

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i<j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle} \tag{13}$$

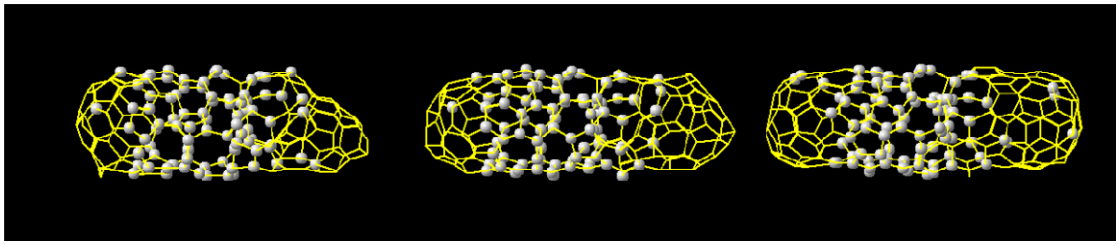
ここで，N はクラスタ内の原子数を表す．また，δ の値が 0.1 以下で固体，それ以上で液体と考えられる[42]．なお，Lindemann index は(10,10) SWNT 内部に Ni_{97} の炭素金属クラスタを配置したケースにおいて，0 ns，1 ns，5 ns，50 ns，100 ns，190 ns 時点での炭素金属クラスタを，2500 K で 2 ns アニールを行うことにより算出した． Table 3.1 に計算開始後の各時間におけるクラスタ内部の炭素構造の Lindemann index を示す．Table 3.1 より，炭素構造の Lindemann index は初期段階から 0.1 以上の値をとることはない．よって炭素金属クラスタ



(a) 0 ns　(b) 1 ns　(c) 3 ns



(d) 10 ns　(e) 30 ns　(f) 50 ns



(d) 70 ns　(e) 100 ns　(f) 190 ns

Fig. 3.13 Carbon atoms inside cluster during growth process.

内部の炭素は初期段階から固体のままであることがわかる．

以上の結果から，触媒金属クラスタ内部の炭素構造は初期段階から安定であり，外部からの炭素原子がクラスタ内部に拡散することは殆どないことが定量的に示された．またこれは，外層 SWNT 内部における炭素金属クラスタからの内層 SWNT 生成過程において，キャップ構造がクラスタ内部の層構造に沿って形成されることを示唆するものである．

Table3.1 Lindemann index of carbon atoms inside cluster.

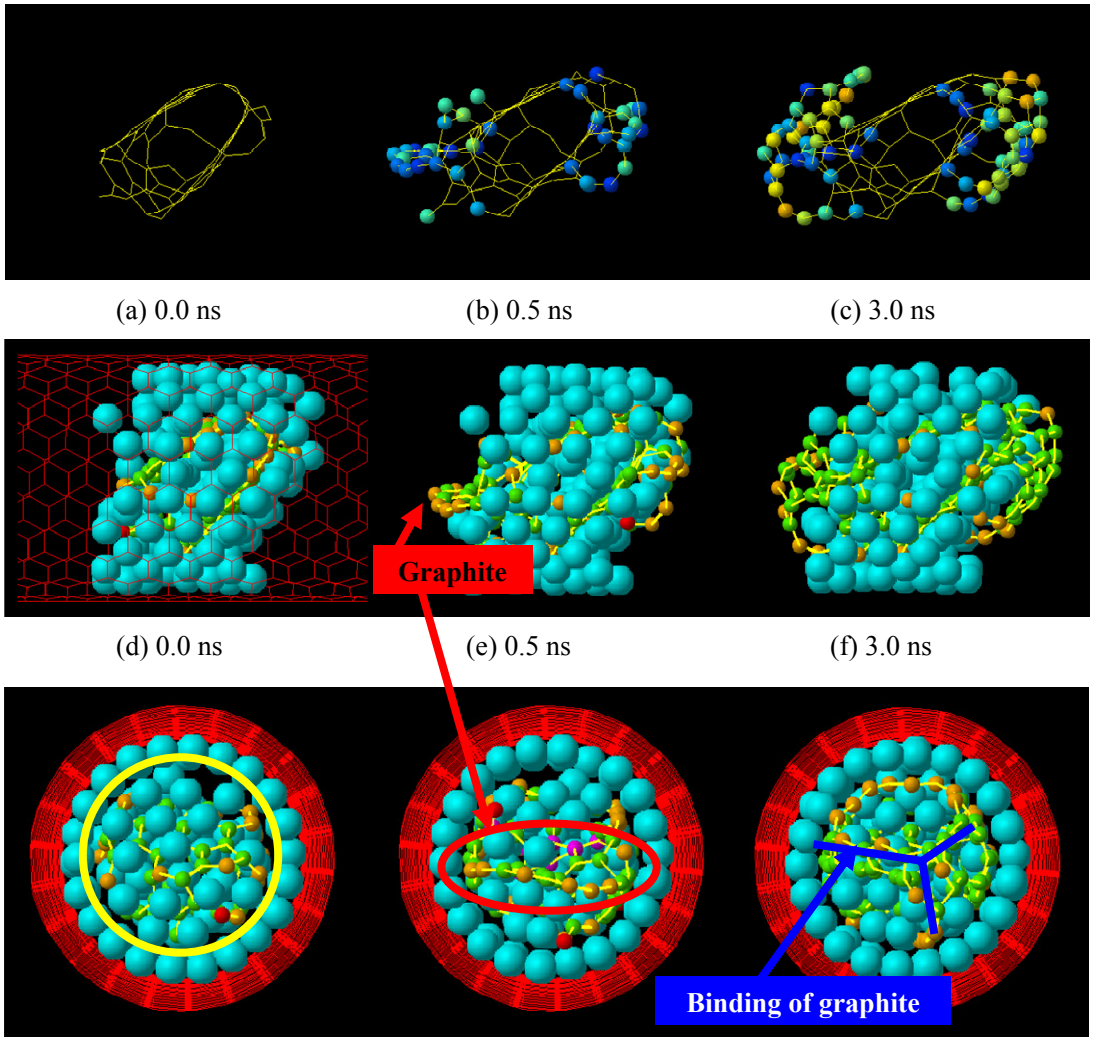
Time	0 ns	1 ns	5 ns	50 ns	100 ns	190 ns
Lindemann index	0.056	0.034	0.034	0.031	0.032	0.030

3.4.2 クラスタに供給される炭素原子の挙動

欠陥構造の少ないキャップ構造が生成した，(11,11) SWNT を外層とするケースにおいて，クラスタに供給される炭素の挙動とキャップ構造の推移を観察した．

(1) グラファイト構造の形成過程

図 3.14 にグラファイト構造が生成する過程を示す．図 3.14 (g)，(h)，(i)は，それぞれ(d)，(e)，(f)の正面図である．初期段階では，黄線で囲まれたクラスタ表面の中心部がグラファイト構造によって覆われていないため，孤立炭素原子がクラスタ表面に供給された(図 3.14(g))．次に，クラスタ表面が飽和してグラファイト構造が形成された(図 3.14(e)，(h))．その後，形成したグラファイト同士が結合したため(図 3.14 (i))，単一のグラファイト構造の成長は観察されなかった．クラスタから析出するグラファイトについては，先端に位置す



(a) 0.0 ns (b) 0.5 ns (c) 3.0 ns

(d) 0.0 ns (e) 0.5 ns (f) 3.0 ns

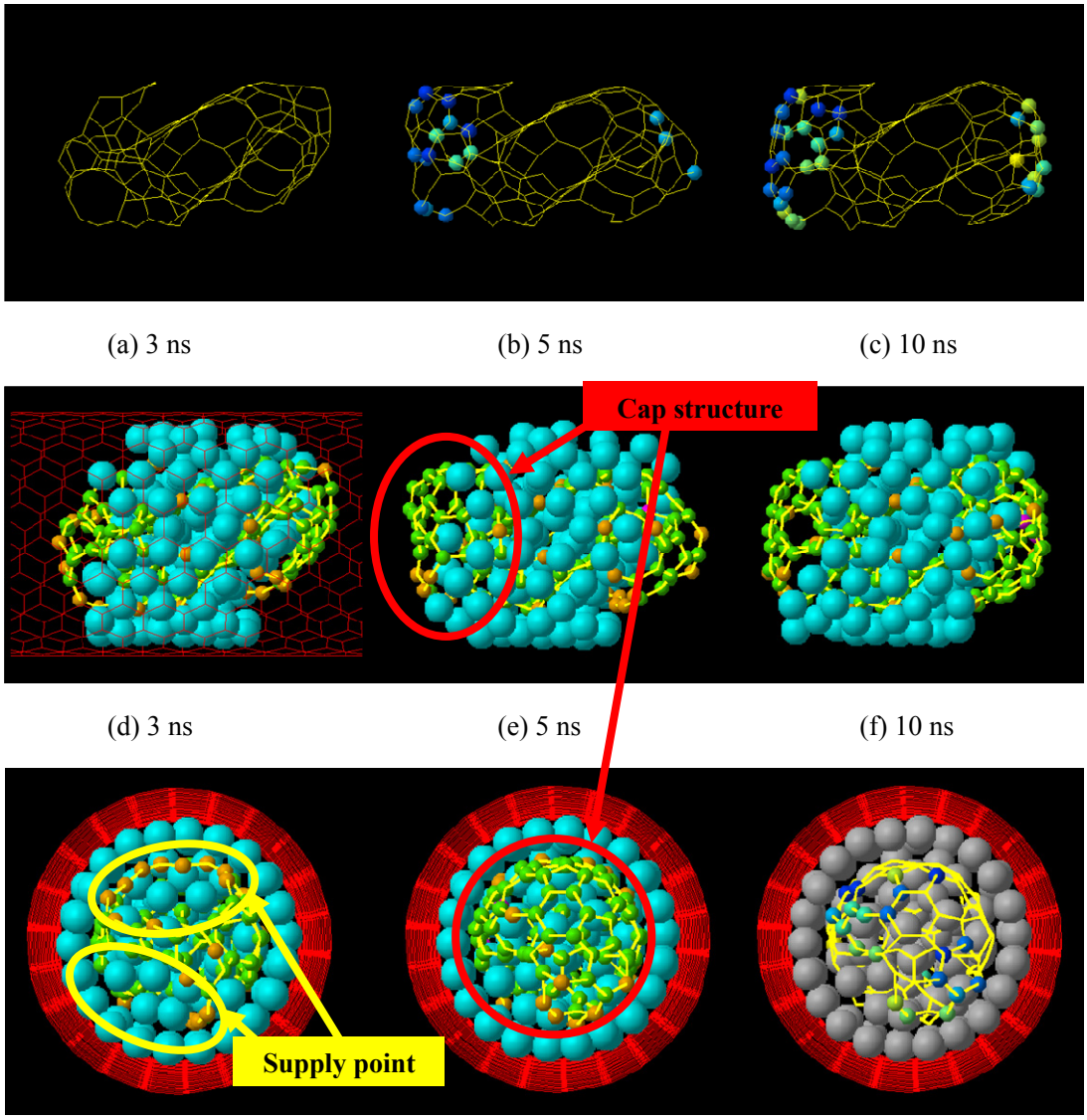
(g) 0.0 ns (h) 0.5 ns (i) 3.0 ns

Fig. 3.14 Trace of carbon atoms supplied to the cluster in (11,11) SWNT from 0 ns to 3 ns.

る炭素原子ほどより後の段階でクラスタに供給されていた(図 3.14(b))．このことから，孤立炭素原子がグラファイト構造の先端部にあるダングリングボンドを持つ炭素原子と結合することで，グラファイト構造が成長することがわかる．

(2) キャップ構造の生成過程

図 3.15，図 3.16 にキャップ構造が生成する過程を示す．孤立炭素原子がクラスタに供給されることで，クラスタの中心部がグラファイト構造で覆われ，小さなキャップ構造が生成された(図 3.15(e)，(h))．このキャップ構造の生成過程では，図 3.15 (g)において黄線で囲まれた箇所に孤立炭素原子が供給された．その後，図 3.15 (g)の下部の供給箇所は状態を維持したが，上部の供給箇所がグラファイトで覆われる形となった(図 3.15 (i))．次に，孤立炭

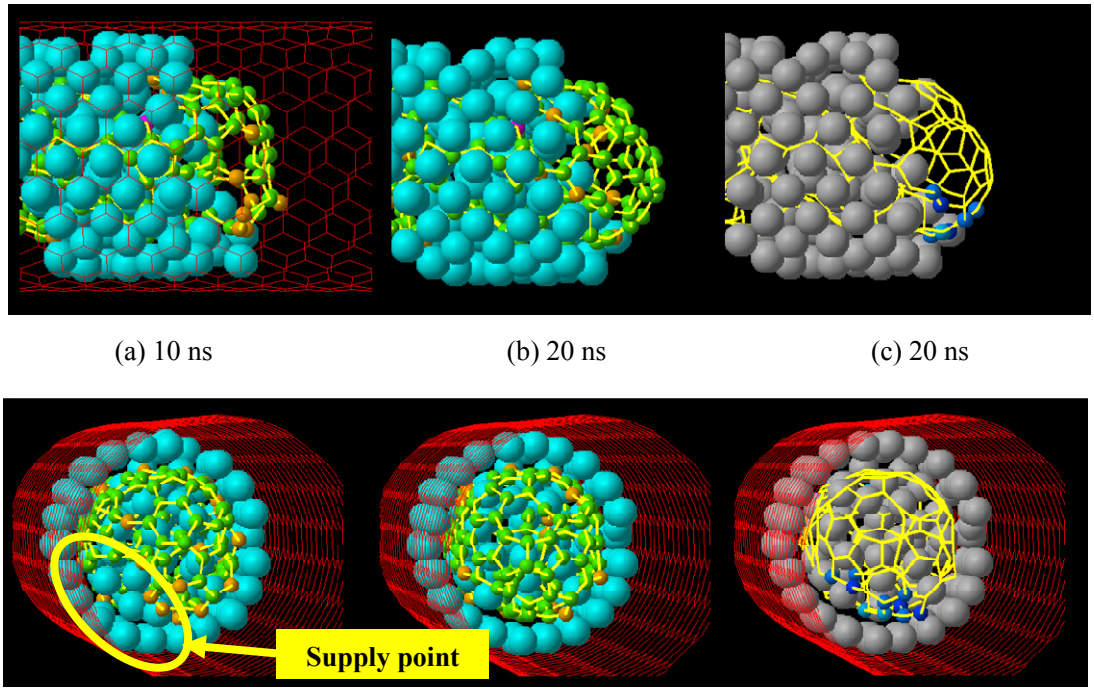


(a) 3 ns (b) 5 ns (c) 10 ns

(d) 3 ns (e) 5 ns (f) 10 ns

(g) 3 ns (h) 10 ns (i) 10 ns

Fig. 3.15 Trace of carbon atoms supplied to the cluster in (11,11) SWNT from 3 ns to 10 ns.



(a) 10 ns (b) 20 ns (c) 20 ns

(d) 10 ns (e) 20 ns (f) 20 ns

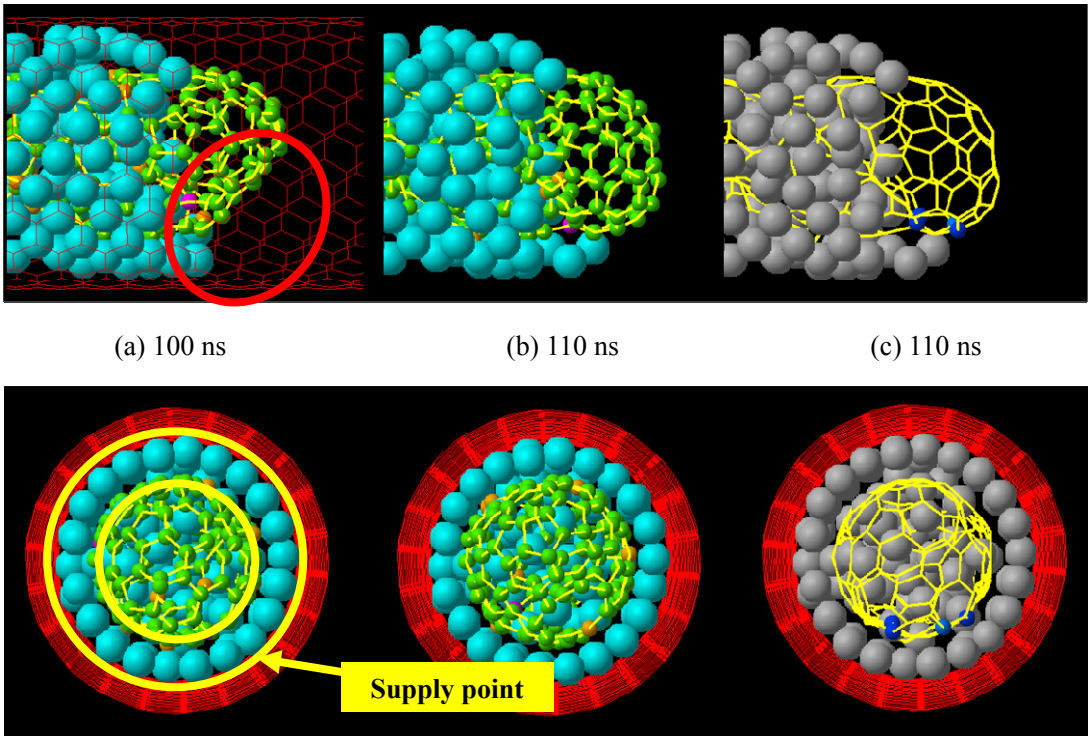
Fig. 3.16 Trace of carbon atoms supplied to the cluster in (11,11) SWNT from 10 ns to 20 ns.

素原子は，図 3.16 (a)において黄線で囲まれている，触媒金属が露出している箇所からのみ供給された(図 3.16 (f)). その結果, この供給箇所はグラファイト構造で覆われることになり，以降の孤立炭素原子の供給頻度は小さくなった.

(3) ナノチューブ構造の成長過程

キャップ構造の成長に伴い，孤立炭素原子がクラスタの供給箇所に到達する際に越えなければならないエネルギー障壁が大きくなるため，成長初期過程以降クラスタへの孤立炭素原子の供給頻度は下がった．しかし，ある程度の炭素供給を観察できるのでその過程を観察し，成長初期過程以降のキャップ構造への炭素原子供給の条件を検討する．図 3.17 に炭素供給過程を示す．図 3.17(d)が示すように，クラスタの中心部は全てキャップ構造で覆われている．従って，孤立炭素原子の供給は，(d)において黄線で囲まれている外層 SWNT に隣接する金属原子の層からのみ行われると考えられる.

この供給過程では，図 3.17(a)からわかるように，100 ns の時点では，生成したキャップ構造が偏在しているので，赤線で囲まれている層間領域で孤立炭素原子が受ける力が小さくなる(図 3.17(a)). よって，孤立炭素原子が越えなければならないエネルギー障壁が小さくなるため，炭素が供給されると考えられる.



(a) 100 ns (b) 110 ns (c) 110 ns

(d) 100 ns (e) 110 ns (f) 110 ns

Fig. 3.17 Trace of carbon atoms supplied to the cluster in (11,11) SWNT from 100 ns to 110 ns.

(4) まとめ

以上の結果から，炭素原子の供給過程について述べる．初期段階ではクラスタ表面の中心部がグラファイト構造に覆われていないため，その部分に孤立炭素原子が供給される．その後グラファイトが析出し，グラファイト同士で結合した．さらにそれらに炭素原子が供給されることで，キャップ構造が生成した．キャップ構造の成長初期段階では，クラスタ表面の中心部にわずかに存在する金属原子が露出した箇所に炭素原子が供給され，より欠陥構造の少ないキャップ構造へ成長した．その後は，クラスタにおける孤立炭素原子の供給箇所が，外層に隣接する金属原子の層のみとなるため，孤立炭素原子がその箇所に到達するのに必要なエネルギーが大きくなり，クラスタへの供給頻度は下がった．キャップ構造がこのような状態になった後は，キャップ構造が熱振動により偏在する時のみ，キャップ構造とは反対に位置する金属部の作用により炭素原子が供給される．

以上のことから，クラスタからの内層 SWNT のキャップ構造の成長過程において，初期段階ではクラスタ表面の中心部の金属部分の露出度合いが供給頻度を決定する支配的因子となり，キャップ構造の成長後は，熱振動によるキャップ構造の偏在の度合いが供給頻度を決定する支配的因子となると考えられる．

3.5 外層 SWNT が内層 SWNT 形成に与える影響

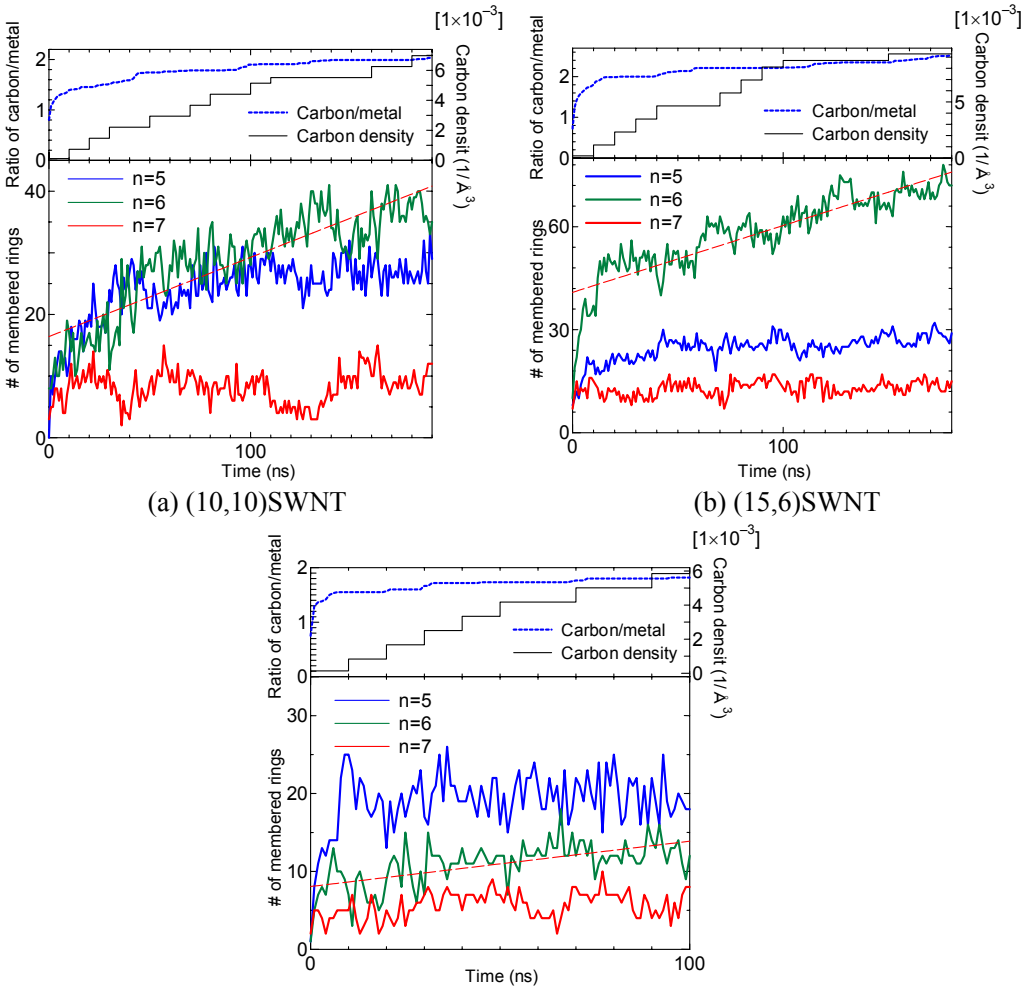
3.5.1 外層 SWNT の直径の影響

外層 SWNT の直径が内層 SWNT の成長に与える影響について考察する. 図 3.18 に, (9,9), (10,10), (15,6)の 3 種類の外層 SWNT の場合の，金属炭素混合クラスタを構成する全ての炭素原子と金属原子との個数比，気相炭素原子数，及び 5-7 員環の数の時系列を示す．いずれのケースにおいても，内層 SWNT の成長を促すため，外層 SWNT の内部の炭素密度を適時変化させている．

いずれの場合も DWNT の成長が確認されたが，図 3.18 より，五員環と六員環の比が直径に強く依存することが見て取れる．外層 SWNT の直径が大きい方が 6 員環の割合が顕著に大きく，5 員環の割合は明らかに小さい．これらは，外層の SWNT の直径が小さい程，生成されたキャップ構造の曲率が大きくなり構造がより不安定になるためであると考えられる．

図 3.18(a)から，外層が(10,10)SWNT の場合，金属原子数の約 1.4 倍の炭素原子がクラスタに供給されるまで急激に炭素数が増加し，それ以降は炭素数の増加の割合が減少することがわかる．同程度の大きさの孤立クラスタの場合[18]は，金属原子数の約 2 倍の炭素原子が供給されると炭素原子数の増加の割合が減少することがわかっている．炭素原子数増加割合の減少の原因は，どちらの場合もクラスタが飽和状態になることにあり，それ以降に供給される炭素原子が，キャップ構造の成長に寄与すると考えられる．なお，SWNT 内部のクラスタと孤立クラスタを比較すると，クラスタを構成する金属原子数はほぼ同等であるにも関わらず，飽和状態での金属原子と炭素原子数との比が異なる．その原因は，SWNT 内部のクラスタの場合，クラスタの表面に存在する金属原子の一部が外層 SWNT と結合することにより，炭素が供給され得るサイトの面積が孤立した金属クラスタのそれよりも小さいためであると考えられる．

孤立クラスタからの SWNT 生成シミュレーション[18]では，初期段階で配置した孤立炭素原子以外に炭素原子を供給せず，炭素の密度が次第に減少していくのに対して，本研究では，その 10 倍程度の炭素密度で一定に保っている．それにも関わらず成長率が同程度のオーダーになる．これは，本計算系において，本章 3.3.2 で示したように，炭素が供給される部分が，外層と内層の間の金属クラスタ表面に限られるのに加えて，内層 SWNT 構造が成長するほど層間の van der Waals 力の影響が強くなるため，孤立炭素原子が触媒金属表面に到達する頻度が減少するためと考えられる．



(a) (10,10)SWNT (b) (15,6)SWNT

(c) (9,9)SWNT

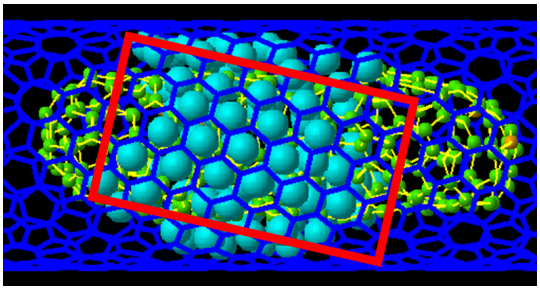
Fig. 3.18 Time histories of the number of 5, 6, and 7 membered rings in the bottom figures and the ratio of carbon atoms to metal atoms and the carbon density in the upper figures.

3.5.2 外層 SWNT のカイラリティの影響

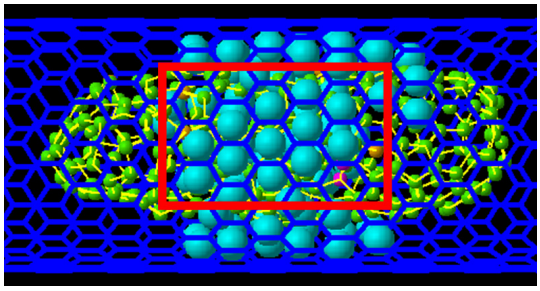
外層 SWNT のカイラリティが，生成した内層 SWNT のカイラリティに与える影響について検証する．同等の直径を持つ (11,11)，(15,6)及び(19,0)の 3 種類の SWNT を外層としたケースの計算結果を比較した．外層 SWNT のカイラリティがクラスタの表面構造に与える影響については，図 3.22 に示すように，いずれの場合においても，クラスタの表面に存在する金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され，クラスタの表面構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった．

まず，クラスタから生成したキャップ構造を構成する五員環と七員環の位置に印をつけ，キャップ構造のカイラリティの決定を試みた(図 3.23)．図中において，青色の星型五角形は五員環を，ピンク色の星型七角形は七員環をそれぞれ表している．理想的なナノチューブキャップは 6 つの五員環と六員環のみで構成され，五員環の位置からキャップ構造のカイラリティを特定できる[43,44]．しかし，図 3.23 ではいずれのナノチューブキャップにおいても多くの七員環が観察されるため，ナノチューブキャップのカイラリティを単純に決定することはできない．

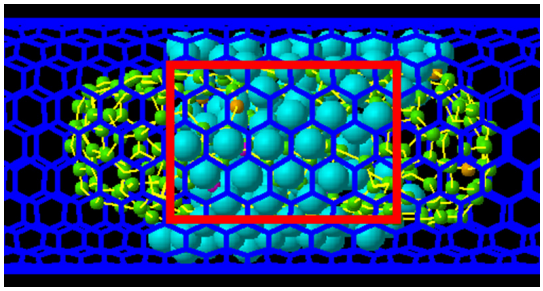
次に，生成した内層 SWNT のカイラル角を数値化することで，外層 SWNT が内層 SWNT のカイラリティに与える影響をさらに詳細に検討した．クラスタを構成する炭素原子間ボンドの外層 SWNT の軸方向に対する傾きの確率密度分布を，カイラル角に対してプロットしたものを図 3.24 に示す．外層のカイラリティが(19,0)，(15,6)，(11,11)の場合，内層 SWNT のカイラル角のピークは，それぞれ 5°，25°，28° となった．zigzag 型，(15,6)の chiral



(a) (15,6) SWNT, Ni_{108}



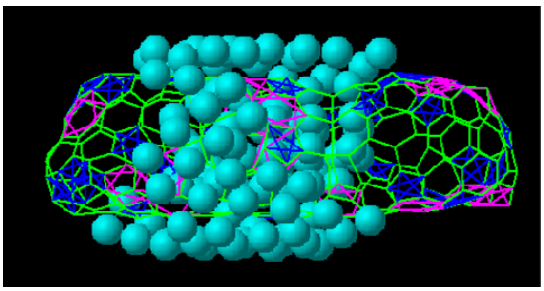
(b) (19,0) SWNT, Ni_{108}



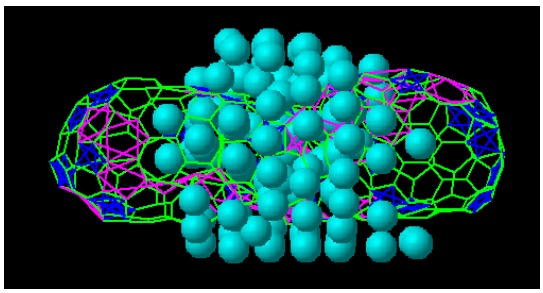
(c) (11,11) SWNT, Ni_{128}

Fig. 3.22 Cristal structure of metal along the structure of outer SWNT.

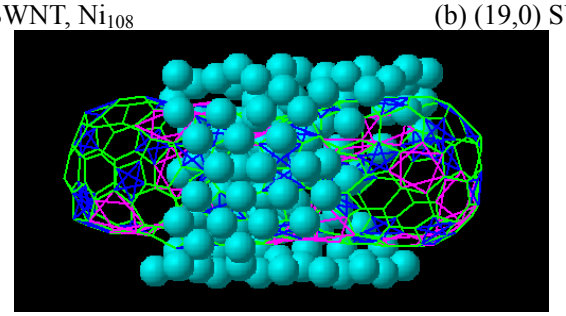
型，armchair 型のカイラル角が，それぞれ 0°，16°，30° であることから，外層のカイラリティが(19,0)，(11,11)の場合は，内層 SWNT と外層 SWNT におけるカイラル角の類似性がある程度認められたが，外層のカイラリティが(15,6)の場合は，カイラル角の類似性が認められなかった. なお, 図 3.24 において, 外層 SWNT のカイラリティの影響が観察された(11,11), (19,0)のケースでカイラル角のピークが明確でないのは，生成した内層 SWNT のなかでキャップ構造が占める割合が大きいためであると考えられる.



(a) (15,6) SWNT, Ni_{108}



(b) (19,0) SWNT, Ni_{108}



(c) (11,11) SWNT, Ni_{128}

Fig. 3.23 Coloring pentagonal and heptagonal rings.

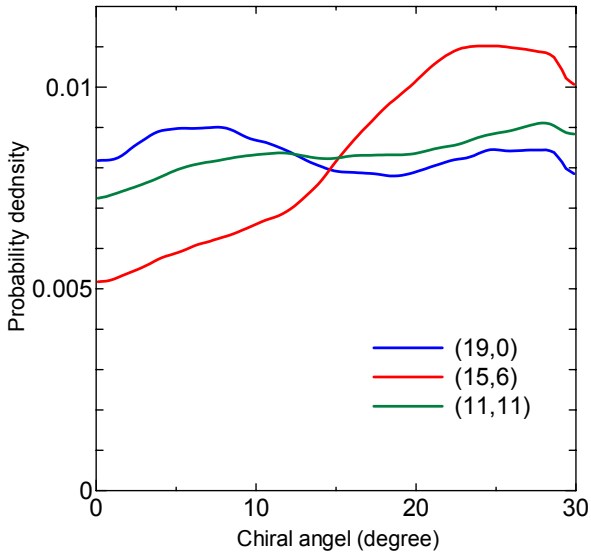


Fig. 3.24 Density function of chiral angle of covalent binding between carbon atoms.

以上のような内層 SWNT と外層 SWNT におけるカイラル角の類似性の差異について考察するため，内層 SWNT の六員環のみを表示して，局所的なカイラル角の観察を行った．図 3.25 に示すように，六員環を表す水色の星型六角形の辺の向きを観察することにより，内層 SWNT の局所的なカイラル角を判別できる．図 3.26，図 3.27 において，(c)は，(d)と同一の視点から見た外層 SWNT であり，(d)における黄色の線分はカイラル角の方向を示す．この図から，内層 SWNT のキャップ構造のカイラル角は，局所的に外層 SWNT のカイラル角と類似していることが観察できる．また，このようなカイラル角の類似性は，外層 SWNT に隣接した金属原子に沿うようにキャップ構造が形成している箇所でより顕著だった．カイラル角の類似性が他の場合と比べて低かった(15,6)の場合，外層 SWNT に隣接した金属原子に沿うようにキャップ構造が析出した箇所は，他の場合と比較して少なかった．以上の結果から，内層 SWNT と外層 SWNT とのカイラル角の類似性が観察される理由は，金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向することで，触媒金属クラスタの表面構造が外層 SWNT のカイラリティの影響を受け，さらに影響を受けたクラスタの表面構造によって，生成する内層 SWNT のカイラリティが決定されるためであると考えられる．

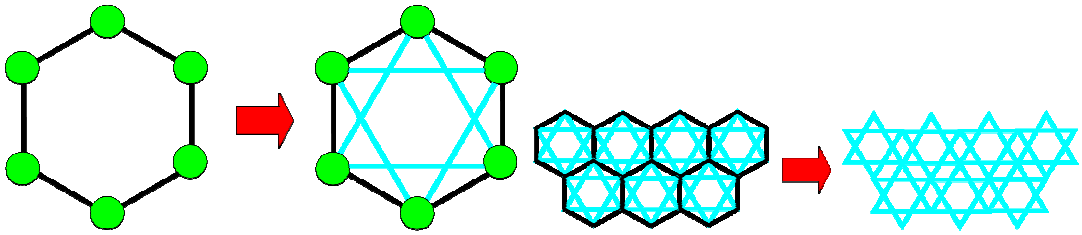


Fig. 3.25 Coloring hexagonal rings.

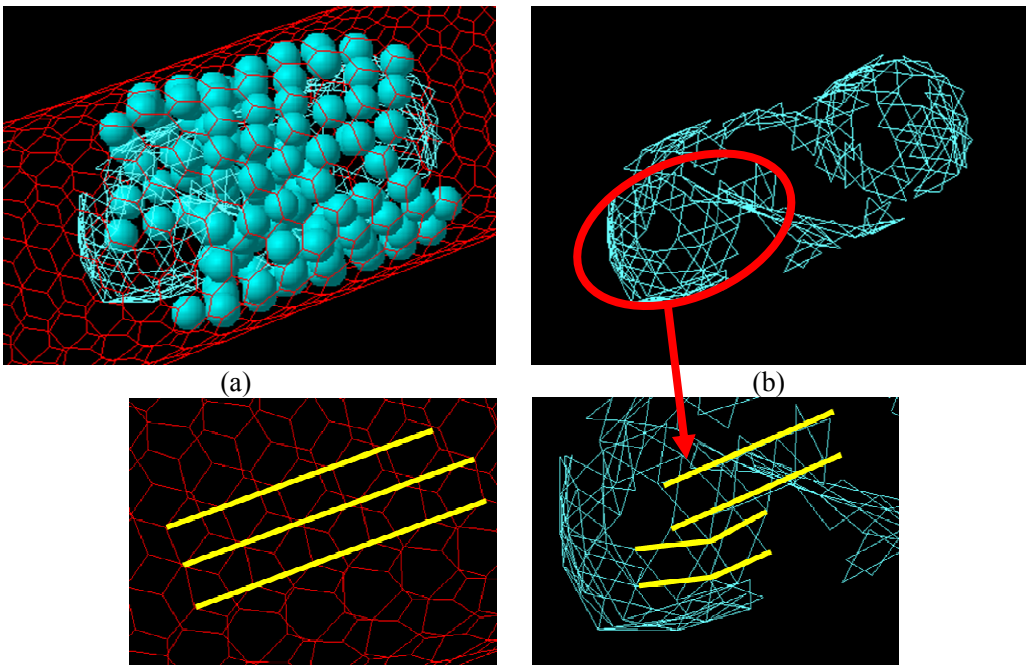
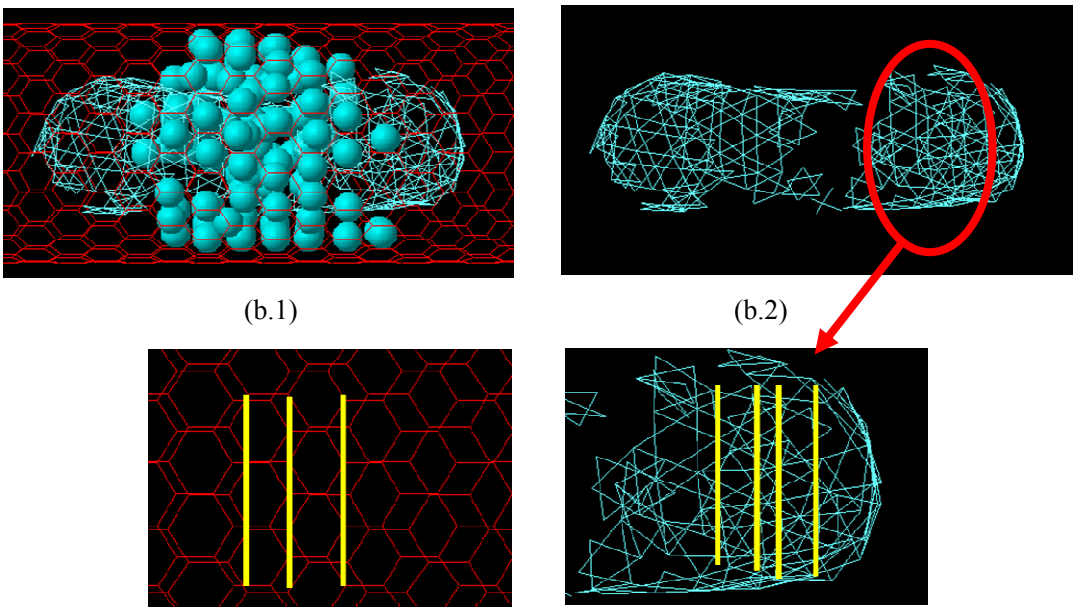


Fig. 3.26 Observation of chirality of inner tube inside (11,11) SWNT.



(b.1) (b.2)

(b.3) (b.4)

(b) (19,0) SWNT, Ni_{108}

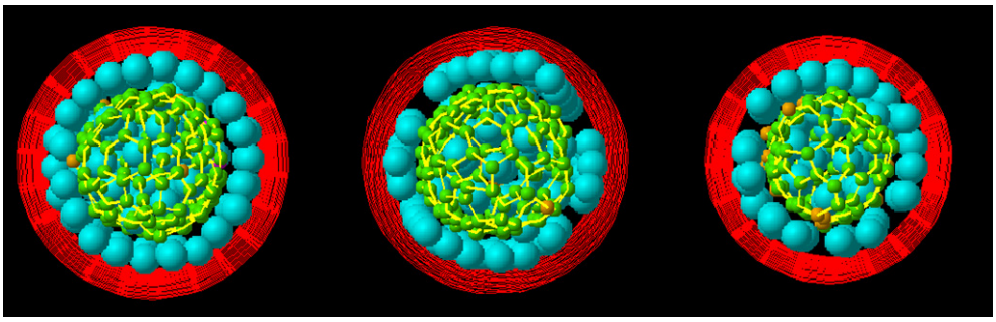
Fig. 3.27 Observation of chirality of inner tube inside (19,0) SWNT.

3.6 DWNT の層間距離

欠陥構造の少ないキャップ構造の生成が観察されたケースについて(図 3.19)，クラスタを構成する炭素原子の密度分布を，外層 SWNT からの半径方向距離に対してプロットしたものを図 3.19 に示す．生成後の内層 SWNT を構成する炭素原子の密度分布（図 3.20(a)）と，クラスタ内部に存在する炭素原子の密度分布（図 3.19(b)）を比較するとピークの位置が明確に一致した．また，同一の条件の下で，内層 SWNT を構成する炭素原子と外層 SWNT を構成する炭素原子の間に L-J ポテンシャルを適用したケースと適用しなかったケースにおいて，成長した内層 SWNT を構成する炭素原子の密度分布を比較したところ，ピークの位置の差異はほとんど変わらなかった(図 3.20(c))．以上の結果から，触媒金属から成長する SWNT の直径は，二層間の van der Waals 力には依存せず，炭素金属混合クラスタの層構造によって決定されることが示唆される．

これらのケースの DWNT の層間距離は，図 3.20(a)から約 3.2 Åと求まり，MD シミュレーションによって観測されている，フラーレン由来の DWNT の 2 層間距離 3.6 Å[23]より大幅に小さくなる．この理由として，フラーレン由来の DWNT では，フラーレンが融合して SWNT が生成する過程での動力学的要因が層間距離を決定する支配的因子となるのに対して，本研究で観察された DWNT では，層状構造を有する金属クラスタの最外層の内側に沿って内層 SWNT が析出するため(図 3.20(d))，金属原子と炭素原子との相互作用が層間距離を決定する支配的な因子となるためと考えられる．

このシミュレーション結果は, 同一の外層 SWNT に対して, フェロセン由来の内層 SWNT の直径の方が，フラーレン由来の SWNT の直径よりも小さくなるという実験結果[14,15]とは一致しない．この理由として，本研究で使用した金属原子のポテンシャルが現実の Fe の作用を表現できていないことが考えられる．しかし，近似方法として GGA-PBE を使用した最近の第一原理計算により，Fe のグラファイト層間化合物(graphite intercalated compounds, GIC)の層間距離は 3.53 Åになることがわかっており，これはラマン測定によるフェロセン由来の DWNT の層間距離 3.5 Å[14,15]とほぼ一致する．これは，フェロセン由来の DWNT の層間距離が金属原子と炭素原子との相互作用により決定されるという上記の考察を補強



(a) (11,11) SWNT　　(b) (15,6) SWNT　　(c) (10,10) SWNT

Fig. 3.19 Inner SWNT in various outer SWNTs.

するものである.

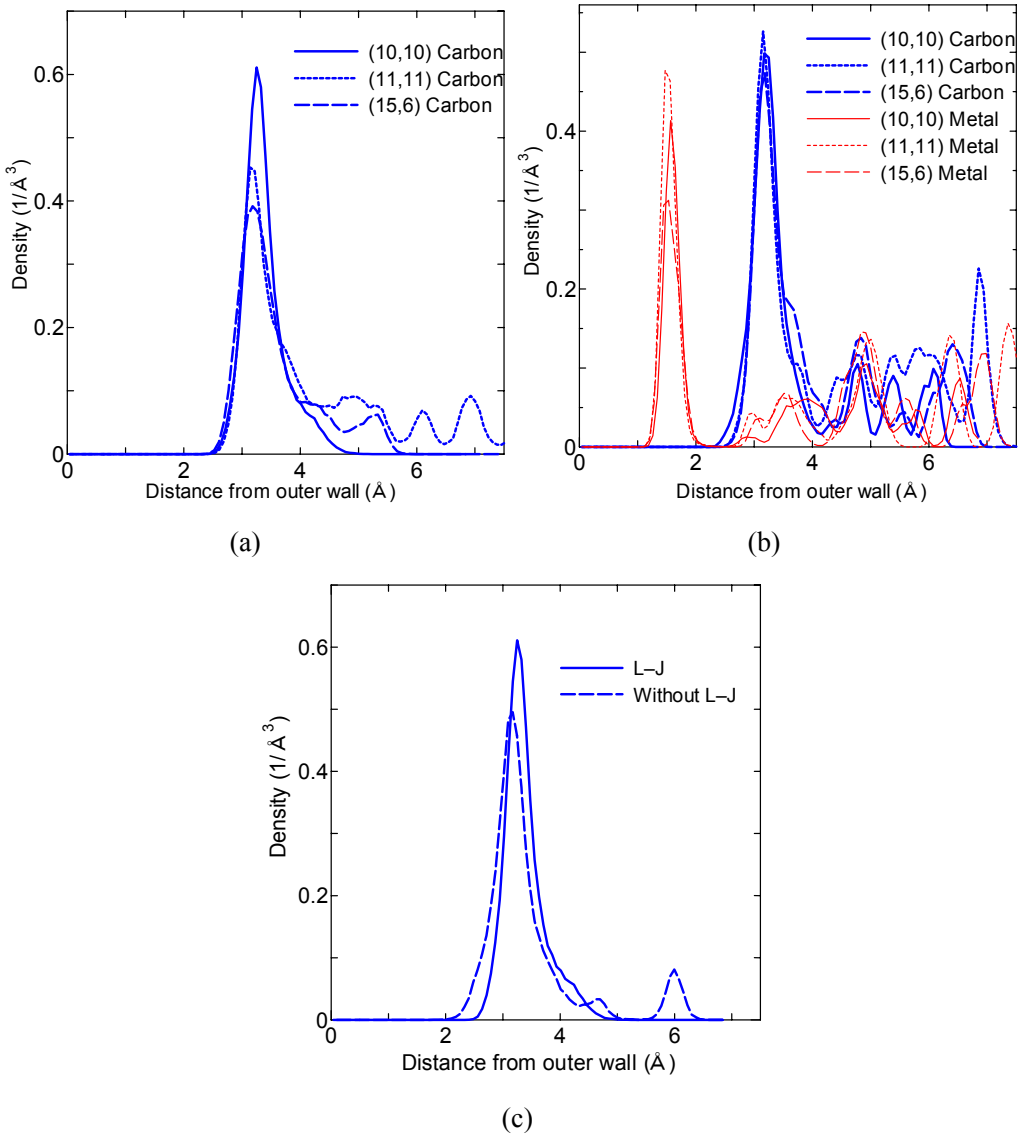
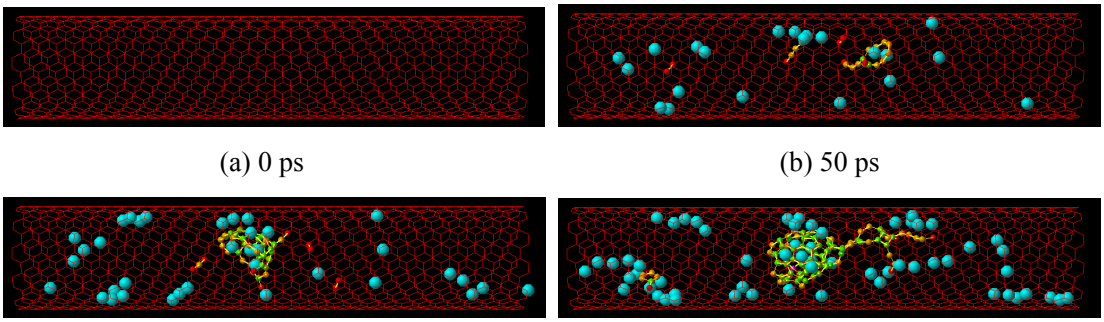


Fig. 3.20 (a) Density distribution functions of carbon atoms in the nucleated inner SWNT.
(b) Density distribution functions of carbon atoms and metal atoms in the metal carbide cluster.
(c) Density distribution functions of carbon atoms
in the nucleated inner SWNT with and without inner layer L-J potential.

第4章 ナノチューブ内部でのフェロセン由来の SWNT 成長

4.1 初期条件

SWNT の内部で内層の SWNT が生成するにはある程度の触媒金属原子が必要なので，制御温度 2500 K の下で，テンプレートとなる SWNT の内部に金属原子と炭素原子を 1:2 の割合で供給した．図 4.1(d)のように，外層 SWNT にある程度の金属原子が供給され，孤立炭素原子の結合によりフラーレン構造，あるいはグラファイト構造が確認されたものを初期条件とした．第 3 章でのシミュレーションと同様，SWNT の両端には周期境界条件を施し，計算負荷の軽減のために外側の SWNT を構成する炭素原子は振動しないものとした．



(a) 0 ps　(b) 50 ps

(c) 100 ps　(d) 150 ps

Fig. 4.1 A typical initial stage of the simulation.

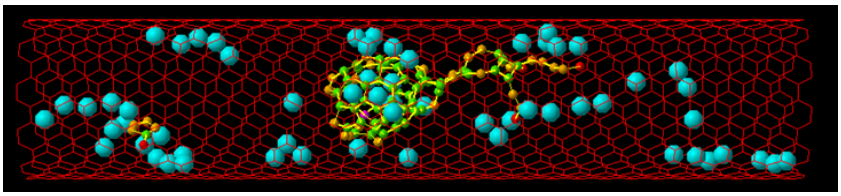
4.2 計算条件

15Å程度の直径を持つ(11,11)，(15,6)，(19,0) SWNT の内部に，炭素原子と金属原子を供給して計算を行うことで， DWNT 生成の外層 SWNT のカイラリティへの依存性について検討を行った．また，(9,9)，(10,10) SWNT でも同様の計算を行い，(11,11) SWNT での計算結果と比較することで，DWNT 生成の外層 SWNT 直径への依存性を検討した．これら全ての場合において制御温度は 2500 K とした．

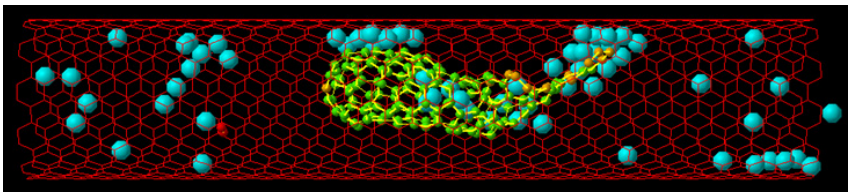
フェロセンは外層 SWNT の内部において熱により分解されると考えられるので，計算負荷の軽減のため，フェロセンの形状ではなく，個々の原子の形で金属と炭素を外層 SWNT の内部に供給し，また，供給される金属原子と炭素原子の比は，フェロセンを構成する金属原子と炭素原子の比と同様，1 : 10 とした．計算中，孤立炭素原子が 1 つ内層 SWNT に供給される毎に新たな孤立炭素原子を SWNT 内部に発生させることで，SWNT 内部の気相炭素密度を一定に保った．

4.3 内層 SWNT の生成過程

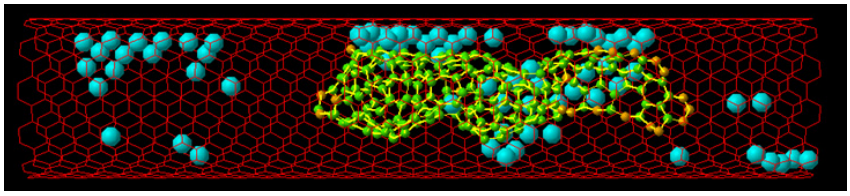
図 4.2 に，(11,11) SWNT を外層 SWNT としたものを 40 ns の間計算した過程を示す．初期の段階において，フラーレン構造やグラフェン構造に炭素原子が供給され，内層の SWNT が形成された．その後，孤立炭素原子が内層 SWNT と外層 SWNT の層間に存在する金属原子によって内層 SWNT に供給されることで内層 SWNT が成長した．なお，内層 SWNT が成長する間，金属原子は特定の位置に固定されず，層間を移動した．また，外層の SWNT のカイラリティを変化させた場合も，同様の過程による内層 SWNT の成長が観察された．



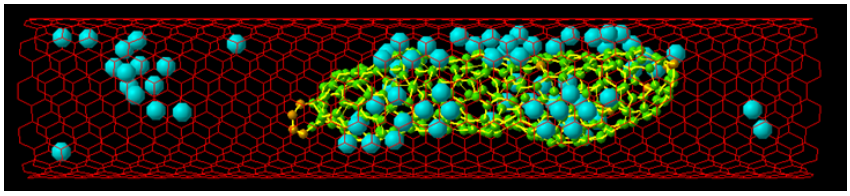
(a) 0 ns



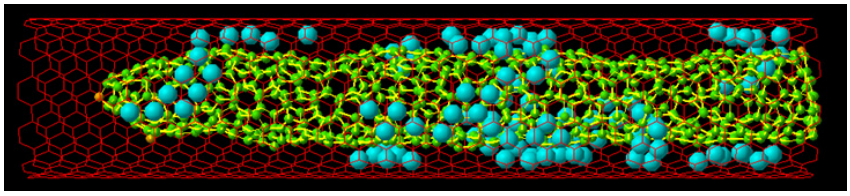
(b) 1 ns



(c) 3 ns



(d) 10ns

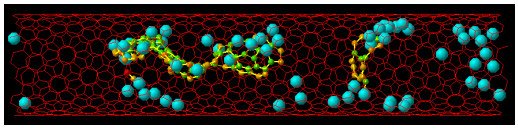


(e) 40 ns

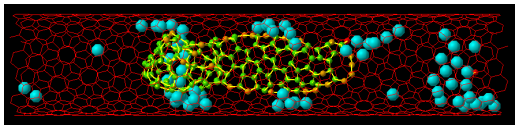
Fig. 4.2 Growth process of an SWNT inside a (11,11) SWNT

(A) 外層 SWNT のカイラリティの影響

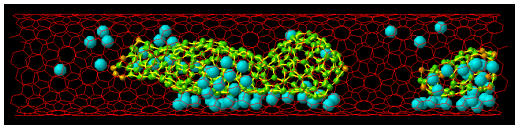
図 4.3，4.4 にそれぞれ(15,6) SWNT，(19,0) SWNT を外層としたケースでの内層 SWNT の成長過程を示す．いずれのケースにおいても(11,11) SWNT を外層としたケースと同様の過程を経て内層 SWNT が生成された．また，層間に存在する金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され，層間の金属原子の構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった．また，外層のカイラリティが内層のカイラリティに与える影響も観察された．詳細は次節以降で論ずる．



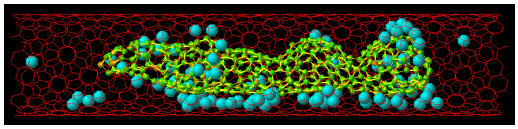
(a) 0ns



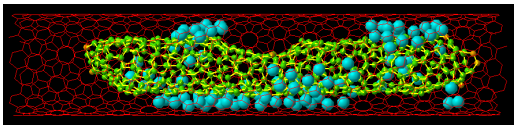
(b) 1ns



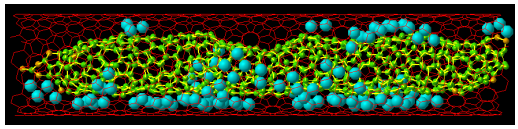
(c) 3ns



(d) 4ns

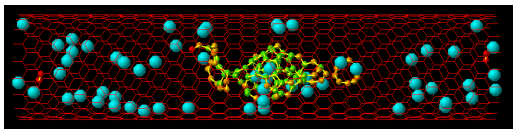


(e) 10ns

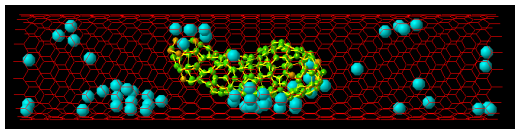


(f) 16ns

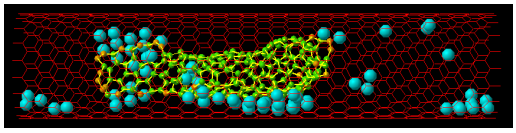
Fig. 4.3 Growth process of an SWNT inside a (15,6) SWNT



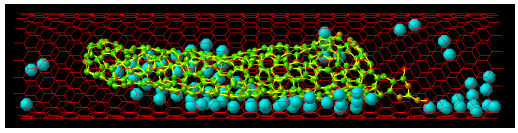
(a) 0ns



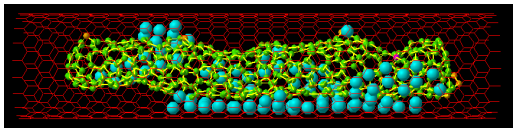
(b) 1ns



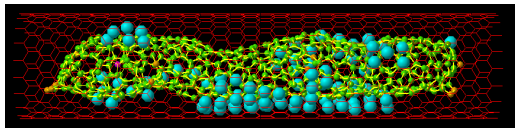
(c) 2ns



(d) 5ns



(e) 8ns

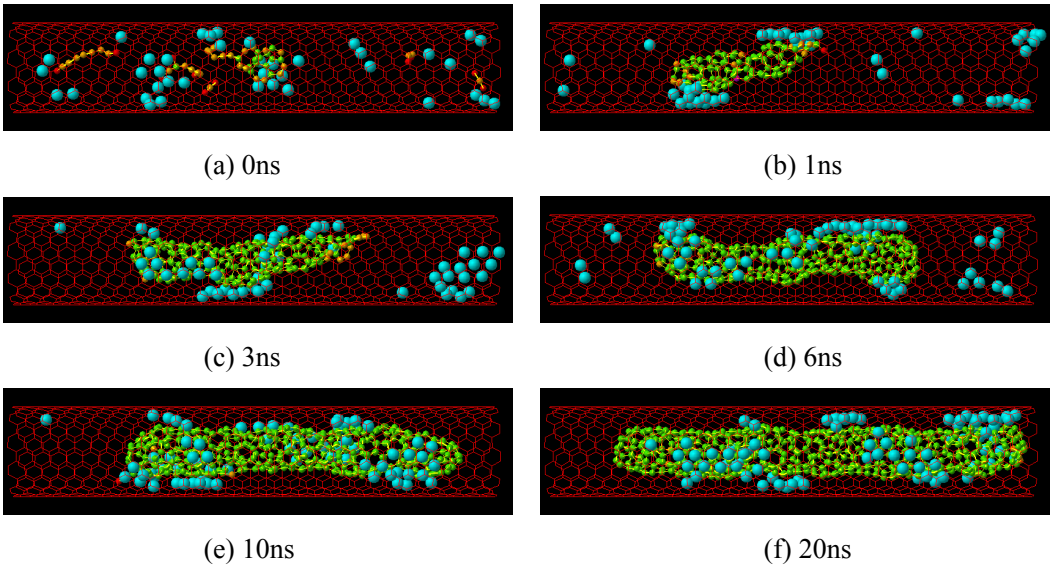


(f) 12ns

Fig. 4.4 Growth process of an SWNT inside a (19,0) SWNT

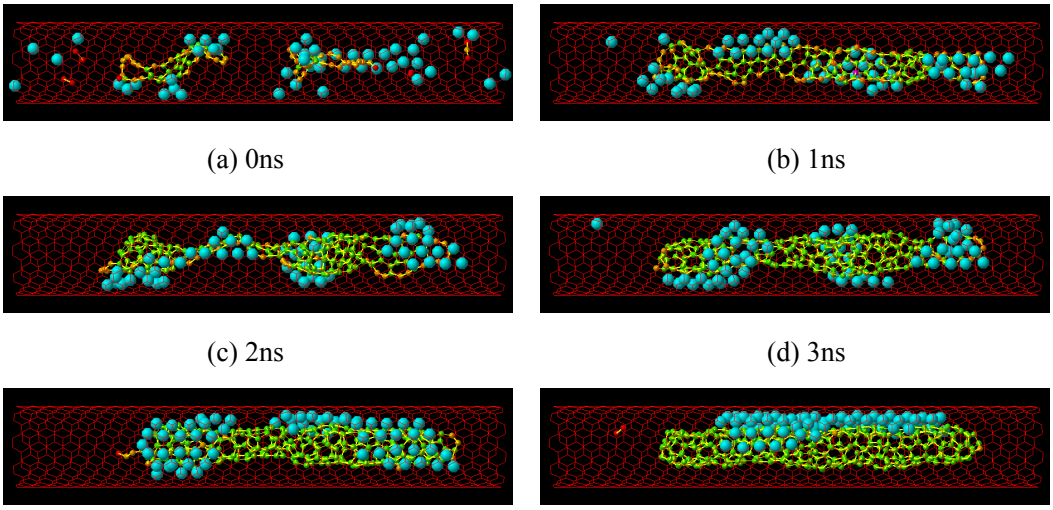
(B) 外層 SWNT の直径の影響

図 4.5，4.6 にそれぞれ(10,10) SWNT，(9,9) SWNT を外層としたケースでの内層 SWNT の成長過程を示す．いずれのケースにおいても(11,11) SWNT を外層としたケースと同様の過程を経て内層 SWNT が生成された．また，外層 SWNT の直径が大きくなるほど内層 SWNT の直径も大きくなり，内層 SWNT の直径が外層 SWNT の直径に依存することがわかった．詳細については次節以降で論ずる．



(a) 0ns (b) 1ns (c) 3ns (d) 6ns (e) 10ns (f) 20ns

Fig. 4.5 Growth process of an SWNT inside a (10,10) SWNT



(a) 0ns (b) 1ns (c) 2ns (d) 3ns (e) 4ns (f) 15ns

Fig. 4.6 Growth process of an SWNT inside a (9,9) SWNT

(C) まとめ

様々な初期条件のもとで行ったシミュレーションを観察することで以下のことが明らかになった．詳細については次節以降で論ずる．

(1)クラスタ表面の金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され, クラスタの表面構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった. また, 内層のカイラリティが外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった.

(2)内層 SWNT の直径が外層 SWNT の直径に強く依存することがわかった(図 4.7). また, 図 4.7 から，前章の結果と比較すると，同一の外層 SWNT に対して内層 SWNT の直径が小さくなることがわかった.

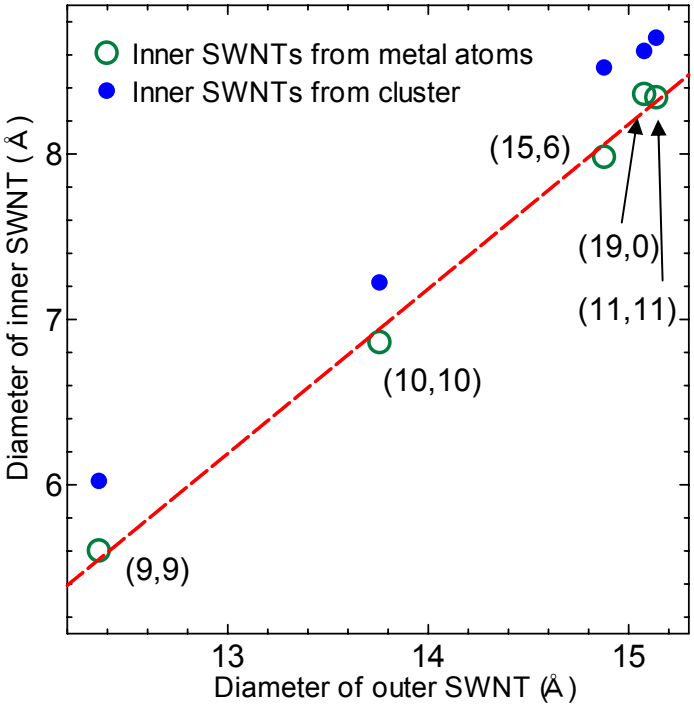


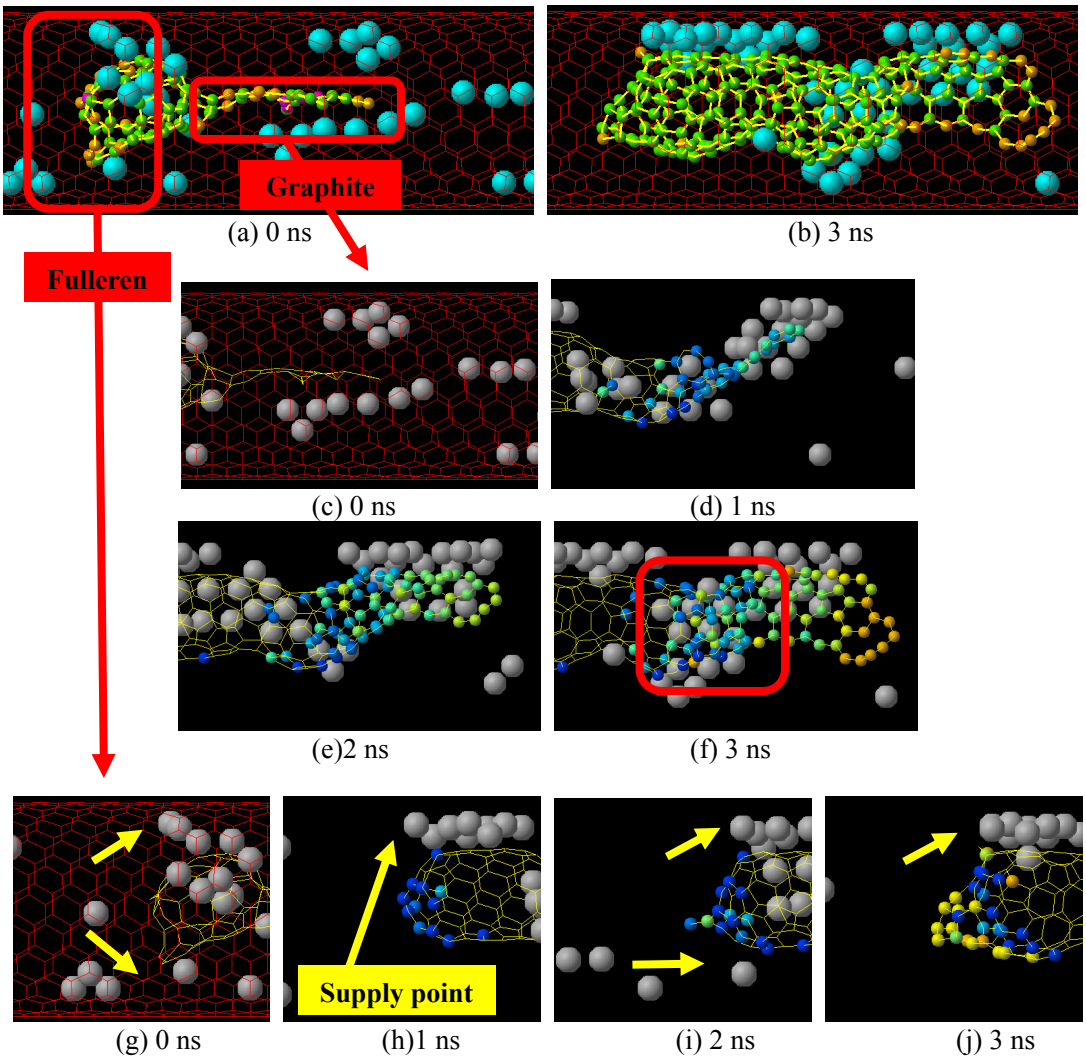
Fig. 4.7 Diameter of inner SWNTs plotted on the diameter of outer SWNTs.

4.4 触媒金属への炭素原子の供給過程

触媒金属への炭素原子の供給過程の解明は CNT の生成機構の理解に繋がる．そこで，外層 SWNT の内部に拡散した金属原子によって生成する SWNT への孤立炭素原子の供給過程を観察し，内層 SWNT の生成過程についての考察を行う．(11,11) SWNT を外層としたシミュレーションにおいて，第 3 章と同様の手法で内層 SWNT に供給された炭素原子の挙動を明らかにする．

(1) フラーレン構造，グラファイト構造の成長過程

図 4.8 に, 0ns から 3ns までの間の内層 SWNT に供給された炭素原子の挙動と, 内層 SWNT の成長の推移を示す．初期段階では，フラーレン構造からグラファイト構造が析出した形状をしている(図 4.8(a))．図 4.8(g)-(j)において，黄色矢印が示すように，フラーレン構造の先端部にあるキャップ構造の部分では，その付近に存在する金属原子の作用により，孤立



(a) 0 ns (b) 3 ns (c) 0 ns (d) 1 ns (e)2 ns (f) 3 ns (g) 0 ns (h)1 ns (i) 2 ns (j) 3 ns

Fig. 4.8 Trace of carbon atoms supplied to the inner SWNT in (11,11) SWNT from 0 to 3ns.

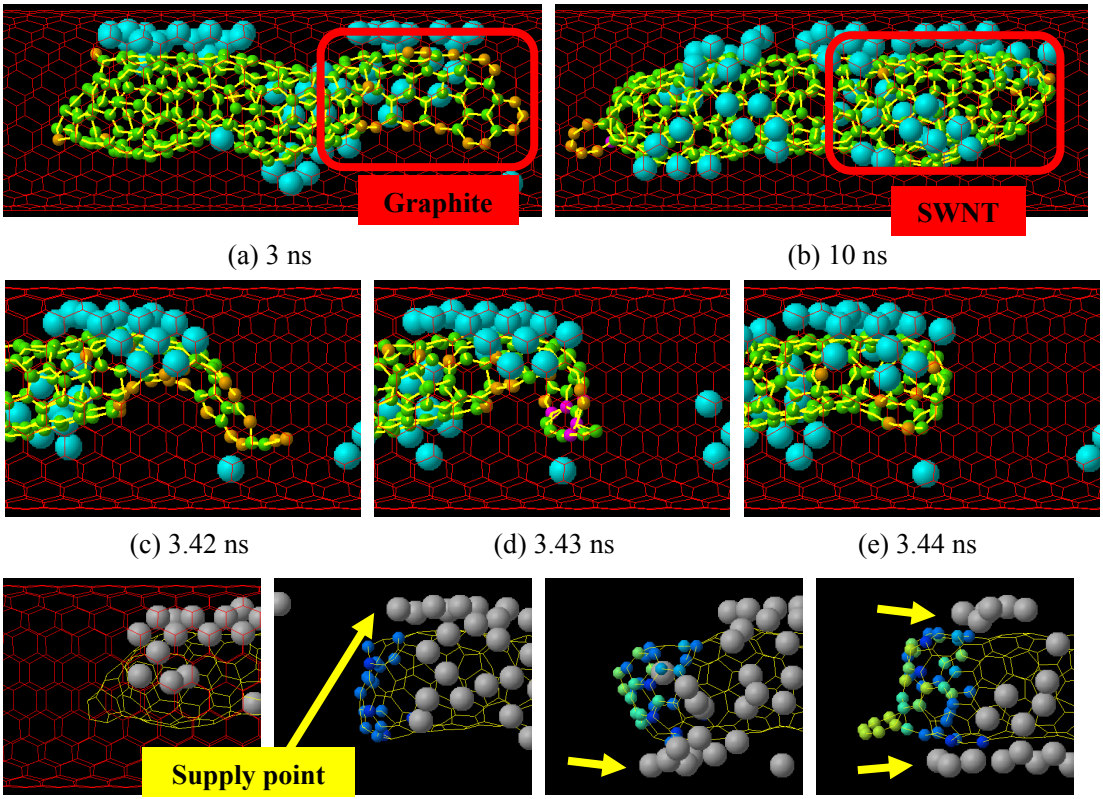
炭素原子が供給された．今回のケースでは，炭素金属クラスタから SWNT が生成するケースとは異なり，金属原子が流動的である．従って，孤立炭素原子の供給もキャップ構造の根元部に限定されず，キャップ構造の先端部から新たに炭素原子が供給される現象も観察された．

一方，グラファイト構造は，先端部に孤立炭素原子が供給され，外層 SWNT に隣接している金属原子に沿って成長した(図 4.8(c)-(f))．その一方で，先端部に存在するダングリングボンドを持った炭素原子同士が結合することによって，グラファイト構造の一部がチューブ構造をとるようになった(図 4.8(f))．

以上のような過程を経て，小さな内層 SWNT が生成された(図 4.8(b))．

(2)内層 SWNT の形成過程

図 4.9 に, 3ns から 10ns までの間の内層 SWNT に供給された炭素原子の挙動と, 内層 SWNT の成長の推移を示す．析出していたグラファイト構造が内層 SWNT にとりこまれ，完全にチューブ形状となった(図 4.9(c)-(e))．その後は，0 ns から 3 ns までの過程と同様，キャップ構造の先端部付近に存在する金属原子の作用により，孤立炭素原子が供給された．図 4.9(g)-(i)が示すように，キャップ構造の先端部から供給される様子が観察された．

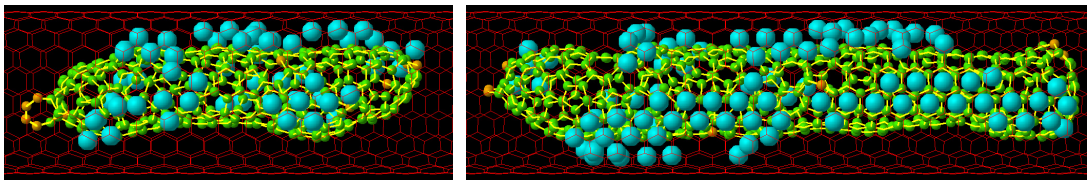


(a) 3 ns (b) 10 ns (c) 3.42 ns (d) 3.43 ns (e) 3.44 ns (f) 3 ns (g) 5 ns (h) 8 ns (i) 10 ns

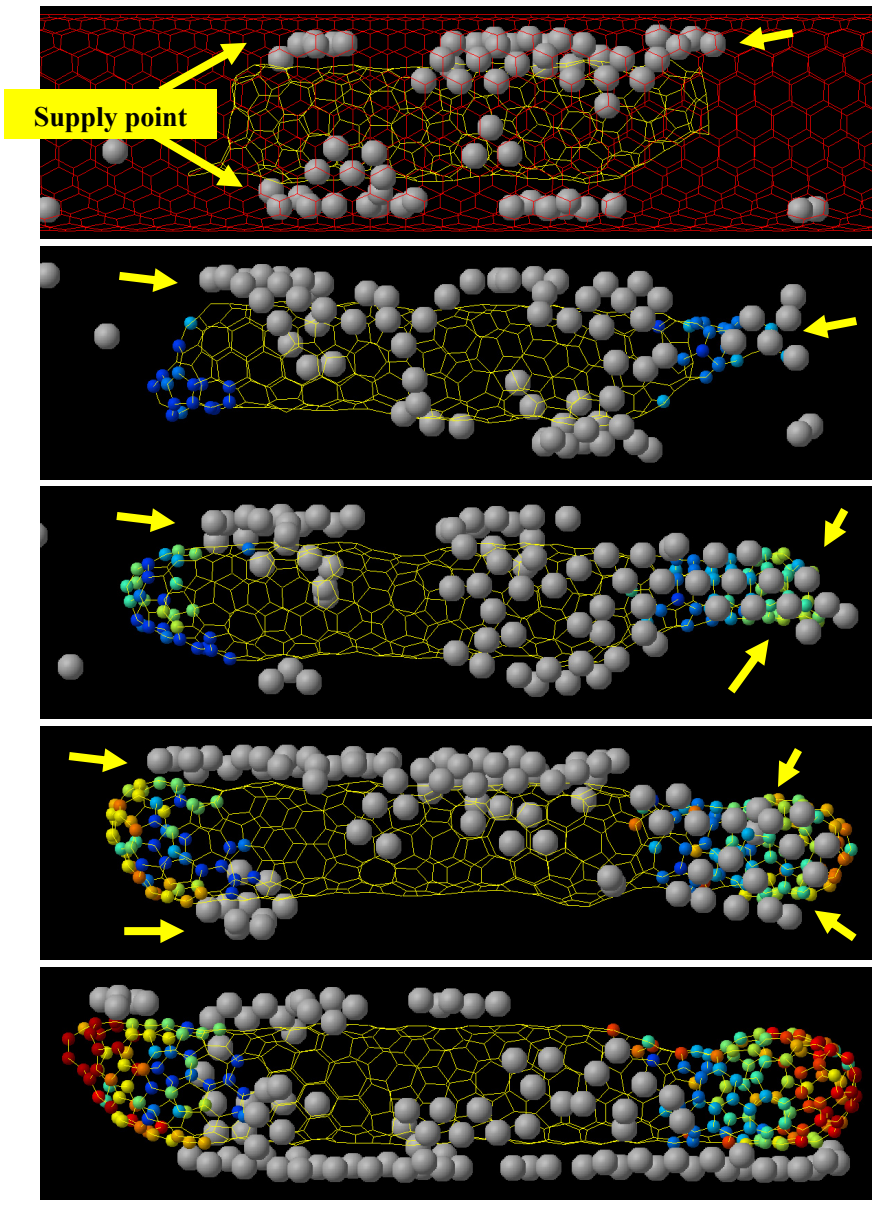
Fig. 4.9 Trace of carbon atoms supplied to the inner SWNT in (11,11) SWNT from 3 to 10ns.

(3) 内層 SWNT の成長過程

図 4.10 に，10ns から 20ns までの間の内層 SWNT に供給された炭素原子の挙動と，内層 SWNT の成長の推移を示す. キャップ構造の先端部付近に存在する金属原子の作用により，孤立炭素原子が供給された(図 4.10(c)-(g)). また，この図から，内層 SWNT の先端部から孤



(a) 10 ns　　(b) 20 ns



(c) 10 ns

(d) 12 ns

(e) 14 ns

(f) 16 ns

(g) 20 ns

Fig. 4.10 Trace of carbon atoms supplied to the inner SWNT in (11,11) SWNT from 10 to 20ns.

立炭素原子が供給される様子が観察できる．また，外層 SWNT の壁面に分散していた金属原子は層間に集まり，より安定した構造をとった．

(4) まとめ

初期段階において，フラーレン構造あるいはグラファイト構造に炭素原子が供給された．この際，フラーレン構造は，付近に存在する金属原子によって構造の先端部に炭素原子が供給され，SWNT に近い形状をとった．グラファイト構造も，やはり付近に存在する金属原子によって炭素原子が構造の先端部に供給され，配向した金属原子に沿って成長し，次に丸まって SWNT に近い形状をとった. 以上の過程によって小さな SWNT が生成した後は，両端に存在する金属原子の作用によって先端部から孤立炭素原子が供給され，さらに成長した．

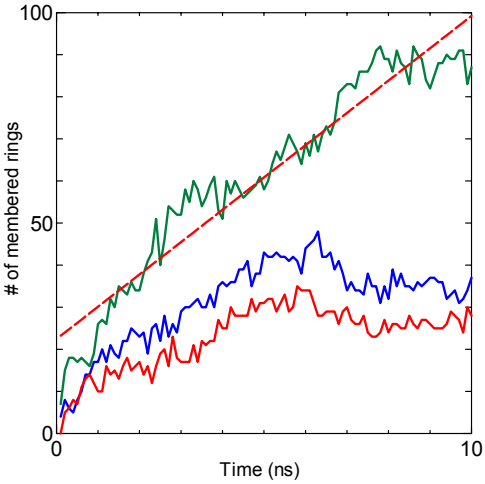
炭素原子がキャップ構造の根元部分ではなく，先端部から供給される点において，このケースでの内層 SWNT の生成過程は，第 3 章で言及したクラスタからの内層 SWNT の生成過程とは異なるものであり，SWNT の生成機構が異なることを示唆している．

4.4 外層 SWNT が内層 SWNT 形成に与える影響

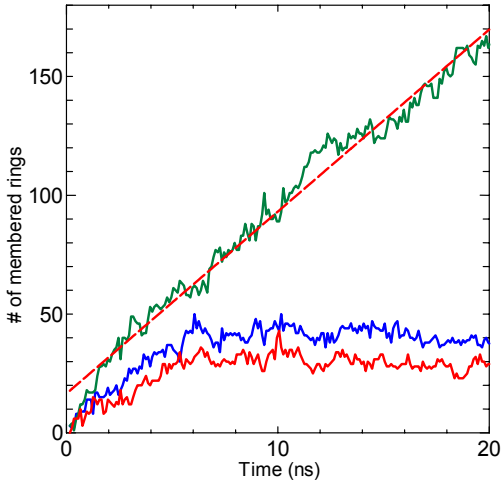
4.4.1 外層 SWNT の直径の影響

内層 SWNT の成長への外層 SWNT の直径の影響を検証した結果を考察する．図 4.11 に，(9,9)，(10,10)，(11,11)の 3 種類の外層 SWNT の場合の， 5-7 員環の数の時系列を示す．5 員環と 6 員環の比はほぼ同等であり，外層 SWNT の直径が内層 SWNT の成長に与える影響は観察できなかった．この結果は前章とは異なるものである．これは，前章では内層 SWNT がキャップ構造の形成段階で成長が鈍化したので，5 員環と 6 員環の比がキャップ構造の曲率に依存しているのに対し，本計算系では内層 SWNT が十分に成長したため，5 員環と 6 員環の比が内層 SWNT の長さに依存しているためと考えられる．

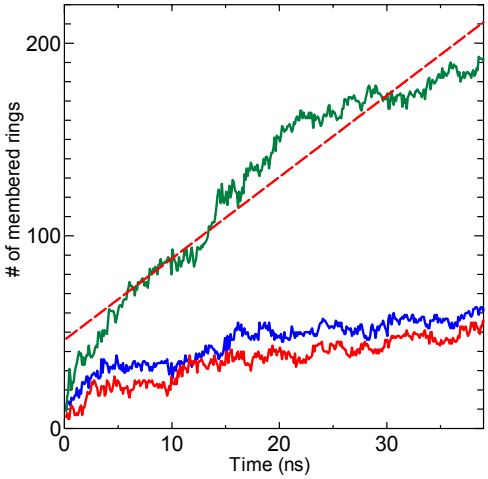
成長速度についての考察を行う．前章の SWNT 内部の炭素金属クラスタからの SWNT 生成シミュレーションと比較すると，本計算系では，0.1 倍程度の炭素密度でありながら，成長率は 100 倍程度となっている．このように成長率が大きく異なる理由として，炭素原子の供給箇所の状態が異なることが考えられる．すなわち，SWNT 内部の炭素金属クラスタからの SWNT 生成過程では，キャップ構造の成長に伴いクラスタ表面がグラファイト構造で覆われるので，クラスタ表面に存在する炭素原子の供給箇所が減少するのに対し，本計算系においては，炭素の供給箇所が層間に存在する金属原子に限られてはいるが，金属原子が層間を移動することにより常に炭素原子の供給箇所が存在しているため，本計算系の方が炭素原子の供給頻度が高く，内層 SWNT の成長率も高くなると考えられる．



(a) (9,9) SWNT



(b) (10,10) SWNT



(c) (11,11) SWNT

Fig. 4.11 Time histories of the number of 5, 6, and 7 membered rings

4.4.2 外層 SWNT のカイラリティの影響

外層 SWNT のカイラリティが，生成した内層 SWNT のカイラリティに与える影響について考察するため，同等の直径を持つ (11,11)，(15,6)及び(19,0)の 3 種類の SWNT を外層としたケースの計算結果を比較した．層間に存在する金属原子については，図 4.12(b)，(c)で示されているように外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向していることがわかる．

まず，クラスタから生成したキャップ構造を構成する五員環と七員環の位置に印をつけ，内層 SWNT のカイラリティの決定を試みた(図 4.12)．図中において，青色の星型五角形は五員環を，ピンク色の星型七角形は七員環をそれぞれ表している．図 4.12 ではいずれの内層 SWNT においても多くの七員環が観察されるため，ナノチューブキャップのカイラリティを単純に決定することはできない．

次に，外層 SWNT が内層 SWNT クラスタを構成する炭素原子間のボンドの外層 SWNT の軸方向に対する傾きの確率密度分布を，カイラル角に対してプロットしたものを図 4.13 に示す．外層のカイラリティが(19,0)，(15,6)，(11,11)の場合，内層 SWNT のカイラル角のピークは，それぞれ 5°，13°，28° となり，いずれの場合においても，内層 SWNT のカイラル角のピークが，外層 SWNT のカイラル角とほぼ一致する．以上の結果から，外層 SWNT の内部に拡散した金属原子から生成した内層 SWNT のカイラリティは，外層 SWNT のカイラリティの影響を受けていることがわかる．この理由として，図 4.12 に示すように，

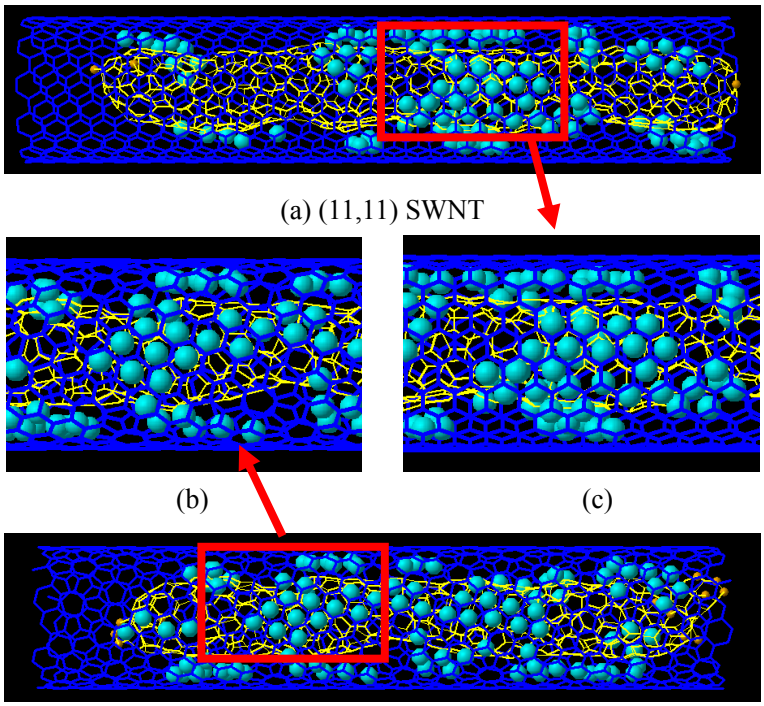
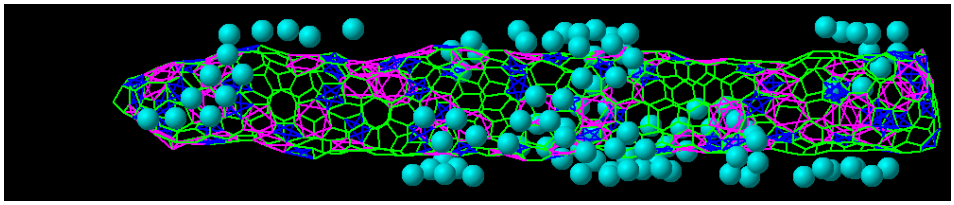
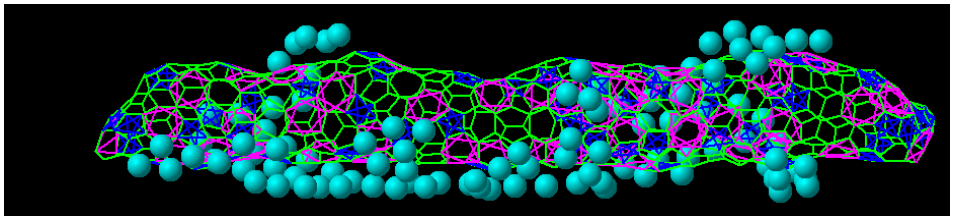


Fig. 4.12 Structure of metal along the structure of outer SWNT.

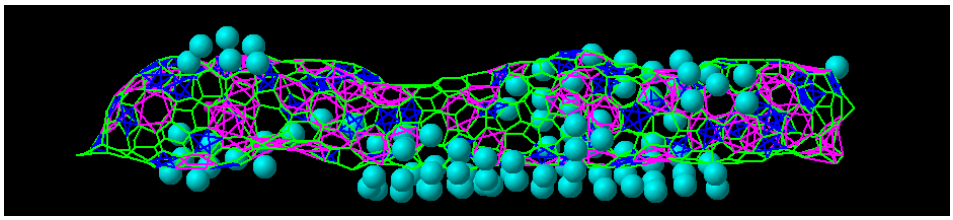
層間に存在する金属原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向しており，さらに金属原子が層間を移動することから，内層 SWNT がその生成段階から外層 SWNT のカイラリティの影響を受けるためと考えられる．



(a) (11,11) SWNT



(b) (15,6) SWNT



(c) (19,0) SWNT

Fig. 4.13 Coloring pentagonal and heptagonal rings.

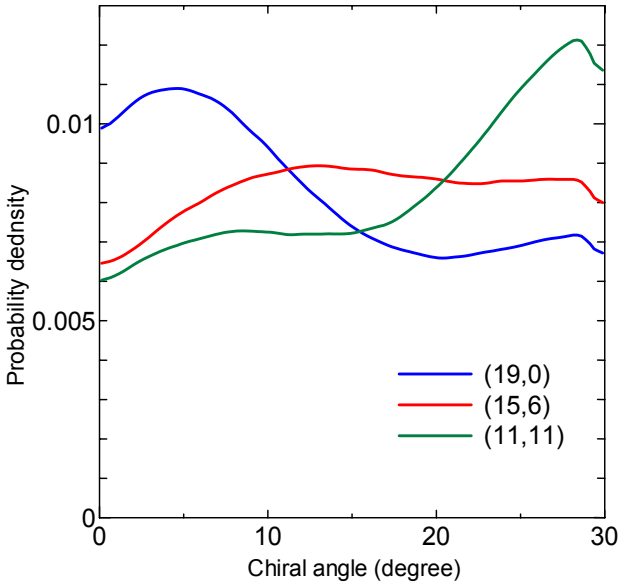
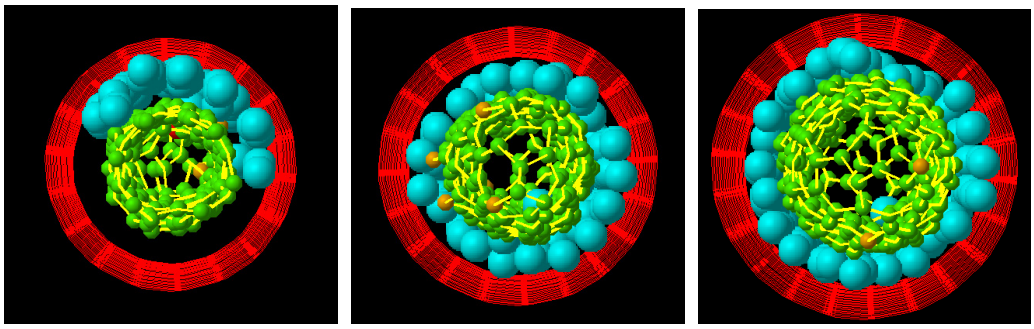


Fig. 4.14 Density function of chiral angle of covalent binding between carbon atoms.

4.5 DWNT の層間距離

外層 SWNT のカイラリティが生成した DWNT の層間距離に与える影響を検証した結果を考察するため，内層 SWNT の生成が観察されたケースについて(図 4.15)，クラスタを構成する炭素原子の密度分布を，外層 SWNT からの半径方向距離に対してプロットしたものを図 4.16 に示す．いずれの場合も層間距離が約 3.4 Å と求まり，本研究で使用した Lennard-Jones ポテンシャルの σ の値とほぼ一致した．これは，MD シミュレーションによって観測されているフラーレン由来の DWNT の 2 層間距離 3.6Å よりも小さいが，第 3 章の計算系の層間距離とは異なるものである．この理由は，本計算系の DWNT では，内層 SWNT の表面のうち金属原子によって覆われている箇所が少ないため，金属原子と炭素原子の相互作用の影響が小さいこと，さらに炭素原子の状態から SWNT が生成しているため，常に外層の van der Waals 力の影響下にあることから，層間の van der Waals 力が層間距離を決定する支配的な因子となるためであると考えられる．以上の結果と，本研究で使用した Lennard-Jones ポテンシャルが現実のグラファイト層間に働く van der Waals 力をほぼ正確に表現していることから，本計算系において生成した DWNT の層間距離は，ラマン測定によるフェロセン由来の DWNT の層間距離を表すものではないことがわかる．従って，このシミュレーションはフェロセン由来の DWNT の生成過程とは別の DWNT 生成過程を再現していると考えられる．

以上の考察から，フェロセン由来の DWNT の生成過程は，熱分解されたフェロセンが外層 SWNT の内部で炭素金属クラスタを形成し，そのクラスタに炭素原子が供給されることによって内層 SWNT が成長するものであると考えられる．



(a) (9,9) SWNT　(b) (10,10) SWNT　(c) (11,11) SWNT

Fig. 4.15 Inner SWNT in various outer SWNTs.

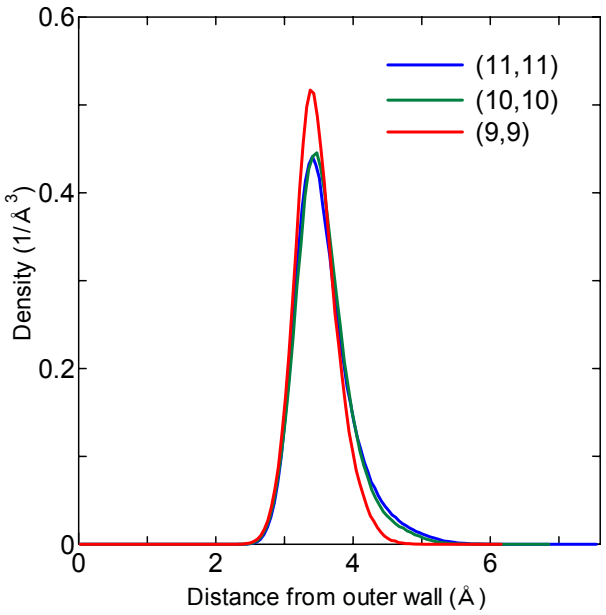


Fig. 4.16 Density distribution functions of carbon atoms in the nucleated inner SWNT.

第 5 章 結論

- フェロセン由来の DWNT の生成過程を明らかにするため，フェロセンが SWNT の内部で炭素金属クラスタを形成し, そのクラスタに炭素原子が供給されることでクラスタから内層 SWNT が生成するというモデルと，フェロセンが熱処理により分解されることで，原子レベルで触媒金属が SWNT の内部に分散し，その分散した触媒金属の作用により内層 SWNT が生成するというモデルの 2 種類を提案し, 古典分子動力学を用いたシミュレーションを行うことで，それぞれのモデルにおいて内層 SWNT の成長過程を再現した.

- 提案した 2 種類のモデルにおいて，炭素原子の内層 SWNT への供給過程の検討を行い，成長機構を明らかにした．またどちらのケースにおいても，外層 SWNT のカイラル角とほぼ同じカイラル角を持つ内層 SWNT が生成されることがわかった．本研究により明らかとなった内層 SWNT のカイラリティの外層 SWNT への依存性は，構造制御の観点から，今後の CNT の成長シミュレーションにおいて非常に重要であると考えられる.

- 提案した 2 種類のモデルにおいて, 生成した DWNT の層間距離を測定した. その結果，クラスタからの DWNT 生成モデルでは，炭素と金属との相互作用が層間距離を決定する支配的因子となることがわかった. 分散した金属原子からの DWNT 生成モデルでは，層間に働く van der Waals 力が層間距離を決定する支配的因子となることがわかった．また，第一原理計算の結果と合わせて考えることで，クラスタからの DWNT の生成モデルが実験結果を表すモデルであることを示した.

- 金属原子からの DWNT の生成モデルにおける内層 SWNT は，これまで報告された CNT の成長シミュレーションの中で最も長い SWNT の一つであり，また他のシミュレーションと比較して成長率が非常に高いことがわかった. これは, より効率的な合成実験の提案に繋がる可能性を示唆するものである.

謝辞

丸山研究室に入ってもう 3 年が経とうとしています．その間の紆余曲折を経て，どうにかこうにかこの修士論文の作成に漕ぎ着けました．この論文を作成できたのも多くの方々の助けがあってこそであり，この場を借りて皆さんに御礼を申し上げたいと思います．

指導教員である丸山先生には，学部の頃を含めると 3 年間ご指導いただいたことを深く感謝致します．研究が行き詰っているときに先生の一言で状況が打開できた事が多々あり，とても助かりました．先生のおかげで研究のなんたるかを少しは学べたように思います．

筑波大学の岡田先生には研究を進める際に大変お世話になりました．先生の計算結果のおかげで研究結果をまとめあげることができました．

塩見さんには研究全般について多くのことを教えていただいたように思います．分子動力学の勉強会から修士論文の作成まで，様々な局面で手助けしていただき本当にありがとうございました．技官の渡辺さんには研究に関する事務手続きなどでお世話になりました．渡辺さんのおかげで研究をスムーズに進めることができたように思います．

村上さんとは研究で直接関わることはあまりありませんでしたが，その研究にかける姿勢は尊敬しています．今後もお体に気をつけて研究に励んでください．エリックさんには外国語ソフトの関連でお世話になりました．また，地方都市の地理にやたら詳しかったり，フットサルで活躍したりと研究室以外で驚かされることも多かったです．K さんにはスーパーユーザーの仕事を助けていただきありがとうございました． K さんの箴言を真摯に受け止め今後の社会人生活の糧としていきたいと思います．シャンさんとはたまに話す程度でしたが，こちらの拙い英語を完全に理解してくれるので会話が面白かったです．

大川君には酔いつぶれた私を介抱してくれたり，失神した私をタクシーに押し込んでくれたり，車内で気持ち悪くなっている私を励ましてくれたりと色々お世話になりました．大学に入ってから山本君ほどテレビ好きな人は見たことがありません．そのテレビにかける情熱は尊敬に値します．T 市に行っても世間の荒波に負けず，頑張って車つくってください．二人のおかげで愉快な大学院生活を送ることができました．またどこかで会いませう．

岡部君の典型的一匹大神の姿勢は典型的すぎて逆に新鮮でした．後ボソっと凄いことを言うのが面白かったです．来年度から岡部君が最上級生になるので丸山研を引っ張っていってください．松尾君と井ノ上君はなんだかいいコンビのように見えます．お互い助け合って楽しい大学院生活を送ってください．

ジャオペイさん，ZUN 君，車君とは短い間でしたが，共に研究生活を送れて楽しかったです．特に ZUN 君とはチューターとして関わる機会が多かったのですが，その笑顔には癒されました．今後の丸山研を盛り立てていってください．

研究室での生活は苦しいこと楽しいこと色々ありましたが，振り返ってみれば充実した 3 年間でした．このような充実した時間を過ごせたのも皆さんのおかげです．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] 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.

[6] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**(2002), 229.

[7] 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.

[8] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), 526.

[9] Bandow, S., *et al*., S. *Chem*. *Phys*. *Lett*. **337**, (2001), 48.

[10] Smith, B.W., and Luzzi, D.E.*Chem*. *Phys*. *Lett*. **321**, (2000), 169.

[11] Hutchison, J. L *et al*., *Carbon* **39,** (2001), 761.

[12] Saito, Y., *et al*., *J*. *Phys*. *Chem*. *B* **107**, (2003), 931

[13] R. R. Bacsa, *et al*., *Chem*. *Phys*. *Lett*. **323**, (2000), 556.

[14] Pffeiffer, R., and Peterlik, H., *et al*., *Phys*. *Stat*. *sol*. (b) **244,** (2007), 4097

[15] Shiozawa, H., and Pichler, T., *et al*., *Adv*. *Mater*. **9999**, (2008), 1-7.

[16] A. Maiti, C. J. Brebec, J. Bernholc, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997), R6097.

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

[18] Y. Shibuta, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. **393**(2003), 309.

[19] 澁田靖, 東京大学学位論文, 2004.

[20] Y. Yamaguchi, S. Maruyama, Euro. Phys. J. D, **9**(1999), 385.

[21] 山口康隆, 東京大学学位論文, 1999.

[22] 澁田靖・丸山茂夫, 機論, **71**-708, B(2005),2117-2122.

[23] Shibuta, Y., Maruyama, S., *Heat Transfer - Asian Research*, **35**, (2006), 254-264.

[24] F. Ding, K. Bolton, A. Rosén, J. Phys. Chem. B, **108**(2004), 17369.

[25] R. A. Johnson, Phys. Rev., **134**(1964), A1329.

[26] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Wilaime, F. Ducastelle, J. C. Charlier, Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 275504

[27] J. Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, Phys. Rev. Lett., **95**(2005), 096103.

[28] J. A. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, L. Sun, F. Banhart, Nature Nanotech., **2**(2007), 307 – 311

[29] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 501.

[30] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**(1993), 5648.

[31] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**(1998)785.

[32] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., **82**(1985),270.

[33] W. R. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82(1985) 284.

[34] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., **82**(1985), 299.

[35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, *et al*., Gaussian 94, Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[36] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Willy & Sons, 1964.

[37] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.

[38] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.

[39] 岡崎進，コンピュータシミュレーションの基礎

[40] 平間慎一郎，東京大学修士論文, 2007.

[41] F. A. Lindemann, Phys. Z. **11**(1990),609.

[42] S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, J. Phys. : Condens. Matter, **10**(1998),10853.

[43] T.Yu. Astaknova, N.Yu. Buzulukova, G.A. Vinogradov, E. Ōsawa, "Numerical Generation of Nanotube Caps", Fullerene Sci. and Technol. 7-2 (1999) 223-238.

[44] T.Yu. Astaknova, G.A. Vinogradov, E. Ōsawa, "Numerical Generation of Nanotube Caps. II. Exact Result to (10,10)", Fullerene Sci. and Technol. 7-5 (1999) 769-780.

以上

修 士 論 文

制限空間内での
単層カーボンナノチューブ成長の分子動力学

1－６９ページ完

平成２１年２月１３日提出

指導教員　丸山 茂夫 教授

７６１７９　伊豆　好史