<u>卒業論文</u>

<u>カーボンナノチューブ表面での金属ナノ粒子形成</u> の分子動力学

通し番号 1-45 ページ完

<u>平成 21 年 2 月 6 日提出</u>

指導教員 丸山 茂夫教授

70206 松尾 哲平

第1章	序論		3		
1.1	研究の背景				
1.2	研究の目的				
1.3	SWNT の構造				
1.4	SWNT への蒸着				
第2章	計算手法				
2.1	1 シミュレーション手法				
2.2	原子間	ポテンシャル	9		
	2.2.1	Brenner-Tersoff ポテンシャル	9		
	2.2.2	Lennard-Jones ポテンシャル	11		
	2.2.3	炭素-金属間の Lennard-Jones ポテンシャルパラメータの決定	12		
	2.2.4	EAM ポテンシャル	15		
2.3	温度計算とその制御法				
2.4	数值積分法 1				
2.5	時間刻み 20				
2.6	周期境界条件 2				
第3章	SWNT 表面での金属クラスタの形成				
3.1	計算の指針				
3.2	金属クラスタのサイズと融点の関係				
3.3	金属クラスタによる SWNT の炭素間結合長への影響				
3.4	SWNT	表面での金属クラスタ形成	26		
	3.4.1	計算条件	26		
	3.4.2	金属クラスタ形成の温度依存性	27		
	3.4.3	金属クラスタ形状の蒸着クラスタサイズ依存性	31		
3.5	SWNT	のバンドルによる金属クラスタ形成への影響	36		
第4章	〕 結論				
参考文	猌		43		
謝辞			44		

第1章 序論

1.1 研究の背景

炭素にはグラフェンやダイヤモンドといった同素体があることが古くから知られているが,比 較的最近になって発見されたものにフラーレン,カーボンナノチューブといった同素体がある. フラーレンのうち最初に発見された C₆₀フラーレンは,12 個の五員環と20 個の六員環をもち,全 体としてサッカーボールのような形状をしている. C₆₀フラーレンの模式図を Figure1-1 に示す. カーボンナノチューブは,グラファイトの層1枚(グラフェンシート)を円筒状に丸めた構造をして いて,1層だけのものを単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube,以下 SWNT と略 記)といい(Figure1-2),層が複数であるものを多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotube, MWNT)という(Figure1-3). 最初に発見されたのは MWNT である.

カーボンナノチューブは、1991 年にアーク放電法によりフラーレンを合成する過程で発見さ れた[1]. その特徴としては、機械強度が強い、熱伝導性・電気伝導性が高い、構造によっては導 体にも半導体にもなりうるといったことが挙げられ、軽量かつ高強度な材料や電子デバイスへの 応用が期待されている. そのため、カーボンナノチューブを用いた実験がさかんに行われている.

1.2研究の目的

電子デバイスへの応用の第一歩として,様々な種類の金属をカーボンナノチューブ上に蒸着さ せる実験がこれまでに数多く行われてきた[2-4]. しかし,それらの実験結果から得られるメカニ ズムはまだ明らかになっていない.そこで,本研究では,分子動力学法を用いてカーボンナノチ ューブへの金属蒸着のシミュレーションを行う.分子動力学によるカーボンナノチューブへの金 属蒸着の研究は,つい最近発表されているが[5],本研究では,それとは別のポテンシャルおよび 計算条件でシミュレーションを行う.



Figure 1-2 単層カーボンナノチュFigure 1-3 多層カーボンナノチーブ(SWNT)ューブ(MWNT)

1.3 SWNT の構造[6]

SWNT は円筒状の構造を有し、その直径は約 1nm から 5nm である. それに対し、長さは長い もので数 mm までのものが合成可能であり、非常にアスペクト比の高い分子構造を持つ.

SWNT には、グラフェンの巻き方によって SWNT の直径、カイラル角(グラフェンシートの螺 旋の角度)、螺旋方向のパラメータなどの異なる多くの幾何異性体が存在するが、それを一意に決 めることができるのがカイラルベクトル(chiral vector)である.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に通常この二つが重要視され、螺旋方向は無視されることが多い.

カイラルベクトルの定義は,SWNTの円筒軸に垂直な円筒面を一周するベクトル,すなわち円筒を平面に展開した図における,等価な二点 A, B を結ぶベクトルである(Figure 1-4). カイラルベクトル C は 2 次元六角格子の基本並進ベクトル a₁および a₂を用いて,

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

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

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

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

と表せる. acc は炭素原子間の最安定距離である(本研究では 1.452 Å とした).

m = 0 ($\theta = 0$),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)型と呼ぶ. これは螺旋構造をもつ一般的なチューブである(次項 Figure 1-5(a)~(c)).

Figure 1-4 は, chiral 型(10,5)を展開した図で, この場合のカイラルベクトルは,

$$C = 10a_1 + 5a_2 \tag{1.4}$$

となり, 点 A と点 B を一致させるようにグラフェンを巻くと(10,5)の SWNT になる.



Figure 1-4 カイラルベクトル (C=(10,5))

また, Figure 1-4 の T は, カイラル指数(n,m)を用いて以下のように表される.

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

ここでベクトル T の長さは、カイラルベクトルの長さ(すなわちチューブの内周長さ) を用いて、 以下のように表される.

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

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

ここで、 d_R は(2n+m)と(2m+n)の最大公約数である.

Figure 1-4 において, チューブのカイラルベクトル C と軸方向の基本並進ベクトル T を 2 辺と してもつ長方形がチューブの単位胞(unit cell)となる.チューブの単位胞内に含まれる六角形(つ まりグラファイトの単位胞)の数 N は以下のように表される.

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

このとき、チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は 2N となる.

チューブ軸方向の周期性の違いは,時として SWNT の物性にも影響を及ぼす. 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) armchair type SWNT



(b) zigzag type SWNT Figure 1-5



(c) chiral type SWNT

1.4 SWNT への蒸着

ここでは Hai らによって行われた SWNT への金属蒸着の実験結果[4]を紹介する. Hai らは, 垂 直配向カーボンナノチューブ(Vertically aligned SWNT, VASWNT)に各種金属(Au, Al, Pd, Ti)を蒸着 し, その SEM 観察を行った. Figure1-6 はその実験結果の一例で, 各種金属を 4 nm 蒸着した SWNT の SEM 写真である. ここで, 蒸着の速度は 0.05 nm/s, 基板の温度は 25℃である. これらの実験 により Hai らは次のように結論付けた. 蒸着の初期の段階で, Ti, Pd では連続的な金属の膜がで きるが, Au, Al では不連続な金属クラスタが生成される. SWNT 上の金属薄膜の滑らかさは, 金 属の種類に大きく依存し, 基板温度や蒸着速度が高いほど滑らかになる. これらは, Zhang らの 孤立 SWNT に対する蒸着実験の結果, 結論と一致している[2].

Zhang らは、SWNT への金属の吸着の様子やSWNT 上に形成される金属のナノスケールの構造 に基づき、各種金属(Ti, Ni, Pd, Fe, Al, Au)とSWNT との結合エネルギー E_b の大小関係は E_b (Ti)> E_b (Ni)> E_b (Pd)> E_b (Fe)> E_b (Al)> E_b (Au) であるとして説明した[2]. これらは、後に発

表された Durgun らの第一原理計算による解析結 果[7]と Fe 以外に関して一致する.



Figure1-6 実際の SEM 写真.

第2章 計算方法

2.1 シミュレーション手法

本研究では、古典分子動力学法を用いた数値シミュレーションによって SWNT への金属の蒸着について解析する.古典分子動力学法において重要になるのが原子間のポテンシャルであるが、 同一の SWNT にある炭素間の相互作用を表すものとして Brenner Tersoff ポテンシャル[8]を、金属 間の相互作用を表すものとして EAM ポテンシャル[9]を、異なる SWNT に属する炭素間の分子間 力および金属と炭素の相互作用を表すものとして Lennard-Jones ポテンシャルをそれぞれ採用し た.

本章では,古典分子動力学法を用いるにあたって必要となる,分子間ポテンシャル,数値積分法,温度制御法,境界条件など,本研究の基礎を述べる.

2.2 原子間ポテンシャル

2.2.1 Brenner Tersoff ポテンシャル

(1

同一の SWNT を構成する炭素原子間の相互作用としては, 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[8]を採用した. Brenner は Tersoff らが考案 した多体間ポテンシャル[10]に, 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. このポテンシャルは,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 を考慮していて,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. このポテンシャルにおいて,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ている.

系全体のポテンシャル Eb は各原子間の結合エネルギーの総和により次式で表される.

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left[V_{R}(r_{ij}) - B^{*}_{ij} V_{A}(r_{ij}) \right]$$
(2.1)

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

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

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

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

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

 (\mathbf{D})

ている.

$$B^{*}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij} \left(N_{i}, N_{j}, N_{ij}^{conj} \right)$$
(2.5)

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

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

ここで式中の *F_{ij}*(*N_i*, *N_j*, *N_{ij}^{conj}*)は, π 共役結合系に関する補正項であり[11], 以下のように定義される.

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik})$$
(2.8)

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f(r_{ik}) F(r_{ik}) + \sum_{l(\neq i,j)} f(r_{jl}) F(x_{jl})$$
(2.9)

$$F_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}} & (x_{ik} \le 2) \\ \frac{1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}}{2} & (2 \le x_{ik} \le 3) \\ 0 & (3 \le x_{ik}) \end{cases}$$
(2.10)

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im})$$
(2.11)

これらの補正項は炭化水素分子などの π 共役結合系に関して最適化して得られたものであり, ダ イヤモンド構造を安定に存在させるように追加されていると考えられる.本研究においては, 炭 素クラスタの成長を追跡するわけではないので, 計算負荷軽減の為にこの補正項は省略している. また, Brenner ポテンシャルには, 炭素原子間距離の値に重点を置き炭素クラスタの形成に最適化 されたパラメータ I と, 炭素間に作用する力の値に重点を置き, 物性の測定に最適化されたパラ メータ II が存在するが[8], 本研究では, 同じ理由で力の再現を重視したパラメータ II を用いて計 算を行った.

(2.1)~(2.11)までに用いたパラメータの値は以下の通りである(TABLE 2-1).

IABLE 2-1 C-C potential parameters.									
$D_e ({ m eV})$	S	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	δ	a_0	c_0	d_0
6.0	1.22	2.1	1.39	1.7	2.0	0.5	0.00020813	330	3.5

 TABLE 2-1
 C-C potential parameters

2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

異なる SWNT に属する炭素原子間の分子間力および金属と炭素の間の相互作用の計算には, van der Waals 力を表現するため分子動力学で一般的に用いられる Lennard-Jones ポテンシャルを 使用した. Lennard-Jones ポテンシャルは, 2 原子間の距離 r のみの関数として以下のように表さ れる.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.12)

 ε はエネルギーの次元のパラメータで、ポテンシャルの谷の深さを表し、 σ は長さの次元のパラ メータで見かけの分子径を表す. Figure 2-1 にポテンシャルの概形を示す.

(2.12)式からわかるように、Lennard-Jones ポテンシャルは分子間距離の 6 乗に反比例して減 衰する. 一方、等方的な系において、ある分子に対して距離 $r \rightarrow r + \Delta r$ の球殻の内部に存在する 分子数は r の 2 乗に比例する. したがって、Lennard-Jones ポテンシャルによる力の総和は距離の 増加に伴って収束する. そこで、計算負荷の軽減のため Lennard-Jones ポテンシャルに対してある カットオフ距離 r_c を設定し、それ以上距離の離れた原子間については力の計算を行わないことと する.

カットオフ距離を設定することにより計算の誤差は増えるため,計算精度と現実的な計算時間の兼ね合いでカットオフ距離は設定されるが,一般的には $2.5 \sigma \sim 5.5 \sigma$ 程度が用いられることが多い. そこで本研究においてはカットオフとして, 5σ を用いた.



Figure2-1 Lennerd-Jones ポテンシャル

2.2.3 炭素-金属間の Lennard-Jones ポテンシャルパラメータの決定

炭素-金属間の Lennard-Jones ポテンシャルパラメータは,以下に述べるような方法で,グラフ エンと金属原子1個の平衡距離*h*,およびその位置での結合エネルギー*E*から決定した.*h*,*E*は Duffy らによる密度凡関数を用いた第一原理計算の結果[12]を用いる.



Figure2-2 グラフェン(の一部)と金属

Figure2-2 のようにグラフェンの上に 1 個の金属が安定して存在している場合を考える. z 軸は グラフェン平面に垂直な軸である. Figure2-2 には一部しか示していないが,実際にはグラフェン は無限に広がっているとする.金属とグラフェン平面の距離をhとし,i番目に金属に近い炭素の 個数を n_i ,その炭素との距離を d_i とする.グラフェンにおける炭素間の距離をaとすると,例え ば d_2 は

$$d_2 = \sqrt{h^2 + 4a^2}$$
(2.13)

となる. また, Figure2-2 において, n_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) は以下の通り

$$(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) = (6, 6, 12, 12, 6, 12)$$
(2.14)

炭素-金属間の Lennard-Jones ポテンシャルを ϕ とすると,

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.15)

である.式(2.15)における σ と ε が求めたいパラメータである.rは炭素と金属の距離を表す.距離 d_i だけ離れた炭素-金属間に働く力 $F(d_i)$ は

$$F(d_i) = -\phi'(d_i) \tag{2.16}$$

であるから、その z 軸方向成分 $F_z(d_i)$ は

$$F_z(d_i) = F(d_i) \cdot \frac{h}{d_i} = -\phi'(d_i) \cdot \frac{h}{d_i}$$
(2.17)

となる.金属原子が Figure2-2 の位置で安定して存在するためには金属に働く力の総和が 0 でなければならない.このとき、力の z 軸方向成分の総和も 0 となる.これは次式で表現される.

$$-\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot F_z(d_i) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot \left(\phi'(d_i) \cdot \frac{h}{d_i}\right) = 0$$
(2.18)

ここで、 $|\phi'(d_i)| \ll 1 (i = 7, 8, 9, \cdots)$ を仮定すると(2.18)は

$$\sum_{i=1}^{6} n_i \cdot \left(\phi'(d_i) \cdot \frac{h}{d_i} \right) = 0$$
(2.19)

となる. さらに f(r) を次のように定義する.

$$f(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^7 - 2 \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13}$$
(2.20)

すると, φ'(r)は

$$\phi'(r) = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \cdot f(r) \tag{2.21}$$

と表されるので(2.21)を(2.19)に代入して整理すると次式が得られる

$$\sum_{i=1}^{6} n_i \cdot \left(\frac{f(d_i)}{d_i}\right) = 0 \tag{2.22}$$

式(2.22)の左辺は σ のみの関数と見ることができるから,式(2.22)を満たすような σ を求めればよい.本研究では,Newton-Raphson法を用いて σ の数値解を求めた.

次に, *ε*を求める. グラフェン上にある金属原子1個の結合エネルギーを*E*とすると,結合エネルギーの定義から,次式が成立する.

$$-E = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot \phi(d_i)$$
(2.23)

ここで、 $|\phi(d_i)| << 1$ (*i* = 7,8,9,…)を仮定すれば

$$-E = \sum_{i=1}^{6} n_i \cdot \phi(d_i) = 4\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^{6} n_i \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{d_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d_i} \right)^{6} \right)$$
(2.24)

となる. (2.24)を変形すれば

$$\varepsilon = \frac{-E}{4 \cdot \sum_{i=1}^{6} n_i \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{d_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d_i} \right)^{6} \right)}$$
(2.25)

が得られる.上に求めた σ を使えば、(2.24)によって ε を直接求めることができる.

以上述べた方法は、Figure2-2のように炭素原子の作る正六角形の中心の真上の位置に金属原子 が安定して存在する場合に用いることができる.本研究では Fe のパラメータの決定に用いた.し かし、たとえば Ti のように、炭素原子の真上に金属原子がある時の方がより安定な場合もある. 平衡時の状況をより正確に再現するため、Ti のパラメータは、金属が炭素の真上の位置にあると きのグラフェンと金属の距離および結合エネルギーから求めた.その方法は上述の方法とほぼ同 様であるが、 $n_i \ge d_i$ の値が異なる.また、上述の方法では*i*が7以上で $|\phi(d_i)| \ge |\phi'(d_i)|$ が無視で きるほど小さいと考えたが、Ti のパラメータを求める場合は、打ち切り距離がほぼ同じになるように、 $|\phi(d_i)| \ge |\phi'(d_i)|$ が無視できるのはiが 12以上のときとした.

一方, Au の場合は, グラフェンと Au 原子 1 個の平衡距離および結合エネルギーの文献値が無いため, SWNT と Au 原子 1 個の平衡距離および結合エネルギー[7]を上の*h* および*E* の代用として用いることでパラメータを近似的に求めた. 平衡位置は炭素原子の真上とした.

このようにして求めた炭素 – 金属間の Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータを TABLE2-2 に示す. TABLE2-2 には,異なる SWNT に属する炭素間の分子間力を表現する Lennard-Jones ポテ ンシャルのパラメータ(3.5 節で SWNT をバンドルにするときに用いる)と,グラフェンと金属原子 1 個の平衡位置,平衡距離*h*,およびその位置での結合エネルギー*E*も示している.

_					
	平衡位置	h[Å]	E[eV]	ε [eV]	σ [Å]
C - Ti	top	2.10	2.1	0.421	2.01
C - Fe	hole	1.52	2.0	0.271	1.88
C-Au	(top)	2.2	0.6	0.107	2.12
C - C	_	_	_	0.0024	3.37

TABLE2-2 Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ

top は炭素原子の真上, hole は炭素の作る正六角形の中心の真上を表す. *h* と *E* は文献値で, C-Ti と C-Fe については文献[12], C-Au は文献[7]を参照.

2.2.4 EAM ポテンシャル

金属原子間の相互作用の計算には, Zhouらの EAM (Embedded atom method)ポテンシャル[9]を 用いた.このポテンシャルは,金属の格子定数や弾性定数,空孔形成エネルギー,体積弾性率, 昇華エネルギー,融解熱などの基本的な物性値が実験とよく合うように作られている[13]. 系全体のエネルギーは次式で表される.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i} F_i(\rho_i)$$
(2.26)

ここで、 r_{ij} は原子iとjの距離であり、 ϕ_{ij} は原子iとjとの2体ポテンシャルを表す.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_e} - \lambda\right)^{20}}$$
(2.27)

また、 ρ_i は原子iにおける電子密度を表し、次式で定義される.

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(\mathbf{r}_{ij}) \tag{2.28}$$

ここで、 f_i は原子jによる原子iの位置での電子密度であり、次式で定義される.

$$f_{j}(r_{ij}) = \frac{f_{e} \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r_{ij}}{r_{e}} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r_{ij}}{r_{e}} - \lambda\right)^{20}}$$
(2.29)

 F_i は原子iの埋め込みエネルギーと呼ばれるもので、 ρ_i により3通りに場合分けされて定義されている.

$$F_{i}(\rho_{i}) = \sum_{k=0}^{3} F_{nk} \left(\frac{\rho_{i}}{\rho_{n}} - 1 \right)^{k}, \qquad \rho_{i} < \rho_{n}, \qquad \rho_{n} = 0.85\rho_{e} \qquad (2.30)$$

$$F_{i}(\rho_{i}) = \sum_{k=0}^{3} F_{k} \left(\frac{\rho_{i}}{\rho_{e}} - 1\right)^{k}, \qquad \rho_{n} \le \rho_{i} < \rho_{o}, \ \rho_{o} = 1.15\rho_{e} \qquad (2.31)$$

$$F_{i}(\rho_{i}) = F_{e}\left[1 - \ln\left(\frac{\rho_{i}}{\rho_{s}}\right)^{\eta}\right] \cdot \left(\frac{\rho_{i}}{\rho_{s}}\right)^{\eta}, \ \rho_{o} \le \rho_{i}$$

$$(2.32)$$

(2.26)~(2.32)までに用いたパラメータを TABLE2-3 に示す.

	Ti	Fe	Au				
r _e	2.933 872	2.481 987	2.885 034				
f_e	1.863 200	1.885 957	1.529 021				
$ ho_e$	25.565 138	20.041 463	19.991 632				
$ ho_s$	25.565 138	20.041 463	19.991 509				
α	8.775 431	9.818 270	9.516 052				
β	4.680 230	5.236 411	5.075 228				
A	0.373 601	0.392 811	0.229 762				
В	0.570 968	0.646 243	0.356 666				
K	0.5	0.170 306	0.356 570				
λ	1.0	0.340 613	0.748 798				
F_{n0}	-3.203 773	-2.534 992	-2.937 772				
F _{n1}	-0.198 262	-0.059 605	-0.500 288				
F_{n2}	0.683 779	0.193 065	1.601 954				
F _{n3}	-2.321 732	-2.282 322	-0.835 530				
F_0	-3.22	-2.54	-2.98				
F_1	0	0	0				
F_2	0.608 587	0.200 269	1.706 587				
F_3	-0.750 710	-0.148 770	-1.134 778				
η	0.558 572	0.391 750	1.021 095				
F_{e}	-3.219 176	-2.539 945	-2.978 815				

 TABLE 2-3.EAM parameters [9]

2.3 温度計算とその制御法

計算系の中で温度を定義したい分子に対して、その運動エネルギーの和

$$E_{k} = \sum_{i} \frac{1}{2} m_{i} v_{i}^{2}$$
(2.33)

を求め、温度 T がそれに比例するものとして、

$$\frac{v_f}{2}k_BT = E_k \tag{2.34}$$

と定義する.式中の k_B は Boltzmann 定数で $k_B = 1.380662 \times 10^{-23}$ [J/K], v_f は自由度の数で,1原子あたり3の自由度を持つため,原子数の3倍となる.シミュレーション中では,SWNTを構成する炭素原子,金属原子などに対し,温度の計算を行っている.

温度を制御する方法としては、分子動力学で一般的に用いられる速度スケーリング法を用いた. 制御前の温度を T,制御したい目標の温度を T_{control}として、温度を制御する各分子の速度に

$$v' = v \times \sqrt{\frac{T_{control}}{T}}$$
(2.35)

という計算を行うことで目的の温度に保つ.

2.4 数值積分法

分子動力学法では各分子の位置の関数であるポテンシャルエネルギーを定義し、その総和とし て系全体のポテンシャルエネルギーEを表わし、各分子の挙動を Newton の運動方程式に従う質点 の運動として扱う. このとき分子 *i* に関する運動方程式は

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_{i}} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}}{d^{2} t}$$
(2.36)

となる. 差分展開の1つに Taylor 展開の第2項までの近似による Verlet 法[14]がある. 以下に Verlet アルゴリズムを示す.

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

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.37)

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる.

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) \}$$
(2.38)

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を与えれば,式(2.38)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(2.37)と式(2.38)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去 すると,

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}$$
(2.39)

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

分子iについての計算アルゴリズムの主要な手順を以下に示す.

1.初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える

2.位置 **r**_{*i*}(*∆t*) を計算する

3.時間ステップnの力 $\mathbf{F}_i(n\Delta t)$ を計算する

4.時間ステップ(*n*+1)の位置 r_i((*n*+1) Δt)を計算する

5.(n+1) を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムの特徴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.また速度は式(2.38) 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、桁落ちが問題になる可 能性がある.

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計算できるように 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.まず,質点の位置と速度をテ イラー展開し,位置の展開式は3次以上の微小項を無視することで,また速度の展開式は2次以

上の微小項を無視し、速度の1回微分を前進差分で近似することで、次式が得られる.

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m}$$
(2.40)

$$\mathbf{v}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left\{ \mathbf{F}_{i}(t+\Delta t) + \mathbf{F}_{i}(t) \right\}$$
(2.41)

計算アルゴリズムの主要手順は以下の通りである.

1.初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える

2.力 F_i(0) を計算

3.時間ステップ(n+1) における位置 r_i((n+1) Δt) を計算

- 4.時間ステップ(*n*+1) における力 F_i((*n*+1) Δt) を計算
- 5.時間ステップ(n+1) における速度 v_i((n+1) Δt) を計算
- 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(2.38)のような 方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちの問題も生じない.

2.5 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,累積誤差は各ステップで生じ た局所誤差が累積したもので,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あることなどから,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えると、一般に、エネルギーのスケール ε と、長さのスケール σ によりポ テンシャルが $\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ と表される場合の一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.26)

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

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_1^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'}$$
(2.27)

ここで両辺の微分項を1としてオーダーを比較すれば,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$$
(2.28)

となり差分の時間スケール r_l が求まる. この r_l は, r'=1 すなわち長さ σ だけ移動するのに要す る時間のオーダーであるので,時間刻み Δt は r_l に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要が ある.本研究で用いた炭素間ポテンシャルのパラメータで計算してみると, $\varepsilon = D_e = 6.0$ [eV], $\sigma = R_e = 1.39$ [Å]として, $r_l = 20$ [fs]となる.

さらに、 Δt は熱振動の周期に比べて十分小さく(2 桁程度小さく) する必要がある. C-C 結合 の振動周波数はおよそ 1800 cm⁻¹ すなわち、 5.4×10^{13} Hz であるので、振動周期は約 2×10^{14} 秒程度 である. したがって Δt は 10^{-16} 秒のオーダー程度が望ましい.本研究では以上述べたことを考慮し、計算時間との兼ね合いから、 $\Delta t = 0.5$ [fs] として計算を行った.

2.6 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10²³ 個程度の分子が含まれる ことになる.しかし,計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない.そこで,一部の分子 を取り出してきて立方体の計算領域(基本セル)の中に配置する.このとき,境界条件を設定す ることが必要になる.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.(Figure 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んだ状態と等しくなり,これによって表面の存在しない内部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一辺の長さ k の立方体内にある分子からの力のみとした. 分子 i から見た分子 j の位置ベクトルの成分が, k/2 より大きいときは,分子 j を k だけ平行移動して力などを計算する. Figure 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'の位置に、逆に分子 j に影響を及

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 hv をその距離の2倍以上にとればよい. 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 hv 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.

本研究では,SWNT の軸方向に周期境界条件を与えることで無限に長い SWNT を想定したシ ミュレーションを行う.



Figure 2-3 周期境界条件

第3章 SWNT 表面での金属クラスタの形成

3.1 計算の指針

SWNT への金属蒸着を解析するにあたって, 金属の蒸着プロセスまたはメカニズムを理解する 上で, 金属クラスタのサイズに依存した金属の相状態の把握が重要と考えられるので, 3.2 節では, 金属クラスタのサイズと融点の関係について議論する.また, SWNT に金属を蒸着したとき, 金 属の付いていない部分で SWNT の炭素間結合長を測定すると, 炭素間結合長が伸びているという 最近の実験報告があるので, 3.3 節で述べる方法により, 金属クラスタによる SWNT の炭素間結 合長への影響を調べ, 3.3 節以降でその影響について見ていくことにする. 結合長の変化は SWNT の電子状態に影響するので, SWNT を電子・光デバイスに応用する際に重要である. 3.4 節では, SWNT 表面の金属クラスタ形成の温度依存性や, SWNT 表面での金属クラスタ形状の蒸着クラス タサイズ依存性について調べる.そして, 3.5 節では, SWNT のバンドルによる金属クラスタ形成 への影響について議論する.本研究で解析した金属の種類は, Ti, Fe, Au の 3 種類である.

3.2 金属クラスタのサイズと融点の関係

クラスタの融点は, Lindemann index の値が 0.1 になる温度が目安となる [15]. ここで, Lindemann index は以下のように定義される量である。

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^{2} \rangle - \langle r_{ij} \rangle^{2}}}{\langle r_{ij} \rangle}$$
(3.1)

 r_{ij} は原子 i と原子 j の距離であり、N はクラスタの原子数である.また、 $\langle r \rangle$ はr の時間平均を表している.

Au について, 温度を徐々に下げていった場合の Lindemann index および原子1 個あたりのポテ ンシャルエネルギーを計算した結果をそれぞれ Figure3-1 および Figure3-2 に示す.



Figure3-1 Lindemann index



Figure 3-2 total potential energy

Figure3-1 と Figure3-2 を比較すると、Lindemann index が急激に増加し始める温度でポテンシャ ルエネルギーは不連続に増加していることがわかる.したがって,Lindemann index が急増し始め る温度が融点であると考えられる。ただし,原子数の小さなクラスタではポテンシャルエネルギ ーの変化が小さいために,N=27,32 ではポテンシャルエネルギーの変化をはっきり見て取ること はできない。Au クラスタの原子数と融点の関係をプロットすると Figure3-3 のようになった.



Figure 3-3 Au クラスタの原子数 N と融点の関係

Figure3-3 から、クラスタの原子数が小さくなると融点も小さくなり、融点の変化率はクラスタの原子数が小さいほど大きいことがわかる.また、900Kにおいては原子数が250個以下ならクラスタは液体であるが、300Kにおいてはクラスタの原子数がおよそ40個以下のときは液体であり、原子数がそれ以上になると固体になることわかる.

3.3 金属クラスタによる SWNT の炭素間結合長への影響

金属クラスタによる SWNT の炭素間結合長への影響は、3.4 節以降の計算で適宜調べてゆくこ とにするが、その計算方法は以下の通りである.まず、おのおのの炭素の結合長の時間平均を計 算し、その値によって炭素間の結合を表す線を色分けする.Figure3-4 はそのようにして描いた図 の例である.これによって、SWNT 全体の結合長の変化をおおよそ観察することができる.また、 より詳しく結合長変化を検証するために、SWNT の円柱表面を円柱座標のように偏角 θ と x 座標 (x 軸は円柱の中心軸と平行な軸)で表し、それぞれの位置での結合長 lの、金属が吸着する前との 差を Δl として、(x, θ , $\Delta l/l$)をプロットしたグラフも必要に応じて作成することにする.Figure3-5 は、そのようにして Figure3-4 と同じ計算結果から作成したグラフの例であり、Figure3-5a は Figure3-5b を真上から見た図である.以下では特に断りなしに、Figure3-4、Figure3-5 と同様にし て作成した図を示すことにする.







(a)の白い球は金属原子を表す (b)は金属原子を消した図

3.4 SWNT 表面での金属クラスタ形成

3.4.1 計算条件

まず、1本のSWNTに金属を蒸着する.SWNTは両端で固定されていると考えて重心は動かな いように固定し、温度制御により温度を一定に保つ、温度は、300Kと900Kでそれぞれ計算した. 3.2で述べたように、900Kにおいては原子数が250個以下ならAuクラスタは液体であるが、300K においてはAuクラスタの原子数がおよそ40個以下のときは液体であり、原子数がそれ以上にな ると固体になる.ただし、SWNTに吸着することでAuクラスタの融点は変化すると考えられる ので、これはあくまで目安である.蒸着は真空状態で行われるものであるので、それを再現する ために金属の温度制御はせず、熱などのやりとりを行う対象はSWNTだけにした.まずは、 Figure3-6のように、金属原子が1個1個原子単位でSWNTに吸着してゆく条件で計算する.具体 的には、一定の時間間隔で金属原子を1個ずつランダムな位置からSWNTに落として行く.3.4.3 以降では、金属原子が27個ずつまとまってSWNTに吸着してゆく条件でも計算する.金属の種 類はTi,Fe,Auの3種類を用いた.



Figure3-6 金属の原子単位での蒸着

3.4.2 金属クラスタ形成の温度依存性

金属を原子単位で蒸着したときの計算結果を以下の Figure 3-7~Figure 3-12 に示す. 温度は 300K と 900K で計算し,金属原子は 0.2ps に 1 個の割合で合計 1500 個蒸着した.



Figure3-8 Au の蒸着(300K)



Figure3-9 Ti の蒸着(900K)









Figure 3-7~3-12 は, それぞれ色分けのスケールが異なることに注意されたい. また, これらは すべて初期の時間を0としておよそ1ps での状態を示している.

SWNT 上での金属クラスタの形成・成長過程は2種類ある.1つは,SWNT に吸着した金属原 子・金属クラスタが拡散して集まり、より大きなクラスタになる過程であり、もう1つは、金属 原子が SWNT に触れることなくすでにある金属原子、金属クラスタに直接くっつき、クラスタが 大きくなってゆく過程である.これ以降ではこのことを念頭に置いて考察を進める.

Figure3-7 と Figure3-8 はともに Au を蒸着した様子であるが,この2つを比較すると,高温(900K) の方が低温(300K)よりも個々の Au クラスタが大きいことが見て取れる. これは, SWNT 上に吸着した Au 原子・Au クラスタが,高温ときのほうが拡散しやすく,したがって集合しやすいからであると考えられる。高温のときに金属原子が拡散しやすくなる理由は次の通りである. 金属原子 が SWNT 表面にあるときに,SWNT の表面上を金属が移動するためには越えなければならないエネルギー障壁が存在する. 以下ではこれを,表面拡散の活性化エネルギーと呼ぶことにする. 温度が高くなれば,表面拡散の活性化エネルギーを越えることができるほどのエネルギーを持った金属原子が存在する確率が高くなり,金属が SWNT の表面を移動しやすくなる. すなわち,高温 なほど金属の拡散は起こりやすくなる.

また, Figure3-7, Figure3-8 で共通して言えることは, Au クラスタの存在する近くで SWNT の 炭素間結合長が短くなっているということである.しかし, Figure3-7 ではクラスタの近くで比較 的一様に結合長が短くなっているのに対し, Figure3-8 ではクラスタの近くで炭素間結合長が短く なる傾向は見受けられるものの,その結合長変化は不規則的で,クラスタ付近でもあまり結合長 が変化していないような部分もある.このことは,炭素間結合長は金属クラスタの形状に敏感で あり,同じ金属でもその形状によって炭素間結合長が短くなりやすかったり,変化しにくかった りすることがあるということを示している.Figure3-9~3-12 を見ると,金属クラスタの近くでも炭 素間結合長の変化は一様でないことが見て取れる.また,Tiでは SWNT が折れている場所を除い て結合長がほとんど変化していないことが分かる.

Figure3-9, Figure3-10 は Ti を蒸着した様子を表すが,これは Figure3-7, Figure3-8 の Au の蒸着の様子とは明らかに異なり、クラスタはより連続的で、金属原子が SWNT 全体を覆っている形である. これは、Ti の場合に金属の表面拡散の活性化エネルギーが大きく、SWNT に吸着した Ti 原子が拡散できずにその場にとどまっているためであると思われる. 一般に表面拡散の活性化エネルギーの大きさは、SWNT と金属原子の結合エネルギー E_b におおよそ比例すると考えられるが、その結合エネルギーは Au よりも Ti の方が大きい[7]ことから、金属の表面拡散の活性化エネルギーは、Au よりも Ti の方が大きいと考えられる. 従って、900K でも Ti 原子の熱エネルギーは表面 拡散の活性化エネルギーよりも小さいので高温と低温で結果がほぼ変わらなかったのだと考えられる.

Figure3-11 と Figure3-12 は Fe を蒸着した様子であるが, この 2 つ比べると高温の方が低温より もクラスタが不連続であることが見て取れる. このことは, 高温なほど Fe の表面拡散が促進され, 原子同士が集まりやすいことを考えれば納得できる. また, Fe のクラスタは Au のそれよりも連 続的で, Ti のそれよりも不連続となっている. 金属-炭素間の Lennard-Jones ポテンシャルの *E* が Au, Fe, Ti の順に大きくなる(TABLE2-2)ことを考慮すると, これは *E* が大きくなるほど表面拡散 の活性化エネルギーが大きくなって金属クラスタが連続になることを示している.

以上の蒸着のシミュレーション結果は, Au, Ti について 1.4 節の実験結果とほぼ一致している. しかし, Fe では Zhang らの実験結果[2]よりもクラスタが連続的な構造を有しており,実験との結 果が異なっている.

3.4.3 金属クラスタ形状の蒸着クラスタサイズ依存性

前節では金属原子を原子単位で SWNT に蒸着したが,現実の蒸着においては金属が原子単位 で SWNT に吸着する場合と,SWNT に到達するまえに金属がクラスタを形成している場合の両方 が考えられる.そこで,本節では蒸着において金属原子は SWNT に到達する前にクラスタを形成 していると仮定して,Figure3-13 のように,クラスタを前もって形成してから SWNT に蒸着し, クラスタ形成にどのような影響を与えるのかを検証する.ここでは,蒸着するクラスタの大きさ はおよそ 6Å(クラスタ1 個に含まれる原子数は 27 個)で,同時に 8 個のクラスタを SWNT の真上 に落とす操作を 100ps に一回の割合で 7 回繰り返す.すなわち,最終的にクラスタは 56 個,金属 原子は1512(= 27×8×7) 個蒸着した.温度は 900K として計算した.



Figure3-13 クラスタでの金属蒸着

計算結果を以下にまとめる. それぞれの金属について, クラスタを8個蒸着した状態と56個 蒸着した状態をそれぞれ示した. ここでは, クラスタ形状に注目するため, 詳しい結合長変化に ついては触れない.



Figure 3-14 Au クラスタ 8 個を蒸着した様子(900K)



Figure3-15 Au クラスタ 56 個を蒸着した様子(900K)



Figure 3-16 Ti クラスタ 8 個を蒸着した様子(900K)



Figure 3-17 Ti クラスタ 56 個を蒸着した様子(900K)



Figure 3-18 Fe クラスタ 8 個を蒸着した様子(900K)



Figure 3-19 Fe クラスタ 56 個を蒸着した様子(900K)

Figure3-14 では, 金属クラスタが7個しかないように見えるが, これは8個のクラスタのうち2個が接触して1つのクラスタとなったためである.

まずは、Figure 3-14、Figure 3-16、Figure 3-18の3つに基づいて議論する. これら3つを比べる と、いくつかの違いが見られる. まず、Ti と Fe のクラスタは SWNT の上側にクラスタが並んで いるが、Au のクラスタは SWNT の下、横に付いているものもある. Ti と Fe のクラスタが上に並 んでいる理由は、8 個のクラスタが SWNT の真上に付いた後、クラスタがほとんど移動していな いからである. 前節で述べたように、Ti、Fe クラスタの表面拡散の活性化エネルギーは大きいの でクラスタが移動できないと考えられる. Au クラスタは比較的表面拡散の活性化エネルギーが小 さいのでクラスタが拡散し、結果としていろいろな方向にクラスタが付く. また、Au のクラスタ がほぼ球形であるのに対し、Fe のクラスタは楕円形に近く、Ti のクラスタは球形を保つことがで きずに SWNT に沿って広がっているように見える. これは、本研究で用いた炭素 – 金属間の Lennard-Jones ポテンシャル ε の大小関係が $\varepsilon(Ti) > \varepsilon(Fe) > \varepsilon(Au)$ であり(第2章の TABLE2-2 参 照)、 ε が大きいほど SWNT に金属が引っ張られてクラスタが潰れやすいからであると考えられる.

Figure3-14, Figure 3-16, Figure 3-18 の3つの状態での SWNT の炭素間結合長変化を以下の Figure3-20~3-22 に示す.



Figure3-20 Au クラスタを8 個蒸着したときの結合長変化



Figure3-22 Fe クラスタを 8 個蒸着したときの結合長変化

Figure3-20~3-22 のすべてで金属クラスタ付近での炭素間結合長が短くなっているが、その炭素間結合長の変化(図では穴の深さに相当する)は、Au の場合(およそ 0.6%)に比べて Ti, Fe の場合(およそ 1.5%)の方がかなり大きいことがわかる. これより、同じクラスタサイズであっても、金属によって結合長変化が大きく異なることが分かる. Au は Ti, Fe と比べて炭素 – 金属間のLennard-Jones ポテンシャルの ε が小さい(TABLE2-2)ので、SWNT との相互作用が弱い. したがって炭素間結合長変化も小さくなったと考えられる. これより、 ε が大きいほど、その金属のクラスタが SWNT の炭素間結合長に与える影響も大きくなると考えられる.

次に、少し前に戻って Figure3-15, Figure3-17, Figure3-19の3つを見てゆく. これらはいずれ も 27 個の金属原子からなるクラスタを合計 56 個蒸着したときの様子である. 蒸着した金属原子 の総数は 1512 個となるので蒸着量は前節(1500 個)とほぼ等しい. したがって,以下ではこれら 3 つの図と前節の Figure3-7, Figure3-9, Figure3-11 を比べることで,金属を原子単位で蒸着したと きと、クラスタの状態で蒸着したときとの違いを考える.

Fe と Ti の場合, 金属の蒸着のモデルが変わっても結果として SWNT 上に形成される金属クラ スタの形状はあまり変わらないように見える. しかし Au の場合, Figure3-7 でクラスタがすべて 球形であったのに対し, Figure3-15 では球形のものもあるが, おたまじゃくしのような形をしたク ラスタも存在している.

一般に SWNT 上での表面拡散の活性化エネルギーは、金属原子 1 個のときよりも金属がクラ スタとなっているときの方が大きく、またクラスタサイズが大きいほど表面拡散の活性化エネル ギーも大きくなる. すなわち金属原子 1 個の拡散に比べて金属クラスタの拡散は起こりづらく, クラスタサイズが大きいほど拡散しにくくなる.よって, Figure3-7のように金属がまばらに SWNT に吸着する状況では、単体で存在する原子は拡散し、すでにできたクラスタは比較的動かないの で、クラスタに1個ずつ周りから原子が供給されることになり、その結果クラスタは球形を保っ たまま成長してゆくことができる.一方 Figure3-15 のようにはじめから金属クラスタが形成され ている状況では,クラスタの成長はクラスタ同士が合体することで起こる.クラスタは単体で存 在する原子と比べて拡散しにくいから、クラスタ同士が合体するのは蒸着後のクラスタの近くに 蒸着前のクラスタが外から飛来する場合がほとんどである.外から飛来してきたクラスタが、 SWNT に触れずに SWNT 上のクラスタに直接付いたときは、2つのクラスタは融合し、より大き な球形に近いクラスタになる.しかし, それが SWNT に吸着した場合は, 他の SWNT 上のクラス タと接していても、表面拡散の活性化エネルギーにより2つのクラスタは融合できない、その結 果 Figure3-15 のようにいくつかのクラスタが数珠繋ぎになったおたまじゃくしのような形をした クラスタができると考えられる. なお、Feと Tiで SWNT 上に形成される金属クラスタの形状に あまり変化が見られなかった理由は, Fe と Ti は原子が単体で存在しているときでも比較的拡散が 起こりにくいために,まばらに金属を蒸着しても局所的に小さなクラスタが形成されてゆき,そ

の結果,金属クラスタの状態でSWNTに蒸着したときと状況があまり変わらなかったためであると考えられる.

3.5 SWNT のバンドルによる金属クラスタ形成への影響

これまでは1本のSWNTのみで計算してきたが,本節では3本のSWNTを束にしてその上に金属を蒸着した.金属の種類はこれまでと同じくTi, Au, Feの3種類を用い,温度は900Kで計算した.金属の蒸着は3.3節の原子単体で蒸着させる方法と3.4節の金属クラスタの状態で蒸着する方法の両方でそれぞれ行った.計算結果を以下に示す.なお,平衡状態での結果は正面図と側面図の両方を示した.途中経過は側面図のみ示す.





Figure 3-23 Au の原子単位での蒸着



Figure 3-24 Ti の原子単位での蒸着



Figure 3-25 Fe の原子単位での蒸着



Figure3-26 Au の金属クラスタの状態での蒸着



Figure3-27 Ti の金属クラスタの状態での蒸着



Figure 3-28 Fe の金属クラスタの状態での蒸着

3本の SWNT を束にした計算では,2種類の蒸着条件(原子単位での蒸着と金属クラスタの状態 での蒸着)での結果に大きな違いは見られなかった.しかし Figure 3-23~3-28の金属クラスタの形状 は,SWNT1本で計算したときのそれとは明らかに異なっている.

3.4.2 の Figure3-7 と 3.4.3 の Figure3-15 でクラスタが不連続で点在していた Au でも,3 本の SWNT が束になるとクラスタが連続的になることが分かる.Ti では3本のうち1本の SWNT が潰 れ,3本がまとまって太い1本のチューブのようになっているのが特徴的である.Fe の結果は Au の結果と似ているが,Au では原子が SWNT の隙間に集中しているのに対し,Fe では比較的全 体に原子が分布しているという違いが見られる.

Figure3-23 に注目すると、クラスタは SWNT の隙間に集中していて、SWNT の軸方向に連続で あるが円周方向には不連続であることがわかる. 金属原子の近くに SWNT が 2 本存在するとき、 金属原子のポテンシャルは1本のときに比べて2倍小さくなる. したがって、金属原子は SWNT の隙間に集まりやすい. また、このとき金属原子の結合エネルギー E_b が1本の場合の2倍になる ため、表面拡散の活性化エネルギーもおおよそ2倍となる. ゆえに、SWNT の隙間では金属の拡 散はほとんど起こらず、金属原子は SWNT の隙間を中心としてクラスタを形成してゆくと考えら れる. Figure3-26 では隙間で別々に成長した2つのクラスタが、赤矢印の方向に飛んできた蒸着前 のクラスタによりつながり、その後の蒸着で1つのクラスタになっている.

Ti, Fe では SWNT の隙間のみならず一様に金属原子が分布している. これは前述の通り Ti, Fe はもともと拡散しにくくほとんど動かないためである.

2種類の蒸着条件で違いが見られなかった理由として次のようなことが考えられる.まず,本 研究の計算では上から金属原子を SWNT 上に落としているので,SWNT に到達したばかりの段階 で,慣性力により金属原子・クラスタが SWNT の円周方向へ拡散しやすくなっている.そのため, 単体の金属原子と金属クラスタとの違いは,主に SWNT の軸方向への拡散のしやすさだけとなっ てしまう. 3.4.3 で示した Figure3-15 のおたまじゃくしのような形をした Au クラスタが,SWNT の軸方向に向いているのもこのことを考慮すると納得できる.ところが,この3本の SWNT を束 にした条件では SWNT の隙間で極端に拡散が起こりにくいために,原子単位で蒸着したとしても 慣性力で金属原子はすぐに SWNT の隙間に到達してしまい,SWNT の軸方向への拡散はほとんど 起こらないことになるのである.

Ti の蒸着で SWNT の1本が潰れたのは, C-Ti 間の Lennard-Jones ポテンシャルの *ε* が大きく, Ti 原子と炭素原子の相互作用が大きいためである. Figure3-29 に SWNT が潰れる直前の様子を示 す. Figure3-29 の赤い丸で囲った部分の Ti 原子が,近くの炭素原子を矢印の方向に引っ張るため に下と左上,左上と右上の SWNT がそれぞれ引き合い,その結果左上の SWNT が潰れたと考えら れる. もしも緑の丸で囲った部分にも Ti 原子が同じくらい存在していれば,下と右上の SWNT も引き合うので左上の SWNT が潰れることはなかったと考えられる.



Figure3-29 SWNTの潰れる直前(Ti)

第4章 結論

古典分子動力学を用いて,SWNTへの金属蒸着のシミュレーションを行うことにより,以下のことが確かめられた.

SWNT 上に形成される金属クラスタの連続性は、金属の種類によって異なり、炭素-金属間の Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ *c* が大きなものほど金属クラスタは連続的な構造となる. 例えば、1本の SWNT 上の Au クラスタは球形で点在しているが、Ti クラスタは連続的で SWNT 全体を覆う.また、高温で蒸着するほどクラスタが集まりやすくなるので、例えば金では小さな クラスタが集まってより大きなクラスタができる.

蒸着において、金属がクラスタを形成したのちに SWNT に吸着する場合、金属が 1 個ずつ SWNT に吸着してゆく場合に比べて SWNT 上の金属クラスタの形状は不規則なものとなる.

SWNT が束になると、金属原子は SWNT の隙間に集まりやすくなり、SWNT 上に形成される 金属クラスタは SWNT の軸方向に連続なものとなりやすい. すなわち、束になることでクラスタ に違方性が生じる.

SWNT 上にまとまった金属クラスタが点在している場合,そのクラスタ付近で SWNT の炭素間結合長は小さくなる.ただし,金属クラスタが広範囲に広がっていたり,Tiのように SWNT 全体を覆っているときは炭素間結合長の変化は一様ではなく,必ずしも結合長が小さくなるとも限らない.

今後の課題としては、Fe のシミュレーション結果が実験と合わない原因を解明することや、 炭素-金属間の相互作用を本研究で用いた2体ポテンシャルで近似するのではなく、より正確な 多体ポテンシャルで表現してシミュレーションを行うことなどが挙げられる.

- [1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.
- [2] Y. Zhang etal., Chem. Phys. Lett., **331** (2000) 35.
- [3] K. Ishikawa etal., Proceedings of ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference (2007) 32783.
- [4] Hai etal.(in preparation)
- [5] S. Inoue etal., Chem. Phys. Lett., 464 (2008) 160.
- [6] 齋藤弥八,坂東俊治:カーボンナノチューブの基礎,コロナ社, 1998.
- [7] E. Durgun etal., *Phys. Rev. B*, **67**(2003)201401
- [8] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42-**15 (1990), 9458.
- [9] X. W. Zhou etal., Phys. Rev. B, 69 (2004) 144113.
- [10] Tersoff, J. Phys. Rev. Lett., 56-6 (1986), 632.
- [11] 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.
- [12] D. M. Duffy etal., *Phys. Rev. B*, **58**(1998)11
- [13] X. W. Zhou etal., Acta mater., **49** (2001) 4005
- [14] 神山,佐藤,分子動力学シミュレーション,朝倉書店,1997.
- [15] S. K. Nayak etal., J. Phys.: Condens. Matter, **10** (1998) 10853.

謝辞

研究室に入って以来,分子動力学の基礎や計算機の扱い方などを懇切丁寧に教えていただい た伊豆さん,塩見先生にはとくにお世話になりました.この御二人に付き合っていただいた,分 子動力学の勉強会は,難しくて理解できないことも多かったですが大変有意義だったと思います. また,丸山先生には研究会において多くの助言をいただいき、大変感謝しています.

パワーポイントやマトラボの使い方をはじめ、多くのことを教えていただいた山本さん、大 川さん、研究のあるべき姿などを教えていただいた石川さん、なにかある度に幹事をしていただ いた岡部さん、ありがとうございました.

同じ4年生として1年を過ごした井上君の熱心に研究に取り組む姿勢は,自分の研究の励み になりました.

研究分野の異なる村上さん,エリックさん,シャンロンさん,技術専門職員の渡辺さんには, 研究以外でいろいろとお世話になりました.ありがとうございました.

通し番号 1-45 ページ完

<u>卒業論文</u>

平成 21 年 2 月 6 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

70206 松尾 哲平