修士論文

<u>カーボンナノチューブと金属の干渉による構造形成</u> <u>の分子動力学</u>

<u>平成 23 年 2 月 10 日提出</u>

指導教員 丸山 茂夫教授

096245 松尾 哲平

第1章	序論	4
1.1	研究の背景	4
1.2	SWCNT の構造	5
1.3	研究の目的	7
第2章	計算手法	8
2.1	シミュレーション手法	8
2.2	原子間ポテンシャル	8
	2.2.1 Tersoff 型ポテンシャル	8
	2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル	10
2.3	温度計算とその制御法	11
2.4	数值積分法	11
2.5	時間刻み	13
2.6	周期境界条件	13
第3章	経験的ポテンシャルの作成	15
3.1	経験的ポテンシャルの作成方法	15
3.2	金属単元系ポテンシャル	15
3.3	金属 - 炭素2元系ポテンシャル	20
第4章	SWCNT への金属蒸着シミュレーション	29
4.1	計算方法	29
4.2	シミュレーション結果	29
第5章	SWCNT 内での金属ナノワイヤ形成シミュレーション	32
5.1	計算方法	32
5.2	シミュレーション結果	32
5.3	SWCNT 内での金属ナノワイヤの一般的な構造形態	50
5.4	金属の種類による違い	50
5.5	金属ナノワイヤの SWCNT カイラル角依存性	51
第6章	SWCNT 内での CNT 成長シミュレーション	52

6.1 計算方法	52
6.2 シミュレーション結果	52
6.3 固定された SWCNT 内での CNT 成長シミュレーション	55
6.4 金属触媒への炭素の供給	59
6.4.1 50 個の触媒金属クラスタへの炭素供給	59
6.4.2 触媒金属クラスタサイズの影響	62
6.5 外側 SWCNT 直径の影響	63
第7章 結論	65
補章1	66
補章2	71
参考文献	82
謝辞	83

第1章 序論

1.1 研究の背景

炭素には多くの同素体が存在する. グラフェンやダイヤモンドといった同素体は古くから知ら れているが、フラーレン、カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)といった同素体が比較的 最近になって発見された.フラーレンにも多くの種類が存在するが、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.

グラフェンは、平面な六角形の格子構造をしているが、これを円筒状に丸めた構造が CNT で ある. CNT のうち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 SWCNT 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, MWCNT)という(Figure 1-3). なお, 最初に発見されたのは MWCNT である.

CNT 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、機械的強度が強い、熱伝導性・電気伝導性が高い、構造によっては電導体にも半導体 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, CNT を用いた実験が盛んに行われている.



Figure 1-1 $7 \overline{7} - \nu \nu C_{60}$.

Figure 1-2 単層カーボン Figure 1-3 多層カーボン ナノチューブ (SWCNT).



ナノチューブ(MWNT).

1.2 SWCNT の構造[2]

SWCNT は円筒状の構造を有し、その直径は約1~5nm 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.

SWCNT には、グラフェンの巻き方によって SWCNT の直径、カイラル角(グラフェンシートの 螺旋の角度)などの異なる幾何異性体が数多く存在するが、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2つが重要視される.

カイラルベクトルの定義は,SWCNT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 a,および a,を用いて,

$$C = ma_1 + na_2 \equiv (m, n) \tag{1.1}$$

と表す. なお, *m* と *n* は整数である. カイラルベクトルが(*m*, *n*)である SWCNT のことを単に(*m*, *n*) の SWCNT と呼ぶ. (*m*, *n*)の SWCNT のチューブ直径 *d*_tおよびカイラル角 θ は

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

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

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 1.44 Å とした).

n = 0 ($\theta = 0$), または m = n ($\theta = \pi/6$) 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 $m \neq n$ かつ $n \neq 0$ 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,

 $C = 10a_1 + 5a_2$

(1.4)



Figure 1-4 カイラルベクトル (*C*=(10,5)).

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 SWCNT になる. また, Figure 1-4 のベクトル T は, カイラルベクトルが(m,n)のとき以下のように表される.

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

ここで、 d_R は(2m+n)と(2n+m)の最大公約数である.

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)*l* を用いて、以下のように表される.

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

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

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.

$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{d_R}$$
(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.

カイラルベクトルの違いは、時として SWCNT の物性にも影響を及ぼす. 例えば、SWCNT の 電気伝導性について、*m-n* が 3 で割り切れる場合において SWCNT は金属的特性を示すのに対し て、*m-n* が 3 で割り切れない場合において SWCNT は半導体的特性を示す.



(a) armchair type SWCNT.



(b) zigzag type SWCNT. Figure 1-5 SWCNT の構造.



(c) chiral type SWCNT.

1.3 研究の目的

SWCNT を電子・熱デバイスに応用する際には、SWCNT に電極を付けなければならないが、 このとき SWCNT への蒸着技術が重要になる.そのため、これまでに様々な種類の金属を用いた SWCNT への蒸着実験が報告され、金属の種類に依存した蒸着膜構造が確認されている[3-5].

また、SWCNT の内部を反応場として利用し、ナノスケールのカーボン材料を選択的に合成す る試みもなされている. SWCNT にフラーレンを充填し、熱処理を行うことによって、2 層カーボ ンナノチューブ(Double-walled carbon nanotube, DWCNT)が生成されることが分かっている[6,7]と ともに、SWCNT にフェロセンを充填して熱処理を行うことによっても DWCNT が生成されると いう報告がある[8,9]. さらに、SWCNT にガドリニウム(Gd)を内包したフラーレンを充填し、熱処 理を行うと、DWCNT が生成され、その内部に金属ナノワイヤが形成されるという報告もある[10]. その他に、ユウロピウム(Eu)やモリブデン(Mo)、プラチナ(Pt)、金(Au)といった金属でも SWCNT や DWCNT 内部における金属ナノワイヤの形成が確認されている. [11~15]

このように、フラーレン・ナノチューブと金属との相互作用による様々な興味深い物理現象が 報告されているが、そのメカニズムには不明な点が多い.

そこで、本研究では、大規模計算が可能な古典分子動力学シミュレーションを用い、SWCNT 表面での蒸着膜構造やフェロセンによる DWCNT の形成メカニズムを明らかにすることを目的と する.また、SWCNT 内部での金属ナノワイヤ形成のシミュレーションを行い、金属ナノワイヤ 構造の SWCNT 直径やカイラル角依存性を調べる.

古典分子動力学シミュレーションを行うためには,原子間の相互作用を表わす経験的ポテンシャルが必要である.しかし,既存の金属 - 炭素2元系ポテンシャル[16]には改善の余地がある.そのため,本研究は,金属単元系ポテンシャルおよび金属 - 炭素2元系ポテンシャルの作成から始めた.

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カーボンナノチューブ と金属間の相互作用について解析する.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、炭素間の共有結合、炭素-金属間の相互作用、および金属間の金属結合を表現 する経験的ポテンシャルの関数形としていずれも Tersoff 型ポテンシャルを用いた.ただし、炭素 間の分子間力を表すものとして Lennard-Jones ポテンシャルも用いた.

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原子間ポテンシャル、数値積分法、 温度制御法、周期境界条件など、本研究の基礎を述べる.

2.2 原子間ポテンシャル

2.2.1 Tersoff 型ポテンシャル

炭素間の共有結合、炭素-金属間の相互作用、および金属間の金属結合を表現する経験的ポテンシャルの関数形として、本研究ではTersoff型ポテンシャルを用いた.

Tersoff 型ポテンシャルは結合の強さが配位数と結合角の両方に依存する,共有結合系において よく使用されるポテンシャルである.このポテンシャルは,パラメータの数が多いので柔軟であ り,金属結合を表現することもできる.系全体のポテンシャルΦ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.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_{a_i a_j}(r_{ij}) \Big[A_{a_i a_j} \exp\left(-\lambda_{1, a_i a_j} r_{ij}\right) - b_{ij} B_{a_i a_j} \exp\left(-\lambda_{2, a_i a_j} r_{ij}\right) \Big]$$
(2.1)

ここで、 r_{ij} は原子 i と原子 j の距離を表し、 a_i は原子 i の種類を表す.例えば、炭素原子と鉄原子が混在する系を考える場合、 $A_{a_ia_j}$ には A_{cc} 、 A_{FeC} 、 A_{FeFe} の4種類が存在する(ただし、 $A_{CFe} = A_{FeC}$ である.).また、 $f_{a_ia_j}(r)$ は以下のようなカットオフ関数である.

$$f_{a_{i}a_{j}}(r) = \begin{cases} 1 & r < R_{1,a_{i}a_{j}} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r - R_{1,a_{i}a_{j}}}{R_{2,a_{i}a_{j}} - R_{1,a_{i}a_{j}}}\right) & R_{1,a_{i}a_{j}} \le r \le R_{2,a_{i}a_{j}} \\ 0 & r > R_{2,a_{i}a_{j}} \end{cases}$$
(2.2)

引力項の係数 b_{ij} は結合状態を表し、結合 i-jと結合 i-kとの角度 θ_{jik} と、それぞれの結合長 r_{ij} , r_{ik} に依存する.

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{a_i a_j}}\right)^{-\delta_{a_i a_j}}$$
(2.3)

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_{a_i a_k}(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left[p_{a_i a_j a_k} \left\{ \left(r_{ij} - \operatorname{Re}_{a_i a_j}\right) - \left(r_{ik} - \operatorname{Re}_{a_i a_k}\right) \right\}^{q_{a_i a_j a_k}} \right]$$
(2.4)

$$g(\theta) = c_{1,a_i a_j a_k} + \frac{c_{2,a_i a_j a_k} (h_{a_i a_j a_k} - \cos \theta)^2}{c_{3,a_i a_j a_k} + (h_{a_i a_j a_k} - \cos \theta)^2}$$
(2.5)

炭素間の共有結合を表すポテンシャルとしては, 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 Brenner-Tersoff ポテンシャル[17]を採用した. このポテンシャルは, 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.

以下に本研究で用いた Brenner-Tersoff ポテンシャルのパラメータを示す. (TABLE 2-1). 炭素-金属間および金属-金属間の Tersoff 型ポテンシャルパラメータについては第3章で述べる.

	С
A _{CC}	518.3696
B _{CC}	328.0206
λ _{1, CC}	2.409357
λ _{2, CC}	1.867718
η cc	1
$\delta_{\rm CC}$	0.80469
рссс	0.0
q _{CCC}	3
c _{1,CCC}	0.011304
c _{2,CCC}	0.65291904
c _{3,CCC}	6.25
h _{CCC}	-1.0
R _{1,CC}	1.7
R _{2,CC}	2.0
Re _{CC}	0.0

Table 2-1 Brenner-Tersoff ポテンシャルパラメータ(Tersoff 型)[17].

2.2.3 Lennard-Jones ポテンシャル

炭素原子間の分子間力の計算には、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(LJ ポテンシャル)を使用した. LJ 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.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.6)

 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 にこのポテンシャルの概形を示す.本研究で用いた炭 素原子間の LJ ポテンシャルパラメータは $\varepsilon = 0.0024$ (eV), $\sigma = 3.37$ (Å)である.

(2.12)式からわかるように、LJ 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、LJ 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 LJ 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 σ ~5.5 σ 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, 3.5 σ を用いた.



Figure 2-1 Lennerd-Jones ポテンシャル.

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

$$E_{k} = \sum_{i} \frac{1}{2} m_{i} v_{i}^{2}$$
(2.7)

を求め、温度 T がそれに比例するものとして、

$$\frac{v_f}{2}k_B T = E_k \tag{2.8}$$

と定義する.式中の k_B は Boltzmann 定数で k_B = 1.380662×10⁻²³ [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,SWCNT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

$$\nu' = \nu \times \sqrt{\frac{T_{control}}{T}}$$
(2.9)

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

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_{i}} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}}{d^{2} t}$$
(2.10)

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[18]がある. 以下に Verlet アルゴリズムを示す.

微小時間*At* 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.

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.11)

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる.

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(2.12)

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を与えれば,式(2.11)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(2.11)と式(2.12)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去 すると,

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}$$
(2.13)

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(2.12) 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ィラー展開し,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.

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

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

$$(2.14)$$

$$(2.15)$$

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(2.12)のような 方法で速度を算出する際に生じる桁落ちの問題もない.

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

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.16)

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,

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_1^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'}$$
(2.17)

ここで両辺の微分項を1としてオーダーを比較すれば,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$$
(2.18)

となり差分の時間スケール η が求まる. この η 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 η 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, $\eta = 20$ [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 に、二次元平面内の運動の周期境界条件の様子を表わす.

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,ある分子に加わる力を計算する際,分子間距離が打ち切り距離 Rcut より離れた分子からの力の寄与は無視する. 計算領域を一辺の長さ k の正方形とすると,打ち切り距離 Rcut は k/2 より小さくしなければならない.分子 i から見た分子 j の位置ベクトルのいずれかの成分の大きさが,k/2 より大きいときは,分子 j をその成分の方向に k だけ平行移動して力を計算する. 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 に影響を及ぼす分子 i の位置にあると考えるわけである.

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 Rcut が定義されている 場合は計算領域の一辺の長さ w 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 w 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.





Figure 2-3 周期境界条件.

第3章 経験的ポテンシャルの作成

3.1 経験的ポテンシャルの作成方法

本研究では、金属と炭素が混在する系におけるシミュレーションを可能にするため、金属単元 系ポテンシャルおよび金属 - 炭素 2 元系ポテンシャルを作成した. この経験的ポテンシャルの作 成は、熊谷らが提案した、固体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組み[19]に沿って行 った. これは、系の結合形態を良く表わすポテンシャル関数形を選択した後、ポテンシャルパラ メータをフィッティングする物性を選択・収集し、遺伝的アルゴリズムを用いてポテンシャルパ ラメータを最適化するというものである.本研究では、ポテンシャルの関数形として Tersoff 型ポ テンシャルを用い、主に様々な結晶構造の格子定数やエネルギーをフィッティングする.

通常は金属単元系ポテンシャルの関数形としては EAM(Embedded Atom Method)ポテンシャル がよく用いられる.このポテンシャルは金属の性質を良く再現することが知られていて、Tersoff 型ポテンシャルよりもパラメータの数が少なく計算負荷も小さい.ただし、このポテンシャルは 角度依存項を含まないので共有結合を再現することは出来ない.すなわち、炭素単元系及び金属 -炭素 2 元系において EAM ポテンシャルを関数形として用いることはできない.本研究で金属 単元系ポテンシャルの関数形として Tersoff 型ポテンシャルを用いている理由は、金属単元系ポテ ンシャルの関数形だけ EAM ポテンシャルを用いてしまうと、系全体の関数形が複雑になり、MD シミュレーションプログラムが煩雑になってしまうからである.

3.2 金属単元系ポテンシャル

金属単元系ポテンシャルの開発においては、以下に示す分子・結晶構造の格子定数とエネルギ ーをフィッティングに用いた.

- 2 原子分子 (Dimer)
- 正三角形の 3 原子分子(Regular Triangle)
- 直鎖型構造(Chain)
- ダイヤモンド構造(Diamond)
- 単純正方格子構造(Simple Cubic, SC)
- 体心立方格子構造(Base-Centered Cubic, BCC)
- 面心立方格子構造(Face-Centered Cubic, FCC)
- 六方最密充填構造(Hexagonal Close Packed, HCP)

ただし、実際の HCP 構造を再現することは難しいので、理想的な HCP 構造を合わせこみに用いた.また、FCC 構造と理想的な HCP 構造は類似しており、第2近接原子の数まで一致している. すなわち、FCC と HCP は両者とも第1近接の原子数は12個、第2近接の原子数は6個であり、 第2近接原子の位置関係まで同じである.したがって, FCC と HCP の違いを表現するためにはカ ットオフ距離を HCP の第3 近接の原子間距離以上にしなければならないが,そうしてしまうと Tersoff 型ポテンシャルでは計算負荷が非常に大きくなってしまう.そのため,本研究では FCC と HCP のエネルギーが同じになることを許容し, FCC か HCP のどちらか一方のエネルギーをフィ ッティングした.

なお、これらの結晶構造の格子定数とエネルギーは、商用のソフトウェアである擬ポテンシャル法平面波密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)パッケージ(Vienna Abinitio Simulation Package, VASP [20,21])を用いて第一原理計算を行い、算出した. Table 3-1 に VASP によって計算した物性値を示す.

		Со	Fe	Ni	Pt	Ti
原子単体	エネルギー(eV/atom)	-1.94684	-3.1771	-0.79832	-0.5195	-2.2837
Dimer	結合距離(Å)	1.9670	1.9974	2.0867	2.3295	1.8993
	エネルギー(eV/atom)	-3.41872	-4.65237	-2.23974	-2.43474	-4.0783
Regular	一辺の長さ(Å)	2.1664	2.2288	2.2090	2.4640	2.2979
Triangle	エネルギー(eV/atom)	-3.7741	-5.1362	-2.6551	-2.9516	-4.4623
Chain	格子定数(Å)	2.1380	2.2214	2.1841	2.3721	2.0960
	エネルギー(eV/atom)	-3.99287	-5.08797	-2.82944	-3.36427	-4.3331
Diamond	格子定数(Å)	5.0710	4.8553	5.1009	5.7936	5.9522
	エネルギー(eV/atom)	-5.82229	-7.06674	-4.37875	-4.98683	-5.6599
SC	格子定数(Å)	2.3380	2.3678	2.3281	2.6301	2.6157
	エネルギー(eV/atom)	-6.33839	-7.55985	-4.88018	-5.5942	-6.9918
BCC	格子定数(Å)	2.8040	2.8293	2.8034	3.1687	3.2378
	エネルギー(eV/atom)	-7.00957	-8.30815	-5.47506	-5.96469	-7.6649
FCC	格子定数(Å)	3.5170	3.4499	3.5186	3.9755	4.0909
	エネルギー(eV/atom)	-7.09157	-8.14632	-5.57193	-6.05643	-7.7043
HCP	格子定数(Å)	a=2.4844	a=2.4562	a=2.4866	a=2.7599	a=2.9311
(Ideal)		c=4.0414	c=3.8842	c=4.0804	c=4.7969	c=4.5976
	エネルギー(eV/atom)	-7.10819	-8.22962	-5.54903	-6.0121	-7.7640

Table 3-1 金属単元系における第一原理計算結果.

これより、VASP によって得られる最安定構造の凝集エネルギー E_{stable}は、例えば Co では

 $E_{stable} = E_{hcp} - E_{atom}$ =-7.10819+1.94684= -5.16135(eV/atom) (3.1) と計算されるが、Coの凝集エネルギーの実験値 E_{exp} は-4.39 eV/atom であり[22]、大きくずれ ている.これは原子系のエネルギーとバルク系のエネルギーを直接比較しているからである と考えられる.一般に、擬ポテンシャルによって原子系とバルク系のエネルギーを同時に正確に 表現することは難しい、そこで、本研究では最安定構造の凝集エネルギーを実験値[22]に合わせ、 それを基準に Diamond、SC、BCC、FCC、HCP のエネルギーをそれぞれスケーリングしてフィッ ティングに用いた. 例えば Co の場合, スケーリング後の BCC のエネルギー E_bcc は

$$\dot{E_{bcc}} = E_{bcc} + (E_{exp} - E_{hcp}) = -7.00957 - 4.39 + 7.10819 = -4.29(eV/atom)$$
 (3.2)

となり, BCC のエネルギーをこの値にフィッティングする.

Dimer, Regular Triangle, Chain のエネルギーは原子単体のエネルギー E_{atom} (VASP によって得られた値)を基準にしてスケーリングした. 例えばスケーリング後の Dimer のエネルギー E'_{dimer} は, 次のようになる

$$E'_{dimer} = E_{dimer} - E_{atom} = -3.41872 + 1.94684 = -1.47188 (eV/atom)$$
 (3.3)

本研究ではこれらの分子・結晶構造の格子定数とエネルギーの他に、体積弾性率の実験値も合わせこみに用いた.

遺伝的アルゴリズムを用いて以上の物性値をフィッティングした Tersoff 型ポテンシャルパラメ ータを Table 3-2 に示す.ここで、 A_{MM} や p_{MMM} などにおける「 $_M$ 」は Metal の頭文字で、例えば Co 単元系の場合は A_{CoCo} 、 p_{CoCoCo} と書ける.

Metal kind	Со	Fe	Ni	Pt	Ti
A _{MM}	2931.241	938.0729	992.6576	8310.536	345.0989
B _{MM}	74.58419	70.08125	80.67550	560.7641	206.5215
$\lambda_{1, MM}$	3.541056	2.981376	2.966119	3.133203	1.682925
λ _{2, MM}	1.328066	1.248384	1.351166	1.757290	1.289879
η_{MM}	0.8098841	0.5673557	0.8951135	0.8114149	0.5174872
δ _{MM}	0.6173723	0.8812813	0.5585884	0.6162076	0.9662075
р _{ммм}	4.219256	2.518413	0.2584367	1.908751	2.200614
q _{MMM}	1	1	1	1	1
c _{1,MMM}	0.2627722	0.1481187	0.1992155	0.09143521	0.01924911
c _{2,MMM}	25.93017	38.51211	18.06793	17.96309	0.000000
c _{3,MMM}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
h _{MMM}	-0.3550902	-0.2450529	-0.4443459	-0.4744435	-0.01845285
R _{1,MM}	2.7	2.9	2.8	3.1	3.1
R _{2,MM}	2.9	3.1	3.0	3.3	3.3
Re _{MM}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 3-2 金属単元系 Tersoff 型ポテンシャルパラメータ.

Table 3-3 にこの Co ポテンシャルの物性値を第一原理計算から得られた値(スケーリング後の値)とともに示す.ここで, BM は体積弾性率(Bulk modulus)を表わす.

	1	1	
本ポテンシャル		第一原	理計算
E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
-1.4290	2.1021	-1.4719	1.9670
-1.8840	2.2208	-1.8273	2.1664
-1.9837	2.2052	-2.0460	2.1380
-3.1548	5.2422	-3.1041	5.0710
-3.5702	2.3495	-3.6202	2.3380
-4.2921	2.7258	-4.2914	2.8040
-4.3900	3.5170	-4.3734	3.5170
-4.3899	2.4869	-4.3900	2.4840
209 GPa		191 GPa (実験値)	
	本ポテン E [eV] -1.4290 -1.8840 -1.9837 -3.1548 -3.5702 -4.2921 -4.3900 -4.3899 209	本ポテンシャル E [eV] a[Å] -1.4290 2.1021 -1.8840 2.2208 -1.9837 2.2052 -3.1548 5.2422 -3.5702 2.3495 -4.2921 2.7258 -4.3900 3.5170 -4.3899 2.4869 209 GPa	本ポテンシャル 第一原 E [eV] a[Å] E [eV] -1.4290 2.1021 -1.4719 -1.8840 2.2208 -1.8273 -1.9837 2.2052 -2.0460 -3.1548 5.2422 -3.1041 -3.5702 2.3495 -3.6202 -4.2921 2.7258 -4.2914 -4.3900 3.5170 -4.3734 -4.3899 2.4869 -4.3900 209 GPa 191 GPa

Table 3-3Co material properties.

開発した本ポテンシャルの物性と第一原理計算を比べると, HCP と BCC のエネルギーが良く 一致していることが分かる. FCC のエネルギーが HCP のエネルギーとほぼ同じになってしまって いることを除けば,全体的に良く格子定数とエネルギーが一致していると言える. FCC と HCP の エネルギーがほぼ同じになっている理由は先に述べた通りである.

Table 3-4~3-7 に開発した Fe, Ni, Pt, Ti ポテンシャルの物性値を第一原理計算から得られた値(スケーリング後の値)とともに示す.ここで, BM は体積弾性率(Bulk modulus)を表わす.

	本ポテンシャル		第一原	原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]	
Dimer	-1.6789	1.9993	-1.4753	1.9974	
Regular Triangle	-1.7097	2.2208	-1.9591	2.2288	
Chain	-1.7015	2.2273	-1.9109	2.2214	
Diamond	-3.1769	5.1969	-3.0386	4.8553	
SC	-3.4464	2.3590	-3.5317	2.3678	
BCC	-4.2800	2.8293	-4.2800	2.8293	
FCC	-4.2075	3.5703	-4.1182	3.4499	
НСР	-4.2073	2.5246	-4.2015	2.4562	
BCC O BM	161 GPa		172 GPa (実験値)		
FCC O BM	156 GPa		133 GPa (実験値)		

Table 3-4Fe material properties.

Table 3-5Ni material properties.

	本ポテン	ノシャル	第一原	理計算
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.3931	2.0411	-1.4414	2.0867
Regular Triangle	-1.9733	2.1578	-1.8568	2.2090

Chain	-2.1386	2.1303	-2.0311	2.1841
Diamond	-3.3605	5.1074	-3.2468	5.1009
SC	-3.7714	2.3094	-3.7482	2.3281
BCC	-4.3517	2.7985	-4.3431	2.8034
FCC	-4.4400	3.5186	-4.4400	3.5186
НСР	-4.4400	2.4880	-4.4171	2.4866
SC Ø BM	117 GPa		123 GPa (実験値)	
BCC O BM	180 GPa		172 GPa (実験値)	
FCC O BM	180 GPa		180 GPa (実験値)	

Table 3-6 Pt material properties.

	本ポテンシャル		第一原	理計算
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.8802	2.3797	-1.9152	2.3295
Regular Triangle	-2.5052	2.5042	-2.4321	2.4640
Chain	-2.8983	2.4628	-2.8448	2.3721
Diamond	-4.8794	5.8146	-4.7704	5.7936
SC	-5.2670	2.6228	-5.3778	2.6301
BCC	-5.7343	3.1299	-5.7483	3.1687
FCC	-5.8400	3.9755	-5.8400	3.9755
НСР	-5.8399	2.8111	-5.7957	2.7599
FCC O BM	288 GPa		288 GPa	(実験値)

Table 3-7 Ti material properties.

	本ポテンシャル		第一原	理計算
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.8684	1.9830	-1.7947	1.9000
Regular Triangle	-2.2580	2.2837	-2.1786	2.2979
Chain	-2.2580	2.2823	-2.0495	2.0960
Diamond	-3.1886	5.7484	-2.7459	5.9522
SC	-3.8131	2.6238	-4.0778	2.6157
BCC	-4.7570	3.1303	-4.7509	3.2378
FCC	-4.8500	4.0909	-4.7903	4.0909
НСР	-4.8500	2.8927	-4.8500	2.9310
HCP O BM	92 GPa		116 GPa	(実験値)

このように、Ni, Pt では全体的によく物性値が一致した. Fe では体積弾性率と Dimer, Regular Triangle, Chain 構造のエネルギーが比較的大きくずれてしまったが、その他のバルク結晶のエネルギーと格子定数は良く一致している. また, Ti では Diamond 構造のエネルギーと格子定数が比較的大きくずれているが、それ以外では物性値がおおよそ一致した. このずれは Ti において、第

ー原理計算による Dimer の結合距離が,バルクの結晶構造の原子間距離に対して非常に小さいからであると考えられる.ゆえに, Dimer とバルクの結晶構造の物性値(主に SC, Diamond の物性値)はトレードオフの関係にあった.本研究では,後述するようにグラフェン上にダイマーが存在するときのエネルギーも合わせ込むので,ダイマーの結合距離を重要視している.

いずれのポテンシャルも, HCP と FCC のエネルギーが同じになっていることを除けば, 最安定 構造のエネルギーと格子定数が第一原理計算のそれと良く一致している.

3.3 金属 - 炭素 2 元系ポテンシャル

金属 - 炭素 2 元系ポテンシャルの開発においては、以下に示す結晶構造の格子定数と生成エネ ルギーをフィッティングに用いた.

- 2 種類の異なる元素をグラフェン状に交互に並べてできる,隣り合う原子が異なる元素である等配合グラフェン構造(Hetero-Grapheneと略記する) (混合比は 1:1)
- 元素 X だけでダイヤモンド構造を作り, 最近接原子の中間にもれなく別の元素 Y を挟み込んだ架橋型ダイヤモンド構造(XY-Diamond と略記する) (X と Y の混合比は X:Y=1:2)
- 元素 X だけで SC 構造を作り,最近接原子の中間にもれなく別の元素 Y を挟み込んだ架橋 型 SC 構造(XY-SC と略記する)(X と Y の混合比は X:Y=1:3)
- 元素 X だけで BCC 構造を作り、最近接原子の中間にもれなく別の元素 Y を挟み込んだ架
 橋型 BCC 構造(XY-BCC と略記する) (X と Y の混合比は X:Y=1:4)
- 元素 X で作られた SC 構造のうち,8 個に1 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 SC 構造(SC_X₇Y₁ または SC_Y₁X₇と略記する) (混合比 X:Y=7:1)
- 元素 X で作られた SC 構造のうち,8 個に2 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 SC 構造(SC_X₆Y₂ または SC_Y₂X₆と略記する) (混合比 X:Y=3:1)
- NaCl型構造(SC_X₄Y₄とも書ける) (混合比は 1:1)
- 元素 X で作られた BCC 構造のうち, 16 個に 2 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 BCC 構造(BCC_X₁₄Y₂ または BCC_Y₂X₁₄と略記する) (混合比 X:Y=7:1)
- 元素 X で作られた BCC 構造のうち、16 個に 4 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 BCC 構造(BCC_X₁₂Y₄ または BCC_Y₄X₁₂ と略記する) (混合比 X:Y=3:1)
- 元素 X で作られた BCC 構造のうち、16 個に 6 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 BCC 構造(BCC_X₁₀Y₆ または BCC_Y₆X₁₀と略記する) (混合比 X:Y=5:3)
- CsCl型構造(=BCC_X₈Y₈とも書ける) (混合比は 1:1)
- 元素 X で作られた FCC 構造のうち、4 個に1 個の割合で元素 X を元素 Y に置き換えた置換型 FCC 構造(FCC_X₃Y₁ または FCC_Y₁X₃と略記する) (混合比 X:Y=3:1)
- Zinc Blende 構造(混合比 X:Y=1:1)

これらの結晶は、いずれも対称性が高く、格子定数が1種類だけである。そのためエネルギーが最小となる格子定数と最小エネルギーを高速で計算できるので、合わせ込みに用いる物性として適している。

本研究では、金属と炭素が混在する系の中でも特にカーボンナノチューブが存在する系をシ ミュレーションする.そのため、グラフェンが筒状のカーボンナノチューブを展開した構造で あることを考慮して、グラフェン - 金属の物性も合わせ込みに用いた.以下にグラフェン - 金 属の物性について説明する.

グラフェン上に金属が安定して吸着する位置としては, Figure 3-1 のような Bridge, Top, Hollow の3 つが存在する.



Figure 3-1 グラフェン上の吸着位置.



Figure 3-2 Hollow に位置する金属原子.

Bridge, Top, Hollow の3つの中でどの位置が最安定かは金属の種類によって異なり、また金属とグラフェンとの平衡距離 h (Figure 3-2 参照)も3つの位置でそれぞれ異なる.

本研究では、この3つの位置における平衡距離h及び結合エネルギーE_{ad}を合わせ込みに用いた.

さらに、グラフェン上に金属のダイマーが存在するときのエネルギーも合わせ込みに用いた.

Table 3-8 に VASP によって計算した物性値を示す.ただし, C は炭素, M は金属元素を表わ す.また, E は 1 原子当たりのエネルギー, a は格子定数, E_{ad} は金属原子 1 個の結合エネルギ ー, h は金属原子とグラフェンとの平衡距離を表わす.

		Со	Fe	Ni	Pt	Ti
MC-Diamond	E [eV/atom]	-6.7446	-7.2494	-5.7721	-6.0421	-6.2250
	a [Å]	7.9350	7.9637	8.0489	8.7287	9.3060
MC-SC	E [eV/atom]	-5.9088	-6.4964	-5.0879	-5.1638	-6.1475
	a [Å]	3.6840	3.6577	3.7312	4.0336	4.0520

Table 3-8 金属 - 炭素混合系における第一原理計算結果.

MC-BCC	E [eV/atom]	-5.9020	-6.3221	-5.3797	-4.9962	-6.4500
	a [Å]	4.3480	4.3507	4.4177	4.8016	4.7230
CM-Diamond	E [eV/atom]	-6.2767	-7.0823	-5.5468	-5.8332	-7.0417
	a [Å]	8.1350	8.2746	8.1582	8.8857	9.2080
CM-SC	E [eV/atom]	-7.0875	-7.9769	-6.1297	-6.2831	-7.8050
	a [Å]	3.6820	3.7402	3.6977	4.0911	4.1720
CM-BCC	E [eV/atom]	-6.9834	-8.0443	-5.9160	-6.0790	-7.9000
	a [Å]	4.7256	4.8279	4.7246	5.3145	5.2670
Hetero	E [eV/atom]	-6.8700	-7.5283	-5.9274	-6.3868	-7.6450
-Graphene	a [Å]	3.0470	3.0045	3.1142	3.3553	3.4200
Zinc Blende	E [eV/atom]	-7.5687	-8.2865	-6.4422	-6.7396	-8.5725
	a [Å]	4.2620	4.2472	4.3435	4.7171	4.7360
SC_M ₇ C ₁	E [eV/atom]	-6.3438	-7.1915	-5.0679	-5.4680	-7.0950
	a [Å]	4.5240	4.4240	4.5314	5.1471	5.0110
SC_M ₆ C ₂	E [eV/atom]	-6.4375	-7.2137	-5.3202	-5.3819	-7.2525
	a [Å]	4.3840	4.3080	4.3815	5.0029	4.7820
NaCl	E [eV/atom]	-7.3463	-8.1679	-6.2864	-6.1637	-9.2650
	a [Å]	4.0030	3.9868	4.0673	4.4661	4.3310
SC_M ₂ C ₆	E [eV/atom]	-6.4962	-6.7575	-6.0829	-6.0518	-6.8087
	a [Å]	3.8890	3.9184	3.8934	4.1562	4.2360
SC_M ₁ C ₇	E [eV/atom]	-6.3950	-6.5168	-6.1881	-5.9215	-6.3388
	a [Å]	3.7250	3.7497	3.7274	3.9502	3.9420
BCC_M ₁₄ C ₂	E [eV/atom]	-6.8106	-7.9799	-5.4885	-5.7086	-7.5375
	a [Å]	5.5020	5.5685	5.4818	6.2486	6.2130
BCC_M ₁₂ C ₄	E [eV/atom]	-6.7144	-7.7190	-5.5636	-5.5111	-7.4813
	a [Å]	5.3340	5.3010	5.3396	6.1061	5.8580
BCC_M ₁₀ C ₆	E [eV/atom]	-6.7512	-7.6569	-5.7179	-5.4347	-7.9313
	a [Å]	5.1550	5.3010	5.2202	5.9277	5.6000
CsCl	E [eV/atom]	-6.9600	-7.8340	-5.9556	-5.6496	-8.1300
	a [Å]	2.4900	2.4609	2.5254	2.8068	2.7060
BCC_M ₆ C ₁₀	E [eV/atom]	-6.3675	-6.9740	-5.6437	-5.3928	-7.6063
	a [Å]	4.9600	4.9154	5.0376	5.4602	5.2640
BCC_M ₄ C ₁₂	E [eV/atom]	-5.7900	-6.1390	-5.2923	-5.3015	-6.4875
	a [Å]	4.9340	4.9093	5.0106	5.2737	5.2060
BCC_M ₂ C ₁₄	E [eV/atom]	-5.2962	-5.4963	-5.0548	-4.9000	-5.8181
	a [Å]	4.8780	4.8626	4.9045	5.1201	4.9970
FCC_M ₃ C ₁	E [eV/atom]	-6.7075	-7.7823	-5.6398	-5.5081	-7.7875
	a [Å]	3.3180	3.3994	3.3627	3.8523	3.6860
FCC_M ₁ C ₃	E [eV/atom]	-5.6600	-6.1574	-5.3128	-5.1082	-6.9225
	a [Å]	3.2570	3.0751	3.1557	3.3785	3.1980
Bridge	E _{ad} [eV/atom]	-0.54574	-0.44436	-1.1740	-1.3085	-1.18654
	h [Å]	1.8396	2.1335	1.8145	2.0233	2.1784
Hollow	E _{ad} [eV/atom]	-1.1032	-0.95716	-1.4278	-0.80774	-1.75124
	h [Å]	1.5483	1.5588	1.5702	1.9533	1.8512
Тор	E _{ad} [eV/atom]	-0.47951	-0.47465	-1.0831	-1.2592	-1.15211
	h [Å]	2.0108	2.2987	1.8539	2.0627	2.1881

Table 3-8 の E_{ad} の計算法について説明する.まず,周期境界条件を課した炭素原子 32 個から なるグラフェン構造を作り,各原子を固定する.その上の Bridge, Hollow, Top のいずれかの位置 に金属原子を配置し,グラフェンと金属原子との距離を変化させたときの最小となる総エネルギ ー E_{total} およびその時の平衡距離 h を VASP によって計算する.結合エネルギー E_{ad} は, VASP によ って計算したグラフェンの 1 原子当たりのエネルギー E_{gra} および金属原子単体のエネルギー E_{atom} を用いて以下のように計算できる.

$$\mathbf{E}_{\mathrm{ad}} = \mathbf{E}_{\mathrm{total}} - 32 * \mathbf{E}_{\mathrm{gra}} - \mathbf{E}_{\mathrm{atom}} \ (<0) \tag{3.4}$$

なお、 E_{atom} は Table 3-1 に記載した通りであり、 E_{gra} は-9.2286 eV/atom である.

本研究でフィッティングに用いるのは結晶の凝集エネルギーではなく,生成エネルギーEcで ある.この理由は,炭素および金属の凝集エネルギーは分子動力学(または実験値)と第一原理計 算とでずれが生じているためである.本研究では金属の凝集エネルギーを実験値に合わせてい るのに加え,Brenner-Tersoff ポテンシャルの炭素の凝集エネルギーも VASP によって計算した値 とは異なる.

1原子当たりの結晶のエネルギーを E, グラフェンの凝集エネルギーを E_{gra}, 金属の最安定構造の凝集エネルギーを E_{stable} とし,結晶が金属:炭素=m:nの混合比であるとすると,結晶の生成エネルギーEc は次のように定義される.

 $E_{c} = E - (m * E_{stable} + n * E_{gra})/(m + n)$ (3.5)

この生成エネルギーEcは、金属の凝集エネルギーとグラフェンの凝集エネルギーを基準とした結晶のエネルギーを表わしている。例えば CoC-Diamond の場合、Table 3-8 より E=-6.7446 (eV/aom)、Table 3-1 より $E_{stable} = -7.10819$ (eV/atom)、混合比は Co : C=1 : 2 だから、CoC-Diamond の生成エネルギーEc は次のようになる。

 $E_{c} = (-6.7446) - [1*(-7.10819) + 2*(-9.2286)] / 3 = 1.7772 \text{ (eV/atom)}$ (3.6)

各結晶の生成エネルギー及び格子定数,加えてグラフェン - 金属の物性値を,遺伝的アルゴ リズムを用いてフィッティングした金属 - 炭素2元系 Tersoff型ポテンシャルパラメータを Table 3-9 に示す.ここで,金属元素を M で表わす.

	Со	Fe	Ni	Pt	Ti
A _{MC}	39552	414.43	5071.5	9243.4	2304.6
B _{MC}	3955.2	40.613	27.643	113.72	746.94
$\lambda_{1, MC}$	4.7873	3.3304	4.7590	4.3021	2.8384
$\lambda_{2, MC}$	3.2814	1.2515	0.99873	1.4653	2.1127
η_{MC}	6.8253	12.005	1.6545	1.2971	3.4498
δ_{MC}	0.065063	0.064818	0.47024	0.74746	0.16585
$\eta_{\rm CM}$	10.753	16.554	19.720	12.818	19.469
δ _{CM}	0.026784	0.023997	0.019937	0.018230	0.016347

Table 3-9 金属 - 炭素 2 元系 Tersoff 型ポテンシャルパラメータ.

р _{ммс}	3.9421	1.0038	1.6937	1.3423	0.42191
р _{мсс}	5.9991	2.2434	1.2992	4.0851	1.8585
рсмм	4.1484	4.3683	9.2388	5.7858	0.25721
рссм	2.4069	1.5649	10.000	8.4604	4.5398
q _{MMC}	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
q _{MCC}	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
q _{CMM}	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
q _{CCM}	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
c _{1,MMC}	0.017730	0.0079351	0.37271	0.077206	0.00007681
c _{1,MCC}	0.22874	0.10100	0.051769	0.046565	0.0000
c _{1,CMM}	0.47236	0.79479	0.95109	0.76733	0.39027
c _{1,CCM}	0.19691	0.23434	0.16622	0.14546	0.13057
c _{2,MMC}	28.481	26.699	0.0000	13.339	3.8252
c _{2,MCC}	10.502	64.804	100.00	97.250	45.720
c _{2,CMM}	14.771	23.717	8.1884	95.262	15.405
C _{2,CCM}	32.159	1.4441	31.153	58.059	13.526
c _{3,MMC}	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
c _{3,MCC}	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
c _{3,CMM}	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
c _{3,CCM}	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
h _{MMC}	-0.62490	-0.60243	-0.78284	-0.88749	-0.44881
h _{MCC}	0.52713	0.15911	-0.74881	-0.70520	-0.016231
h _{CMM}	0.63659	-0.85765	-0.53291	-0.95799	0.30507
h _{CCM}	0.16102	-0.67461	0.13392	0.048593	-0.044107
R _{1,MC}	2.7000	2.5000	2.7000	2.7000	2.7000
R _{2,MC}	3.0000	2.8000	3.0000	3.0000	3.0000
Re _{MC}	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

この金属 - 炭素 2 元系ポテンシャルの物性値を,第一原理計算で得た値とともに Table 3-10~3~14 に示す.ここで,基本的に Ec は生成エネルギー,a は格子定数を表わすが,Bridge, Hollow, Top に限り Ec は結合エネルギー,a は金属とグラフェンとの平衡距離を表わす.

	本ポテンシャル		第一原理計算			
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]		
CoC-Diamond	1.8077	8.2721	1.7772	7.9350		
CoC-SC	2.5583	3.6797	2.7898	3.6840		
CoC-BCC	3.2180	4.3447	2.9025	4.3480		
CCo-Diamond	1.6870	8.4769	1.5383	8.1350		
CCo-SC	0.7994	3.7399	0.5508	3.6820		
CCo-BCC	0.1306	4.5641	0.5489	4.7256		
Hetero-Graphene	1.1398	3.1314	1.2984	3.0470		

Table 3-10 Co-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

ZincBlende	0.5997	4.2620	0.5997	4.2620
SC_Co ₇ C ₁	1.0965	4.4291	1.0295	4.5240
SC_Co ₆ C ₂	0.9153	4.1497	1.2008	4.3840
NaCl	0.7862	3.8888	0.8222	4.0030
SC_Co ₂ C ₆	2.4864	3.7787	2.2023	3.8890
$SC_Co_1C_7$	2.8203	3.6404	2.5686	3.7250
BCC_Co ₁₄ C ₂	0.5435	5.3547	0.5626	5.5020
BCC_Co ₁₂ C ₄	0.9841	5.1271	0.9239	5.3340
BCC_Co ₁₀ C ₆	1.1348	4.9294	1.1521	5.1550
CsCl	1.3218	2.3936	1.2084	2.4900
$BCC_Co_6C_{10}$	2.2046	4.6822	2.0660	4.9600
BCC_Co ₄ C ₁₂	2.9888	4.5749	2.9085	4.9340
BCC_Co ₂ C ₁₄	3.6840	4.3612	3.6673	4.8780
FCC_Co ₃ C ₁	0.9365	3.2172	0.9308	3.3180
FCC_Co ₁ C ₃	2.9661	2.8346	3.0385	3.2570
Bridge	-0.6333	1.8681	-0.5457	1.8396
Hollow	-1.1499	1.5944	-1.1032	1.5483
Тор	-0.4943	1.9721	-0.4795	2.0108

Table 3-11 Fe-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原	理計算
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
FeC-Diamond	1.7331	7.4017	1.6724	7.9637
FeC-SC	2.3151	3.3183	2.5021	3.6577
FeC-BCC	2.8068	3.8456	2.7224	4.3507
CFe-Diamond	1.4687	7.8398	1.5327	8.2746
CFe-SC	0.7521	3.6392	0.5614	3.7402
CFe-BCC	0.5716	4.6877	0.4480	4.8279
Hetero-Graphene	1.0685	2.8663	1.2401	3.0045
ZincBlende	0.4831	4.2484	0.4819	4.2472
SC_Fe ₇ C ₁	1.0376	4.5443	1.2317	4.4240
SC_Fe ₆ C ₂	1.1092	4.3598	1.3246	4.3080
NaCl	0.7455	3.8137	0.6004	3.9868
SC_Fe ₂ C ₆	2.4387	3.7959	2.2410	3.9184
SC_Fe ₁ C ₇	2.8036	3.6572	2.5968	3.7497
BCC_Fe ₁₄ C ₂	0.4346	5.3946	0.4433	5.5685
BCC_ $Fe_{12}C_4$	0.4921	5.1458	0.8193	5.3010
BCC_ $Fe_{10}C_6$	0.9088	5.0376	0.9964	5.1155
CsCl	1.0517	2.3754	0.9343	2.4609
BCC_Fe ₆ C ₁₀	2.0139	4.6040	1.9095	4.9154
BCC_Fe ₄ C ₁₂	2.8752	4.4974	2.8595	4.9093
BCC_Fe ₂ C ₁₄	3.2090	4.3313	3.6172	4.8626

FCC_Fe ₃ C ₁	0.5609	3.3132	0.7560	3.3994
FCC_Fe ₁ C ₃	2.7626	2.7867	2.8411	3.0751
Bridge	-0.5493	2.1518	-0.4444	2.1335
Hollow	-0.9741	1.5876	-0.9572	1.5588
Тор	-0.4000	2.2268	-0.4747	2.2987

Table 3-12 Ni-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
NiC-Diamond	2.1195	8.4345	2.2377	8.0489
NiC-SC	3.0706	3.7779	3.2265	3.7312
NiC-BCC	3.4367	4.4246	3.1176	4.4177
CNi-Diamond	1.2985	8.0233	1.2440	8.1582
CNi-SC	0.4864	3.7745	0.3564	3.6977
CNi-BCC	0.4372	4.7413	0.3873	4.7246
Hetero-Graphene	1.3587	3.1835	1.4728	3.1142
ZincBlende	0.9581	4.3435	0.9581	4.3435
SC_Ni ₇ C ₁	0.9711	4.5126	0.9611	4.5314
SC_Ni ₆ C ₂	1.2184	4.3763	1.1659	4.3815
NaCl	1.3163	3.9854	1.1139	4.0673
SC_Ni ₂ C ₆	2.4445	3.6275	2.2315	3.8934
SC_Ni ₁ C ₇	2.2129	3.5667	2.5834	3.7274
$BCC_Ni_{14}C_2$	0.5012	5.4692	0.5405	5.4818
$BCC_Ni_{12}C_4$	0.7075	5.3014	0.9225	5.3396
BCC_Ni ₁₀ C ₆	1.2227	5.1523	1.2253	5.2202
CsCl	1.4308	2.4629	1.4447	2.5254
BCC_Ni ₆ C ₁₀	2.2658	4.7946	2.2137	5.0376
BCC_Ni ₄ C ₁₂	2.9503	4.6053	3.0221	5.0106
BCC_Ni ₂ C ₁₄	4.0468	4.6041	3.7167	4.9045
FCC_Ni ₃ C ₁	0.7206	3.3392	0.8463	3.3627
FCC_Ni ₁ C ₃	2.9272	2.8440	3.0016	3.1557
Bridge	-1.1334	1.8528	-1.1740	1.8145
Hollow	-1.4088	1.5599	-1.4278	1.5702
Тор	-1.1803	1.8789	-1.0831	1.8539

Table 3-13 Pt-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
PtC-Diamond	2.0153	9.1855	2.0411	8.7287
PtC-SC	3.2583	4.1574	3.1780	4.0336

PtC-BCC	3.6303	4.8812	3.5008	4.8016
CPt-Diamond	1.4703	8.8995	1.2155	8.8857
CPt-SC	0.5754	4.1447	0.5071	4.0911
CPt-BCC	0.4667	5.3237	0.5559	5.3145
Hetero-Graphene	1.0215	3.4342	1.1791	3.3553
ZincBlende	0.8264	4.7171	0.8264	4.7171
SC_Pt ₇ C ₁	1.0196	5.1516	0.9342	5.1471
$SC_Pt_6C_2$	1.3740	5.0093	1.4083	5.0029
NaCl	1.4498	4.3974	1.4023	4.4661
$SC_Pt_2C_6$	2.7864	3.7713	2.2901	4.1562
$SC_Pt_1C_7$	2.6476	3.6181	2.8083	3.9502
$BCC_Pt_{14}C_2$	0.6295	6.2098	0.6936	6.2486
$BCC_Pt_{12}C_4$	1.0380	6.0434	1.2791	6.1061
$BCC_Pt_{10}C_6$	1.7161	5.8947	1.7434	5.9277
CsCl	1.8083	2.7578	1.9164	2.8068
BCC_ Pt_6C_{10}	2.6064	5.3659	2.5612	5.4602
$BCC_Pt_4C_{12}$	2.9703	5.0024	3.0403	5.2737
BCC_Pt ₂ C ₁₄	3.6722	4.3416	3.8297	5.1201
FCC_Pt ₃ C ₁	1.1453	3.8191	1.2820	3.8523
$FCC_Pt_1C_3$	3.1356	3.1380	3.2337	3.3785
Bridge	-1.1844	2.1973	-1.3085	2.0233
Hollow	-0.8996	2.0116	-0.8077	1.9533
Тор	-1.3333	2.0711	-1.2592	2.0627

Table 3-14 Ti-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
TiC-Diamond	2.4800	9.0508	2.5154	9.3060
TiC-SC	2.2650	3.9318	2.7150	4.0520
TiC-BCC	2.4602	4.6051	2.4857	4.7230
CTi-Diamond	1.1181	8.8019	1.2106	9.2080
CTi-SC	0.3998	4.2178	0.3252	4.1720
CTi-BCC	0.5424	5.2570	0.1569	5.2670
Hetero-Graphene	1.0491	3.1325	0.8513	3.4200
ZincBlende	-0.3466	4.4180	-0.0762	4.7360
SC_Ti ₇ C ₁	1.1305	4.9003	0.8521	5.0110
SC_Ti ₆ C ₂	0.7567	4.5057	0.8777	4.7820
NaCl	-0.7528	4.3276	-0.7687	4.3310
SC_Ti ₂ C ₆	2.1226	4.1007	2.0537	4.2360
SC_Ti ₁ C ₇	2.5960	3.6345	2.7068	3.9420
$BCC_Ti_{14}C_2$	0.3324	6.1621	0.4096	6.2130
BCC_Ti ₁₂ C ₄	0.4753	5.6998	0.6489	5.8580

BCC_Ti ₁₀ C ₆	0.2677	5.5109	0.3820	5.6000
CsCl	0.0249	2.6581	0.3663	2.7060
BCC_Ti ₆ C ₁₀	1.1716	5.1842	1.0731	5.2640
BCC_Ti ₄ C ₁₂	2.3006	4.9953	2.3750	5.2060
BCC_Ti ₂ C ₁₄	3.1648	4.3380	3.2274	4.9970
FCC_Ti ₃ C ₁	0.2864	3.5994	0.3427	3.6860
FCC_Ti ₁ C ₃	1.9349	3.1213	1.9400	3.1980
Bridge	-1.1904	2.1415	-1.18654	2.1784
Hollow	-1.771154	1.8355	-1.75124	1.8512
Тор	-1.3372	2.1288	-1.15211	2.1881

いずれの金属のポテンシャルも Bridge, Hollow, Top の位置の平衡距離と結合エネルギーを 重点的にフィッティングした.また, Co, Fe, Ni, Pt については, バルクの結晶の中で ZincBlende 構造の凝集エネルギーが最小であったので, ZincBlende 構造の格子定数と生成エネルギーにも 重点をおいた. Ti では NaCl 構造の凝集エネルギーが最小であったので NaCl 構造の格子定数と 生成エネルギーに重点を置いた. Table 3-10~14 を見ると, これらの値が良く一致していること が分かる. それぞれの金属についてその他の物性を見てみると, 重点を置いたものに比べると ずれが大きいが, それでもおおよそ一致していると言える. その中で特にずれが大きかったの は, どの金属でも共通して BCC_M₆C₁₀, BCC_M₄C₁₂, BCC_M₂C₁₄の格子定数と生成エネルギー であった.

グラフェン上に金属のダイマーが存在するときのエネルギーのフィッティングについては補 章1で述べる.

第4章 SWCNT への金属蒸着シミュレーション

前章で作成したポテンシャルの実用性を確かめるために,金属蒸着に関する分子動力学シミュ レーション行った.

4.1 計算方法

周期境界条件を課した(8,8)の SWCNT(直径 1.1 nm, 長さは 12.57 nm)に 2 ps に 1 個の頻度で合計 1000 個の金属原子単体をランダムな位置から SWCNT 上に吸着させた(Figre 4-1). 計算領域のサイズは 12.57 x 7.0 x 7.0 nm である. SWCNT の重心は固定し, SWCNT の温度は速度スケーリング法による温度制御により蒸着の間一定 (900K)に保った. その後,同じ温度で 1 ns 間アニーリングした後,ゆっくり常温(300K)まで冷却した. 真空状態で行われる蒸着では,金属原子が熱交換をする相手は SWCNT だけであることを考慮して,金属原子の温度制御はしなかった. 温度制御は常に 0.1ps に 1 回の頻度で行った. 炭素原子の初期速度は正規乱数で与え,金属原子の初期速度の大きさは 900K の温度に相当する速さとした.蒸着シミュレーションを行った金属の種類は Co, Fe, Ni, Pt, Ti の 5 種類である.



Figure 4-1 金属原子単体の吸着.

4.2 シミュレーション結果

Figure 4-2 に蒸着シミュレーションの結果を示す.



Figure 4-2 金属蒸着シミュレーションの結果.

Figure4-2 (c)では Ni 原子が全く見当たらないが,これは Ni クラスタが 1~3 個の大きさまでは SWCNT に吸着していたが,それ以上大きくなると SWCNT 上に留まっていられなくなり(SWCNT との相互作用がなくなり),SWCNT から離れて行ってしまったためである.すなわち,本研究の ポテンシャルでは SWCNT 上に Ni を蒸着することはできないという結果になってしまった.しか し,実験では Ni を SWCNT 上に蒸着することに成功したという報告がある[3].

しかし,その他の金属(Co, Fe, Pt, Ti)では,SWCNT上に蒸着された.FeとTiの結果を比べると,Figure 4-2 (b)ではFeクラスタが凝集して散在したが,(e)ではTiが膜状にSWCNTを覆った. これは,実験の結果[3]に一致している.また,Co,PtではFeと同様にクラスタが凝集して散在した.このシミュレーション結果からも,作成したCo,Fe,Pt,Tiポテンシャルが妥当であると考えられる.(e)において,白色の原子はTi原子,その他の原子はすべて炭素原子を表わすが,TiによってSWCNT構造が破壊されている.

SWCNT 上の Co, Fe, Pt クラスタは凝集して散在するのに対し, Ti クラスタは膜状の構造を 作る理由としては、グラフェンと金属原子 1 個の結合エネルギーが Co, Fe, Pt では比較的小さい が、Ti では比較的大きいからであると考えられる.Bridge, Hollow, Top のうち最安定の結合エネ ルギーは、Table 3-8 より Co, Fe, Pt, Ti でそれぞれ 1.1eV, 0.96eV, 1.3eV, 1.8eV(本研究で作成 したポテンシャルでは Co, Fe, Pt, Ti でそれぞれ 1.1eV, 0.97eV, 1.3eV, 1.7eV)である.

第5章

SWCNT 内での金属ナノワイヤ形成シミュレーション

この章では,第3章で作成した経験的ポテンシャルを用いて SWCNT 内での金属ナノワイヤ形成のシミュレーションを行い,金属ナノワイヤ構造の SWCNT 直径依存性やカイラル角依存性を調べる.

5.1 計算方法

SWCNT 内部のランダムな位置に一定の間隔(例えば 5 ps 毎)で金属原子を供給して行き, SWCNT の内部に金属のナノワイヤを形成させた. このとき,温度は速度スケーリング法による 温度制御で 1500K に保った.金属ナノワイヤが形成された後,金属の供給を止め,ゆっくりと温 度を下げてゆき,常温(300 K)まで冷却した. SWCNT には周期境界条件を課すが,金属原子を隙 間がなくなるまで SWCNT 内部に詰め込むと,この周期境界条件により金属ナノワイヤの構造が 制限されてしまう.そのため本研究では,一度隙間がなくなるまで金属原子を供給し,あらかじ め供給できる金属原子の数を調べたのち,1 割ほど金属原子の数を減らして金属ナノワイヤ形成 シミュレーションを行った.これにより金属ナノワイヤは SWCNT 内部で連続にならないので, 周期境界条件による制約を受けない.

このシミュレーションを行った金属の種類は Co, Fe, Ni, Pt の 4 種類である. Ti は Figure 4-2 (e)を見て分かる通り SWCNT の構造を破壊してしまうので用いなかった.

5.2 シミュレーション結果

Figure 5-1 に (5,4) SWCNT (直径 0.62 nm)内に形成された Co ナノワイヤの様子を示す. (a)において, 白色の球は金属(ここでは Co)原子を, 緑色の球は炭素原子を表わす. SWCNT 内部の金属 ナノワイヤのみを様々な角度から見た図が(b)~(d)である. (b)~(d)では, 構造が分かりやすいよう に炭素原子は表示していない. 右下の図(d)と右上の図(b)は正面図と上面図の関係にある. (c)の黄 色と水色の図形は構造を分かりやすく簡略化したものである. 今後は, 特に断りなく適宜簡略図 を加える.

Figure 5-1 と同様の形式で、様々な SWCNT 内に形成された Co, Fe, Ni, Pt ナノワイヤの様子 を Figure 5-2~Figure 5-10 に示す.



Figure 5-1 (5,4) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-2 (8,1) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-3 (5,5) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-4 (6,4) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-5 (7,3) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-6 (6,5) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-7 (6,6) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-8 (7,5) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-9 (8,4) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-10 (7,7) SWCNT 内の Co ナノワイヤ.



Figure 5-11 (5,4) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-12 (8,1) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.


Figure 5-13 (5,5) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-14 (6,4) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-15 (7,3) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-16 (6,5) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-17 (6,6) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-18 (7,5) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-19 (8,4) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-20 (10,3) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-21 (7,7) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-22 (12,1) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-23 (8,7) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.



Figure 5-24 (8,8) SWCNT 内の Pt ナノワイヤ.









10 60 60 60 60 60 ^{60 6}



Figure 5-28 (6,4) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-29 (7,3) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-30 (6,5) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-31 (6,6) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-32 (7,5) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-33 (8,4) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-34 (7,7) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-35 (8,7) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-36 (8,8) SWCNT 内の Fe ナノワイヤ.



Figure 5-37 (5,4) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-38 (8,1) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-39 (5,5) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-40 (6,4) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-41 (7,3) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-42 (6,5) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 4-43 (6,6) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 4-44 (7,5) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 4-45 (8,4) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-46 (7,7) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-47 (8,7) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.



Figure 5-48 (8,8) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ.

以上の結果を簡略図だけでまとめると Table 5-1 のようになる.

Table 5-1 SWCNT 内の金属ナノワイヤ構造の簡略図.

SWCNT	SWCNT の	Со	Fe	Ni	Pt
	直径(Å)				
(5,4) SWCNT	6.20	- Cor t	- G G ^H	8	~
(8,1) SWCNT	6.78	- 6 67	- 6 64	- 6 67	
(5,5) SWCNT	6.88		a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	- 6 64	
(6,4) SWCNT	6.92	Contraction of the second seco		- G G ^H	
(7,3) SWCNT	7.06	Contraction of the second seco		- G G ^H	
(6,5) SWCNT	7.57	()	B	÷	
(6,6) SWCNT	8.25				
(7,5) SWCNT	8.29		()		
(8,4) SWCNT	8.40		()		
(7,7) SWCNT	9.63		0000	() ()	
(12,1) SWCNT	9.95				
(8,7) SWCNT	10.3			0000	
(8,8) SWCNT	11.0				0000

5.3 SWCNT 内の金属ナノワイヤの一般的な構造形態

Table 5-1 をみると,異なる種類の金属でも同じ構造のナノワイヤが現れていることが分かる. 例えば,(5,4) SWCNT 内の Co ナノワイヤは 2 本鎖の螺旋状構造をしているが,(5,4) SWCNT 内の Fe ナノワイヤや,(8,1) SWCNT 内の Ni ナノワイヤ,(6,5) SWCNT 内の Pt ナノワイヤも同じ構造 をしている.また,(5,5) SWCNT 内の Co, Fe ナノワイヤは 4 本鎖の構造をしているが,この構造 も(6,6) SWCNT 内の Ni, Pt ナノワイヤで見られる.さらに,(6,5) SWCNT 内の Co ナノワイヤは 5 角形と点が交互に並んだ構造をしているが,(7,5) SWCNT 内の Fe,(7,7) SWCNT 内の Ni,(12,1) SWCNT 内の Pt ナノワイヤの構造も同じである.六角形と点が交互に並んだ構造も(7,7) SWCNT 内の Fe,(8,8) SWCNT 内の Ni, Pt ナノワイヤで共通して見られた.

以上のことから,SWCNT内の金属ナノワイヤの構造形態は,金属の種類によらずほぼ決まっ ていることが分かる.SWCNT内の金属ナノワイヤの一般的な構造形態を Figure 5-49 に示す. SWCNTの直径が大きくなっていくとき,まず(a)の1本鎖の構造(例:(5,4)SWCNT内のPtナノワ イヤ)ができ,それが次第にジグザグを短周期で描くようになって(b)の2本鎖の構造へと推移する. 次に(c)の2本鎖螺旋構造が現れ,そして(d)の4本鎖構造へと推移する.その後(e)の5角形と点が 交互に並んだ構造が現れ,さらにSWCNT直径が大きくなると(f)の6角形と点が交互に並んだ構 造が現れる.ただし,(d)の構造と(e)の構造の間に別の構造が存在こともあり(例:(7,7)SWCNT内のPt ナノワイヤ),また(e)と(f)の間にも別の構造が存在することがある(例:(8,7)SWCNT内のPt ナノワイヤ).



Figure 5-49 SWCNT 内の金属ナノワイヤの一般的な構造形態.

5.4 金属の種類による違い

(6,6) SWCNT 内の Co ナノワイヤは6本鎖構造をしているが、この構造は Co では Figure 5-49 における(e)の構造のあとに現れているが、Fe では(d)と(e)の間にこの構造が現れている.この現象 は、グラフェン - 金属系の物性の違いや金属の最安定構造の違いが影響していると思われる. SWCNT 直径が十分小さいとき((a)から(d)まで)は幾何学的な制約が大きいので、グラフェン - 金属 系の物性の違いはほとんど無視できるが、ある程度まで SWCNT 直径が大き くなるとそれらの違いの影響が出てくるのだと考えられる.

5.5 金属ナノワイヤの SWCNT カイラル角依存性

(5,5) SWCNT, (6,4) SWCNT, (7,3)SWCNT は直径がほぼ等しいが, カイラル角が異なる. また, (6,6) SWCNT, (7,5) SWCNT, (8,4) SWCNT についても同様である. これらの内部に生成される金 属ナノワイヤの構造を比較することで, 金属ナノワイヤ構造の SWCNT カイラル角依存性を調べ る.

まず, Co に注目すると, (5,5) SWCNT 内のナノワイヤ(Figure 5-3)はねじれのない 4 本鎖構造を しているが, (6,4) SWCNT (Figure 5-4), (7,3) SWCNT (Figure 5-5)では 4 本鎖構造がねじれ, またそ のねじれ具合は急激な螺旋を描く(7,3) SWCNT の方がより大きい. また, (6,6), (7,5), (8,4) SWCNT 内の Co ナノワイヤにおいても, Figure 5-7~5-9 を見て明らかなように, SWCNT が急激な螺旋を 描くほど構造がねじれている. つまり, Co ナノワイヤの構造は SWCNT の螺旋方向に沿ってねじ れようとする傾向があることが分かる.

しかし, Fe では(5,5) SWCNT, (6,4) SWCNT, (7,3)SWCNT 内のナノワイヤの構造に違いはほ とんど見られなかった.これは, (6,6) SWCNT, (7,5) SWCNT, (8,4) SWCNT 内のナノワイヤにつ いても同様であった. (6,6) SWCNT では(7,5) SWCNT, (8,4) SWCNT では見られない構造も見ら れるが,これは(6,6) SWCNT の直径が他の2つに比べてわずかに小さいためであり,カイラル角 の影響ではないと考えられる.

Ni, Pt についても Fe と同様にカイラル角の影響はほとんど見られなかった.

以上のことから, SWCNT のカイラリティーが金属ナノワイヤに及ぼす影響は Co では大きいが, Fe, Ni, Pt では小さいことが分かった.

Co だけカイラル角の影響を受けやすい理由としては、グラフェン上の物性(Bridge, Hollow, Top の結合エネルギー)が関係していると考えられる.金属原子とグラフェンの平衡距離が最も大 きく異なるのは Hollow と Top であるが、両者の結合エネルギーの差の絶対値を第一原理の結果 (Table 3-8)から計算すると Co では 0.62eV, Fe では 0.48eV, Ni では 0.34eV, Pt では 0.45eV であり、 Co が一番結合エネルギーの差が大きい.ただし、本研究で作成したポテンシャルにおいては Co で 0.66 eV, Fe で 0.57 eV, Ni で 0.23eV, Pt では 0.43 eV である. Co ではこの結合エネルギーの 差が大きいので、Hollow の位置に吸着しようとする傾向が強いのだと考えられる.

第6章 SWCNT 内での CNT 成長シミュレーション

この章では、フェロセンによる DWCNT の形成メカニズムを明らかにすることを目的として、 第3章で作成した経験的ポテンシャルを用いて SWCNT 内での CNT 成長シミュレーションを行う.

6.1 計算方法

SWCNTの内部に炭素原子と金属原子を供給して行くことでSWCNT内部にナノスケールの構造を形成する. CNTの軸方向には周期境界条件を課し、速度スケーリング法による温度制御で全体の温度は一定に保つ. このシミュレーションでは、共有結合によりクラスタ化していない炭素原子間に分子間力を表わす LJ ポテンシャルが働く. いくつかの炭素原子が金属原子を介して1つのクラスタとなっている場合は炭素原子間に LJ ポテンシャルは働かない. さらに、外側のSWCNTの炭素とその内側に存在する炭素との間には常に LJ ポテンシャルが働いている. このシミュレーションで用いた金属原子は Co, Fe, Ni, Pt の4 種類である. Ti は Figure 4-2 より外側の SWCNTの構造を壊してしまうと考えられるので用いなかった.

このシミュレーションにおいて,外側の SWCNT は反応場としての役割を持ち,その構造はほ とんど変化しない.したがって外側の SWCNT の炭素原子は計算負荷軽減のために固定してしま っても良いと考えられる.しかし外側の SWCNT を固定してしまう前に,外側の SWCNT の構造 が本当に変化しないことを確かめるため,まずは 6.2 節で固定せずにシミュレーションを行う. 6.3 節以降では外側の SWCNT の炭素原子は固定する.

6.2 シミュレーション結果

外側の SWCNT はカイラルベクトル(12,12), 直径 1.65 nm, 長さ 7.55 nm である. この項では, 外側の SWCNT の炭素原子を固定して計算することが妥当であることを確かめるのが主な目的で あるので, ナノチューブ成長の過程について深く言及しない. 温度は 1000K, 1500K, 2000K, 2500K の4通りで計算した. Figure 6-1~6-4 に結果を示す. 青色の原子は金属原子を表わし, その他の色 (緑, オレンジ, 赤, 白色)の原子は炭素原子を表わす. 分かりやすくするため外側の SWCNT の原 子は隠し, ボンドだけ赤色の線で表わしている.







Figure 6-2 Fe を触媒とした SWCNT 内での CNT 成長.



Figure 6-3 Ni を触媒とした SWCNT 内での CNT 成長.



Figure 6-4 Pt を触媒とした SWCNT 内での CNT 成長.

Figure 6-1~6-4 から, Co, Fe, Ni, Pt によって外側の SWCNT の構造が変化することはないこ とが分かる. したがって, 外側の SWCNT の炭素原子を固定してシミュレーションを行うことは 妥当であると分かる.

Figure 6-1~6-4 それぞれについて、(a)~(d)の結果を比較すると、高温であるほど内部に形成される CNT の構造がきれいな(理想的な)ものになることが分かる.これは、炭素の共有結合が強いため、低温では炭素の結合がほとんど切れず、六員環が生成されにくいことが主な理由と考えられる.また、(a)1000K では金属のクラスタが小さく、分散しているが、(d)2500K では金属のクラスタが凝集して大きなものになっていることが Figure 6-1~6-4 で共通して言える.これは、高温であるほど金属 - 炭素間の結合が切れやすくなり、金属クラスタが拡散しやすくなるためであるが、このことも高温なほどきれいな CNT ができやすい要因になっていると考えられる.また、低温(1000K、1500K)では金属クラスタが外側の SWCNT に吸着した状態であることが多かったが、高温(2000K、2500K)では金属クラスタが SWCNT 内部を自由に動き回ることが確認された.

6.3 固定された SWCNT 内での CNT 成長シミュレーション

前節で問題がないことが確かめられたので、これ以降では計算負荷軽減のため、外側のSWCNT の炭素原子を固定してシミュレーションを行う.

長さ12.5 nmの(12,12) SWCNT (直径1.65 nm)の内部に温度2000K で温度制御しながら炭素原子 と金属原子を10:1 の割合(=フェロセンにおける炭素と金属の割合)で供給した. Figure 6-5 に Co を触媒としたシミュレーション結果を示す. この図から,両端にコバルト触媒を維持しながら, CNT が時間とともに成長してゆく様子が観察できる. ここでは,キャップ構造は形成されなかっ た.



Figure 6-5 Co を触媒とした(12,12) SWCNT 内での CNT 成長.

1 つの炭素原子に注目して,常にその原子を中心とした相対座標から詳しく成長の様子を観察 した図が Figure 6-6 である.注目している原子は黄色矢印で示すものであり,いずれも同じ原子で ある.



Figure 6-6 Co を触媒とした CNT 成長過程.

この図から、Co 触媒上に供給された炭素原子が触媒表面上を移動してナノチューブ構造の一部となり、隙間の空いた触媒表面に再び炭素原子が供給されてゆくことによって、CNT が伸びていくことが分かる.この成長の過程を簡略化して描いた図が Figure 6-7 である.実際は、金属触媒は常に変形し続けていて、また金属触媒の中には炭素原子が入り込んでいることに注意されたい.SWCNTの中で金属触媒のクラスタが球形を保つことができるほど小さい場合、成長する CNTの直径は、触媒クラスタサイズが大きいほど太くなることがこの成長過程から分かる.しかし、このシミュレーション条件では金属クラスタサイズが次第に大きくなってゆくので、Figure 6-5 のように太さが一様でない CNT ができてしまったと考えられる.



Figure 6-7 CNT 成長モデル(Co 触媒).

Fe を触媒とした場合の結果を Figure 6-8 に示す.



Figure 6-8 Fe を触媒とした(12,12) SWCNT 内での CNT 成長.

Fe と C が混ざった混合クラスタが変形し,表面に出てきた C が CNT と結合して混合クラスタから離れ, C の密度が下がった混合クラスタに C が供給されてゆくという形で CNT が成長して行く様子が観察された.この成長過程を簡略図で示したものを Figure 6-9 に示す.ここでは,混合クラスタの変形を金属触媒の回転で表わしている.

Co 触媒の時と比べると, Fe クラスタが成長途中の SWCNT から分離してしまうことがあった (Figure 6-8 の 9180ps の時点)ことが異なっている.また, Co 触媒で成長した CNT に比べると, 細 くて欠陥の多いチューブが成長した.



Figure 6-9 CNT 成長モデル(Fe 触媒).



Figure 6-10, 6-11 に Ni, Pt を触媒とした場合の結果を示す.

Figure 6-10 Ni を触媒とした(12,12) SWCNT 内での CNT 成長.



Figure 6-11 Pt を触媒とした(12,12) SWCNT 内での CNT 成長.

Ni では, Fe と同様な過程で CNT が成長した.

Pt では、Pt クラスタが外側の SWCNT と内側に生成された CNT との間に挟まれ、Pt クラスタ が分散した.分散した小さな Pt クラスタを炭素供給源として CNT が成長した.

6.4 金属触媒への炭素の供給

6.3 節では、空の SWCNT の内部に徐々に炭素と金属原子を供給してゆくことで CNT 成長シミ ュレーションを行った.そして、Co 触媒の結果(Figure 6-5~Figure 6-7)から、成長する CNT の直径 は触媒クラスタのサイズに依存しているであろうことが予想された.そこで、この節では、触媒 クラスタサイズが CNT 成長に及ぼす影響を調べるため、Figure 6-12 のように金属クラスタを予め 作っておき、そこに炭素だけを供給するという条件でシミュレーションを行った.ここで、青色 の原子は金属原子を表わす.



Figure 6-12 初期条件.

6.4.1 50 個の触媒金属クラスタへの炭素供給

周期境界条件を課した長さ 75.45 Åの(12,12) SWCNT (直径 1.65 nm)の内部に, Co₅₀クラスタを 予め配置し,温度 2000K で炭素を供給して行った結果を Figure 6-13 に示す.青色の原子は金属原 子であり,それ以外の色(黄緑,オレンジ,赤,白色)の原子はすべて炭素原子である.



Figure 6-13 Co₅₀ クラスタへの炭素供給((12,12) SWCNT内).

Co クラスタに炭素原子が入り込んで行き,飽和状態に達した後,Co クラスタ表面を覆うよう にグラファイト構造が生成され,CNT のキャップ構造となった.その後,外側の SWCNT の軸方 向に沿って CNT が成長して行く様子が観察された.この成長の様子は Figure 6-7 の成長モデルと 同じである.伊豆らは,これと同様のシミュレーションを既存の経験的ポテンシャル[16]を用いて 行ったが, CNT がまだ短い段階で成長が止まってしまっていた[23]. しかし,本研究で作成した Co-Cポテンシャルを用いたシミュレーション(Figure 6-13)では定常的に CNT が成長した.



触媒を Fe, Ni, Pt として同様の条件で計算した結果を Figure 6-14~Figure 6-16 に示す.

Figure 6-14 Fe₅₀クラスタへの炭素供給((12,12) SWCNT内).



Figure 6-15 Ni₅₀ クラスタへの炭素供給((12,12) SWCNT内).



Figure 6-16 Pt₅₀クラスタへの炭素供給((12,12) SWCNT内).

Figure 6-14 の Fe 触媒では,生成された炭素のナノ構造と Fe 触媒との接点が少なく,結果としてうまく CNT が成長しなかった.

Figure 6-15 の Ni 触媒では, CNT が成長したが, Co に比べると細く欠陥の多い構造が生成された.しかし,細いがゆえに生成した CNT が金属触媒への炭素供給の妨げにならず, 左右両側から CNT が伸びていった.

Figure 6-16 の Pt 触媒では Ni 触媒の場合と同様に CNT が成長した.成長した CNT は Ni 触媒 の場合に比べるとやや太く,これが金属触媒への炭素供給の妨げとなって CNT の成長の速度が比較的遅くなった.

6.4.2 触媒金属クラスタサイズの影響

前項では触媒金属クラスタの原子数は 50 個としたが,原子数 70 個で同様に計算した結果を Figure 6-17 に示す.初期の Co クラスタが大き過ぎたために,炭素を取り込んで大きくなったクラ スタが SWCNT 内で球形を保つことができずに細長くなり,遂にはクラスタが分離してしまった (4000ps).また,4000ps において左側のクラスタ上に成長した CNT は Figure 6-13 に比べると細 い.このことから,初期の触媒クラスタサイズは CNT 成長において重要であることが分かる.



Figure 6-17 Co₇₀ クラスタへの炭素供給((12,12) SWCNT内).

6.5 外側 SWCNT の直径の影響

この節では、外側の SWCNT の直径が内部に生成される CNT に及ぼす影響を調べるため、前節とは異なる直径の SWCNT を用いてその内部に CNT を成長させる.

周期境界条件を課した長さ 8.73 nm の(14,14) SWCNT (直径 1.93 nm)内に 6.3 節の Figure 6-3 と 同じ条件でシミュレーションを行った結果を Figure 6-18 に示す.



Figure 6-18 Co を触媒とした(14,14) SWCNT 内での CNT 成長.

このように、初期段階の金属クラスタサイズが小さいために、外側の SWCNT の直径に比べて 細い CNT が成長した.しかし、このままシミュレーションを続けてゆけば、金属クラスタが大き くなってゆき、それに合わせて内部に成長する CNT 直径も次第に大きくなってゆくと予想される.

このような計算条件では、金属クラスタサイズが外側の SWCNT 直径に対して適度な大きさに なるまでに時間がかかってしまい、その間に成長する CNT の直径は小さくなってしまう.そこで、 今後は前節と同じように、予め大きな金属クラスタを作っておき、そこに炭素原子を供給し続け る条件でシミュレーションを行う.

周期境界条件を課した長さ 8.73 nm の(14,14) SWCNT 内に Co₈₀ クラスタを予め作っておき,温度 2000K で炭素を供給して行った結果を Figure 6-19 に示す.



Figure 6-19 Co₈₀ クラスタへの炭素供給((14,14) SWCNT内).

ここでは、外側の SWCNT の直径が Figure 6-13 の直径に比べて大きく、金属クラスタサイズも 大きいので、初期の段階では Figure 6-13 と比べて直径の大きな CNT が成長した.しかし、4580ps 付近から、生成した CNT と触媒クラスタの接触面積が小さくなり、しばらくした後、接触面積は 再び大きくなったが、その時に成長した CNT が細いため、8000ps に見られるように生成した CNT にくびれが出来てしまった.

周期境界条件を課した長さ 12.5 nm の(10,10) SWCNT(直径 1.38 nm)内に Co₂₀クラスタを予め作 っておき,温度 2000K で炭素を供給して行った結果を Figure 6-20 に示す. Co₂₀クラスタは分離し て 2 つの Co₁₀クラスタとなり,外側の SWCNT 直径に合わせて Figure 6-13 より小さな直径の CNT が成長した.



Figure 6-20 Co₂₀ クラスタへの炭素供給((10,10) SWCNT内).

第7章 結論

Co, Fe, Ni, Pt, Tiの5種類の金属について, CNT - 金属系において整合性のある経験的ポテ ンシャルを開発することに成功した. その際,炭素単元系ポテンシャルとしては既存の Brenner-Tersoff ポテンシャル[12]を用い,金属単元系ポテンシャル及び金属 - 炭素2元系ポテンシ ャルを本研究で作成した.

開発した経験的ポテンシャルを用いて SWCNT への蒸着, SWCNT 内での金属ナノワイヤ形成, そして SWCNT 内での CNT 成長という3つのシミュレーションを行った.

SWCNT への蒸着シミュレーションでは、この経験的ポテンシャルの実用性が確かめられた.

金属ナノワイヤ形成シミュレーションでは,SWCNT が比較的細いとき,SWCNT 内部に形成 される金属ナノワイヤの構造形態は金属の種類によらずほぼ決まっていることを明らかにし,金 属ナノワイヤの一般的な構造形態を提示した.また,4種類の金属(Co,Fe,Ni,Pt)の中では Co が最も SWCNT のカイラル角の影響を受けることも分かった.

SWCNT 内部での CNT 成長シミュレーションでは、金属触媒から CNT が成長する成長モデル を提示した(Figure 6-7, 6-9). また、Co を触媒として成長する CNT の直径は、触媒クラスタのサイ ズに密接に関係していることが分かった.

補章1

ここでは、第3章で触れなかったグラフェン上に金属のダイマーが存在するときのエネルギー のフィッティングについて述べる.

グラフェン上の金属のダイマーの位置関係の概要を Figure 8-1 に示す.本研究では,このよう な位置関係で比較的安定なもの(金属原子に働く力が比較的小さいもの)を第一原理計算によって 探索し,そのうちの何個かを選択してフィッティングに用いた.当然,フィッティングに用いた 金属の位置関係は金属の種類によって異なる.

第一原理計算(VASP による計算)においては、周期境界条件を課した 32 個からなるグラフェン を用意し、その各炭素原子を固定して、2 個の金属原子のみ自由に動ける条件で構造緩和するこ とにより安定となる位置関係を探索した.

ただし、フィッティングしたのは第1原理計算で得たものと同じ位置関係でのエネルギーだけ であるので、作成したポテンシャルにおいてそれらの位置関係で2つの金属原子に働く力が第1 原理計算のそれと一致するとは限らない.



Figure 8-1 グラフェン上の金属ダイマーの位置関係の概要.

本研究のポテンシャルにおいてグラフェン上に金属のダイマーが存在するときの結合エネルギーEs [eV]を第1原理計算によって算出した値とともに Table 8-1 に示す.ただし,ここでいう結合 エネルギーEs [eV]とは、グラフェン上に金属ダイマーが存在するときのエネルギーE_{total} [eV]と、グラフェンと金属原子がばらばらに存在するときのエネルギーとの差のことである.すなわち、グラフェンの1原子当たりのエネルギーを E_{gra} [eV],金属原子1個が単体で存在するときのエネルギーを E_{atom} [eV]とすると、グラフェンはここでは 32 個の炭素原子からなるので、グラフェン 上に金属ダイマーが存在するときの結合エネルギーEs は以下のように定義される.

 $Es = E_{total} - 32 * E_{gra} - 2 * E_{atom} \ (<0) \tag{8.1}$

		本ポテンシャル	第1原理計算	
金属の種類	位置関係の番号	Es [eV]	Es [eV]	
	1	-2.7252	-3.17032	
Co	2	-3.2501	-3.74666	
	3	-2.7739	-3.07506	
	4	-2.7331	-3.16938	
	5	-2.568	-3.42532	
Fe	6	-3.8712	-3.55655	
	7	-3.8362	-3.61712	
	8	-3.8527	-3.58656	
	9	-3.31725	-3.14215	
Ni	10	-3.23067	-3.33947	
111		-3.2259	-3.3406	
	12	-3.36893	-3.13243	
	13	-3.71542	-4.57662	
Pt	14)	-3.83936	-3.83976	
Ĩt	15	-3.76964	-3.69494	
	16	-3.74613	-3.68603	
	17	-4.17252	-4.63752	
Ti	18	-4.13582	-4.62222	
11	19	-4.4503	-4.3592	
	20	-4.04002	-4.57292	

Table 8-1 グラフェンと金属ダイマーの結合エネルギー

Table 8-1 の位置関係①~囫における各原子の座標を以下に説明する.

まず,計算セルの格子ベクトル(lattice vectors)をA1, A2, A3とすると

A1=(9.872651710, 0.0, 0.0)

A2=(4.936325855, 8.549967183, 0.0)

A3=(0.0, 0.0, 15.00000000)

である.ここで、単位はオングストローム(Å)である.グラフェンの各炭素原子の座標を xyz 座標で表すと Table8-2 のようになる.ここでも単位はオングストローム(Å)である.

炭素原子	x 座標	y 座標	z 座標
1	1.23408	0.71250	0.00000
2	2.46816	2.84999	0.00000
3	3.70224	4.98748	0.00000
4	4.93633	7.12497	0.00000
5	3.70224	0.71250	0.00000
6	4.93633	2.84999	0.00000
7	6.17041	4.98748	0.00000
8	7.40449	7.12497	0.00000
9	6.17041	0.71250	0.00000
10	7.40449	2.84999	0.00000
11	8.63857	4.98748	0.00000
12	9.87265	7.12497	0.00000
13	8.63857	0.71250	0.00000
14	9.87265	2.84999	0.00000
15	11.10673	4.98748	0.00000
16	12.34081	7.12497	0.00000
17	2.46816	1.42499	0.00000
18	3.70224	3.56249	0.00000
19	4.93633	5.69998	0.00000
20	6.17041	7.83747	0.00000
21	4.93633	1.42499	0.00000
22	6.17041	3.56249	0.00000
23	7.40449	5.69998	0.00000
24	8.63857	7.83747	0.00000
25	7.40449	1.42499	0.00000
26	8.63857	3.56249	0.00000
27	9.87265	5.69998	0.00000
28	11.10673	7.83747	0.00000
29	9.87265	1.42499	0.00000
30	11.10673	3.56249	0.00000
31	12.34081	5.69998	0.00000
32	13.57490	7.83747	0.00000

Table 8-2 グラフェンの各炭素原子の xyz 座標

このとき, Table 8-1 の位置関係①~⑳それぞれにおける 2 つの金属原子の xyz 座標は Table 8-3 のようになる.

			·	
位置関係の番号	金属原子	x 座標	y 座標	z 座標
1	1	7.62039	4.15034	1.70326
	2	9.44151	3.09891	2.32460
2	1	6.70489	3.87107	1.95419
	2	5.53414	3.19514	3.47305
3	1	7.58195	4.17252	1.88596
	2	9.37599	3.13673	2.29299
4	1	7.61907	4.15109	1.70768
	2	9.44033	3.09959	2.32399
5	1	7.58386	4.17142	1.82417
	2	9.35548	3.14858	2.49924
6	1	6.84803	3.95371	2.20843
	2	5.67959	3.27912	3.73022
\overline{O}	1	6.71038	3.87424	2.12679
	2	5.78524	3.34011	3.86492
8	1	6.76561	3.90612	2.20830
	2	5.73680	3.31214	3.86651
9	1	7.61071	4.15592	1.72189
	2	9.50691	3.06115	2.28031
10	1	7.40714	4.27651	1.63883
	2	5.35781	3.09333	1.87674
(1)	1	7.43688	4.29369	1.63670
	2	5.39216	3.11317	1.87554
12	1	7.59710	4.16378	1.70069
	2	9.47098	3.08189	2.33046
(13)	1	7.25700	4.18983	2.06261
	2	7.33628	4.23560	4.42326
14)	1	5.80731	3.50631	2.16355
	2	8.32043	3.45678	2.22852
15	1	7.98619	4.61083	2.33198
	2	5.81007	3.35444	2.14936
16	1	7.97970	4.60708	2.33935
	2	5.79717	3.34700	2.11455
(I)	1	7.60894	4.15694	1.91668
	2	9.32974	3.16344	2.27384
(18)	1	7.69383	4.10793	1.94306
	2	9.41314	3.11529	2.27610
19	1	7.44144	4.25365	1.93900
	2	8.79048	3.47478	3.05785
20	1	7.80391	4.04438	2.03010
	2	9.48809	3.07201	2.20342

Table 8-3 グラフェン上の金属ダイマーの xyz 座標

Figure 8-1 のような位置関係におけるエネルギーをフィッティングするにあたって, 問題とな る点がいくつかある.

まず,各金属原子の位置は Figure 3-1 の Hollow, Bridge, Top のいずれの位置ともずれている. したがって,Hollow, Bridge, Top 以外の位置での金属原子 1 個とグラフェンとの結合エネルギー(合 わせ込んでいないエネルギー)がグラフェンと金属ダイマーの結合エネルギーEs に影響してくる ことになる.

また、第一原理計算においては、金属ダイマーの平衡結合距離はグラフェン上に吸着している 場合としていない場合で比較的大きく変化するが、古典分子動力学においてはグラフェンの有無 にかかわらず金属ダイマーの平衡結合距離はほとんど変化しない.このことも結合エネルギーEs がずれてしまう要因となっている.

さらに、Hollow, Bridge, Top におけるグラフェンと金属原子1個の平衡距離 h (Figure 3-2 参照) の第一原理計算とのずれも大きく影響すると考えられる.本研究では平衡距離 h を重点的に合わ せ込んだとは言え、やはりずれが生じてしまうことは避けられなかった.

以上の問題が存在することから,本研究におけるグラフェン上に金属ダイマーが存在するとき のエネルギーフィッティングはあまり意味をなしていないと考えられる.

本研究の終了後に,以上の問題を解消するフィッティングの方法を思いついたので,その方法 でポテンシャルを作成しなおした.その方法と改良したポテンシャルパラメータを補償2に記し ておく.

補章2

この章では、本研究終了後に作成した改良ポテンシャルを紹介する.改良した部分は、グラフ エン上に金属ダイマーが存在するときのエネルギーのフィッティング方法であり、前章の Figure 8-1 のような位置関係のエネルギーをフィッティングするのではなく、以下の Figure 9-1 のような 位置関係のエネルギーをフィッティングするようにしたことが異なる.ここでは、金属ダイマー はグラフェン平面に対して垂直な方向を向いていて、Figure 3-1 の Hollow, Bridge, Top のいずれか の位置にダイマーが存在しているときのエネルギーをフィッティングする.

Figure 9-1 の位置関係では、金属ダイマーの結合距離がたとえ第一原理計算のそれと一致しないとしても、グラフェンと金属ダイマーの結合エネルギーEs には影響しない. さらに、Hollow、Bridge, Top におけるグラフェンと金属原子1個の平衡距離 h (Figure 3-2 参照)が第一原理計算とずれていても、それは Es には影響しない. すなわち、金属ダイマーの結合距離やグラフェンと金属原子1個の平衡距離とは独立に結合エネルギーEs をフィッティングすることができる.ここでは、Es のみをフィッティングすることにし、Figure 9-1 における h1、h2 についてはフィッティングしない. というのも、h1、h2 を合わせ込むと今度はグラフェンと金属原子1個の平衡距離 h が合わなくなるからである.



Figure 9-1 グラフェン上の金属ダイマーの位置関係.

改良した経験的ポテンシャルの金属単元系におけるパラメータを Table 9-1 に示す. 金属単元 系ポテンシャルパラメータは第3章のそれと基本的に同じであるが,フィッティングの成績が一 番良くなかった Fe 単体のポテンシャルのみ作成し直したので Fe だけ Table 3-2 のパラメータとは 異なっている.

				1	
Metal kind	Со	Fe	Ni	Pt	Ti
A_{MM}	2931.241	1414.497	992.6576	8310.536	345.0989
B _{MM}	74.58419	53.29181	80.67550	560.7641	206.5215
λ _{1, MM}	3.541056	3.240485	2.966119	3.133203	1.682925
λ _{2, MM}	1.328066	1.169336	1.351166	1.757290	1.289879
η_{MM}	0.8098841	0.7684871	0.8951135	0.8114149	0.5174872
δ_{MM}	0.6173723	0.650629	0.5585884	0.6162076	0.9662075
рммм	4.219256	2.046052	0.2584367	1.908751	2.200614
q _{MMM}	1	1	1	1	1
c _{1,MMM}	0.2627722	0.3041740	0.1992155	0.09143521	0.01924911
c _{2,MMM}	25.93017	35.39132	18.06793	17.96309	0.000000
c _{3,MMM}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
h _{MMM}	-0.3550902	-0.2676566	-0.4443459	-0.4744435	-0.01845285
R _{1,MM}	2.7	2.9	2.8	3.1	3.1
R _{2,MM}	2.9	3.1	3.0	3.3	3.3
Re _{MM}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 9-1 金属単元系の改良した Tersoff 型ポテンシャルパラメータ.

この金属単元系ポテンシャルの物性値を第一原理計算から得られた値(スケーリング後の値)とともに Table 9-2~9-6 に示す. ここで, BM は体積弾性率(Bulk modulus)を表わす.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.4290	2.1021	-1.4719	1.9670
Regular Triangle	-1.8840	2.2208	-1.8273	2.1664
Chain	-1.9837	2.2052	-2.0460	2.1380
Diamond	-3.1548	5.2422	-3.1041	5.0710
SC	-3.5702	2.3495	-3.6202	2.3380
BCC	-4.2921	2.7258	-4.2914	2.8040
FCC	-4.3900	3.5170	-4.3734	3.5170
НСР	-4.3899	2.4869	-4.3900	2.4840
HCP O BM	209 GPa			

Table 9-2Co material properties.
	本ポテン	ノシャル	第一原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.5044	2.0752	-1.4753	1.9974
Regular Triangle	-1.8678	2.2208	-1.9591	2.2288
Chain	-1.8879	2.2190	-1.9109	2.2214
Diamond	-3.0722	5.2716	-3.0386	4.8553
SC	-3.4418	2.3727	-3.5317	2.3678
BCC	-4.2800	2.8293	-4.2800	2.8293
FCC	-4.2177	3.5693	-4.1182	3.4499
НСР	-4.2176	2.5239	-4.2015	2.4562
BCC O BM	164 GPa		172 GPa (実験値)	
FCC O BM	159	GPa	133 GPa (実験値)	

Table 9-3Fe material properties.

Table 9-4Ni material properties.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.3931	2.0411	-1.4414	2.0867
Regular Triangle	-1.9733	2.1578	-1.8568	2.2090
Chain	-2.1386	2.1303	-2.0311	2.1841
Diamond	-3.3605	5.1074	-3.2468	5.1009
SC	-3.7714	2.3094	-3.7482	2.3281
BCC	-4.3517	2.7985	-4.3431	2.8034
FCC	-4.4400	3.5186	-4.4400	3.5186
НСР	-4.4400	2.4880	-4.4171	2.4866
SC O BM	117 GPa		123 GPa (実験値)	
BCC O BM	180 GPa		172 GPa (実験値)	
FCC O BM	180	GPa	180 GPa (実験値)	

Table 9-5Pt material properties.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.8802	2.3797	-1.9152	2.3295
Regular Triangle	-2.5052	2.5042	-2.4321	2.4640
Chain	-2.8983	2.4628	-2.8448	2.3721
Diamond	-4.8794	5.8146	-4.7704	5.7936
SC	-5.2670	2.6228	-5.3778	2.6301
BCC	-5.7343	3.1299	-5.7483	3.1687
FCC	-5.8400	3.9755	-5.8400	3.9755
НСР	-5.8399	2.8111	-5.7957	2.7599
FCC O BM	288 GPa		288 GPa	(実験値)

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	E [eV]	a[Å]	E [eV]	a[Å]
Dimer	-1.8684	1.9830	-1.7947	1.9000
Regular Triangle	-2.2580	2.2837	-2.1786	2.2979
Chain	-2.2580	2.2823	-2.0495	2.0960
Diamond	-3.1886	5.7484	-2.7459	5.9522
SC	-3.8131	2.6238	-4.0778	2.6157
BCC	-4.7570	3.1303	-4.7509	3.2378
FCC	-4.8500	4.0909	-4.7903	4.0909
НСР	-4.8500	2.8927	-4.8500	2.9310
HCP O BM	92 GPa		116 GPa (実験値)	

Table 9-6Ti material properties.

改良した経験的ポテンシャルの金属 - 炭素 2 元系におけるパラメータを Table 9-7 に示す. ここで,金属元素を M で表わしている.

1	Iable 9-7 金属 - 反素 2 元糸の以及した Ierson 空ホテンシャルハフメータ.						
	Со	Fe	Ni	Pt	Ti		
A _{MC}	21013.06	3026.201	5783.188	9142.366	1947.116		
B _{MC}	2101.306	336.9374	27.80383	124.8453	554.9348		
$\lambda_{1,MC}$	4.508303	3.674300	4.835285	4.274739	2.854198		
λ _{2, MC}	2.973510	2.097087	1.005082	1.502635	2.036718		
$\eta_{ m MC}$	7.193094	2.815947	1.685161	1.181150	3.347017		
δ_{MC}	0.06442095	0.2932994	0.4742196	0.8409400	0.1687982		
$\eta_{ m CM}$	12.46717	5.780855	19.95425	20.00000	18.16075		
δ_{CM}	0.02063397	0.08818340	0.01999290	0.01218849	0.01969046		
р _{ммс}	3.616341	4.227130	1.890632	1.660979	0.5019828		
р _{мсс}	5.963778	3.662994	1.173933	4.210088	2.063596		
рсмм	4.289760	2.608311	8.636847	3.779816	0.5996033		
рссм	2.127153	1.867918	9.999344	8.245390	4.638694		
q _{MMC}	1	1	1	1	1		
q _{MCC}	1	1	1	1	1		
q _{CMM}	1	1	1	1	1		
q _{CCM}	1	1	1	1	1		
c _{1,MMC}	1.794586E-06	0.001055107	0.08460912	0.01925720	7.350944E-05		
c _{1,MCC}	0.2590762	0.1301159	6.255249E-04	5.504830E-05	0.000000		
c _{1,CMM}	0.6088527	0.5570820	0.9411380	0.8755582	0.3756537		
c _{1,CCM}	0.1845404	0.2442776	0.1665220	0.06863391	0.1341639		
c _{2,MMC}	24.06186	11.80543	23.06065	23.24021	3.401177		
c _{2,MCC}	14.17462	9.731464	83.70402	73.22741	49.91688		
c _{2,CMM}	11.29957	63.71412	3.105699	46.36388	19.95624		
C ₂ CCM	30.26120	2.023640	32.30309	13.23214	17.70769		

Table 9-7 金属 - 炭素 2 元系の改良した Tersoff 型ポテンシャルパラメータ.

c _{3,MMC}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
c _{3,MCC}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
c _{3,CMM}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
c _{3,CCM}	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
h _{MMC}	-0.9143186	-0.9999060	-0.9999960	-0.7653757	-0.4653320
h _{MCC}	0.2674804	0.2885835	-0.8424179	-0.7934124	-0.02802462
h _{CMM}	0.7483868	-0.1450616	0.09556076	-0.9875899	0.2991792
h _{CCM}	0.1783779	-0.2382841	0.04019122	1.000000	-0.04587090
R _{1,MC}	2.7	2.5	2.7	2.7	2.7
R _{2,MC}	3.0	2.8	3.0	3.0	3.0
Re _{MC}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

この金属 - 炭素2元系ポテンシャルの物性値を,第一原理計算で得た値とともにTable 9-8~9-12 に示す. ここで,基本的にEcは生成エネルギー,aは格子定数を表わすが,Bridge,Hollow,Top に限りEcは結合エネルギー,aは金属とグラフェンとの平衡距離を表わす.

	本ポテン	ノシャル	第一原	理計算
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
CoC-Diamond	1.7298	8.2392	1.7772	7.9350
CoC-SC	2.5457	3.6776	2.7898	3.6840
CoC-BCC	3.2005	4.3472	2.9025	4.3480
CCo-Diamond	1.6908	8.4751	1.5383	8.1350
CCo-SC	0.6267	3.7291	0.5508	3.6820
CCo-BCC	0.1803	4.5964	0.5489	4.7256
Hetero-Graphene	1.2175	3.1338	1.2984	3.0470
ZincBlende	0.5997	4.2620	0.5997	4.2620
SC_Co ₇ C ₁	1.1455	4.4644	1.0295	4.5240
$SC_Co_6C_2$	1.1372	4.2088	1.2008	4.3840
NaCl	0.7874	3.9116	0.8222	4.0030
SC_Co ₂ C ₆	2.4567	3.7736	2.2023	3.8890
SC_Co ₁ C ₇	2.7541	3.6345	2.5686	3.7250
BCC_Co ₁₄ C ₂	0.5786	5.3839	0.5626	5.5020
BCC_Co ₁₂ C ₄	0.9919	5.1642	0.9239	5.3340
BCC_Co ₁₀ C ₆	1.2008	4.9766	1.1521	5.1550
CsCl	1.2986	2.4082	1.2084	2.4900
BCC_Co ₆ C ₁₀	2.1894	4.7089	2.0660	4.9600
BCC_Co ₄ C ₁₂	2.9793	4.5752	2.9085	4.9340
BCC_Co ₂ C ₁₄	3.5408	4.3461	3.6673	4.8780
FCC_Co ₃ C ₁	0.9818	3.2458	0.9308	3.3180
FCC_Co ₁ C ₃	2.9771	2.8514	3.0385	3.2570

Table 9-8 Co-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

Bridge	-0.7247	1.8419	-0.5457	1.8396
Hollow	-1.1117	1.5795	-1.1032	1.5483
Тор	-0.5587	1.9529	-0.4795	2.0108

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
FeC-Diamond	1.9753	8.2253	1.6724	7.9637
FeC-SC	2.2278	3.6251	2.5021	3.6577
FeC-BCC	2.7462	4.281	2.7224	4.3507
CFe-Diamond	1.5001	8.2638	1.5327	8.2746
CFe-SC	0.9859	3.7786	0.5614	3.7402
CFe-BCC	0.2637	4.6961	0.4480	4.8279
Hetero-Graphene	1.2039	3.1132	1.2401	3.0045
ZincBlende	0.5019	4.1669	0.4819	4.2472
SC_Fe ₇ C ₁	1.0071	4.5204	1.2317	4.4240
$SC_Fe_6C_2$	0.8124	4.1663	1.3246	4.3080
NaCl	0.5324	3.9609	0.6004	3.9868
$SC_Fe_2C_6$	2.3215	3.831	2.2410	3.9184
$SC_Fe_1C_7$	2.9343	3.6778	2.5968	3.7497
$BCC_Fe_{14}C_2$	0.4132	5.4818	0.4433	5.5685
$BCC_Fe_{12}C_4$	0.7684	5.3232	0.8193	5.3010
$BCC_Fe_{10}C_6$	1.0103	5.1401	0.9964	5.1155
CsCl	1.1341	2.4647	0.9343	2.4609
$BCC_Fe_6C_{10}$	2.1401	4.82	1.9095	4.9154
$BCC_Fe_4C_{12}$	2.6747	4.6029	2.8595	4.9093
$BCC_Fe_2C_{14}$	3.5495	4.37	3.6172	4.8626
$FCC_Fe_3C_1$	0.8134	3.3365	0.7560	3.3994
$FCC_Fe_1C_3$	2.8854	2.9031	2.8411	3.0751
Bridge	-0.6466	2.047	-0.4444	2.1335
Hollow	-0.9062	1.5992	-0.9572	1.5588
Тор	-0.3259	2.1866	-0.4747	2.2987

Table 9-9 Fe-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

Table 9-10 Ni-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
NiC-Diamond	2.146	8.4451	2.2377	8.0489
NiC-SC	3.0729	3.7779	3.2265	3.7312
NiC-BCC	3.4486	4.4248	3.1176	4.4177
CNi-Diamond	1.3903	8.0615	1.2440	8.1582

CNi-SC	0.5655	3.7928	0.3564	3.6977
CNi-BCC	0.4349	4.743	0.3873	4.7246
Hetero-Graphene	1.373	3.186	1.4728	3.1142
ZincBlende	0.9581	4.3435	0.9581	4.3435
SC_Ni ₇ C ₁	0.8576	4.4937	0.9611	4.5314
SC_Ni ₆ C ₂	0.9693	4.3369	1.1659	4.3815
NaCl	1.3312	3.9935	1.1139	4.0673
SC_Ni ₂ C ₆	2.4381	3.6252	2.2315	3.8934
SC_Ni ₁ C ₇	2.2175	3.566	2.5834	3.7274
BCC_Ni ₁₄ C ₂	0.4679	5.4616	0.5405	5.4818
BCC_Ni ₁₂ C ₄	0.7597	5.3047	0.9225	5.3396
BCC_Ni ₁₀ C ₆	1.2077	5.1453	1.2253	5.2202
CsCl	1.4472	2.4614	1.4447	2.5254
BCC_Ni ₆ C ₁₀	2.2549	4.7864	2.2137	5.0376
BCC_Ni ₄ C ₁₂	2.9431	4.6054	3.0221	5.0106
BCC_Ni ₂ C ₁₄	4.075	4.6048	3.7167	4.9045
FCC_Ni ₃ C ₁	0.7046	3.3341	0.8463	3.3627
FCC_Ni ₁ C ₃	2.9213	2.8495	3.0016	3.1557
Bridge	-1.1392	1.8533	-1.1740	1.8145
Hollow	-1.4288	1.5557	-1.4278	1.5702
Тор	-1.2006	1.8778	-1.0831	1.8539

Table 9-11 Pt-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算	
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]
PtC-Diamond	1.9849	9.1866	2.0411	8.7287
PtC-SC	3.2225	4.1507	3.1780	4.0336
PtC-BCC	3.5875	4.8695	3.5008	4.8016
CPt-Diamond	1.4974	8.9325	1.2155	8.8857
CPt-SC	0.6479	4.1551	0.5071	4.0911
CPt-BCC	0.5123	5.3314	0.5559	5.3145
Hetero-Graphene	1.0179	3.4372	1.1791	3.3553
ZincBlende	0.8264	4.7171	0.8264	4.7171
SC_Pt ₇ C ₁	0.9657	5.1482	0.9342	5.1471
SC_Pt ₆ C ₂	1.2588	5.0006	1.4083	5.0029
NaCl	1.5114	4.3993	1.4023	4.4661
$SC_Pt_2C_6$	2.849	3.9761	2.2901	4.1562
SC_Pt ₁ C ₇	2.88	3.6313	2.8083	3.9502
$BCC_Pt_{14}C_2$	0.6169	6.2108	0.6936	6.2486
$BCC_Pt_{12}C_4$	1.0765	6.0527	1.2791	6.1061
$BCC_Pt_{10}C_6$	1.7434	5.8979	1.7434	5.9277
CsCl	1.8828	2.7598	1.9164	2.8068

BCC_Pt ₆ C ₁₀	2.6204	5.3616	2.5612	5.4602
$BCC_Pt_4C_{12}$	2.9556	4.9884	3.0403	5.2737
BCC_Pt ₂ C ₁₄	3.7008	4.3526	3.8297	5.1201
FCC_Pt ₃ C ₁	1.1651	3.821	1.2820	3.8523
FCC_Pt ₁ C ₃	3.1097	3.1377	3.2337	3.3785
Bridge	-1.1768	2.171	-1.3085	2.0233
Hollow	-0.9549	1.9711	-0.8077	1.9533
Тор	-1.363	2.072	-1.2592	2.0627

Table 9-12 Ti-C 2 元系ポテンシャルの物性値.

	本ポテンシャル		第一原理計算		
	Ec [eV]	a[Å]	Ec [eV]	a[Å]	
TiC-Diamond	2.5293	8.9996	2.5154	9.3060	
TiC-SC	2.3372	3.9124	2.7150	4.0520	
TiC-BCC	2.5777	4.591	2.4857	4.7230	
CTi-Diamond	1.1221	8.7947	1.2106	9.2080	
CTi-SC	0.4126	4.1958	0.3252	4.1720	
CTi-BCC	0.5502	5.2413	0.1569	5.2670	
Hetero-Graphene	1.074	3.1284	0.8513	3.4200	
ZincBlende	-0.3265	4.413	-0.0762	4.7360	
SC_Ti ₇ C ₁	1.1511	4.9062	0.8521	5.0110	
SC_Ti ₆ C ₂	0.7952	4.5017	0.8777	4.7820	
NaCl	-0.6934	4.3078	-0.7687	4.3310	
SC_Ti ₂ C ₆	2.2147	4.0866	2.0537	4.2360	
SC_Ti ₁ C ₇	2.5865	3.6351	2.7068	3.9420	
BCC_Ti ₁₄ C ₂	0.3362	6.1657	0.4096	6.2130	
$BCC_Ti_{12}C_4$	0.4148	5.6274	0.6489	5.8580	
BCC_Ti ₁₀ C ₆	0.2694	5.4899	0.3820	5.6000	
CsCl	0.1109	2.6502	0.3663	2.7060	
BCC_Ti ₆ C ₁₀	1.2799	5.1705	1.0731	5.2640	
BCC_Ti ₄ C ₁₂	2.3706	4.9704	2.3750	5.2060	
BCC_Ti ₂ C ₁₄	3.2758	4.3505	3.2274	4.9970	
FCC_Ti ₃ C ₁	0.2699	3.5945	0.3427	3.6860	
$FCC_Ti_1C_3$	2.0606	3.111	1.9400	3.1980	
Bridge	-1.20405	2.1702	-1.18654	2.1784	
Hollow	-1.61284	1.8898	-1.75124	1.8512	
Тор	-1.18861	2,1982	-1.15211	2.1881	

以上の物性値の第一原理計算との一致具合は第3章のポテンシャルとほぼ同じである.

次に, Figure 9-1 のようにグラフェン上に金属のダイマーが吸着しているときの結合エネルギ

ーEs [eV]を第1原理計算によって算出した値とともに Table 9-13~9-17 に示す. Es の定義は前章の式(8,1)と同じである.ここで示す値(Es, h1, h2)はいずれも構造緩和後の値である.ただし、グラフェンの炭素原子は固定している.h1, h2の定義については Figure 9-1 を参照されたい.

	本ポテンシャル			第一原理計算		
	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]
Bridge	-3.647	1.822	2.100	-3.6462	2.10626	1.99861
Hollow	-3.839	1.570	2.098	-3.92984	1.74575	2.03267
Тор	-3.406	1.946	2.100	-3.59525	2.14540	1.99602

Table 9-13 グラフェンと Co ダイマーの結合エネルギー.

Table 9-14 グラフェンと Fe ダイマーの結合エネルギー.

	本ポテンシャル			第一原理計算		
	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]
Bridge	-3.748	2.006	2.074	-3.70859	2.12378	2.05319
Hollow	-3.979	1.561	2.070	-3.66633	1.75832	2.15033
Тор	-3.341	2.189	2.081	-3.62339	2.14624	2.05430

Table 9-15 グラフェンと Ni ダイマーの結合エネルギー.

	本ポテンシャル			第一原理計算		
	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]
Bridge	-3.575	1.891	2.046	-3.48919	1.97353	2.16668
Hollow	-3.760	1.581	2.053	-3.77554	1.75356	2.13738
Тор	-3.679	1.906	2.045	-3.59614	2.00876	2.14468

Table 9-16 グラフェンと Pt ダイマーの結合エネルギー.

	本ポテンシャル			第一原理計算		
	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]
Bridge	-4.806	2.199	2.391	-4.53632	2.19837	2.35139
Hollow	-4.504	1.937	2.391	-4.57519	2.05753	2.3544
Тор	-4.914	2.068	2.391	-4.59434	2.18808	2.35601

Table 9-17 グラフェンと Ti ダイマーの結合エネルギー.

	本ポテンシャル			第一原理計算		
	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]	Es [eV]	h1 [Å]	h2 [Å]
Bridge	-4.218	2.1563	2.092	-4.26306	2.23462	1.86763
Hollow	-4.895	1.7440	2.102	-4.04718	2.01518	1.95065
Тор	-4.253	2.1160	2.105	-4.16686	2.28016	1.91025

Fe, Pt, Ti については Es が第一原理計算と比較的大きくずれてしまったが、Co, Ni について

は第一原理計算と Es が良く一致している.しかし Fe, Pt, Ti についてもそのずれは許容範囲と考えられる.

改良した経験的ポテンシャル(Table 9-1 と Table 9-7 のポテンシャル)を用いて第4章と同様な条件で SWCNT への金属蒸着シミュレーションを行った結果を Figure 9-2 に示す.



Figure 9-2 金属蒸着シミュレーションの結果.

第4章では、Niのシミュレーション結果のみが実験[3]と一致しなかったが、この改良ポテンシャルではNiの結果も実験と一致した.このことからもこの改良ポテンシャルが第3章のポテンシャルより現実に近いポテンシャルであると言える.

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.
- [2] 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.
- [3] Y. Zhang et al., Chem. Phys. Lett., **331** (2000) 35.
- [4] K. Ishikawa et al., Proceedings of ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference (2007) 32783.
- [5] H. M. Duong, et al., Int. J. Heat Mass Transf., 52 (2009) 5591
- [6] S. Bandow, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **337** (2001) 48.
- [7] B. W. Smith, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **321** (2000) 169.
- [8] R. Pffeiffer, et al., *Phys. Stat. Sol.* (b), **244** (2007) 4097.
- [9] H. Shiozawa, et al., Adv. Mater., **20** (2008) 1443.
- [10] R. Kitaura, et al., *Nano Lett.*, **8** (2008) 693.
- [11] R. Kitaura, et al., Angew. Chem., **121** (2009) 8448.
- [12] H. Muramatsu, et al., *Nano Lett.*, **8** (2008) 237
- [13] Y. Tao, et al., Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 113105
- [14] V. Meunier, et al., Nano Lett., 9 (2009) 1487
- [15] A. Govindaraj, et al., *Chem. Mater.*, **12** (2000) 202.
- [16] Y. Yamaguchi, et al., Euro. Phys. J. D, 9 (1999) 385.
- [17] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458.
- [18] 神山,佐藤,分子動力学シミュレーション,朝倉書店,1997.
- [19] 熊谷知久, 東京大学博士論文, 2007.
- [20] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 558.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169.
- [22] Charles Kittel, 宇野良清他訳:キッテル固体物理学入門 上 第6版, 丸善, 1988.
- [23] Y. Izu, et al., ACS Nano, 4 (2010) 4769.

謝辞

電力中央研究所の熊谷知久さんにはポテンシャル作成において大変お世話になりました.お 忙しい中,私の様々な質問にお答えいただき,本当にありがとうございました.

研究会において多くの助言をしていただいた,丸山先生,千足先生,エリック先生,塩見先 生,ありがとうございました.千足先生には他にも様々な場面でお世話になりました.

渡辺さん,寺尾さんには新しい計算機の導入や事務的な手続きについてお世話になりました. 井上君,志賀さん,ジェームズさんには私の研究に関連する論文を紹介していただきました.皆様,ありがとうございました.

今年の M1 や B4 のすべての方々によって,研究室に活気が出てきた気がします.研究室の雰囲気を明るくしていただいたことに感謝します.

最後に、3年間私を支えて下さったすべての方々に厚く御礼申し上げます.

修士論文

平成 23 年 2 月 10 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

096245 松尾 哲平

以上