

制限空間での触媒金属粒子からの単層カーボンナノチューブ生成 の分子動力学シミュレーション

伊豆 好史^{*1}, 塩見 淳一郎^{*2}, 高木祥光^{*3}, 岡田 晋^{*3}, 丸山 茂夫^{*2}

Molecular Dynamics Simulation of a Single-Walled Carbon Nanotube Nucleation from a Catalytic Metal Cluster under Confinement

Yoshifumi IZU^{*4}, Junichiro SHIOMI, Yoshiteru TAKAGI, Susumu OKADA,
Shigeo MARUYAMA

^{*4}Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

In this work, we have performed molecular dynamics simulations of a nucleation process of an SWNT from a catalytic metal cluster inside a carbon nanotube template to gain understanding in the growth mechanism. As an initial condition, a metal cluster with dissolved carbon atoms was placed in a rigid carbon nanotube. By supplying carbon atoms to the metal-carbide, nucleation process of the inner SWNT was observed. Once the open surface of the metal cluster is covered with carbon atoms, the carbon feeds are adsorbed onto metal atoms adjacent to the outer-tube wall. Then the supersaturated carbon atoms on the metal-carbide cluster surface lifts off and the cap can be recognized together with the tubal structure. The formation of the inner SWNT was confirmed for various metal-cluster sizes and outer-tube diameters, where the morphology depends on the outer-tube diameter due to the curvature variation. The distance between the inner and outer nanotubes is determined by the layered structure of the metal-carbide and is insensitive to the outer nanotube chirality.

Key Words : Molecular Dynamics, Double-Walled Carbon Nanotube, Nucleation, Catalyst, Growth Mechanism

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT)⁽¹⁾は, その特異な物性からナノテクノロジーの新素材として注目されている. その中で, SWNT をナノスケールの反応炉として用いることによって, 擬一次元空間内での化学反応を実現する試みがなされている. これは, ナノスケールでの材料の選択的合成に繋がり, これからの発展が期待される技術である.

これまでに, SWNT 内部の空間を利用して, さらに

直径の小さいSWNTを合成することで, 2層カーボンナノチューブ (double-walled carbon nanotube, DWNT)を合成する技術が報告されている. Bandowら⁽²⁾は, ピーポッド⁽³⁾と呼ばれるフラーレンを充填したSWNTを熱処理することで, 内包されたフラーレンを融合させてDWNTを生成する技術を実現している. さらに, 最近になってフェロセンを内包したSWNTに熱処理を施すことによってDWNTの合成が可能であることが報告されている^(4,5). DWNTはSWNTの優れた熱伝導や電気伝導特性を保ちつつ, SWNTよりも機械的強度が高い点から, 高性能放熱デバイスや集積回路の配線などの様々な工業的応用が期待される素材である. 高温パルスアーク放電法^(6,7)や触媒CCVD法⁽⁸⁾による試みと併せて, 選択的合成に向けた研究が進んでいる.

フェロセンを内包したSWNTから合成された

*原稿受付 2008年 月 日.

*1 東京大学大学院工学系研究科(〒113-8656 文京区本郷7-3-1)

*2 正員, 東京大学大学院工学系研究科

*3 筑波大学大学院数理物質科学研究科

E-mail : maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

DWNTに対する詳細なラマン測定の結果, 同一の外層 SWNT に対して, フェロセン由来の内層 SWNT の方がフラーレン由来の SWNT よりも直径が小さくなること^(4,5)が明らかとなった. 層間距離は層間の相互作用の強さに影響することより, その制御は DWNT の各物性の制御に繋がり, 応用上重要なパラメータの一つである. ピーポッドの熱処理による DWNT 生成過程^(2,3)に関しては, 分子動力学シミュレーションを用いて, 層間距離がファンデルワールス長よりも長くなることが再現されているが^(9,10), フェロセン内包カーボンナノチューブ由来の DWNT 生成で起こり得るような, 内包触媒金属クラスタからの内層 SWNT の合成機構に関する報告はなく, 原料物質によって内層 SWNT の直径が異なるメカニズムは極めて興味深い.

そこで, 本研究では分子動力学シミュレーションを用いてカーボンナノチューブ内部の触媒金属クラスタからの内層 SWNT の生成過程を解析することにより, DWNT の生成機構について検討した. 計算時間の短縮のために既報^(11,12)で観察されたナノチューブのキャップを生成しやすい炭素・金属クラスタと類似した構造を初期条件として SWNT 内部に配置し, 炭素原子を供給して内層 SWNT の核生成過程を計算した.

δ : ポテンシャルパラメータ

2. 計算方法

2.1 ポテンシャルモデル

基本的な計算方法は既報⁽¹²⁾と同様である. 炭素間共有結合として Brenner ポテンシャル⁽¹³⁾を使用し, 金属間・炭素金属間には山口らが開発した多体ポテンシャル^(14,15)を使用した. また, 孤立炭素原子間には Lennard-Jones ポテンシャル($\epsilon=2.4$ meV, $\sigma=3.37$ Å)を適用し, 孤立炭素同士の反応を妨げた. さらに, 生成した DWNT について 2 層間に van der Waals 力が働いている状態を再現するため, 外層 SWNT を構成する炭素原子と内層 SWNT を構成する炭素原子の間にも Lennard-Jones ポテンシャルを適用した.

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

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B^*_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

ここで, $V_R(r)$, $V_A(r)$ はそれぞれ斥力項, 引力項であり, ともに以下に示すカットオフ関数 $f(r)$ を含む Morse 型の指数関数である.

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

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (4)$$

記号	
ϵ :	ポテンシャルパラメータ
σ :	ポテンシャルパラメータ
B_{ij}^* :	結合係関数
b :	ポテンシャルパラメータ
D_e :	結合エネルギー
R_e :	平衡原子間距離
r_{ij} :	原子 i と原子 j 間の距離
f :	カットオフ関数
S :	ポテンシャルパラメータ
β :	ポテンシャルパラメータ

Table1 Potential parameters for metal-carbon interaction⁽¹⁴⁾

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

Table2 Potential parameters for metal-metal interaction⁽¹⁴⁾

	S	β (1/Å)	D_{e1} (eV)	D_{e2} (eV)	C_D	R_{c1} (Å)	R_{c2} (Å)	C_R	R_1 (Å)	R_2 (Å)
Ni-Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

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

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (5)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G_c(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right) \quad (6)$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right) \quad (7)$$

炭素金属間ポテンシャルは、Ni-C 間ではクーロン引力項が無視できるほど小さいため省略されていることから、基本的には Brenner ポテンシャルと同様の形となる。ただし、Morse 型引力項の係数を、金属原子の炭素配位数 N^C を含む関数 B_i^* として表現している。

$$N^C = 1 + \sum_{\text{carbon } k(\neq j)} f(r_{ik}) \quad (8)$$

$$B_i^* = \{1 + b(N^C - 1)\} \quad (9)$$

金属間に関しても、式(1)と同様に引力項と斥力項(同種金属間ポテンシャルのため、クーロン項は省略)に分離して定式化しているが、ここでは B^* を使うかわりに、結合エネルギー D_e と平衡原子間距離 R_e を金属配位数 N_{ij}^M の関数として以下のように表現している。

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N_{ij} - 1)\} \quad (10)$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2} \exp\{-C_R(N_{ij} - 1)\} \quad (11)$$

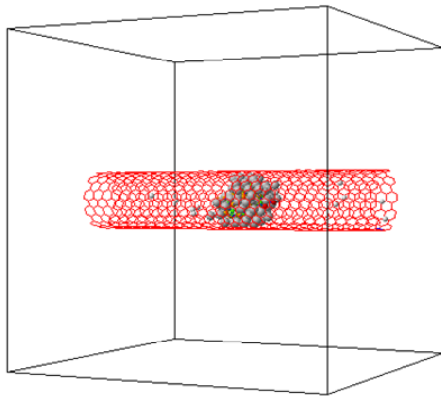
$$N_{ij}^M = \frac{N_i^M + N_j^M}{2}, \quad N_i^M = 1 + \sum_{\text{metal } k(\neq j)} f(r_{ik}) \quad (12)$$

表 1, 表 2 にポテンシャルパラメータを示す。

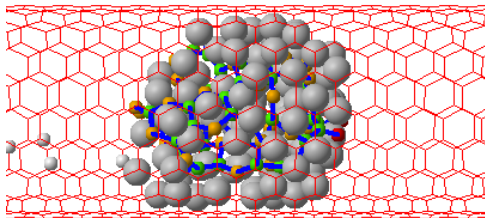
本研究では運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を使用し、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御については、擬似的に平衡条件を実現するため、系の並進、振動、回転エネルギーに対して、独立に Berendsen 法⁽¹⁶⁾($\tau = 0.17$ ps)を施した。

2・2 初期条件 気相中の触媒金属からの SWNT 初期生成過程のシミュレーション結果⁽⁹⁾から、グラフィテック構造が触媒金属クラスタから析出する過程は、クラスタ内のグラフィテック構造の結晶性に依存すると考えられる。そこで、本研究においては、既報^(11,12)で観察されたナノチューブのキャップを生成しやすい炭素・金属クラスタと類似した構造を作成し、このクラスタを SWNT 内部に配置して計算をおこなった。これによって、計算時間の大幅な短縮が実現できる。

上述のクラスタを作成するに当たり、まず一辺 5 nm の周期境界立方体セル内に Ni_{13} クラスタと 100 個の孤立炭素原子を配置し、制御温度 2500 K でシミュレーションを行うことで Ni クラスタ表面に炭素を付着させた。なお、この工程では Ni クラスタは固定されており、クラスタ内部に炭素原子は侵入できない。次に、そのクラスタを、新たな一辺 5 nm の周期境界立方体セル内に、Ni 原子とともに配置し、制御温度 1500 K でシミュレーションを行うことで、炭素とニッケルに表面を覆われた Ni_{13} クラスタを準備した。最後に、その



(a)



(b)

Fig. 1 A typical initial condition. A tailored metal carbide cluster is placed inside an SWNT with carbon atoms.

クラスタを真空中でアニールすることで、炭素原子は Ni_{13} クラスタをグラフィテック構造で取り囲む不完全フラーレンに近い構造となりその周りを金属原子が取り囲む炭素金属混合クラスタを得た。なお、平衡緩和時間がクラスタ作成工程によって大きく異なるため、上述のように各工程で異なる制御温度を採用して計算負荷を軽減した。

上述の方法により作成した炭素金属混合クラスタと、炭素源として孤立炭素原子を内包した SWNT を初期状態とした。SWNT の両端には周期境界条件を施し、また計算負荷の軽減のために外側の SWNT を構成する炭素原子は固定した (図 1)。

2・3 計算条件 まず Ni_{108} を、15 Å 程度の直径を持つ (11,11), (15,6), (19,0) SWNT の内部にそれぞれ配置し計算を行うことで、DWNT の生成の外層 SWNT のカイラリティへの依存性についての検討を行った。また Ni_{97} の炭素金属クラスタを (10,10) SWNT 内に配置して計算を行い、(11,11) SWNT の場合と比較することで、外層 SWNT 直径への依存性を検討した。加えて、(11,11) SWNT の内部に Ni_{108} , Ni_{128} , Ni_{158} の炭素金属クラスタを配置して計算を行うことで、炭素金属クラスタサイズへの依存性の検討を行った。その他、(9,9) SWNT に Ni_{60} の炭素金属クラスタを配置し計算を行った。これら全ての場合において制御温度は 2500 K とした。孤立炭素原子が 1 つクラスタに供給される毎に新たな孤立炭素原子を SWNT 内部に発生させることで、SWNT 内部の気相炭素密度を一定に保った。また、SWNT 内部のクラスタへの炭素の供給が 10 ns 程度観察できない場合は、設定炭素密度を高く変更し、更なる成長を促した。

3. 結果と考察

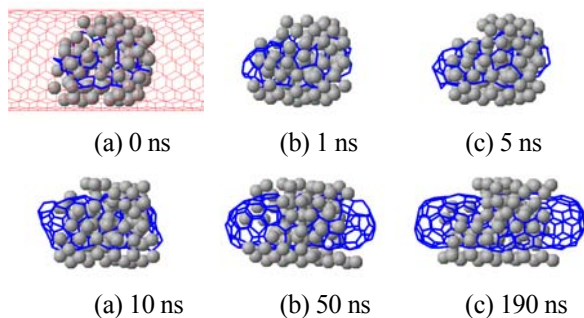


Fig. 2 Growth process of an SWNT inside a (10,10) SWNT.

Table.3 Lindemann index of the carbon structure inside the metal carbide clusters during the nucleation process for the case shown in Fig. 2.

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

3.1 内層 SWNT の成長機構 図 2 に (10,10)SWNT の内部に Ni_{97} の炭素金属クラスタを配置したものを初期条件とした場合において 190 ns の間計算した過程を示す。初期の段階において、炭素の供給により、触媒金属クラスタ表面のうち、外層 SWNT に隣接していない部位が炭素原子で覆われる。その後、外層 SWNT に隣接する触媒金属原子層に炭素原子が吸着し、クラスタに供給されることで、触媒金属クラスタ表面のグラフィテック構造が熱エネルギーにより再構成されながら持ち上げられる過程でキャップが析出する。そして、炭素原子がさらに供給されることでキャップ構造が成長する。次項で示す外層の SWNT のカイラリティや、初期条件のクラスタの大きさを変化させた場合も、同様の過程による SWNT のキャップ構造の成長が観察された。

次に、内層 SWNT の成長過程でのクラスタの動的構造を明らかにするため、クラスタ内部での炭素原子の状態を下式の Lindemann index⁽¹⁷⁾を用いて定量的に検討した。

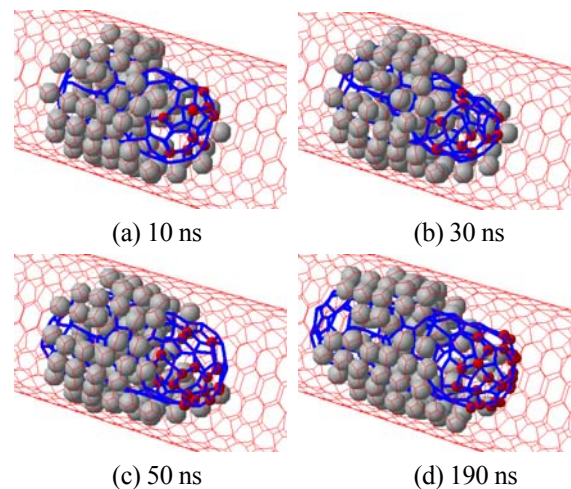


Fig. 3 Movement of carbon atoms in the cap structure.

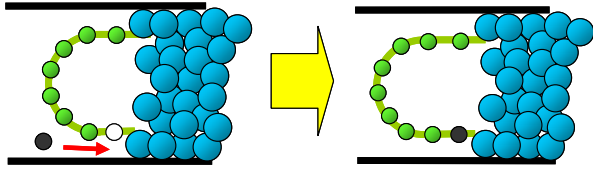
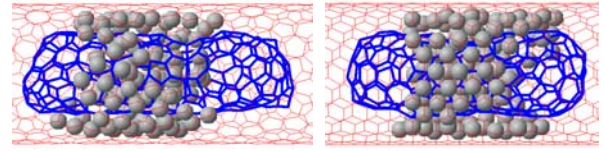


Fig. 4 Schematics of inner carbon nanotube formation process.

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

ここで、 N はクラスタ内の原子数を表す。 δ の値が0.1未満で固体、それ以上で液体と考えられる⁽¹⁸⁾。表3に計算開始後の各時間におけるクラスタ内部の炭素構造の Lindemann index を示す。表3より、炭素構造の Lindemann index は初期段階から0.1以上の値をとることはない。この結果から、触媒金属クラスタ内部の炭素構造は初期段階から安定であり、外部からの炭素原子がクラスタ内部に拡散することは殆どないと考えられる。さらに、クラスタへの炭素供給過程を明らかにするため、190 ns の時点でキャップ構造の先端に位置している炭素原子の挙動を赤で色付けし、成長過程における原子の軌跡を観察した(図3)。その結果、炭素原子は炭素で覆われていない触媒金属クラスタの最外層に吸着し、クラスタ内部に拡散することなくキャップ構造に供給され、その後のさらなる炭素供給により押し出される形でキャップの先端部に移動することがわかった。以上のことから、図4に示すように、SWNT 内部における触媒金属と炭素との反応に



(a) (15,6) SWNT, Ni₁₀₈ (b) (11,11) SWNT, Ni₁₂₈

Fig. 5 Chirality dependence of inner SWNT formation

において、キャップ構造が生成された後は、キャップの根元部から炭素が供給されることによりキャップ構造が成長していると考えられる。

3.2 DWNT 成長へのサイズ効果

まず、外層 SWNT のカイラリティが内層 SWNT の形成に与える影響について考察するため、Ni₁₀₈ からなる炭素金属混合クラスタを、同等の直径を持つ (11,11), (15,6)及び(19,0) SWNT 内にそれぞれ配置し計算を行った。その結果、図2及び図5に示すように、いずれの場合においても、クラスタの表面に存在する Ni 原子が外層 SWNT のグラファイト構造に沿って配向する様子が観察され、クラスタの構造が外層 SWNT のカイラリティに依存することがわかった。しかし、触媒金属クラスタから析出した SWNT 構造には、目立った違いは見られなかった。従って、直径が同程度の場合、外層 SWNT のカイラリティはクラスタの構造に影響を与えるものの、DWNT の内層 SWNT の構造への影響は小さいと考えられる。

また、(11,11) SWNT の内部に Ni₁₀₈ , Ni₁₂₈ , Ni₁₅₈ のサイズの炭素金属クラスタを配置し計算を行うことで、内層 SWNT 成長のクラスタサイズへの依存性について検討した結果、サイズの違いによる内層

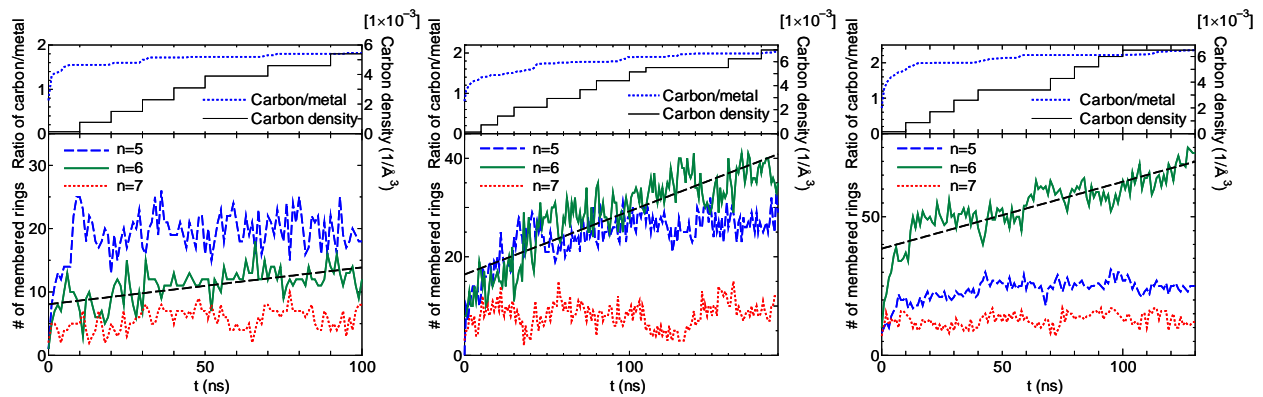


Fig. 6 Time histories of the number of 5, 6, and 7 membered rings are denoted with dashed, solid, and dotted lines, respectively, in the bottom figures. In the upper figures, the ratio of carbon atoms to metal atoms and the carbon density are denoted with dotted and solid lines, respectively. The left, middle, right figures correspond to the cases with (10,10), (15,6), and (9,9) outer SWNTs.

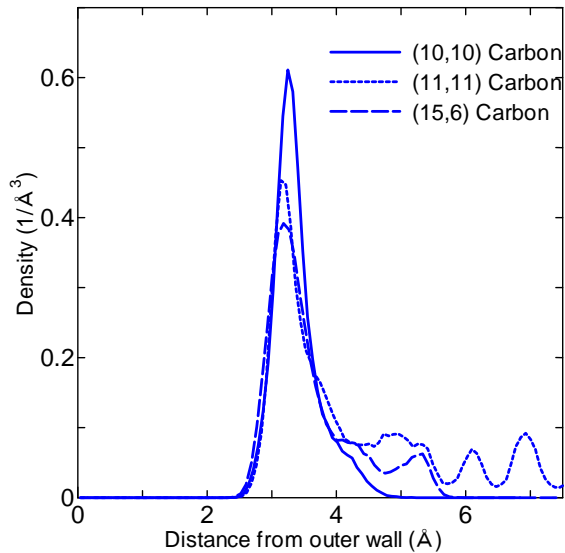


Fig. 7 Density distribution functions of carbon atoms in the nucleated inner SWNT.

SWNT の成長の変化は観察されなかった。

次に、内層 SWNT の成長への外層 SWNT の直径の影響を検証した結果を考察する。図 6 に、(9,9)、(10,10)、(15,6) の 3 種類の外層 SWNT の場合の、金属炭素混合クラスタを構成する全ての炭素原子と金属原子との個数比、気相炭素原子数、及び 5-7 員環の数の時系列を示す。なお、いずれの場合においても、内層 SWNT の成長を促すため、外層 SWNT の内部の炭素密度を適時変化させている。

いずれの場合も DWNT の成長が確認されたが、図 6 より、5 員環と 6 員環の比が直径に強く依存することが見て取れる。直径が大きくなるに連れて 6 員環の割合が増大し、5 員環の割合が減少する。これは、外層の SWNT の直径が小さい程、生成されたキャップ構造の曲率が大きくなり構造がより不安定になるためであると考えられる。

図 6(a) から、外層が(10,10) SWNT の場合、金属原子数の約 1.4 倍の炭素原子がクラスタに供給されるまで急激に炭素数が増加し、それ以降は炭素数の増加の割合が減少することがわかる。同程度の大きさの孤立クラスタの場合⁽¹⁰⁾は、金属原子数の約 2 倍の炭素原子が供給されると炭素原子数の増加の割合が減少することがわかっている。炭素原子数増加割合の減少の原因は、どちらの場合もクラスタが飽和状態になるからであり、それ以降に供給される炭素原子が、キャップ構造の成長に寄与すると考えられる。なお、SWNT 内部のクラスタと孤立クラスタを比較すると、クラスタを構成する金属原子数はほぼ同等であるにも関わらず、飽和状態での金属原子と炭素原子数と

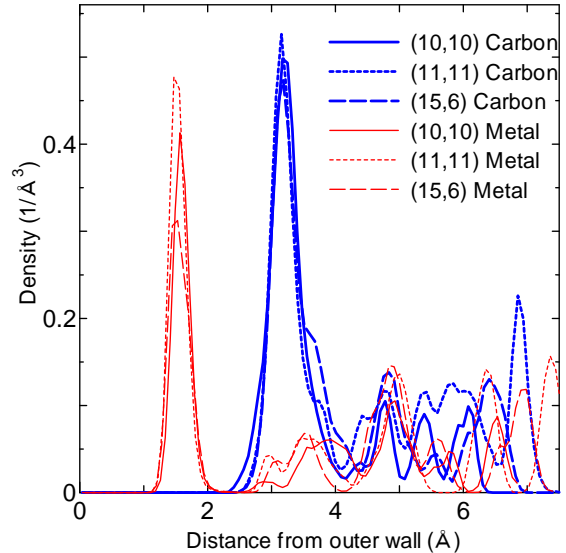


Fig. 8 Density distribution functions of carbon atoms and metal atoms in the metal carbide cluster

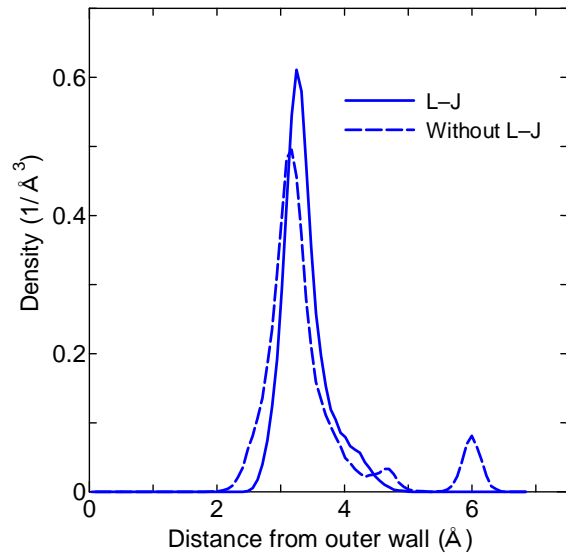


Fig. 9 Density distribution functions of carbon atoms in the nucleated inner SWNT with and without inner L-J potential.

の比が異なる。その原因は、SWNT 内部のクラスタの場合、クラスタの表面に存在する金属原子の一部が外層 SWNT と結合することにより、炭素が供給され得るサイトの面積が孤立した金属クラスタのそれよりも小さいためであると考えられる。

孤立クラスタからの SWNT 生成シミュレーション⁽¹²⁾では、初期段階で配置した孤立炭素原子以外に炭素原子を供給せず、炭素の密度が次第に減少していくのに対して、本研究では、その 10 倍程度の炭素密度で一定に保っている。それにも関わらず成長率が同程度のオーダーになる。これは、本計算系にお

いて、炭素が供給される部分が、外層と内層の間の金属クラスタ表面に限られるのに加えて、内層 SWNT 構造が成長するほど、層間の van der Waals の影響が強くなり、炭素が触媒金属表面に到達する頻度が減少するためと考えられる。

3.3 DWNT の層間距離 欠陥の少ないキャップ構造の生成が観察されたケースについて、クラスタを構成する炭素原子と金属原子の密度分布を、外層 SWNT からの半径方向距離に対してプロットしたものを図 7, 8 に示す。生成後の内層 SWNT を構成する炭素原子の密度分布(図 7)と、クラスタ内部に存在する炭素原子の密度分布(図 8)を比較すると、ピーク的位置が明確に一致した。また、同一の条件の下で、内層 SWNT を構成する炭素原子と外層 SWNT を構成する炭素原子の間に L-J ポテンシャルを適用したケースと適用しなかったケースにおいて、成長した内層 SWNT を構成する炭素原子の密度分布を比較したところ、ピーク的位置の差異はほとんど見られなかった(図 9)。以上の結果から、触媒金属から成長する SWNT の直径は、2 層間の van der Waals 力には依存せず、炭素金属混合クラスタの層構造によって決定されることが示唆される。

図 7 から DWNT の層間距離は約 3.2 Å と求まり、MD シミュレーションによって求められたピーポッド由来の DWNT の 2 層間距離 3.6 Å⁽¹⁰⁾ より大幅に小さくなる。この理由として、ピーポッド由来の DWNT では、フラーレンが融合して SWNT が生成する過程での動力学的要因が層間距離を決定する支配的因子となるのに対して、本研究で観察された DWNT では、層状構造を有する金属クラスタの最外層の内側に沿って内層 SWNT が析出するため、金属原子と炭素原子との相互作用が層間距離を決定する支配的な因子となるためと考えられる。

3.4 フェロセン内包 SWNT からの DWNT の生成 以上の Ni 触媒クラスタに関する分子動力学シミュレーションにより、カーボンナノチューブ内部での炭素金属混合クラスタから生成した内層 SWNT の直径は、金属を間に挟んだ内層 SWNT と外層 SWNT の平衡距離によって決定されることが明らかになった。そこで、実験で観察されているフェロセン由来の DWNT 生成^(4,5)において、熱処理下でフェロセンが同様な層構造を有する触媒クラスタを形成したと仮定して、その層間距離を検討した。

本研究で用いた金属炭素間の古典ポテンシャル

関数^(14,15)では、内層 SWNT と外層 SWNT との van der Waals 力を間に入れた金属原子が変調するような効果は再現できないため、ここでは、カーボンナノチューブの曲率を無視し、Fe のグラファイト層間化合物 (graphite intercalation compounds, GIC) に関して密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって最安定構造におけるグラファイトの層間距離の計算を行った⁽¹⁹⁾。電子間の交換相関ポテンシャルには一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation, GGA)⁽²⁰⁾ を使用し、電子—イオン間の相互作用の記述に対してはウルトラソフト型の擬ポテンシャルを用いた。また、価電子波動関数は平面波基底により展開し、その展開の上限はエネルギー換算で 36Ry とした。

計算の結果、Fe-GIC の層間距離 3.53 Å を得た。これはラマン測定によるフェロセン由来の DWNT の層間距離 3.5 Å^(4,5) とほぼ一致した。この結果は、フェロセン由来の DWNT の層間距離も鉄と炭素の層構造から決定される可能性を示し、さらにはフェロセン由来の DWNT が Fe クラスタの形成を経て生成することを示唆する。

4. 結論

古典分子動力学シミュレーションにより、制限空間内の触媒金属クラスタからの SWNT の生成過程を検討した。カーボンナノチューブ内部に配置した、グラファイト結晶構造を多く有する炭素金属混合クラスタに、高温下で炭素原子を供給することにより、内層 SWNT 構造の生成過程が観察された。得られた DWNT の局所的な動径分布関数を調べた結果、DWNT の層間距離は、ピーポッド由来の DWNT の層間距離とは異なり、炭素金属混合クラスタの層構造によって決定されることが明らかになった。さらに、第一原理計算により算出した Fe-GIC の層間距離を考慮することで、フェロセン由来の DWNT が Fe クラスタの形成を経て生成し、その層間距離が本モデルと同様に炭素金属混合クラスタの層構造から決定される可能性を示した。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (19054003, 19051016) によって行った。

文献

(1) Iijima, S. and Ichihashi, T., *Nature*, **363**, (1993), 603-605.

- (2) Bandow, S., Takizawa, M., Hirahara, K., Yudasaka, M. and Iijima S., *Chem. Phys. Lett.* **337**, (2001), 48.
- (3) Smith, B. W. and Luzzi, D. E., *Chem. Phys. Lett.* **321**, (2000), 169.
- (4) Pfeiffer, R., Peterlik, H., Kuzmany, H., Shiozawa, H., Grüneis, A., Pichler, T. and Kataura, H., *Phys. Stat. sol.* (b) **244**, (2007), 4097.
- (5) Shiozawa, H., Pichler, T., Gruneis, A., Pfeiffer, R., Kuzmany, H., Liu, Z., Suenaga, K. and Kataura, H., *Adv. Mater.* **20**, (2008), 1443.
- (6) Hutchison, J. L., Kiselev, N. A., Krinichnaya, E. P., Krestinin, A. V., Loutfy, R. O., Morawsky, A. P., Muradyan, V. E., Obratsova, E. D., Sloan, J., Terekhov, S. V. and Zakharov, D. N., *Carbon* **39**, (2001), 761.
- (7) Saito, Y., Nakahira, T. and Uemura, S., *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003), 931.
- (8) Bacsá, R. R., Laurent, Ch., Peigney, A., Bacsá, W. S., Vaugien, Th. and Rousset, A., *Chem. Phys. Lett.* **323**, (2000), 566.
- (9) Shibuta, Y. and Maruyama. S., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, **71-708**, (2005), 2117-2122.
- (10) Shibuta, Y. and Maruyama, S., *Heat Transfer - Asian Research*, **35**, (2006), 254-264.
- (11) Shibuta, Y. and Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **382**, (2003), 381-386.
- (12) Shibuta, Y. and Maruyama. S., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, **72-722** (2006), 2505-2512.
- (13) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**, (1990), 9458.
- (14) Yamaguchi, Y., Maruyama, S. and Hori, S., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, **65-630** (1999), 431-436.
- (15) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D*, **9**, (1999), 385.
- (16) Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. and Haak, J. R., *J. Chem. Phys.* **81**, (1984), 3684.
- (17) Lindemann, F. A., *Phys. Z.*, **11**, (1910), 609.
- (18) Nayak, S. K., Khanna, S. N., Rao, B. K. and Jena, P., *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**, (1998), 10853.
- (19) Tsukada, M., Computer program package TAPP, University of Tokyo, Tokyo, Japan, 1983-2009.
- (20) Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), 3865.