

博士論文

分子動力学に立脚した
カーボンナノチューブ形成過程の俯瞰的理解

福原 智

目次

第1章 序論	1
1.1. カーボンナノチューブ概要	2
1.2. カーボンナノチューブの応用	3
1.3. 触媒 CVD 法	4
1.4. 用いられる触媒	5
1.4.1 ナノ粒子のサイズと安定性	5
1.4.2 原料ガスの化学反応触媒	5
1.4.3 CNT との相互作用	6
1.5. 原料ガス	6
1.5.1 代表的な原料ガス	6
1.5.2 水素による効果	7
1.5.3 酸素による効果	7
1.5.4 炭素供給形態	7
1.6. 温度条件	8
1.7. 触媒と原料ガスの組合せ	8
1.8. 炭素原子拡散経路	9
1.9. 原子シミュレーションによる CNT 形成過程	10
1.10. 原子シミュレーションの課題	12
1.11. 本研究の目的	13
1.12. 本論文の構成	13
第1章参考文献	14
第2章 分子動力学法	16
2.1. 分子動力学法の概要	16
2.2. 第一原理分子動力学法	19
2.2.1 密度汎関数理論概要	19
2.2.2 Kohn-Sham 方程式	20
2.2.3 Kohn-Sham 方程式の解き方	20
2.2.4 Projector Augmented Wave 法	22

2.2.5 Hellman-Feynman 力	22
2.2.6 電子状態の解析 (Mulliken 電荷解析)	23
2.3 古典分子動力学法	25
2.3.1 二体間相互作用	25
2.3.2 多体ポテンシャル	25
2.3.3 化学結合の考慮	26
2.3.4 電荷緩和計算をとりいれた手法: ReaxFF	26
2.4 本研究での解析	28
第2章参考文献	29
第3章 第一原理分子動力学法による炭素供給過程の解析	30
3.1 概要	30
3.2 触媒元素によるエタノール解離反応の差異 ^[3]	31
3.2.1 解析条件	31
3.2.2 反応総括	32
3.2.3 C-C 結合解離反応	34
3.2.4 C-O 結合解離反応	37
3.3 炭素固溶による触媒反応への影響	40
3.3.1 計算条件	40
3.3.2 解離結果の概要	40
3.3.3 水素解離数が少ない原因の考察	42
3.4 炭素供給過程の結論	44
第3章参考文献	46
第4章 加速分子動力学法による炭素原子拡散過程の解析	47
4.1 概要	47
4.2 加速手法の開発	47
4.2.1 Metadynamics 法	47
4.2.2 反応の連続的な加速	49
4.2.3 CVHD 法とその課題	50
4.2.4 CVHD 法の並列実行	55

4.2.5 加速率の制御	57
4.3 鉄中炭素原子拡散への適用	59
4.4 Ni 中炭素原子の拡散過程への適用	61
4.5 炭素原子拡散過程結論	64
第 4 章参考文献	66
第 5 章 Metadynamics による炭素組織形成過程の解析	67
5.1 概要	67
5.2 解析手法の開発	67
5.2.1 分布関数と自由エネルギー	67
5.2.2 活性化自由エネルギー	71
5.2.3 バイアス下でのサンプリング	73
5.2.4 炭素原子凝集挙動の加速手法	76
5.3 炭素析出過程の自由エネルギー	79
5.3.1 概要	79
5.3.2 自由エネルギー表面	79
5.3.3 反応の自由エネルギー変化	80
5.3.4 活性化自由エネルギー	83
5.3.5 反応速度の推定	84
5.4 炭素ネットワーク形成過程	86
5.4.1 概要	86
5.4.2 ネットワーク構造の形成	86
5.4.3 2つの反応座標を用いた Lift-up 解析	88
5.4.4 自由エネルギー変化と活性化自由エネルギー	90
5.5 炭素組織形成過程結論	92
第 5 章参考文献	94
第 6 章 総括	95
謝辞	99

第 1 章 序論

炭素は、我々の身体にも多く含まれるありふれた元素であるが、その形態は多岐にわたる。最も身近であるのは我々の体にも多く含まれる有機分子であり、水素、酸素、その他多数の元素とともにタンパク質を構成する。有機分子を燃やすと煤が生じる。煤の主成分は炭素であるが、1つの炭素原子に3つの炭素原子が結合する sp^2 結合と1つの炭素原子に4つの炭素原子が結合する sp^3 結合がまじりあっている。 sp^3 結合のみで構成されるのがダイヤモンドであり、宝石としての価値とともにその硬度を活かした工業利用も盛んである。対して sp^2 結合からなら物質の代表例としてグラファイトがある。グラファイトを1層にしたものはグラフェンと呼ばれる。さらにこのグラフェンを筒状にしたものが本研究で対象とするカーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nanotube) である。

炭素原子自体は我々の身体にも多く含まれており、ありふれているが、ありふれた元素から特定の構造を合成することは容易ではない。本研究では、この合成プロセスに焦点をあて、原子論の観点から合成プロセス開発に指針を与えることを目指す。本章では、CNT の概要とともに、現在までに開発されてきた合成手法と、未だ達成されていない点を俯瞰する。

1.1. カーボンナノチューブ概要

CNT は, 1991 年に飯島ら[1]により発見されて以来, その優れた熱伝導特性, 機械的特性, カイラリティによって制御可能な電気特性から次世代デバイス材料や構造材料など幅広い応用が期待されている. カイラリティとはグラフェンを筒状にするときの巻き方を示す. 筒状にするときにどの位置の炭素原子を重ね合わせるかを指定する 2 つの数字 (n, m) によってカイラリティは表され, たとえば (Fig 1.1) の場合は $(8, 4)$ となる. CNT はカイラリティによって電気伝導特性が異なり, $n-m$ が 3 の倍数のときのみ金属的に, そのほかのときは半導体的な特性となる.

研究初期段階ではレーザー蒸発法やアーク放電により作製された煤から CNT を合成する手法しかなかったが, 触媒 CVD 法が確立されると大量生産が可能となった. しかし, 未だ特定の直径やカイラリティの CNT を合成する技術やメートルオーダーの CNT を合成する技術は確立していない. これまで, 触媒 CVD 法においてエタノールを用いるアルコール CVD 法[2]やエチレンに少量の水を加えて用いる supergrowth 法[3]等が開発されてきたが, これらの合成手法は触媒や炭素源分子, 熱処理方法のさらなる最適化が必要である.

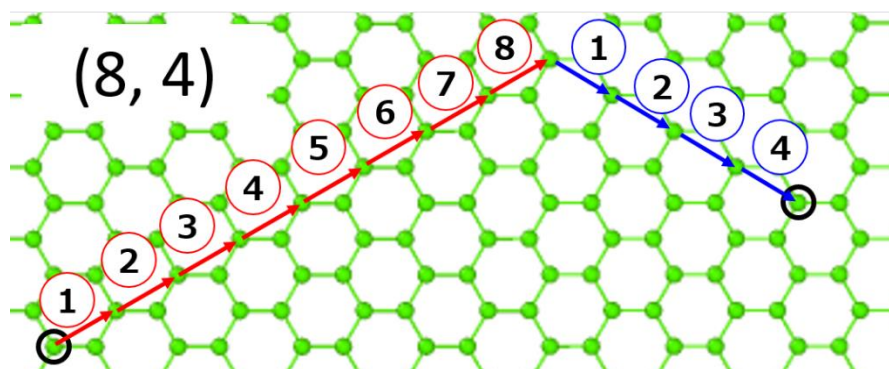


Fig 1.1. カイラリティ指定法の模式図. 球が炭素原子を表す.

1.2 カーボンナノチューブの応用

CNT はその特性から様々な応用が期待されている．ここでは，電気特性の応用としてのトランジスタと機械特性を応用した構造材料について述べる．

【トランジスタ】

半導体 CNT はトランジスタとしての利用が期待される．トランジスタとして使用するためには半導体 CNT のみを用いるのが理想的であり，もし金属 CNT が混ざっているとオフ電流を小さくすることが困難である．半導体 CNT の純度が高くない場合でも CNT のランダムネットワークをチャネルとする薄膜トランジスタとすれば，パーコレーションが起こらないほど金属 CNT の密度が低ければオフ電流を小さくできる．単一の CNT でソースドレイン間をつなぐ場合，CNT 1 本に流せる電流密度は十分ではないため，100 本/ μm 程度の高密度に並べた CNT が必要となる[4]．

【構造材料】

CNT は炭素原子共有結合に由来する高い引張特性を持ち，100 GPa を越える引張強度が報告されている[5]．現状作成できる CNT の長さはセンチメートルオーダーにとどまり，ロープとして使用するには複数の CNT を紡ぐ必要がある．しかし，複数の CNT を紡いだロープでは，強度が CNT 間のファンデルワールス力に依存するため，単結晶 CNT より弱くなる．理想的な強度を持つ CNT ロープを実現するには長く欠陥のない CNT を合成する技術が必要となる．

これら CNT の応用にはカイラリティの制御，長さの制御が重要となる．以下では，CNT の合成法について述べる．

1.3 触媒 CVD 法

本節では，CNT の代表的な合成手法である，触媒 CVD 法について述べる．触媒 CVD 法のなかでも，用いる触媒や炭素源ガスによって様々な種類があるが，「触媒に炭素が供給され，供給された炭素原子が CNT として成長する」というプロセス自体は主要な合成手法に共通する（Fig 1.2）．手法によって異なるファクターとして

- 触媒元素
- 原料ガスの種類，濃度，圧力
- 合成温度

が挙げられる．これら合成条件の組合せにより得られる CNT の構造や品質は大きく異なる．以下，それぞれのファクターについてまとめる．

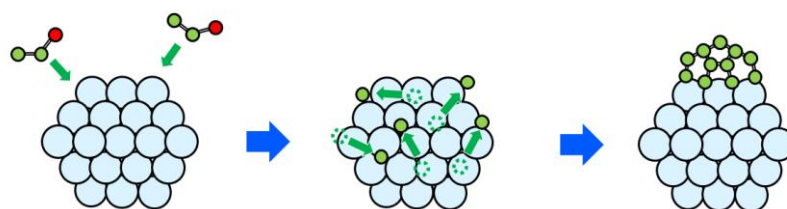


Fig 1.2. CNT 形成のモデル．

1.4 用いられる触媒

CNT 合成にはナノメートルサイズのナノ粒子が触媒として用いられる。
CNT の選択的合成のために考慮されている要素を

- ナノ粒子のサイズと安定性
- 原料ガスの化学反応触媒
- CNT との相互作用

の 3 点に分けて既存研究を紹介する。

1.4.1 ナノ粒子のサイズと安定性

ナノ粒子のサイズは成長する CNT の直径に影響する。目的の直径の CNT を選択的に合成するためには「ナノ粒子のサイズは均一で、実験中に変化しない」ということが望ましい。しかし、ナノ粒子はギブストムソン効果により融点が下がるのに加え、CNT 合成は高温で行われるためナノ粒子の凝集によるサイズ変化が起こりやすい。サイズ保持の観点からは、高温でも形を変えない高融点が有利であり Mo[6]や W[7]をベースとする触媒が用いられる。

遷移金属元素でも比較的低温の合成条件ではサイズ変化を抑えることができる。Xiang らは代表的な単元素金属触媒から 800°Cにおいて CNT を合成し、TEM 観察をした[8]。その結果、Co の収率が最も高く、これは Co が構造を保ったからである。対して、Ni は炭素原子が溶け込むことにより、凝集により粒径分散が大きくなる現象が観察されている。

1.4.2 原料ガスの化学反応触媒

CNT の原料ガスには有機ガスが用いられるため、CNT に取り込むためには水素原子や酸素原子の解離が必要となる。気相中での熱分解も発生するが、ナノ粒子上での触媒反応のほうが活性化エネルギーは小さい場合が多い。Fe, Co, Ni 等の遷移金属元素から高品質 CNT が得られている。

1.4.3 CNT との相互作用

ナノ粒子は CNT が核形成・成長する足場となる．近年，ナノ粒子表面の対称性と相性の良いカイラリティの選択性を向上させる方法が提案されている．たとえば，Yang らは W_6Co_7 触媒の (1 0 10) 面を CNT の足場として用いることで，カイラリティが (14, 4) の CNT を 97%以上の純度で合成した[7]．

1.5 原料ガス

CNT を構成する要素は炭素のみであるが，実際の合成には炭素ガス以外にも用いられる．CO, エタノールや水を加える方法がある．加えた原料ガスは化学反応によって複雑に分解する．

1.5.1 代表的な原料ガス

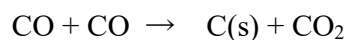
ここでは，原料ガスを構成する原子種の組合せごとに代表的な合成手法を示す．

【C, H】

メタンガス[9]，エチレンガス[10]による CVD 合成がこの代表例である．

【C, O】

原料に炭素と酸素のみが含まれる合成法の代表例は HiPCO 法であり，CO 分子を炭素源として用いる[11]．CO 分子は Boudouard 反応



を通して，炭素原子を触媒に供給する．商業的にも用いられる欠陥のない高品質な単層 CNT の合成手法として使われている．

【C, H, O】

この 3 つの組合せの合成法はもっとも広くみられる．特に，アルコール CVD[2]とエチレンガスに少量の水を添加する *supergrowth* 法[3]はこの原子種の組合せとなる．

【C, H, N】

Zhu らは、原料ガスにアンモニアも加えることにより、カイラリティ分布を小さくできることを示した[12].

これらの原料ガスの違いによって得られる効果はまだ完全には明らかにはなっていないが、提案されている議論をまとめる.

1.5.2 水素による効果

CO 分子を炭素源とする場合以外は、水素原子が原料ガスに含まれるため、水素原子の役割が重要となる. Li らはシート状の炭化水素について、水素原子がシートの欠陥を除去する役割とシートの成長を阻害する 2 つの役割があることをシミュレーションによって示している[13].

1.5.3 酸素による効果

HiPCO 法やアルコール CVD 法、さらには *supergrowth* 法など、原料ガス中に酸素原子が含まれる合成法では、欠陥の少ない高品質な単層 CNT が得られる傾向がある. また、エネルギー的に不安定なカイラリティを持つ CNT を酸素原子が除去することで、カイラリティの選択性を向上させる可能性も指摘されている[14].

1.5.4 炭素供給形態

実用的に用いられるプロセスで、炭素が供給される形態は主に C_1 (monomer) か C_2 (dimer) の 2 通りである. Monomer として供給される代表例は CO 分子、 CH_4 分子を用いた場合である. 対して C_2H_2 や C_2H_4 を用いた場合は触媒上で C_2 として存在する. もちろん $2C \rightarrow C_2$ と炭素原子同士が結合、もしくは解離する反応も存在する.

1.6 温度条件

どのような材料を合成するときにも温度条件は重要となる．多くの場合，温度は低すぎても高すぎても何かしらの問題が起こるが，CNT の場合についてまとめる．

【触媒の安定性】

1.4 節でも述べたが，高温にすると触媒がシンタリング凝集して失活につながる．よって，触媒の安定性の観点からは低温のほうが望ましい．

【化学反応】

CNT のもととなる炭素原子は有機分子から供給される．そのため，炭素原子が CNT に取り込まれるためには C-H 結合や C-O 結合が解離する必要がある．気相中熱分解も触媒表面での分解でも温度が低下すると反応頻度は小さくなり，炭素供給速度は下がる．理想的な炭素供給速度は分かっていないが，少なくとも炭素供給速度が 0 になると CNT は成長しない．

【合成される CNT】

温度が高くなるほど，多層 CNT より単層 CNT の合成が有利になる傾向が実験的に示されている[15]．

【エントロピー制御】

CNT と触媒の界面エネルギーについて，カイラリティによってエントロピー成分が異なる．この差異を利用し，温度を制御することで，安定なカイラリティを変化させる手法がシミュレーションによって提案されている[16]．

1.7 触媒と原料ガスの組合せ

触媒と原料ガスは CNT 合成において特に重要であるが，それぞれ独立に最適化すればいいということではなく，組み合わせも重要となる．たとえば炭素源ガスとしてエタノールを用いる場合，触媒によって生成過程の反応が異なる．Xiang らはエタノール分子中の 2 つの炭素原子に C^{13} と C^{12} をそれぞれ用いた実験により，どちらの炭素が優先的に CNT に含有するかを調べ，メチル側の炭素が多く CNT に含まれること，すなわち C-C 結合が解離し C_1 として炭素

が供給されていること,そしてメチル側炭素の含有割合は触媒元素によって異なることを明らかにした[17].

また実際に Zhang らはエタノールの解離反応の C-C 結合の割合と C-O 結合の割合を合金によって調整することにより,半導体 CNT の選択性を向上させた[14]. 選択性向上のメカニズムとして, C-O 結合解離によって生じた酸素原子により触媒上で不安定な m-SWCNT を除去したと考えられている.

1.8 炭素原子拡散経路

触媒に供給された炭素原子が CNT を形成するための拡散経路は,

- 内部拡散
- 表面拡散

の2通りが考えられる. この2つの拡散モードは Vapor-Liquid-Solid (VLS)モデルと Vapor-Solid-Solid (VSS)モデルとして議論されている. 触媒が固体状態であろうと液体状態であろうと表面拡散は内部拡散に対して容易に起こるため,「どちらのモデルが正しいか」より,「内部拡散の寄与はどの程度か」という議論が妥当である. また,通常バルク物質に対して CNT 合成触媒はナノ粒子であるため,表面状態も重要となる.

理解する必要があるのは,

- 触媒コアの状態
- 触媒表面状態

であるが,特に触媒表面の状態が重要となる.

触媒コアの炭素濃度については状態図からある程度理解することができるが,表面状態については状態図の枠組みからの理解は難しい.

1.9 原子シミュレーションによる CNT 形成過程

CNT 合成手法を発展させるためには、原子レベルの理解が重要となる。原子レベルの理解には顕微鏡観察などの実験手法も有効であるが、時間的・空間的に小さいスケールでは原子レベルシミュレーションが有効となる。これまでに CNT 形成過程について、分子動力学法やモンテカルロ法に基づく手法により解析がされてきた。Fig 1.3 に代表的な先行研究を示す。

CNT の形成は炭素源解離反応から始まるが、解離反応を扱うには高度なポテンシャルが必要であるため、原子シミュレーションが CNT 形成過程解析に利用され始めた初期は孤立炭素原子からの CNT 初期構造形成過程の解析が主であった。Shibuta らは孤立原子から CNT が Ni 触媒上で形成される様子を解析し、初期段階で炭素原子が Cap 構造を形成することを示し[18]、この Cap 構造の形成についてはのちに TEM 観察によっても確かめられた[19]。Cap 構造の形成については Ding らによって Fe 触媒上での形成も確かめられている[20]。これらの研究は炭素原子間のポテンシャルとして経験ポテンシャルの一つである Brenner ポテンシャルを用いている。同じく Brenner ポテンシャルを用いて Gómez-Gualdrón らは Ni 触媒上での炭素拡散形態が、炭素が単原子 (C_1) で存在するか Dimer (C_2) として存在するかによってどのように変化するかを解析し、Dimer 状態では触媒内部に炭素が溶け込まず、速度の速い表面拡散が主となることで炭素組織形成速度が速くなることを明らかにした[21]。

近年では、発展的な原子間ポテンシャルや解析手法を用いて孤立炭素原子だけでなくエタノール分子やその他の炭化水素分子を炭素源とする研究もおこなわれている。Khalilov らは ReaxFF ポテンシャルを用いて炭化水素を炭素源として CNT の核形成において水素原子が Cap 構造形成前にグラフェンシートを安定化する役割があることを示した[22]。Wang らは Tight-binding MD によりエタノール分子の Fe 触媒上での解離反応を解析し、C-C 結合より C-O 結合が解離する傾向があることを示した[23]。また、Oguri らは第一原理 MD を用いエタノール分子が Ni 上で解離する反応を解析し、炭素原子に分解される経路を明らかにした[24]。

これらの研究は CNT が形成する過程を解析するものであるが，すでに CNT が存在すると仮定して CNT と触媒ナノ粒子の界面相互作用を解析する研究もある．He らは Tight-binding を用いたモンテカルロ計算により，Ni 中の炭素濃度によって CNT と Ni ナノ粒子の接触角が変化し，炭素濃度が小さいと Tangential モード，接触角が大きいと Perpendicular モードで成長する傾向を明らかにした[25]．

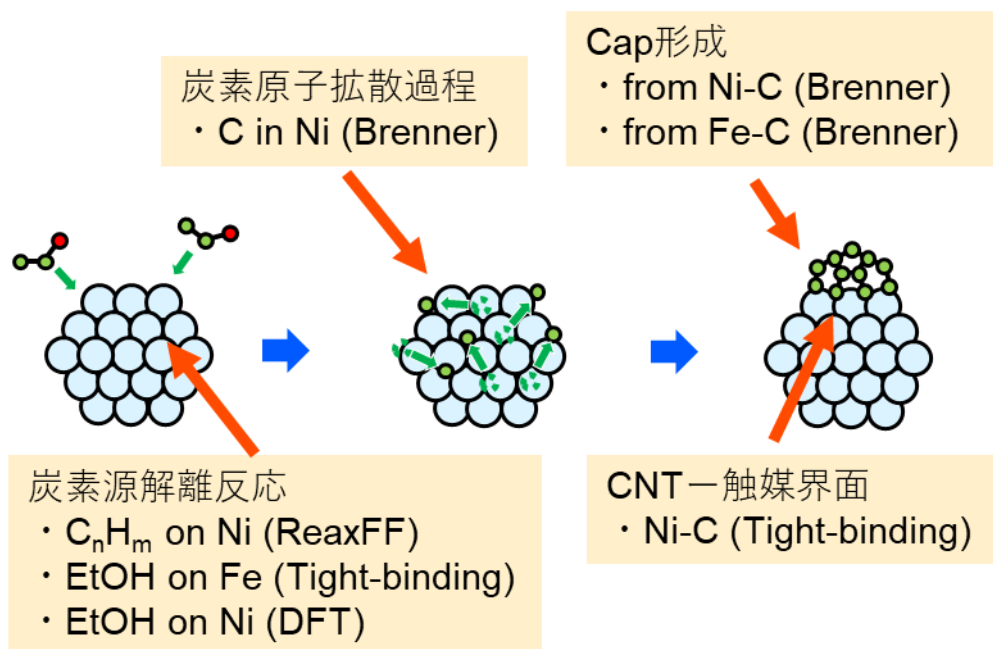


Fig 1.3. 原子シミュレーションによる CNT 形成過程解析の先行研究.

1.10 原子シミュレーションの課題

このように，原子シミュレーションは CNT 形成過程の原子レベル理解に有効である．しかし，従来のシミュレーション手法には主に 2 つの課題が存在する．

- 電荷移動の伴う化学反応や合金触媒の解析が困難
- 合成プロセスと計算可能な時間スケールが乖離

1 つめは，主に炭素源分子解離過程を扱ううえで生じる課題である．電荷移動を含めた経験ポテンシャルを用いる方法もあるが，化学反応解析の精度のためにいくつもの反応経路に対してパラメーターを最適化する必要があり，特に合金触媒でのパラメーター開発は困難である．

2 つめの時間スケールについては炭素拡散過程や CNT の成長過程に関する課題である．経験ポテンシャルを用いた方法でもナノ秒オーダーの計算が限界であるのに対し，炭素拡散過程はマイクロ秒オーダー，CNT の成長過程にいたっては秒オーダーにも及ぶ (Fig 1.4)．従来のシミュレーションでは温度を実験条件より高くする，炭素供給速度を早くするなど反応自体の時間スケールを MD の時間スケールで解析できるほど速めているが，MD の時間スケールを伸ばして実際の実験の時間スケールに合わせる事が理想的である．

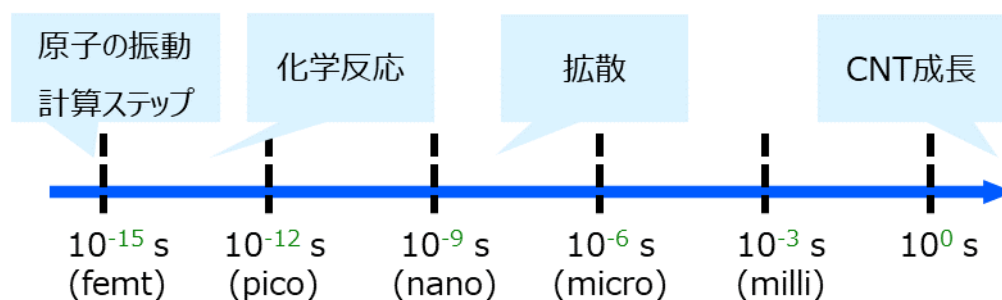


Fig 1.4. 現象の時間スケール.

1.11 本研究の目的

以上を踏まえ、本研究では、CNT 形成プロセスの核となる、炭素源分子解離過程や炭素組織形成過程等の素過程を原子論の立場より理解することで、プロセスの最適条件の設計指針を与えることを目指す。CNT 形成プロセスを大きく

- (1) 炭素原子の供給反応
- (2) 炭素原子の拡散反応
- (3) 炭素組織の形成反応

の3つに分け、MD 法によりそれぞれの段階について詳細に解析する。特に、

- 触媒反応で考慮すべき事象
- 炭素拡散、炭素組織形成の速度論

を明らかにすることで、目的の CNT を合成する条件を設定する指針を与えることを目的とする。電荷移動の伴う化学反応や合金触媒の解析が困難であるという課題については *ab initio* molecular dynamics (AIMD)法を用いることで、時間スケールの課題については加速 MD を導入することで解決する。

1.12 本論文の構成

まず2章にて本研究で用いる分子動力学計算について述べる。3章では、炭素原子の供給反応について、AIMD 法を用いて電子状態まで詳細に解析する。4章では炭素原子の拡散反応について、5章では炭素組織の形成過程について解析するが、それぞれ通常の MD では扱えない時間スケールであるため、MD の加速手法を開発して用いる。これら、発展的な MD 手法を駆使して、CNT 形成過程を解明する。

第 1 章参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [3] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science* **306**, 1362 (2004).
- [4] L. Liu, J. Han, L. Xu, J. Zhou, C. Zhao, S. Ding, H. Shi, M. Xiao, L. Ding, Z. Ma, C. Jin, Z. Zhang, and L. M. Peng, *Science*, **368**, 850 (2020).
- [5] R. Zhang, Q. Wen, W. Qian, D. S. Su, Q. Zhang, and F. Wei, *Adv. Mater.* **23**, 3387 (2011).
- [6] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11186 (2003).
- [7] F. Yang, X. Wang, J. Si, X. Zhao, K. Qi, C. Jin, Z. Zhang, M. Li, D. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, Z. Xu, L. M. Peng, X. Bai, and Y. Li, *ACS Nano* **11**, 186 (2017).
- [8] R. Xiang and S. Maruyama, *R. Soc. Open Sci.* **5**, 180345 (2018).
- [9] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567 (1998).
- [10] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195 (1998).
- [11] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [12] Z. Zhu, H. Jiang, T. Susi, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1224 (2011).
- [13] H. B. Li, A. J. Page, S. Irle, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2323 (2013).
- [14] S. Zhang, Y. Hu, J. Wu, D. Liu, L. Kang, Q. Zhao, and J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1012 (2015).
- [15] M. Kumar and Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3739 (2010).
- [16] Y. Magnin, H. Amara, F. Ducastelle, A. Loiseau, and C. Bichara, *Science*. **362**, 212 (2018).

- [17] R. Xiang, B. Hou, E. Einarsson, P. Zhao, S. Harish, K. Morimoto, Y. Miyauchi, S. Chiashi, Z. Tang, and S. Maruyama, *ACS Nano* **7**, 3095 (2013).
- [18] Y. Shibuta and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 381 (2003).
- [19] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, *Nano Lett.* **8**, 2082 (2008).
- [20] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17369 (2004).
- [21] D. A. Gómez-Gualdrón, J. M. Beetge, J. C. Burgos, and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C* **117**, 10397 (2013).
- [22] U. Khalilov, A. Bogaerts, and E. C. Neyts, *Nat. Commun.* **6**, 10306 (2015).
- [23] Y. Wang, M. Jiao, Z. Wu, and S. Irle, *J. Phys. Chem. C* **121**, 2276 (2017).
- [24] T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, and S. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **595**, 185 (2014).
- [25] M. He, Y. Magnin, H. Amara, H. Jiang, H. Cui, F. Fossard, A. Castan, E. Kauppinen, A. Loiseau, and C. Bichara, *Carbon N. Y.* **113**, 231 (2017).

第 2 章 分子動力学法

本章では, 本研究で用いる分子動力学とその発展手法について述べる. まず, 2.1 節で分子動力学法の概要について述べたのち, 2.2 節と 2.3 節において分子動力学計算で用いる原子間ポテンシャルについて第一原理計算を用いる手法, 経験ポテンシャルを用いる手法それぞれについて述べる.

2.1 分子動力学法の概要

分子動力学法では, 各原子に対して運動方程式

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} \quad (2.1.1)$$

を解くことにより系の時間発展を求める. 本節では運動方程式の数値計算法である差分近似法[1]について述べる.

まず, 原子 i について, 時刻 t のまわりのテーラー展開より, $t = t + \Delta t$ と $t = t - \Delta t$ の位置はそれぞれ

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.1.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.1.3)$$

両辺を足し合わせ, (2.1.1)を代入することにより,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.1.4)$$

が得られる. この式を用いることによって全原子の軌跡を計算することができる. しかし, 数値計算上はこの式をそのまま適用すると精度の問題が生じる. 具体的には, \mathbf{F} の項が \mathbf{r} の項より通常は何桁も小さいため, 各ステップの \mathbf{r} には桁落ちによる誤差が生じるが, (式 2.1.4) ではその誤差が積算されてしまう. そこで,

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t - \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - 2\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t - \Delta t) + O(\Delta t^4) \quad (2.1.5)$$

を用いることで,

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \left\{ \dot{\mathbf{r}}_i(t-\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t-\Delta t)}{2} \right\} + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.1.6)$$

と書き換える. (式 2.1.6) において右辺第 2 項以降は微小量であり, n ステップ後を求めるためには記録しておいた第二項以降の微小量のみを足し合わせたうえで第一項の初期座標に足し合わせればよい. 誤差が小さくなる. この手法を速度ベルレ法という.

運動方程式の数値的な解き方について述べたが, 分子動力学法では運動方程式中の F , すなわち原子に働く力を求める方法が重要となる. 原子に働く力を求める方法は計算手法によって異なる. 計算手法種類の概要を Fig 2.1 に示す. 最も, 正確であるのは, 毎ステップ量子化学計算を実行することにより電子状態も求め電子状態を使って力を導出する第一原理分子動力学法である. しかし, 電子状態計算は計算負荷が高いため, 原子間の相互作用をポテンシャル関数として近似する手法も広く用いられる. ポテンシャル関数についても, どこまでモデルを複雑にするかによって異なる. 2.2 節で第一原理計算分子動力学法について, 2.3 節でポテンシャル関数を用いる古典分子動力学法についてそれぞれ述べる.

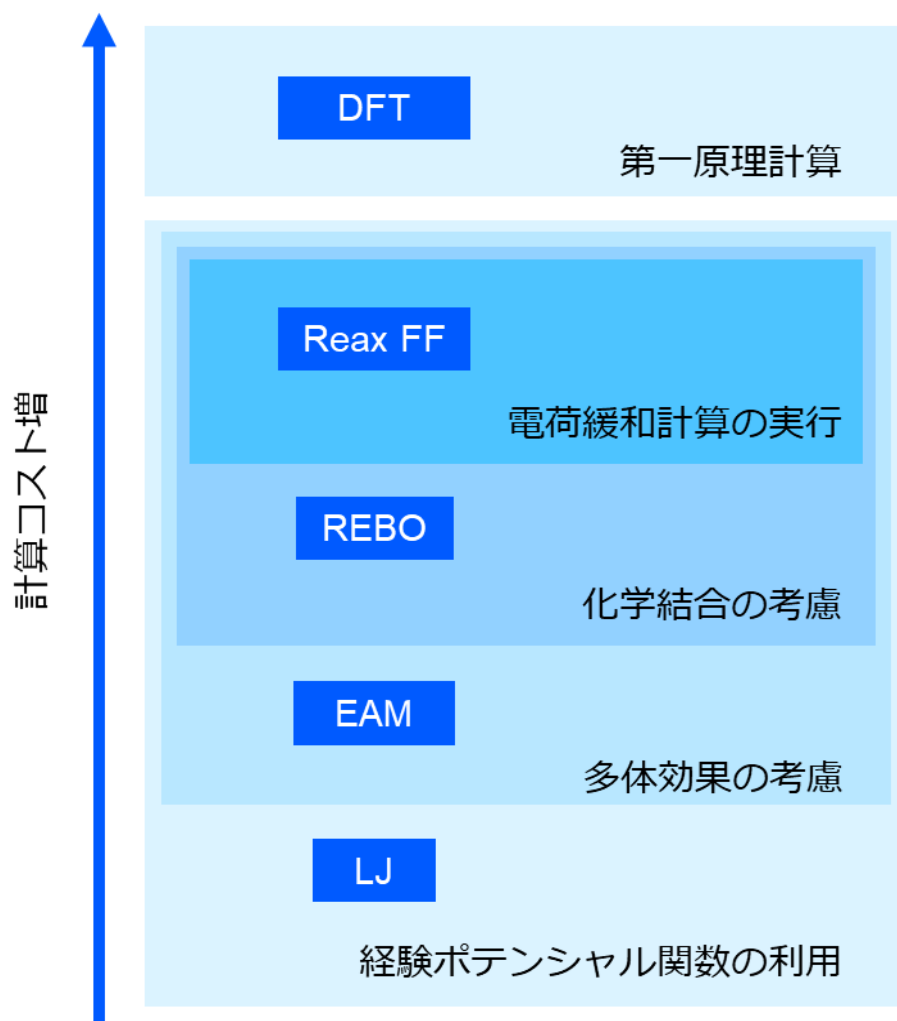


Fig 2.1. 原子間力を求める手法の概要と，代表的なポテンシャル.

2.2 第一原理分子動力学法

原子にはたらく力を求めるために電子状態から計算をする手法として, 第一原理分子動力学法 (AIMD: *ab initio* Molecular Dynamics) 法がある. 本節では電子状態の計算に用いる密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) に基づく計算法について記す.

2.2.1 密度汎関数理論概要

電子の波動関数を求めるシュレディンガー方程式は, 電子が 2 つ以上になると多体問題となり解くことが困難となる. 密度汎関数法では Hohenberg-Kohn 定理[2]に基づき, 多体問題を回避するために各電子に対して他の電子の情報が電子密度として取り込まれたポテンシャル汎関数によるハミルトニアンを考える (Fig 2.2). Hohenberg-Kohn 定理は次の 2 つの定理からなる.

1. 外場ポテンシャルは電子密度で決定される.
2. エネルギーの変分原理が成り立つ.

電子密度であらわしたハミルトニアン演算子が必ずエネルギー最小となる解をもつとする変分原理が保証されることで, 解析的に解くことができなくとも, もしあらゆる電子状態を試すことができればエネルギー最小の電子状態を解とすることができる. 実際にはあらゆる電子状態を試すことはできないため, 2.2.3 節で述べる Self- Consistent Field Method (SCF) 法により徐々に電子状態を最適化していく.

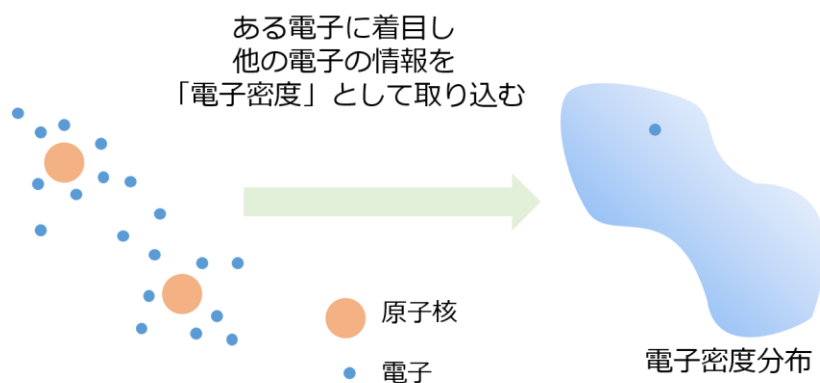


Fig 2.2. 密度汎関数法における, 電子状態の計算法.

2.2.2 Kohn-Sham 方程式

密度汎関数法では電子状態を求めるために(式2.2.1), (式2.2.2)に示す Kohn-Sham 方程式[3]を用いる.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_n(r) = \epsilon_n \psi_n(r) \quad (2.2.1)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r) \quad (2.2.2)$$

ポテンシャル関数 $V_{eff}(r)$ には $\rho(r')$ として密度の項が含まれており, この項により, 電子の情報を電子密度として方程式に取り入れている.

$\mu_{xc}(r)$ は交換相関ポテンシャルと呼ばれ, Kohn-Sham 方程式の中で唯一近似されている部分であるため, 計算の信頼性に大きく関わる. 交換相関項の近似方法としては局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) [3] と一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) [4] の 2 つがある.

2.2.3 Kohn-Sham 方程式の解き方

Kohn-Sham 方程式は電子多体問題を, 電子密度を用いることによって一電子の問題に落とし込んでいるが, 依然, 方程式の解である電子状態から導かれる電子密度が方程式自身に含まれているため解析的に解くことができない. そこで, SCF 法を用いる. SCF 法による計算の概要を (Fig 2.3) に示す. まず, 仮の電子密度を与える. 仮の電子密度は真の電子密度にある程度近いと考えられる電子密度, たとえば各原子が真空中に単原子で存在するときの電子密度の和などが用いられる. MD 計算の 2step 目以降は, 前 step で計算した電子密度を用いることもできる. この電子密度を Kohn-Sham 方程式に代入すると, 解として波動関数が得られる. 波動関数のノルムをとることにより, 新たな電子密度が与えられる. 得られた電子密度を前 SCF 計算ステップ以前の電子密度と混合した新たな電子密度を再び Kohn-Sham 方程式に代入することにより, 電子密度を徐々に真の電子密度へと近づけていく. Fig 2.3 では前計算ステップの電子密度と単純な線形結合により混合するケースについて示している. こ

の操作をエネルギーが一定の値以下に収束するまで繰り返す. スピン分極を取り入れる場合は電子密度と波動関数を down spin と up spin に分けて指定する (Fig 2.4).

SCF 計算を収束させるためには, 次の SCF 計算ステップに代入する電子密度は新たに計算された密度と前 SCF 計算ステップの電子密度を混合する割合 α 等を調整する必要がある.

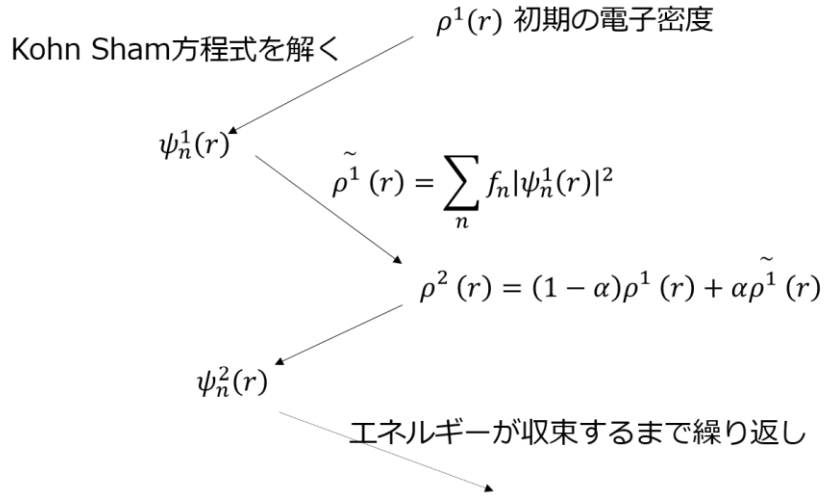


Fig 2.3. SCF 法による Kohn-Sham 方程式の解き方.

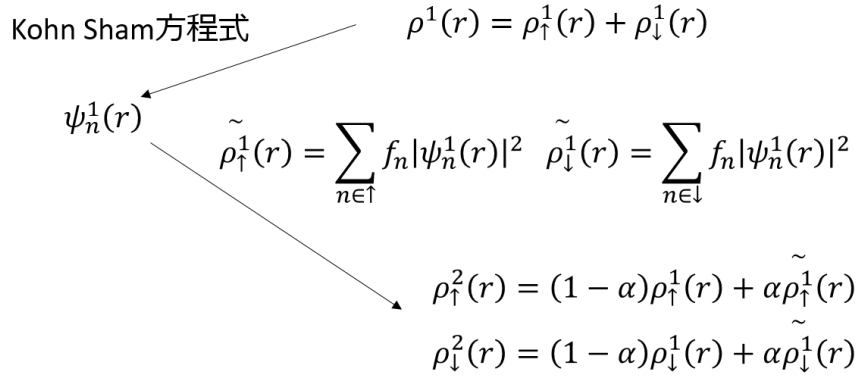


Fig 2.4. スピン分極の効果を取り入れた Kohn-Sham 方程式の解き方.

2.2.4 Projector Augmented Wave 法

Kohn-Sham 方程式を解くにあたり，波動関数は一般的に平面波の重ね合わせで表現する．複雑な波動関数を表現するためには高エネルギー（低波長）までの平面波が必要となるが，その分計算コストは増加する．波動関数は特に原子核の周囲で複雑であるが，原子核の周囲だけのために系全体の波動関数に高エネルギーの平面波を用いることは非効率である．そこで，系全体では少ない数の平面波の重ね合わせた擬波動関数を用いる手法が開発されている．擬波動関数では用いている平面波が少ないため，原子核の周囲では真の波動関数とずれが生じる．原子核の周囲における擬波動関数と真の波動関数のずれを取り扱う手法として Projector Augmented Wave (PAW) 法[5]がある．PAW 法では全空間での波動関数を

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m (|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle) \quad (2.2.3)$$

と表す．ここで， $|\tilde{\psi}\rangle$ が少ない数の平面波で系全体をあらわす擬波動関数である． $|\psi_m\rangle$ と $|\tilde{\psi}_m\rangle$ はそれぞれ真の波動関数と擬波動関数の部分波であり，インデックス m は各原子核の位置，方位量子数ごとに重ね合わせる波を区別している．擬波動関数 $|\tilde{\psi}_m\rangle$ は原子核周囲以外では真の波動関数 $|\psi_m\rangle$ と一致するようにつくられるため，原子核周囲以外では少ない数の平面波のみを用いた擬波動関数だけについて考慮すればよく，計算を効率化できる．

2.2.5 Hellman-Feynman 力

2.2.4 節までで，DFT 計算による電子状態の計算方法を述べた．動力学計算を行うには，原子にはたらく力を導出する必要がある．原子核 I にはたらく力は，ポテンシャル関数を原子核 I の位置で微分した以下の式で表される．

$$\overrightarrow{F}_I^i = -\frac{dE_i(R^N)}{dR_I^i} = -\frac{d\langle\phi_i|H(R^N)|\phi_i\rangle}{dR_I^i} \quad (2.2.4)$$

ここからさらに，「期待値の微分は演算子の微分の期待値に等しい」という Hellman-Feynman の定理を用いることで，原子 I にはたらく力は

$$\vec{F}_I^i = -\langle \phi_i | \frac{dH(R^N)}{dR_I} | \phi_i \rangle \quad (2.2.5)$$

と与えられる．この力を Hellman-Feynman 力と呼ぶ．

2.2.6 電子状態の解析（Mulliken 電荷解析）

DFT 計算では，電子状態を平面波の重ねあわせとして記述しており，計算結果は平面波を重ね合わせる平面波の係数である．しかし，化学結合などは原子軌道同士の結合としてあらわしたほうが捉えやすい．本節では，平面波の重ねあわせを原子軌道に射影することで，原子同士の結合状態を評価する方法[6]を記す．

まずは，平面波を重ね合わせた波動関数を原子軌道に投影し，原子軌道の線形結合で元々の波動関数を表現する．

$$P|\psi_n\rangle = \sum_{\mu} |\phi_{\mu}\rangle C_{\mu n} \quad (2.2.6)$$

続いて，原子軌道に投影された波動関数から原子の荷電状態である mulliken 電荷として原子に割り当てる．

Fig2.5 に 3 つの平面波基底を原子 A と原子 B の原子軌道に割り当てる具体例を示す．原子 i の mulliken 電荷は，

$$Q_i = Z_i - \sum_n \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu} C^{\mu\gamma} S_{\mu\nu} C_{\nu n} \quad (2.2.7)$$

で与えられる．原子 A について， $n = 1$ のバンドの寄与を書き下すと，

$$C_{A-s,1} \times C_{A-s,1} \times \langle \phi_{A-s} | \phi_{A-s} \rangle + C_{A-s,1} \times C_{B-s,1} \times \langle \phi_{A-s} | \phi_{B-s} \rangle \quad (2.2.8)$$

となる．共有結合の強さを表す bond-overlap population は，

$$O_{ij} = \sum_n \sum_{\mu \in i} \sum_{\nu \in j} \frac{1}{2} (C^{\mu n} S_{\mu\nu} C_{\nu n} + C^{\nu n} S_{\nu\mu} C_{\mu n}) \quad (2.2.9)$$

であらわされる．原子 A と原子 B について $n = 2$ のバンドの寄与を書き下す．

$$\begin{aligned}
& C_{A-s,2} \times C_{B-s,2} \times \frac{1}{2} (\langle \phi_{A-s} | \phi_{B-s} \rangle + \langle \phi_{B-s} | \phi_{A-s} \rangle) \\
& + C_{A-p,2} \times C_{B-s,2} \times \frac{1}{2} (\langle \phi_{A-p} | \phi_{B-s} \rangle + \langle \phi_{A-p} | \phi_{B-s} \rangle)
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

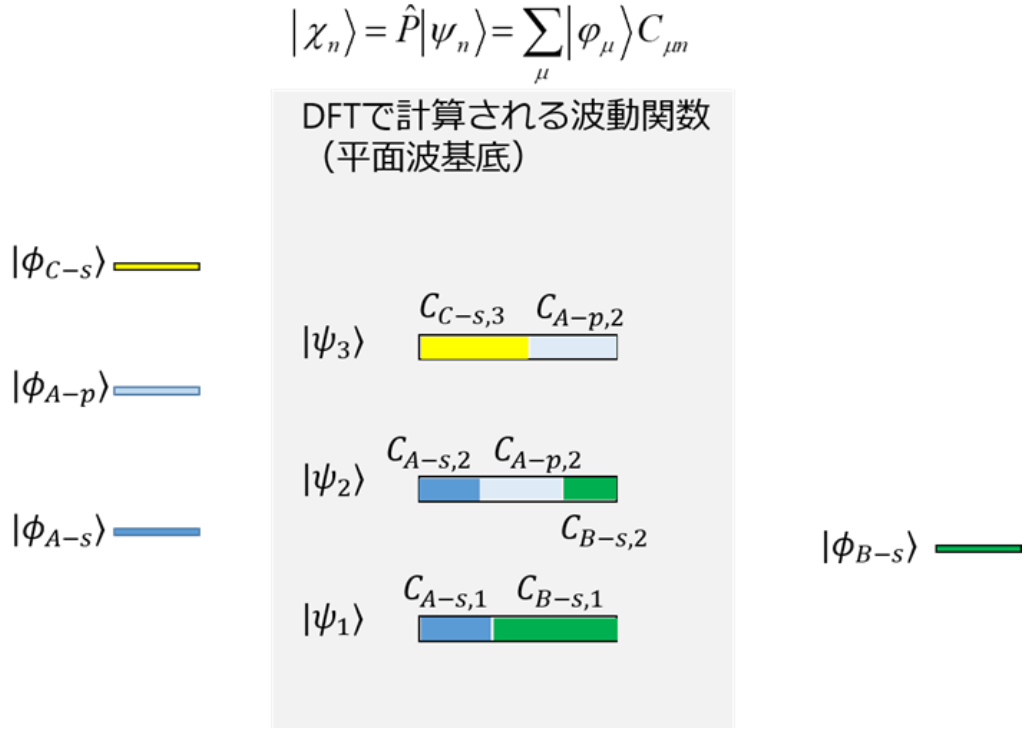


Fig 2.5. DFT によって計算される平面波基底の波動関数と原子軌道の関係.

2.3 古典分子動力学法

2.2 節で紹介した第一原理分子動力学計算では、電子状態の変化まで考慮した反応ダイナミクスを解析することができるが、その計算負荷から解析可能な空間スケール・時間スケールの制限が大きい。そこで、計算負荷を落とすために原子同士の相互作用をモデルによって近似する古典分子動力学法も広く用いられている。本節では、古典分子動力学法で用いるモデルについて述べる。

2.3.1 二体間相互作用

最も単純なモデルは、全原子ペア間の相互作用のみを考慮するモデルである。代表例は（式 2.3.1）に示す Lennard-Jones ポテンシャルである。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3.1)$$

2.3.2 多体ポテンシャル

二体間ポテンシャルは単純であり、計算コストは小さいが、原子ペアが置かれる環境が変化しても原子ペアの相互作用が変化しないという問題点がある。たとえば、気相中の 2 つの原子の相互作用と固溶した 2 つの原子の相互作用は異なると期待されるが、二体間ポテンシャルではこの差を表現することができない。そこで周囲の環境も考慮した多体ポテンシャルが開発されている。代表的な多体ポテンシャルは Embedded-Atom Method (EAM)ポテンシャル[7]であり、（式 2.3.2）であらわされる。

$$U = \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (2.3.2)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{i,j} \rho(r_{ij}) \quad (2.3.3)$$

右辺第一項は二体間相互作用であるが、第二項の F が（式 2.3.3）であらわされる周囲の原子配置によって定まる値の関数になっている。この項によって

多体効果が取り込まれ二体間ポテンシャルより適用範囲が広がる．EAM ポテンシャルは特に金属原子系の計算に用いられることが多い．

2.3.3 化学結合の考慮

EAM ポテンシャルでは，原子の密度に依存する項により多体効果が取り入れられており，金属結合性の材料の計算には適するが，共有結合性が強くなり原子間相互作用に角度依存性が大きくなると近似精度が低下する．たとえば，hcp 構造や bcc 構造の計算では共有結合性が強くなるため，モデルのなかに角度依存項も含める Modified EAM (MEAM)ポテンシャルが用いられる[8]．さらに，化学結合の効果を明示的にモデルのなかに含めるポテンシャルも開発されている．Abell, Tersoff, Brenner らによって開発された Reactive bond-order (REBO) ポテンシャルが代表的である．

2.3.4 電荷緩和計算をとりいれた手法：ReaxFF

最も単純な二体間相互作用のモデルに比べて MEAM ポテンシャルや REBO ポテンシャルはより複雑な現象を扱うことができるが，化学反応を計算する上で問題となるのは電荷変化である．化学結合が解離するときには時々刻々とそれぞれの原子の電荷が変化し，それに伴いクーロン相互作用も変化するため，正確な表現のためには各原子の電荷変化の計算も必要となる．各計算ステップで電荷緩和計算も行う計算手法として Reax FF ポテンシャル[9]が挙げられる．Reax FF ポテンシャルは（式 2.3.4）のようにあらわされ，このうちクーロン相互作用による E_{Coulomb} は Electronegativity equalization method (EEM)[10]によって計算された原子の電荷を用いる（Fig 2.6）．

$$E_{\text{total}} = E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Bond}} + E_{\text{Overcoordination}} + E_{\text{Angle}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{specific}} \quad (2.3.4)$$

結合成分は REBO ポテンシャルでも用いられる Bond Order（式 2.3.5）を用いて計算される．

$$\begin{aligned}
\text{BO}_{ij} &= \text{BO}_{ij}^{\sigma} + \text{BO}_{ij}^{\pi} + \text{BO}_{ij}^{\pi\pi} \\
&= \exp \left[p_{\text{bo1}} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{\text{bo2}}} \right] + \exp \left[p_{\text{bo3}} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{\text{bo4}}} \right] + \exp \left[p_{\text{bo5}} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{\text{bo6}}} \right]
\end{aligned}
\tag{2.3.5}$$

特に化学反応を正確に表現することを目的として開発されており，パラメーターが様々な反応経路におけるエネルギーが第一原理計算と一致されているように最適化されている．

本研究で用いる Ni/C/H の 3 元素が含まれる ReaxFF ポテンシャル[11]は炭素原子や炭素鎖，炭化水素が Ni の (111)，(100)，(110) 面に吸着した状態や Ni 中に炭素が固溶した状態の第一原理計算結果に合致するようにパラメーターが最適化されている．例えば，Ni (111)面上での炭素鎖形成反応のエネルギー変化について，量子化学計算との差は 0.1 eV 程度である．

様々な反応を考慮するため，ポテンシャルの開発自体は容易ではないが，適合する系の解析には有用である．

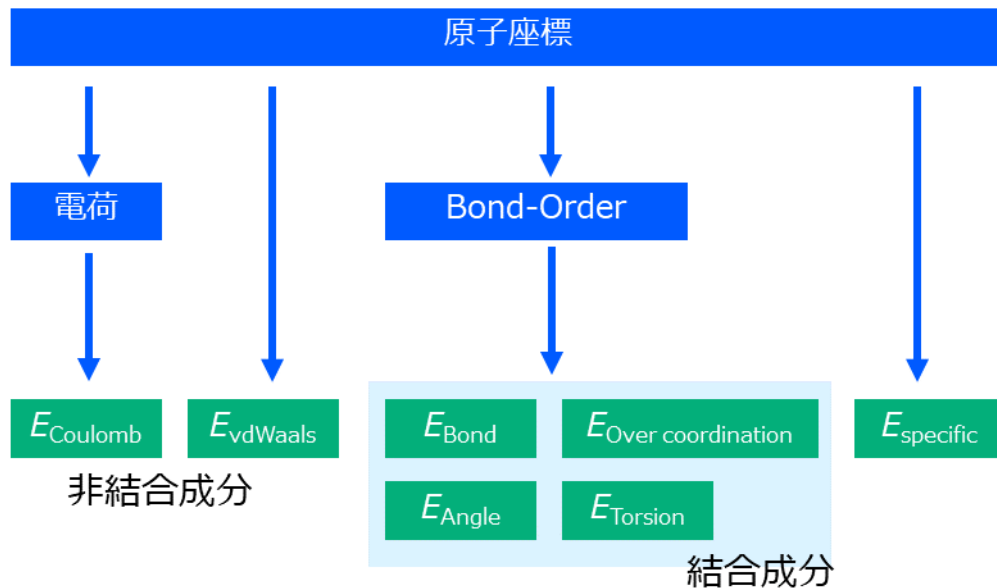


Fig 2.6. Reax FF ポテンシャルの概要．

2.4 本研究での解析

第3章以降では、本章で述べたような計算手法を用い、CNT 形成過程を炭素源分子解離過程から炭素組織形成過程までを網羅的に解析する。3 章では、炭素原子の供給反応を触媒の電子状態と結び付けて議論するために 2.2 節で述べた AIMD 法を利用する。AIMD 計算については熊本大学下條グループで開発されたプログラム PWP を使用する。4 章で炭素原子の拡散反応について、5 章で炭素組織の形成過程について解析するが、それぞれ通常の MD では扱えない時間スケールであるため、加速手法を開発して導入する。

第 2 章参考文献

- [1] 岡崎 進, 吉井 範行, 「コンピュータ・シミュレーションの基礎」, 化学同人 (2011)
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [5] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [6] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [7] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [8] M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **59**, 2666 (1987).
- [9] T. Liang, Y. K. Shin, Y. T. Cheng, D. E. Yilmaz, K. G. Vishnu, O. Varners, C. Zou, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, and A. C. T. Van Duin, Annu. Rev. Mater. Res. **43**, 109 (2013).
- [10] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, and S. Shankar, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4315 (1986).
- [11] J. E. Mueller, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. C **114**, 5675 (2010).

第 3 章

第一原理分子動力学法による炭素供給過程の解析

3.1 概要

3 章では触媒に炭素原子が供給されるプロセスである炭素源分子解離過程について解析を行う。高温の合成反応では、気相中での炭素源分子の解離反応も重要となるが、低温での合成を考えるうえでは、触媒表面での反応が活性化エネルギーが低く重要となる。触媒 CVD 法では炭素源分子と触媒の組合せによって CNT の質や量が異なり、例えばエタノールと FeCo 触媒の組合せを用いると単層 CNT を純度高く得られることが知られている[1]。また、エタノールの C-C 結合と C-O 結合のいずれが優先的に解離するかが CNT 成長に大きく影響すると考えられている[2]。CNT 生成過程を制御する触媒を表面の原子配列も考慮して設計するためには、解離反応機構の理解が不可欠であるが、各反応素過程の実験での直接観察は容易ではない。そこで本研究では AIMD 法により、原子論の視点から触媒元素によるエタノール解離反応機構の差異、合金触媒を用いる利点を明らかにし、新たな触媒設計に指針を与えることを目指す。3.2 節で触媒元素によるエタノール解離反応の差異[3]、3.3 節ですでに解離した炭素原子が固溶した Ni 触媒での化学反応[4]について解析する。

3.2 触媒元素によるエタノール解離反応の差異^[3]

3.2.1 解析条件

本節では、エタノール解離反応の触媒元素による差異を解析する。2章で述べた AIMD 法を用いて Fe, Co, Ni, Fe-Co 合金触媒上でのエタノール分子解離過程の解析を行った。交換相関ポテンシャルには Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) の GGA を用い、スピン分極も取り入れている。価電子として、Fe, Co, Ni について 3d, 4s, 4p 軌道を、炭素原子について 2s と 2p 軌道を水素原子については 1s 軌道をそれぞれ考慮している。タイムステップは 0.242 fs とした。Nosé–Hoover 熱浴を用いた粒子数・体積・温度一定 (NVT) 計算を行った。

初期座標を Fig 3.1 に示す。Fe₃₂, Co₃₂, Ni₃₂, Fe₁₆Co₁₆ ナノ粒子をそれぞれ FCC 構造の立方体から 1500 K で 2000 step アニールし、15.0 × 15.0 × 15.0 Å³ の大きさの計算セルの中央に配置し、周囲にそれぞれエタノール分子 30 個を配置した。1500 K で 5 ps 解離過程を解析した。エタノールの密度は実際の実験条件よりも高いが、これは限られた計算時間範囲内で反応を観察するためである。

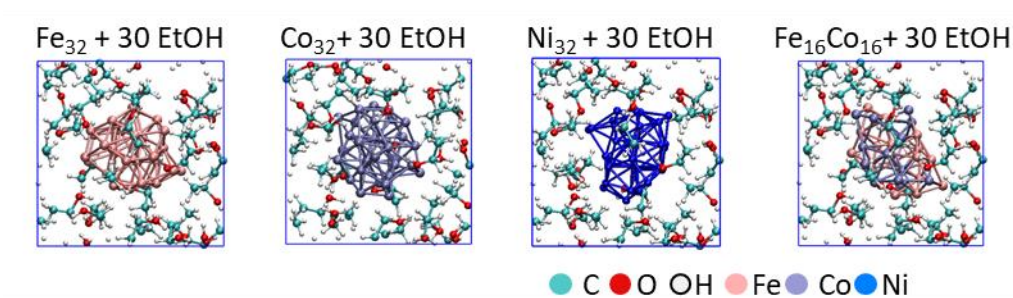


Fig 3.1. 初期座標のスナップショット。

3.2.2 反応総括

解析の結果、それぞれの触媒上において、エタノール中 C_{α} -H 結合、 C_{β} -H 結合、O-H 結合、C-O 結合の解離反応が発生し、 $Fe_{16}Co_{16}$ 上ではさらに C-C 結合も解離した (Fig 3.2). すべての触媒上で、O-H 結合の解離が最も多く観察された。 C_{α} -H 結合の解離は $Fe_{16}Co_{16}$ 上で最も多く観察された. 先行研究で、C-C 結合の解離は CH_xCO というすべての C_{α} -H 結合が解離したフラグメントで有利であることが知られており、実際に本計算でも $Fe_{16}Co_{16}$ 上でのみ C-C 結合の解離反応が観察された. C-O 結合の解離反応についてもすべての触媒上で観察されたが、特に Fe 触媒上で最も多く観察された.

以下、C-C 結合の解離反応、C-O 結合の解離反応機構について詳細に解析する. C-C 結合の解離反応は $Fe_{16}Co_{16}$ 上でのみ観察された. 反応は、 $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2O \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ の順で進行した. Fig 3.3 (a)は C-C 結合解離時のスナップショットと、共有結合の強さをあらわす Bond overlap population (BOP)の経時変化である. まず 4000 fs 時点で O1-Fe1 の結合が消失するのに伴い、O1 原子と触媒の結合も消失する. その後、C1-H1 が解離する. このとき、C1 と O1 間の結合が強まり、同時に C-C 結合が弱まる. この反応の特徴として、フラグメントと触媒の吸着点が挙げられる. 最初、フラグメントは C1 と O1 の 2 点で触媒に吸着しているが、C-C 結合解離前には O1 原子 lift-up により、C1 の 1 点のみでの吸着に変化している. O 原子 lift-up, C-C 結合の解離のプロセスについては、3.2.3 節で詳細に議論する.

C-O 結合解離反応については、 $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2 + OH$ という反応が最も多く、すべての触媒上で観察されたが、Fe 触媒上ではこの反応に加えて $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2O + H \rightarrow CH_3CH_2 + O + 2H$ と O-H 結合が解離したあとに C-O 結合が解離するケースも観察された. Fig 3.3 (b)は C-O 結合解離時のスナップショットと、BOP の経時変化である. O 原子と Fe 原子の結合が強くなるとともに、C-O 結合が弱まる. C-O 結合が解離したタイミングではまだ CH_3CH_2 フラグメントと触媒の間には結合がないが、解離後すぐに C 原子と Fe 原子間に結合が形成される. 3.2.4 節で詳細に議論する.

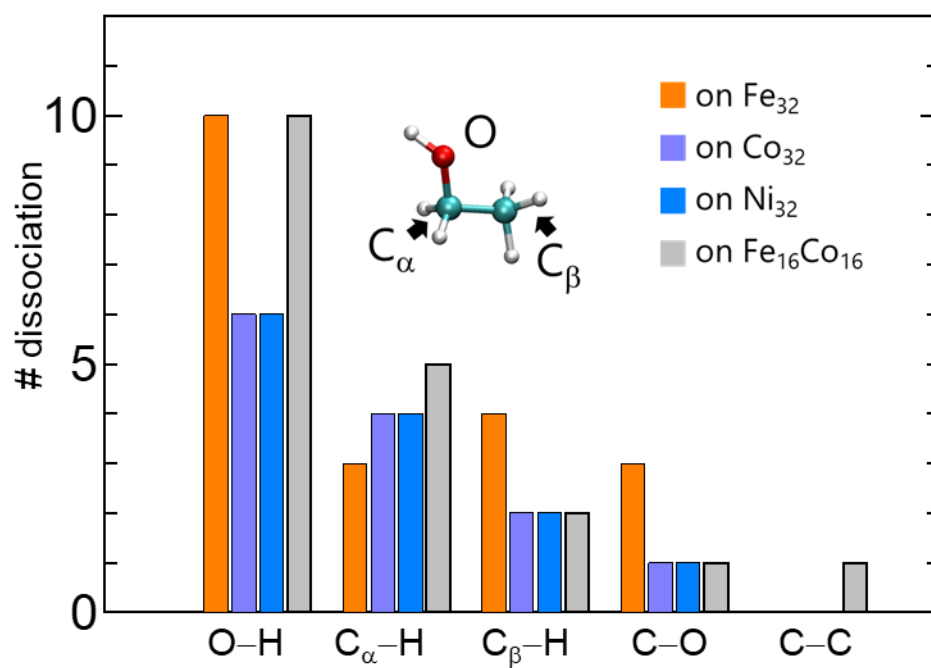


Fig 3.2. 観察された結合解離数.

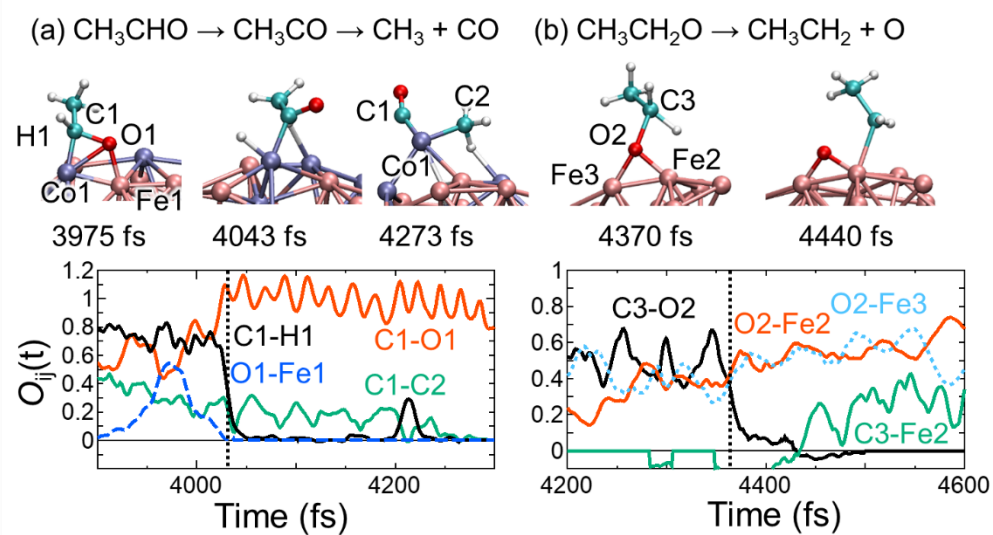


Fig 3.3. (a) C-C 結合解離反応と(b) C-O 結合解離反応のスナップショットと BOP の経時変化.

3.2.3 C-C 結合解離反応

C-C 結合解離反応が $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ においてのみ観察された理由についてエネルギー的に考察するために、Nudged Elastic Band (NEB) 解析[5]を行った。NEB 法の概念図を Fig 3.4 に示す。NEB 法では、まず 2 つの構造間の平均構造を作成し、ポテンシャルエネルギー表面上に等間隔に配置する (図中点線)。配置した各点を弾性的な紐 (Elastic Band) で結合し、紐が縮むように各平均構造を最適化する。最適化後のそれぞれの構造のポテンシャルエネルギーより、反応の活性化エネルギーを得ることができる。

C-C 結合の解離反応は

1. O 原子-触媒の結合消失
2. C-C 結合の解離

という 2 つのステップで起こるため、それぞれ別々に解析を行った。NEB 法を用いるためには初期座標と最終座標が必要であり、MD から得られた座標を最適化したものを用いた。ステップ 1 の最終座標とステップ 2 の初期座標は同一である。触媒元素による違いを比較するため、Co, Fe をそれぞれ置換した Fe_{32} , Co_{32} についての場合と比較した (Fig 3.5)。前半のプロセスでは Co_{32}

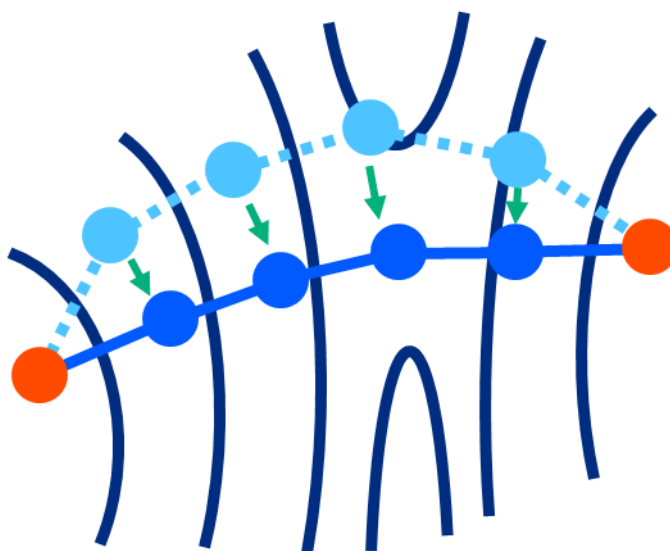


Fig 3.4. NEB 法概念図.

上で活性化エネルギーが大きく、後半では Fe_{32} 上で活性化エネルギーが大きかったため、総合して $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ において活性化エネルギーが 0.74 eV と最低となる結果が得られた。活性化エネルギーの大きさの差異の原因について、電子状態から説明することを試みた。

【O 原子 Lift-up 過程】

Step 1 の O 原子 Lift-up 過程では、それぞれの原子の電荷変化に最も大きな違いがみられた。反応が進むにつれ、Fig 3.6 (a)に M1 で示す電荷が O 原子 Lift-up 後に電子リッチとなるが、この度合が Co 触媒において顕著である。対して M2 で示す原子は Fe_{32} , $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ においては電子リッチとなるのに対し、Co では電子が減少する。つまり、O 原子 Lift-up 後に Co 触媒上では M1 に電子が移

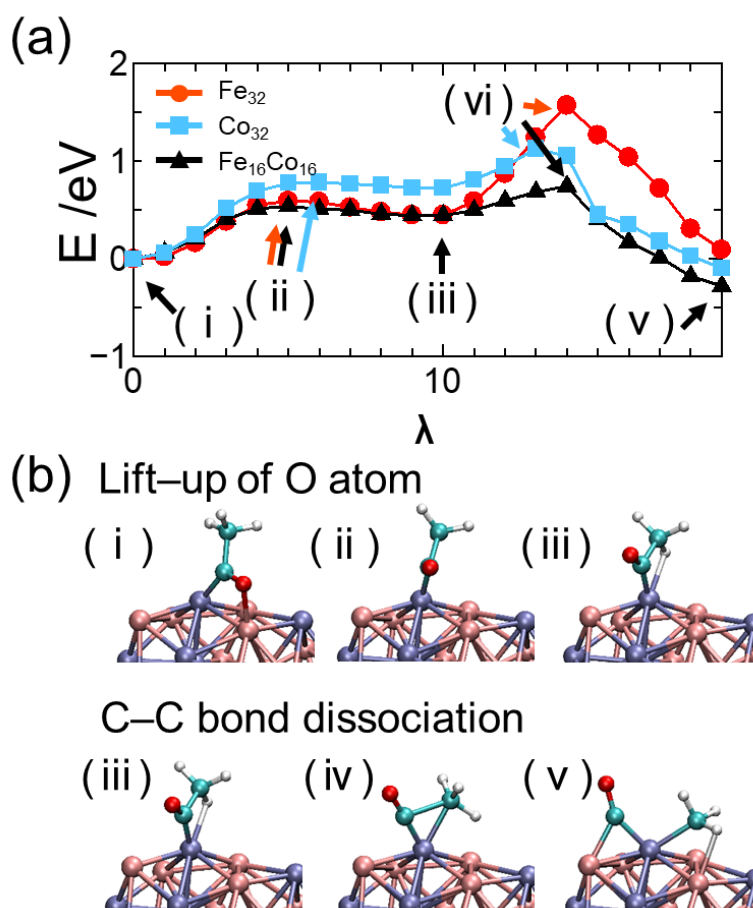


Fig 3.5. (a) C-C 結合解離過程のエネルギー変化と(b)各状態のスナップショット.

動するのに対し、 Fe_{32} 、 $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ においては M2 に電子が移動する。C α は正に帯電しているため、より M2 に電子が多い Fe_{32} 、 $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ が安定化したと考えられる。

【C-C 結合の解離】

O 原子 Lift-up 過程では原子の電荷変化に違いが見られたことに対し、C-C 結合解離過程では結合間の強さ変化に違いが見られた。Fig 3.6(b)は C α -C β 間と M2-C β 間の BOP の関係を示す。O $_{\text{C}\alpha-\text{C}\beta}$ の減少は C-C 結合の解離に対応する。O $_{\text{C}\alpha-\text{C}\beta}$ が 0.1 程度まで減少するとき、 Co_{32} と $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ ナノ粒子では O $_{\text{M2}-\text{C}\beta}$ が 0.6 まで上昇するのに対し、 Fe_{32} ナノ粒子では 0.4 程度までしか上昇しない。これは、M2 原子が Fe 原子のとき C-C 結合解離の遷移状態において M2-C β 結合が十分に強くないことを示す。

このように、反応の前半は O 原子が結合する原子が Fe 原子であることが有利で、後半は C 原子が Co 原子に結合することが有利であった。このことから、C-C 結合の解離反応には、Fe 原子と Co 原子が隣接するサイトが有利であることが分かった。

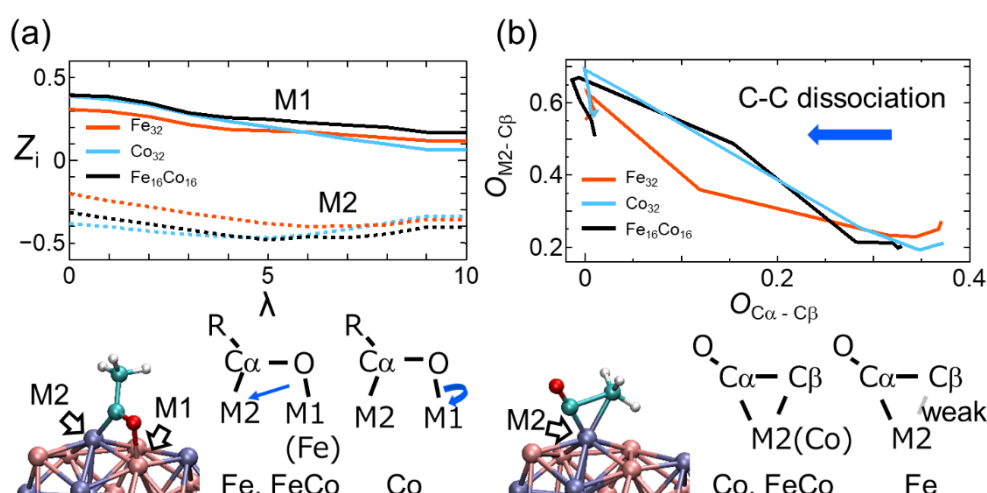


Fig 3.6. (a) C-C 結合解離過程のエネルギー変化と(b)各状態のスナップショット。

3.2.4 C–O 結合解離反応

続いて、C–O 結合解離反応について考察する。O–H 結合が解離したフラグメントが多いため、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}$ という反応に着目した。反応の始状態と終状態を構造最適化し、NEB 解析を行った。Fe 原子を Co 原子で置換した Co_{32} 、 $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ を最適化した座標についても NEB 解析をし、結果を比較した。 $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ については 4 パターンの置換を行った。置換した各座標のエネルギーを Fig 3.7 に示す。NEB 解析結果を Fig 3.8 (a) に示す。C–C 結合の解離反応では活性化エネルギーに差があったのに対し、C–O 結合解離反応では反応後の安定性が触媒ごとに異なり、 Fe_{32} において最も安定であることが分かる。解離反応後の吸着状態の安定性を予測するモデルとして d-band 理論[6]がある。d-band 理論は、触媒の d-band 中心の準位が高エネルギーにあるほど原子吸着のエネルギーが安定化するという理論である。Fig3.9 (a) に解離後の酸素原子が吸着する 3 つの触媒原子の d-band 中心の平均値を示す。C–O 結合解離反応によるエネルギー変化と d-band 中心の位置の関係は Fig3.9 (b) に示す。 Fe_{32} 、 Co_{32} と 4 つの $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ 置換構造のうち、最も安定な構造（構造 (1)）において d-band 理論と同じ傾向に従うことを確かめた。また、 $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ 置換構造同士を比較しても d-band 中心の平均と解離後の安定性が対応することが確認できた。以上より、Fe 触媒が C–O 結合の解離に有利なことと合金触媒の微視的な配列が触媒反応の挙動に影響することが分かった。

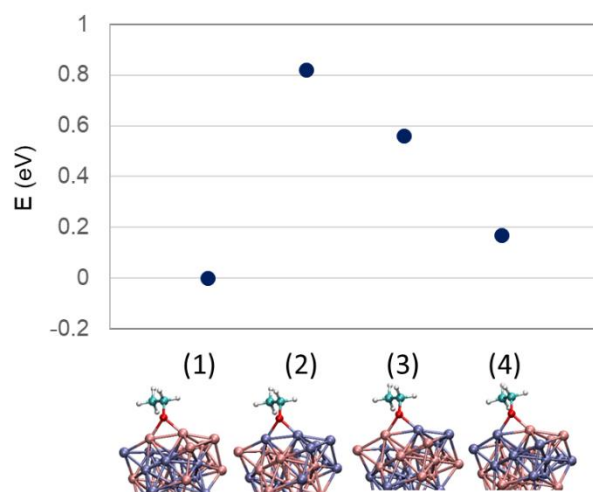


Fig 3.7. $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}$ への置換座標と各座標のエネルギー。

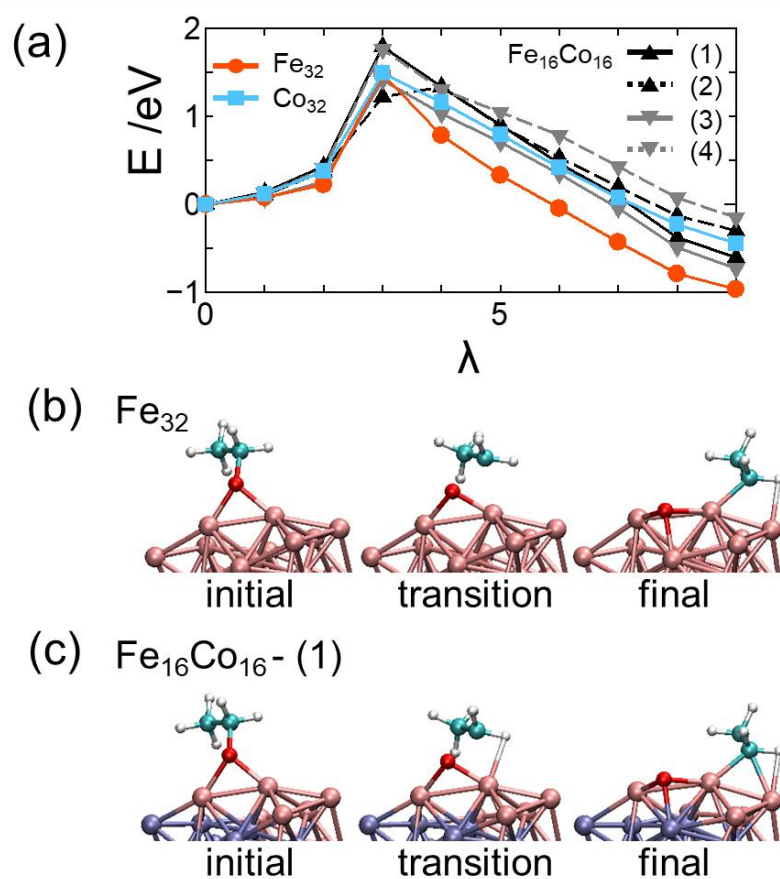


Fig 3.8. (a) C-O 結合解離反応の NEB 解析結果. (b) Fe 触媒と(c) FeCo 触媒の各状態のスナップショット.

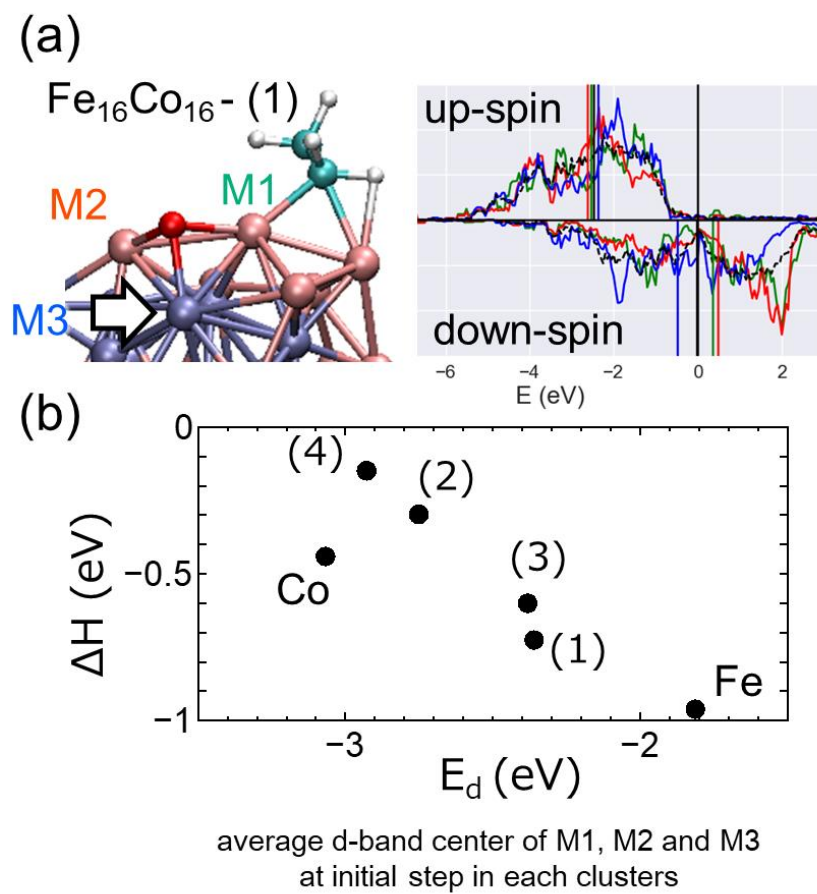


Fig 3.9. (a) 酸素原子吸着原子の d-band 中心. (b) d-band 中心と C-O 解離反応前後のエネルギー変化の関係.

3.3 炭素固溶による触媒反応への影響

3.3.1 計算条件

本節では、すでに解離した炭素原子が触媒に含まれる場合におこる影響を明らかにするため、Ni-C ナノ粒子上でのエタノール解離反応を解析する。電子状態計算には、スピン分極を取り入れていないことを除いて 3.2 節と同じ条件を用いている。FCC 構造の立方体とした Ni_{32} ナノ粒子のうちランダムに 8 原子を置換し、1500 K で 1500 step アニールしたものを Ni_{24}C_8 初期座標とした。 Ni_{24}C_8 ナノ粒子の周りにエタノール分子 29 個を配置し、1500 K で 10 ps 炭素源分子解離過程を解析した。計算結果は Ni_{32} を用いた同様の計算[7]と比較した。

3.3.2 解離結果の概要

C-H, C-O, C-C, O-H 結合の解離反応が確認され、Fig 3.10 (a)に示す生成物が生じた。 Ni_{32} ナノ粒子を用いた同様の計算では 10ps の間に計 23 個の水素の解離が報告されているのに対し、 Ni_{24}C_8 では 12 個と解離数が少ないことを確認した (Fig 3.10 (b))。また、水素解離数の増加はどちらの系においても時間経過によって低下することが分かった (Fig 3.10 (c))。以下、水素解離数低下の原因について詳細に解析する。''

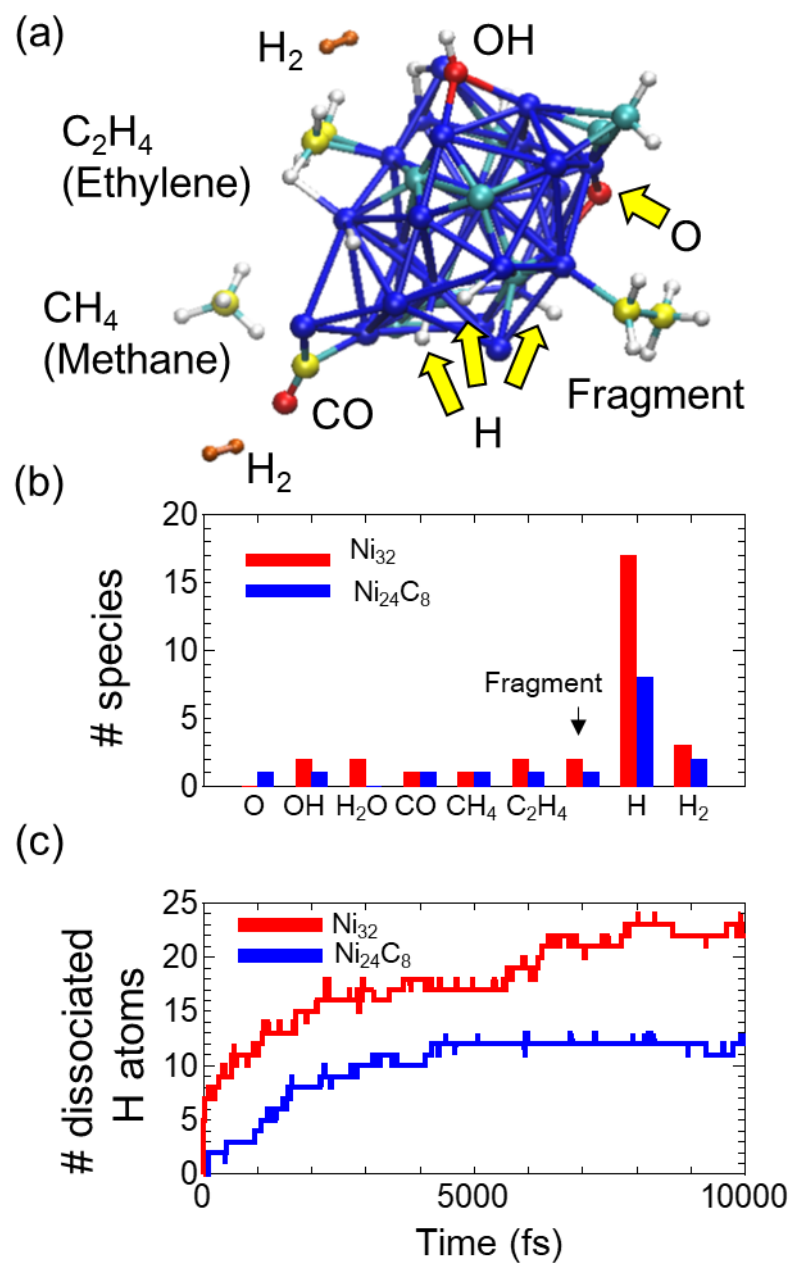


Fig 3.10. (a) 10 ps の解析後の Ni_{24}C_8 と生成物のスナップショット. (b) 10 ps 解析後の反応生成物の Ni_{32} と Ni_{24}C_8 での比較. (c) 水素解離数の経時変化.

3.3.3 水素解離数が少ない原因の考察

まず、典型的な C-H 結合解離反応について、各原子間の結合の BOP の変化と電荷の変化を解析した (Fig 3.11). BOP をみると、C1-H1 結合が解離したのち、Ni1-H1, Ni2-H1, C1-Ni1 の結合が強くなっていることが分かる. これは Ni が結合のために電子を供給する必要があることを示している. 続いて、10 ps 時点での各触媒原子と吸着する水素原子の電荷について Fig 3.12 に示す. 炭素原子が固溶することにより、Ni 原子の電荷が変化しており、Ni₃₂ 中では平均電荷が 0.24 であるのに対し、Ni₂₄C₈ 中では平均電荷が 0.35 とより電子が少なくなっている. これは Ni 原子より電気陰性度の大きい炭素原子が固溶することにより、Ni 原子より電子をひきつけたと考えられる.

エタノール分子の解離反応で生じた水素原子が触媒に吸着するためには触媒側から結合のために電子供与が必要であるため、Ni 原子が水素原子結合のために電子を供給する能力が低下することが反応数減少につながったと考えられる.

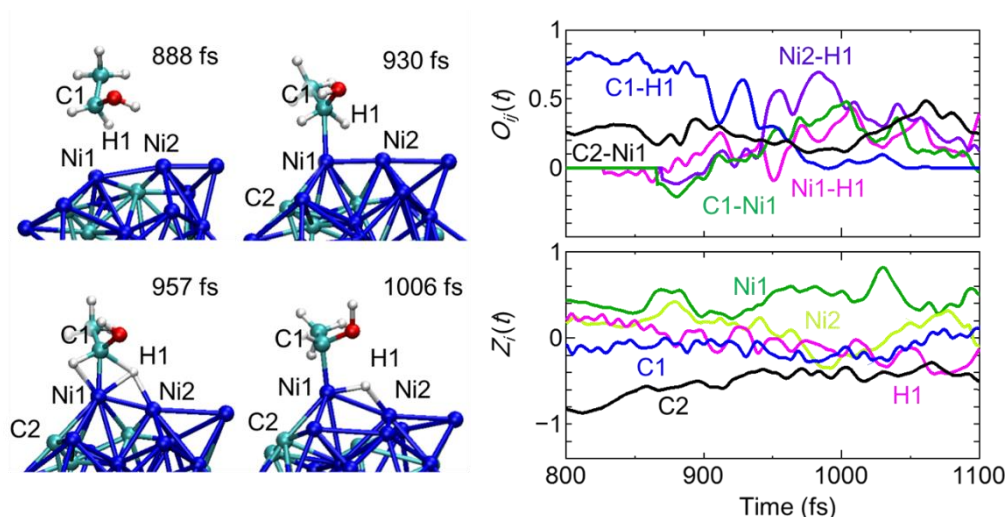


Fig 3.11. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}$ 反応のスナップショットと、BOPと電荷の経時変化.

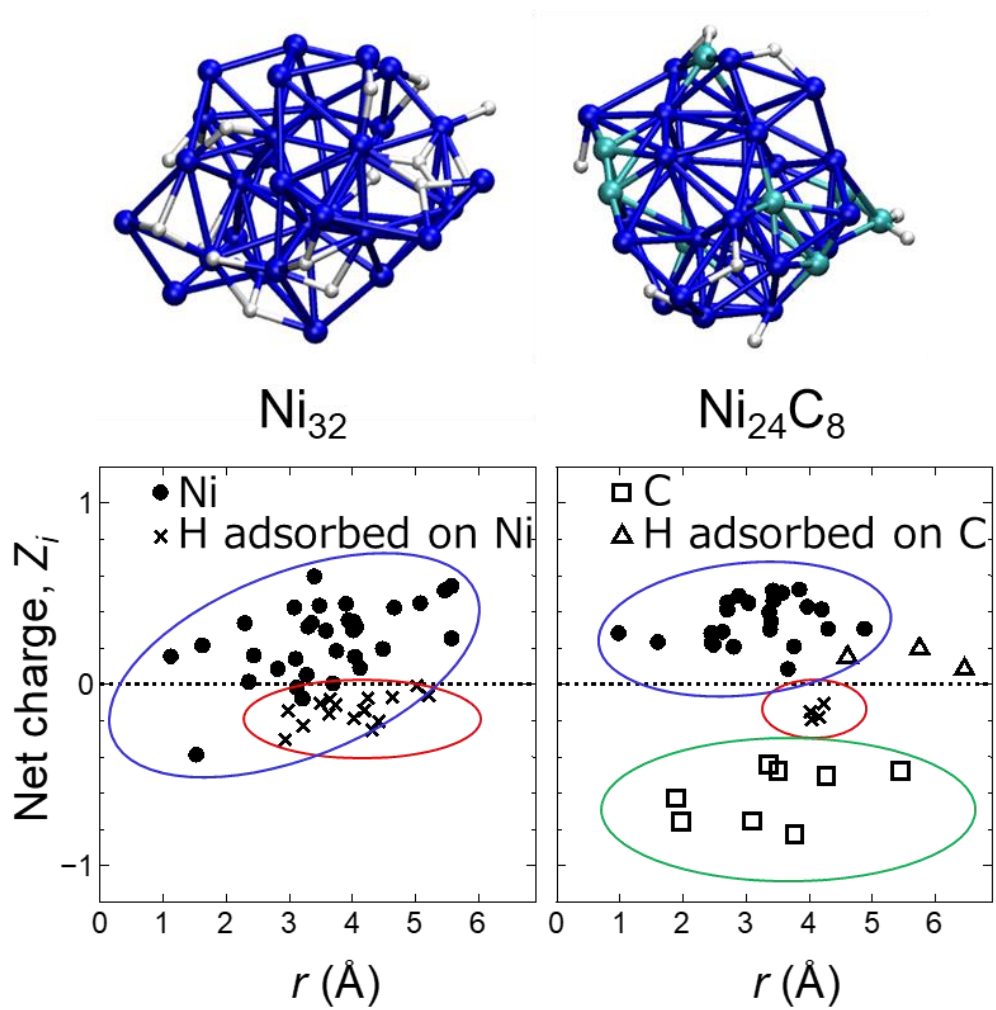


Fig 3.12. 10 fs 時点での触媒中原子と触媒に吸着した水素原子の触媒重心からの距離と電荷の関係.

3.4 炭素供給過程の結論

3 章では、炭素供給過程について炭素源分子であるエタノール分子の解離反応に触媒が与える影響を解析した。3.2 節では触媒元素による触媒反応の差異を解析し、3.3 節ではすでに解離した炭素原子が触媒に含まれる場合におこる影響を明らかにするために Ni-C 触媒上と Ni 触媒上でのエタノール分子解離反応を比較した。解析結果が CNT 合成にどのようにつながるかについて

- 触媒の局所設計による表面吸着種制御
- 触媒の電荷制御による表面吸着種制御

という 2 点を議論する。

【触媒の局所設計による表面吸着種制御】

Fe, Co, FeCo 合金触媒上でのエタノール解離反応を比較することにより、触媒の局所構造が解離反応に重要であることが分かった。C-C 結合の解離反応においては Fe と Co の隣接サイトが有効にはたらき、C-O 結合解離反応には Fe 原子が近接したサイトが有利となる。これは、同じ C/O/H 原子の組合せでも、触媒によって表面吸着種を変化させられることを示している。特に C-C 結合の解離に有効なサイトの解明は、触媒上での単原子炭素 (C_1) の量の制御につながる。Ni 触媒上でのエチレンの解離反応を解析した先行研究では C-C 結合の解離反応は観察されていない[8]ことから C-C-O でなく C-C という骨格から C-C 結合を解離することは難しく、エタノールの C-C 結合解離反応は、単原子炭素を供給する経路として重要であると考えられる。また、単一 CNT の成長速度の温度依存性を解析した実験より CNT 成長の活性化エネルギーは 0.91 eV[9]というデータがあるが、今回得られた FeCo 隣接サイトでは 0.74 eV, Fe 上, Co 上では 1 eV 以上であることから、C-C 結合解離反応も CNT 成長過程における律速段階の候補として考えられる。

【触媒の電荷制御による表面吸着種制御】

エタノールは触媒上で無制限に反応するわけではなく、エタノールからの水

素原子解離反応は徐々に遅くなることが分かった。C-C 結合の解離のためには CH_xCO という構造にならなければいけないため[7], 水素原子がエタノールから解離することは重要である。原因としては, 触媒上に一度に吸着できる吸着子の数に制限があることが考えられる。また, Ni に炭素原子が固溶すると, 炭素原子の電気陰性度が低いため, Ni の電荷が少なくなり, 水素吸着に対して不利となったことから, 触媒の電荷が吸着子の数に影響している。

より多くの水素原子を吸着させるためには触媒に電荷を注入することが有効になると考えられる。また, 水素原子は $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ という水素形成反応か $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ という水形成反応によって脱離するため, 一度に多くの水素を吸着させることで, 水素の脱離速度も向上すると考えられる。

以上より, 触媒の電荷を制御することによって表面吸着子を制御するという合成法, 例えば, 触媒を配置する基板には SiO_2 などの絶縁体を用いることが多いが, 電極上に触媒を配置して触媒の電荷を制御する合成法が考えられる。

また, 金属 CNT の成長速度が半導体 CNT の成長速度より遅いことを利用して半導体 CNT を選択的な成長ができるという実験結果[10]があるが, この成長速度の差の一つの可能性としても, CNT による触媒金属の電荷変化が考えられる。CNT が成長するに従い電子を吸収しうる炭素原子は増加するが, 半導体 CNT では触媒と絶縁されているため金属 CNT でより電荷吸引が働き, 成長速度低下につながっている可能性が提案できる。

第 3 章参考文献

- [1] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, Chem. Phys. Lett. **360**, 229 (2002).
- [2] S. Zhang, Y. Hu, J. Wu, D. Liu, L. Kang, Q. Zhao, and J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **137**, 1012 (2015).
- [3] S. Fukuhara, M. Misawa, F. Shimojo, Y. Shibuta, Chem. Phys. Lett. **731**, 136619 (2019).
- [4] S. Fukuhara, F. Shimojo, and Y. Shibuta, Chem. Phys. Lett. **679**, 164 (2017).
- [5] G. Henkelman and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).
- [6] B. Hammer and J. Norskov, Adv. Catal. **45**, 71 (2000).
- [7] T. Oguri, K. Shimamura, Y. Shibuta, F. Shimojo, and S. Yamaguchi, J. Phys. Chem. C **117**, 9983 (2013).
- [8] K. Shimamura, Y. Shibuta, S. Ohmura, R. Arifin, and F. Shimojo, J. Phys. Condens. Matter **28**, 145001 (2016).
- [9] K. Otsuka, S. Yamamoto, T. Inoue, B. Koyano, H. Ukai, R. Yoshikawa, R. Xiang, S. Chiashi, and S. Maruyama, ACS Nano **12**, 3994 (2018).
- [10] Z. Zhu, N. Wei, W. Cheng, B. Shen, S. Sun, J. Gao, Q. Wen, R. Zhang, J. Xu, Y. Wang, and F. Wei, Nat. Commun. **10**, 1 (2019).

第 4 章

加速分子動力学法による炭素原子拡散過程の解析

4.1 概要

3 章では CNT の形成において、炭素原子が触媒に供給される過程について解析した。4 章では供給された炭素原子が触媒中を拡散する過程について解析する。3 章で扱った化学反応についてはそれぞれの反応はフェムト秒からピコ秒のオーダーで発生するが拡散現象についてはナノ秒やマイクロ秒以上のオーダーとなる。対して MD 計算では数ナノ秒程度が限界であり、十分に拡散の伴う現象を解析することが難しい。そこで、4 章では MD 計算に加速手法を取り入れることで、炭素原子拡散過程を解析することを目標とする。4.2 節で MD 計算の加速手法について、既存手法とその課題、新たに開発した手法[1]について述べる。開発手法を 4.3 節で粒界が存在する鉄中の炭素原子拡散、4.4 節で表面が存在する系での炭素原子拡散に適用する。

4.2 加速手法の開発

4.2.1 Metadynamics 法

分子動力学の加速手法として、1990 年代に Voter によって Hyperdynamics 法が提案された[2]。Hyperdynamics ではポテンシャルエネルギーの谷にバイアスポテンシャルを追加することで系の状態遷移を加速する。適切なバイアスを設定することができれば効率的に系の状態遷移を加速できるが、通常はポテンシャルエネルギーの谷の形状は未知であるためバイアスの設定は簡単ではない。ポテンシャルエネルギーの谷からの状態遷移を目的とする別の手法として Metadynamics[3]法がある。Metadynamics では（式 4.2.1）で示すようにガウス関数が逐次的に反応座標 q に対して加えられる。

$$V_{\text{bias}}(q, t) = \sum_{k\tau < t} W(k\tau) \exp \left[-\frac{(q(t) - q(k\tau))^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.2.1)$$

この式は、待機時間 τ ごとに、系がその時点で示す反応座標を中心としてバイアスが加えられることを示す。バイアスが加えられることで、一度出現した状態の出現確率が低下し、相対的にはほかの状態の出現確率が高くなる (Fig 4.1)。このように、出現した状態の次回以降の出現頻度を下げるというアルゴリズムにより、事前にポテンシャルエネルギーの谷の形状を知らずとも、自動的に形状に適合するようなバイアスを加えることができる。ガウス関数の高さは Well-Tempered Metadynamics [4] という方法を用いて、(式 4.2.2) のように調整される。

$$W(k\tau) = W_0 \exp \left(-\frac{V_{\text{bias}}(q(k\tau), k\tau)}{k_B \Delta T} \right) \quad (4.2.2)$$

ここで、 ΔT は

$$\gamma = \frac{T + \Delta T}{T} \quad (4.2.3)$$

とあらわされる。 γ はバイアスファクターと呼ばれ、エネルギー表面の圧縮率に対応する。このようにガウス関数の高さを調整することにより、最終的なエネルギー表面は $1/\gamma$ となり、出現頻度の低い状態のサンプリングが可能となる。

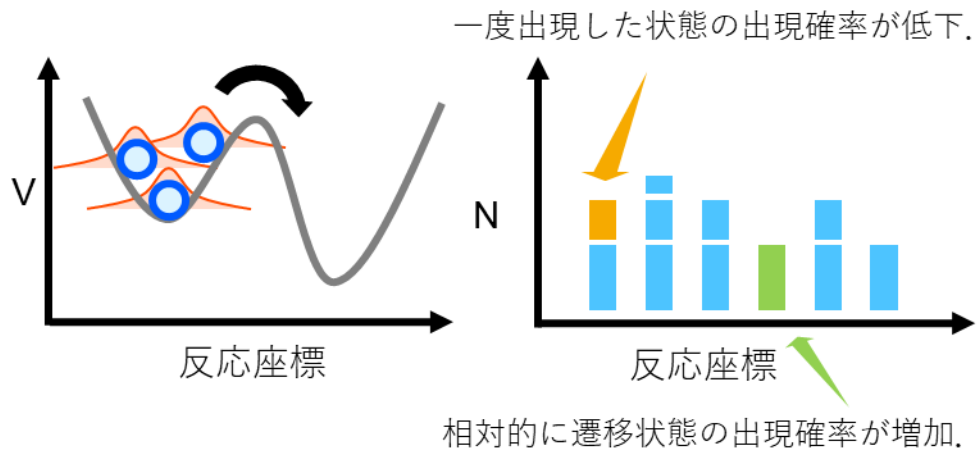


Fig 4.1. Metadynamics 法の原理。

4.2.2 反応の連続的な加速

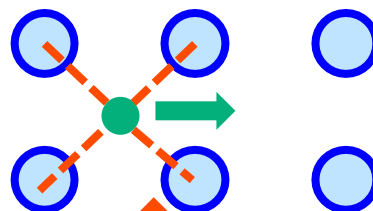
Metadynamics 法を用いることによって、反応座標を定めれば本来出現頻度の少ない状態もサンプリングすることが可能となる。しかし、原子の拡散反応のように 1 つの反応ではなく、複数の連続した反応を加速するために反応座標を設定するのは容易ではない。

本節では、Metadynamics を応用して連続した化学反応を加速する手法である Collective Variable Driven Hyperdynamics (CVHD) 法[5]について述べる。例として、ある溶質原子が溶媒原子中を移動する現象を考える。反応座標は、溶質原子が反応をすると 1 となるように設定する。たとえば、Fig 4.2 のように近接する触媒原子との結合をもとに設定し、原子が移動すると一部の結合が長くなることより値が大きくなる反応座標を設定できる。この反応座標をもとに Metadynamics と同様にバイアスを加えていくと、反応前の状態が不安定となり、反応が加速される。

Metadynamics では、主な目的が反応座標空間の出現頻度をサンプリングすることであるのに対して、CVHD 法では状態遷移の加速自体を目的とするた

反応座標

近接する触媒原子との結合をもとに設定。



$$X = \left(\sum \chi_i^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

$$q = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \pi \left(\min \left(\frac{X}{\chi_{cut}}, 1 \right) \right)^2 \right)$$

Fig 4.2. 反応座標の設計例。

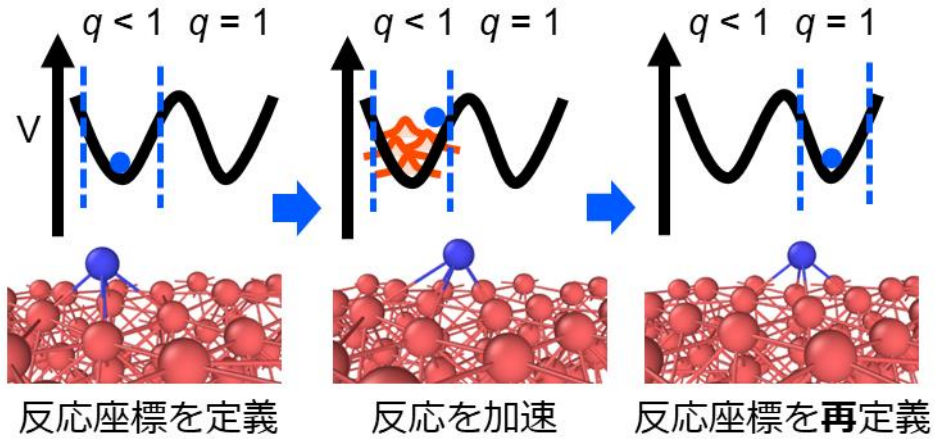


Fig 4.3. CVHD 法 の概念図.

め, 状態遷移が一度起これば設定した反応座標の役割は終わる. そこで, CVHD 法では状態遷移後に新たに反応座標を設定する (Fig 4.3). 反応座標を固定しなくてよいことにより, Metadynamics に対して柔軟な反応座標の設計が可能となる.

また, CVHD 法では遷移状態の反応座標にはバイアスがかかっていないという条件つきで, もとの MD に対する加速倍率 α を

$$\alpha = \langle \exp[\beta \Delta V(q)] \rangle \quad (4.2.4)$$

とバイアスポテンシャルのアンサンブル平均によって計算することができる.

4.2.3 CVHD 法とその課題

加速手法開発の検証として bcc Fe 中の炭素原子拡散を加速する. CVHD 法で用いる反応座標としては原子間結合のひずみに基づく関数[5]を用い, 炭素原子がサイトからサイトへ移動する現象を 1 つの反応と捉える. 結合のひずみ χ_i は各結合 i に対して

$$\chi_i = \max \left(0, \frac{r_i - r_i^{\min}}{r_i^{\min}} \right) \quad (4.2.5)$$

と与えられる. r_i は結合長さを, r_i^{\min} は反応前の結合長さを表す. 続いて全体

ひずみ X を，整数 p を用いて

$$X = \left(\sum_i \chi_i^p \right)^{\frac{1}{p}} \quad (4.2.6)$$

と定義する．最終的な反応座標は

$$q = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \pi \left(\min \left(\frac{X}{\chi_{cut}}, 1 \right) \right)^2 \right) \quad (4.2.7)$$

と定義する．ここで χ_{cut} は，対象反応の遷移状態での X を $X_{\text{transition}}$ としたときに， $X_{\text{transition}}$ より小さい値となるように設定し，遷移状態にバイアスポテンシャルが印加されないようにする． $X_{\text{transition}}$ は解析前には未知であるが，想定される反応経路でとりうる $X_{\text{transition}}$ の値のうち，最小のものより小さい χ_{cut} を設定する．

Fe 中の炭素原子を加速するときの反応座標の各パラメーターについて述べる．まず，(式 4.2.5) のひずみ関数で考慮する結合は対象とする炭素原子と 2.1 Å 以内の Fe 原子とした．これは炭素原子が Fe 原子の八面体中心にある場合の C-Fe 結合長 2.03 Å より長くなるよう設定しており，ひずみ関数には炭素原子に近接する Fe 原子との結合が取りこまれる． r^{min} は Fe 原子の 4 面体中心にある場合の C-Fe 結合長に対応する 1.6 Å とした． χ_{cut} は 0.65 と設定した．

この反応座標に対して，4.2.1 節で述べたようにバイアスを加えることで反応を加速する．バイアスのパラメーターについて述べる．反応座標に対して加えるガウス関数の高さの初期値（(式 4.2.2) 中の W_0 ）は 0.01 eV，幅は 0.05 に設定した．バイアスファクターは 20 として（式 4.2.2）に従って一度バイアスが加わった位置へのバイアスは小さくする．ガウス関数は 100 step に 1 回追加した．

原子間ポテンシャルとしては Lau らによって作成された EAM ポテンシャル [6] を用い，粒子数，圧力，温度一定の NPT 計算を行った．タイムステップは 1 fs に設定した．すべての計算は LAMMPS と Bal らによってコードを一部追加された PLUMED プラグインを用いた．

まずは、通常の CVHD 法を用いて 1 つの炭素原子の拡散を加速した (Fig 4.4). Fe 原子 2000 個 ($10 \times 10 \times 10$ の単位格子に相当) 中に炭素原子を配置した. 300 K 下での拡散現象を加速したところ, 4.3×10^7 の加速倍率が得られた. 同様の解析を 400 K, 600 K でも行いアレニウスプロットを用いて活性化エネルギーを 0.689 ± 0.015 eV と求めることができた. 比較のため通常の MD でも高い温度 (1000 K, 1200 K, 1400 K) の解析から活性化エネルギーを求めると 0.703 ± 0.001 とよく一致することが確かめられた.

続いて、炭素原子を 2 つにして加速する. 先ほどひずみ関数に 1 つの炭素原子と近接する Fe 原子の結合を取り入れていたところを, 2 つとも炭素原子について近接する Fe 原子の結合を取り込む (Fig 4.5 (a)). 炭素原子が 2 つの系について同様に CVHD 法で加速を行い, 加速率について炭素 1 つの系と比較した (Fig 4.5 (b)). 加速率は 1.7×10^7 であり, 炭素原子が 1 つの系のおよそ半分となっている. 加速率が低下する原因は, 対象とする反応が 2 つであっても, 反応座標が 1 つであることだと考えられる. CVHD 法では反応が観察されるたびに反応座標をリセットするが, 反応座標が 1 つでは, どちらかの炭素原子が移動したときにまだ反応していないもう 1 つの炭素原子への加速もリセットされる.

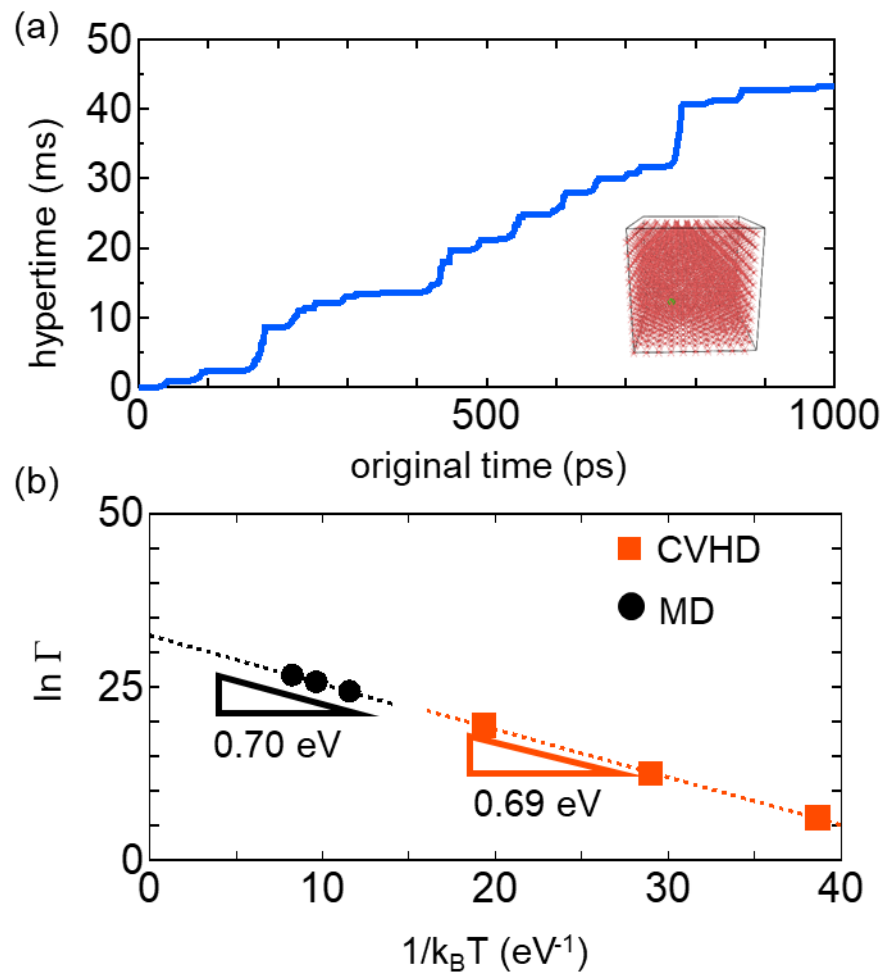


Fig 4.4. (a) 炭素拡散を CVHD によって加速したときの加速時間の変化. (b) 原子移動回数についてのアレニウスプロット.

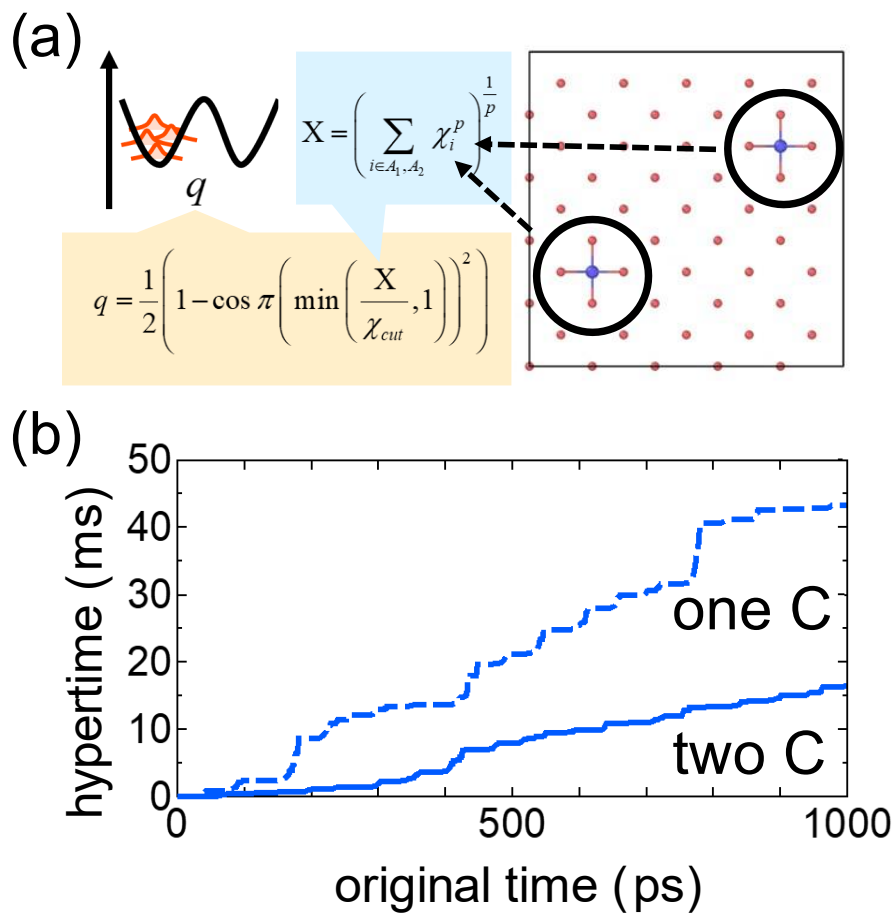


Fig 4.5 (a) 炭素原子が 2 つ存在する場合の反応座標. (b) 炭素原子が 1 つの系と 2 つの系での加速効率の違い.

4.2.4 CVHD 法の並列実行

複数炭素原子加速時における加速率低下の問題を解決するために, CVHD 法の並列実行を試みた. 具体的には 4.2.3 節では 2 つの炭素原子と近接 Fe 原子との結合を 1 つの反応座標に取り込んでいたが, それぞれの炭素原子ごとに反応座標を別に用意し, バイアスも別に加えるというアルゴリズムに変更した (Fig 4.6 (a)). C-Fe 結合のひずみを足し合わせる (式 4.2.6) は, 4.2.3 節ではすべての C-Fe 結合を一つの X に足し合わせていたところ, 並列実行では加速対象の炭素原子 j にたいして X_j を (式 4.2.8) にようにそれぞれ用意する.

$$X_j = \left(\sum_{i \in A_j} \chi_i^p \right)^{\frac{1}{p}} \quad (4.2.8)$$

ここで A_j は原子 j と近接する Fe 原子の結合の集合を表す. この X_j を用いて反応座標も加速対象の原子 j ごとに

$$q_j = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \pi \left(\min \left(\frac{X_j}{\chi_{cut}}, 1 \right) \right)^2 \right) \quad (4.2.9)$$

と定義する.

この手法を用いて加速を行った結果を Fig 4.6 (b) に示す. 加速対象の炭素原子が複数になることでの加速率の低下は見られなかったが, 新たに 2 つの加速率の不一致という問題が生じた. これは, 計算系の中で時間の進みかたが異なることに対応するため不自然である.

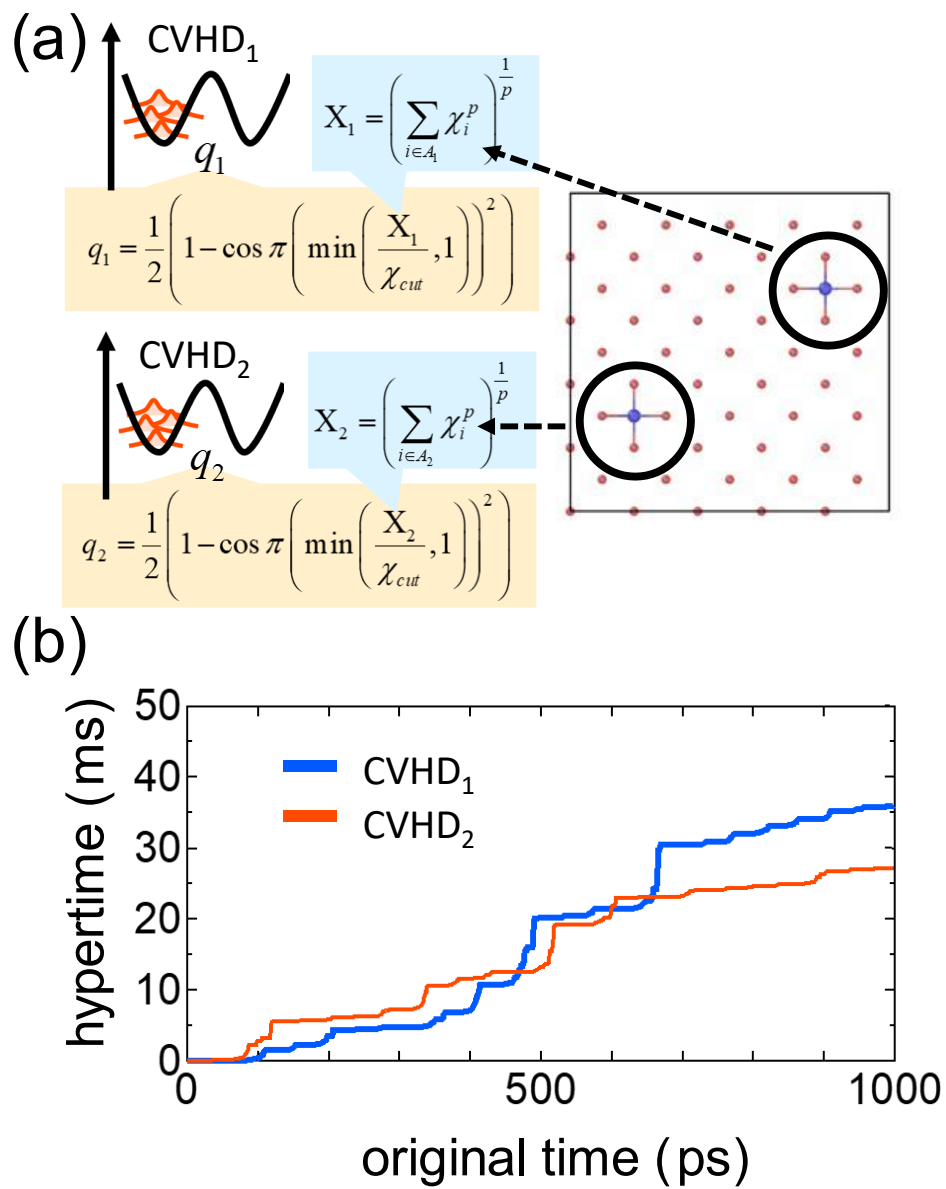


Fig 4.6. (a) 炭素原子それぞれに対して反応座標を設定する模式図.
(b) 設定した 2 つの反応座標についての加速時間.

4.2.5 加速率の制御

単純に並列実行をするだけでは、系のなかで時間発展が同期されないという問題が発生した。そこで、目標加速率をあらかじめ設定し、バイアスの追加方法を制御するアルゴリズムを加えることで系内部での加速率のずれを解消する手法を開発した。具体的には逐次的に加えるバイアスによって加速率が目標加速率を上回ったときに、以下の2つの操作を加える。

- (i) 新しいバイアスの追加を停止。
- (ii) 最後に加えたバイアスの除去。

この2つの操作を行うことで、加速率が目標加速率を越えないように制御する (Fig 4.7 (a))。

この加速率制御を用いることで、炭素原子2つを並行して加速した。目標加速率を 1.0×10^7 と 2.0×10^7 の2ケースについて加速計算を行い、それぞれ2つの炭素原子拡散反応の加速率を目標に一致させることに成功した (Fig 4.7 (b))。

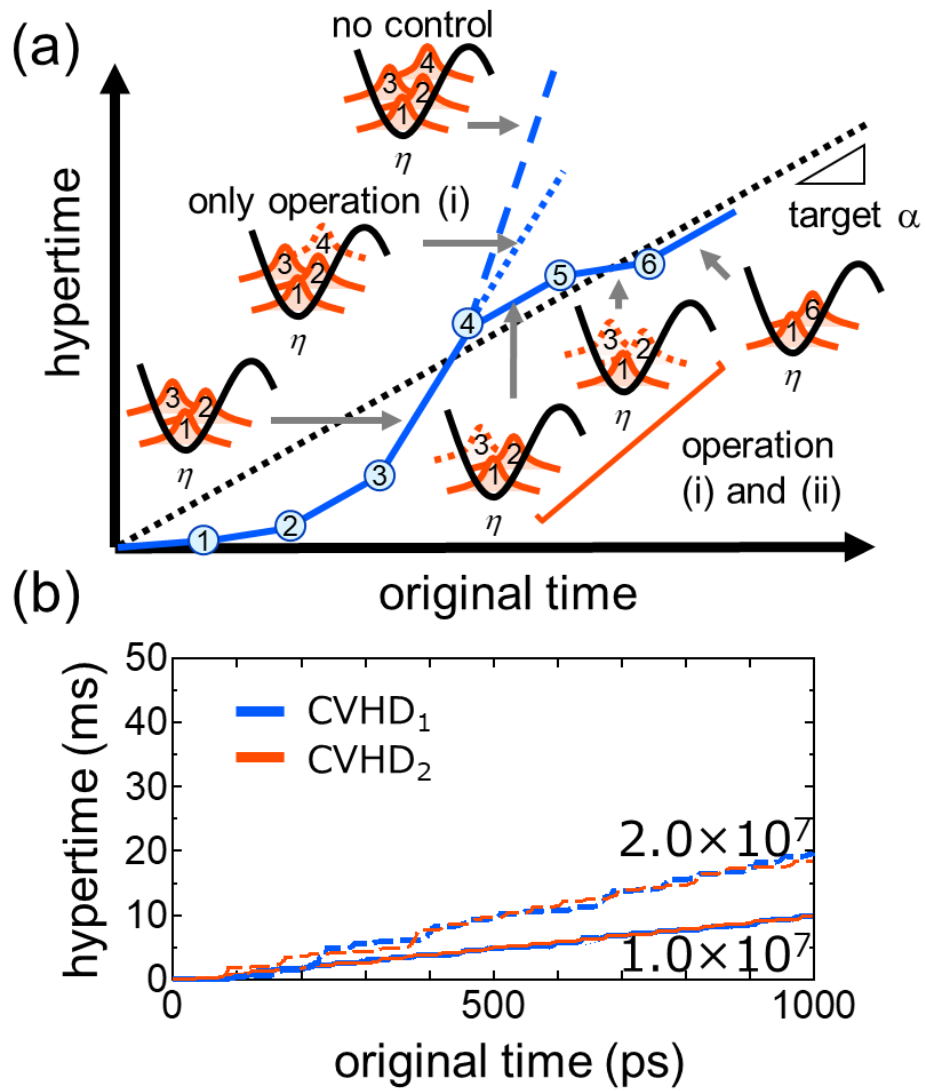


Fig 4.7. (a)加速率制御手法の概念図. (b) 2つの炭素原子拡散を目標加速率 2×10^7 と 1×10^7 に制御したときの加速時間変化.

4.3 鉄中炭素原子拡散への適用

これまでの解析は一様なバルク中の炭素原子拡散というそれぞれの反応が同様に期待される系での解析であったが、異なる反応でも加速率を制御できるかどうかを確認するため、粒界の存在する鉄中の炭素原子拡散に応用した。

Fig 4.8 に初期座標と計算の結果得られた炭素原子の軌跡を示す。初期座標としては、鉄 27072 原子による $\Sigma 3$ $\langle 110 \rangle$ (112) 双晶粒界を含む BCC 構造の格子間に炭素原子 27 個をランダムに配置した座標を用いた。300 K 下での計算であり、通常の MD 計算では炭素原子の拡散現象は観測できない。加速を実行した計算では炭素原子がバルク中を拡散している様子を観察できる。また、一度粒界へと拡散した炭素原子が粒界へとトラップされる粒界偏析の現象も観測することができた。バルク中、粒界中という 2 つの環境下の炭素原子を同じ加速率で加速することができ、加速しない MD では 5 ns 相当のステップ数であるが、加速により 100 ms 相当という 2×10^7 の加速率を達成できた (Fig 4.9)。

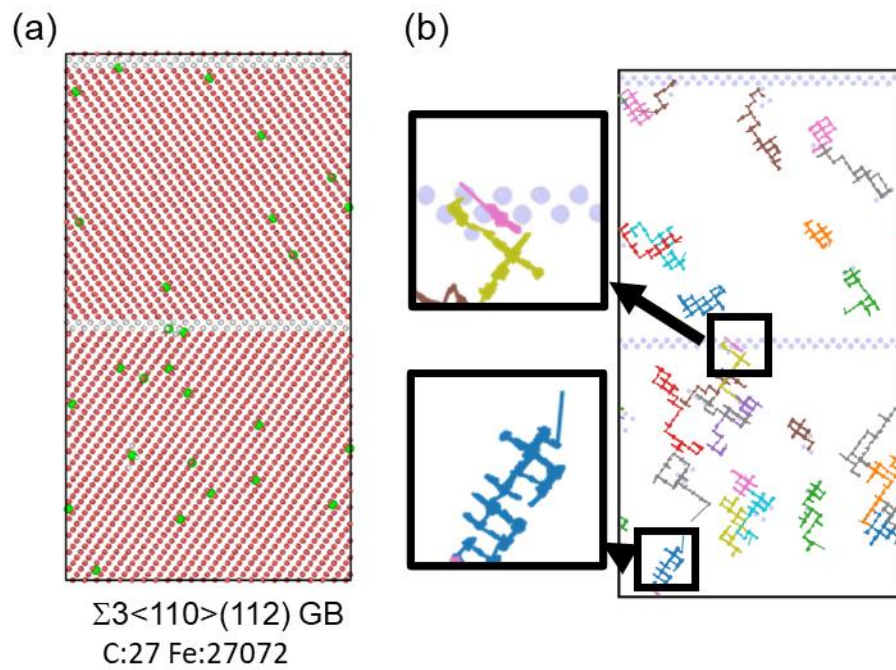


Fig 4.8. (a) 初期座標のスナップショット. (b) 炭素原子の拡散経路.

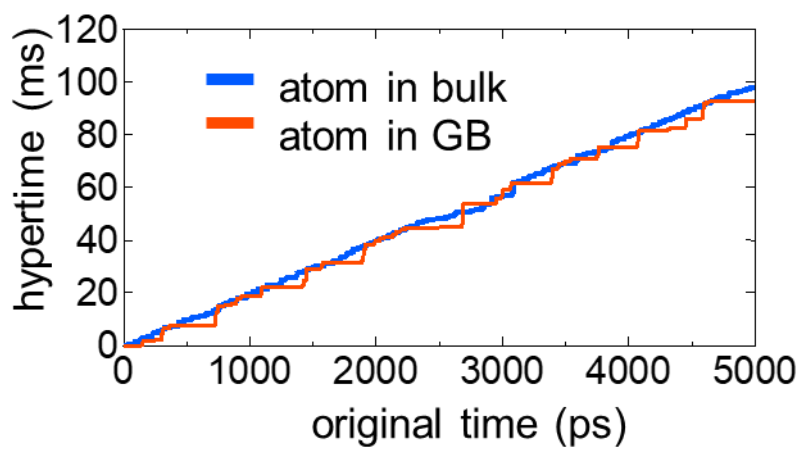


Fig 4.9. バルク中と粒界中に代表的な炭素原子に対する加速時間.

4.4 Ni 中炭素原子の拡散過程への適用

4.2 節で開発した加速手法をナノ粒子中の炭素拡散反応に適用する．特に，先行研究でも表面に炭素濃度が増加する層ができるとされている Ni ナノ粒子 [7]を対象とする．ナノ粒子の粒径によって拡散現象がどのように変化するかを調べるため，炭素濃度がほぼ等しく，粒径の異なる 2 つの系 $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ と $\text{Ni}_{807}\text{C}_{40}$ を用意し，並列 CVHD 法によって加速計算を行った．初期座標としては Wulff 型の fcc-Ni ナノ粒子の格子間にランダムに炭素原子を配置した座標を用いた．原子間ポテンシャルとしてはすでに CNT の核形成や成長の解析にも使用されている ReaxFF[8]を用いた．粒子数・温度・体積一定の NVT 計算を 300 K 下で行った．タイムステップは 0.25 fs とし，加速倍率 10^5 で 4×10^6 ステップ，100 μs 相当の計算を行った．

解析の結果， $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ と $\text{Ni}_{807}\text{C}_{40}$ のどちらでも表面近傍への炭素移動が確認された．Fig 4.10 に全炭素のうち，表面近傍に存在する炭素原子の割合の経時変化を示す．表面炭素原子数としては，(式 4.4.1) によって各炭素原子 i に対して定義される値を用いる． r_i は各炭素原子と Ni ナノ粒子重心の距離， d_0 は格子定数を a として， $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ では原子 2 層に対応する a ， $\text{Ni}_{807}\text{C}_{40}$ では原子 5 層に対応する $2.5 a$ を用いた．格子定数 a は 3.52 である． $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ では $2 a$ ， $\text{Ni}_{807}\text{C}_{40}$ では $3.5 a$ をの位置に表面が存在するため，表面 2 層以内に存在する原子が表面原子としてカウントされる．

$$\begin{aligned} s_i &= 1 & (r_i \geq d_0) \\ s_i &= \exp\left(-\left(\frac{r_i - d_0}{a}\right)^2\right) & (r_i < d_0) \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

どちらのナノ粒子でも表面近傍に炭素原子が集まるが，その速度は $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ のほうが早いことが分かった．

Fig 4.11 に炭素原子 1 つをナノ粒子中に配置するとき，その位置によって全体のエネルギーがどのように変化するかを解析した結果を示す．最表面の炭素原子のエネルギーを 0 とした．この図より，最表面層に炭素原子が存在する場合が最も安定であり，表面から 1 原子層の位置に炭素原子を配置する場合も，

より内部に配置するときよりもエネルギーが安定であることが分かる. このエネルギーの傾斜により, 表面に炭素原子が集まると考えられる. $\text{Ni}_{807}\text{C}_{40}$ の場合は, 表面から 2 原子層以上であれば, どの位置でも炭素原子を配置するエネルギーは変わらないことが分かる. このことから, 表面への析出駆動力は原子 1, 2 層の範囲でしか働かず表面近傍以外ではランダムウォークとなり, $\text{Ni}_{201}\text{C}_{10}$ より表面近傍炭素割合の増加が遅れたと考えられる.

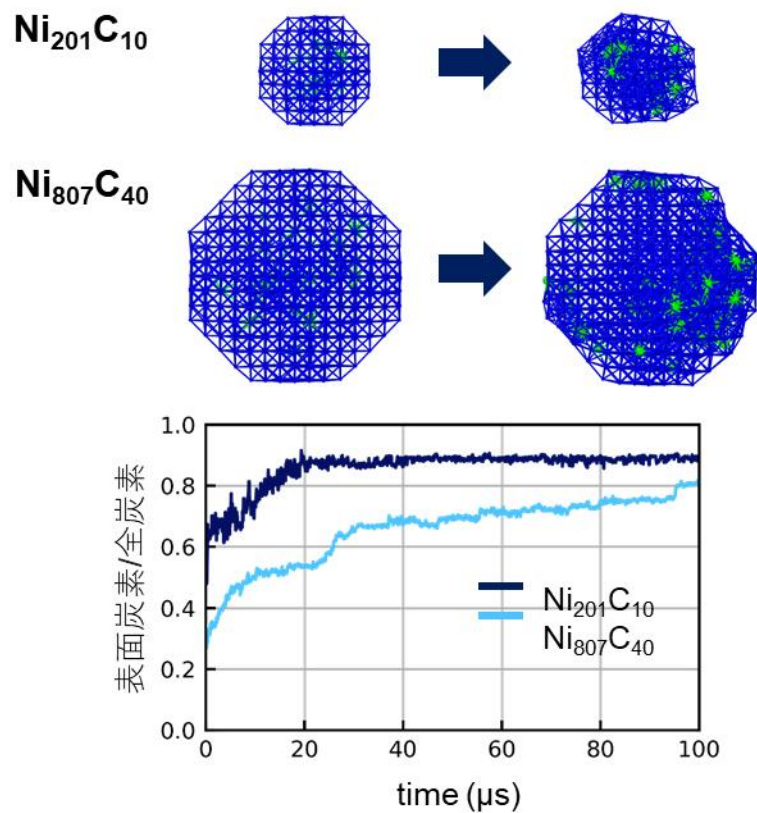


Fig 4.10. 表面炭素濃度の経時変化.

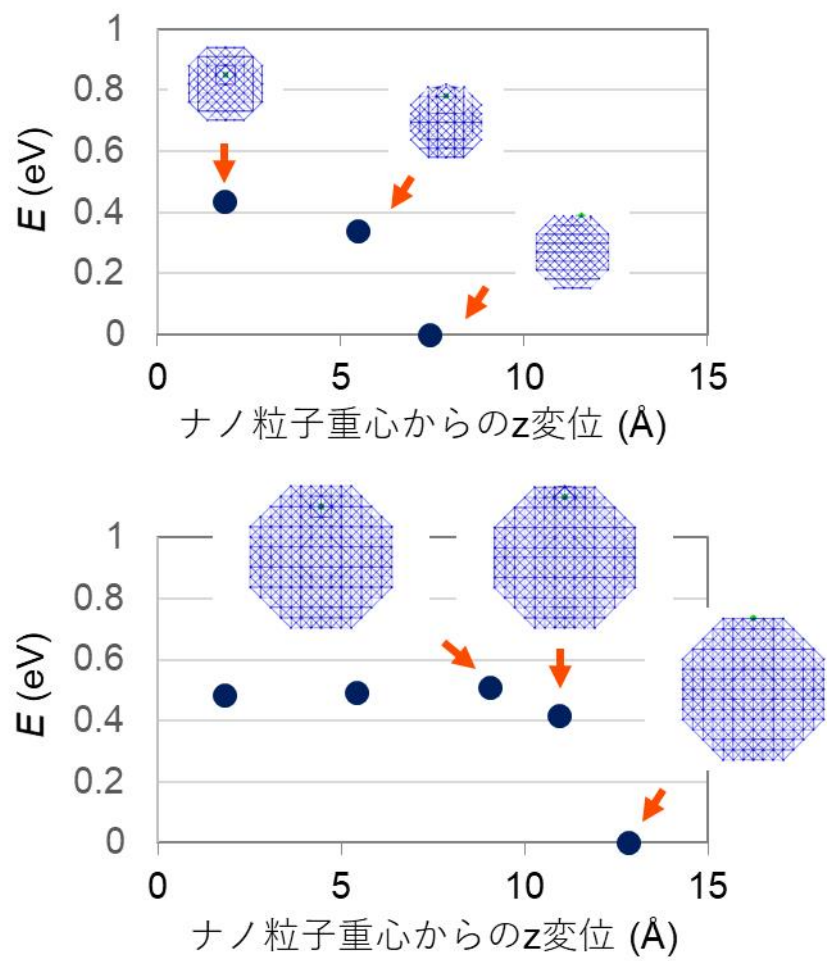


Fig 4.11. 炭素位置によるエネルギー変化.

4.5 炭素原子拡散過程結論

本章では、炭素原子拡散過程を解析するために、加速率制御を導入することで CVHD 法を並列実行する手法を開発した。CNT 合成において、触媒ナノ粒子の凝集を防ぐためには固体状態を保つ低温での合成が有利となる。固体状態での拡散現象はナノ秒程度の時間スケールが限界の MD で解析することが困難である。また、CNT 形成過程を解析するためには単一原子だけでなく、複数原子の拡散の様子を解析する必要がある。本章で開発した並列 CVHD 法では複数原子の拡散現象を同時に加速することに成功した。

触媒ナノ粒子中に一様に配置した炭素原子の拡散現象を解析したところ、触媒表面近傍の炭素濃度が増加する現象が見られた。また、この増加現象はナノ粒子サイズの粒径に依存していることが分かった。単一原子のエネルギーを解析することによってもエネルギーの安定性から表面近傍の炭素濃度が増加すること自体は予測できるが、増加の速度のようなダイナミクスが解析できるのは MD ならではである。

表面の炭素濃度増加は、CNT 成長にとってメリットとデメリットが提案されている。メリットとしては触媒表面の炭素原子濃度が増加することにより触媒と CNT の濡れ性が小さくなり、CNT の成長が Perpendicular モードと呼ばれるカイラリティを制御しやすいモードに制御できるという点である[9]。デメリットとしては触媒の凝集確率の増加である。Xiang らによると、Ni 触媒を用いて CNT を合成すると、合成後 Ni ナノ粒子の粒径分布が広がる現象を観測しており、これは炭素原子が触媒に固溶したことが原因と考えられている[10]。

最後に、本手法の適用についての注意点も述べる。一つ目は加速されない現象との相互作用である。CVHD 法や他の加速手法でも、加速 MD 法では加速をしたい反応を事前に決める必要がある。本章の場合は原子移動を加速対象と事前に定めている。逆に、加速対象として定めていない現象は加速されない。加速対象でない現象が、加速対象の反応より十分遅い場合は元々の MD でも加速分子動力学でも現象は観測されないと期待されるため問題とならない。また、加速対象の反応より十分速く、加速しない MD でも平衡状態にあるとみ

られる現象も大きな問題とならない。例えば原子の拡散過程においては原子振動のような現象が相当する。問題となるのは、MD のタイムスケールでは観測されないが、加速したタイムスケールでは観測されるはずの現象である。本章の計算ではナノ秒オーダーの現象があてはまる。粒界を含む鉄中での炭素拡散反応を解析したが、もし粒界が動く場合、粒界の動きと拡散現象の相互作用は拡散のみが加速されているため、正しく議論ができない。

並列 CVHD 法独自の注意点として、反応がそれぞれ独立していると仮定していることが挙げられる。各反応座標に加えたバイアスの量からどれだけの加速率に相当するかを計算しているが、もし 2 つの反応が相互に干渉する場合は別の反応座標へのバイアスも加わるため、加速時間の計算が困難となる。よって、炭素濃度が増加した系への適用は注意が必要である。

CNT の構造解析の上では、炭素原子の拡散だけでなく、炭素原子と炭素原子が結合を形成するような相互作用が重要となる。本節で用いた手法では炭素原子同士の相互作用を取り扱うことが困難であるため、次章では、炭素原子同士の結合形成を加速する手法を開発する。

第 4 章参考文献

- [1] S. Fukuhara, K. M. Bal, E. C. Neyts, and Y. Shibuta, *Comput. Mater. Sci.* **177**, 109581 (2020).
- [2] A. F. Voter, *J. Chem. Phys.* **106**, 4665 (1997).
- [3] A. Laio and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 230602 (2002).
- [4] A. Barducci, G. Bussi, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 020603 (2008).
- [5] K. M. Bal and E. C. Neyts, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4545 (2015).
- [6] T.T. Lau, C.J. Först, X. Lin, J.D. Gale, S. Yip, K.J. VanVliet, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 215501 (2007).
- [7] Y. Magnin, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 205502 (2015).
- [8] J. E. Mueller, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. C* **114**, 5675 (2010).
- [9] M. He, Y. Magnin, H. Amara, H. Jiang, H. Cui, F. Fossard, A. Castan, E. Kauppinen, A. Loiseau, and C. Bichara, *Carbon* **113**, 231 (2017).
- [10] R. Xiang and S. Maruyama, *R. Soc. Open Sci.* **5**, 180345 (2018).

第 5 章

Metadynamics による炭素組織形成過程の解析

5.1 概要

4 章では炭素原子の拡散過程を解析したが、5 章では炭素原子が触媒から析出する過程を解析する。

析出現象については状態図として詳しく調べられてきた。状態図の考えかたをナノスケールに適用するとき問題となるのは、析出の定義である。マクロなスケールでは金属中の炭素原子と析出した炭素原子の区別をつけるのは容易であるが、ナノスケールではどのような状態を析出とみなすかの定義が難しい。モンテカルロ法によって Ni-C ナノ粒子の状態図を計算した先行研究でも固溶状態と析出状態の定義は明確にされていない[1]。

本章では、析出現象をあらわすための反応座標を設定することで、ナノ粒子において析出状態を明確にし、析出現象の自由エネルギーを計算する[2]。さらに、析出した炭素原子が CNT の初期構造を形成する過程についても反応座標を設定し、自由エネルギーを解析する。

5.2 節で Metadynamics を用いた自由エネルギー、活性化自由エネルギーの計算手法と、炭素組織形成過程を解析するための反応座標の具体的な設計方法について述べ、5.3 節で炭素原子の析出過程、5.4 節で炭素ネットワーク形成過程についての解析結果を示す。

5.2 解析手法の開発

5.2.1 分布関数と自由エネルギー

現象を理解する上で、自由エネルギーという値が重要となる。自由エネルギーは状態の安定性をあらわす指標であるが、「状態の出現頻度の分布」と対応している。無限に長い MD 計算や実験をできるとき、自由エネルギーは状態を q として q の出現確率をヒストグラムにすることで、(式 5.2.1) より得られ

る.

$$G(q) = -k_B T \ln P(q) \quad (5.2.1)$$

ここで, k_B は Boltzmann 定数, T は温度である. たとえば, ある 2 原子について, 結合している状態が安定であるか解離した状態が安定であるかの自由エネルギーの差を知りたいときは, 十分に長い MD 計算, もしくは実験を行い, 系がどの状態にあるかを経時的にモニターする. 結合状態と非結合状態の出現頻度を合計が 1 になるように規格化して (式 5.2.1) に代入したものが自由エネルギーとなる (Fig 5.1). このように, 自由エネルギー計算の原理自体は単純であるが, 以下 2 つの点について工夫が必要である.

- 状態をどのように定義するか
- 出現が稀な状態をどのように観測するか

状態の定義について, 例えば 2 原子の結合であれば, あるカットオフ距離を決めてそれ以内なら結合状態, それより離れていれば非結合状態などと簡易な指標を設定することができる. より複雑な系での状態設定についてはそれぞれの節で示す. 出現頻度が稀な状態とは, たとえば融点温度以下での液体状態などである. 通常の分子動力学の時間スケールではもちろん, 実験でも観測することは難しい. このような自由エネルギー的に不安定な状態についてもサンプリングする手法については 5.2.3 節で述べる.

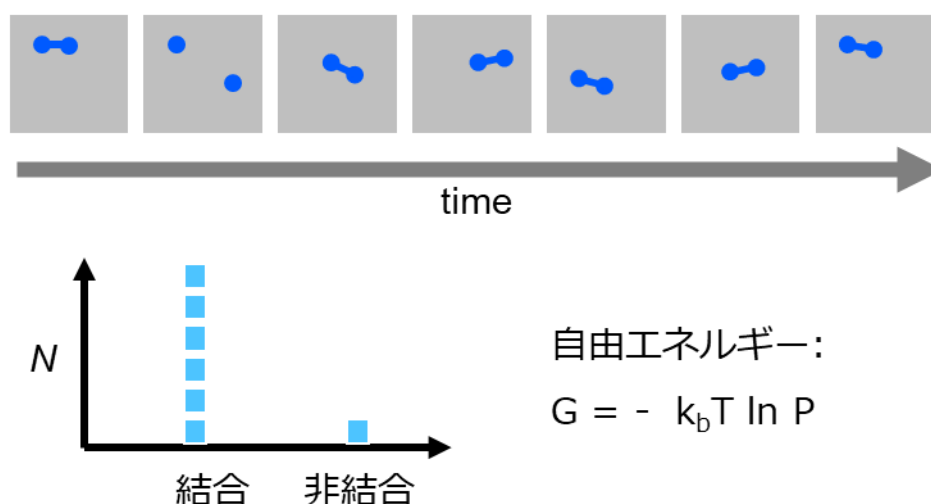


Fig 5.1. ヒストグラムから自由エネルギーを求める方法.

自由エネルギーは $G = H - TS$ ともあらわされるが、この式と出現頻度を用いた (式 5.2.1) の関連について述べる。簡単のため、25 個の升目のうち、2 つに原子が存在するモデルを考える (Fig 5.2)。原子が隣接していると結合状態、それ以外を非結合状態とみなすとする。また、それぞれの組合せの相対出現確率は結合状態が非結合状態の 50 倍とする。300 K 下で 0.1 eV だけポテンシャルエネルギーが大きいとおおよそ 50 倍の相対出現確率となる。この相対出現確率は、ポテンシャルエネルギーが安定な分、系全体に配分できるエネルギーが増加し、エネルギー配分の組合せが増えることに対応し、

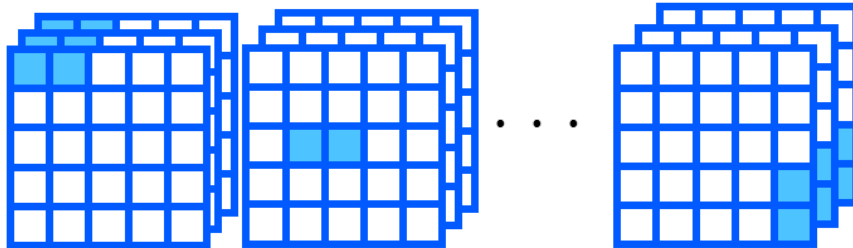
$$\exp\left(\frac{V}{k_B T}\right) \quad (5.2.2)$$

として組合せ数の増加が計算される。エネルギー分配の組合せと原子配置の組合せを掛け合わせ、最終的に結合状態と非結合状態の出現確率は $40 \times 50 : 260$ となる。原子配置の組合せを W とし、自由エネルギーの式に代入すると、

$$G = -k_B T \ln P = -k_B T \ln \left(\exp\left(\frac{V}{k_B T}\right) \times W \right) = V - k_B T \ln W \quad (5.2.3)$$

仮定：結合状態の相対出現確率が非結合状態の50倍

結合状態（隣接）：40通り×50



非結合状態（それ以外）：260通り×1

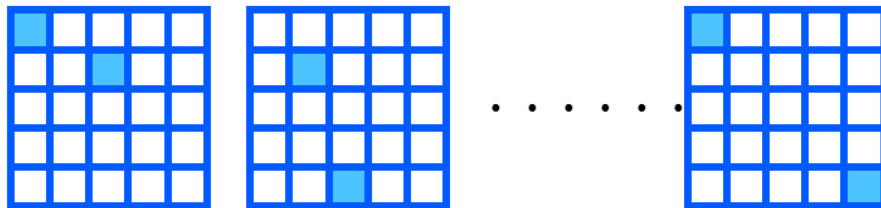


Fig 5.2. 自由エネルギーの考え方.

となり, 第一項がポテンシャル的な成分, 第二項が原子配置による成分となる.

状態の定義と一般に用いられる自由エネルギー表面の関係についても述べる. (式 5.2.1) では状態を q として定義したが, q の定義には以下 2 つの粒度がある.

- 細かい分類: 反応座標を直接使用した分類
- 大きい分類: 現象による分類

細かい分類は, 原子間の結合長などであらわされる反応座標をそのまま使った定義である. Fig 5.2 でいえば「原子が存在する升目同士のマンハッタン距離 (縦の距離+横の距離)」を用いた状態の定義が該当する. 大きい分類は結合状態, 非結合状態のように現象によって状態を分離する. マンハッタン距離が 1 以下の隣接状態が結合状態にあたり, マンハッタン距離が 2 以上の細分類を集めると非結合状態という大きい分類となる.

一般に用いられる自由エネルギー表面はこのうち細かい分類を用いている. ここで, 細かい分類は反応座標の定義によって変化することに注意が必要である. たとえば反応座標をマンハッタン距離からユークリッド距離に変更すると, 各反応座標に割り当てられる状態の密度が変化する. よって, 自由エネルギー表面は反応座標ごとの出現頻度の全体像をつかむためにはよいが, 自由エネルギー表面のある 1 点の安定性を定量的に議論するためには不適切である.

対して, 「結合状態」や「非結合状態」などの大分類ごとの自由エネルギー比較では, 状態間を適切に分類できる反応座標を用いる限り, 自由エネルギー差は反応座標に依存しない. Fig 5.2 でマンハッタン距離を用いてもユークリッド距離を用いても, それぞれの定義において結合長の閾値として同じ状態を設定でき, 閾値以下の積算, 閾値以上の積算はどちらの定義によっても同じになる. 閾値は化学反応の遷移状態に相当し, 2 つの状態 (大分類) 間で最も出現頻度が小さい状態 (細分類) を選べばよい. また, 遷移状態の出現頻度が活性化自由エネルギーに対応する. 前述したように細分類の出現頻度は反応座標に依存するが, 次節では反応座標依存のない活性化自由エネルギーの求め方について述べる.

5.2.2 活性化自由エネルギー

自由エネルギーは平衡状態における状態 q の安定性を示す指標であるが、状態間の遷移頻度をあらわす指標も重要である。遷移頻度を計算する枠組みとして遷移状態理論 (TST: Transition State Theory) [3]がある。この理論では、2つの状態間に遷移状態 q_{TS} を設定し、遷移状態にある系はその後等確率で状態 A か状態 B に緩和すると仮定する。本節では TST に基づく活性化エネルギー導出過程について述べる。

TST の仮定のもと、遷移頻度はヘビサイドの step 関数 H の時間微分を用いて (式 5.2.4) で与えられる[4].

$$\nu^{\text{TST}}(q_{\text{TS}}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \left| \frac{d}{dt'} H \left(q \left(\frac{\mathbf{R}(t')}{\lambda} \right) - q_{\text{TS}} \right) \right| dt' \quad (5.2.4)$$

時間微分を計算することで (式 5.2.5) に変形される。

$$\nu^{\text{TST}}(q_{\text{TS}}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t |\mathbf{v} \cdot \nabla q| \delta \left[q \left(\frac{\mathbf{R}(t')}{\lambda} \right) - q_{\text{TS}} \right] dt' \quad (5.2.5)$$

ここで、 \mathbf{v} はそれぞれの原子の速度を表す。時間平均が位相空間の平均に等しいとするエルゴード性を用いることによりさらに (式 5.2.6) に変形される。

$$\nu^{\text{TST}}(q_{\text{TS}}) = \int_{\mathbf{v}, \mathbf{R}} |\mathbf{v} \cdot \nabla q| \delta \left[q \left(\frac{\mathbf{R}}{\lambda} \right) - q_{\text{TS}} \right] P(\mathbf{v}, \mathbf{R}) d\mathbf{v} d\mathbf{R} \quad (5.2.6)$$

運動量成分を M , 残りの成分を P^\ddagger とすると,

$$M = \sqrt{\frac{2}{\pi \beta m_\perp}} \quad (5.2.7)$$

$$P^\ddagger(q_{\text{TS}}) = Z^{-1} \int_{\mathbf{R}} \left| \lambda \nabla q \left(\frac{\mathbf{R}}{\lambda} \right) \right| \delta \left[q \left(\frac{\mathbf{R}}{\lambda} \right) - q_{\text{TS}} \right] \exp(-\beta V(\mathbf{R})) d\mathbf{R} \quad (5.2.8)$$

として,

$$\nu^{\text{TST}}(q_{\text{TS}}) = \frac{1}{\lambda} M P^\ddagger(q_{\text{TS}}) \quad (5.2.9)$$

となる。

ここで, m_{\perp} は遷移状態に垂直な質量成分を表す. 代表長さ λ は $|\lambda \nabla q(\mathbf{R}/\lambda)|$ を無次元量にするために用いている[5]. 活性化自由エネルギーは

$$G^{\ddagger} = \min_{q_{\text{TS}}} \left(-\frac{1}{\beta} \ln P^{\ddagger}(q_{\text{TS}}) \right) \quad (5.2.10)$$

と定義することができる. ここで, 最小値を選択することは Variational TST 理論[6]において最もふさわしい活性化自由エネルギーを選択することに対応する. このように, $|\lambda \nabla q(\mathbf{R}/\lambda)|$ を含む自由エネルギーは **geometric free energy**[4]と呼ばれる. 5.2.1 節で示した自由エネルギーの表式で $q = q_{\text{TS}}$ とした

$$G = -k_B T \ln P(q_{\text{TS}}) \quad (5.2.11)$$

は, $|\lambda \nabla q(\mathbf{R}/\lambda)|$ の分だけ値が異なることに注意が必要である. (式 5.2.11) では, 反応座標の定義によって自由エネルギーの値が異なる. Fig 5.3 に (式 5.2.11) を用いた場合の問題点を示す. 5.2.1 節で述べたように自由エネルギーは各状態をとる頻度を積算することで計算される. ポテンシャル成分のみを考える活性化エネルギーと異なり, 活性化自由エネルギーの場合は原子配置の組合せも考慮して各状態に積算する. このとき, 反応座標が異なると $3N$ の自由度をもつ原子配置が 1 つの反応座標にマッピングされる密度が異なる. このことにより, Fig 5.3 に示すように遷移状態とみなされる範囲が反応座標により異なり, 結果として活性化自由エネルギーの値が反応座標に依存する. $|\lambda \nabla q(\mathbf{R}/\lambda)|$

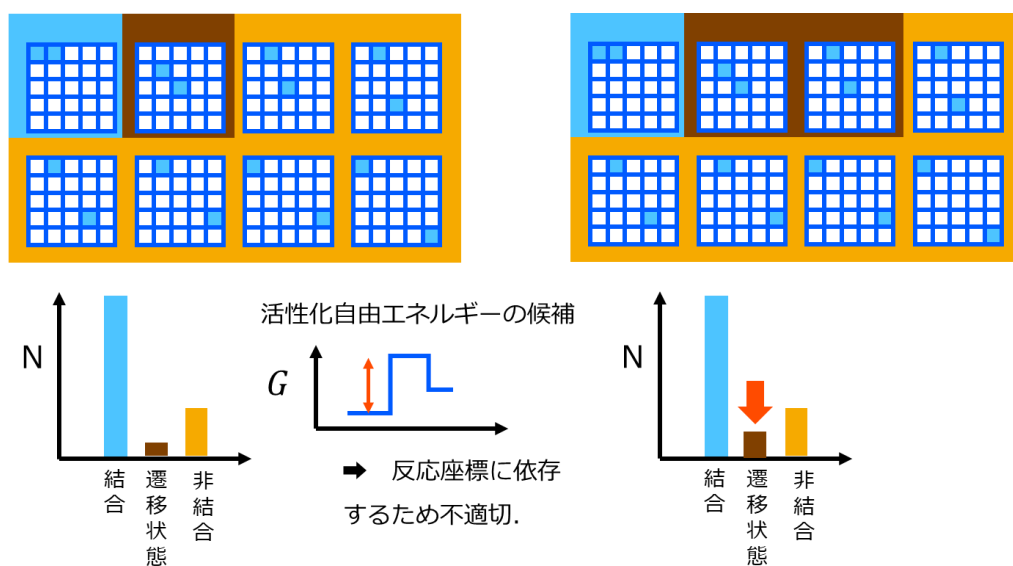


Fig 5.3. (式 5.2.11) を用いた場合に活性化自由エネルギーが異なる例.

の項は, 原子配置を反応座標にマッピングする密度を補正する項として機能する.

この活性化自由エネルギーについても 5.2.1 節の自由エネルギーと同様に計算することが困難であるが, Metadynamics と組み合わせることで直接計算する手法を新たに開発した.

5.2.3 バイアス下でのサンプリング

5.2.1 節で述べた自由エネルギー, 5.2.2 節で述べた活性化自由エネルギーは通常の MD 時間内でサンプリングすることは困難であるが, 4.2.1 節で導入した Metadynamics を用いることで効率的にサンプリングを行うことができる. 本節では, Metadynamics によるバイアス下でサンプリングした分布から真の分布を復元する手法について述べる.

ΔV のバイアスがかかった状態は, 真の分布に対して出現確率が $\exp(-\Delta V/k_B T)$ 倍と小さくなる. よって, バイアスがかかった状態で 1 回観測されることは, バイアスがかかっていない状態で $\exp(\Delta V/k_B T)$ 回観測されることに対応するため, ヒストグラムの作成時に補正をすればよい (Fig 5.4). バイアスが一定である場合はこの補正だけでよいが, Metadynamics のように, 系に加わるバイアスが逐次変化する場合には, ヒストグラムの規格化方法も変化する. たとえば, 1 fs ごとに状態を観測するとして, バイアスがかかっていない状態で 100 fs 分のデータで作成したヒストグラムと, バイアスがかかった状態 100 fs

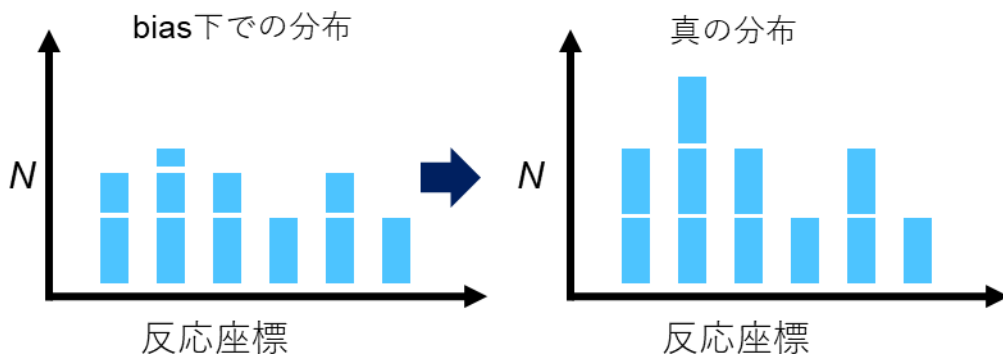


Fig 5.4. Metadynamics 結果から真の分布を復元する概念図.

間のヒストグラムは同じ重さで足し合わせることができない。この補正は

$$c(t) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\int_q \exp(-\beta G(q)) dq}{\int_q \exp(-\beta [G(q) + V_{\text{bias}}(q)]) dq} \quad (5.2.12)$$

を加味することによって行える。重みづけしたヒストグラムを作成することで、自由エネルギーを計算することができる[7]。さらに、重みに加えて $|\lambda \nabla q(\mathbf{R}/\lambda)|$ も掛け合わせたヒストグラムを同時に作成することで、活性化自由エネルギーを求めるための分布も作成することができる (Fig.5.5)。

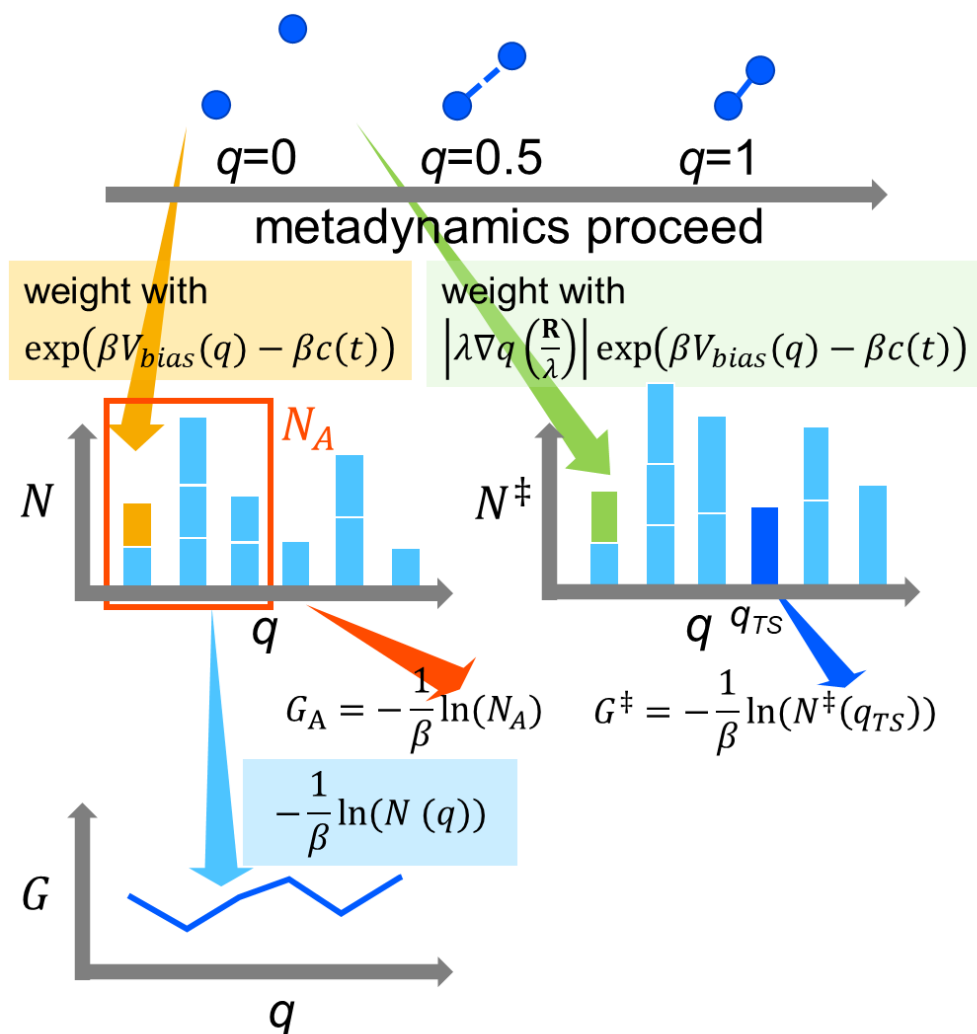


Fig 5.5. Metadynamics 結果から自由エネルギー，活性化自由エネルギーを計算する手法.

5.2.4 炭素原子凝集挙動の加速手法

個々の炭素原子の加速ではサイトからサイトへの移動をあらわす反応座標を設定したのに対し、凝集の加速では炭素同士の距離が近づくことによって変化する反応座標を設定する。炭素の析出過程と炭素ネットワーク形成過程の2つのプロセスについて、反応座標を設定する。炭素の析出過程については、析出状態を最低一つの **Dimer** が存在する状態と定義し、完全に炭素原子が溶解した状態と区別することを目指す。炭素ネットワーク形成過程については、炭素組織が大きくなるにつれ値が大きくなる指標を設定する。具体的には以下のステップで炭素原子同士の配位数に基づく反応座標 q を設定した。

(1) 各炭素原子 i に配位数 s_i を割り当てる。

(2a) s_i の中で最大値を選択する (Fig 5.6 (a)).

(2b) 周囲の炭素原子の s_i の局所平均をとり、局所平均の最大値を選択する (Fig 5.6(b)).

2つのプロセスについて、(1)のステップは共通である。炭素析出過程では(2a)のように配位数の最大値を反応座標として設定することで、**Dimer** が存在しないような状態を $q = 0$ として、**Dimer** が最低1つ存在する $q = 1$ の状態と区別が可能である。また、炭素原子が析出した状態についてもさらに炭素鎖を形成するか、分岐があるかによって区別することができる。

それぞれの段階での具体的な式を示す。まず配位数を求めるうえで、原子同士の結合有無を判別する必要がある。閾値 d_0 を設定し、原子間距離が閾値以下であれば結合があると判定すればよいが、反応座標に対してバイアスを加えるためには反応座標が連続的な値である必要がある。そこで、閾値以上の値については(式 5.2.13)によってあらわされるスイッチング関数を用いた。この式は原子 i が他の原子 j と結合を形成しているかどうかを0から1の値で表している。炭素同士の結合 $d_0 = 1.2$, $r_0 = 0.6$, $n = 9$, $m = 12$ と設定した。これらのパラメーターは、結合を形成していない炭素原子が配位数に加算されないよう、急峻な関数となるように設定した。

$$s_i = \sum_j \frac{1 - \left(\frac{r_{ij} - d_0}{r_0} \right)^n}{1 - \left(\frac{r_{ij} - d_0}{r_0} \right)^m} \quad (5.2.13)$$

続いてそれぞれの原子に割り当てられた配位数から最大値を選ぶ操作を行うが、連続量とするために（式 5.2.14）を用いた．この式では最大値以外の項の影響を小さくできるため近似的に最大値を得られる．

$$q = \alpha \ln \sum_i \exp \left(\frac{s_i}{\alpha} \right) \quad (5.2.14)$$

α として 0.01 を用いた．(2b)における局所平均の計算には（式 5.2.15）を用いる．

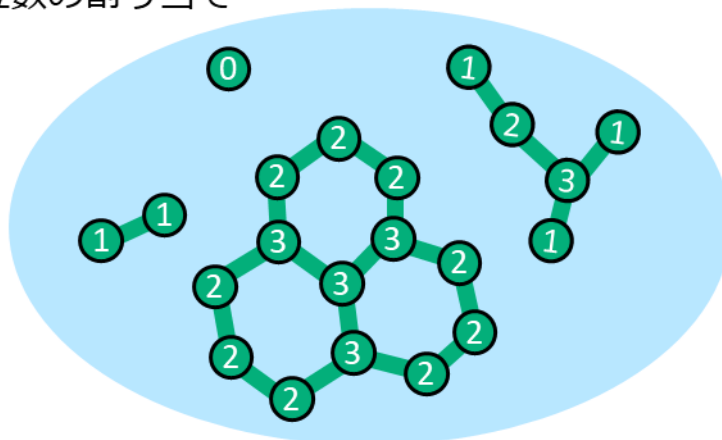
$$l_i = \frac{s_i + \sum_j \sigma(r_{ij}) s_j}{1 + \sum_j \sigma(r_{ij})} \quad (5.2.15)$$

ここで、 σ は

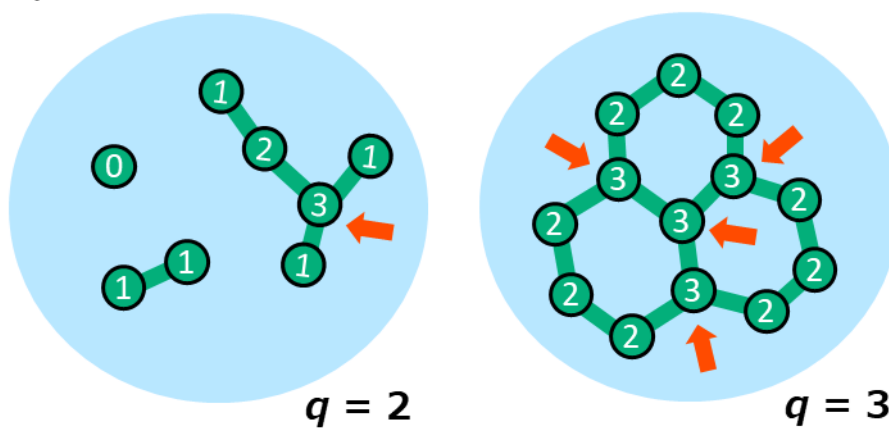
$$\sigma(r) = \frac{1 - \left(\frac{r - d_0}{r_0} \right)^n}{1 - \left(\frac{r - d_0}{r_0} \right)^m} \quad (5.2.16)$$

と（式 5.2.13）と同様のスイッチング関数であり，中心原子配位数が重点的に数えられるようになっている． $d_0=0$ ， $r_0=4.0$ ， $n=6$ ， $m=12$ とした．結合をあらわすときと異なり，一定の範囲の平均をとることを目的としているため， r_0 を大きくすることでなだらかな関数としている．この式でそれぞれの炭素原子を中心として半径 4 Å 程度の原子の配位数が平均される．最大値の選択は(2a)と同じく（式 5.2.14）を用いた．

(1) 配位数の割り当て



(2a) 配位数の最大値を選択



(2a) 局所平均の最大値を選択

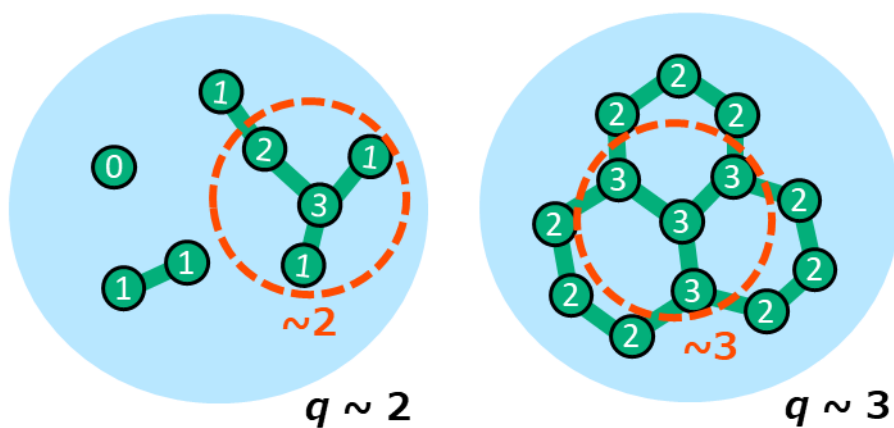


Fig 5.6. 反応座標の設定方法.

5.3 炭素析出過程の自由エネルギー

5.3.1 概要

5.2.4 節の反応座標を用い, Ni ナノ粒子からの炭素原子析出過程を解析する. Ni_{55} 中に炭素原子を 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 20 個を溶解した座標を作成し, $15.0 \times 15.0 \times 15.0 \text{ \AA}^3$ の大きさの計算セルの中央にそれぞれ配置した. 粒径はおよそ 1 nm であり, これは単層 CNT の直径程度である. 原子間ポテンシャルとしては ReaxFF[8]を用いた. このポテンシャルは Ni, C 間の相互作用を表現するために開発されており,すでに CNT の核形成や成長の解析にも使用されている[9]. Nose-Hoover 熱浴を用いて, 粒子数・体積・温度一定の NVT 計算を行った. ここで, ナノ粒子は真空中に保持されているため, 圧力も 0 Pa と一定である. 計算は 5 つの異なる温度 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K, 2000 K について行った. 炭素数の条件と合わせて合計 40 条件の計算である. ナノ粒子において固体状態と液体状態を明確に定義することは難しいが, 同じ原子間ポテンシャルを用いた先行研究では 1000 K 以上では液体状態が固体状態より安定であり[10], 本計算条件ではナノ粒子は液体状態である. 0.25 fs のタイムステップで 1.6×10^7 ステップの計算を行った.

5.3.2 自由エネルギー表面

Fig 5.7 に反応座標に対する 1200 K での自由エネルギーを示す. 反応座標は 5.2.4 節で述べたように設定している. 実際のピークは $q=0, 1, 2, 3$ よりそれぞれ右にずれているが, これは配位数の定義が 0 から 1 に連続的に変化するため, 結合は形成していないがある程度近い原子も影響するためである.

炭素原子数が 2 の自由エネルギー表面においては, 炭素が一切結合を形成しない $q=0$ のピークが最安定となっているが, 炭素数が増加すると $q=1$ の Dimer が存在するピークが徐々に安定となり, 炭素数が 20 となると, 逆転する. これは炭素数増加により炭素が析出することに対応する.

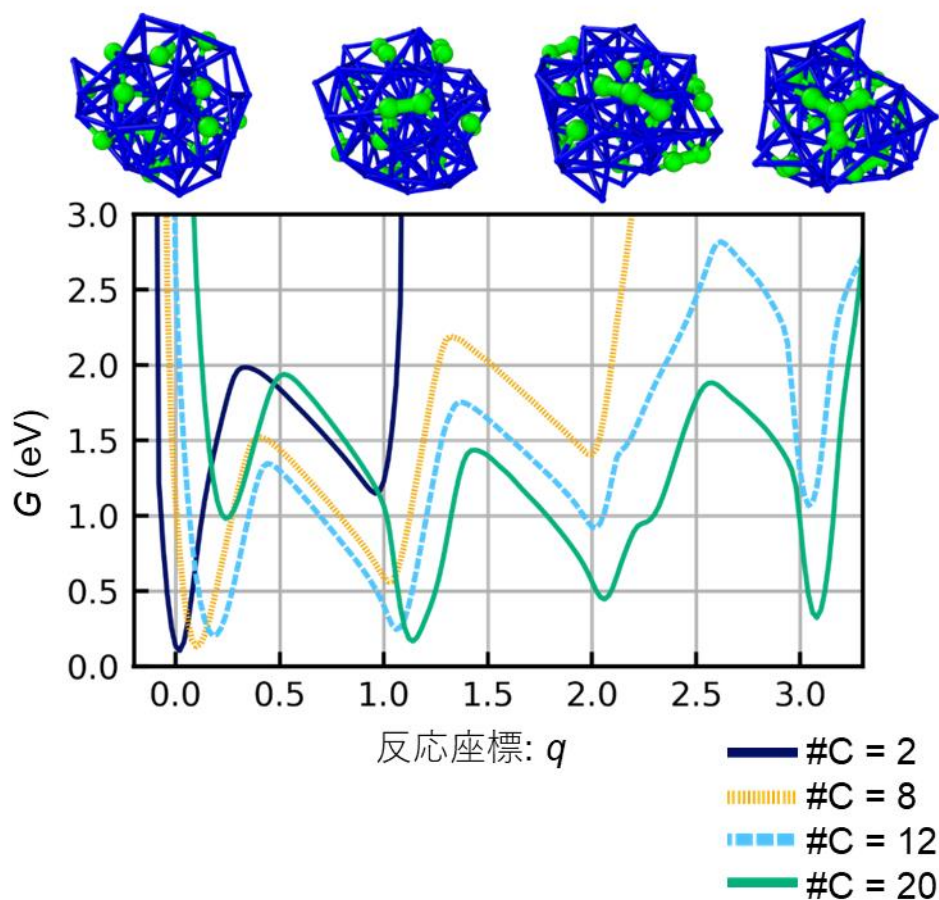


Fig 5.7. 1200 K における，反応座標に対する自由エネルギー．炭素数が 2 個，8 個，12 個，20 個の系について示す．スナップショットはそれぞれのピークの代表的な構造である．

5.3.3 反応の自由エネルギー変化

溶解状態と析出状態の自由エネルギー差を定量的に比較するためには，5.2.1 節で述べたように，自由エネルギー表面のピーク位置だけでなく，状態に分類されるヒストグラムをすべて足し合わせる必要がある．遷移状態の位置をもとに状態进行分类し，自由エネルギー差を比較したものが Fig 5.8 である．炭素原子濃度による Dimer 状態と溶解状態の自由エネルギー差を示している．炭素原子が 12 個程度に相当する濃度で自由エネルギー差が 0 となり，これが溶解度の限界に対応する．溶解度限界は温度によって変化がほぼ存在しない．

ギブス自由エネルギーはエンタルピー H とエントロピー S 、温度 T を用いて $G=H-TS$ と表すことができる。エントロピーとエンタルピーが温度に依存しないと仮定すると、 G を温度の関数として線形回帰をすることにより、エントロピー成分の変化 ΔH とエントロピー成分の変化 ΔS を得ることができる。Fig 5.9 (a)に Dimer 形成, Chain 形成, Junction 形成それぞれの自由エネルギー変化を、線形回帰により得られたエンタルピー成分とエントロピー成分を Fig 5.9 (b) と Fig 5.9 (c)に示す。ナノ粒子中の炭素数が増加するにつれ、Dimer 状態が溶解状態に比べてエントロピー的にもエンタルピー的にも安定化することが分かる。炭素数が 12 個になるときにエントロピー変化が 0 となり、このことが溶解限界の炭素濃度に温度依存性がない原因になっていると考えられる。溶解限界では Dimer 形成によるエンタルピー変化が正のままで、Dimer 形成が不利であるため、エントロピー項により Dimer 形成が駆動されていると考えられる。より炭素濃度が増加し炭素数が 16 個, 20 個となると、エンタルピー的にも Dimer 形成が安定となる。

Dimer 形成と異なり、Chain 状態, Junction 状態は実験条件内で最安定となることはなかった。Chain 形成ではすべての温度領域においてエントロピー安定化が少なかった。Junction 形成はエンタルピー的に Chain 状態より安定であるが、エントロピー的には不安定である。これは炭素数が限られていることにより Chain の同時存在数が少なく、Chain と Chain の結合が形成される確率が小さいことが原因と考えられる。

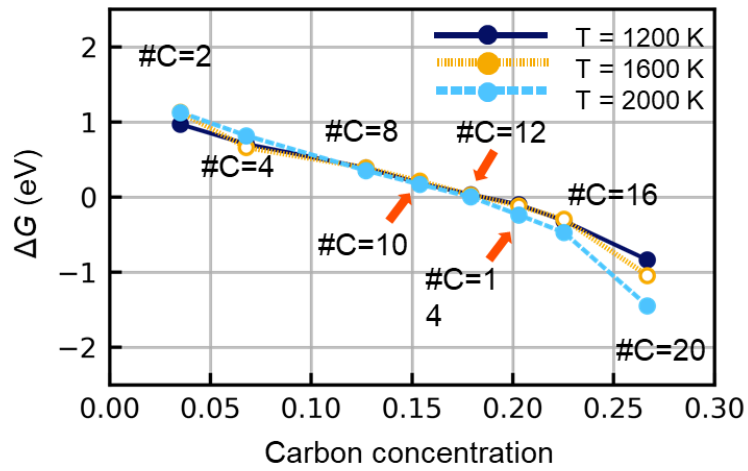


Fig 5.8. 炭素濃度による Dimer 形成の自由エネルギー変化. 自由エネルギー変化が負であれば, Dimer 形成が安定であることを示す.

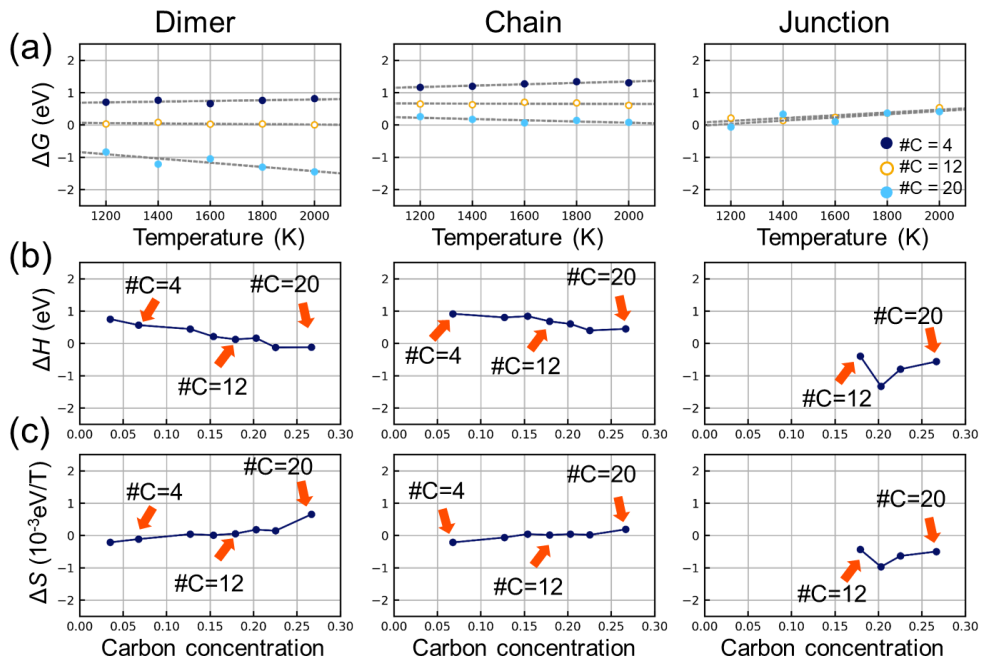


Fig 5.9. Dimer 形成, Chain 形成, Junction 形成の(a)自由エネルギー変化と(b)エンタルピー成分と(c)エントロピー成分.

5.3.4 活性化自由エネルギー

Fig 5.10 は Dimer 形成, Chain 形成, Junction 形成それぞれに活性化自由エネルギーをあらわす. 活性化自由エネルギーも $\Delta G_{\text{base state}}^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ と表すことができ, ΔH^{\ddagger} と ΔS^{\ddagger} が温度に依存しないと仮定すると温度変化を線形回帰することで推定できる.

Dimer 形成においてはエントロピー項の影響が大きいことが分かる. たとえば, 炭素原子が 2 個と 20 個の場合を 1200 K で比較すると, エンタルピー項が 0.19 eV 減少するのに対し, $T \times \Delta S^{\ddagger}$ 項は 0.70 eV 減少する. これは, エンタルピー障壁は炭素数の増加によって大きく変化しないが, エントロピー障壁は炭素数の増加によって減少することを示している. これは, 炭素原子の会合確率は上昇することが原因と考えられる. Chain 形成, Junction 形成の活性化自由エネルギーはどの温度・濃度条件でも Dimer 形成より大きい, これはエンタルピー障壁の高さを反映している.

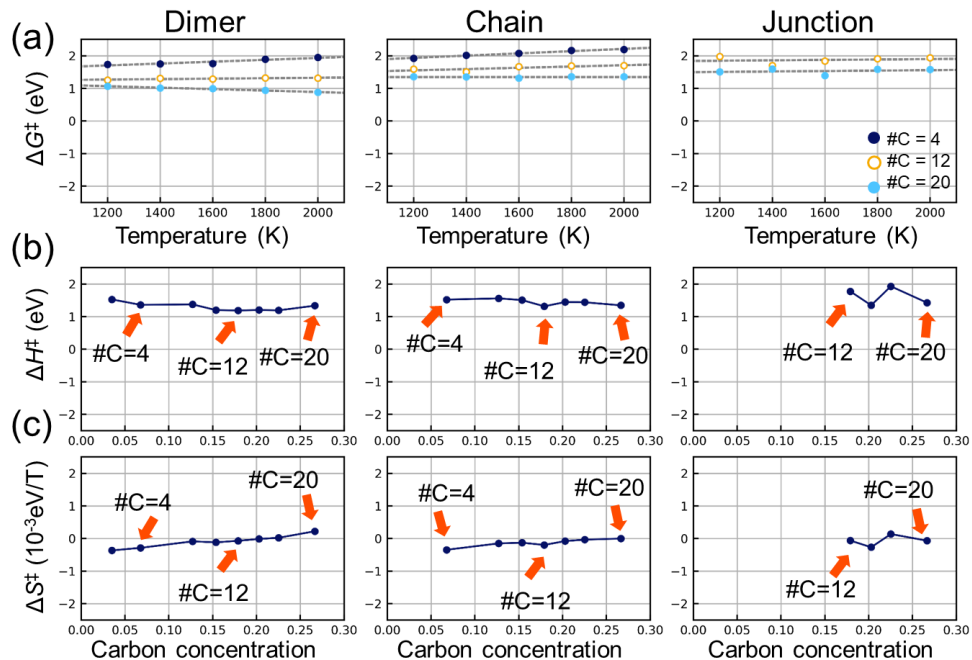


Fig 5.10. Dimer 形成, Chain 形成, Junction 形成の(a)自由エネルギー変化と(b)エンタルピー成分と(c)エントロピー成分.

5.3.5 反応速度の推定

5.2 節で遷移状態理論より導出した (式 5.2.9) より, 状態遷移の反応速度定数を計算することができる. 1200 K において, 炭素数が 2 個, 12 個, 20 個と変化するとき, 反応速度定数は $2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と変化する. 反応速度定数の逆数が一つの反応に要する平均時間であり, これらの数値は現実の実験で十分に起こる速度である.

Chain 構造, Junction 構造の形成についても反応速度定数を計算した. Fig 5.11 に炭素原子 20 個, 1200 K の系についての結果を示す. Chain 構造や Junction 構造の形成がサブマイクロ秒のオーダーで観測されたが, 逆反応の頻度が高く, 最終的に Dimer 状態がこの炭素濃度と温度では安定となった. より大きな炭素構造を形成するためにはさらに炭素濃度を増加させる必要があると考えられる.

これらの炭素組織形成過程の反応速度は実験のタイムスケールに比べると十分に速いが, 原子シミュレーションにとっては困難なタイムスケールである. たとえば, 固溶限である炭素 12 個の系で 1200 K の系では Dimer 形成に 10^{-8} s の時間がかかるが, この速度は分子動力学計算で扱える時間の上限程度に対応する.

従来の CNT 形成解析ではナノ粒子の炭素過飽和が CNT 形成に影響しているとされる[11]が, それらの研究では毎 ps (10^{-12} s) 程度の速度で炭素原子を触媒に供給している. 本計算で明らかになった炭素析出速度を考えると, 炭素供給速度と析出速度の差が, 過飽和の要因であると考えられる.

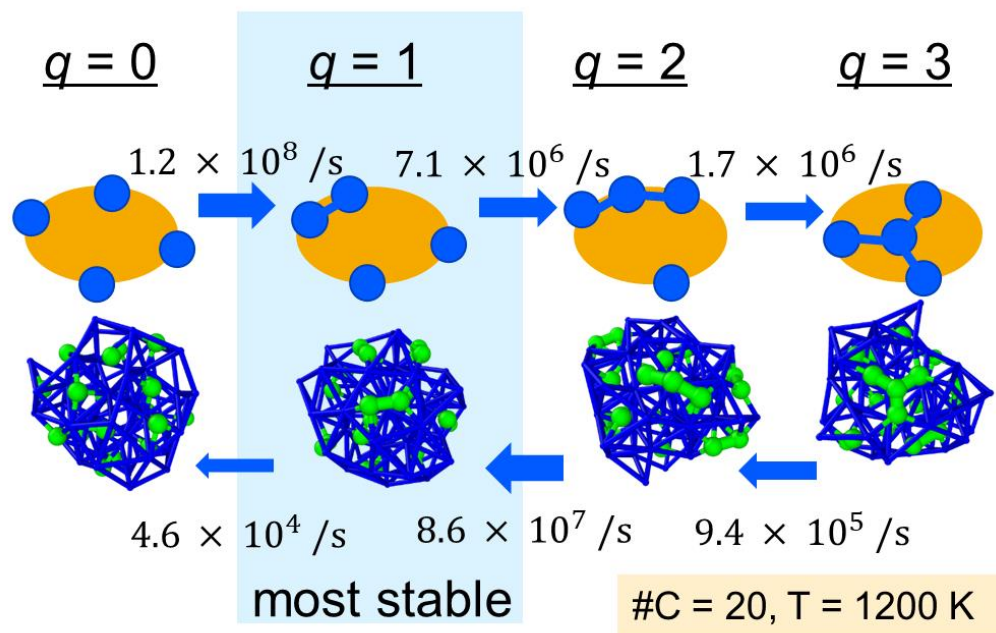


Fig 5.11. それぞれの状態間の反応速度定数.

5.4 炭素ネットワーク形成過程

5.4.1 概要

炭素ネットワーク形成過程について解析する. 炭素組織形成過程の解析では, 配位数の最大値を選択して反応座標として採用することで **Dimer** などの初期組織形成を解析することができた. 本節では, さらに C-C 結合が増加し, 炭素ネットワークを形成する過程の解析を目指す. 5.2.4 節で示したように, 一つ一つの炭素原子の配位数だけではなく, 局所的な配位数の平均値を反応座標として採用した. 炭素ネットワークを形成するために十分な炭素原子を含むために Ni_{55} ナノ粒子上に炭素原子を 2 倍の 110 個配置した座標を初期構造とした.

5.4.2 ネットワーク構造の形成

Fig 5.12 に 2000 K 下の解析で得られた自由エネルギー表面を示す. 図中に代表的なスナップショットを 2 つ示す. (i) は $q = 3.7$ に対応するものであり, ネットワーク構造を形成している. また, このネットワーク構造は自由エネルギー的にも安定である. しかし, この構造は炭素ネットワークを形成はしているが触媒を覆うような構造であり, (ii) のように炭素ネットワークが触媒から持ち上がった構造ではない. このネットワーク構造がキャップのように触媒から離れる反応は **Lift-up** と呼ばれ, Shibuta らによる分子動力学計算で観察されたのち[12], Yoshida らによって TEM 実験でも観測されており[13], CNT 形成の重要なステップと考えられる. しかし, 局所的なネットワーク構造に着目した反応座標では 2 つの状態を明確に区別することができていない.

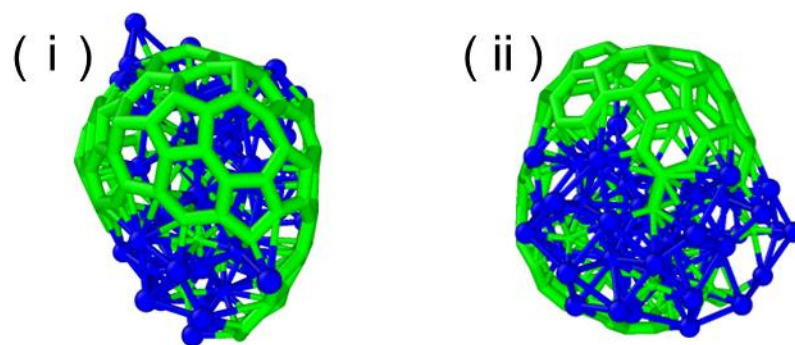
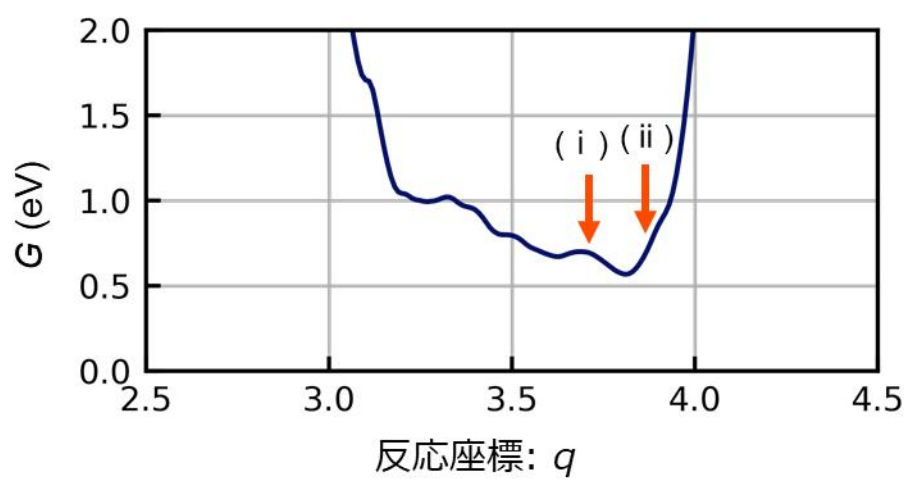


Fig 5.12. 設定した反応座標に対する自由エネルギー表面.

5.4.3 2つの反応座標を用いた Lift-up 解析

5.4.2 節で炭素濃度が増加すると炭素ネットワーク構造が安定となることが分かったが、同じネットワーク構造でも触媒を覆うネットワークと触媒から Lift-up した Cap 構造の分離はできていない。本節では、新たな反応座標を追加することにより、Lift-up 前後の状態の分離をする。

5.2 節で述べたバイアス下でのサンプリングでは、バイアスを加える反応座標とヒストグラムを作成する反応座標が同一であったが、これは必須ではなく別の反応座標や追加の反応座標を用いることもできる。

Lift-up 反応が起こると触媒の中心から離れる炭素原子が増えることに着目し、「触媒の重心から一定距離以上に存在する原子数」を反応座標として追加した (Fig 5.13)。具体的には各炭素原子に対して Ni ナノ粒子の重心との距離 r_i を割り当て、5.2 節でも用いたスイッチング関数によって触媒重心から離れた原子を (式 5.4.1) によってカウントした。

$$q_2 = \sum_i \left(\frac{1 - \left(\frac{r_i - d_0}{r_0} \right)^n}{1 - \left(\frac{r_i - d_0}{r_0} \right)^m} \right) \quad (5.4.1)$$

パラメーターには $d_0 = 5.0$, $r_0 = 3.0$, $n = 6$, $m = 12$ を用いた。自由エネルギー解析結果を Fig 5.14 に示す。反応座標 1 は 5.4.2 節と同じく配位数の局所平均であり、反応座標 2 として触媒重心から一定距離以上に存在する炭素原子数を採用している。反応座標が 1 つの場合に比べ、2 つの状態が明確に分離された。

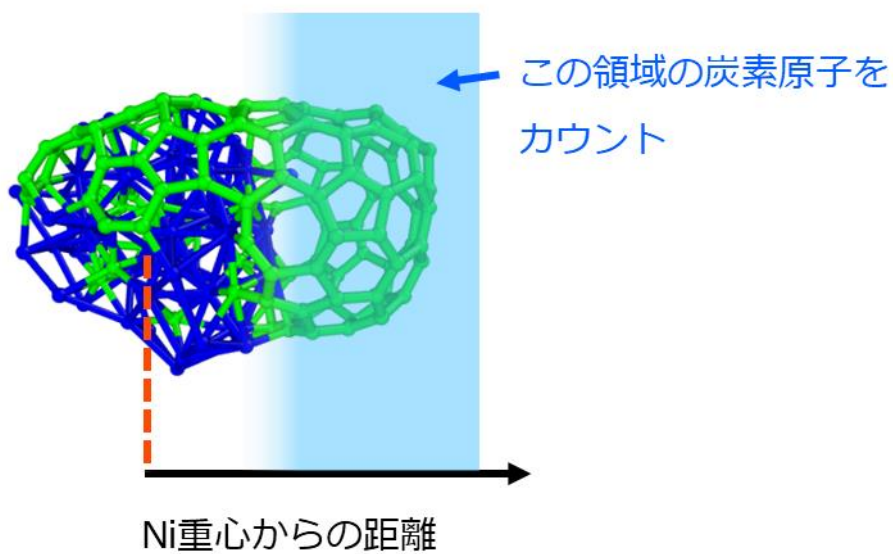


Fig 5.13. Lift-up を表現するための反応座標.

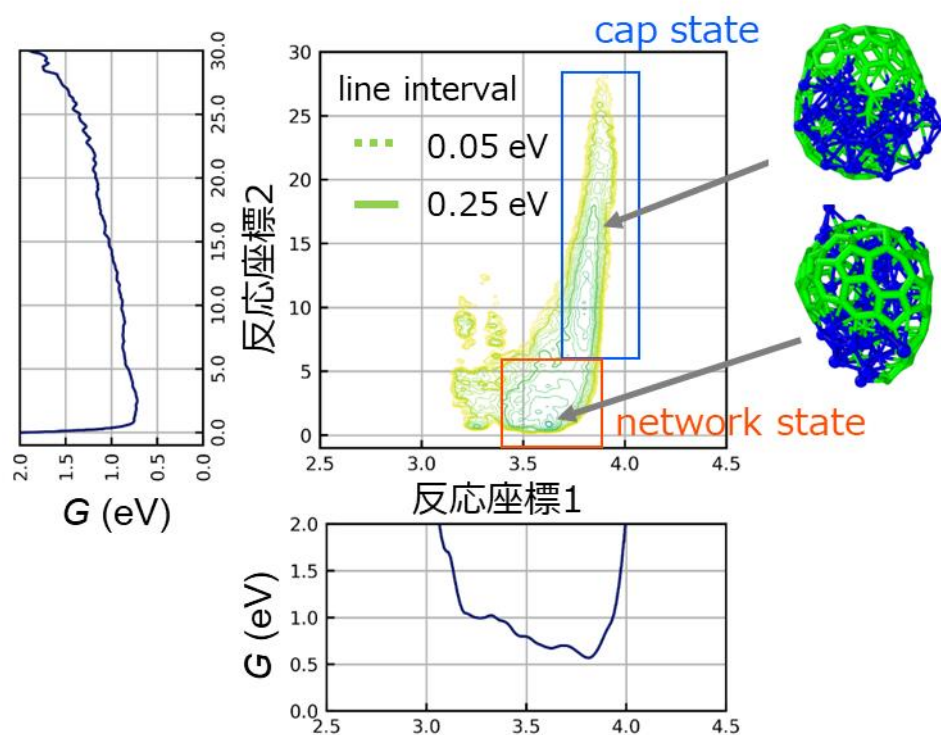


Fig 5.14. 2 つの反応座標に対する Cap 構造形成過程の自由エネルギー表面.

5.4.4 自由エネルギー変化と活性化自由エネルギー

1500 K, 2500 K についても同様の解析を行い、温度ごとの自由エネルギー変化と活性化自由エネルギーを解析した。まず、Fig 5.15 にそれぞれの温度ごとの自由エネルギー表面を示す。

図中に赤枠と青枠で示した領域をそれぞれ Network 状態と Cap 状態として定義し、それぞれの領域の自由エネルギーの合計を計算した。Network 状態から Cap 状態への自由エネルギー変化と Network 状態から Cap 状態に変化する経路のうち、障壁が最も低い経路の活性化自由エネルギーを Fig 5.16 に示す。1500 K ではネットワークが触媒から Lift-up しない Network 状態が安定であるのに対し、2500 K では Lift-up した状態が安定となる。逆に、活性化自由エネルギーについては高温のほうが高くなる。Cap 形成は、遷移状態自体はエントロピー的に不利であるが、一度形成されるとエントロピー的に安定である。これは、Cap を形成するためには特定の構造をとらなければならないが、一度形成された Cap には、さらに炭素が結合することが容易で、Cap を構成する炭素の自由度が高いからであると考えられる。

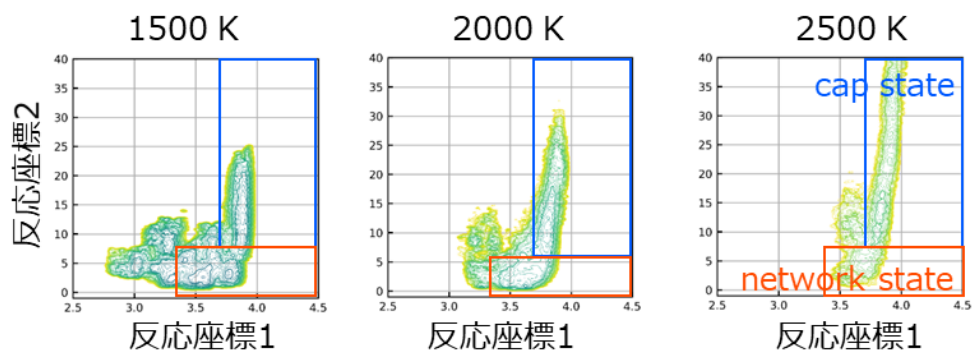


Fig 5.15. 温度ごとの Cap 構造形成過程の自由エネルギー表面. 等高線は 0.05 eV 間隔.

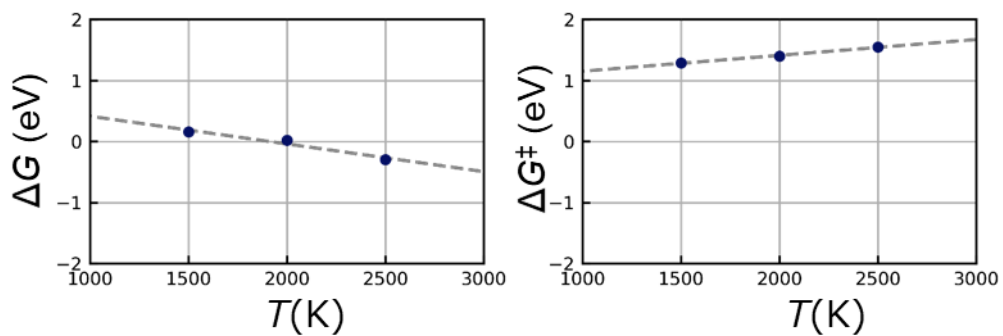


Fig 5.16. Network 構造から Cap 構造への自由エネルギー変化と活性化自由エネルギー.

5.5 炭素組織形成過程結論

本章では炭素組織形成過程について、炭素析出過程と炭素ネットワーク形成過程の 2 段階に分けて解析した。どちらの解析でも析出やネットワーク形成を表す反応座標が重要となる。特に炭素析出過程では反応座標の設定が析出の定義そのものとなる。バルクなどのマクロな系で明確な炭素構造が形成されている場合と異なり、ナノ粒子からの析出ではどのような構造ができると析出と呼べるかという点から考慮する必要がある。本研究で開発した反応座標は、Dimer 形成を析出の初期段階と定義し、Chain 構造、Junction 構造と析出した構造が大きくなる過程までを定量的に表すことができた。また、反応座標をもとに実行した Metadynamics から活性化自由エネルギーを導出する方法についても開発することができた。活性化自由エネルギーをその温度依存性からエンタルピー成分とエントロピー成分に分解することができ、Dimer 形成反応は炭素濃度形成増加によってエントロピー障壁が低下することを明らかにした。

炭素ネットワーク形成過程については、炭素析出反応の反応座標を発展させて用いることで Cap 構造の形成を解析することができた。これまでも MD で Cap 構造が形成される過程は解析されている[12]が、本研究での独自性は Cap の形成と消失を繰り返すことで、Cap 形成過程の自由エネルギー表面を求めている点である。特に、炭素原子が高濃度でナノ粒子上に存在するときにはネットワーク形成そのものよりも、Cap 構造が Lift-up する過程に自由エネルギー障壁があることを解明できたのは、自由エネルギー表面を求めたことによる成果である。また、Cap 構造の Lift-up がエントロピー的に安定であることから高温のほうが Lift-up に有利に働くことも CNT 合成の上での知見となる。

CNT はナノ粒子触媒より成長するが、ナノ粒子の状態によっては CNT が生成しない、もしくは CNT の成長が止まる「失活」が起こる。この失活の要因としては、ナノ粒子の凝集による粒径変化や表面のアモルファス炭素生成による新たな炭素源の供給阻害が考えられている。ナノ粒子の凝集は高温状態で発生し、アモルファス炭素の生成も炭素原子の供給速度が速すぎると発生する。どちらの失活反応を考えてもできるだけ低温が望ましい。しかし、実際には温

度を下げすぎると CNT は形成しない．もちろん温度が下がることにより炭素原子の供給速度は小さくなるが，0 にならない限りいずれ CNT 成長に必要な炭素数は満たされるはずである．炭素ネットワーク形成過程の解析の結果は，炭素が供給されていても温度が十分に高くなければ炭素ネットワークが Lift-up せず，触媒を覆うことを示している．先行研究でも低温で Lift-up しない傾向が知られている[14]が，これは単純に活性化エネルギーを越える温度でないからとされていた．本研究では，Lift-up 反応がエントロピー的に有利であるため高温で Lift-up が起こりやすいという原理を示している．この知見は長尺 CNT の合成，高密度 CNT の合成の温度設計に指針を与えられられる．

第 5 章参考文献

- [1] Y. Magnin, A. Zappelli, H. Amara, F. Ducastelle, and C. Bichara, Phys. Rev. Lett. **115**, 205502 (2015).
- [2] S. Fukuhara, K.M. Bal, E.C. Neyts, Y. Shibuta, Carbon, **171**, 806 (2021).
- [3] H. Eyring J. Chem. Phys. **3**, 107 (1935).
- [4] E. Vanden-Eijnden and F. A. Tal, J. Chem. Phys. **123**, 184103 (2005).
- [5] K.M. Bal, S. Fukuhara, Y. Shibuta, E.C. Neyts, J.Chem. Phys. **153** 114118 (2020).
- [6] J. Horiuti, Bull. Chem. Soc. Jpn. **13**, 210 (1938).
- [7] P. Tiwary and M. Parrinello, J. Phys. Chem. B **119**, 736 (2015).
- [8] J. E. Mueller, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. C **114**, 5675 (2010).
- [9] E. C. Neyts, A. C. T. Van Duin, and A. Bogaerts, J. Am. Chem. Soc. **133**, 17225 (2011).
- [10] Y. Engelmann, A. Bogaerts, and E. C. Neyts, Nanoscale **6**, 11981 (2014).
- [11] D. A. Gómez-Gualdrón and P. B. Balbuena, Carbon N. Y. **57**, 298 (2013).
- [12] Y. Shibuta and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. **382**, 381 (2003).
- [13] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, Nano Lett. **8**, 2082 (2008).
- [14] F. Ding, K. Bolton, and A. Rosén, J. Phys. Chem. B **108**, 17369 (2004).

第 6 章 総括

本研究では、様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 合成プロセスについて、第一原理分子動力学、加速分子動力学、Metadynamics という発展的な分子動力学を用いて俯瞰的に解析し、炭素原子供給から炭素原子拡散、炭素組織形成に至る過程の熱力学および動力学起源を原子スケールの立場から明らかにした。

第 1 章では、CNT の代表的な合成手法である触媒 CVD 法について述べ、触媒や原料ガスの観点から代表的な合成手法を挙げた。さらに、これらの合成手法を発展させるためには原子レベルの理解が必要であり、そのために原子レベルシミュレーションが一定の成果を挙げていることを指摘した。原子シミュレーションには

- 電荷移動の伴う化学反応や合金触媒の解析が困難
- 合成プロセスと計算可能な時間スケールが乖離

という課題があり、本研究ではこれらの課題を解決するために発展的な分子動力学計算手法を用いるという方向性を示した。

第 2 章では、分子動力学法について述べた。各原子に対する運動方程式の数値的な解き方である速度ベルレ法について述べたのち、運動方程式中の力を計算するための手法について、量子化学計算に基づく方法、経験ポテンシャルを用いる方法を挙げた。

第 3 章では、第一原理分子動力学法を用いることにより、CNT 合成における炭素供給過程について炭素源分子であるエタノール分子の解離反応に触媒が与える影響を解析し、炭素源分子解離反応過程における触媒設計の指針を示した。3.2 節で触媒元素による触媒反応の差異を解析するため Fe, Co, Fe-Co 合金触媒上でのエタノール分子解離反応を比較し、3.3 節ですでに解離した炭素原子が触媒に含まれる場合におこる影響を明らかにするために Ni-C 触媒上

と Ni 触媒上でのエタノール分子解離反応を比較した。

解析結果から、触媒の局所設計による表面吸着種制御、触媒の電荷制御による表面吸着種制御という 2 つの合成手法の指針を示した。

【触媒の局所設計による表面吸着種制御】

Fe, Co, Fe-Co 合金触媒上でのエタノール解離反応を比較することにより、触媒の局所構造が解離反応に重要であることが分かった。C-C 結合の解離反応においては Fe と Co の隣接サイトが有効にはたらき、C-O 結合解離反応には Fe 原子が近接したサイトが有利となる。これは、同じ C/O/H 原子の組合せでも、触媒によって表面吸着種を変化させられることを示している。特に C-C 結合の解離に有効なサイトの解明は、触媒上での単原子炭素 (C_1) の量の制御につながる。

【触媒の電荷制御による表面吸着種制御】

エタノールは触媒上で無制限に反応するわけではなく、徐々に反応が遅くなることが分かった。これは、エタノールの解離反応が進むにはエタノールから触媒への水素原子移動の必要があるが、触媒上に一度に吸着できる吸着子の数に制限があるからだと考えられる。また、Ni-C 触媒で吸着できる水素原子の数が Ni 触媒に比べ減少したことから、触媒の電荷が吸着子の数に影響すると考えられる。

この結果より、触媒の電荷を制御することによって表面吸着子を制御するという合成法が考えられる。例えば、触媒を配置する基板には SiO_2 などの絶縁体を用いることが多いが、電極上に触媒を配置して触媒の電荷を制御する合成法が考えられる。

第 4 章では、炭素原子拡散過程を解析するための加速手法を開発し、固相中の炭素拡散過程を解析することに成功した。

CNT 合成において、触媒ナノ粒子の凝集を防ぐためには固体状態を保つ低温での合成が有利となる。固体状態での拡散現象はナノ秒程度の時間スケールが限界の MD で解析することが困難である。また、CNT 形成過程を解析するためには単一原子だけでなく、複数原子の拡散の様子を解析する必要がある。

本研究では既存の加速手法である Collective-variable driven hyperdynamics (CVHD)法を拡張した parallel CVHD 法を開発し、複数原子の拡散現象を同時に加速することに成功した。

触媒ナノ粒子中に一様に配置した炭素原子の拡散現象を解析したところ、触媒表面近傍の炭素濃度が増加する現象が見られた。また、この増加現象はナノ粒子サイズの粒径に依存していることが分かった。単一原子のエネルギーを解析することによってもエネルギーの安定性から表面近傍の炭素濃度が増加すること自体は予測できるが、増加の速度のようなダイナミクスが解析できるのは MD ならではである。

第 5 章では、炭素組織形成過程について、ナノ粒子からの炭素析出過程と炭素ネットワーク形成過程の 2 段階に分けて解析し、それぞれ自由エネルギーに関する情報を得ることに成功した。

ナノ粒子からの炭素析出過程では、バルクなどマクロな系での析出現象と異なり、明確な炭素構造が形成されないため、どのような構造ができると析出と呼べるかという点から考慮する必要がある。本研究では、Dimer 形成を析出の初期段階と定義し、Chain 構造、Junction 構造と析出した構造が大きくなる過程までを表す反応座標を設計することで、ナノレベルでの析出現象を定量的に評価することができた。また、反応座標をもとに実行した Metadynamics から活性化自由エネルギーを導出する方法についても開発することができた。活性化自由エネルギーをその温度依存性からエンタルピー成分とエントロピー成分に分解することができ、Dimer 形成反応は炭素濃度増加によってエントロピー障壁が低下することを明らかにした。

炭素ネットワーク形成過程については、炭素析出反応用の反応座標を発展させて用いることで Cap 構造形成過程の自由エネルギー変化を求めることに成功した。既存の MD 法では Cap 構造の形成と消失を繰り返す計算は難しく、適切な反応座標を設定した Metadynamics による本手法ならではの成果である。特に、炭素原子が高濃度でナノ粒子上に存在するときにはネットワーク形成そのものよりも、Cap 構造が Lift-up する過程に自由エネルギー障壁があること

を解明できたのは、自由エネルギー解析による成果である。また、Cap 構造の Lift-up がエントロピー的に安定であることから高温のほうが Lift-up に有利に働くという結果から、長尺 CNT の合成、高密度 CNT の合成のためには Lift-up しない炭素ネットワークが触媒を覆うのを防ぐ程度の高温が必要という指針が得られる。

以上、本研究では様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 合成プロセスについて発展的な分子動力学を用いることで俯瞰的に解析し、CNT 形成過程の熱力学および動力学起源を原子スケールの立場から明らかにした。

CNT 合成技術は日々進歩し、ありふれた炭素原子からチューブ状の物質を作製するだけでなく、チューブの直径、カイラリティ、長さ等のプロパティ制御の精度も向上してきている。本研究のような、原子シミュレーションによる「CNT 形成過程のサイエンスの理解」が新たな合成レシピ開発の加速に役立つことを望む。

謝辞

本博士論文は東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻博士課程における研究の総括として作成しました。

本研究に関して、ご指導ご鞭撻を賜りました澁田靖准教授に心よりお礼を申し上げます。学部4年次の研究室配属から6年間にも及ぶ指導をいただきました。研究を始めた当初、必要最小限の労力で成果を出そうとしていた私に地道な研究の大事さを説いていただいたことは、今後の人生の糧としたいです。また、国内外様々な情報収集の場へも送ってくださいました。研究成果を発表するための国際会議だけでなく、学部4年次のまだ研究を始めたばかりの時期にちょうど日本で開かれたカーボンナノチューブの国際会議を聴講しにいく機会をいただけたことは、その後の研究生活にとって貴重な経験でした。アントワープに留学の機会をつくっていただいたことにも感謝しています。ただ送り出すだけでなく、留学先から対等な研究者として扱ってもらえるように「すでに自分の論文がある状態で留学する」ということを重視されており留学のタイミングまでも考慮していただきました。実際にアントワープでも「教えてもらう」という立場より「Give and Take の共同研究」という形で滞在でき、2カ月だけの留学で大きな収穫を得ることができました。何よりも、日々の研究において新しいデータが出たときに一緒に盛り上がりながら議論、アドバイスをしていただいたことで楽しく研究を遂行することができました。

機械工学専攻の丸山茂夫教授、マテリアル工学専攻の渡邊聡教授、長汐晃輔教授、生産技術研究所の溝口照康教授には本研究に対して貴重なご教示をいただきました。深く感謝いたします。

熊本大学の下條冬樹教授、三澤賢明博士には第一原理計算に関して貴重なご指導を賜りました。電子状態の計算方法、得られた電子状態の見方を伝授していただいたおかげで、第一原理分子動力学を用いた研究はもちろん、古典分子動力学を用いた研究でも奥にある電子の動きを意識することができました。また、研究室の学生の皆様に連れて行ってもらった阿蘇山の雄大な景色はよい思い出です。

アントワープ大学の Erik Neyts 准教授, Kristof Bal 博士には分子動力学加速手法についてご指導を賜りました。アントワープへの留学は 2 カ月間だけでしたが、「分布関数から自由エネルギーを求める」という考え方はこの滞在で得ることができ、原子レベルからの熱力学を考える礎となりました。

理学系研究科化学専攻の佃達哉教授には MERIT プログラムで副指導教員としてご指導いただきました。シミュレーションを用いた研究をする上で、実際にナノ粒子を合成している先生からのご指摘は大変有意義でした。

澁田研究室のすべての先輩、後輩、同期のおかげで研究生生活を充実したものにすることができました。特に、博士課程の先輩でもある佐藤龍平先輩は研究面での議論だけでなく、進路相談、人生相談など様々な面で頼りになりました。

コロナ禍で数カ月の在宅研究を経たことで、研究室内での会話の重要性を再認識しました。研究室内最上級生となっただけでも新しく入ってきた学部 4 年生と話していると新しい知識を得られ、知的好奇心が日々刺激されます。

研究生生活を行う上で、友人の存在は大きく、特にマテリアル工学専攻博士課程の同期や MERIT プログラム同期と、博士号取得という同じ目標に向けてお酒を酌み交わすことができたのは、研究を遂行するうえで重要な環境でした。

最後ですが、家族に深く感謝の意を表します。世の中の平均よりも長く大学に通っていたことで心配をかけたと思いますが、好きなようにどうぞと応援してもらえたことは、心の支えとなりました。本当にありがとうございました。

本研究は、東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT) 及び日本学術振興科学研究費 (特別研究員 課題番号: 18J22727) の助成を受けており、この場を借りてお礼申し上げます。