

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 福原 智

直径やカイラリティを制御したカーボンナノチューブ(CNT)の選択的生成の実現のために化学反応や原子拡散、析出、相変化などが複雑に絡む形成過程の俯瞰的理解が不可欠である。本論文は、様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 形成過程について、第一原理分子動力学、加速分子動力学、メタダイナミクスを用いた数値シミュレーションに基づき、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することを目指した研究であり、全 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、CNT の代表的な合成手法である触媒化学蒸着法について触媒や原料ガスの観点から代表的な合成手法について整理し、これら合成手法の理解と発展にシミュレーション研究が一定の成果を挙げていることを述べた。原子シミュレーションの現状の課題として電荷移動の伴う化学反応や合金触媒解析の困難さや合成プロセスと計算時間スケールとの乖離などを指摘し、分子動力学手法に立脚しこれらの課題を解決するという、本研究の目的を示している。

第 2 章では、本論文で用いたシミュレーション手法について説明している。第一原理分子動力学および古典分子動力学の理論体系および分子動力学の数値解析手法、化学結合を考慮した原子間ポテンシャルの定式について説明、本研究における各課題への具体的な実装内容について述べている。

第 3 章では、第一原理分子動力学シミュレーションに基づき CNT 形成における炭素供給過程について議論している。具体的に、代表的な CNT 合成触媒である Fe, Co, Fe-Co 合金微粒子によるエタノール分子解離反応を解析し、C-C 結合および C-O 結合解離に優位な触媒種が異なることを見出した。さらに炭素が溶解した Ni-C 微粒子と Ni 微粒子上でのエタノール分子解離反応を比較し、炭素固溶による触媒電荷変化によって水素吸着数が減少することを見出した。これらの理由について議論し、合金触媒局所構造が特定の結合解離に選択的寄与することや、炭素固溶により触媒の水素吸着能が低下することを明らかにした。

第 4 章では、加速分子動力学シミュレーションに基づき CNT 形成における炭素原子拡散過程について議論している。メタダイナミクスをバイアスを用いた既存の原子加速手法である **Collective-variable driven hyperdynamics (CVHD)** 法を拡張し、複数原子の拡散現象を同時に加速する **parallel CVHD** 法を新たに開発した。これを用いた Ni 触媒ナノ粒子中の一様配置された炭素原子の拡散現象解析により、触媒表面近傍の局所炭素濃度増加およびその粒子サイズ依存性を明らかにした。

第 5 章では、遷移状態理論に基づくメタダイナミクスからの活性化自由エネルギー導出法を構築し、CNT 形成における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 段階に分けて議論している。初めに、炭素析出過程解析に関して析出炭素が二量体、直鎖、分岐構造を形成する過程の反応座標を設計し、金属微粒子からの炭素析出現象の活性化自由エネルギーを定量的に評価している。次に炭素ネットワーク形成過程について、新たに提案した多次元反応座標を用いて CNT キャップ構造形成に至る自由エネルギー変化を導出し、触媒金属ナノ粒子から CNT キャップ構造が持ち上がる過程に自由エネルギー障壁の最大値が存在することを明らかにした。

第 6 章では、博士論文全体の総括を行い、得られた知見をもとにした今後の研究の発展性や応用展開について述べている。

以上、本論文では様々な時間スケールの現象から成り立つ CNT 形成過程について第一原理分子動力学、加速分子動力学、メタダイナミクスを用いた数値シミュレーションを統合的に活用して俯瞰的に解析し、CNT 形成初期に関する一連の諸過程について、原子スケールの熱力学および動力学の立場から明らかにしたものである。今後さらに幅広いナノ材料形成メカニズムの理解向上に本研究のシミュレーション手法・解析手法が活用されることが期待され、マテリアル工学の発展への寄与は大きいと判断できる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。