

2002 年度 卒業論文

カーボンナノチューブとナノワイヤの赤外吸収計算

電気通信大学 電気通信学部 電子工学科

9710178 周 赫

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 15 年 2 月 6 日

謝辞

本研究を進めるにあたって多大な御指導、御助言を頂きました電気通信大学電子工学科 齊藤理一郎助教授に心より御礼を申し上げます。

また、本研究に数々の有益な御助言を頂いた木村忠正教授、湯郷成美教授、一色秀夫助手に深謝を申しあげます。

最後に木村・齋藤・湯郷研究室の大学院生、卒研生の方々、事務業務を担当して頂いた渡辺美帆子さんに感謝致します。

平成 15 年 2 月 6 日

周 赫

概要

目的

カーボンナノチューブの赤外吸収について、理論的に計算し、理論上カーボンナノチューブの赤外吸収のスペクトルを与える。

方法

Mopac2000lite , Gaussian の半経験的分子軌道計算ソフトウェアを使って、カーボンナノチューブの赤外振動の計算を行なう。

結論

Moapc2000lite と Gaussian98 両方ともカーボンナノチューブの振動計算を行なうことができた。チューブが長くなるにつれ、赤外吸収スペクトルに2本の特徴的なスペクトルが現れてくるのが計算結果によって明らかになった。

目次

1	序論	1
1.1	背景	1
1.2	カーボンナノチューブの歴史	2
1.3	カーボンナノチューブの構造	2
1.3.1	カーボンナノチューブの種類	2
1.3.2	カイラルベクトル、	4
1.3.3	並進ベクトル	5
1.4	研究目的	6
1.4.1	Mopac による螺旋度 (5,5) のカーボンナノチューブとナノワイヤの赤外計算	6
1.4.2	Gaussian による螺旋度 (3,3) のカーボンナノチューブ	7
1.5	本論文の構成	7
2	計算方法	8
2.1	MOPAC2000lite(UNIX)	8
2.1.1	MOPAC の概要	8
2.1.2	計算モデル	9
2.1.3	MOPAC の入力キーワード	10
2.1.4	ダミー原子の決め方	11
2.1.5	開端モデルから閉端モデルへ	13
2.1.6	カーボンナノチューブの段階構造最適化のアプローチ	14
2.1.7	カーボンナノチューブの赤外吸収計算	18
2.1.8	カーボンナノワイヤの赤外吸収計算	19
2.1.9	プログラムの使用方法	20
2.2	GAUSSIAN98	23

2.2.1	GAUSSIAN98 の振動計算概要	23
2.2.2	計算方法	23
3	結果及び考察	25
3.1	Mopac による螺旋度 (5 , 5) のカーボンナノチューブ赤外吸収計算結果	25
3.1.1	C70 から C210 の赤外吸収計算結果	25
3.1.2	C210 の赤外吸収	29
3.1.3	カーボンナノチューブ (C70) とカーボンナノワイヤ (C75) 赤 外吸収の比較	32
3.2	GAUSSIAN による螺旋度 (3 , 3) のカーボンナノチューブ赤外吸収計 算結果	35
3.2.1	計算値と実験値との比較	35
4	結論及び今後の研究への提言	37
A	プログラムソース	39
A.1	Mopac2000lite 振動解析プログラム	39
A.2	キャップつき螺旋度 (5 , 5) チューブを作成するプログラム	51
A.3	キャップつき螺旋度 (5 , 5) カーボンナノワイヤ作成プログラム	61
A.4	螺旋度 (3 , 3) ナノチューブ Mopac2000lite 入力データ	72
A.5	螺旋度 (3 , 3) ナノチューブ Gaussian 入力データ	74

第 1 章

序論

この章では、本研究のカーボンナノチューブ赤外吸収の学内外の研究状況、従来の問題点、カーボンナノチューブについての基本的な知識、本研究の目的を述べる。

カーボンナノチューブの基礎知識について詳しい解説は、カーボンナノチューブの基礎 (齋藤 弥八、坂東 俊治 共著 コロナ社) [1] を参照願いたい。

欧文での専門書としては、Physical Properties of Carbon Nanotubes (R.Saito, Gene Dresslhaus, and M.S.Dresselhaus 共著 Imperial College Pres)[2] が出版されている。

1.1 背景

本研究の対象としているカーボンナノチューブとは、グラファイトの一層 (グラフィン) を丸めて作られた円筒形の物質である。全て炭素原子でできた円筒形の 1 次元物質は、直径 0.5nm から 10nm 程度、長さ $1\mu\text{m}$ 程度の極めて微小な結晶で螺旋構造という特殊な構造を持つ。分子と固体の中間の性質を持っている。その巻き方によってさまざまな螺旋度や半径を持つカーボンナノチューブができる。

カーボンナノチューブの赤外吸収の振動スペクトルはは主に $1300\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 付近にあり、ホンコン大学の Tang 先生がカーボンナノチューブの赤外吸収の実験を行い、螺旋度 (3,3) の単層カーボンナノチューブ (SWNT) の赤外吸収データが得られた。しかし、理論上でカーボンナノチューブの赤外吸収の計算がまだなされておらず、振動計算のソフトウェアである Mopac でカーボンナノチューブの赤外吸収計算をすると、計算が収束しない課題がまだ残っていた、そこで、カーボンナノチューブの振動計算を行なう前に、様々な構造最適化を試み、赤外吸収の計算をする必要がある。

1.2 カーボンナノチューブの歴史

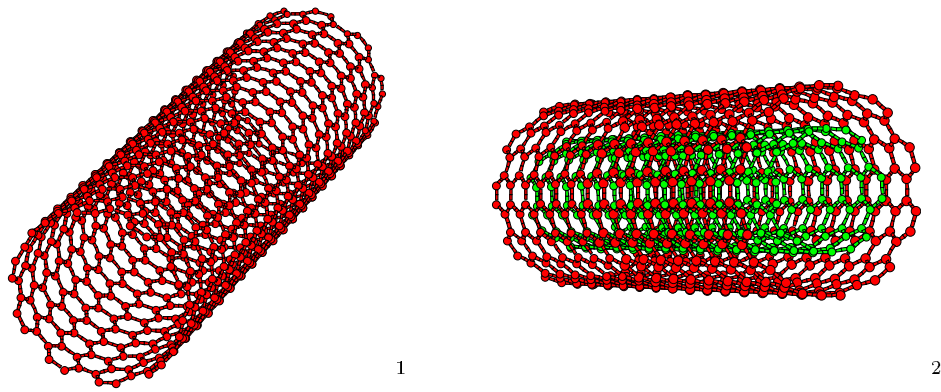
1991 年に NEC 主席研究員である飯島澄男博士によって発見され、1985 年に発見されたフラーレン（1996 年ノーベル化学賞）に次いで新しい炭素材料である。カーボンナノチューブには、単層構造（SWNT）、多層構造（MWNT）のカーボンナノチューブ存在が確認されており、その構成の違いにより金属の性質を示すもの、半導体の性質を示すもの等が存在し、応用製品開発、製造方法の開発などが盛んに行われている。また、その水素吸蔵素材としての性能も注目されており、燃料電池への応用も展開されている。

カーボンナノチューブを利用した代表的な製品開発研究例としては、1) 伊勢電子工業株式会社等による、カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションディスプレイの開発。2) 米 IBM による、半導体としての性能を利用したトランジスターの開発。3) 日本電気株式会社による、カーボンナノチューブの一種である“カーボンナノホーン”を電極に採用した携帯機器向けの小型燃料電池の開発等が上げられる。

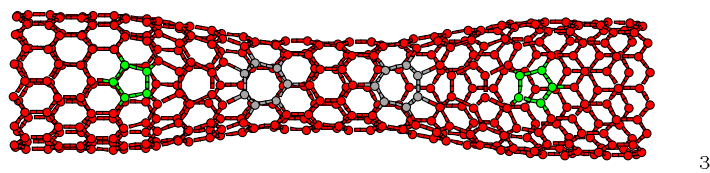
1.3 カーボンナノチューブの構造

1.3.1 カーボンナノチューブの種類

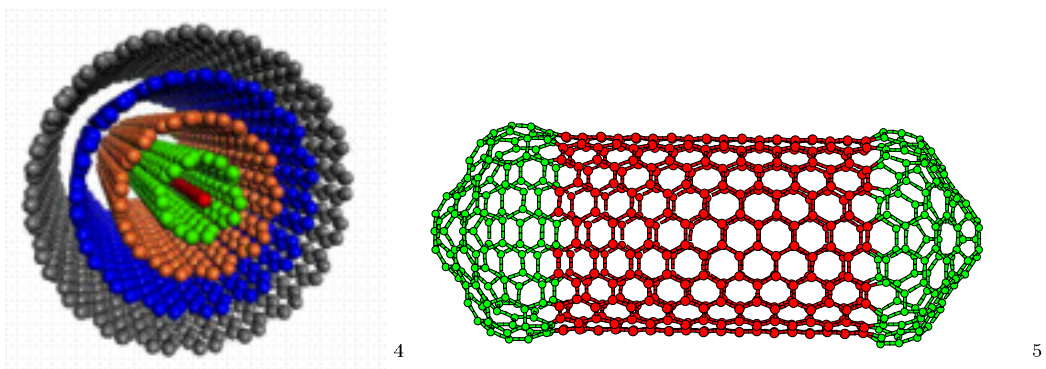
カーボンナノチューブは 1 層のグラファイト平面を丸めて円筒形にしたものである。その巻き方によってさまざまな半径、螺旋度を持つナノチューブができる。カーボンナノチューブの種類として図 1.1 の (a) 単層カーボンナノチューブ (SWNT) (六員環のみが存在)、(b) 多層カーボンナノチューブ (MWNT) (六員環のみが存在、図は 2 重のチューブ)、(c) 直径の異なる円筒形チューブをつないだもの (六員環だけでなく五、七員環が存在) があげられる。また、実験で生成されるナノチューブの多くは、(e) の様に、端にキャップ (六、五員環が存在) をもっている。(d) カーボンナノワイヤ (カーボンナノチューブの中に炭素を一行に並べた C チェーンを入れたもの)



(a) 単層ナノチューブ (b) 多層ナノチューブ



(c) 異なる径のチューブを組み合わせたナノチューブ



(d) カーボンナノワイヤ (e) キャップをもつナノチューブ

図 1.1. カーボンナノチューブの種類

¹/home2/students/zhou/texXP/eps/base/swnt.ps

²/home2/students/zhou/texXP/eps/base/ireko.ps

³/home2/students/zhou/texXP/eps/base/y120-80.ps

⁴/home2/students/zhou/texXP/eps/wire.ps

⁵/home2/students/zhou/texXP/eps/base/c240+1010.ps

1.3.2 カイラルベクトル、

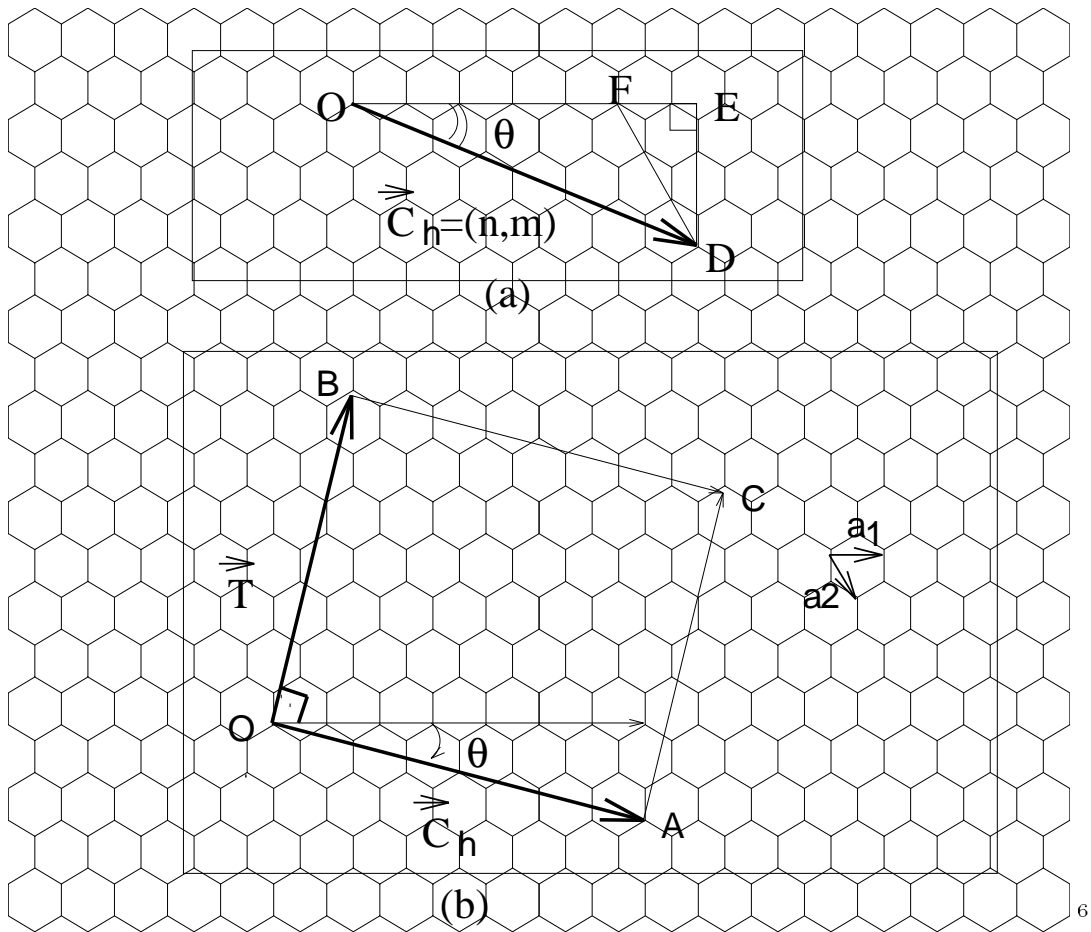


図 1.2.(カーボンナノチューブの展開図 (竹谷氏 修士論文 (1997) より引用)

図 1.2に、カーボンナノチューブの展開図を示す。図 1.2に示す通りカイラルベクトルとは円筒面の展開図においてチューブの赤道 (即ち円周) に相当するものである。OB と AC をつなげることによって円筒型チューブができる。またグラファイトの基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m), \quad (n, m \text{ は整数}, 0 < |m| < n) \quad (1.1)$$

で表される。 a_1, a_2 ベクトルの大きさは、炭素原子距離 a_{c-c} が 1.412 であることより、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c}$ である。またチューブの円周の長さ L 、即ち $|\mathbf{C}_h|$ は図 1(a) より求められる。例えば $|\mathbf{C}_h| = (n, m)$ とすると $OF = na, FD = ma$ 、 $\angle EFD = \pi/3$ また、 $FE = m a/2$ 、 $ED = \sqrt{3}ma/2$ より、次式で表される。

$$|\mathbf{C}_h| = L = \sqrt{OE^2 + ED^2} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

⁶/home2/students/zhou/texXP/eps/base/sotu1.eps

よってチューブの直径 d_t は $d_t = \frac{L}{n}$ で与えられる。

次に、 \mathbf{a}_1 と $|\mathbf{C}_h|$ のなす角をカイラル角 θ とよぶ。六角形の対称性より、 $\frac{\pi}{6}$ 以上、 $\frac{5\pi}{6}$ 以下の範囲で定義でき、図 1.2(b) を見て、 $\tan \theta = ED/OE$ より次式で表される。

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (1.3)$$

ここで、図 1.2(b) でのチューブの展開図上で OB と AC をくっつけることによって円筒型のチューブができる。この円筒型の中でも、カイラルベクトル $\mathbf{C}_h = (n, 0)$ のものを zigzag 型、 $\mathbf{C}_h = (n, n)$ のものを arm-chair 型とよぶ。またこの時のカイラル角 θ はそれぞれ ± 30 度、 0 度である。

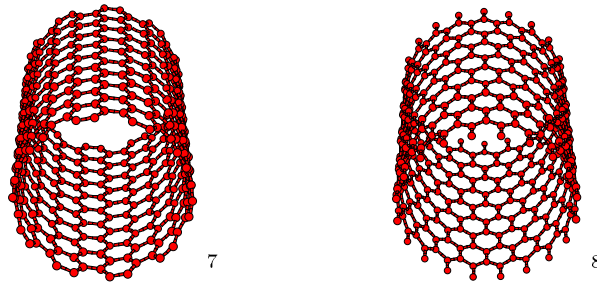


図 1.3. arm-chair 型 (左) と zigzag 型 (右)

1.3.3 並進ベクトル

図 1.2(b) で O から \mathbf{C}_h に垂直な方向に伸ばしていき O と最初に等価な格子点を B とおく。OB を並進ベクトル \mathbf{T} とよぶ。 \mathbf{T} は \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 を用いて次式で表される。

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 = (t_1, t_2) \text{ (ただし } t_1, t_2 \text{ は互いに素)} \quad (1.4)$$

ここで、 t_1, t_2 は \mathbf{C}_h と \mathbf{T} は垂直なことをもちいて内積の関係 $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ から、以下のよう表される。

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (d_R \text{ は、} (2m+n) \text{ と } (2n+m) \text{ の最大公約数}), \quad (1.5)$$

で表される。

チューブのユニットセルは図 1.2(b) で \mathbf{C}_h と \mathbf{T} からなる長方形 OABC である。この

⁷/home2/students/zhou/texXP/eps/base/armchair.eps

⁸/home2/students/zhou/texXP/eps/base/zigzag.eps

ユニットセル内の六員環の数 N は面積 $|C_h \times T|$ を六員環 1 個の面積 $(|a_1 \times a_2|)$ で割ると、求められ次式のようになる。

$$N = 2 \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.6)$$

これよりチューブのユニットセル内の炭素原子の数は $2N$ となる。

1.4 研究目的

ここに、本研究の目的を示す。本研究では、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤのそれぞれの赤外吸収を計算し、実験結果に対し、理論の側面から検証を行い、また、様々な構造最適化の方法を試み、分子計算ソフト (Mopac, Gaussian) でのカーボンナノチューブ赤外吸収計算方法を提案する。

1.4.1 Mopac による螺旋度 (5,5) のカーボンナノチューブとナノワイヤの赤外計算

今まで、Mopac で小さい分子でしか赤外吸収の計算が得られなかったが、カーボンナノチューブのような大きい分子数を持つ物質は大量の計算時間を必要とする上に、計算結果が収束しない問題が残っている。そこで、構造的に安定しているフラレン C60 の分子に着目し、それを伸ばすと螺旋度 (5,5) のカーボンナノチューブになることで、フラレンから伸ばしたキャップ付きのカーボンナノチューブの長さを少しずつ増やしながらか、構造最適化データを改良し、十分長いカーボンナノチューブの赤外吸収計算を行なっていく。

さらに、螺旋度 (5,5) のカーボンナノチューブの中に、炭素を一行上並べた C チェーンを入れたカーボンナノワイヤの赤外吸収計算を行い、カーボンナノチューブの赤外吸収と比較する。

本研究の計算はハードウェアに限界があり、計算用いたカーボンナノチューブは比較的計算時間が短く、構造最適化が難しいとされている螺旋度の小さいもので、ハードウェアのパワーが許されていれば、振動計算に比較的収束しやすい螺旋度の大きいカーボンナノチューブの計算手法を提案していく。カーボンナノチューブの計算の効率をアップするために本研究室では分子計算に多いベクトル計算をソフトではなく専用のハードウェア (VHDL) 上で実現するための研究も進めている。

1.4.2 Gaussian による螺旋度 (3,3) のカーボンナノチューブ

Mopac で収束しなかった、螺旋度 (3,3) のナノチューブの赤外吸収を Gaussian 上で行い、Gaussian の赤外吸収の計算可能性を探っていく、また、ホンコン大学の Tang 先生らの持っている螺旋度 (3,3) のナノチューブの赤外吸収の実験データと比べる。

1.5 本論文の構成

- 第二章一節では分子軌道計算ソフトである Mopac による螺旋度 (5 , 5) のカーボンナノチューブとナノワイヤの赤外吸収計算方法を紹介する
- 第二章二節では分子軌道計算ソフトである Gaussian による螺旋度 (3 , 3) のカーボンナノチューブの赤外吸収計算方法を紹介する
- 第二章一節では本研究で作成したカーボンナノチューブ構造データを作成するプログラムの使い方を説明する
- 第三章一節ではカーボンナノチューブ (螺旋度 (5 , 5)) の赤外吸収計算結果とその考察を行なう
- 第三章二節ではカーボンナノチューブ (螺旋度 (3 , 3)) の赤外吸収計算結果とその考察を行なう

第 2 章

計算方法

本章では、計算方法、および計算モデルについて述べる。螺旋度 (5,5) のカーボンナノチューブ、及カーボンナノワイヤの計算は Mopac を、螺旋度 (3,3) のカーボンナノチューブの計算は Gaussian を用いた。

2.1 MOPAC2000lite(UNIX)

2.1.1 MOPAC の概要

Mopac2000lite は半経験的分子軌道法プログラムである。半経験的分子軌道法プログラムとは、幾つかの積分項を経験的なパラメータを用いるため、全ての積分項について基底関数を用いて計算を行なう *ab initio* よりもはるかに計算が速い、という特徴を持っている。

最適化構造計算では、原子間ポテンシャルとして 4 つの計算方法、MINDO/3(Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)、MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)、AM1(Austin Model 1)、PM3 (Parametric Method 3) 法があり、いずれも NDDO 近似 (Neglect of Diatomic Differential Overlap) を用いているが全エネルギーを計算する際殻-殻間反発エネルギー項の式を除いてすべて同じである。本研究では、この MOPAC93 の最もよい精度で、構造最適化、生成エネルギーが求まる様に、多くの分子のデータを再現する様に最小 2 乗法でパラメータを決めている PM3 法を用いて電子状態、基準振動、及び構造最適化の計算を行なった。

Mopac や Gaussian98 では Hartree - Fock レベルで取り入れているので、基底状態以外はエネルギーが高めにでる傾向があり、分子振動数が 10% ぐらい大きくでること

が知られている。従って、固有振動数では Gaussian98 の場合は経験的な因子 0.8929 をかけ、Mopac の場合では 0.9172 (第 3 章参照) をかける。

2.1.2 計算モデル

構造の定義

ここで Mopac の分子構造を記述する入力データについて説明する。入力ファイルの名前は filename.dat のように .dat という拡張子をつける。最初の 1 行にオプションのキーワードを、次の 2 行にコメントを書き、4 行目から分子の構造を Z-matrix で記述する。Z-matrix は図 2.1 のように原子番号、原子距離、原子結合角度、二面角で分子構造を定義できる。図 2.1 に示すように i 番目の原子の位置の定義は、定義済みの原子 j 、 k 、 l によって記述される。 i 番目の原子は、(a) j 番目の原子との距離 r (Å 単位)、(b) 原子 i 、 j 、 k でなす結合角 θ (度)、(c) 原子 i 、 j 、 k でなす面と原子 j 、 k 、 l でなす面とのなす 2 面角 ψ (度) で定義される

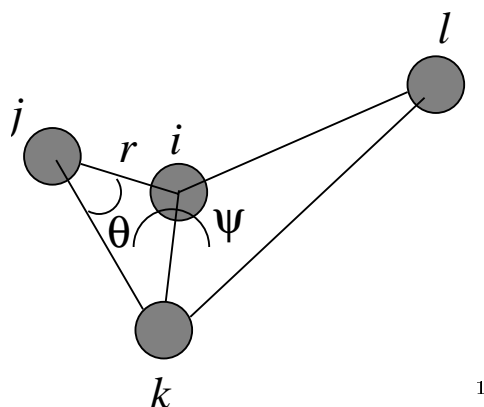


図 2.1: 構造定義 (八木氏 修士論文 (1998) より引用)

以下はメタンの入力データの例である。

```
SYMMETRY T=1.0D NOINTER GNORM=0.01 PM3 UHF SHIFT=1.0 PULAY
CH4

C 0.00000 0 0.00000 0 0.00000 0 0 0 0
H 1.09000 1 0.00000 0 0.00000 0 1 0 0
H 1.09000 0 109.47000 1 0.00000 0 1 2 0
H 1.09000 0 109.47000 0 120.00000 0 1 2 3
H 1.09000 0 109.47000 0 -120.00000 0 1 2 3
```

¹/home2/students/zhou/texXP/eps/base/ijkl.eps

```
2 1 3 4 5
3 2 4 5
```

2.1.3 MOPAC の入力キーワード

Mopac の入力ファイルの一行目ではキーワードを入れる、ここでその主なものを紹介する。

- PM3
近似法として PM3 法を使用する。
- SYMMETRY
対称性を保ちながら計算をさせる。
対称性を考慮することにより、計算時間を短縮することができる。
- GNORM= n
エネルギー勾配が n になったら計算を終了させる。
構造最適化計算終了の判定基準となる。精度の高い振動振動等を求めるには 0.01 である。通常は 0.1 を用いる。
- PULAY
SCF を得るために Pulay の強制収束法を使用する。
- SHIFT= n
SCF の計算の開始に減衰ファクター。本研究では 10 に指定。
- ITRY
SCF 計算回数の上限を指定する、本研究では 2000 回に指定。
- T= n
計算時間の上限を指定する。14.0D(2 週間) に指定。
- UHF
非制限ハートリーフォック計算をさせる。電子数が奇数の場合指定。何も指定しなければ RHF (制限ハートリーフォック) 計算をする。

- GEO-OK

構造最適化において幾つかの安全チェックを無視させる。これを使うと振動計算の信頼性がなくなるので、使用しない。

2.1.4 ダミー原子の決め方

ダミー原子は対称性のある物質の構造データを作る際、座標を作りやすくするための仮想的な原子である。実際計算するときは実在の原子とせず、直接計算結果に影響しないが、高い対称性を利用した点で、計算時間を縮小するメリットがある。

まず図 2.2 のように 1 番のダミー原子を原点 0 に置いて、2 番のダミー原子を Z 軸上に置く (1)、それから 3 番から 12 番の炭素原子を 1 番と 2 番を基準に原子結合距離と結合角度と二面体角を定義 (2)、その次に 13 番、14 番のダミー原子を 1 番と 2 番を基準にその延長線上に置き (3)、さらに 15 番から 24 番の炭素原子を 13 番と 14 番のダミー原子を基準にその周りに置き (4)、さらに (3)(4) の操作を続ければ長いチューブができる。

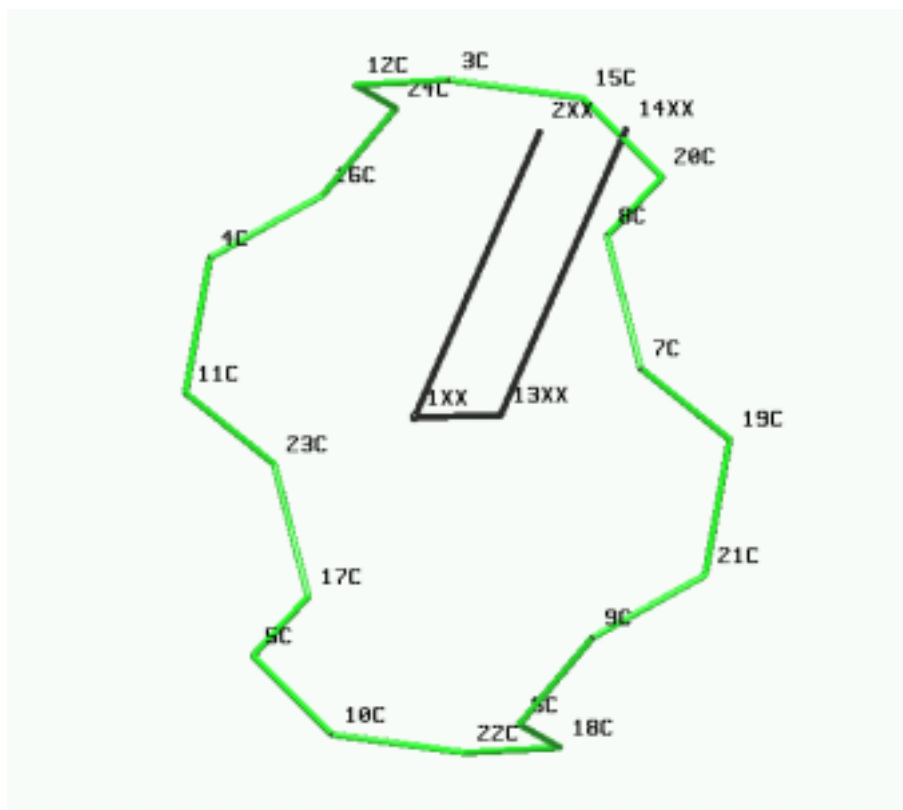


図 2.2: ダミー原子の作り方

²/home2/students/zhou/texXP/eps/dummy.ps

以下は図 2.2 の構造データである。

XX	0.00000000	0	0.00000000	0	0.00000000	0	0	0	0	
XX	3.59000000	1	0.00000000	0	0.00000000	0	1	0	0	
C	3.55260900	1	24.1136400	1	0.00000000	0	1	2	0	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	3	2	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	4	3	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	5	4	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	6	5	0.0289
C	3.55260900	1	24.1136400	1	180.0000000	0	1	2	3	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	0.00000000	0	1	8	7	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	9	8	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	10	9	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	11	10	0.0289
XX	1.19585736	1	90.0000000	0	90.0000000	0	1	2	3	
XX	3.59000000	1	90.0000000	0	0.00000000	0	13	1	2	
C	3.55260900	1	11.9032621	1	90.0000000	0	13	14	1	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	15	14	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	16	15	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	17	16	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	18	17	-0.0289
C	3.55260900	1	11.9032621	1	180.0000000	0	13	14	15	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	0.00000000	0	13	20	19	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	21	20	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	22	21	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	23	22	-0.0289

C60 と C70 では原子数がそれほど変わらないが、C60 のダミー原子は図 2.3 のように立体構造しているのに対して、C70 のダミー原子は平面の構造になっている、C60 の振動計算をする際二段階構造最適化を行わずに、振動計算の結果が得られたことで、立体構造している C60 のようなダミー原子は振動計算に有利だと思われる。本研究ではダミー原子を C70 のように決め、これを立体構造に変えもっと他の螺旋度のチューブの計算に応用するのが今後の課題である。

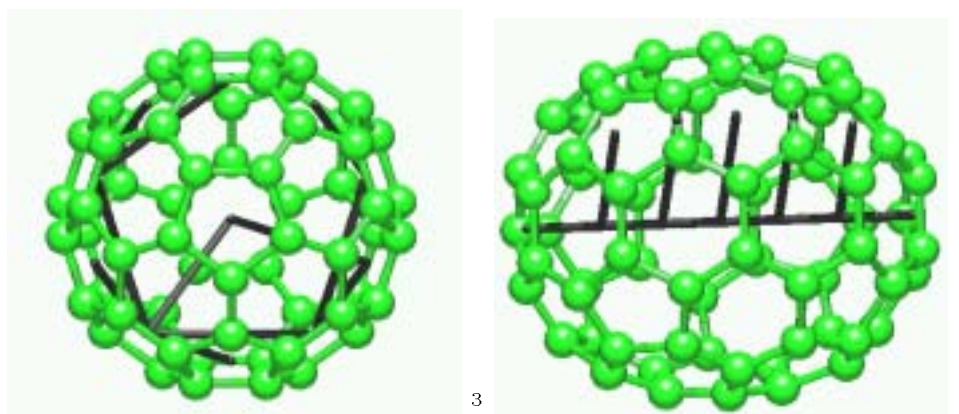


図 2.3: フラーレン (左) と C70(右) のダミー原子構造

2.1.5 開端モデルから閉端モデルへ

振動計算するための準備として、カーボンナノチューブの構造を最適化し、GNORM を 0.1 以下に抑える必要がある、しかし、従来通りのキャップのついてないチューブ図 2.4の入力データ (Z-matrix) を使う場合、構造最適化はある程度収束するが、しかし振動計算に用いると Mopac では内部的に入力データの Z-matrix を自動的に 直交座標系に変換し、収束が悪くなる (GNORM が 0.1 以上) 問題がある。

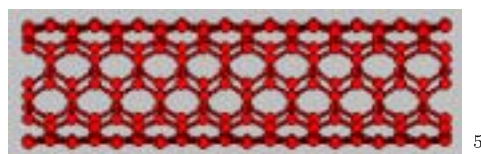


図 2.4: 開端のカーボンナノチューブ

キャップのつけ方

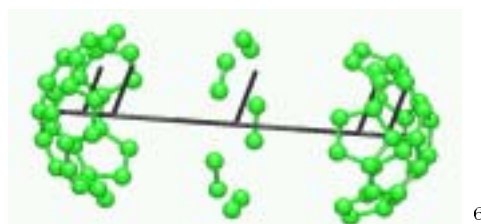


図 2.5: フラーレンからカーボンナノチューブを作る

³/home2/students/zhou/texXP/eps/fullerene.ps

⁴/home2/students/zhou/texXP/eps/c70-c75/c70dummy.ps

⁵/home2/students/zhou/texXP/eps/nocaptube.ps

⁶/home2/students/zhou/texXP/eps/c70-cap.ps

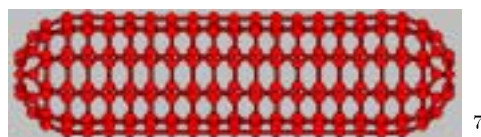


図 2.6: 閉終端のカーボンナノチューブ

C60 フラーレンが既に振動計算において、良い振動計算の結果が得られたことに着目して、図 2.5 のようにフラーレンを半分にし左右のキャップを切り離し、真ん中にチューブの長さを変えることで、フラーレンからキャップのついたカーボンナノチューブに伸ばすことができる。

そこで図 2.6 のように C60 をを半分にしたキャップのついでる螺旋度 (5,5) のナノチューブの入力データを作成し段階構造最適化を行なう。このプログラムは `wire.f` であり、そのソースは `zhou/bin` にある。(付録参照) 実際実験で作られたカーボンナノチューブのほとんどがこのようなキャップが付いているのが観測されている。

2.1.6 カーボンナノチューブの段階構造最適化のアプローチ

構造最適化とは 入力した構造データの初期構造の近傍で最小のエネルギー構造を探すもので、エネルギーのグラディエントつまり原子位置についてのエネルギーの一次微分ベクトルの大きさ (Gradient Norm) を最小にすることである。物質は常に振動しているが、その振動数を計算するために安定な構造を探す必要がある。エネルギーのポテンシャルの定留点を探すのは図 2.7 のようにばねに重しを吊るした時に釣り合った状態を探すことである。それが構造最適化であり、振動計算の条件である。

⁷/home2/students/zhou/texXP/eps/c210.ps



8

図 2.7: 重りを吊るしたばね

出力データを再利用し 2 段階に分けて構造最適化を行なう

Mopac で一回の計算で必ずしも期待通りの結果が得られるとは限りませんが、file.arc という出力ファイルは最適化されるたびに生成される、このファイルのデータは最適化された構造データが入ってる、完全に最適化されてなくても ($GNORM > 0.01$)、ある程度最適化されたこのデータを再利用し、計算のパラメータを変えて再計算するのが段階構造最適化という。

以下に C90 を例に示す。

```
PM3 SYMMETRY ITRY=2000 T=14.0D GNORM=0.01
```

```
Stretch C60 -> C90coordinates
```

XX	0.00000000	0	0.00000000	0	0.00000000	0	0	0	0	
XX	3.59000000	1	0.00000000	0	0.00000000	0	1	0	0	
C	3.55260900	1	24.1136400	1	0.00000000	0	1	2	0	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	3	2	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	4	3	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	5	4	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	6	5	0.0289
C	3.55260900	1	24.1136400	1	180.0000000	0	1	2	3	0.0289

⁸/home2/students/zhou/texXP/eps/bane1.ps

C	3.55260900	1	72.0000000	0	0.0000000	0	1	8	7	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	9	8	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	10	9	0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	1	11	10	0.0289
XX	1.19585736	1	90.0000000	0	90.0000000	0	1	2	3	
XX	3.59000000	1	90.0000000	0	0.0000000	0	13	1	2	
C	3.55260900	1	11.9032621	1	90.0000000	0	13	14	1	-0.0289
C	3.55260900	1	72.0000000	0	180.0000000	0	13	15	14	-0.0289
.										
.										
.										
.										

C90 の一番上の キーワード行を以下の順序にし、最適化を行なう。

- 1: PM3 SYMMETRY PULAY ITRY=2000 T=14.0D
- 2: PM3 SYMMETRY PULAY ITRY=2000 T=14.0D GNORM=0.01

ITRY は SCF の上限を指定するキーワードで、T は計算時間の上限を指定する直接計算に影響のないキーワードである、カーボンナノチューブは大量の計算時間を要するため、この二つのパラメータを大きい値に設定する。

一回目の計算では収束の判定条件である GNORM がデフォルトの 0.5 より以下になると計算が終了する。

段階最適化を行なう際にいくつかの収束条件：

- PRECISE (収束条件を 100 倍厳しくする) キーワードを入れると収束しなくなる場合がある (C170 より長いチューブ)。たとえば
 - 1: PM3 SYMMETRY PULAY ITRY=2000 T=14.0D PRECISE
 - 2: PM3 SYMMETRY PULAY ITRY=2000 T=14.0D GNORM=0.01
- 前の段階より収束が悪くなると、出力ファイルを再利用しても、再び収束するが難しい。
- 対称性データをはずす。対称性データが入っていると、収束しなくなるが、理論上筒状の真ん中の軸を中心に原子が対称性を持つ物質を計算するのに計算時

間の短縮に使われるこのデータは Mopac の内部的なバグと思われ、返って収束を悪くしてしまう。

- 原子間距離最適化フラッグをすべて 1 に、結合角度最適化フラッグをつなぎ目だけを 1 に、2 面体角をすべて 0 に指定する。

それ以外のパラメータ SHFIT など最適化する際大きい変化が見られず、以上のようにキーワードを簡潔にする。

短いチューブから大きい順に

図 2.8 ~ 図 2.6 のように最適化計算をカーボンナノチューブを伸ばしながら計算する。

はじめから C210 のような長いチューブをプログラムで作成し、最適化計算を行なうと、非常に時間がかかる上に、収束しない場合も多い。C70 から順序に大きいチューブに、最適化された短いチューブの構造データ (原子間距離など) をプログラムに還元し、長いチューブを作成し、最適化計算を行なっていく。

短いチューブの計算は比較的収束しやすいが、チューブが長くなるにつれ 1) キーワードの設定、2) 段階最適化の手順 3) 最適化フラッグの設定 この三つで収束が決まる。短いチューブで収束した時のこの三つの設定を大きいチューブにそれでも収束しない場合は入力構造データの安定性を疑うか、ダミー原子の決め方を変えるべきである。

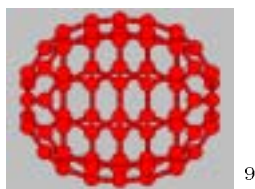


図 2.8: C70

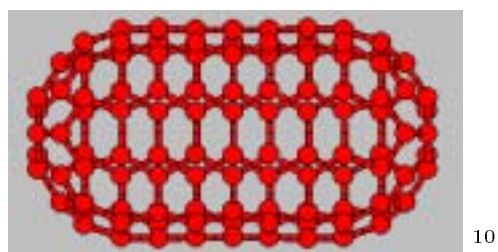


図 2.9: C110

⁹/home2/students/zhou/texXP/eps/c70.ps

¹⁰/home2/students/zhou/texXP/eps/C110.ps

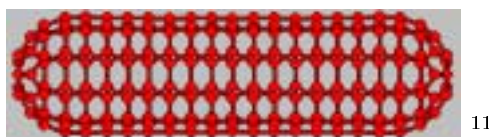


図 2.10: C210

2.1.7 カーボンナノチューブの赤外吸収計算

最適化されたカーボンナノチューブの構造データに FORCE というキーワードを入れ、計算を行なう。FORCE の振動計算は大量の計算時間が必要とする。

Gradient norm が 0.01 以下に構造最適化されたデータを振動計算に用いるのが条件である。振動計算の結果に負の振動数が現れるのが、振動計算に用いるデータがエネルギーポテンシャル面の定留点に構造最適化されておらず、もっと安定した構造が存在することを意味している。Mopac において、たとえ Z-matrix の構造データを用いて、十分構造最適化されていても (Gradient norm が 0.01 以下)、FORCE 振動計算をする際、座標系を XYZ 座標に変換して Gradient norm が大きくなることもある。Gradient norm が 0.01 より大きい場合と負の振動数が現れる場合再度構造最適化してから振動計算を行なう、これらの操作を振動計算が収束するまで何回か繰り返す。

それでも振動結果がでない場合は系の安定性を検討し、不安定な終端に水素をつけるか、あるいはキャップをつけるような方法をとる。

振動計算の結果を見るには `mopac2000lite2vib outputfile` をコマンドラインに入力する (付録 A.1 参照)、 $2N-6$ 個の振動数振動ベクトルと振動アニメーションのファイルが作られる。

将来的にハードが許されているのであれば、収束しやすい曲率の小さい (直径の大きい) カーボンナノチューブや、原子数の多い (Mopac2000lite は原子数 1000 個まで計算できる) 多層カーボンナノチューブにも本研究の振動計算の手法が応用できる。

本研究は螺旋度 (5,5) と螺旋度 (3,3) のチューブについてキャップをつけたが、螺旋度の違うチューブのキャップのつけ方もそれぞれ違う。すべての螺旋度のカーボンナノチューブに対して、プログラムを組んでキャップを構成することが可能である。具体的な方法は

「SCIENCE OF FULLERENE AND CARBON NANOTUBE」

Academic Press に載っている。

¹¹/home2/students/zhou/texXP/eps/C210.ps

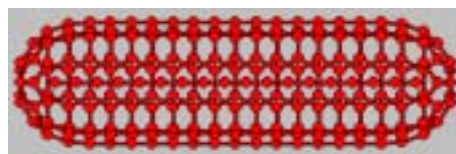
2.1.8 カーボンナノワイヤの赤外吸収計算

C チェーンをキャップの付いていないチューブに入れ構造最適化を行なうと、図 2.11 のようにチェーンがチューブの外に押し出されてしまい、キャップの付いているチューブに図 2.12 のようにチェーンの長さを変えながら カーボンナノチューブと同じ手法で構造データを最適化し、振動計算をおこなう。



12

図 2.11: 開端のカーボンナノワイヤ構造最適化の結果



13

図 2.12: 閉末端のカーボンナノワイヤ

カーボンナノワイヤの中のチェーンの結合角度は 0 ではない

Mopac は直線上に定義した構造を計算することができない、最初にチェーンの結合角度と二面体角度を 0 より少し大きめに設定して構造最適化を行なう、構造最適化された結合角度と二面体角は 0 に近いが、0 ではない。(0+0.003 または 180-0.003 程度)

カーボンナノワイヤの中のチェーンの長さの設定

カーボンナノワイヤの中のチェーンの長さは変えて計算を行なった結果、チェーンの長さがちょうどチューブの中にぴったり収まるサイズでしか収束しないことがわかった。C70 ならちょうどチェーンの炭素原子 5 個が適当である。

¹²/home2/students/zhou/texXP/eps/wireout.ps

¹³/home2/students/zhou/texXP/eps/c210wire.ps

2.1.9 プログラムの使用方法

ここで、作成したプログラムについて説明する。

キャップつきチューブ座標作成プログラム (付録 A.2 参照)

ファイル名 : zhou/bin/mimizu.f

機能 : 任意長さのキャップ付きの螺旋度 (5,5) 型カーボンナノチューブの構造データ (Z-matrix) を作成する

入力 : -

入力引数 : チューブ長さ m

出力 : mimizu.dat

キャップつきワイヤ座標作成プログラム (付録 A.3 参照)

ファイル名 : zhou/bin/wire.f

機能 : 任意長さのキャップ付きの螺旋度 (5,5) 型カーボンナノワイヤの構造データ (Z-matrix) を作成する

入力 :

入力引数 : チューブ長さを指定 m, ワイヤの長さを指定する n

出力 : wire.dat

振動解析プログラム (付録 A.1 参照)

ファイル名 : zhou/bin/mopac2000lite2vib.c

機能 : Mopac の UNIX バージョンである mopac2000lite.exe の振動計算出力ファイルについて振動の様子を解析する。

Mopac のバージョン違っても、プログラムの読み込み部分の format を修正するだけで、対応可能。

コンパイルと実行は Windows 上にあるのに注意、コンパイラ : VisualC6++
出力ファイルを XMOL で表示できる。

入力 :

入力引数：Mopac の output ファイル名 (例 c90-cycle2)、 原子数 n 、 振動増幅度 amp(10-40 くらいは適度)

出力：ディレクトリ animation、 vector を作りその下に振動の数の分 ($3n-6$ 個) の振動アニメーションファイルと振動ベクトルファイルを作成

赤外吸収データ抽出プログラム

ファイル名：zhou/bin/mopac2inf.c

機能：Mopac の UNIX バージョンである mopac2000lite.exe の振動計算出力ファイルについて赤外吸収強度を解析する。

入力：Mopac アウトプットファイルから grep FREQ、 grep T-DIPO で Freq 対 T-DIPO ファイル作成し、ファイル名を入力とする。出力：filename.inf(xmgr 形式)

また、出力データ情報収集のために以下のようなバッチを作ると便利である。

```
infrared.sh
```

```
mopac2inf ./c70/c70.dip
mopac2inf ./c90/c90.dip
mopac2inf ./c110/c110.dip
mopac2inf ./c130/c130.dip
mopac2inf ./c150/c150.dip
mopac2inf ./c170/c170.dip
mopac2inf ./c190/c190.dip
mopac2inf ./c210/c210.dip
```

```
getinfo.sh
```

```
grep CPU ./c70/* > ./c70/c70.cputime
grep CPU ./c90/* > ./c90/c90.cputime
grep CPU ./c110/* > ./c110/c110.cputime
grep CPU ./c130/* > ./c130/c130.cputime
grep CPU ./c150/* > ./c150/c150.cputime
grep CPU ./c170/* > ./c170/c170.cputime
grep CPU ./c190/* > ./c190/c190.cputime
grep CPU ./c210/* > ./c210/c210.cputime
```

```
grep MEM ./c70/* > ./c70/c70.mem
grep MEM ./c90/* > ./c90/c90.mem
grep MEM ./c110/* > ./c110/c110.mem
grep MEM ./c130/* > ./c130/c130.mem
grep MEM ./c150/* > ./c150/c150.mem
```

```
grep MEM ./c170/* > ./c170/c170.mem  
grep MEM ./c190/* > ./c190/c190.mem  
grep MEM ./c210/* > ./c210/c210.mem
```

2.2 GAUSSIAN98

2.2.1 GAUSSIAN98 の振動計算概要

Gaussian は非半経験的分子軌道法のひとつである (Gaussian98 でも半経験的なポテンシャルを選択することができる)。 Gaussian を使えば、分子振動の基底状態だけでなく、励起状態での振動スペクトル も計算できる。スペクトル線の振動数と強度の予想に加えて、基準振動での系の変位も記述できる。すなわち系が一量子のエネルギーを吸収するときの核の変位の方向と振幅を予言できる。分子振動は核の変位に関するエネルギーの二次微分に依存する。 Gaussian で解析的な微分が計算できるのは Hartree-Fork、と密度汎関数法 (B3LYP キーワード)、二次の Moller-Plesset (MP2 キーワード) あるいは CASSCF 法などである。数値二次微分は一次解析微分よりはるかに時間がかかる。本研究は計算速度の速い Hartree-Fork で振動計算を行なう。 GAUSSIAN は赤外吸収計算以外に Mopac がないラマンスペクトルも計算できる。

計算値の誤差

Hartree - Fork レベル (Mopac を含む) で計算された振動数は電子相関を無視したことによる系統的な誤りが含まれており、約 10% - 20% の過大評価となる。従って、Hartree-Fork レベルの振動数を経験的な因子 0.8929 をかけるのが普通である。このスケール値は広範な分子群について実験との良好な一致を与えることが実証されている。

2.2.2 計算方法

Gaussian98 はビジュアルなインターフェースを備えているが、カーボンナノチューブのような構造データはテキストエディタやプログラムを組んで作成する必要がある。

入力データの変換

本研究では既に Mopac2000lite で振動計算収束しなかった螺旋度 (3 , 3) の構造データがあり、以下のようなコマンドで Mopac の XYZ 座標を Gaussian の入力構造データを変換した。

```
babel -ixyz 0303.xyz -ozmat 0303.com
```

0303.com は Gaussian の入力データになる。

babel はフリーソフトである、ウェブでダウンロードすることができる。

Mopac の Z-matrix から XYZ に変換したいときには.out のファイルから XYZ データを取りだすか（出力ファイルが既にある場合）、あるいは Mopac の入力キーワードで PM3 1SCF PRECISE AIGOUT を指定し、SCF の計算を一回だけ行い、.out ファイルから XYZ 座標を取り出せることができる。

振動計算のキーワード

Gaussian98 の画面で Opt+Fre をする、SCF = tight を指定することもできるが、入力ファイルで以下のように記述することもできる。

```
%chk=2bai40Mopt.chk  
%nproc=1  
%mem=40MW  
# opt=(calcfc,tight) freq=norm raman rhf scf=tight
```

chk は振動計算結果のバイナリファイルを指定するキーワードである

mem は計算に割り当てるメモリのサイズを決めるキーワードである。

opt は振動計算する前に構造最適化を意味する。raman 計算をはずさないと大量の計算時間（一週間）がかかることが本研究でわかった。

freq は振動計算（赤外吸収計算含む）を指定するキーワードである。

scf=tight は 収束条件を厳しくするキーワードである、このキーワードがないと振動計算が収束せずに、終了する場合が多い。

第 3 章

結果及び考察

本章では計算から得られた結果を示し、その結果について考察をする。

3.1 Mopac による螺旋度 (5, 5) のカーボンナノチューブ赤外吸収計算結果

3.1.1 C70 から C210 の赤外吸収計算結果

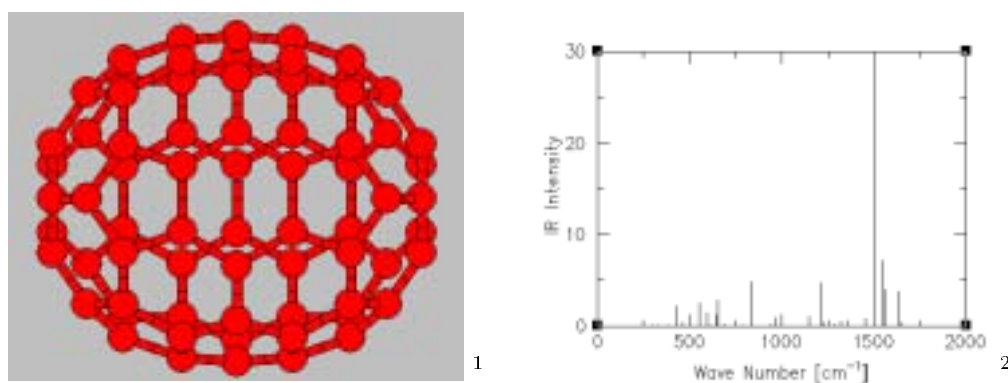
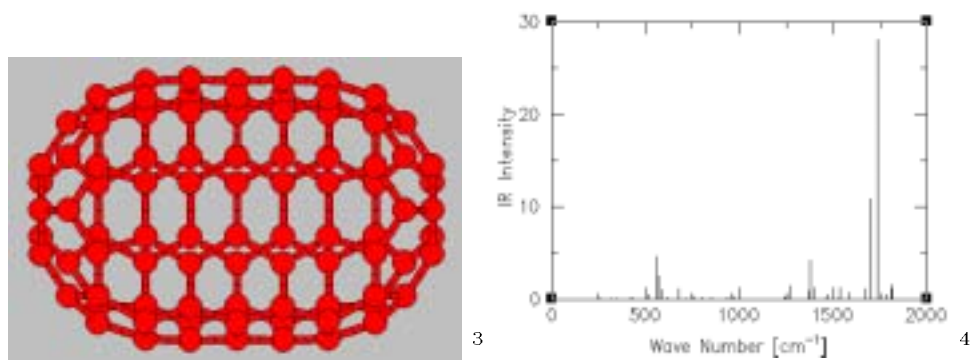


図 3.1: C70 の赤外吸収スペクトル

C70 の赤外吸収計算は入力パラメータがそれほど厳しくなくても、簡単に収束する。計算時間は 1 時間程度である。

¹/home2/students/zhou/texXP/eps/c70-c210/c70.ps

²/home2/students/zhou/texXP/eps/xmgr/c70IR.ps

図 3.2: C₉₀ の赤外吸収スペクトル