

修士論文

分子動力学シミュレーションによる  
OLCの摩擦メカニズム評価

指導教員： 屋代 如月

西村 英晃

2013年2月

神戸大学大学院 工学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

**Master thesis**

**Molecular Dynamics Studies  
on Friction Mechanism of OLC**

**Hideaki NISHIMURA**

**February 2013**

**Department of Mechanical Engineering,  
Graduate School of Engineering,  
Kobe University, Kobe, Japan**

# 要約

OLCは球殻構造を有しているために、固体潤滑剤としての応用が期待される。本研究では、OLC薄膜の摩擦特性について原子レベルからの知見を得るため、Stone-Wales欠陥を導入した炭素原子数が $60n^2$  ( $n=1\sim 6$ ) で表わされるフラレン、並びに、それらを入れ子構造にしたOLCを作成し、それぞれ単体の圧縮・摩擦特性を分子動力学シミュレーションにより検討した後、平面上に並べた薄膜構造のフラレン・OLCに対して摩擦シミュレーションを行った。頂点保持による圧縮シミュレーションにより、多層構造を有することでOLCの方がフラレンよりも高い抵抗力を示すこと、OLCは内部のフラレンほど強い力を受けることなどを明らかにした。平滑なダイヤモンド壁を用いて圧縮を行った場合では、フラレンよりOLCの方が、径の大きなものより小さなものの方が早い段階で高い圧縮応力を示すこと、OLCは中心部の $C_{60}$ が崩壊したときに応力が急上昇することなどがわかった。単一のフラレン・OLCに対して平滑なダイヤモンド壁を用いて摩擦シミュレーションを行った場合では、摩擦係数は摩擦時のつぶれ具合に関係なく $10^{-2}$ 程度のオーダーを示すこと、半分つぶした $@C_{960}$ と $@C_{1500}$ 以外は転がることなく滑るように移動することなどを示した。またフラレンの摩擦係数は径の大きさによる整理はできなかったが、OLCは径の大きなものほど低い摩擦係数を示した。最後の薄膜構造のフラレン・OLCに対する摩擦シミュレーションでは、圧子・基板の表面に凹凸を与えると、実際に測定されるような $10^{-1}$ オーダーの摩擦係数となったが、このときフラレン・OLC共に圧子・基板の凹凸に保持され回転するような変形を受けていた。フラレンは起伏に入り込みやすいためOLCより高い摩擦係数を示していた。

# Summary

OLC is expected as new solid lubricant because of its spherical structure. For a new insight on the friction properties of OLC thin film, various molecular dynamics (MD) simulations are performed on the compression and friction of isolated fullerene/OLC and thin films composed of the array of fullerenes/OLCs. First, we have made spherical fullerenes based on the polyhedral rule of  $60n^2$  ( $n=1 \sim 6$ ) atoms with Stone-Wales defects. OLCs were also made by nesting these fullerenes. Then we performed various compression simulations on isolated fullerene/OLC. In the point compression by holding the five-membered ring at the top and bottom of fullerene/OLC, the OLCs showed higher strength than the fullerenes because of its multi-layer structure. Detail observation revealed that the internal fullerene in the OLC receives higher force than the isolated fullerene. According to the compression by a flat diamond wall, we also found the following facts; (1) the OLCs show higher stress than the fullerenes at the early stage of compression, (2) the smaller fullerene/OLC shows higher stress than the larger ones, and (3) the OLC shows drastic stress increase when the center  $C_{60}$  was collapsed. Then we performed various scratch simulations on isolated fullerene/OLC by a flat diamond wall changing the indentation depth. The friction coefficient showed the order of  $10^{-2}$  regardless of the indentation depth or collapse morphologies of the target (fullerene/OLC). Here, the target carbons glide without rotation under scratch, except the OLCs of half crushed @C<sub>960</sub> and @C<sub>1500</sub>. We cannot find out the relationship between the friction coefficient and the size of fullerenes; however, the large OLC showed lower friction coefficient than the small OLC. Finally, we performed scratch simulations on fullerene/OLC thin film. When we introduced the surface roughness of a indenter/substrate, the friction coefficient increased to the order of  $10^{-1}$ . This magnitude agrees with experimental result. All the fullerene/OLC rotate under the scratch, because they were held by the serrated surface. We found that the fullerene shows much higher friction coefficient than the OLC since they can deform to fit their shape to the surface roughness.

# 目次

第1章 緒論	1
第2章 解析手法の基礎	4
2.1 分子動力学法	4
2.2 原子間ポテンシャル	5
2.2.1 Brenner ポテンシャル	5
2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル	9
2.2.3 力の表式	10
2.3 高速化手法	13
2.4 速度スケールリング法	15
2.5 フラーレンモデルの幾何形状	16
第3章 単一フラーレンの解析	18
3.1 初期構造緩和シミュレーション	18
3.1.1 解析条件	18
3.1.2 解析結果	18
3.2 圧縮シミュレーション	20
3.2.1 頂点保持による圧縮	20
3.2.2 ダイヤモンド壁による圧縮	27
3.3 ダイヤモンド壁による摩擦シミュレーション	35
3.3.1 解析条件	35
3.3.2 解析結果	36
第4章 単一 OLC の解析	43
4.1 初期構造緩和シミュレーション	43
4.1.1 解析条件	43

4.1.2	解析結果 . . . . .	43
4.2	圧縮シミュレーション . . . . .	45
4.2.1	頂点保持による圧縮 . . . . .	45
4.2.2	ダイヤモンド壁による圧縮 . . . . .	52
4.3	ダイヤモンド壁による摩擦シミュレーション . . . . .	56
4.3.1	解析条件 . . . . .	56
4.3.2	解析結果 . . . . .	56
<b>第5章</b>	<b>薄膜構造での摩擦シミュレーション</b>	<b>63</b>
5.1	圧子の表面起伏が摩擦係数に与える影響 . . . . .	63
5.1.1	解析条件 . . . . .	63
5.1.2	解析結果 . . . . .	66
5.2	基板の表面起伏が摩擦係数に与える影響 . . . . .	75
5.2.1	解析条件 . . . . .	75
5.2.2	解析結果 . . . . .	75
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	<b>86</b>
	参考文献	89
	学術論文・学術講演	91
	謝辞	99

# 第1章

## 緒論

炭素の同素体としては黒鉛やダイヤモンドが古くから知られていたが，近年の科学技術の発達に伴い，ナノメートルレベルで  $C_{60}$ <sup>[1]</sup> やカーボンナノチューブ (CNT)<sup>[2]</sup> といった新たな同素体が次々と発見され，現在ではそれらの形態や物性の研究が盛んに行われている．その一つに 1992 年の Nature 誌で Ugarte より初めて報告されたオニオンライクカーボン (Onion-Like Carbon:OLC)<sup>[3]</sup> がある (図 1.1)．OLC は球殻構造を有し，フラーレンが分子量の小さいものから順に入れ子状に積層した物質であり，透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope:TEM) で観察するとタマネギのように見えることから命名された．その直径は数 nm ~ 数十 nm にも及び， $C_{60}$  の直径約 0.7[nm] と比較すると非常に大きな値である．こうした形状から，グラファイトの性質である熱伝導性や電気伝導性を有しており<sup>[4]</sup>，特に固体潤滑剤<sup>[5]</sup> としての応用が期待されている．

実験によるアプローチでは，Kuznetsov は OLC が発見された当初から，その物理的特性や電気的特性といった基礎的な特性の評価を行っている<sup>[4],[6]</sup>．Hirata，Igarashi らはシリコンウェハ上に散布させた OLC に対してボールオンディスク試験機を用いて摩擦試験を行い，大気中，真空雰囲気中においても摩擦係数が 0.1 以下であったことを報告している<sup>[7]</sup>．Joly-Pottuz，Ohmae らのグループは OLC を基油に添加することで，その潤滑性能を向上させることが可能であることを示している<sup>[8]-[10]</sup>．この他にも，特にその生成方法については様々な研究が行われてきた<sup>[11]-[13]</sup>．

計算材料科学の分野では， $C_{60}$  や CNT などは分子動力学を初めとする電子・原子シミュレーションの格好のターゲットとして盛んに研究がなされてきた．山口，丸山ら

は、 $C_{60}$  生成における温度の影響やその生成メカニズムを調べており<sup>[14]</sup>、CNT の多様な物性の一つである熱物性に着目し、伝熱特性の評価も行っている<sup>[15]</sup>。尾方、渋谷らは、無欠陥の CNT ではなく、五員環や七員環のような六員環以外の欠陥を有す CNT についての熱伝導率の評価を分子動力学法により行っている<sup>[16]</sup>。Hirai, Nishimaki らは、ピンホール欠陥を持つ CNT の機械的特性を調べている<sup>[17]</sup>。Deguchi, Yamaguchi らは単層 CNT に高温化で引張応力を与えることで Stone-Wales 欠陥を発生させ、引張時におけるそうした欠陥の挙動について評価している<sup>[18]</sup>。西村らは多層 CNT の解析として、二層構造を持つ CNT の圧縮特性を分子動力学法により検討している<sup>[19]</sup>。また、簡易的な原子間ポテンシャルでの検討だけでなく、Tight Binding 法や第一原理計算など、電子状態をも考慮した解析も行われている<sup>[20],[21]</sup>。しかしながら、高次のフラレンや OLC になると原子数が極めて多くなるため、これらの高精度なシミュレーションによる検討は限られている。

TEM で観察される OLC の中心のフラレンの直径は  $C_{60}$  の直径に近いこと、そして重なり合うフラレンの層間距離はグラファイトの層間距離 (0.334[nm]) とほぼ等しく、この値は  $n$  層目の炭素原子数を  $60n^2$  とした場合の層間距離に近いこと、などが報告されている<sup>[22]</sup>。また、一般的にフラレンは五員環と六員環から構成されると考えられており<sup>[23]</sup>、この場合単体での安定構造は正二十面体形状とされている。OLC についてもそのように考えられているが、実際 TEM で観察される OLC の多くは球殻形状を有しているため、五員環と六員環だけでなく七員環等の欠陥を有しているものと考えられる。このように原子レベルでの構造が未だ解明されていないために、OLC についてのシミュレーションはその多くが構造安定性に関するものである。Saito らは、高次のフラレンにおける欠陥の遷移過程について、いくつかのパターンを提案している<sup>[24]</sup>。Terrones らは、 $60n^2$  という原子数にとらわれず、正二十面体形状や Stone-Wales 欠陥を導入して球殻形状を実現した様々なフラレンのカイラリティや構造について研究を行っている<sup>[25]</sup>。Wang, Chang らは、Stone-Wales 欠陥を元に新たな欠陥構造を提案し、これを導入することで安定な球殻構造の作成に成功している<sup>[26]</sup>。他にも構造安定性に関する研究はいくつか行われているが<sup>[27],[28]</sup>、そうして作成した OLC を対象としたシミュレーションは依然として少なく、行われていても  $C_{60}$ 、 $C_{240}$ 、 $C_{540}$  の三層からなる OLC を対象としたものがほとんどである<sup>[29],[30]</sup>。

本研究では OLC を平面上に並べた仮想的な薄膜構造に対して、押し込みやスクラッチを分子動力学法シミュレーションを用いて行い、OLC 薄膜の摩擦特性について評価することを主たる目的とする。単一フラレン・OLC の違い、OLC の直径、圧子形状、圧子表面粗さ等に着目した様々なシミュレーションを行う。

第2章では解析手法の基礎として、分子動力学法を簡単に説明し、分子動力学計算で最も重要となるポテンシャルエネルギーについて述べる。また、大規模計算を行うための高速化手法を示し、最後に OLC を構成するフラレンの幾何形状について説明する。

第3章では径の大きさの異なる単一フラレンに対して、初期構造緩和、圧縮、摩擦のシミュレーションを行う。初期構造緩和シミュレーションにより緩和後のフラレンの構造を示し、その半径について実験値との比較を行う。圧縮シミュレーションでは頂点保持による圧縮とダイヤモンド壁による圧縮の2通りを行い、フラレンの圧縮特性や圧縮方法による力学応答の違いを議論する。摩擦シミュレーションではフラットな面を持つダイヤモンド壁を用いて、フラレンの径の大きさや押し込み量による摩擦係数の違いについて議論する。

第4章では径の大きさの異なる単一 OLC に対して、3章と同様のシミュレーションを行い、それぞれ径の大きさが与える影響やフラレンとの違いについて議論する。

第5章ではフラレン・OLC を平面上に並べた薄膜構造に対し、圧子や基板の形状を変えた摩擦シミュレーションを行い、対象(フラレンか OLC か)、径の大きさ、圧子形状・表面凹凸などが摩擦係数に与える影響について考察する。

最後に、第6章で本研究の総括を述べる。

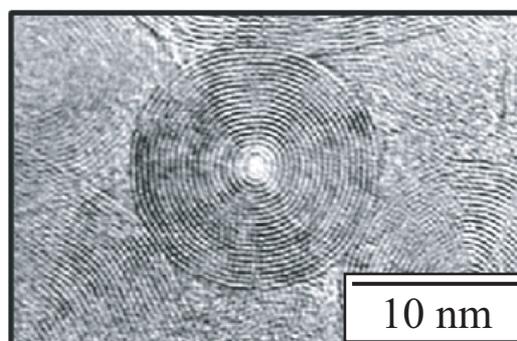


Fig.1.1 TEM image of OLC.<sup>[3]</sup>

## 第2章

### 解析手法の基礎

#### 2.1 分子動力学法

分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD 法) は, 系を構成する各粒子についてニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

を作成し, これを数値積分することにより粒子の軌跡を求める方法である. ここで,  $m_i, \mathbf{r}_i$  はそれぞれ粒子  $i$  の質量および位置ベクトルである. 粒子  $i$  に作用する力  $\mathbf{F}_i$  は, 系のポテンシャルエネルギー  $\Phi_{tot}$  の各位置における空間勾配として次式により求められる.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \Phi_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には, Verlet の方法, 予測子-修正子法等がよく用いられる. 本研究では, 以下に示す Verlet の方法を用いた.

時刻  $t + \Delta t$  と  $t - \Delta t$  での粒子  $i$  の位置ベクトル  $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$  を Taylor 展開すると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.4)$$

となる. ここで,  $\mathbf{v}_i$  を時刻  $t$  における粒子  $i$  の速度とすると,

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad (2.5)$$

であり，式 (2.1) と式 (2.5) を式 (2.3) と式 (2.4) に代入すると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^3) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^3) \quad (2.7)$$

となる．両式の和と差をとると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^4) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) + O((\Delta t)^3) \quad (2.9)$$

が得られる．これより，時刻  $t + \Delta t$  での位置ベクトルと  $t$  での速度は

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^4) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} + O((\Delta t)^2) \quad (2.11)$$

と求められる． $t + \Delta t$  での座標を求めるには2つの時刻  $t$  と  $t - \Delta t$  での座標が必要である．初期の計算 ( $t = 0$ ) では， $t = \Delta t$  での座標  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  は式 (2.6) と初速度から得ることができる．

## 2.2 原子間ポテンシャル

粒子に作用する力は系のポテンシャルエネルギー - により決定される．そのため，分子動力学法においてはポテンシャルの選定が重要になる．解析の対象となる物質や解析条件に適合となるようなポテンシャル関数を決定しなければならない．

### 2.2.1 Brenner ポテンシャル

本解析では，シリコンに対する Tersoff 型ポテンシャルが Brenner によりグラファイトにフィッティングされたものを用いる<sup>[31]</sup>．

シリコンは常温常圧においてダイヤモンド構造を持つが，炭素の場合ダイヤモンドとグラファイトという2つの安定構造がある．したがって，グラファイトの  $sp^2$  結合と，ダイヤモンド構造の  $sp^3$  結合の違いを表現することが重要になる．

系のエネルギーは

$$\Phi_{tot} = \sum_i \sum_{j(>i)} f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (2.12)$$

と表される。  $r_{ij}$  は粒子  $i, j$  間の距離を示している。ここで  $V_R(r_{ij})$  は斥力をあらわす項であり、  $-\bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})$  は引力をあらわす項である。また  $f_c(r_{ij})$  はポテンシャルエネルギーの打ち切り（カットオフ）を滑らかにするための項である。各項はそれぞれ

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)] \quad (2.13)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{S \cdot D_e}{S-1} \exp\left[-\beta\sqrt{\frac{2}{S}}(r_{ij} - R_e)\right] \quad (2.14)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_1 \\ \left[1 + \cos\left(\frac{\pi(r_{ij} - R_1)}{R_2 - R_1}\right)\right] / 2, & R_1 < r_{ij} < R_2 \\ 0, & r_{ij} > R_2 \end{cases} \quad (2.15)$$

である。  $\bar{B}_{ij}$  は、粒子  $i$ 、粒子  $j$  以外に粒子  $k$  も含めた3個の原子によって定められる項であり、

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji}) \quad (2.16)$$

$B_{ij}$ ,  $B_{ji}$  はそれぞれ原子  $i, j$  を中心とした加算となり一般に  $B_{ij} \neq B_{ji}$  である。

$$B_{ij} = [1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_i) f_c(r_{ik})]^{-\delta} \quad (2.17)$$

$$B_{ji} = [1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_j) f_c(r_{jk})]^{-\delta} \quad (2.18)$$

ここで  $r_{ik}$  は粒子  $i, k$  間の距離、  $r_{jk}$  は粒子  $j, k$  間の距離を示している。  $\theta_i$  は原子  $i$  を中心とする  $j-i-k$  の内角、  $\theta_j$  は原子  $j$  を中心とする  $i-j-k$  の内角である。微分のため、  $\sum G(\theta_i) f_c(r_{ik})$  を  $\zeta_{ij}$ 、  $\sum G(\theta_j) f_c(r_{jk})$  を  $\zeta_{ji}$  とする。  $G(\theta)$  は

$$G(\theta) = a_0 \left[ 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (h + \cos \theta)^2} \right] \quad (2.19)$$

である。

式 (2.12) ~ 式 (2.19) で用いられるパラメータは  $C_2$  分子、独立したグラファイトシートおよびダイヤモンドそれぞれの結合エネルギーと平衡状態における結合距離、仮

想的な単純格子および  $fcc$  構造の結合エネルギー, グラファイトの斜方六面体構造からダイヤモンド構造への相変態における障壁エネルギーの計算等によりフィッティングされている. それらのパラメータを表 2.1 に示す.

Table 2.1 Potential parameters for Brenner potential.

$D_e$ [eV]	6.0	$R_e$ [nm]	0.139
$\beta$ [nm <sup>-1</sup> ]	0.21	$S$	1.22
$h$	1.0	$a_0$	0.00020813
$c_0$	330.0	$d_0$	3.5
$R_1$ [nm]	0.17	$R_2$ [nm]	0.20

シリコンに対するパラメータの場合と最も異なることは,  $h$  の値が 1 になっている点である.  $h$  が 0 の場合はより小さな結合角で安定するのに対し,  $h$  を 1 にすることで結合角はより大きく, すなわち 180 [deg.] に近づこうとする. このことが, グラファイトシート内の平面構造を維持する駆動力になる. また Brenner ポテンシャルには, 炭素原子間距離の値に重点を置きクラスタの形成に最適化されたパラメータ 1 と, 炭素間に作用する力の値に重点を置き物性の測定に最適化されたパラメータ 2 が存在する. パラメータは力の再現を重視したパラメータ 2 を用いて計算を行った.

結合距離の変化に対する各結合角でのポテンシャルおよびポテンシャルが最小の値をとる時の結合角の変化に対する結合距離の変化を図 2.1, 2.2 に示す. 図 2.1 より, ポテンシャルの最小値が結合角の減少に伴い結合距離が大きくなる方向へ推移しているのが確認できる. また図 2.2 より結合角 60~90[deg.] において, 結合距離が増減し変化が滑らかではないのは, 原子  $j, k$  での結合長に対するカットオフ半径による.

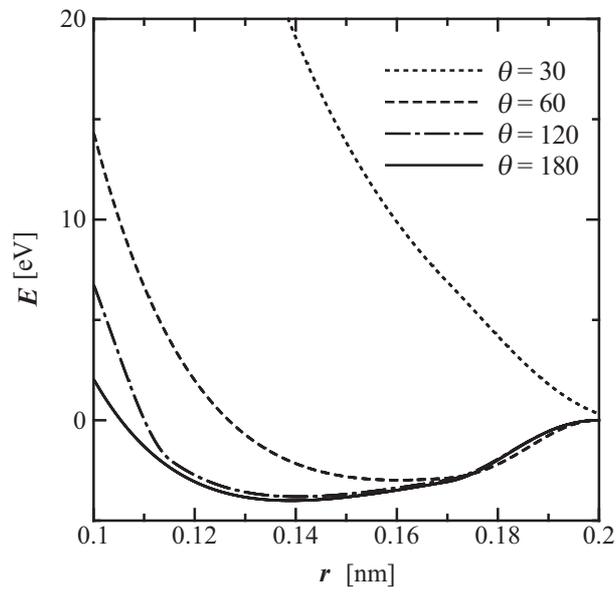


Fig.2.1 Relationship between potential energy and bond length.

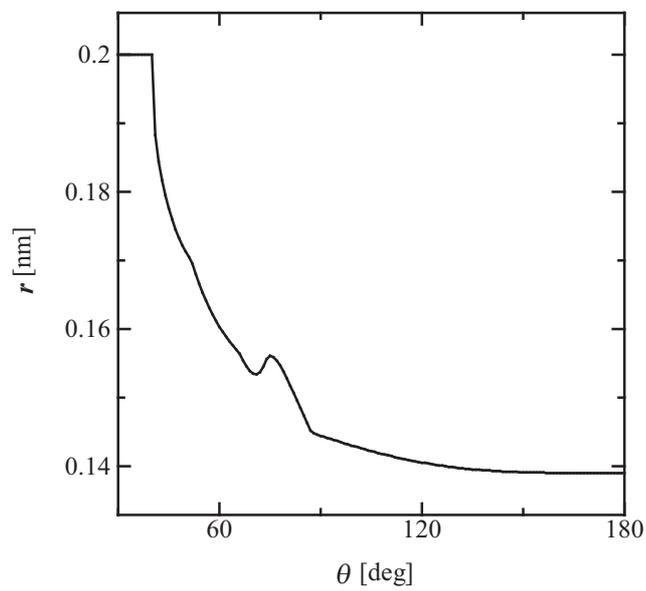


Fig.2.2 Relationship between stable bond length and bending angle.

## 2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

グラファイトの層間の Van der Waals ポテンシャルは、次式のような Lennard-Jones 型ポテンシャルで表される<sup>[32]</sup>。

$$\Phi_{tot} = \sum_i \sum_{j(\neq i)} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.20)$$

第1項は斥力，第2項は引力を表し，式(2.20)で用いられるパラメータを表2.2，ポテンシャル曲線を図2.3に示す。

Table 2.2 Potential parameters for Van der Waals.

$\epsilon$	0.004783 [eV]
$\sigma$	0.3345 [nm]

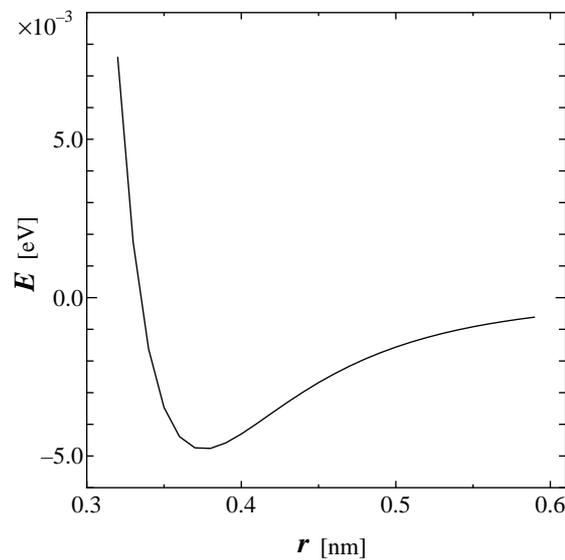


Fig.2.3 Relationship between Van der Waals potential and atomic distance.

### 2.2.3 力の表式

本解析で用いる各ポテンシャルについて，式 (2.2) に基づいて各ポテンシャル関数より原子間力を導く．まず，Brenner ポテンシャルについて原子  $ij$  間のエネルギー寄与は

$$\Phi_{ij} = V_R(r_{ij}) - \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} V_A(r_{ij}) \quad (2.21)$$

である．これの  $r_i, r_j, r_k$  による微分

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i}, \mathbf{F}_j = -\frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j}, \mathbf{F}_k = -\frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k}$$

を， $j > i$  全ての組について加算すれば原子に働く力が求まる．以下で個々の原子にかかる力を示す．

原子  $i$  の力は

$$\mathbf{F}_i = \left[ \bar{B}_{ij} V'_A(r_{ij}) - V'_R(r_{ij}) \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left[ \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial B_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (2.22)$$

である．ここで  $'$  は  $r$  による微分を表す． $V_R(r_{ij}), V_A(r_{ij})$  の  $r_{ij}$  での微分は

$$V'_R(r_{ij}) = -\beta \sqrt{2S} \frac{D_e}{S-1} \exp \left[ -\beta \sqrt{2S} (r_{ij} - R_e) \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.23)$$

$$V'_A(r_{ij}) = -\beta \sqrt{\frac{2}{S}} \frac{S \cdot D_e}{S-1} \exp \left[ -\beta \sqrt{\frac{2}{S}} (r_{ij} - R_e) \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.24)$$

である． $f_c(r_{ij})$  の  $r_{ij}$  での微分は

$$\frac{\partial f_c(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{\pi}{R_2 - R_1} \sin \left( \frac{\pi (r_{ij} - R_1)}{R_2 - R_1} \right) & : R_2 > r_{ij} > R_1 \\ 0 & : r_{ij} < R_1, R_2 < r_{ij} \end{cases} \quad (2.25)$$

である．以降では  $B_{ij}, B_{ji}$  の  $r_i$  での微分を考える．

$$\frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\delta (1 + \zeta_{ij})^{-\delta-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left( f'_c(r_{ik}) G(\theta_i) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (2.27)$$

$G'(\theta)$  は  $G(\theta)$  を  $\cos \theta$  で微分したもので以下である．

$$G'(\theta) = \frac{\partial G(\theta)}{\partial \cos \theta} = a_0 \left[ \frac{2c_0^2 (1 + \cos \theta)}{[d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2]^2} \right] \quad (2.28)$$

$\cos \theta$  の位置ベクトルでの微分を考える. 原子  $j, i, k$  の内角であるから

$$\cos \theta_i = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \left( \frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \quad (2.30)$$

次に  $B_{ji}$  の微分を考える.

$$B_{ji} = (1 + \zeta_{ji})^{-\delta} \text{よ} \text{り} \frac{\partial B_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\delta (1 + \zeta_{ji})^{-\delta-1} \frac{\partial \zeta_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.32)$$

$$\cos \theta_j = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{r_{ji}} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} + \frac{\cos \theta_j}{r_{ji}} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \quad (2.34)$$

以上を整理すると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \left[ \bar{B}_{ij} V'_A(r_{ij}) - V'_R(r_{ij}) \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ &+ \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ij})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left\| \begin{array}{l} f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \left( \frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \right) \\ f'_c(r_{ik}) G(\theta_i) + f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right) \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} \mathbf{r}_{ij} \\ \mathbf{r}_{ik} \end{array} \right\| \\ &+ \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ji})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} \left\| \begin{array}{l} f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{\cos \theta_j}{r_{ji}} \\ -f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{1}{r_{ji}} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{l} \mathbf{r}_{ji} \\ \mathbf{r}_{jk} \end{array} \right\| \end{aligned}$$

原子  $j$  の力は

$$\mathbf{F}_j = \left[ \bar{B}_{ij} V'_A(r_{ij}) - V'_R(r_{ij}) \right] \left( -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left[ \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial B_{ji}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (2.35)$$

である.  $B_{ij}$  の微分の  $\zeta_{ij}$  について

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left( f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_j} = -\frac{1}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ji}}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} \left( f'_c(r_{jk}) G(\theta_j) \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} + f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_j} = \left( \frac{1}{r_{jk}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{ji}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} + \left( \frac{1}{r_{ji}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \right) \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \quad (2.39)$$

以上を整理すると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_j = & \left[ \bar{B}_{ij} V'_A(r_{ij}) - V'_R(r_{ij}) \right] \left( -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \\ & + \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ij})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left| \begin{array}{l} f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{\cos \theta_i}{r_{ij}} \\ -f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{1}{r_{ij}} \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \end{array} \right| \\ & + \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ji})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} \left| \begin{array}{l} f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \left( \frac{1}{r_{jk}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{ji}} \right) \\ f'_c(r_{jk}) G(\theta_j) + f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \left( \frac{1}{r_{ji}} - \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \right) \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \\ \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \end{array} \right| \end{aligned}$$

原子  $k$  の力は

$$\mathbf{F}_k = \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left[ \frac{\partial B_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} + \frac{\partial B_{ji}}{\partial \mathbf{r}_k} \right] \quad (2.40)$$

である。  $B_{ij}, B_{ji}$  の微分の  $\zeta_{ij}, \zeta_{ji}$  については

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left( f'_c(r_{ik}) G(\theta_i) \left( -\frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right) + f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{\partial \cos \theta_i}{\partial \mathbf{r}_k} \right) \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ji}}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} \left( f'_c(r_{jk}) G(\theta_j) \left( -\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) + f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{\partial \cos \theta_j}{\partial \mathbf{r}_k} \right) \quad (2.42)$$

である。以上を整理すると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k = & \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ij})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{i \text{ 中心}} \left| \begin{array}{l} -f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \frac{1}{r_{ik}} \\ -f'_c(r_{ik}) G(\theta_i) + f_c(r_{ik}) G'(\theta_i) \left( \frac{\cos \theta_i}{r_{ik}} \right) \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \end{array} \right| \\ & + \frac{1}{2} V_A(r_{ij}) \left( -\delta (1 + \zeta_{ji})^{-\delta-1} \right) \sum_{k \neq i, j}^{j \text{ 中心}} \left| \begin{array}{l} -f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \frac{1}{r_{jk}} \\ -f'_c(r_{jk}) G(\theta_j) + f_c(r_{jk}) G'(\theta_j) \left( \frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} \right) \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \\ \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \end{array} \right| \end{aligned}$$

同様に，Van der Waals ポテンシャルについては，

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i = & -\frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \\ = & -\sum_{j(\neq i)} 4\epsilon \left[ -\frac{12}{r_{ij}} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} + \frac{6}{r_{ij}} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{F}_j = -\mathbf{F}_i \quad (2.44)$$

なお，添字  $i, j, k$  は原子をあらわし， $r_{ij}, r_{ik}$  はそれぞれ粒子  $i, j$  間， $i, k$  間の距離， $\theta_i$  は結合  $r_{ij}, r_{ik}$  間の角度を表している。

## 2.3 高速化手法

原子数  $N$  の系において粒子間の全相互作用を評価すると、1step に  $N \times (N - 1)$  回の計算が必要となり、 $N$  が大きくなると極めて膨大な計算量となる。実際には、一定距離以上離れた粒子は影響を及ぼさないので、作用を及ぼす範囲 (カットオフ半径  $r_c$ ) 内の粒子からの寄与を効率よく計算することにより高速化できる。従来よく用いられてきた高速化手法に粒子登録法がある。これは、図2.4に示したように、 $r_c$  よりひとまわり大きい半径  $r_{fc}$  内の粒子をメモリーに記憶し、その中で  $r_c$  内の相互作用を評価する方法であり、 $N \times (r_c \text{内粒子数} \ll N - 1)$  に計算負荷が減少される。しかし、粒子登録法では  $r_{fc}$  半径より外の粒子が  $r_c$  内に達すると力の評価が適切でなくなるので、一定のステップ毎に登録粒子の更新 ( $N \times (N - 1)$  回の探査) を行わなければならない。このため、系がある程度の規模以上になると、粒子登録による高速化は登録更新の計算負荷により打ち消される。

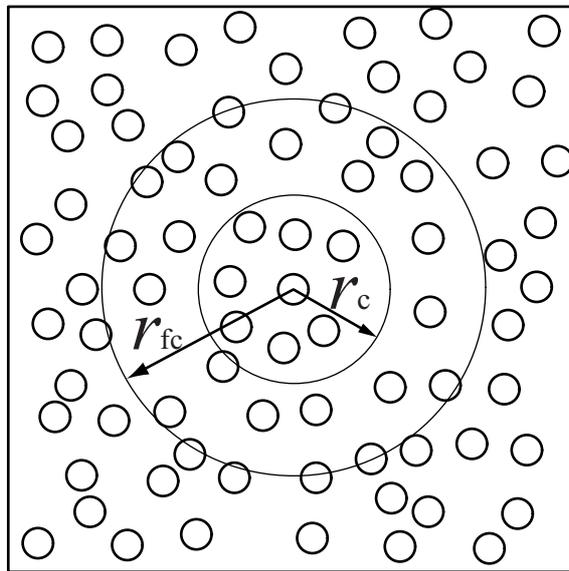


Fig.2.4 Schematic of bookkeeping method.

別の高速化手法としてブロック分割法がある．図 2.5 に示すように，シミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割し，各ブロックに属する粒子をメモリーに記憶する．着目している粒子に作用する力を評価する際には，その粒子が属するブロックおよび隣接するブロックから相互作用する粒子を探索して行う．粒子が属するブロックは，粒子の位置座標をブロックの辺長  $bx$  ,  $by$  で除した際の整数により判断できるので，ブロック登録時の計算負荷は粒子数  $N$  のオーダーとなる．したがって，粒子登録法では登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系でも高速化が可能である．

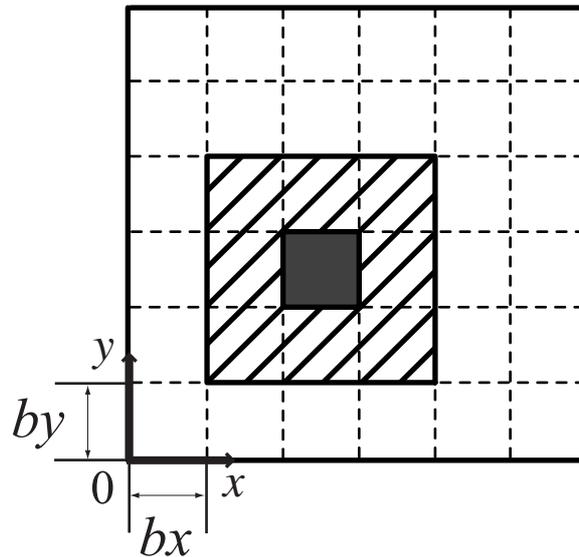


Fig.2.5 Schematic of domain decomposition method.

## 2.4 速度スケールリング法

分子動力学解析における温度制御には一般的には速度スケールリング法が用いられる。この方法は、統計熱力学より導かれる式 (2.45) を用いて、以下のように制御する。

$$\frac{1}{2}m^\alpha v_i^\alpha v_i^\alpha = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.45)$$

$m^\alpha$  : 粒子 $\alpha$ の質量

$v_i^\alpha$  : 温度  $T$  での粒子 $\alpha$ の速度

$k_B$  : Boltzmann 定数 =  $1.38 \times 10^{-23}$  [J/K]

目標の温度  $T_0$  における原子  $\alpha$  の速度を  $v_{i_0}^\alpha$  とおくと  $v_{i_0}^\alpha$  は式 (2.46) のように表される。

$$v_{i_0}^\alpha = \left( \frac{3k_B T_0}{m^\alpha} \right)^{0.5} \quad (2.46)$$

同様に、温度  $T$  の時の原子  $\alpha$  の速度は式 (2.47) のように表される。

$$v_i^\alpha = \left( \frac{3k_B T}{m^\alpha} \right)^{0.5} \quad (2.47)$$

よって、式 (2.46) と式 (2.47) より以下の式が得られる。

$$\frac{v_{i_0}^\alpha}{v_i^\alpha} = \left( \frac{T_0}{T} \right)^{0.5} \quad (2.48)$$

つまり、系の温度を  $T$  から  $T_0$  にするには、式 (2.48) の右辺を現在の速度に掛けてやればよい。ただ、これだけでは原子配置に反映されないので、Verlet 法における  $\Delta \mathbf{r}_i^\alpha(t + \Delta t)$  (式 2.49) を  $\sqrt{T_0/T} \Delta \mathbf{r}_i^\alpha(t + \Delta t)$  と置き換える必要がある。

$$\Delta \mathbf{r}_i^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i^\alpha(t) = \mathbf{r}_i^\alpha(t) - \mathbf{r}_i^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i^\alpha(t)}{m^\alpha} \quad (2.49)$$

平衡状態では、能勢の方法<sup>[33]</sup> など外部との熱のやりとりをする変数を考慮した拡張系の分子動力学法によって得られるカノニカルアンサンブルに一致することが示されている。

## 2.5 フラーレンモデルの幾何形状

一般的にフラーレンは五員環と六員環から構成されていると考えられている<sup>[23]</sup>。この場合、Eulerの定理に従うと五員環の数は12個であり、その五員環は孤立五員環則(Isolated Pentagon Rule)と経験的な $C_{60}$ の五員環の位置から、正二十面体の頂点の位置にあるものと考えられる<sup>[23]</sup>。しかし、これまでの検討でこのルールに従って原子数が $60n^2$ で表されるフラーレンを作成した場合、緩和を行うと五員環の部分が外側に突き出し、正二十面体形状になることがわかった<sup>[34]</sup>。このようにフラーレンの形状は五員環の位置によって決まるため、球殻形状を実現するためには五員環の数を増やす必要があると考える。そこで今回は五員環を含む形状欠陥として、図2.6に示すような6-6-6-6形状からの遷移で知られる5-7-5-7形状欠陥(Stone-Wales欠陥)を導入することとした。導入過程においては孤立五員環則を順守し、対称性も考慮した。また、今回は五員環、六員環、七員環のみでフラーレンを構成するものとした。上述のルールにより $C_{240}$ は七員環を導入することができず、今回 $C_{60}$ 及び $C_{240}$ には導入を行っていない。導入例として、図2.7に $C_{540}$ 、図2.8に $C_{960}$ の欠陥を導入する前後の原子配置について、半球分を平面上に展開したものを示す。図の赤い部分は各フラーレンの最小構成単位を示したものである。

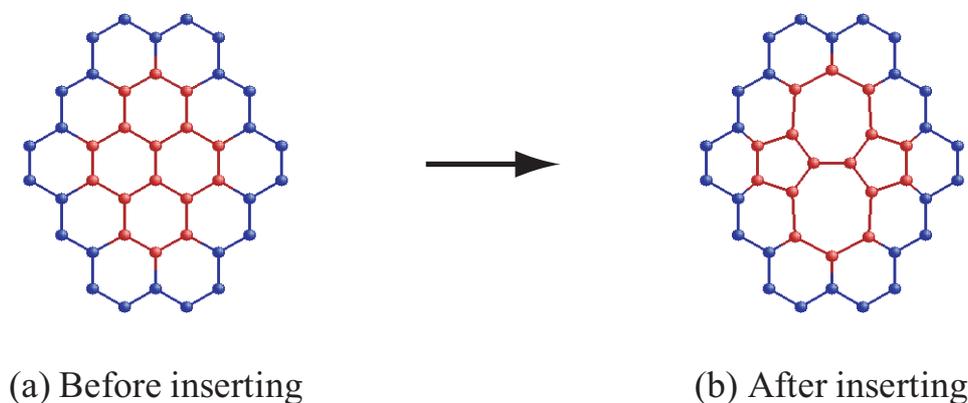


Fig.2.6 Snapshots of Stone-Wales defect.

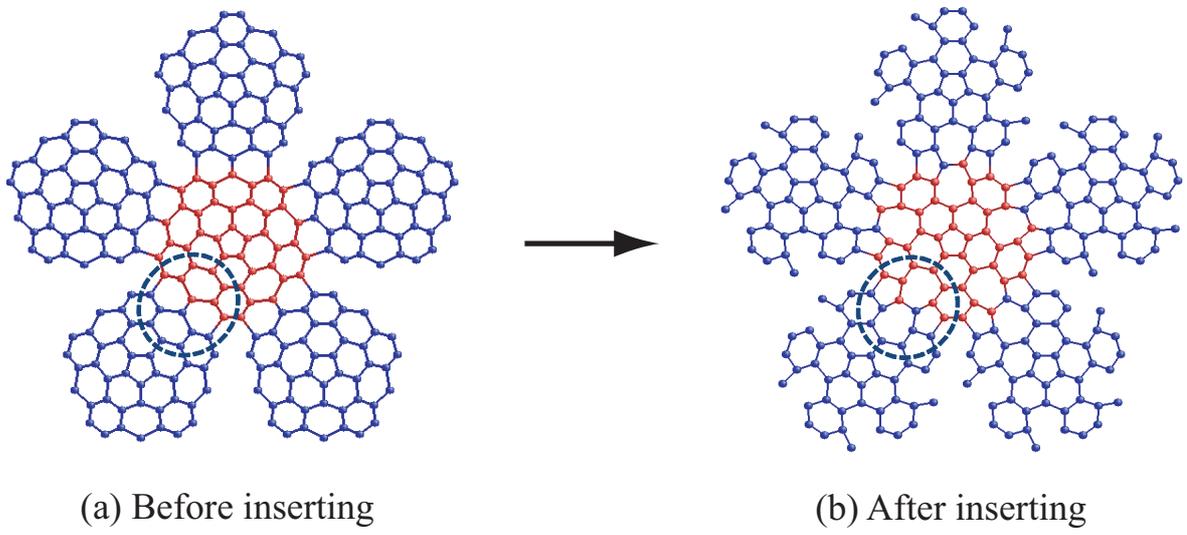


Fig.2.7 Snapshots of expanded  $C_{540}$ .

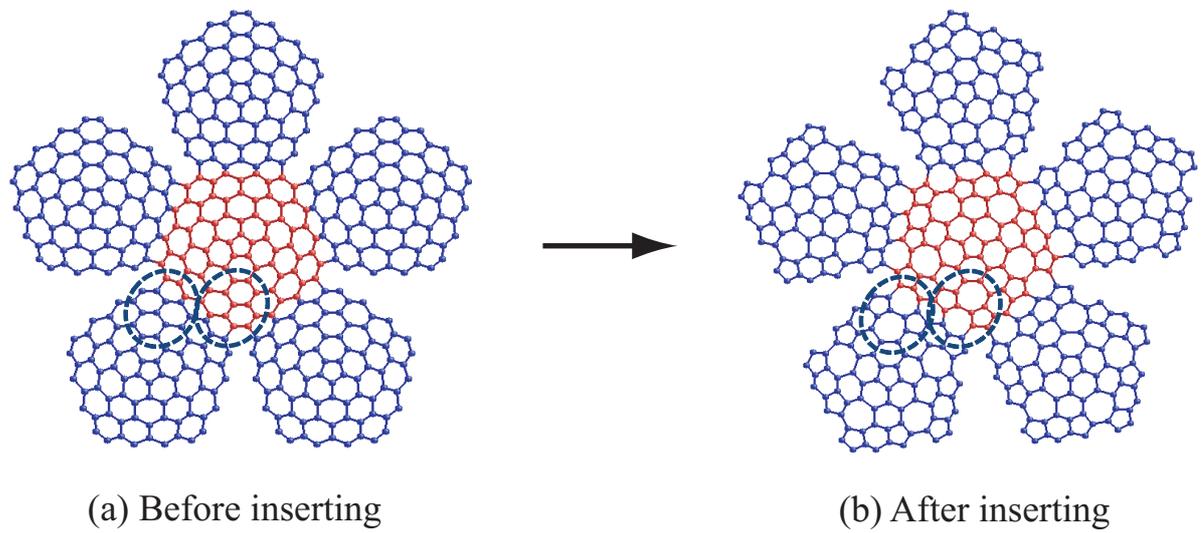


Fig.2.8 Snapshots of expanded  $C_{960}$ .

## 第3章

# 単一フラレンの解析

### 3.1 初期構造緩和シミュレーション

#### 3.1.1 解析条件

原子数が  $60n^2$  の形で表わされるフラレンの,  $n=1 \sim 6$  の場合を解析対象とし, 全方向自由境界条件 (真空) のもとで 20000[fs] の緩和計算を行った. 炭素原子の初期原子間距離は, 今回使用した原子間ポテンシャルの平衡粒子間距離である 0.145[nm] としている. 各原子の初速度は Maxwell Boltzmann 分布に従って乱数で与えており, 温度は 10[K], 積分の時間ステップは全て 1.0[fs] である.

#### 3.1.2 解析結果

緩和後の各種のフラレンについて,  $n$  の値, 半径  $r$ , そして, OLC にした場合の層間距離に当たる,  $n$  の値が 1 少ないフラレンとの半径の差を表 3.1 に示す. ここで, 半径  $r$  は, 原点から各原子までの距離の平均値で求めている. 表 3.1 を見ると,  $C_{60}$  の半径は実験値の約 0.35nm とほぼ等しく, 半径の差 (層間距離) も多少のばらつきはあるもののグラファイトの層間距離 (0.336nm) に近い. 図 3.1 に  $C_{1500}$  の緩和計算後の構造を例として示す. 図 3.1 を見ると, 欠陥の導入により五員環の数が増えたことで, 多少の凹凸はあるものの球殻に近い形状となっているのがわかる. 他のフラレンでも同様の傾向が見られた.

Table 3.1 Fullerene parameter  $n$ , radius and radius difference after relaxation.

fullerene	$n$	radius [nm]	radius difference [nm]
$C_{60}$	1	0.364	—
$C_{240}$	2	0.721	0.357
$C_{540}$	3	1.078	0.357
$C_{960}$	4	1.455	0.377
$C_{1500}$	5	1.805	0.350
$C_{2160}$	6	2.170	0.365

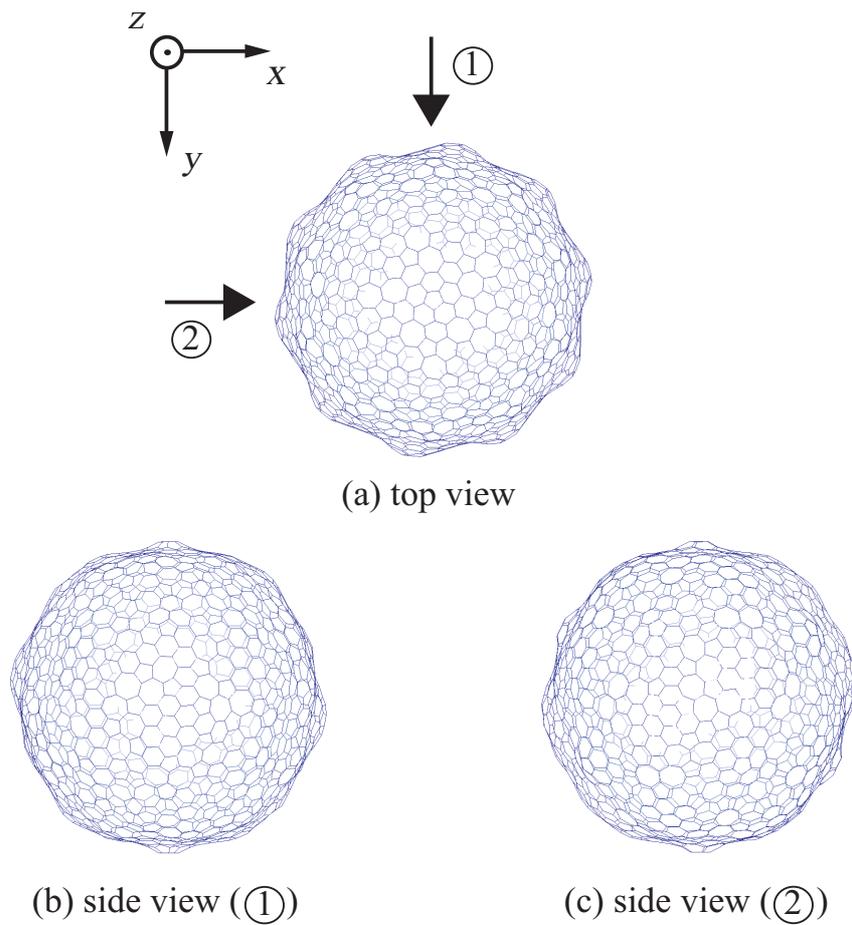


Fig.3.1 Snapshots of  $C_{1500}$  after relaxation.

## 3.2 圧縮シミュレーション

### 3.2.1 頂点保持による圧縮

#### 解析条件

前節の  $n=3\sim 6$  のフラレンを対象に，上下頂点の五員環をつかみ部として固定しながら圧縮するシミュレーションを行った．圧縮はひずみ制御で行い，原子間の距離を均等に縮めることでひずみを与えた．圧縮ひずみは毎ステップ増加させており，ひずみ速度に換算すると  $5.0 \times 10^{-6}$  [fs] となる．各原子の初速度は Maxwell Boltzmann 分布に従って乱数で与えており，温度は 10[K]，積分の時間ステップは全て 1.0[fs] である．

#### 解析結果

図 3.2 に  $C_{540}$  の圧縮シミュレーション中の応力 - ひずみ関係と変形の様子をまとめて示す．図 3.2(ii) のスナップショットは図 3.2(i) 中に矢印で示した各点にそれぞれ対応している．図 3.2(i) の  $\varepsilon < 0.05$  の圧縮初期を見ると，(a)  $\varepsilon = 0.005$  でわずかに上昇した応力は (b)  $\varepsilon = 0.03$  までわずかに下降し，その後は (b)  $\varepsilon = 0.03$  から (c)  $\varepsilon = 0.05$  まであまり上昇せず進む．このときの様子を図 3.2(ii) で確認すると，(b) では下から見た図中に緑の丸印をつけて記したつかみ部の五員環が内側に向かってへこんでいること，また (b)，(c) 間ではあまり変化がないことがわかる．図 3.2(i) の  $0.05 < \varepsilon < 0.22$  の圧縮中期を見ると，応力は (c)  $\varepsilon = 0.05$  から (d)  $\varepsilon = 0.17$  に向かって著しく上昇し，その後ピークを示して急激に下降する．この応力ピーク前後の構造を図 3.2(ii) で確認すると，(e) を下から見た図中に青丸をつけて示した五員環群が球の内側にへこむことで座屈していた．

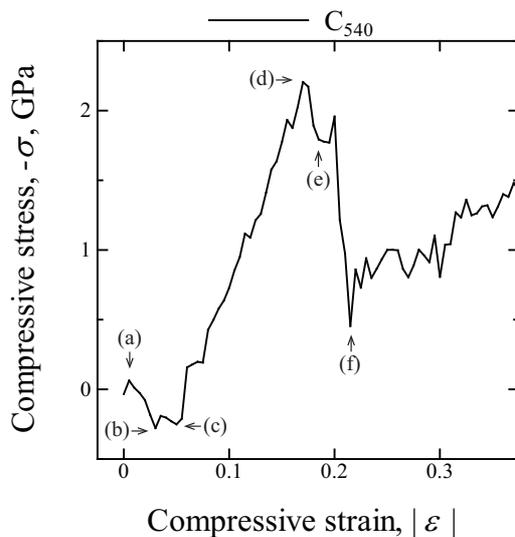
図 3.3 に  $C_{960}$  の圧縮シミュレーション中の応力 - ひずみ関係と変形の様子をまとめて示す．図 3.3(i) の応力 - ひずみ関係を見ると，圧縮直後は応力上昇するものの，(a) (b) で低下し，(b) (c) 間ではあまり応力上昇せず進む．このときの様子を図 3.3(ii) で確認すると，先の  $C_{540}$  と同様に，(b) を上部から見た図に示したつかみ部の五員環が内側に向かってへこんでいた．図 3.3(i) の  $0.095 < \varepsilon < 0.3$  の圧縮中期では，応力は (c) (d) に向かって上昇するが， $C_{540}$  ほど顕著ではない．(d) の応力ピーク後の構造

を図 3.3(ii) の (e) を上部から見た図で確認すると、青丸で示したつかみ部の周囲の五員環群ではなく、赤丸で示したさらに一つ外側の五員環群が球の内側にへこむことで座屈していた。

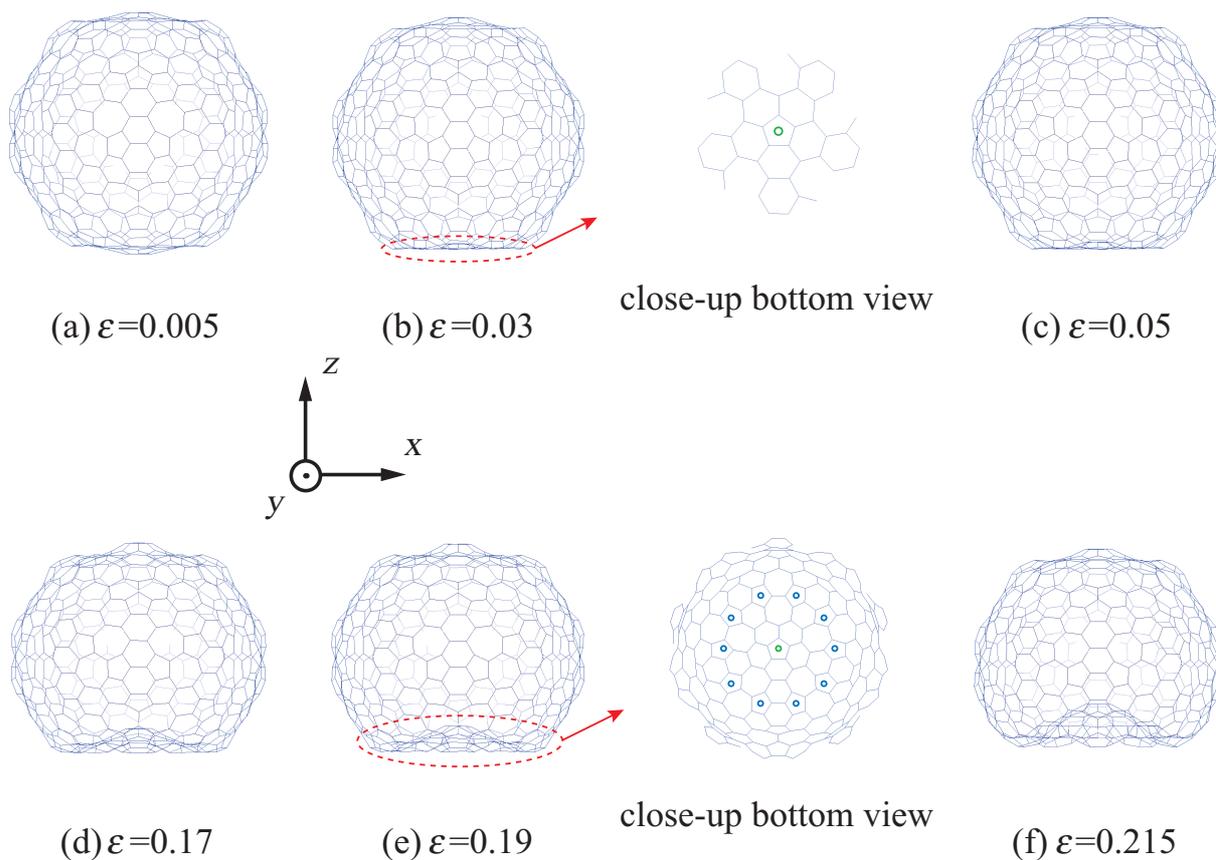
図 3.4 に  $C_{1500}$  の圧縮シミュレーションの結果を示す。図 3.4(i) を見ると、圧縮直後にわずかに上昇 低下 再上昇して応力ピーク、という全体的な傾向は同じであるが、この歯状のゆらぎが大きく表れている。(a) (c) の初期応答を図 3.4(ii) で確認すると、やはりつかみ部の五員環が内側に向かってへこんでいる。また (d) (f) の応力ピーク前後の変化についても、 $C_{960}$  同様頂点から第二周目に相当する赤丸で示した五員環群で変形を生じていた。

図 3.5 に  $C_{2160}$  の圧縮シミュレーションの結果を示す。図 3.5(i) の初期応答 (a) (c) は長く複雑であり、これまでのフラレンに比べ、あまり応力上昇せずに進む。また圧縮直後でもほとんど応力上昇せず、これまで述べてきたようにつかみ部の五員環が内側にへこみ、外殻が「引っ張られ」ることで負の圧縮応力、すなわち引張応力を示している。このときつかみ部の五員環は上下共へこんでいたが、その後は上部のへこみのみ進行しており、(d) の応力ピーク後には、中心から第三番目の五員環群 (図 3.5(ii) の (e) の紫丸) が球の内側にへこんでいた。

図 3.6 に応力 - ひずみ関係をまとめて再掲する。 $C_{540}$  は  $\varepsilon = 0.17$  において  $\sigma = 2.21[\text{GPa}]$ 、 $C_{960}$  は  $\varepsilon = 0.23$  において  $\sigma = 1.14[\text{GPa}]$ 、 $C_{1500}$  は  $\varepsilon = 0.175$  において  $\sigma = 1.12[\text{GPa}]$ 、 $C_{2160}$  は  $\varepsilon = 0.245$  において  $\sigma = 0.52[\text{GPa}]$  の最大応力を示しており、その値は高次のフラレンほど低くなっている。これは原子数が増えたことで bond 数が増加し、変形の自由度が増加したためと考えられる。また図 3.7 に最大応力を示した後に応力急減した時の変形部分をまとめて再掲する。図中に記してある点線は、各フラレンにおける最小構成単位 (図 2.7 参照) のつなぎ目を表している。図 3.7 を見ると、 $C_{540}$ 、 $C_{1500}$  では座屈に寄与する五員環群が点線上に存在するが、 $C_{960}$ 、 $C_{2160}$  では点線よりも外側に、すなわち別の構成単位に属する五員環で変形している。最大応力を生じるひずみは、 $C_{540}$ 、 $C_{1500}$  は  $C_{960}$ 、 $C_{2160}$  より小さいが、応力は高い。構成単位の五角形状に五員環が存在する場合とそうでない場合でこのような傾向を示す可能性がある。

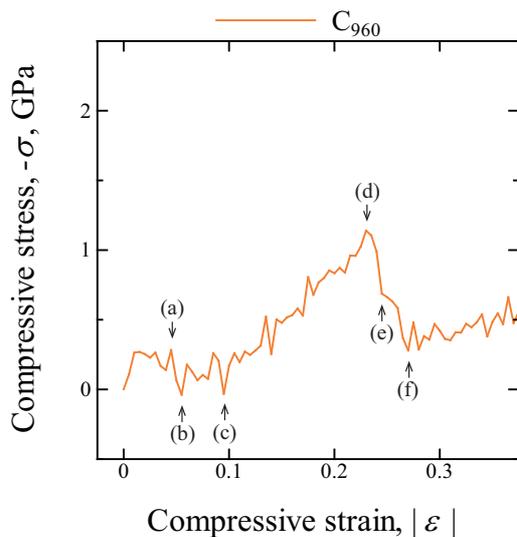


(i) Stress - strain curve of  $C_{540}$  under compression.

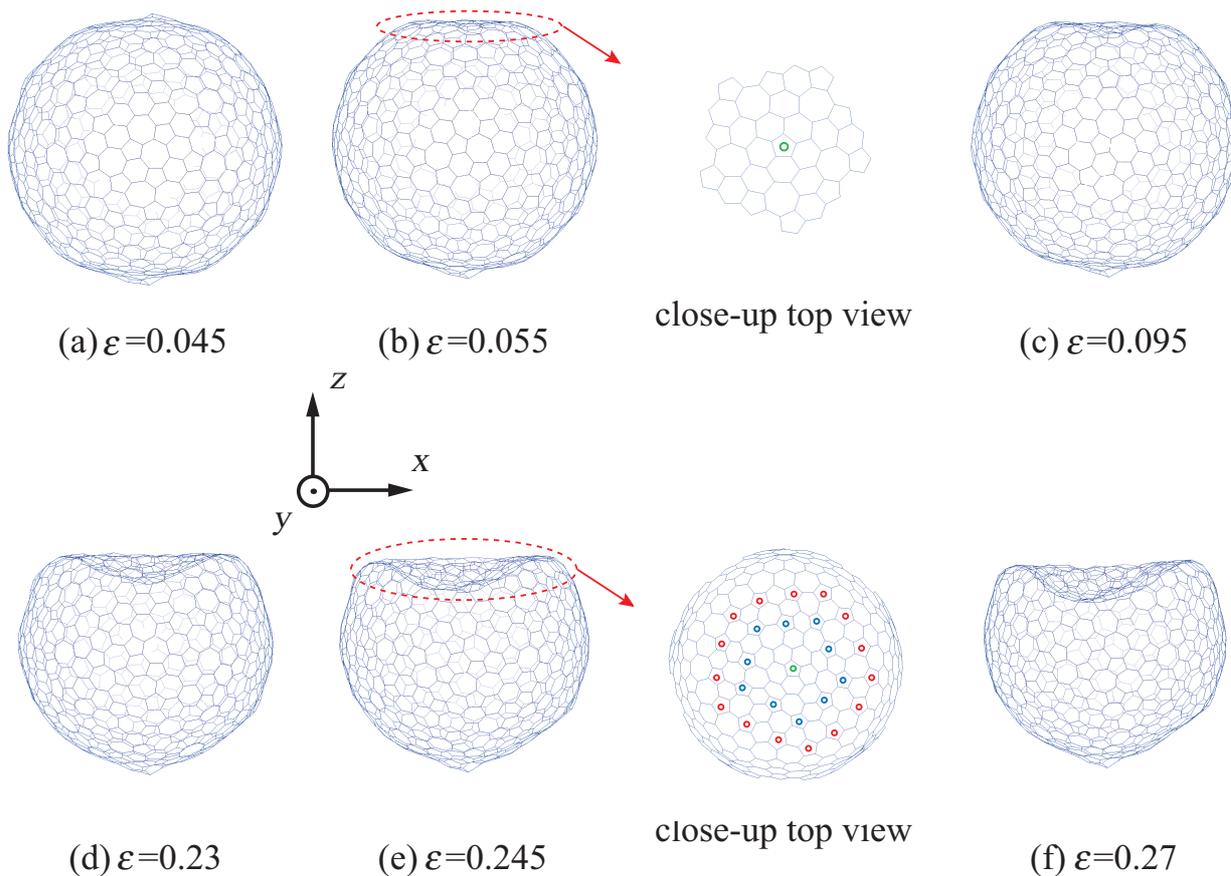


(ii) Snapshots of  $C_{540}$  under compression.

Fig.3.2 Compression of  $C_{540}$  by holding the five-membered ring at the top and bottom.

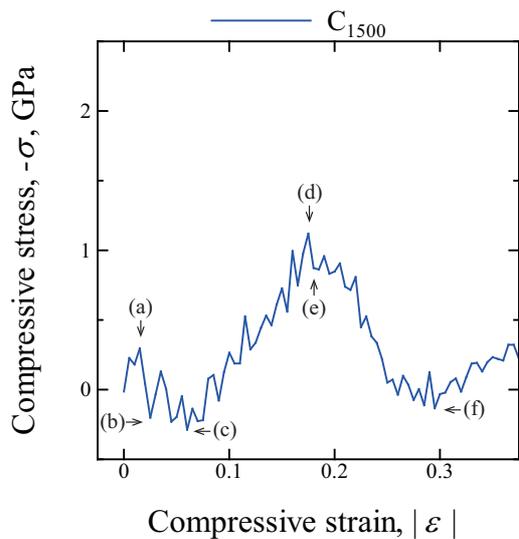


(i) Stress - strain curve of  $C_{960}$  under compression.

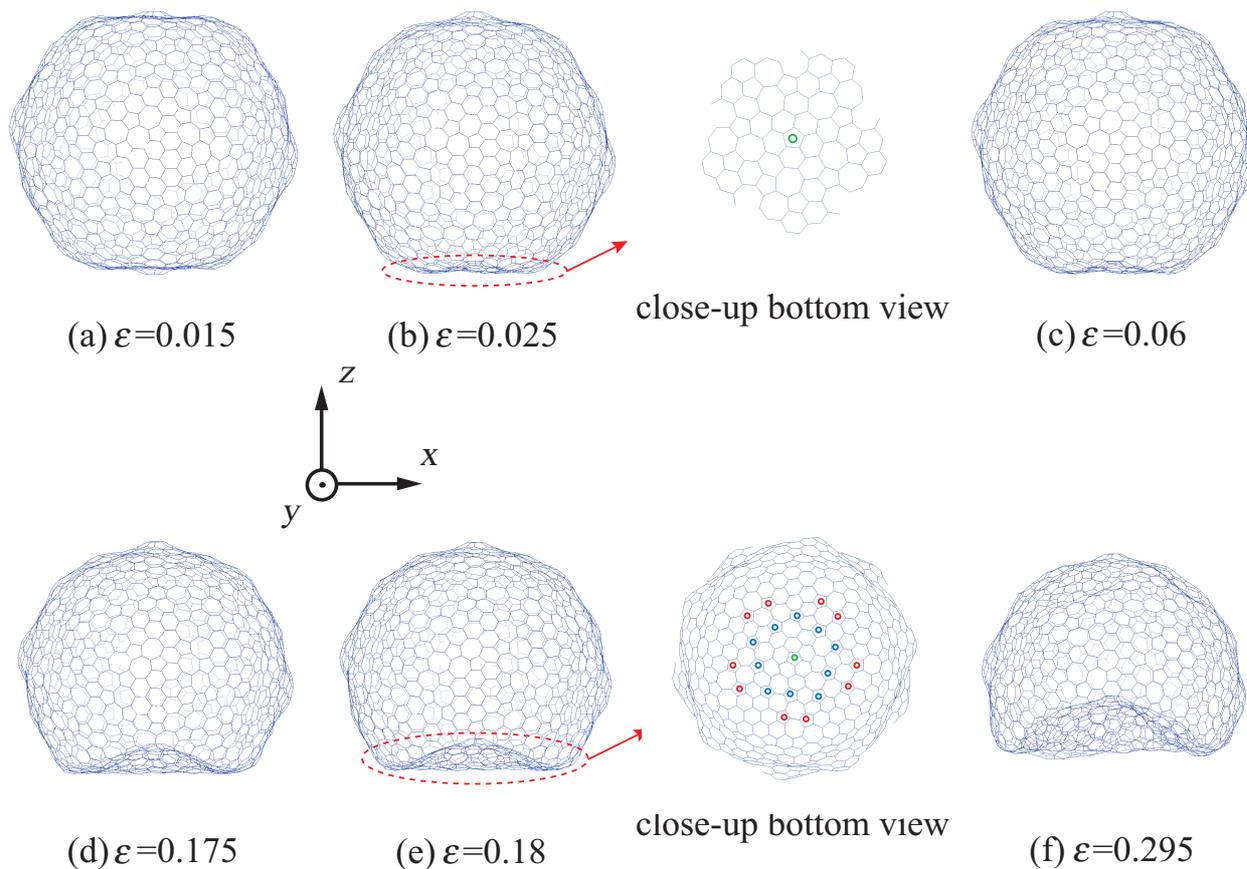


(ii) Snapshots of  $C_{960}$  under compression.

Fig.3.3 Compression of  $C_{960}$  by holding the five-membered ring at the top and bottom.

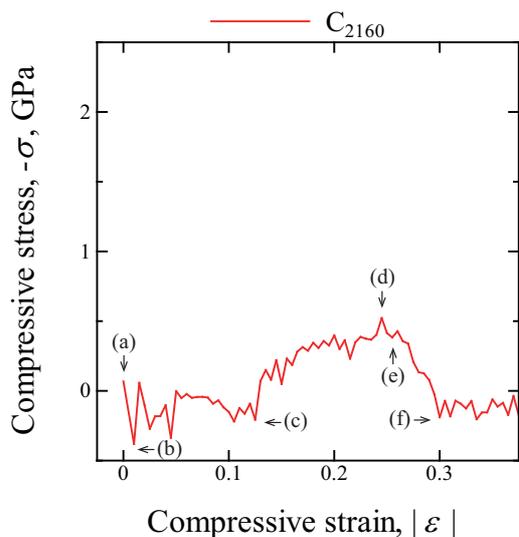


(i) Stress - strain curve of  $C_{1500}$  under compression.

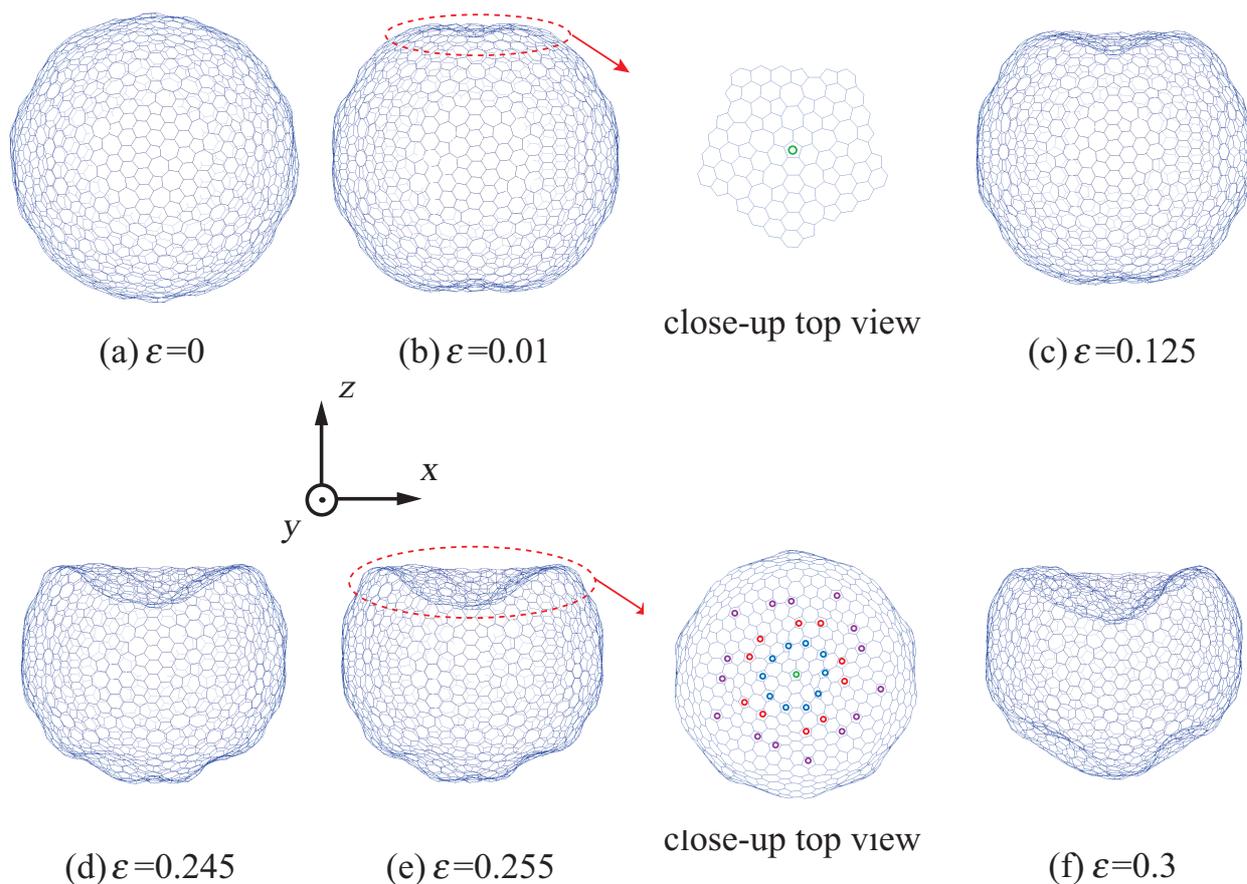


(ii) Snapshots of  $C_{1500}$  under compression.

Fig.3.4 Compression of  $C_{1500}$  by holding the five-membered ring at the top and bottom.



(i) Stress - strain curve of  $C_{2160}$  under compression.



(ii) Snapshots of  $C_{2160}$  under compression.

Fig.3.5 Compression of  $C_{2160}$  by holding the five-membered ring at the top and bottom.

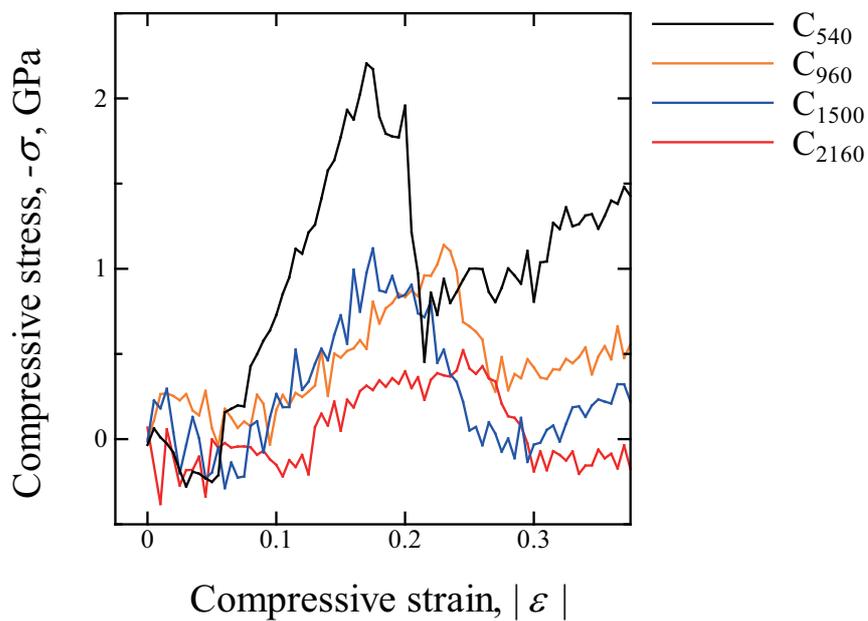


Fig.3.6 Stress - strain curves of fullerenes under compression.

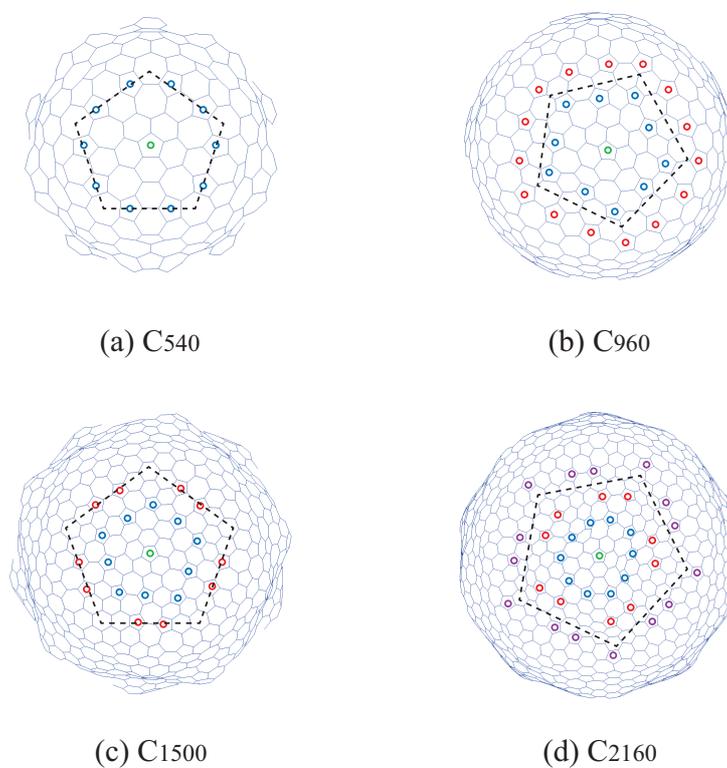


Fig.3.7 Top view of fullerenes after stress peak.

### 3.2.2 ダイヤモンド壁による圧縮

#### 解析条件

頂点保持による圧縮同様， $n=3\sim 6$ のフラレンを対象に，剛体ダイヤモンド壁を用いて圧縮シミュレーションを行った．まず  $xy$  方向周期境界条件下で，ダイヤモンド壁を各フラレンの下  $0.44[\text{nm}]$  の位置にセットし，さらに  $20000[\text{fs}]$  の緩和計算を行う．その後，図 3.8 に示すように新たなダイヤモンド壁をフラレンの上  $1[\text{nm}]$  の位置に配置し，これを下降させることで圧縮シミュレーションを行う．押し込みは対象の直径  $D$  に対して  $3/4D$  まで行った．ダイヤモンド壁の厚さは  $0.7[\text{nm}]$  とし，その下降速度は  $1.0 \times 10^{-4}[\text{nm}/\text{fs}]$  とした．セルの周期方向の寸法は  $7.1[\text{nm}]$  であり，圧縮してつぶれてもフラレン同士は相互作用しない大きさであることを確認している．

フラレンとダイヤモンド壁の間では，共有結合的な反応は考慮せず，Van der Waals 力のみを考慮した．各原子の初速度は Maxwell Boltzmann 分布に従って乱数で与えており，温度は  $10[\text{K}]$ ，積分の時間ステップは全て  $1.0[\text{fs}]$  である．

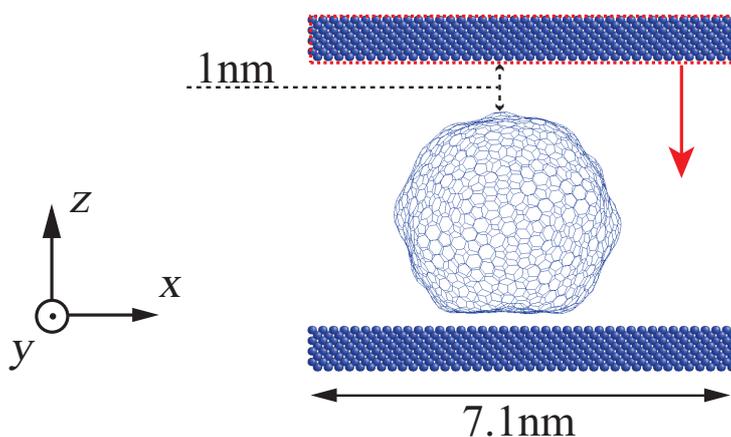


Fig.3.8 Schematic of wall compression ( $C_{1500}$ ).

## 解析結果

図 3.9 に  $C_{540}$  の圧縮シミュレーション中に生じる応力と変位の関係と変形の様子をまとめて示す．図 3.9(ii) のスナップショットは図 3.9(i) 中に矢印で示した各点にそれぞれ対応している．図 3.9(i) の横軸の変位は初期位置を 0 としており，縦軸の応力は上下端の五員環を固定した前節の図 3.6 の 2 倍程度のスケールとなっている．図 3.9(i) の応力を見ると，(a) の変位 0.6[nm] 近傍では負の値を示しているが，これは Van der Waals 力の引力によるものである．本研究で用いたポテンシャルでは，Van der Waals 力は原子間の距離が 0.37[nm] 以上であれば引力を，以下であれば斥力を生じる．このため変位 0.6[nm] 近傍 (1[nm]-0.37[nm]) で応力が上昇に転じている．(a) から急激に上昇を始めた応力は (d) の変位 1.15[nm] 近傍で一つの応力ピークを示す．この応力ピーク前後の構造を図 3.9(ii) の (d)，(e) で確認すると，前項の図 3.2(ii) に示したのと同様の五員環群が上下共に球の内側にへこんで筒状の形状となっている．その後，再び上昇に転じた応力の傾きは，(f) の変位 1.7[nm] 近傍においてさらに変化するが，これは図 3.9(ii) の (f) に示すように，へこんだ上下の面同士が作用し始めるためである．

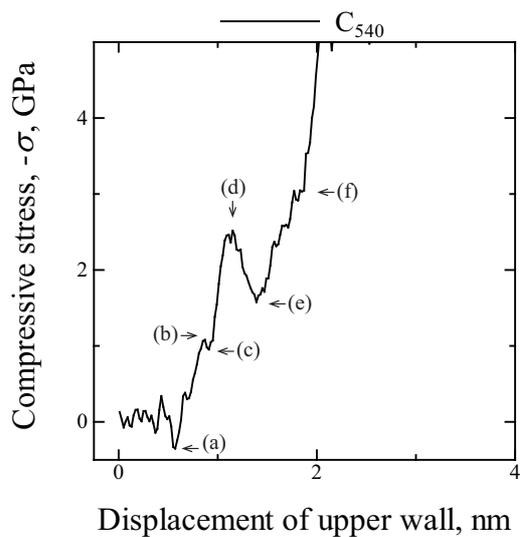
図 3.10 に  $C_{960}$  の圧縮シミュレーション中の応力 - 変位関係と変形の様子をまとめて示す．図 3.10(i) の応力 - 変位関係を見ると，(a)，(b) 間で下降しながらも (c) に向かって応力上昇し，その後は (c) から (e) まであまり上昇せずに進む．(a)，(b) 間の応答を図 3.10(ii) で確認すると，前節の図 3.3(ii) の (b) 同様に，最上部の五員環が内側に向かってへこんでいる．応力は (e) で再上昇し，(f) で小さな応力ピークを示した後に，(h) から再び上昇に転じる．(e) で応力勾配が大きくなるのは，先の  $C_{540}$  と同様に筒状の形状になったフラレンの両端面が相互作用しはじめたためであるが，(f) で応力がわずかに下降したのは，図 3.10(ii) の (f) で示したように互いにずれたためである．(g)

(h) で応力が再び上昇するのは，互いにずれることができなくなるまで圧縮されたときである．

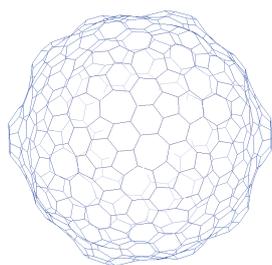
図 3.11 に  $C_{1500}$  の圧縮シミュレーションの結果を示す．全体的な傾向は  $C_{960}$  によく似ているが，最後の応力上昇前の小さな応力ピークがほとんどない．図 3.11(ii) の (f) を見ると，原子数が多いために対面の原子同士が流動的に動いて蛇腹を形成しているのがわかる．

図 3.12 に  $C_{2160}$  の圧縮シミュレーションの結果を示す．全体的な応答は似ているが，他のフラレンに比べあまり応力上昇せずに進み，(h) から継続的な上昇を始める．一つ目のピーク前後の構造を図 3.12(ii) の (c)，(d) で確認すると，前節の図 3.5(ii) に示したのと同様の五員環群が球の内側にへこんでいる．また二つ目のピーク前後の構造を図 3.12(ii) の (f)，(g) で確認すると，互いに作用していた両端面の均衡がくずれ，下面が再び外側に折れ返している．終盤 (h) の応力が再上昇し始める点では，図 3.12(ii) の (h) にあるように，折れ返った部分が下端に到達しており，その後 (i) では赤い点線で囲った側面のスペースも，(h) では余裕があったのに対し，Van der Waals 相互作用する距離まで狭まっていた．

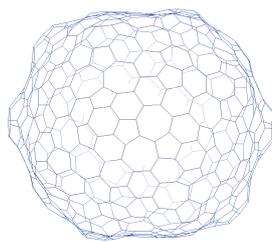
図 3.13 に全てのフラレンの応力 - 変位関係をまとめて再掲する． $C_{2160}$  を除き，いずれも前節の図 3.6 と同様，ひずみ 0.2 近傍におけるピークとそれぞれ近い値をとっており，フラレンの構成単位近傍の五員環群の座屈による応答が表れている．また  $C_{540}$  は変位 1.85[nm]， $C_{960}$  は変位 2.5[nm]， $C_{1500}$  は変位 2.9[nm]， $C_{2160}$  は変位 3.7[nm] から応力が急上昇する．このときの構造 ( $C_{540}$  は図 3.9(ii) の (f)， $C_{960}$  は図 3.10(ii) の (h)， $C_{1500}$  は図 3.11(ii) の (f)， $C_{2160}$  は図 3.9(ii) の (i)) を図 3.14 に再掲する． $C_{540}$  は下面が接近して相互作用し始めるときであるが，その他のフラレンは折りたたまれた内部の隙間がなくなった点に対応する．特に  $C_{1500}$ ， $C_{2160}$  は原子数が多いために対面の原子同士が流動的に動いて複雑な形状を示している．こうした柔軟な変形により，いずれのフラレンでも圧縮後に結合が解けて空孔を生じたり，新たに遷移が発生して結合の切り替わりが起こるような変化はなかった．



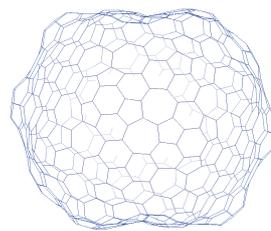
(i) Stress - displacement curve of  $C_{540}$  under compression.



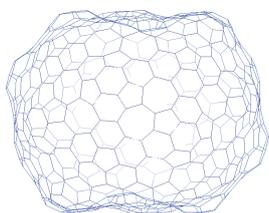
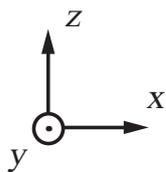
(a) 0.6nm indentation



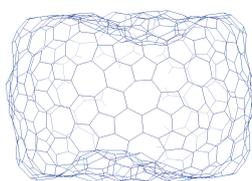
(b) 0.85nm indentation



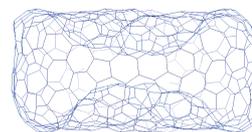
(c) 0.9nm indentation



(d) 1.15nm indentation



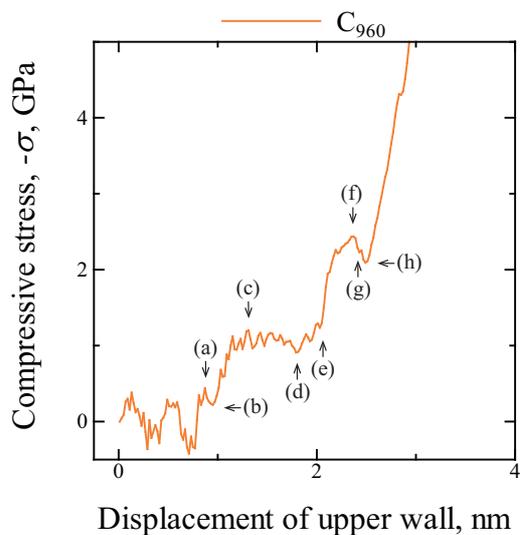
(e) 1.4nm indentation



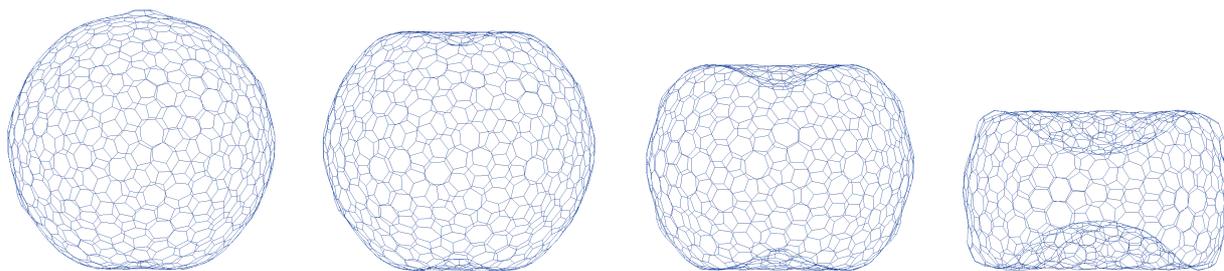
(f) 1.85nm indentation

(ii) Snapshots of  $C_{540}$  under compression.

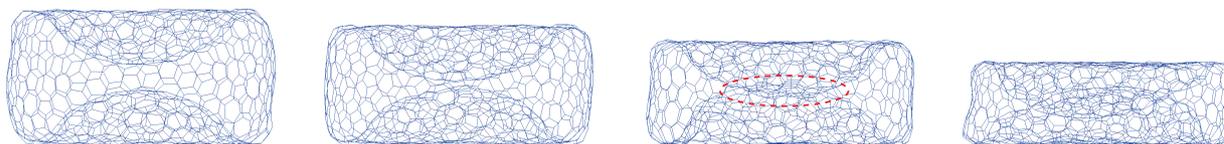
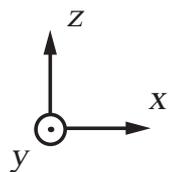
Fig.3.9 Compression of  $C_{540}$  by diamond wall.



(i) Stress - displacement curve of  $C_{960}$  under compression.



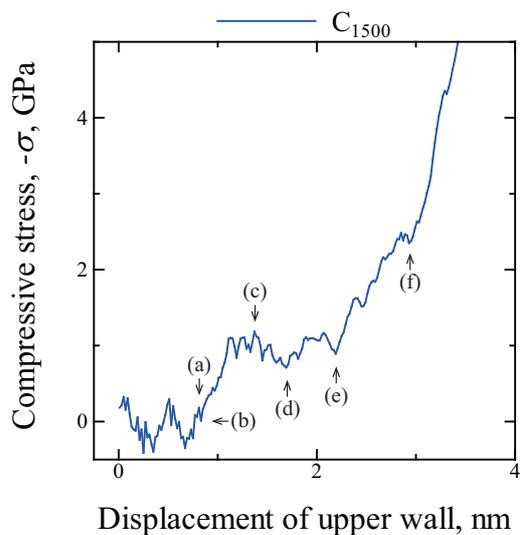
(a) 0.85nm indentation (b) 0.95nm indentation (c) 1.3nm indentation (d) 1.8nm indentation



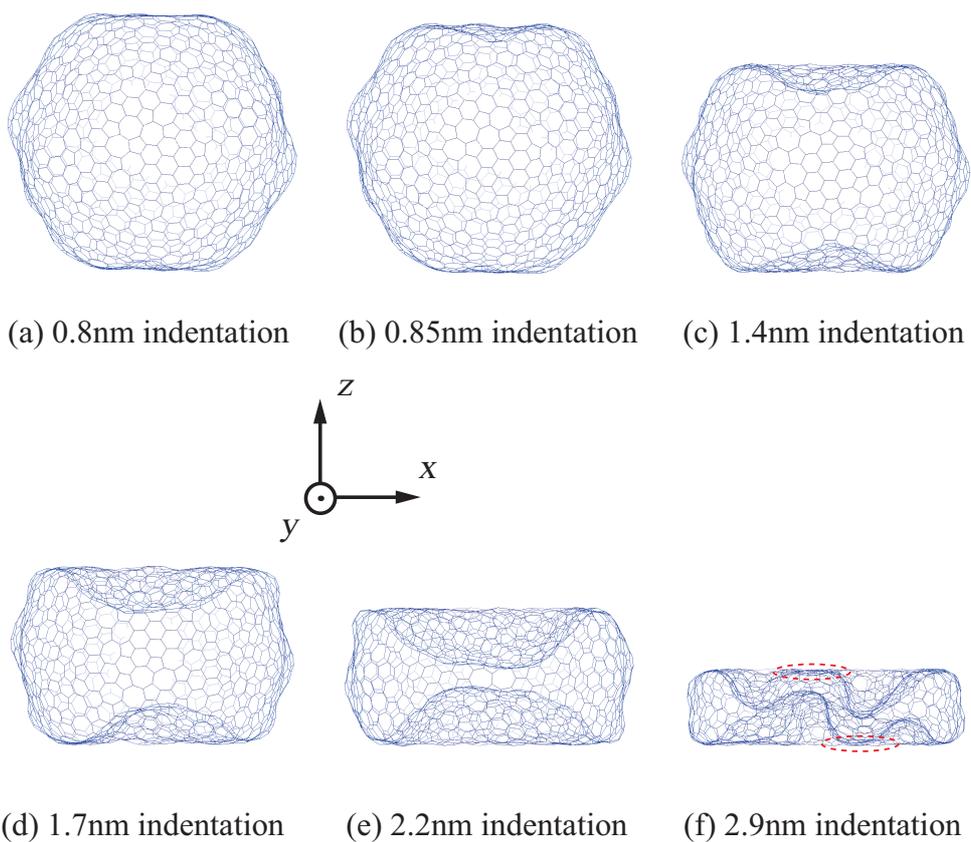
(e) 2.0nm indentation (f) 2.3nm indentation (g) 2.4nm indentation (h) 2.5nm indentation

(ii) Snapshots of  $C_{960}$  under compression.

Fig.3.10 Compression of  $C_{960}$  by diamond wall.

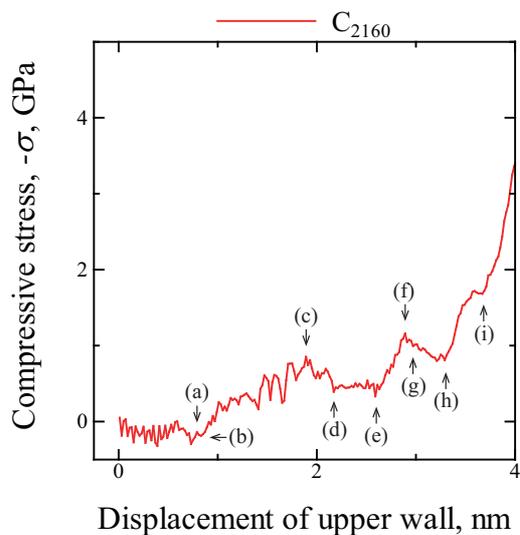


(i) Stress - displacement curve of  $C_{1500}$  under compression.

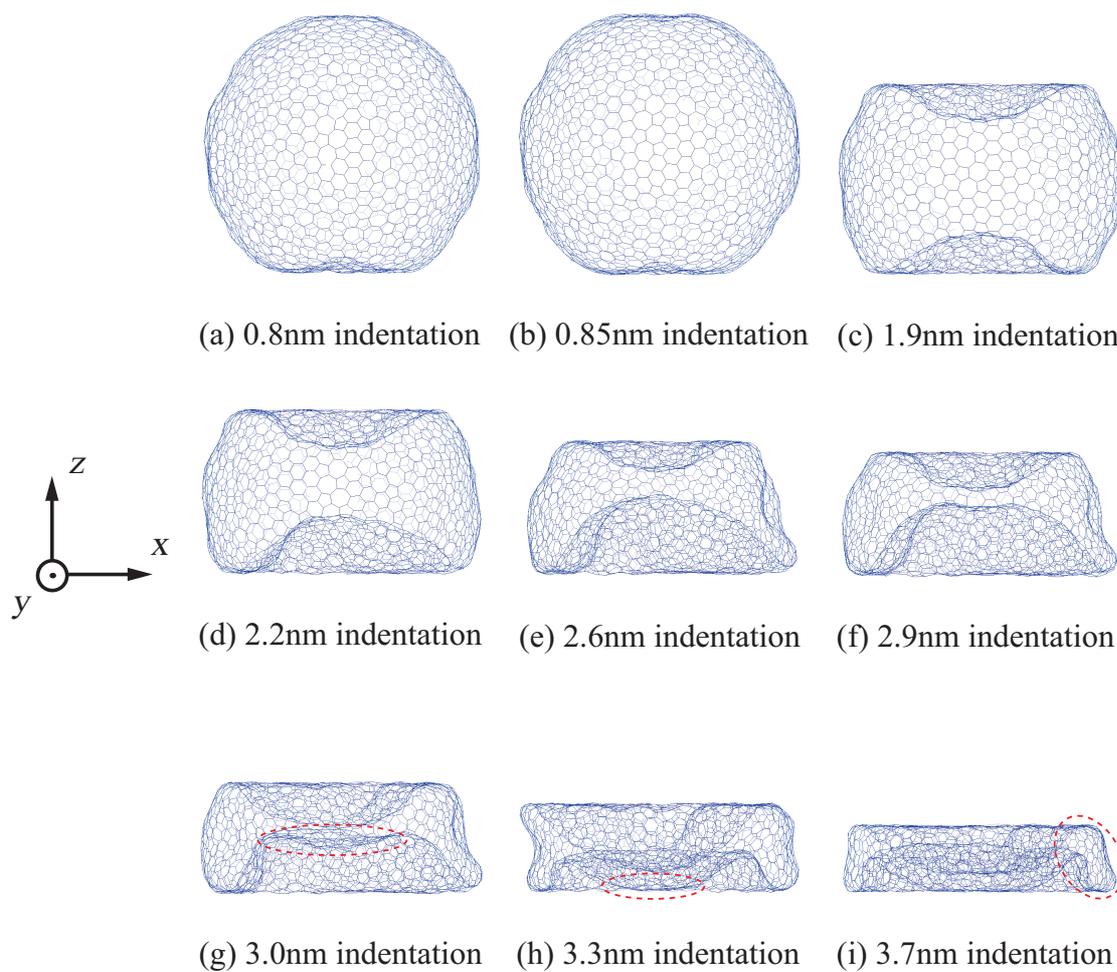


(ii) Snapshots of  $C_{1500}$  under compression.

Fig.3.11 Compression of  $C_{1500}$  by diamond wall.



(i) Stress - displacement curve of  $C_{2160}$  under compression.



(ii) Snapshots of  $C_{2160}$  under compression.

Fig.3.12 Compression of  $C_{2160}$  by diamond wall.

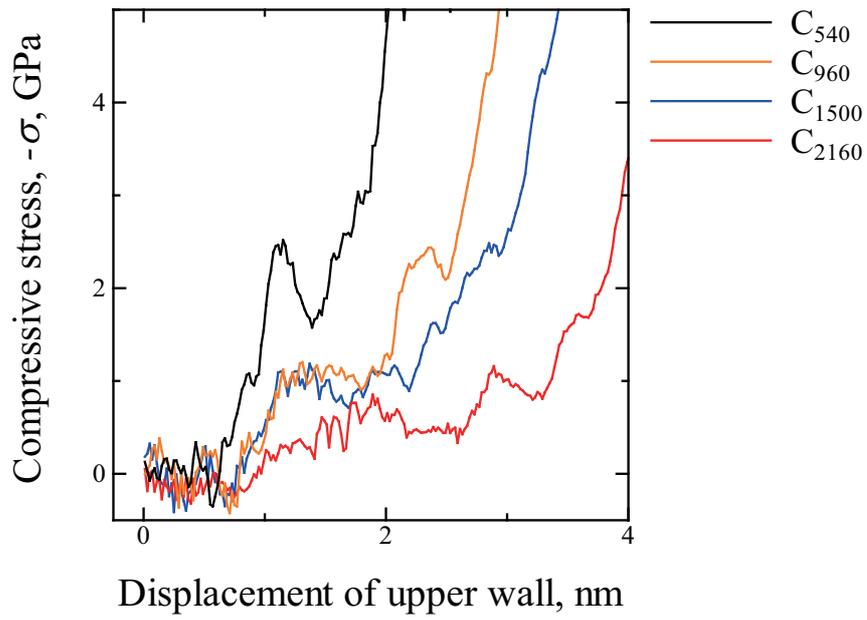


Fig.3.13 Stress - displacement curves of fullerenes under compression.

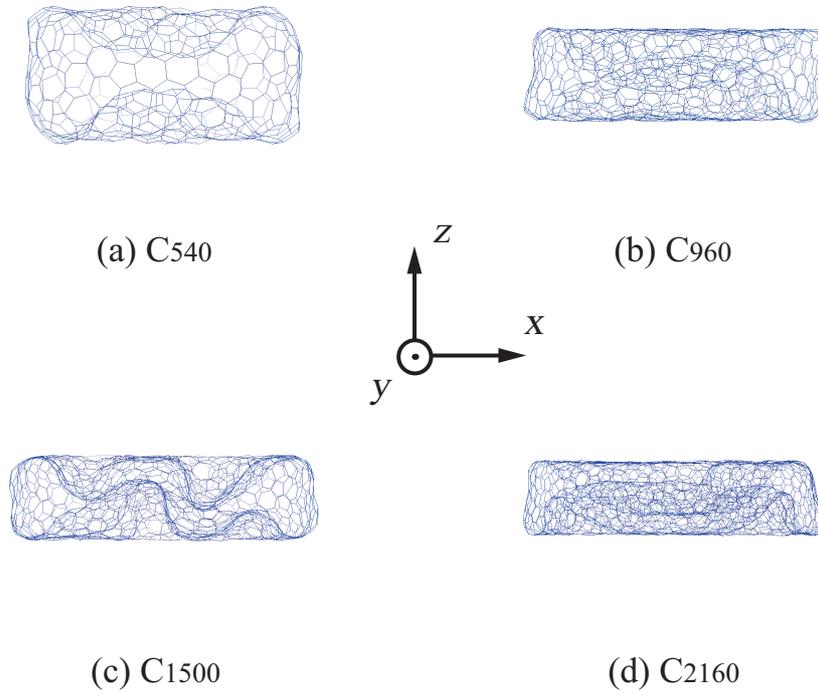


Fig.3.14 Snapshots of fullerenes at the point just before the drastic stress increase.

### 3.3 ダイヤモンド壁による摩擦シミュレーション

#### 3.3.1 解析条件

$n=3\sim 6$ のフラレンを対象に、剛体ダイヤモンド壁を用いて摩擦シミュレーションを行った。まずダイヤモンド壁による圧縮時と同様の条件で初期緩和を行う。その後、図3.15に示すように、対象の $z$ 軸方向上部から上に1[nm]の位置に下端表面がくるようにセットしたダイヤモンド壁を下降させて一定量押し込みを行った後、 $x$ 軸方向に移動させることで摩擦シミュレーションを行った。ダイヤモンド壁のサイズは対象の直径の4倍程度としており、 $C_{540}$ で10.7[nm]、 $C_{960}$ で12.8[nm]、 $C_{1500}$ で14.9[nm]、 $C_{2160}$ で17.1[nm]である。押し込み量は $1\text{nm}+0.1D$ 、 $1\text{nm}+0.3D$ 、 $1\text{nm}+0.5D$ 、 $1\text{nm}+0.7D$ の4通り( $D$ はフラレンの直径)とし、 $x$ 軸方向の移動量はいずれも $3D$ とした。壁の下降・スライド速度はともに $1.0 \times 10^{-4}[\text{nm}/\text{fs}]$ とした。他の条件は前節と同じである。

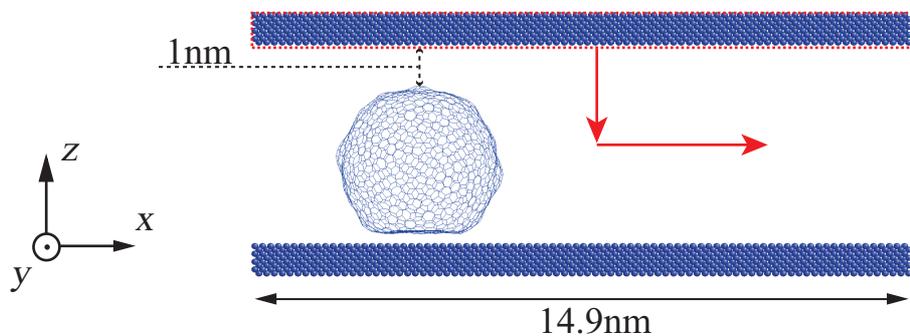


Fig.3.15 Schematic of scratch simulation ( $C_{1500}$ ).

### 3.3.2 解析結果

$C_{1500}$  の場合を例として、各押し込み量における摩擦シミュレーション中の摩擦係数 - 変位関係を図 3.16 に示す。横軸の変位は壁が  $x$  軸方向に移動を開始する点を 0 としている。また縦軸の摩擦係数は壁が受ける  $x$  軸方向の反力の和を、 $z$  軸方向の反力の和で除して求めた。図中の赤い線はその平均値を示す。フラレンの微小な動きに反応してマイナス方向にもゆらいではいるが、平均値としてはプラスとなった。またそのゆらぎの幅は、 $1\text{nm}+0.1D$ 、 $1\text{nm}+0.3D$  押し込みでは  $\pm 0.1$  程度、 $1\text{nm}+0.5D$  押し込みでは  $\pm 0.05$  程度、 $1\text{nm}+0.7D$  押し込みでは  $\pm 0.02$  程度と、押し込み量が多い場合はゆらぎの幅が小さい。これは他のモデルについても同様である。

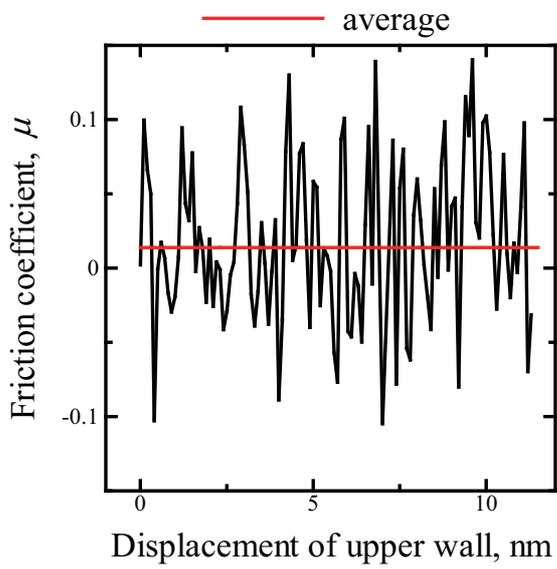
$1\text{nm}+0.1D$  押し込みでの各フラレンの摩擦係数の平均値を表 3.2 に、摩擦前の押し込み状態での形状を図 3.17 に示す。フラレンの形状を見ると、(a) の  $C_{540}$  は前節で述べたような応力ピーク直後 (大きな座屈を生じた後) であるが、(b) ~ (d) の他のフラレンは応力ピークに達する前である。このときの摩擦係数 (表 3.2) を見ると、いずれも  $10^{-2}$  程度のスケールであるが、その値は  $C_{960}$ 、 $C_{2160}$  に比べ、 $C_{540}$ 、 $C_{1500}$  の方が比較的高い値を示した。摩擦過程を図 3.18 に  $C_{1500}$  の場合を例として示す。図中の一部の原子の色が変えてあるのは、フラレンの回転の有無を判別しやすくするためである。図 3.18 を見ると、圧縮により上下がへこんだ状態で、滑るように移動している。赤色で示した原子の位置は、各スナップショットで多少変化しているものの、その移動は摩擦方向への転がりに対応する  $y$  軸を回転軸としたものではなく、ダイヤモンド壁に垂直な  $z$  軸を回転軸とした回転である。

$1\text{nm}+0.3D$  押し込みでの各フラレンの平均摩擦係数について表 3.3 にまとめた。図 3.19 には摩擦前の形状を示している。図 3.19 に示したフラレンは、いずれも前節で述べたように五員環群が球の内側に向かってへこみ、大きな座屈を生じた後であり筒状の形状をしている。このとき表 3.3 の摩擦係数は、表 3.2 と同程度のオーダーであり、 $C_{540}$ 、 $C_{1500}$  の方が比較的高い値を示すという傾向も同じであった。図 3.20 に示した  $C_{1500}$  の摩擦過程を見ると、やはり筒状の形状のまま  $z$  軸を回転軸とした回転を見せながらも、摩擦方向には回転していない。

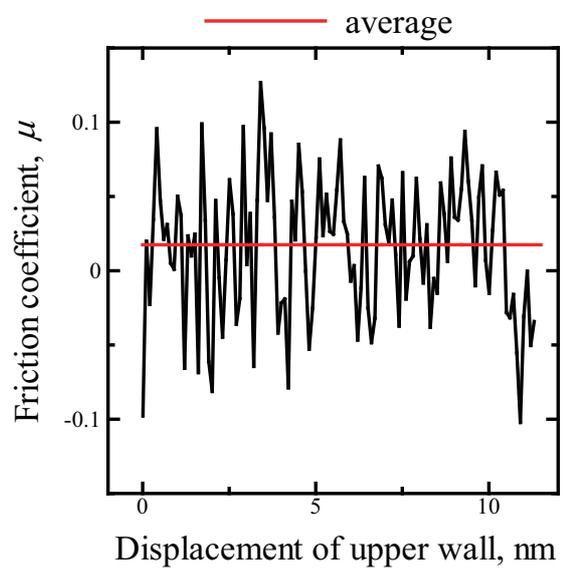
$1\text{nm}+0.5D$  押し込みの場合について、表 3.4, 図 3.21, 図 3.22 にこれまで同様にまとめて示す。図 3.21 の摩擦前の形状を見ると、いずれも筒状になったフラレンの上下端面が相互作用するほど圧縮された状態であり、中でも  $C_{540}$  は前節の図 3.13 に示したように応力が著しく上昇を始めた後の形状である。こうした状態での摩擦係数を表 3.4 で見ると、その値は各フラレンともほぼ同じであり、これまでのような差はあまり見られない。図 3.22 に示した摩擦中のフラレンの挙動も、摩擦方向には回転していない。

$1\text{nm}+0.7D$  押し込みした場合の結果について、表 3.5, 図 3.23, 図 3.24 に示す。図 3.23 に示した摩擦前のフラレンは、内部の隙間が Van der Waals 力によって斥力を生じる距離まで狭まっており、いずれも著しい応力上昇を示した後の形状である。摩擦係数は径の大きなフラレンほど低い値を示しており (表 3.5 参照)、これまでとは違った傾向を示している。しかしながら、図 3.24 に示すように摩擦中のフラレンの挙動はこれまでと同じく回転せずに移動しており、 $1\text{nm}+0.7D$  もの押し込みを行った場合でも、結合の解消や切り替わりなどの変化は見られなかった。

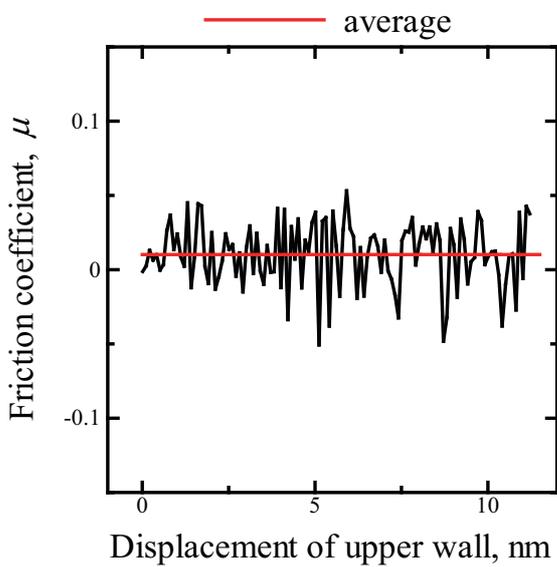
以上のように、摩擦係数はいずれも  $10^{-2}$  程度のオーダーを示したが、押し込み量によってその大小関係はさまざまである。押し込み量ごとに各フラレンの摩擦力、圧子と作用する原子中の五員環原子の割合などを調べたが、その傾向は様々であり、摩擦係数の大小関係を説明できる要因は見つからなかった。次の 5 章では大きな凹凸のある圧子を用いた解析を行うが、ここではフラレンの径の違いによる摩擦係数の傾向がはっきりと見られている。本章ではフラットな面を持つダイヤモンド壁を用いたために、フラレンの形状とダイヤモンド壁の表面の原子凹凸に依存した複雑な結果になったものと推測される。



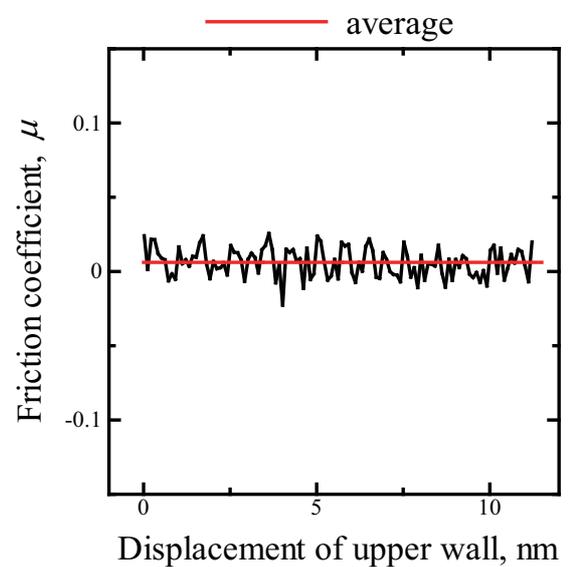
(a)  $1\text{nm}+0.1D$  indentation



(b)  $1\text{nm}+0.3D$  indentation



(c)  $1\text{nm}+0.5D$  indentation



(d)  $1\text{nm}+0.7D$  indentation

Fig.3.16 Friction coefficient - displacement curves of  $C_{1500}$  under scratch.

Table 3.2 Friction coefficient of fullerenes (1nm+0.1*D* indentation).

fullerene	friction coefficient
C <sub>540</sub>	$0.97 \times 10^{-2}$
C <sub>960</sub>	$0.67 \times 10^{-2}$
C <sub>1500</sub>	$1.38 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub>	$0.42 \times 10^{-2}$

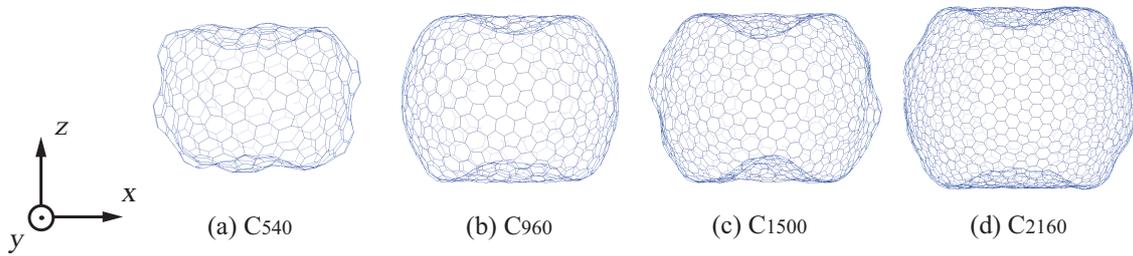


Fig.3.17 Snapshots of fullerenes after indentation (1nm+0.1*D* indentation).

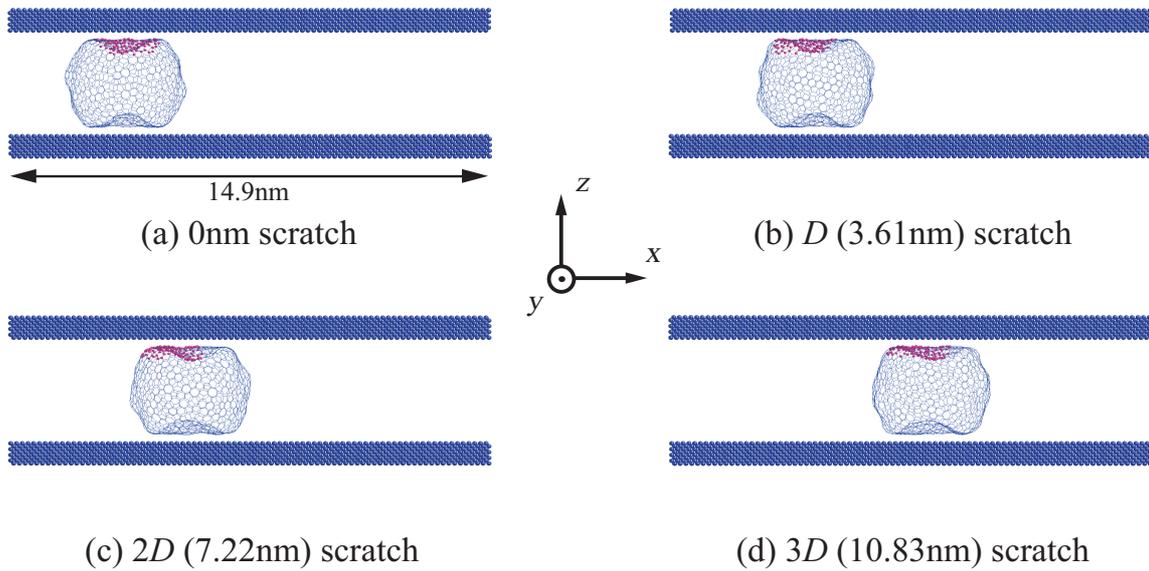


Fig.3.18 Snapshots of C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.1*D* indentation).

Table 3.3 Friction coefficient of fullerenes (1nm+0.3*D* indentation).

fullerene	friction coefficient
C <sub>540</sub>	$1.45 \times 10^{-2}$
C <sub>960</sub>	$0.63 \times 10^{-2}$
C <sub>1500</sub>	$1.75 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub>	$0.75 \times 10^{-2}$

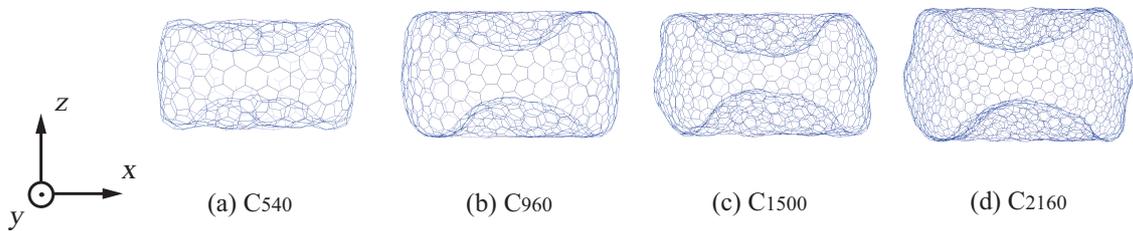


Fig.3.19 Snapshots of fullerenes after indentation (1nm+0.3*D* indentation).

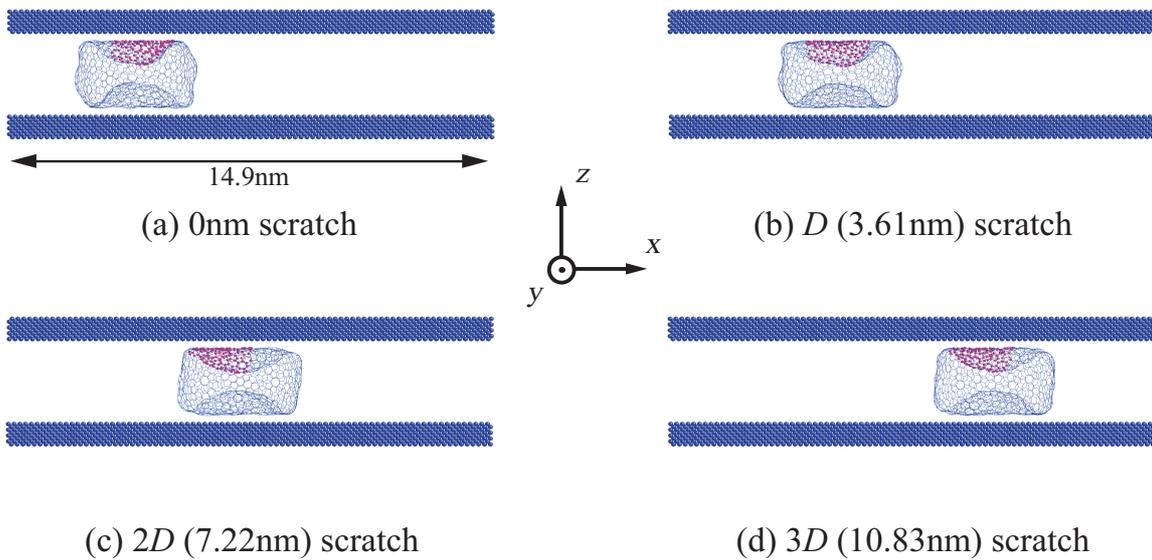


Fig.3.20 Snapshots of C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.3*D* indentation).

Table 3.4 Friction coefficient of fullerenes (1nm+0.5*D* indentation).

fullerene	friction coefficient
C <sub>540</sub>	$1.10 \times 10^{-2}$
C <sub>960</sub>	$1.19 \times 10^{-2}$
C <sub>1500</sub>	$1.02 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub>	$1.18 \times 10^{-2}$

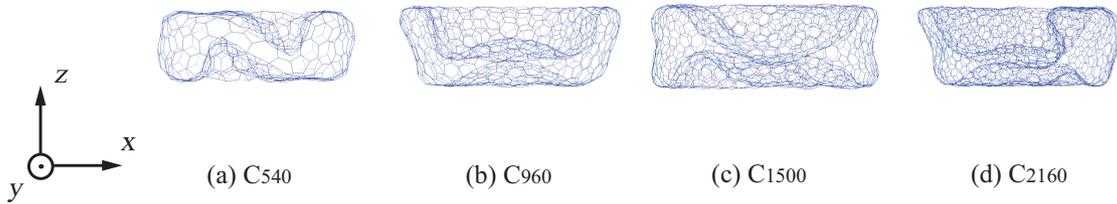


Fig.3.21 Snapshots of fullerenes after indentation (1nm+0.5*D* indentation).

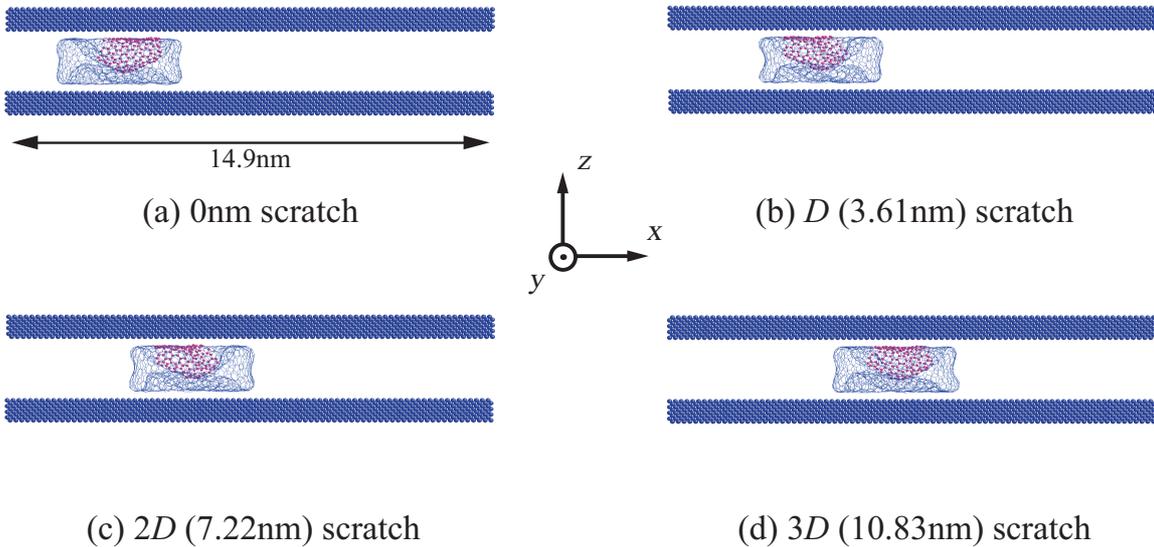


Fig.3.22 Snapshots of C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.5*D* indentation).

Table 3.5 Friction coefficient of fullerenes (1nm+0.7*D* indentation).

fullerene	friction coefficient
C <sub>540</sub>	$1.10 \times 10^{-2}$
C <sub>960</sub>	$0.93 \times 10^{-2}$
C <sub>1500</sub>	$0.62 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub>	$0.52 \times 10^{-2}$

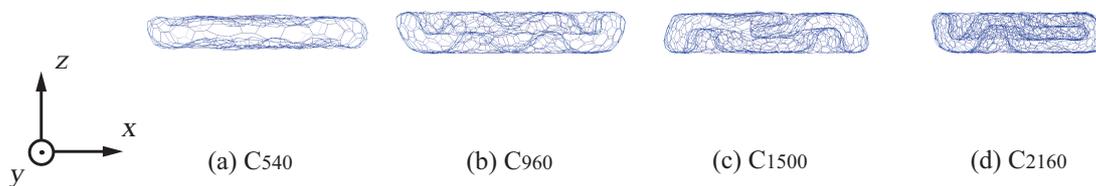


Fig.3.23 Snapshots of fullerenes after indentation (1nm+0.7*D* indentation).

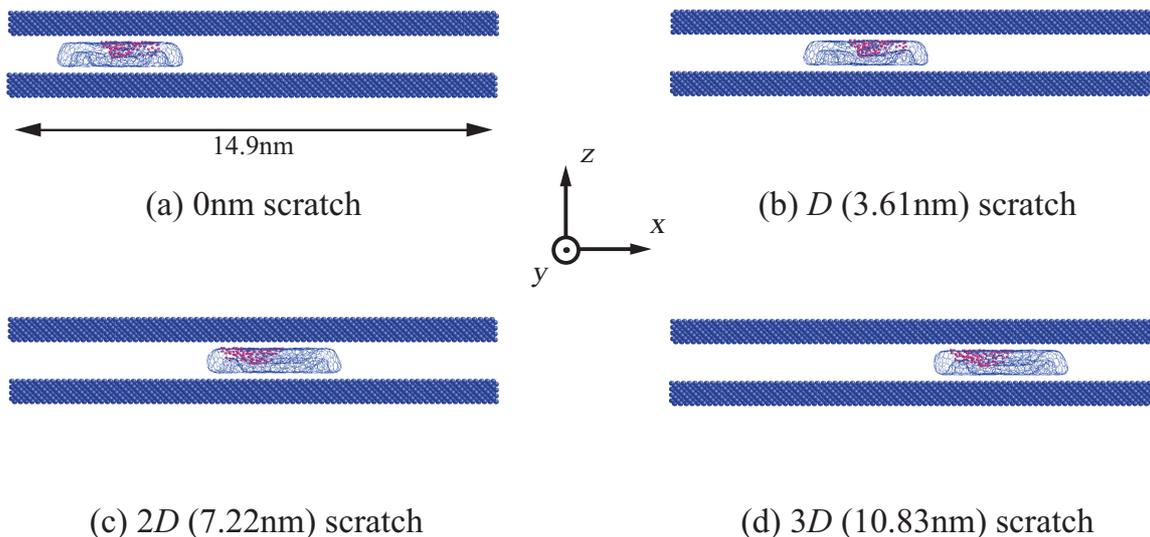


Fig.3.24 Snapshots of C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.7*D* indentation).

## 第4章

### 単一 OLC の解析

#### 4.1 初期構造緩和シミュレーション

##### 4.1.1 解析条件

前章で説明したフラレンを入れ子状にすることで作成した OLC を解析対象とし、全方向自由境界条件のもとで 30000[fs] の緩和計算を行った。他の条件は前章と同じである。以後では、OLC について  $@C_{1500}$  のように表記する。ここで、 $@$  はフラレンでなく OLC であることを、また  $C_{1500}$  は最外殻のフラレンを表している。今回は  $@C_{540}$ 、 $@C_{960}$ 、 $@C_{1500}$ 、 $@C_{2160}$  の 4 つを解析対象としている。

##### 4.1.2 解析結果

例として、図 4.1 に  $@C_{1500}$  の緩和計算後の構造を示す。図 4.1 を見ると、フラレンと同様、多少の凹凸はあるものの球殻に近い形状となっているのがわかる。また、その各層間の距離は、前章のフラレン単体で比べたときの半径の差と変りなかった。他の OLC でも同様の傾向が見られた。

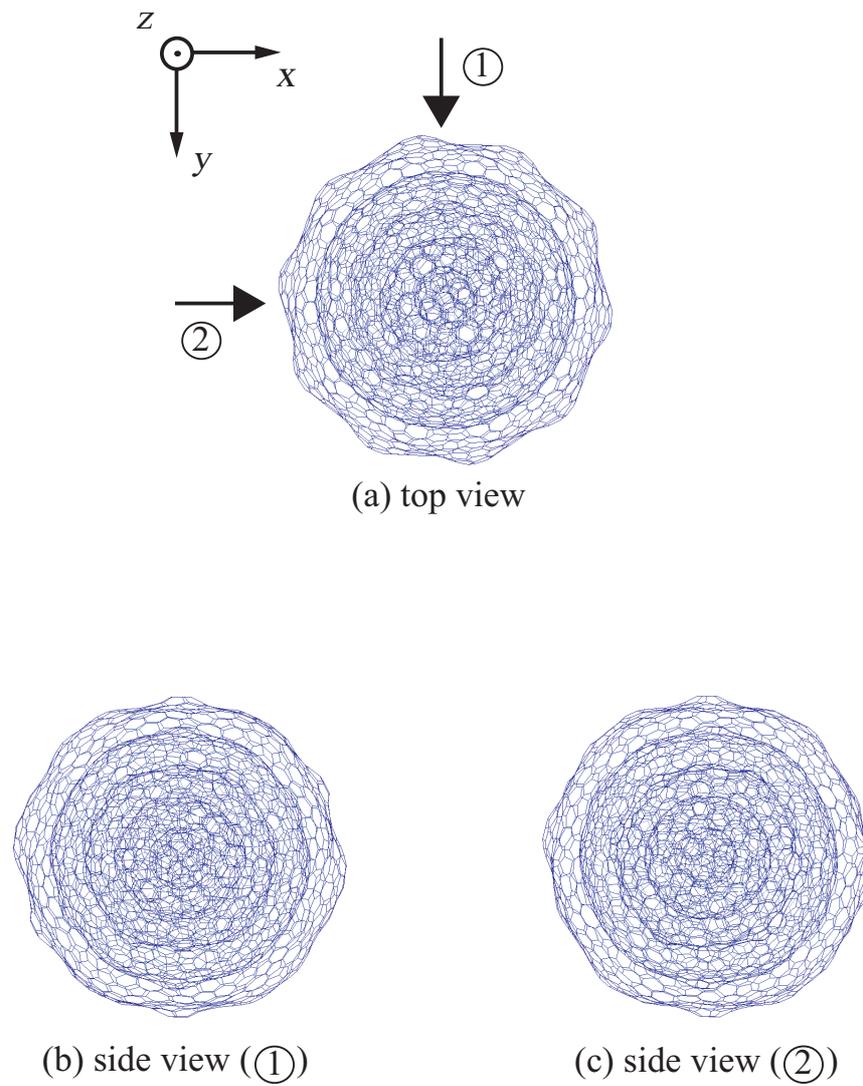


Fig.4.1 Snapshots of @C<sub>150</sub> after relaxation.

## 4.2 圧縮シミュレーション

### 4.2.1 頂点保持による圧縮

#### 解析条件

前章のフラレンと同様，各 OLC を対象に，上下頂点の五員環をつかみ部として固定しながら圧縮するシミュレーションを行った．ひずみ制御で圧縮しており，ひずみ速度は  $5.0 \times 10^{-6}$  [fs] である．他の条件も前章と同じである．

#### 解析結果

図 4.2 に @C<sub>540</sub> の圧縮シミュレーション中の応力 - ひずみ関係と変形の様子をまとめて示す．図 4.2(i) の  $\varepsilon < 0.05$  の圧縮初期を見ると，(a)  $\varepsilon = 0.01$  でわずかに応力上昇しているがすぐに低下し，(b)  $\varepsilon = 0.02$  から (c)  $\varepsilon = 0.05$  まではあまり上昇せずに進む．このときの様子を図 4.2(ii) で確認すると，やはり (b) で下端のつかみ部である五員環が内側に向かってへこんでいる．その後，図 4.2(i) の応力は (c)  $\varepsilon = 0.05$  から急激に上昇を続けるものの，(d)  $\varepsilon = 0.215$  において一つの応力ピークを示す．この応力ピーク前後の構造を図 4.2(ii) で確認すると，(e) で最外殻の C<sub>540</sub> の下部の五員環群 (前章の図 3.7(a) に青丸で示した五員環群) が球の内側にへこんでおり，C<sub>540</sub> の座屈応答が表れたものと考えられる．

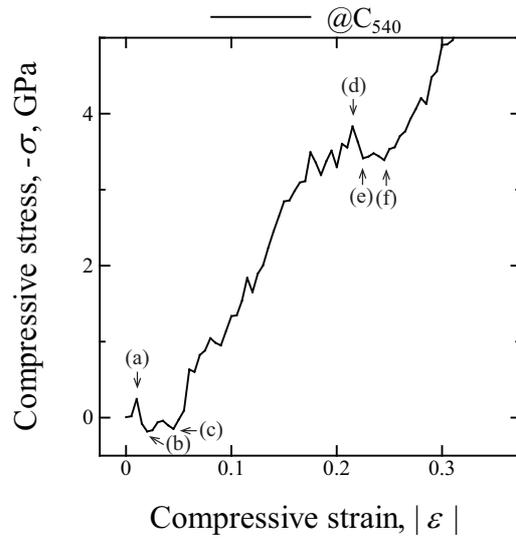
図 4.3 に @C<sub>960</sub> の圧縮シミュレーション中の応力とひずみの関係と変形の様子をまとめて示す．図 4.3(i) の応力 - ひずみ関係を見ると，圧縮初期からあまり下降することなく上昇を続けている．圧縮初期の形状を図 4.3(ii) の (a) で確認すると，先の @C<sub>540</sub> のように最外殻のつかみ部のみへこむという様子は見られなかった．その後多少下降する様子が見られた (b)，(e) での構造を確認すると，(b) では内部の C<sub>540</sub> が，(e) では最外殻の C<sub>960</sub> が座屈していた．なお座屈の判別は，前章のフラレン単体での頂点保持による圧縮において応力ピークを示した後の形状，すなわち C<sub>540</sub> は図 3.7(a) に青丸で示した五員環群が，C<sub>960</sub> は図 3.7(b) に赤丸で示した五員環群が球の内側にへこんでいるかどうかで判断している．

図 4.4 に @C<sub>1500</sub> の圧縮シミュレーションの結果を示す．図 4.4(i) の  $\varepsilon < 0.05$  の圧縮

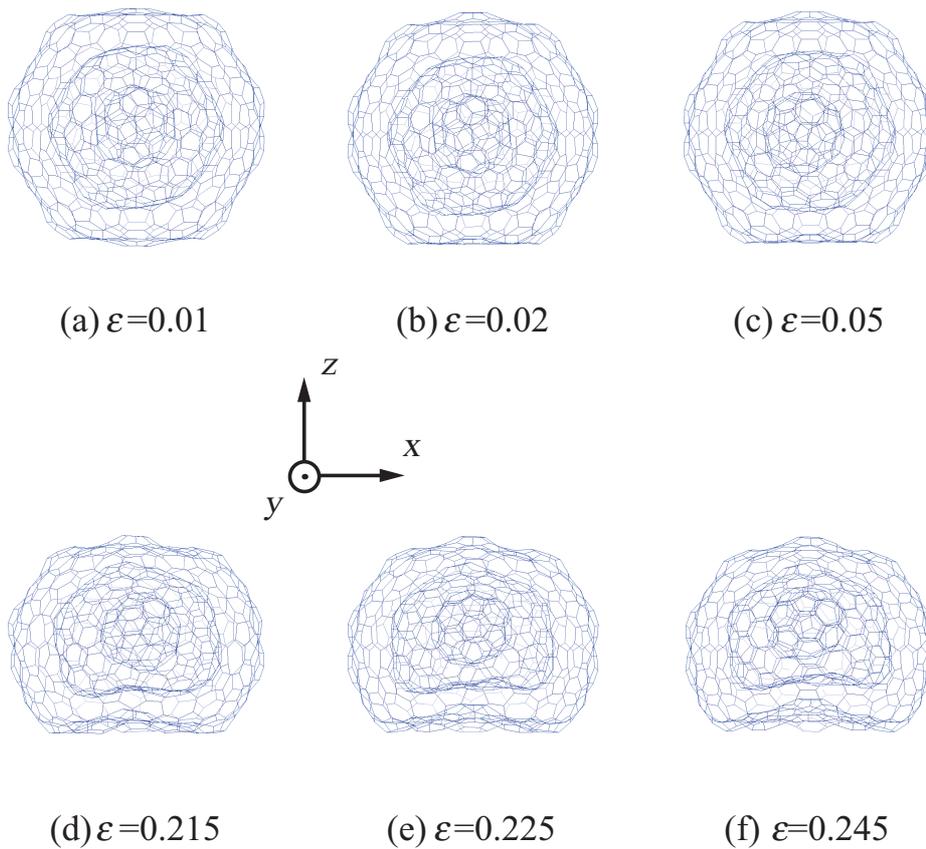
初期を見ると、応力はあまり上昇せずひずみのみ増加している。図 4.4(ii) の (b) で構造を確認すると、@C<sub>540</sub> と同様に、最外殻のつかみ部である五員環が内側に向かってへこんでいた。その後は応力は単調に上昇するが、(c) ~ (e) で一時停滞し踊り場を示す。図 4.4(ii) に示すように、(c) 点では内部の C<sub>540</sub> が、(d) 点では最外殻の C<sub>1500</sub> が、(e) 点では内部の C<sub>960</sub> がそれぞれ座屈していた。

図 4.5 に @C<sub>2160</sub> の圧縮シミュレーションの結果を示す。応力の単調増加の傾向はさらに強まり、中実球の応答に近づいているものと推測される。また応力のゆらぎも小さくなる。変形の様子を図 4.5(ii) で確認すると、(b) で C<sub>540</sub>、(c) で C<sub>1500</sub>、(d) で C<sub>960</sub>、そして (e) で最外殻の C<sub>2160</sub> が座屈するという段階的な変化が見られた。

図 4.6 に全ての OLC の応力 - ひずみ関係をまとめて示す。また図 4.7 には比較のため、前章のフラレンに対して行ったひずみ制御による圧縮の図 3.6 を再掲する。ただし、図 4.7 の応力のスケールは、図 4.6 のスケールに合わせているため図 3.6 のそれとは異なっていることに注意されたい。図より、OLC はフラレンよりも高い抵抗力を示すことがわかる。前述のように、OLC は各層のフラレンの座屈応答を受けながらも、全体的に大きく下降することなく上昇を続けている。これは多層構造を有することで、一つのフラレンが座屈しても他のフラレンが抵抗力を示すためであると考えられる。また図 4.5 の @C<sub>2160</sub> において、各フラレンが座屈する順序は C<sub>540</sub> C<sub>1500</sub> C<sub>960</sub> C<sub>2160</sub> となっており、図 4.7 の応力ピークを示すひずみの大小関係と一致している。各フラレンが座屈するひずみの値は、図 4.5 の C<sub>960</sub>、C<sub>1500</sub>、C<sub>2160</sub> は図 4.7 の応力ピークと同程度であるが、C<sub>540</sub> はより早い段階で座屈しており (図 4.5 ではひずみ 0.16、図 4.7 ではひずみ 0.19)、OLC の内部でより強い力を受けたものと推測される。

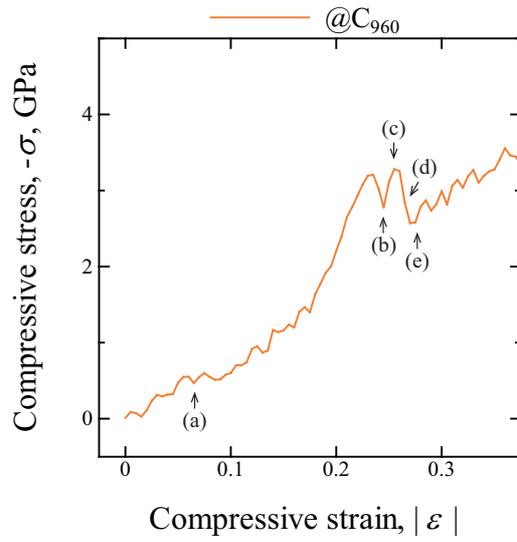


(i) Stress - strain curve of @C<sub>540</sub> under compression.

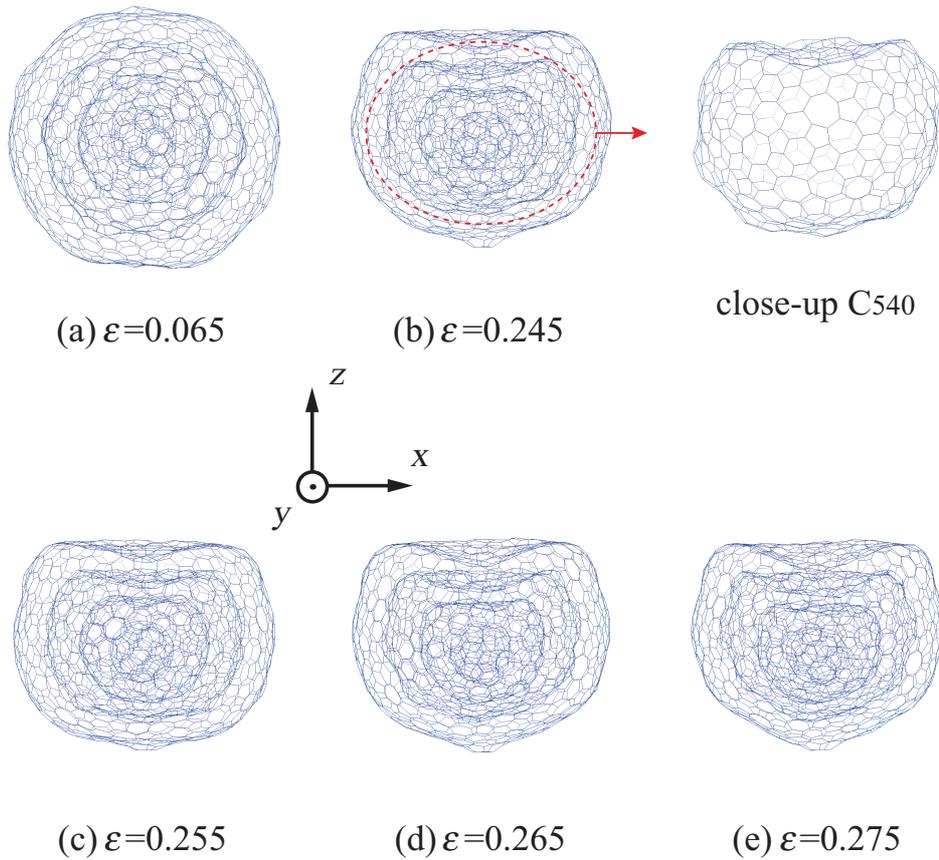


(ii) Snapshots of @C<sub>540</sub> under compression.

Fig.4.2 Compression of @C<sub>540</sub> by holding the five-membered ring at the top and bottom.

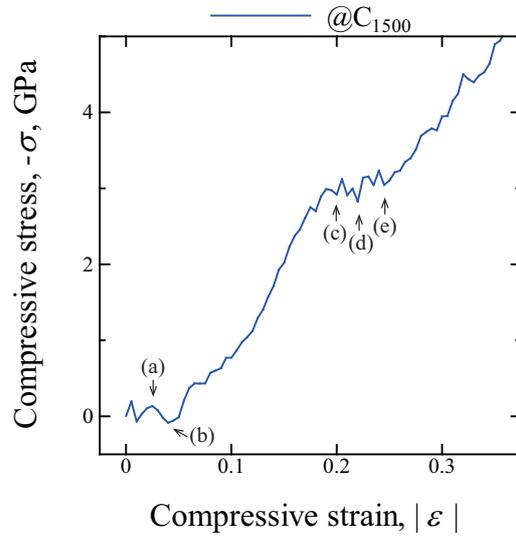


(i) Stress - strain curve of @C<sub>960</sub> under compression.

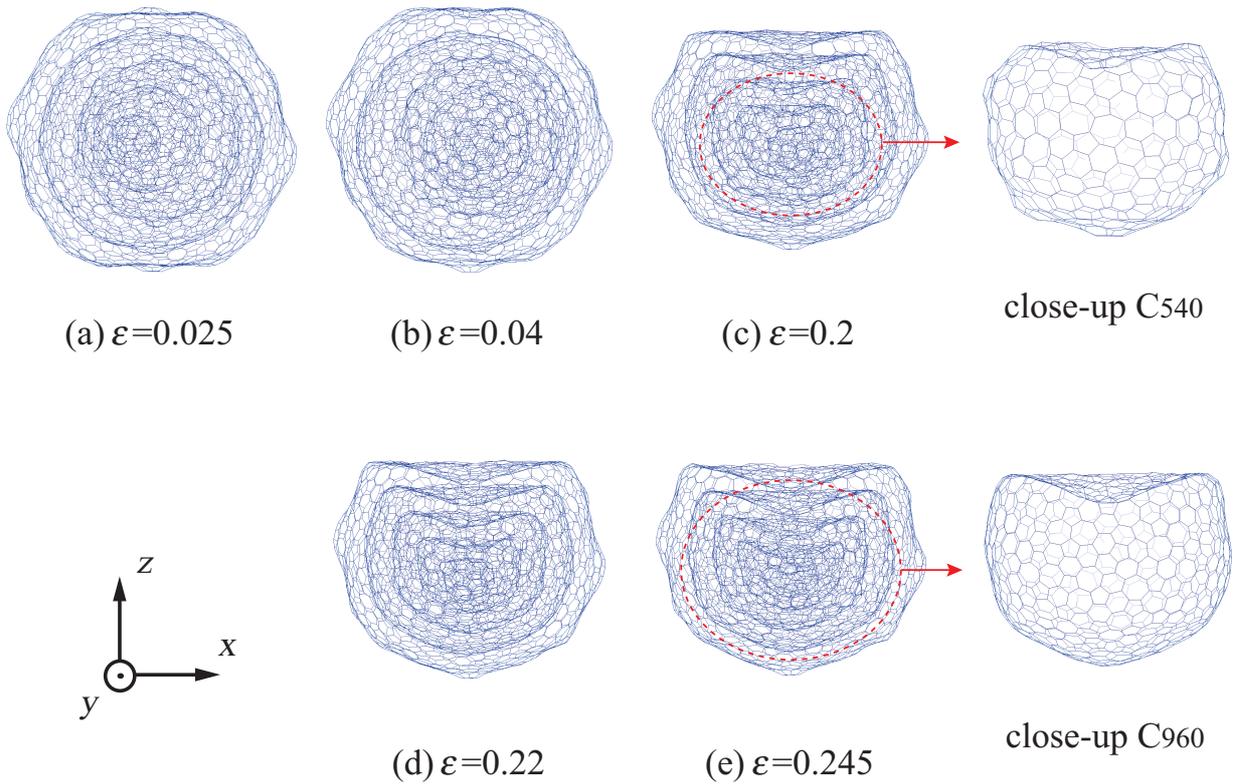


(ii) Snapshots of @C<sub>960</sub> under compression.

Fig.4.3 Compression of @C<sub>960</sub> by holding the five-membered ring at the top and bottom.

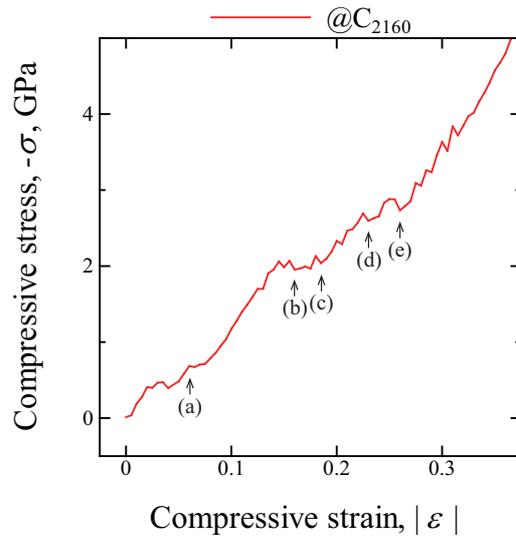


(i) Stress - strain curve of @C<sub>1500</sub> under compression.

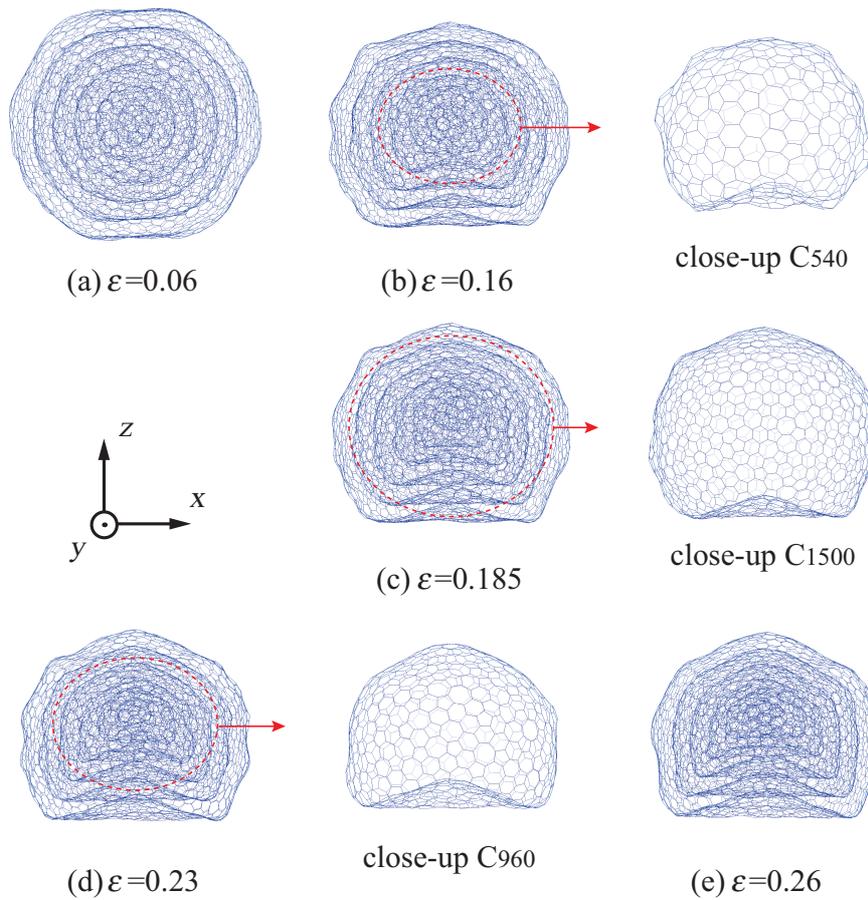


(ii) Snapshots of @C<sub>1500</sub> under compression.

Fig.4.4 Compression of @C<sub>1500</sub> by holding the five-membered ring at the top and bottom.



(i) Stress - strain curve of @C<sub>2160</sub> under compression.



(ii) Snapshots of @C<sub>2160</sub> under compression.

Fig.4.5 Compression of @C<sub>2160</sub> by holding the five-membered ring at the top and bottom.

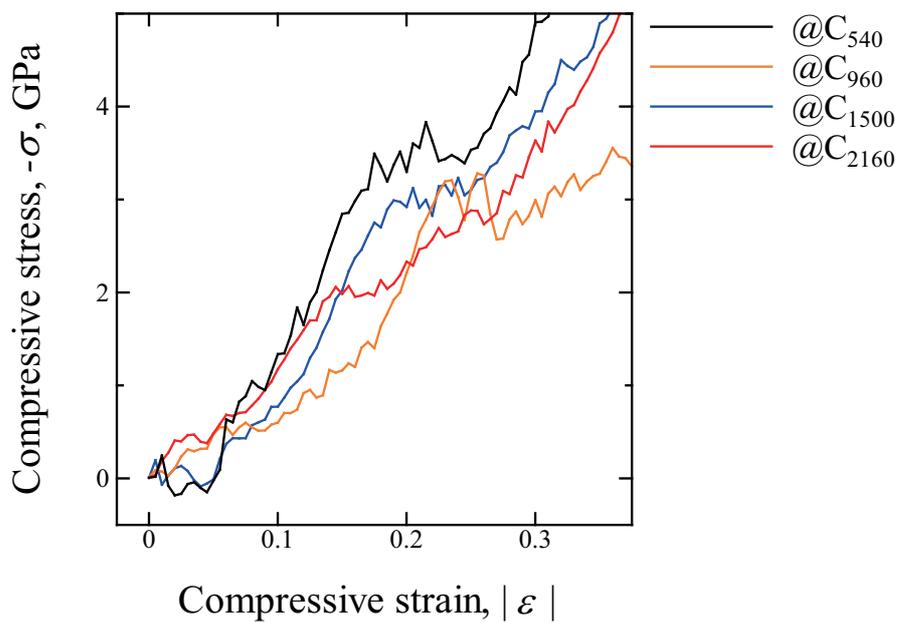


Fig.4.6 Stress - strain curves of OLCs under compression.

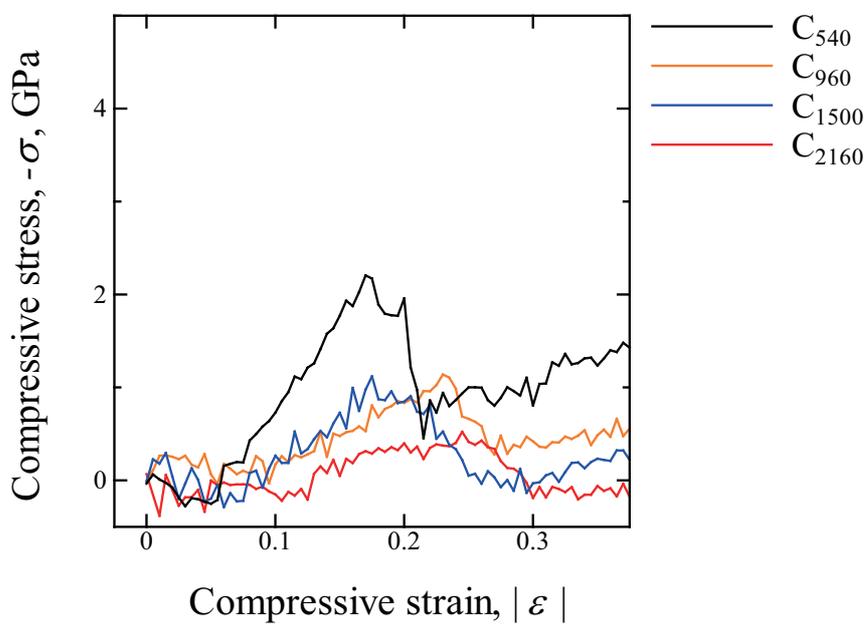


Fig.4.7 Stress - strain curves of fullerenes under compression.

## 4.2.2 ダイヤモンド壁による圧縮

### 解析条件

各 OLC を対象に、剛体ダイヤモンド壁を用いて圧縮シミュレーションを行った。シミュレーション条件はフラレンの場合と同様であり、圧縮に用いるダイヤモンド壁のサイズは  $7.1[\text{nm}] \times 7.1[\text{nm}] \times 0.7[\text{nm}]$ 、その下降速度は  $1.0 \times 10^{-4}[\text{nm}/\text{fs}]$  である。

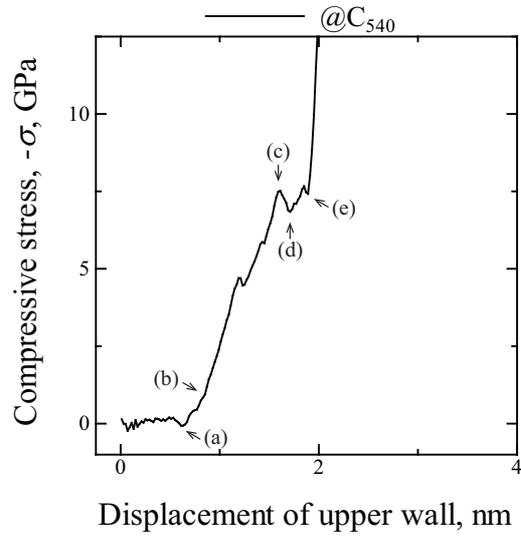
### 解析結果

圧縮シミュレーション中に生じる応力と変位の関係と変形の様子を図 4.8 に @C<sub>540</sub> の場合を例として示す。図 4.8(i) の縦軸の応力は前節の図 4.6 の 2.5 倍程度の範囲になっていることに注意されたい。図 4.8(i) の応力 - 変位関係を見ると、Van der Waals 力の影響を受けて (a) の変位  $0.7[\text{nm}]$  近傍から応力上昇し、その後は (c) の変位  $1.6[\text{nm}]$  で多少減少しながらも、最終的に (e) の変位  $1.9[\text{nm}]$  近傍から急激に立ち上がるという様子が確認できる。変形の様子を図 4.8(ii) で見ると、頂点保持では上部がへこみながら潰れていたのに対し (図 4.2(ii) 参照)、ダイヤモンド壁に沿うように変形し、へこむことなく上下共平面となっている。応力が急激に立ち上がる直前の (c) ~ (e) の挙動を細かく観察すると、(c) ~ (d) では内部のフラレンの偏りの影響を受けて、最外殻の C<sub>540</sub> の一部が内側に向かってへこんでおり、(e) では中心部の C<sub>60</sub> が崩壊していた。

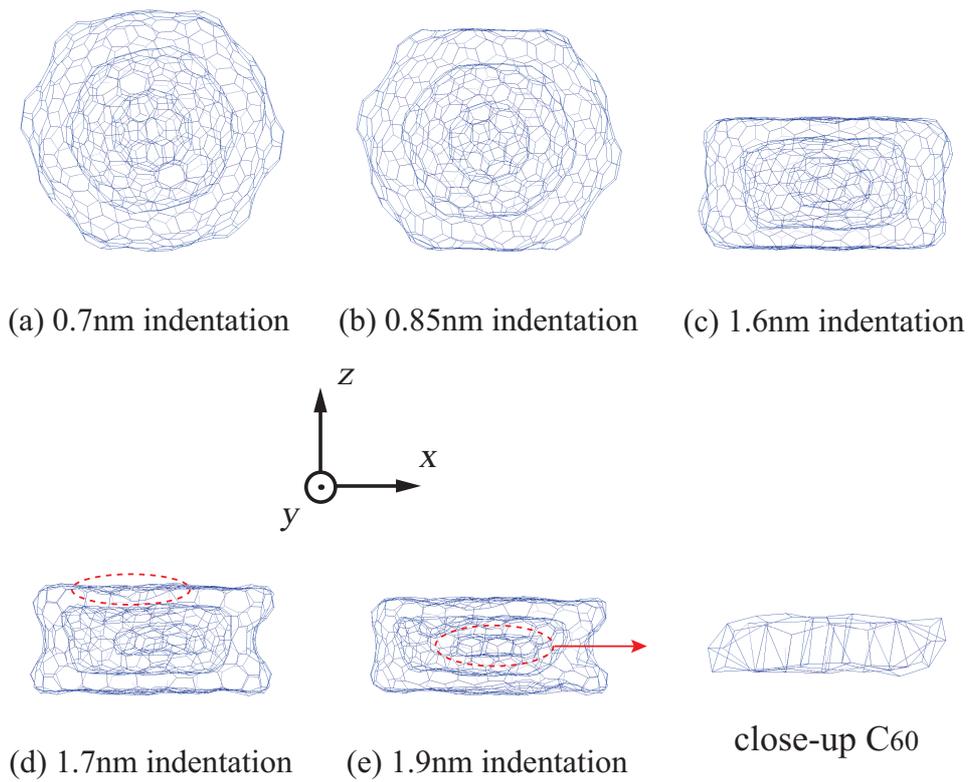
図 4.9 に全ての OLC の応力 - 変位関係をまとめて示す。変位  $1.0[\text{nm}]$  以下の圧縮初期を見ると、高次の OLC も @C<sub>540</sub> 同様に、壁面と Van der Waals 作用する変位  $0.7[\text{nm}]$  近傍で応力上昇している。@C<sub>1500</sub> のみ立ち上がりが少し遅れているが、このときの構造を確認すると、前節の図 4.4(ii) の (b) 同様に C<sub>1500</sub> の五員環のみ内側に向かってへこんでおり、最外殻の応答が表れたものと考えられる。応力上昇を始めてから、最外層のフラレンの応答を受けながらも大きく下降することなく上昇を続け、最終的に急激な立ち上がりを見せる、という全体的な傾向はいずれも同じである。そうした急激な立ち上がりを見せる点では、いずれの OLC も中心部の C<sub>60</sub> が崩壊している様子が確認できた。また図 4.9 の応力 - 変位関係は、前節の図 4.6 に比べて滑らかとなっているが、これは先の図 4.2(ii) に示したように、上下共平面となって変形するために、OLC を形作る各フラレンが座屈せずに圧縮されたためであると考えられる。径の大きな

@C<sub>1500</sub>, @C<sub>2160</sub> は応力が下降することもなく、特に滑らかとなっているが、これは層数が多いことで、内部の偏りの影響が最外殻に表れにくかったことが原因であると考えられる。

比較のため、前章のフラレンに対して行ったダイヤモンド平板による圧縮応答の図 3.13 を図 4.10 に再掲する。ここで、図 4.10 の応力のスケールは、図 4.9 のスケールに合わせており、図 3.13 のそれとは異なっている。図を見比べると、図 4.9 の OLC の応力は、最外層しか作用しないような圧縮初期 (変位 0.9[nm] 以前) は同径のフラレンと大差ないが、それ以降は内部のフラレンが抵抗となることで、早い段階から格段に高い応力を示している。このように同じ変位においては、フラレンより OLC の方が、また径の大きなものより小さなものの方が高い応力を示した。



(i) Stress - displacement curve of @C<sub>540</sub> under compression.



(ii) Snapshots of @C<sub>540</sub> under compression.

Fig.4.8 Compression of @C<sub>540</sub> by diamond wall.

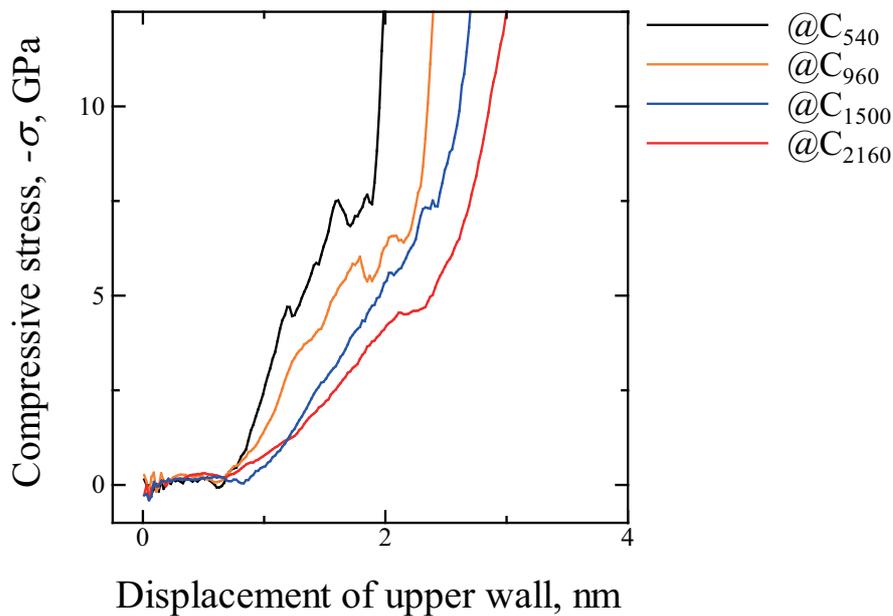


Fig.4.9 Stress - displacement curves of OLCs under compression.

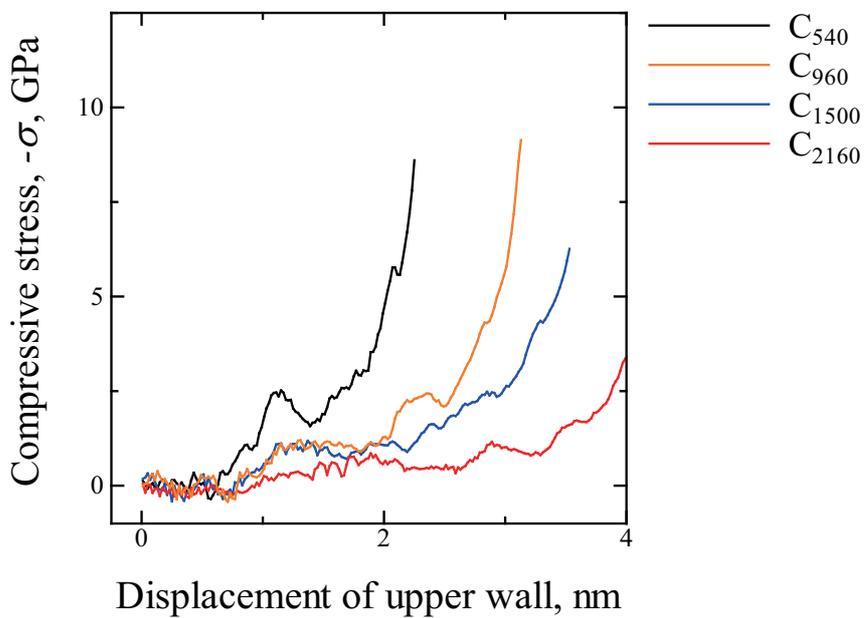


Fig.4.10 Stress - displacement curves of fullerenes under compression.

## 4.3 ダイヤモンド壁による摩擦シミュレーション

### 4.3.1 解析条件

各 OLC を対象に，剛体ダイヤモンド壁を用いて摩擦シミュレーションを行った．今回用いたダイヤモンド壁のサイズは OLC の直径の 4 倍程度であり，そのサイズは @C<sub>540</sub> で 10.7[nm]，@C<sub>960</sub> で 12.8[nm]，@C<sub>1500</sub> で 14.9[nm]，@C<sub>2160</sub> で 17.1[nm] とした．押し込み量は  $1\text{nm}+0.1D$ ， $1\text{nm}+0.3D$ ， $1\text{nm}+0.5D$ ， $1\text{nm}+0.7D$  の 4 通りであり，摩擦量や壁の移動速度など，その他の条件も前節フラレンと同様としている．

### 4.3.2 解析結果

$1\text{nm}+0.1D$  押し込みしたときの摩擦シミュレーション中の摩擦係数と変位の関係を，@C<sub>1500</sub> の場合を例として図 4.11 に示す．図中の赤い線は平均値を表しており，右隣の表 4.1 には各 OLC のダイヤモンド壁との接触面積を円で近似した場合の半径と摩擦係数の平均値をまとめている．図 4.11 を見ると，前章のフラレン同様，マイナス方向にもゆらぎではいるが，平均値としてはプラスとなっている．またその縦軸のスケールはフラレンの図 3.16(a) の 5 分の 1 程度の範囲となっており，同じ押し込み量でも OLC のゆらぎはフラレンより小さくなっている．表 4.1 の摩擦係数を見ると，いずれもフラレン同様  $10^{-2}$  程度のスケールとなっており，その値は径の大きな OLC の方が小さくなっている．図 4.12 に摩擦前の押し込み状態での形状を示す．各 OLC とも内部に大きな偏りもなく，最外殻は壁面に沿って平面となっている．@C<sub>1500</sub> の摩擦中の変形の様子を図 4.13 に示す．摩擦中も圧縮された状態で，やはり回転することなく滑るように移動しているのがわかる．壁面と接触する平面の面積は，径の大きな OLC ほど大きくなっており，摩擦係数は接触面積が大きいほど小さくなっている．

@C<sub>1500</sub> の  $1\text{nm}+0.3D$  押し込み摩擦シミュレーションにより得られた摩擦係数 - 変位関係を例として図 4.14 に示す．また各 OLC の接触面積の半径，摩擦係数の平均値を表 4.2 に，摩擦前の押し込み状態での形状を図 4.15 に示している．図 4.14 の摩擦係数 - 変位関係において，マイナス方向にもゆらぎながら推移する傾向は先の  $1\text{nm}+0.1D$  の

場合と変わらないが、そのゆらぎの幅は $\pm 0.01$ 程度と小さくなっている。図 4.15 の摩擦前の形状を見ると、いずれも内部の偏りの影響を受けて一部内側にへこんでいるものの、外殻は壁面に沿った平面となり円筒状となっている。表 4.2 の摩擦係数も、やはり径の大きな OLC ほど低い値を示しているが、いずれも値は先の  $1\text{nm}+0.1D$  のそれより小さくなっている。また径が小さい方がその減少割合は大きい。図 4.16 に  $@C_{1500}$  の摩擦中の様子を例として示す。フラレンの場合と同じくダイヤモンド壁に垂直な  $z$  軸を回転軸とした回転を生じているが、やはり摩擦方向に転がるような挙動は生じていない。

$1\text{nm}+0.5D$  押し込みの結果についてもこれまで同様に図 4.17 ~ 図 4.19 と表 4.3 にまとめた。図 4.17 の  $@C_{1500}$  の摩擦係数 - 変位曲線を見ると、ゆらぎの幅は先の  $1\text{nm}+0.3D$  押し込みと大差ないが不均一であり、これまでよりマイナス方向にゆらぐことは少なくなり全体的に高い数値をとっている。また、摩擦初期は (b) (c) (d) のように変位  $3.5[\text{nm}]$  近傍で摩擦係数が低下している。図 4.18 の摩擦前の構造は、いずれの OLC も中心部の  $C_{60}$  が崩壊した形状である。径が大きい OLC ほど摩擦係数が小さくなる傾向は同じであるが (表 4.3)、先の  $1\text{nm}+0.1D$ ,  $1\text{nm}+0.3D$  に比べて大きな値を示している。 $@C_{1500}$  の摩擦過程を図 4.19 で確認すると、これまでとは異なり OLC が摩擦方向に転がる様子が確認できた。なお図 4.19 の (b) ~ (d) のスナップショットは図 4.17 中に矢印で示した各点にそれぞれ対応している。摩擦初期の (a) (b) では内部の  $C_{60}$ ,  $C_{240}$  が後方に偏り、外側の層が前方に移動して回転を始めている。摩擦係数が低下する (b) (c) では中心の偏りのため外側の層が変形しやすくなっており、(c) (d) で下側の凸部が引き込まれるような回転をしている。図 4.17 の (c) で一時的に低い摩擦係数を示したのはこのような転がりによるものと考えられる。その後は (e) (f) のように転がらずに滑り、摩擦係数も図 4.17 に示すように平均を中心に振動する。 $1\text{nm}+0.5D$  の押し込み摩擦では、 $@C_{960}$  でも転がるような変形が見られたが、 $@C_{540}$ ,  $@C_{2160}$  ではそうした変形は見られず、これまで同様滑るように移動している。 $@C_{960}$ ,  $@C_{1500}$  で回転を生じたのは、図 4.18 に示したように中心の高密度部分に比べて外側の層に疎な部分が存在したためと考えられる。

$1\text{nm}+0.7D$  押し込みした場合の結果について、図 4.20 ~ 図 4.22 および表 4.4 に示す。

図 4.20 の @C<sub>1500</sub> の摩擦係数の変化を見ると、これまでは見られなかった静摩擦に対応するピークが摩擦初期に表れている。それ以外はこれまで同様ゆらぎながらほぼ一定値を示している。表 4.4 の平均より得た摩擦係数は、これまでと同じく大きな OLC ほど低い摩擦係数を示す。その値は先の  $1nm+0.5D$  より低く、押し込み量による変化はいずれの OLC も  $1nm+0.5D$  で最も高い摩擦係数を示している。摩擦前の形状を図 4.21 で確認すると、OLC はかろうじて最外層が判別できる程度で、それ以外の層はクラスター状になっている。@C<sub>1500</sub> の摩擦過程の図 4.22 を見ると、 $1nm+0.5D$  押し込み時のような転がり変形はなく、また移動量は他の押し込み量に比べて小さい。なお、構造に大きな変化は見られなかったものの、摩擦初期には共有結合の bond 数が減少しており、初期の高い摩擦係数はボンドの切断に起因するものと考えられる。

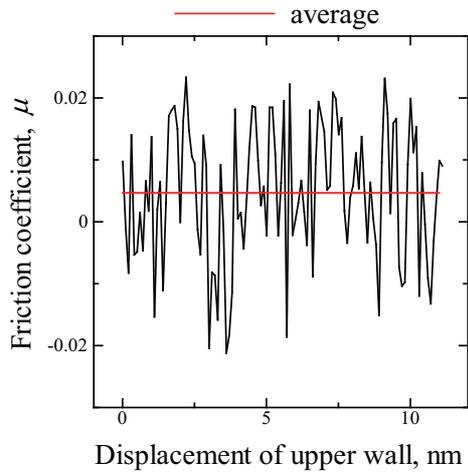


Table 4.1 Radius of contact area and friction coefficient of OLCs (1nm+0.1*D* indentation).

OLC	$R_c$ [nm]	friction coefficient
@C <sub>540</sub>	0.78	$1.49 \times 10^{-2}$
@C <sub>960</sub>	1.05	$0.54 \times 10^{-2}$
@C <sub>1500</sub>	1.25	$0.47 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub>	1.47	$0.34 \times 10^{-2}$

Fig.4.11 Friction coefficient - displacement curve of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.1*D* indentation).

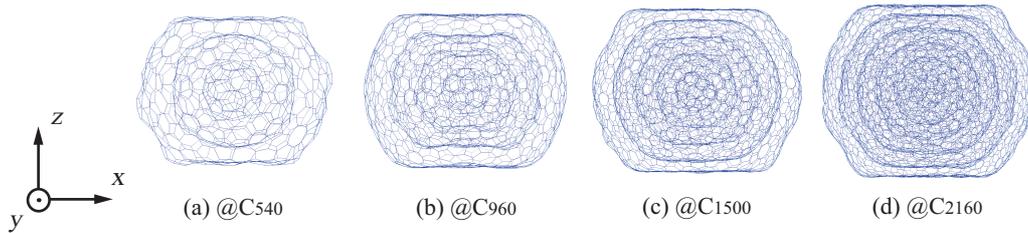


Fig.4.12 Snapshots of OLCs after indentation (1nm+0.1*D* indentation).

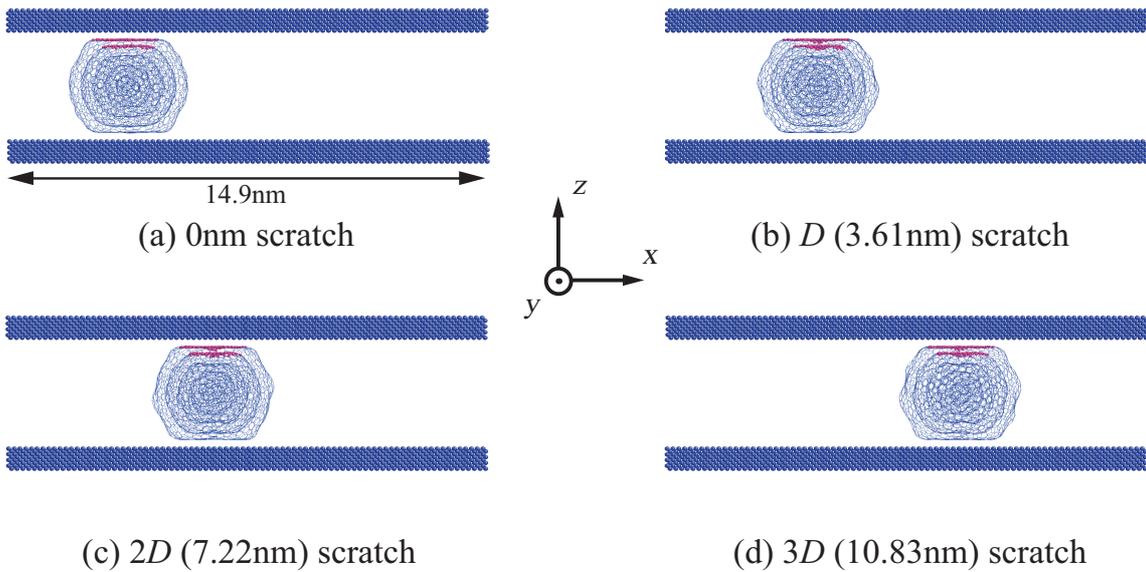


Fig.4.13 Snapshots of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.1*D* indentation).

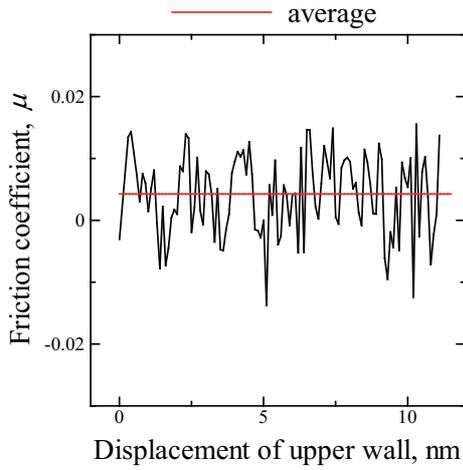


Table 4.2 Radius of contact area and friction coefficient of OLCs (1nm+0.3*D* indentation).

OLC	$R_c$ [nm]	friction coefficient
@C <sub>540</sub>	0.99	$0.82 \times 10^{-2}$
@C <sub>960</sub>	1.33	$0.47 \times 10^{-2}$
@C <sub>1500</sub>	1.62	$0.43 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub>	1.92	$0.30 \times 10^{-2}$

Fig.4.14 Friction coefficient - displacement curve of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.3*D* indentation).

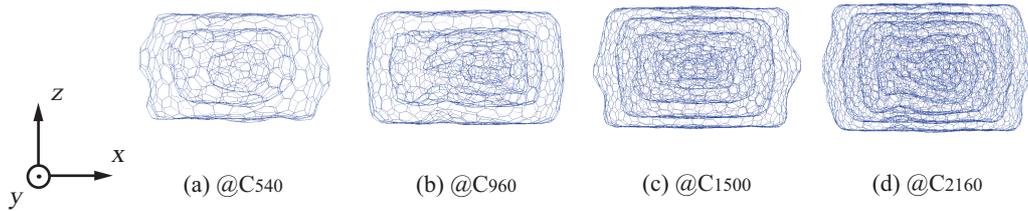


Fig.4.15 Snapshots of OLCs after indentation (1nm+0.3*D* indentation).

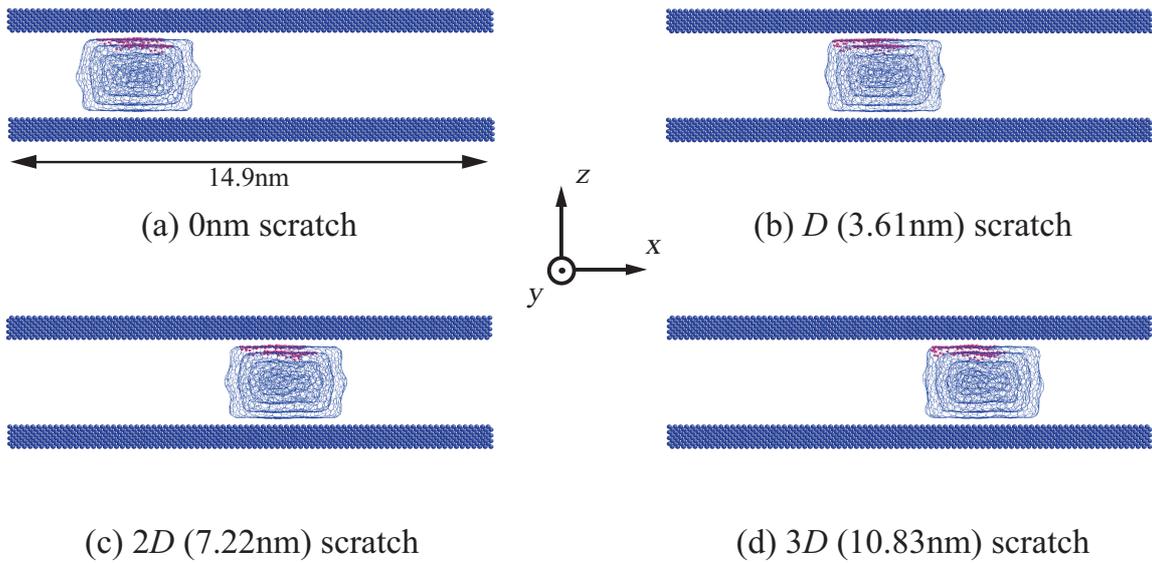


Fig.4.16 Snapshots of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.3*D* indentation).

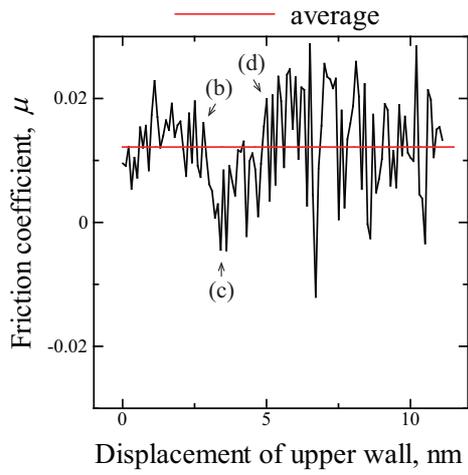


Table 4.3 Radius of contact area and friction coefficient of OLCs (1nm+0.5*D* indentation).

OLC	$R_c$ [nm]	friction coefficient
@C <sub>540</sub>	1.17	$1.66 \times 10^{-2}$
@C <sub>960</sub>	1.60	$1.45 \times 10^{-2}$
@C <sub>1500</sub>	1.92	$1.22 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub>	2.26	$1.20 \times 10^{-2}$

Fig.4.17 Friction coefficient - displacement curve of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.5*D* indentation).

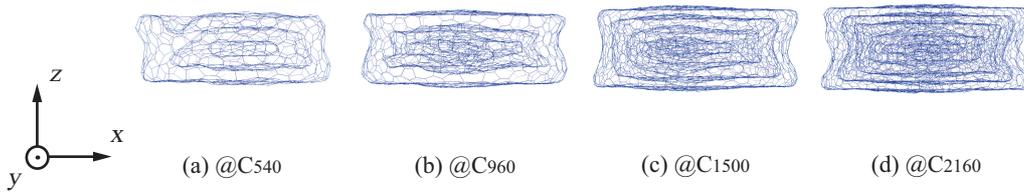


Fig.4.18 Snapshots of OLCs after indentation (1nm+0.5*D* indentation).

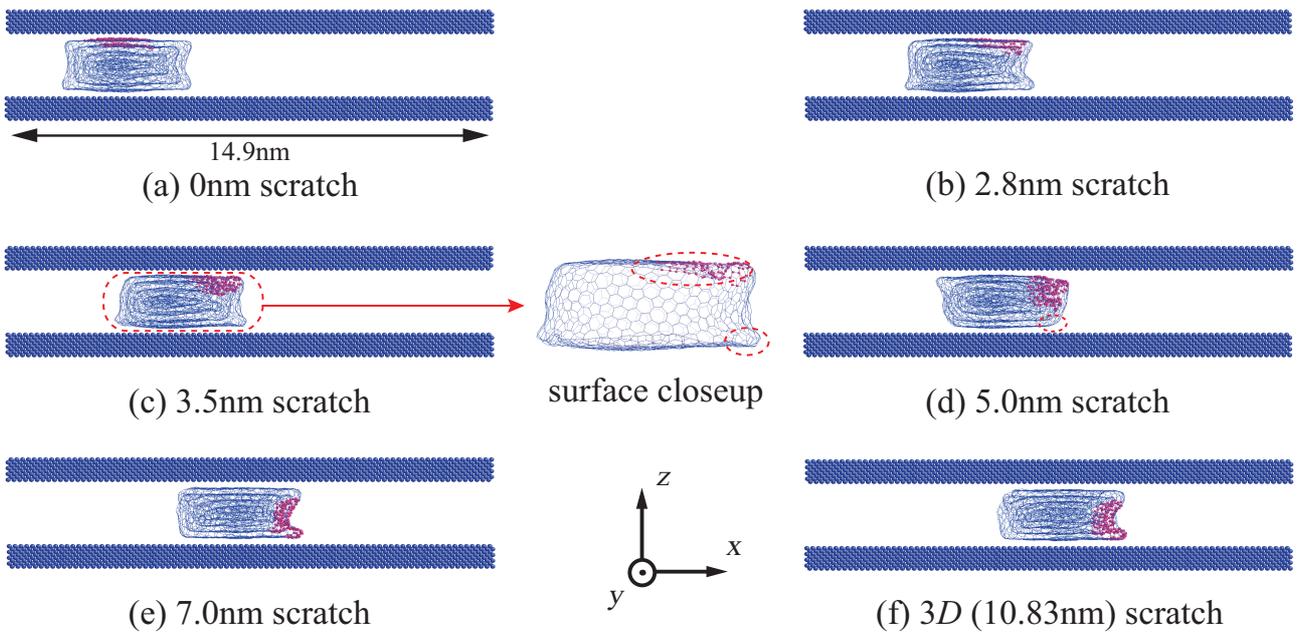


Fig.4.19 Snapshots of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.5*D* indentation).

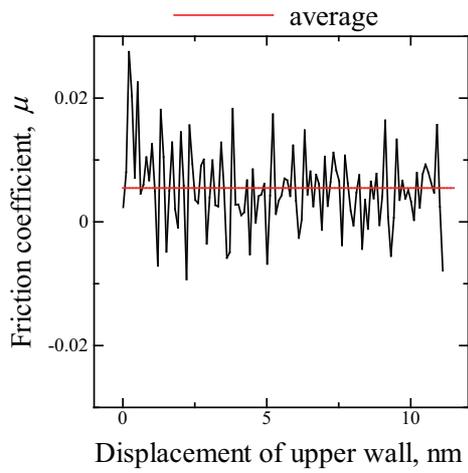


Table 4.4 Radius of contact area and friction coefficient of OLCs (1nm+0.7*D* indentation).

OLC	$R_c$ [nm]	friction coefficient
@C <sub>540</sub>	1.43	$1.24 \times 10^{-2}$
@C <sub>960</sub>	1.98	$1.05 \times 10^{-2}$
@C <sub>1500</sub>	2.46	$0.55 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub>	2.92	$0.48 \times 10^{-2}$

Fig.4.20 Friction coefficient - displacement curve of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.7*D* indentation).

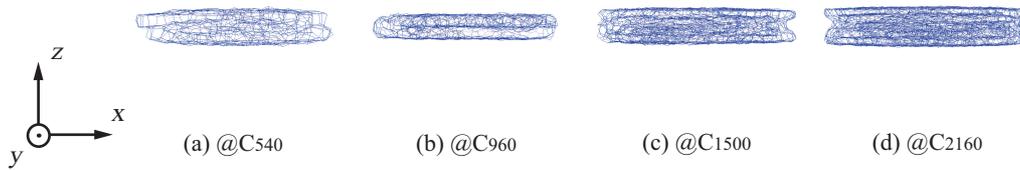


Fig.4.21 Snapshots of OLCs after indentation (1nm+0.7*D* indentation).

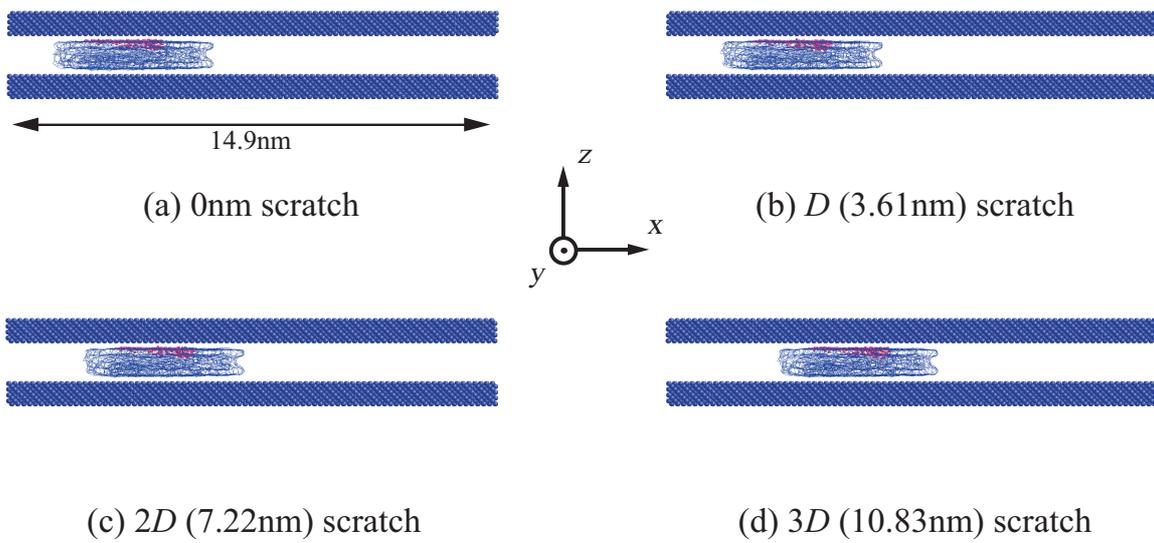


Fig.4.22 Snapshots of @C<sub>1500</sub> under scratch (1nm+0.7*D* indentation).

## 第5章

# 薄膜構造での摩擦シミュレーション

### 5.1 圧子の表面起伏が摩擦係数に与える影響

#### 5.1.1 解析条件

フラレン・OLC を薄膜状に配置したモデルを対象に，表面に起伏を有する剛体ダイヤモンド壁を用いて摩擦シミュレーションを行った．ここでフラレンは  $C_{540}$  と  $C_{2160}$  を，OLC は  $@C_{540}$  と  $@C_{2160}$  を対象としている．ダイヤモンド壁の表面起伏は，図 5.1 に示すようにのこ歯状の切れ込みとし，切れ込みの大きさによって small serrate 圧子 (S) と large serrate 圧子 (L) の 2 通りとした．まず図 5.2 のように平面上に配置した各モデル ( $C_{540}$  と  $@C_{540}$  は 2.5[nm] 間隔， $C_{2160}$  と  $@C_{2160}$  は 5.0[nm] 間隔) について，これまで同様， $z$  軸方向下端に平滑なダイヤモンド壁を配置して 30000[fs] の緩和を行った．その後，押し込みをしてから摩擦を行うが，押し込み量は圧子が受ける  $z$  軸方向の反力の和が 1000[nN] に達するまで行うこととし，水平方向の摩擦量はいずれも 7.5[nm] とした．壁の下降・スライド速度はともに  $1.0 \times 10^{-4}$ [nm/fs] である．

各モデルについて，フラレン・OLC 個体の直径，ダイヤモンド壁以外の原子数，そして底面のダイヤモンド壁面積 ( $14.9 \times 14.9$ [nm<sup>2</sup>]) をもとに算出した被覆率を表 5.1 にまとめて示す．原子数は異なるが，被覆率はいずれも同程度としている．

Table 5.1 Diameter, number of atoms and coverage rate in simulation models.

model name	diameter [nm]	No. of atoms	coverage rate [%]
C <sub>540</sub>	2.16	19440	59.5
C <sub>2160</sub>	4.34	19440	60.0
@C <sub>540</sub>	2.16	30240	59.5
@C <sub>2160</sub>	4.34	49140	60.0

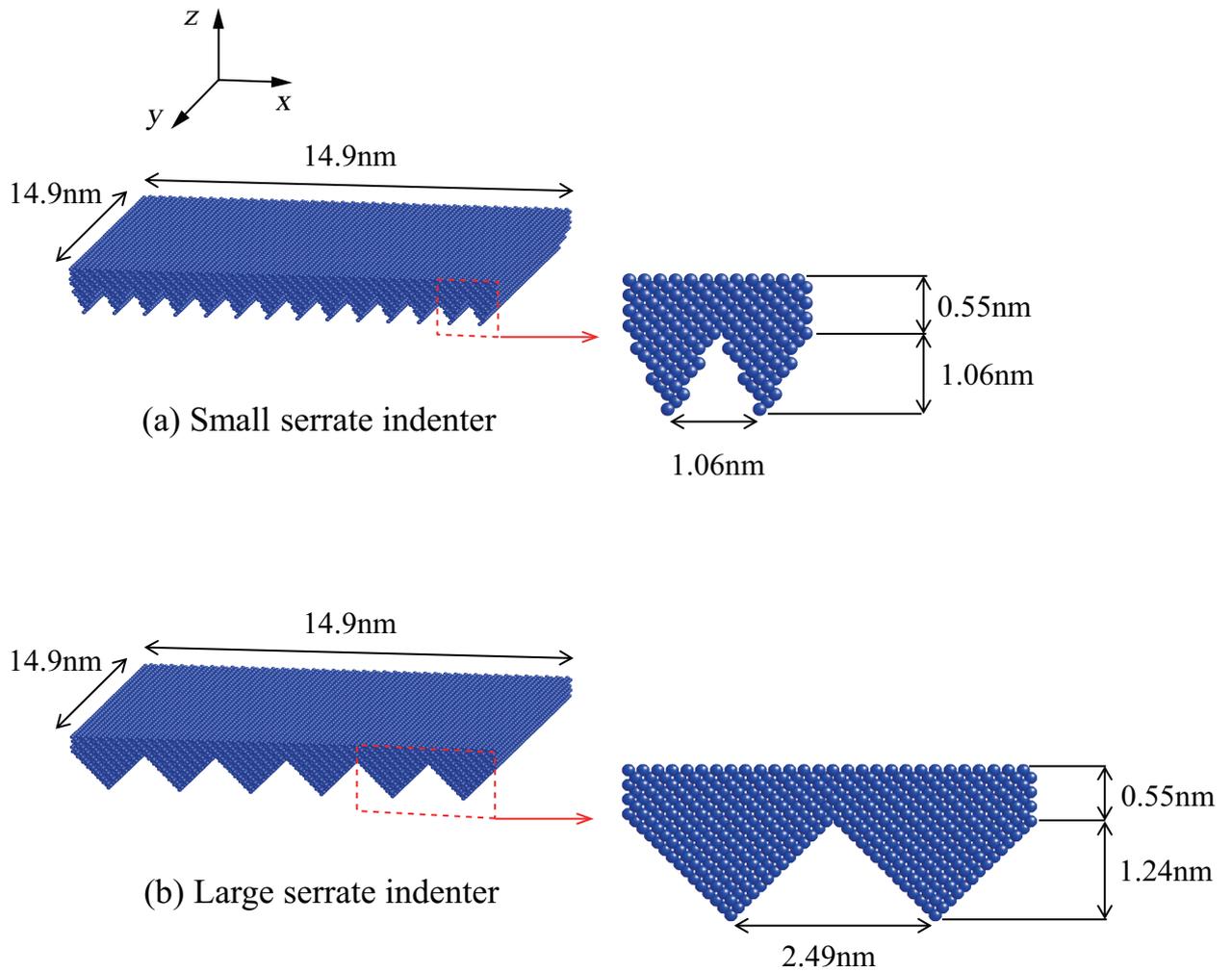


Fig.5.1 Dimensions of diamond wall indenter.

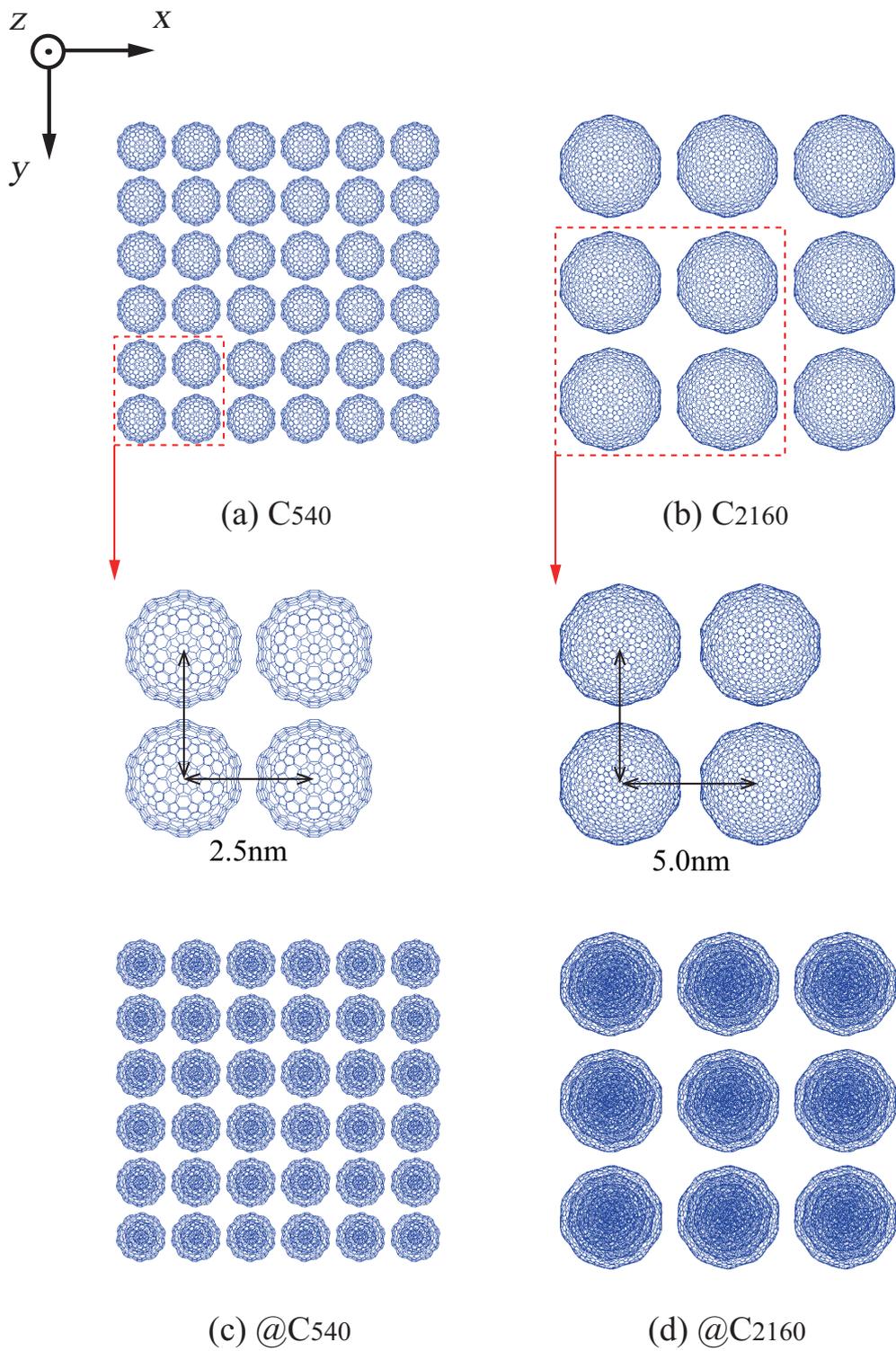


Fig.5.2 Top view of fullerene/OLC array.

### 5.1.2 解析結果

small serrate 圧子を用いて  $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  に摩擦を行った時の摩擦係数 - 変位関係を図 5.3 に示す．フラーレン・OLC 共に摩擦初期に最大静摩擦に相当するピークを示し，その後はゆらぎながらほぼ一定値を示している．3 章，4 章のダイヤモンド平板による摩擦の図 3.16 や図 4.11 のようにマイナス方向の摩擦係数を示すことはほとんどない．これは  $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  についても同様である．初期のピーク後に再び上昇に転じる位置からの摩擦係数の平均値を，圧子反力が  $1000[\text{nN}]$  のときの押し込み量と共に表 5.2 に示す．押し込み量はフラーレンより OLC の方が，径の大きなモデルより小さなモデルの方が低い値を示している．これは 3 章，4 章で示してきたように，フラーレンより OLC の方が，径の大きなモデルより小さなモデルの方が早い段階で高い反力を示すことによる．摩擦係数は  $@C_{2160} < C_{2160} < C_{540} \doteq @C_{540}$  の順で高く，小さな  $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  の方が，大きな  $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  より高い値を示す．

隣接するフラーレン・OLC の中で Van der Waals 相互作用 (VDW) する結合数変化を図 5.4 に示す．フラーレン・OLC 単体中での VDW や圧子や基板との VDW は含まれていないため注意願いたい．隣のフラーレン・OLC と相互作用する数は， $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  の方が  $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  より格段に多くなっており，高い摩擦係数を示した要因であると考えられる．図 5.5 に各モデルの圧縮後の形状を示す．横からの図のため全てのフラーレン・OLC が合体しているように見えるが，後に示すように上から見た図 (図 5.6, 図 5.7) では個々のフラーレン・OLC は独立している．(c), (d) の OLC は内部のフラーレンが抵抗となるため，圧子表面の切れ込みには最外層が少し入り込む程度であるが，(a), (b) のフラーレンは圧子形状に合わせて自由に変形しており，特に  $C_{2160}$  はその押し込み量の多さも合わさって切れ込み深くまで入り込んでいる．このようにしっかりと圧子と作用していたことで， $C_{540}$  は  $@C_{540}$  と同程度， $C_{2160}$  は  $@C_{2160}$  よりも高い摩擦係数を示したものと推測される．

図 5.6, 図 5.7 に  $C_{540}$  と  $@C_{540}$  の摩擦中のスナップショットを上から見たものを示す．図中ピンクで着色したマーカー原子からわかるように，図 5.7 の  $@C_{540}$  は多少回転しているものの，その回転は摩擦量 ( $7.5[\text{nm}]$ ) からすると微小であり，他のモデルは

図 5.6 の  $C_{540}$  と同様に押し込み後の形状のまま回転することなく、切れ込みに挟まった状態で滑るように移動していた。

large serrate 圧子を用いて  $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  に摩擦を行った時の摩擦係数と変位の関係を図 5.8 に示す。縦軸の摩擦係数は small serrate 圧子を用いた場合の図 5.3 の 2 倍程度のスケールとなっている。初期に最大静摩擦を示すという傾向は同様であるが、その値は small serrate 圧子の場合よりも高くなっている。こうした変化は  $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  でも見られた。先ほどと同様に最大静摩擦を除いて平均した摩擦係数を表 5.3 にまとめて示した。大小関係は表 5.2 と同様であるが、摩擦係数は小さい  $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  では増加し、大きな  $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  では減少している。

図 5.9 に large serrate 圧子での摩擦シミュレーション中の隣接フラレン・OLC 間の VDW 相互作用の変化を示す。先ほどの図 5.4 同様、 $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  の方が、 $C_{2160}$ ,  $@C_{2160}$  より VDW 作用する原子の数が多い。しかし、先の図 5.4 と比べると、小さな凹凸の摩擦よりフラレンの  $C_{540}$ ,  $C_{2160}$  では増加し、OLC の  $@C_{540}$ ,  $@C_{2160}$  では減少しており、フラレンと OLC 間の大小関係が逆転している。図 5.10 に各モデルの圧縮後の形状を横から見たものを示す。切れ込みが大きくなったことで、フラレン・OLC 共に深くまで入り込んでいるのがわかる。図 5.10 の (c), (d) に示す OLC は、初期配置と切れ込みの関係から、一定の間隔を保ってきれいに整列している。このため押し込み量が増えているにもかかわらず、OLC では VDW の数が減少したものと考えられる。また図 5.10 の (a), (c) を比較すると、 $C_{540}$  は圧子と接する部分がへこんでしまっているが、 $@C_{540}$  は内部が抵抗となることで、圧子としっかりと面で作用している。このようにしっかりと作用していたことで、 $@C_{540}$  は原子間非共有結合の数が減少しても small serrate 圧子の場合同様、 $C_{540}$  より高い摩擦係数を示したものと考えられる。図 5.10 と図 5.5 を比較すると、それぞれの (a), (c) に示す  $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  は、径が小さいためどちらの場合でも一つの切れ込みとしか作用していないが、(b), (d) に示す  $C_{2160}$  と  $@C_{2160}$  は、small serrate 圧子の場合はその径の大きさから複数の切れ込みと作用していたのに対し、large serrate 圧子の場合の一つの切れ込みとしか作用していない。このように  $C_{2160}$  と  $@C_{2160}$  は切れ込み深くまで入り込んでいるものの、 $C_{540}$ ,  $@C_{540}$  ほど圧子と作用する原子が増えたわけではないと推測される。ここで図 5.1 に

あるように，large serrate 圧子の切れ込みの傾きは，small serrate 圧子の傾きより緩いため，VDW により圧子に与える力の  $x$  軸方向成分はより小さくなるものと考えられる．このような切れ込みの傾きによる影響以上に圧子と作用する原子が増加していたことが，表 5.3 における  $C_{540}$ ， $@C_{540}$  の摩擦係数が表 5.2 より増加していた要因であると考えられる．

図 5.11，図 5.12 に摩擦シミュレーション中の  $C_{540}$  と  $@C_{540}$  を上から見たスナップショットを示す．こちらも small serrate 圧子の場合同様，挟まった状態で滑るように移動しており，切れ込みは大きくなったものの，その中で回転するといった様子も見られなかった．

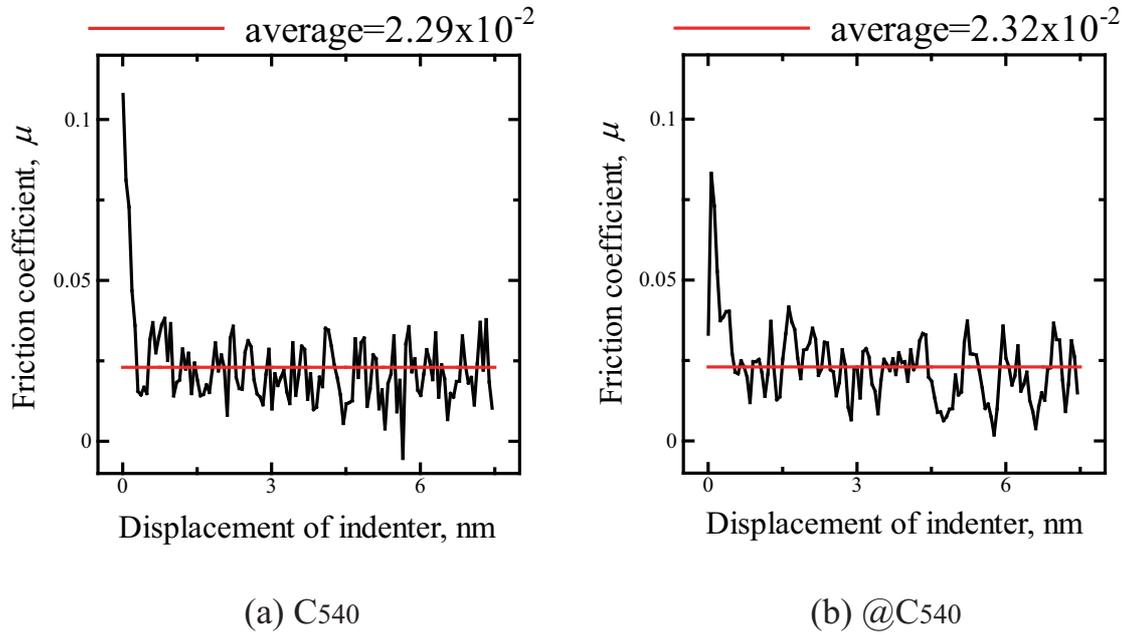


Fig.5.3 Friction coefficient - displacement curves under scratch (small serrate indenter).

Table 5.2 Indentation depth and friction coefficient (small serrate indenter).

model name	indentation depth [nm]	friction coefficient
C <sub>540</sub> , small serrate indenter (C <sub>540</sub> -S)	2.07	$2.29 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub> , small serrate indenter (C <sub>2160</sub> -S)	4.18	$1.73 \times 10^{-2}$
@C <sub>540</sub> , small serrate indenter (@C <sub>540</sub> -S)	1.26	$2.32 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub> , small serrate indenter (@C <sub>2160</sub> -S)	1.86	$1.18 \times 10^{-2}$

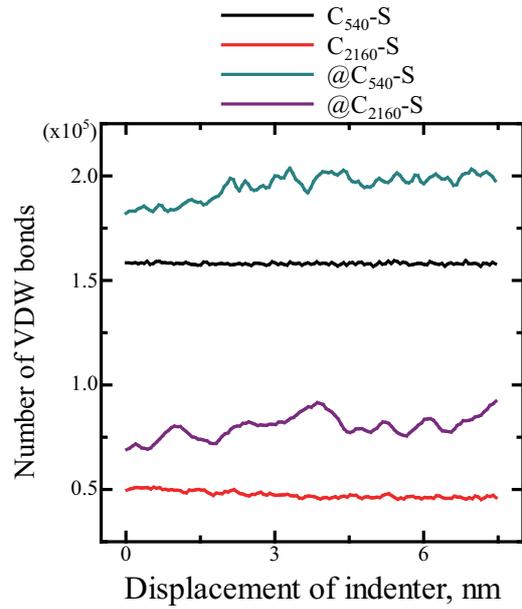


Fig.5.4 Number of VDW bonds - displacement curves under scratch (small serrate indenter).

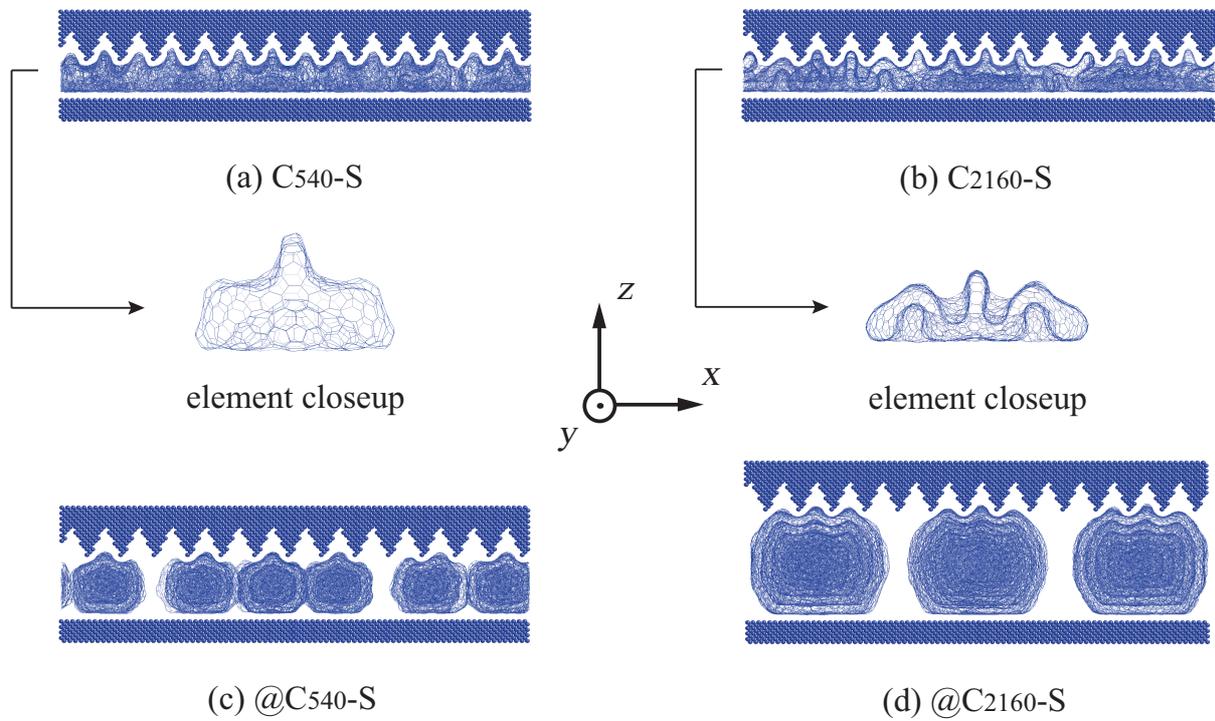


Fig.5.5 Snapshots after indentation (small serrate indenter).

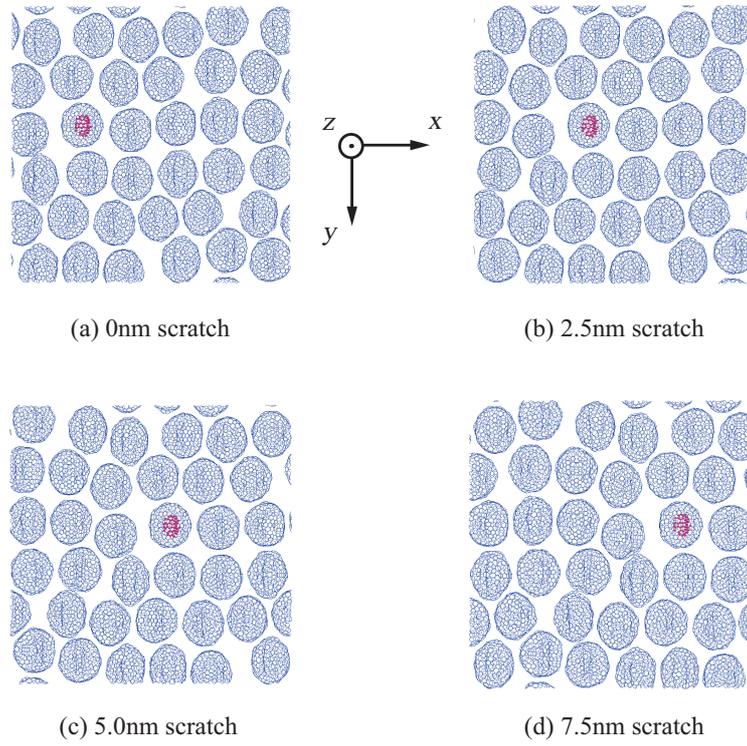


Fig.5.6 Snapshots of  $C_{540}$ -S under scratch.

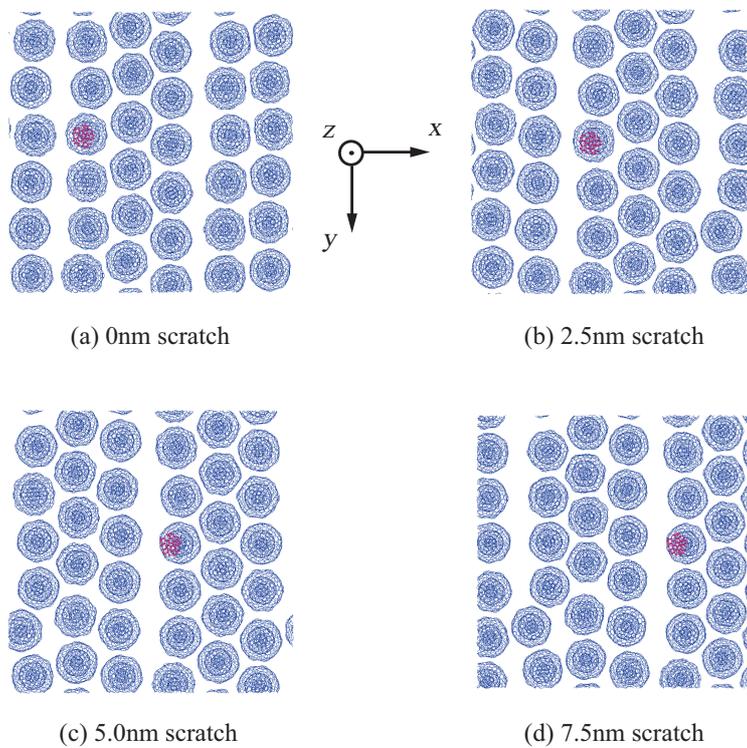


Fig.5.7 Snapshots of  $@C_{540}$ -S under scratch.

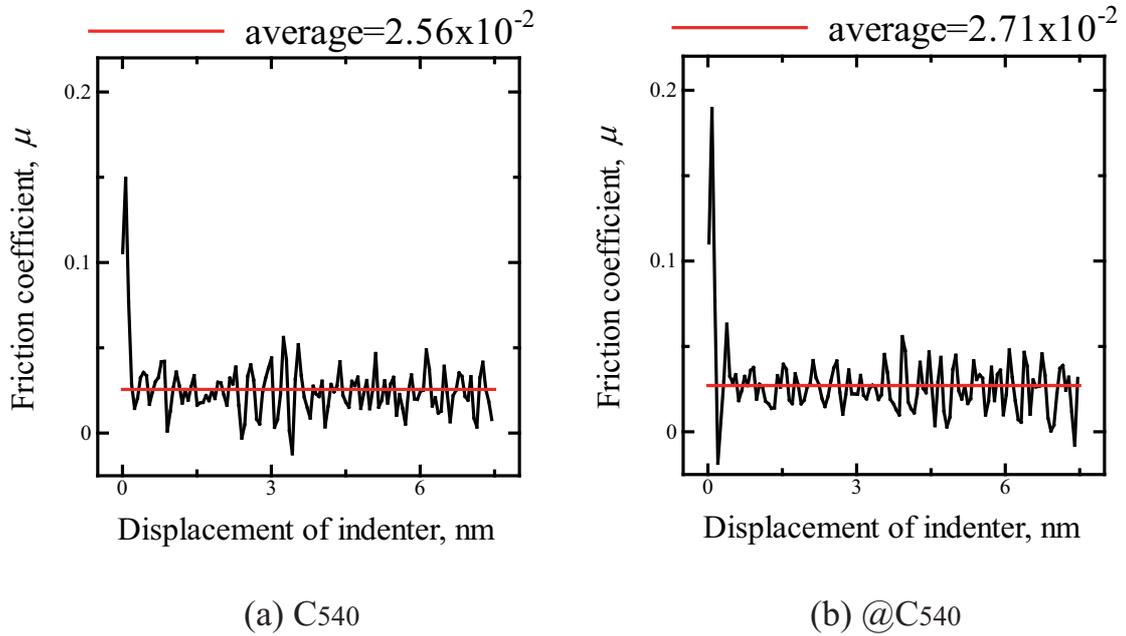


Fig.5.8 Friction coefficient - displacement curves under scratch (large serrate indenter).

Table 5.3 Indentation depth and friction coefficient (large serrate indenter).

model name	indentation depth [nm]	friction coefficient
C <sub>540</sub> , large serrate indenter (C <sub>540</sub> -L)	2.48	$2.56 \times 10^{-2}$
C <sub>2160</sub> , large serrate indenter (C <sub>2160</sub> -L)	4.45	$1.46 \times 10^{-2}$
@C <sub>540</sub> , large serrate indenter (@C <sub>540</sub> -L)	1.82	$2.71 \times 10^{-2}$
@C <sub>2160</sub> , large serrate indenter (@C <sub>2160</sub> -L)	2.16	$1.07 \times 10^{-2}$

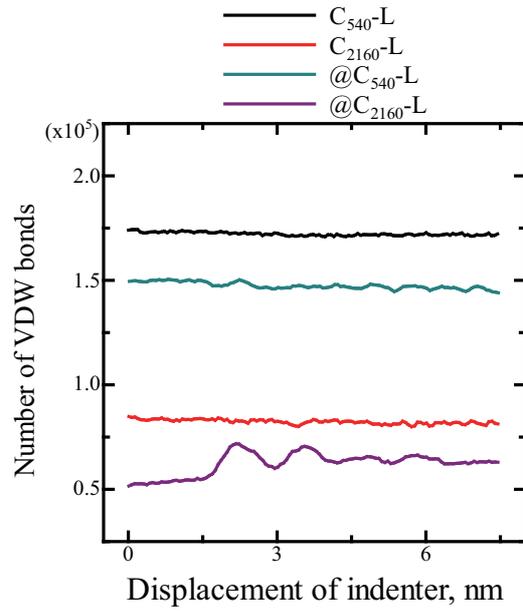


Fig.5.9 Number of VDW bonds - displacement curves under scratch (large serrate indenter).

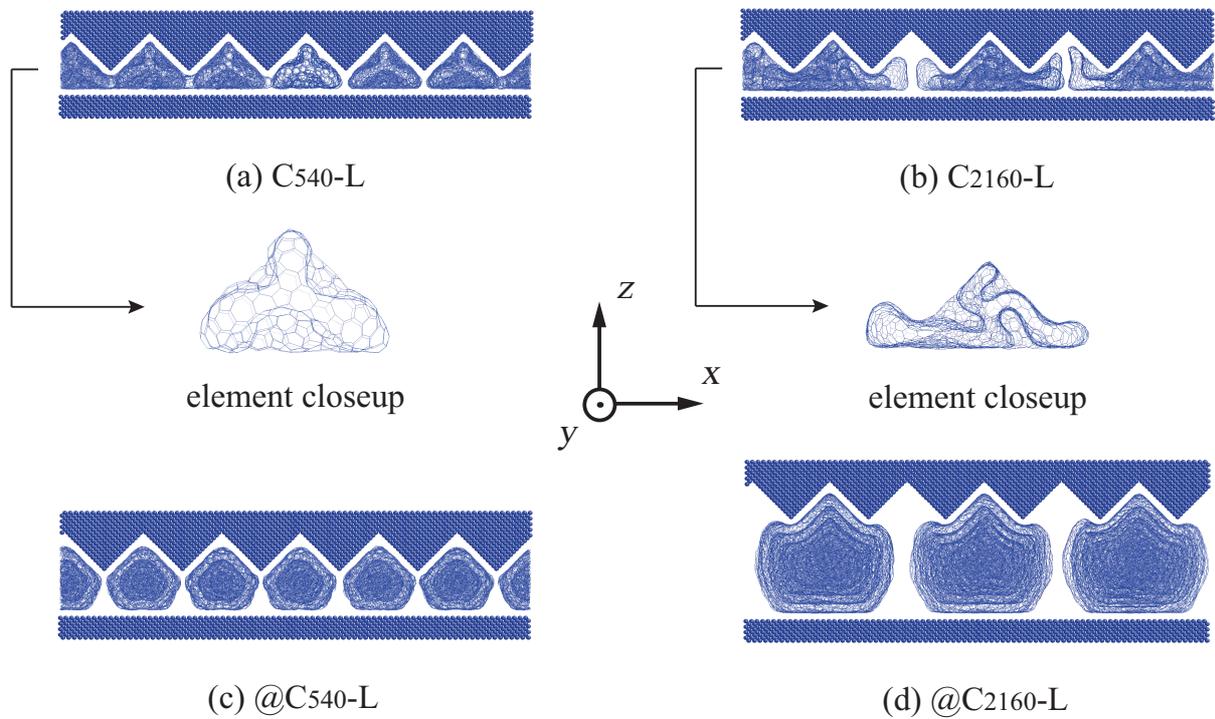


Fig.5.10 Snapshots after indentation (large serrate indenter).

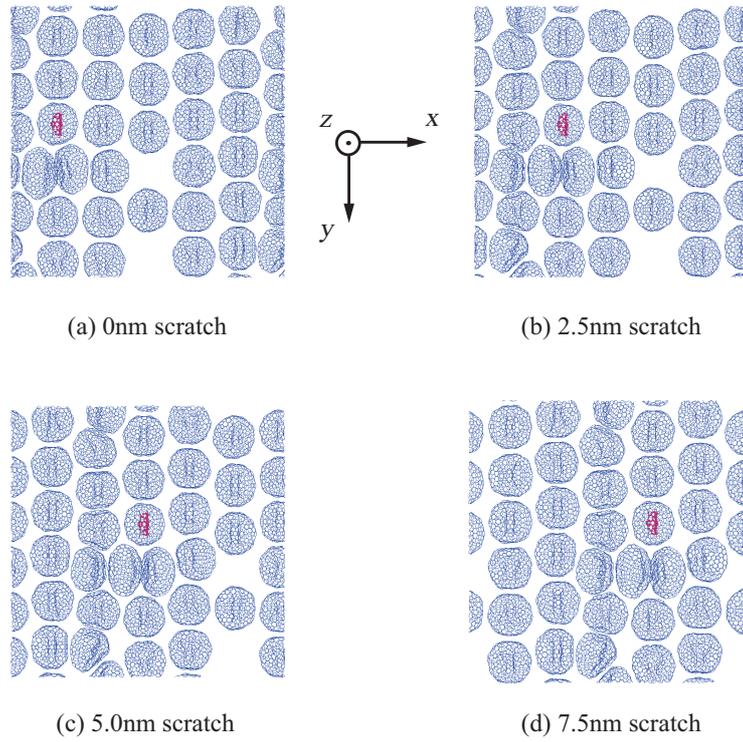


Fig.5.11 Snapshots of  $C_{540}$ -L under scratch.

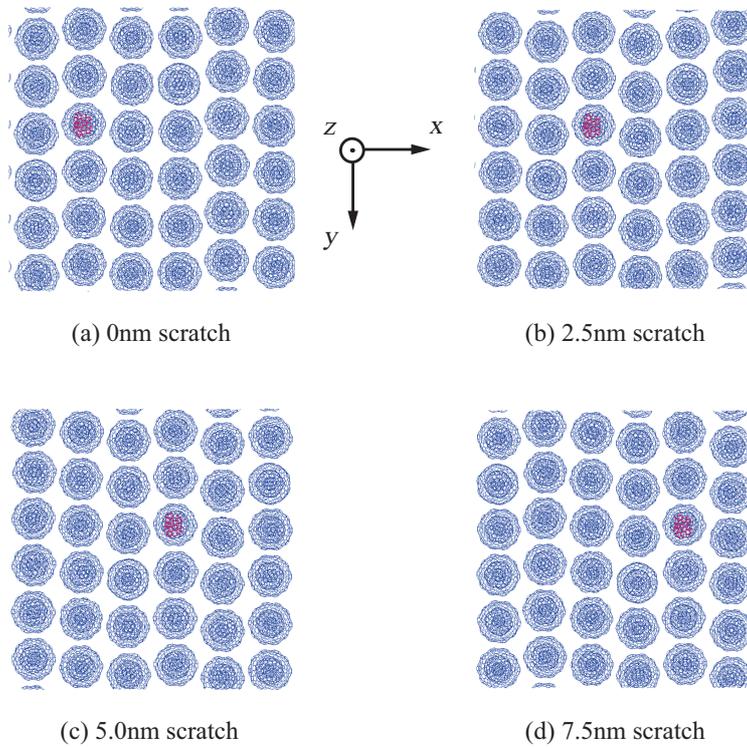


Fig.5.12 Snapshots of  $@C_{540}$ -L under scratch.

## 5.2 基板の表面起伏が摩擦係数に与える影響

### 5.2.1 解析条件

前節と同様，フラーレン・OLCを薄膜状に配置したモデルを対象に，表面に起伏を有する剛体ダイヤモンド壁を用いて摩擦シミュレーションを行った．対象とするモデルや圧子形状は先ほどと同様であるが，今回は図5.13にあるように，下端の基板にもこの歯状の切れ込みがあるものを用いることとした．基板は先の small serrate 圧子と同様の形状としている．基板を配置してからの初期緩和は，フラーレンで 80000[fs]，OLCで 30000[fs] と先ほどより多くとったが，その他の条件はいずれも同様である．

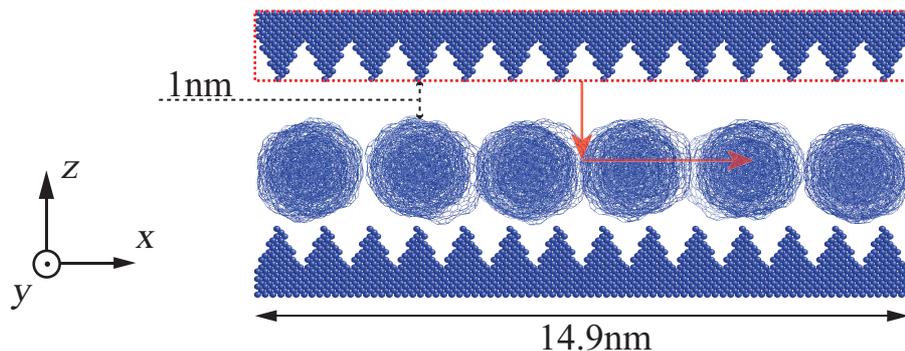


Fig.5.13 Schematic of simulation model (@C<sub>540</sub>, small serrate substrate, small serrate indenter).

### 5.2.2 解析結果

small serrate 圧子を用いた場合の摩擦シミュレーション中の摩擦係数 - 変位関係を図5.14に示す．図5.14を見ると，(d)の @C<sub>2160</sub> は小さなゆらぎを生じつつもほぼ一定値を示しているが，(a)～(c)の他のモデルは大きなこの歯状の波形を描いている．赤線で示した平均値は初期からの摩擦係数全体に対するものである．この波形の間隔は約 1.0[nm] であり，small serrate 圧子の切れ込み幅と対応する．摩擦係数の平均値を，表5.4に前節と同様にまとめる．押し込み量は前節の表5.2よりいずれも高い値を示して

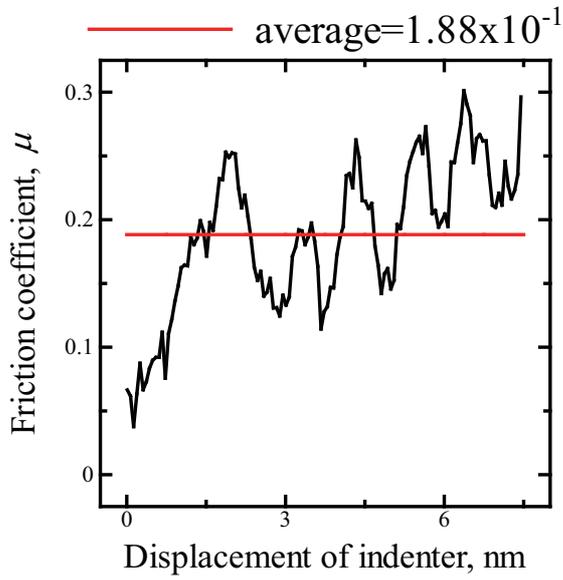
いるものの，その大小関係は先ほどと同様である．また摩擦係数も高い値を示し，その増加量は  $C_{540}$ ， $C_{2160}$  で 8 倍， $@C_{540}$  で 4 倍， $@C_{2160}$  で 3 倍程度とフラレンの方が大きく，大小関係は先ほどとは異なり， $@C_{2160} < @C_{540} < C_{2160} < C_{540}$  の順で高くなっていった．

図 5.15 に横から見た各モデルの圧縮後の形状を示す．いずれのモデルも圧子だけでなく基板の切れ込みにも入り込んでおり，その入り込みは中空の形状であるフラレンの方が深い．このようにフラレンは基板の切れ込みにも深く入り込みやすいため，摩擦時により大きな抵抗力を示したものと考えられる．また  $@C_{2160}$  はフラレンのように中空ではなく，径の大きさに対して凹凸のサイズが小さかったことで，図 5.14(d) で他のモデルのようなゆらぎ波形を描かなかったものと推測される．摩擦シミュレーション中の変形の様子を図 5.16～図 5.19 に示す．それぞれの図の上段は対象全体を  $z$  軸方向上部から見たスナップショットであり，下段はそのうちの一つを  $y$  軸方向から見たスナップショットである．図 5.16～図 5.19 の上段のスナップショットを見ると，いずれも基板の切れ込みの抵抗により，前節の図 5.6，図 5.7 よりも移動量が減少している．また下段のスナップショットを見ると，上下の切れ込みによる挟み込みによって，いずれのモデルも摩擦中に回転する様子が確認できた．

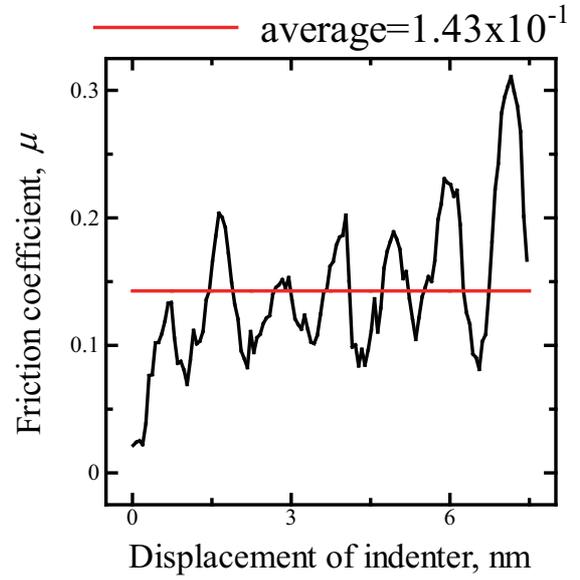
large serrate 圧子を用いて摩擦を行った時の摩擦係数と変位の関係を図 5.20 に示す．縦軸の摩擦係数の範囲は図 5.14 と多少異なっているので注意されたい．図 5.20(b) の  $C_{2160}$  は，先の図 5.14(a)～(c) 同様にこの歯状の波形を描いているが，その波形の間隔は一様ではない．(a) の  $C_{540}$  は変位 3[nm] 以下では平均より高い値をとるものの，それ以降は(c)，(d) の OLC と同様にある程度一定の値をとっている．表 5.5 にまとめた押し込み量，摩擦係数を前節の表 5.3 と比較すると，押し込み量，摩擦係数共に増加しており，特に摩擦係数の増加量は  $C_{540}$  で 13 倍， $C_{2160}$  で 18 倍， $@C_{540}$  で 8 倍， $@C_{2160}$  で 9 倍程度となっている．また表 5.5 の押し込み量，摩擦係数の大小関係は表 5.4 と一致しているが，その値は表 5.5 の方がいずれも大きかった．

図 5.21 の圧縮後の形状を見ると，いずれも基板より切れ込みの大きな圧子側により深く入り込んでいることがわかる．このように large serrate 圧子はその凹凸の大きさから small serrate 圧子よりも多くの原子と作用しており，基板の影響が表れやすかった

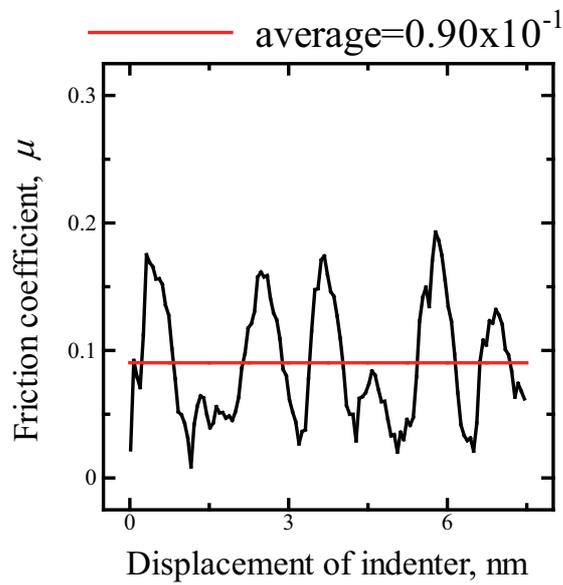
ことが、表 5.4 より表 5.5 の摩擦係数の方が大きかった原因であると推測される。large serrate 圧子を用いた場合の摩擦過程について、図 5.22 ~ 図 5.25 に示す。上段のスナップショットを見ると、図 5.23 の  $C_{2160}$  は small serrate 圧子を用いた場合と同様に移動量が減少しているが、図 5.22 の  $C_{540}$ 、図 5.24 の  $@C_{540}$ 、図 5.25 の  $@C_{2160}$  にはそのような移動量の減少は見られない。 $C_{540}$ 、 $@C_{540}$ 、 $@C_{2160}$  の移動量が減少していなかったのは、図 5.21 に示したように、それぞれ切れ込みの大きな圧子側にしっかりと入り込んでいたためであり、 $C_{2160}$  の移動量が減少していたのは、径の大きなフラレンであったことで、基板側の切れ込みにも複数にわたって深く入り込んでいたためである。また下段のスナップショットを見ると、図 5.22 ~ 図 5.24 の  $C_{540}$ 、 $C_{2160}$ 、 $@C_{540}$  は先ほど同様に回転しているが、図 5.25 の  $@C_{2160}$  は他に比べてあまり回転していない。これは  $@C_{2160}$  が圧子の切れ込みに深く入り込んでいたこと、またその径の大きさに対して基板の切れ込みが小さかったことの2つが要因となり、基板側の外層のみ波打ちながら応答したためであると考えられる。



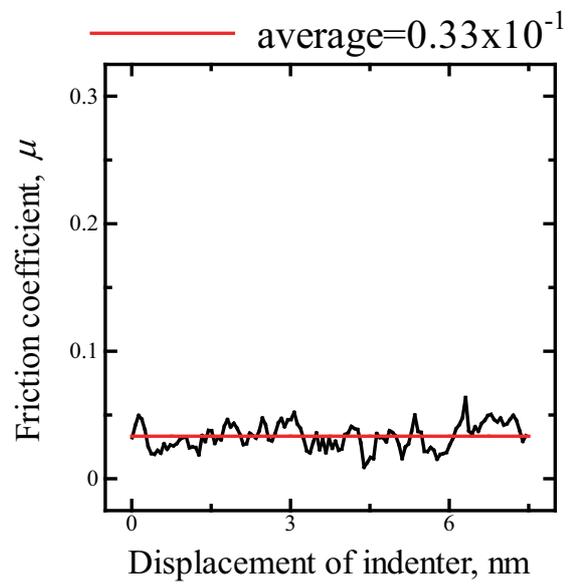
(a) C540



(b) C2160



(c) @C540



(d) @C2160

Fig.5.14 Friction coefficient - displacement curves under scratch (small serrate substrate, small serrate indenter).

Table 5.4 Indentation depth and friction coefficient (small serrate substrate, small serrate indenter).

model name	indentation depth [nm]	friction coefficient
C <sub>540</sub> , small serrate substrate, small serrate indenter (C <sub>540</sub> -SS)	2.23	$1.88 \times 10^{-1}$
C <sub>2160</sub> , small serrate substrate, small serrate indenter (C <sub>2160</sub> -SS)	4.35	$1.43 \times 10^{-1}$
@C <sub>540</sub> , small serrate substrate, small serrate indenter (@C <sub>540</sub> -SS)	1.47	$0.90 \times 10^{-1}$
@C <sub>2160</sub> , small serrate substrate, small serrate indenter (@C <sub>2160</sub> -SS)	2.01	$0.33 \times 10^{-1}$

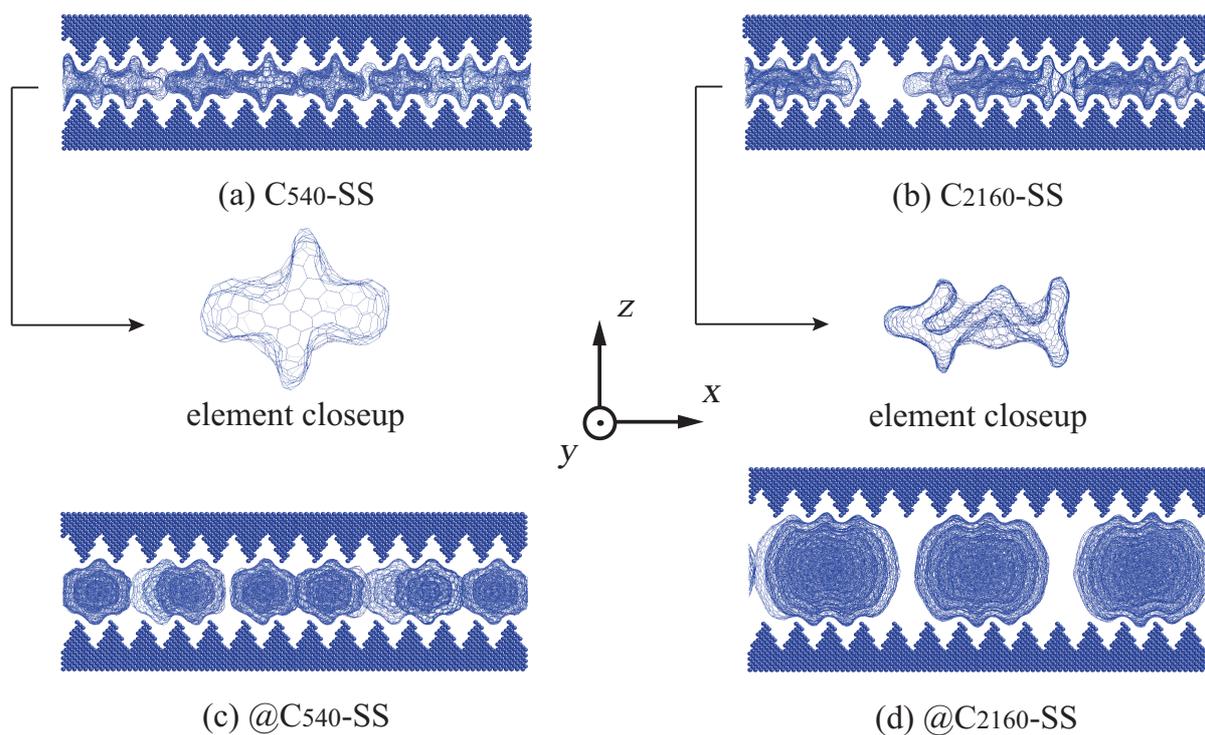


Fig.5.15 Snapshots after indentation (small serrate substrate, small serrate indenter).

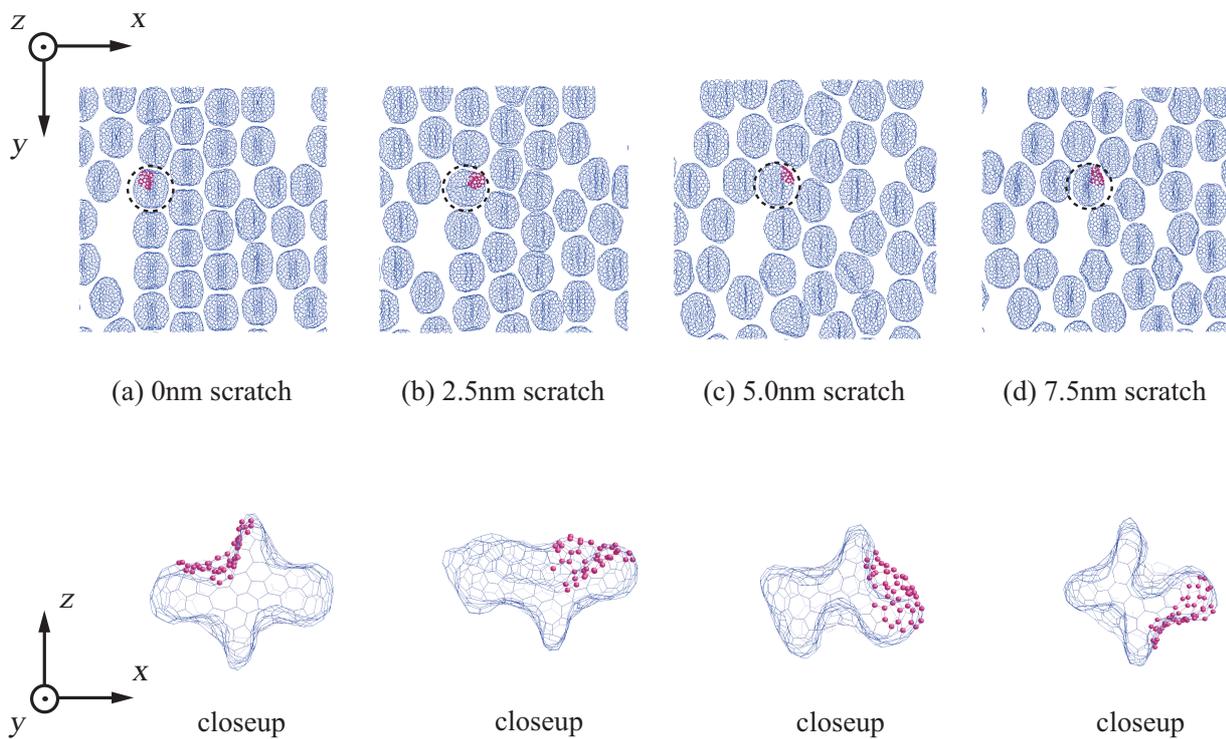


Fig.5.16 Snapshots of  $C_{540}$ -SS under scratch.

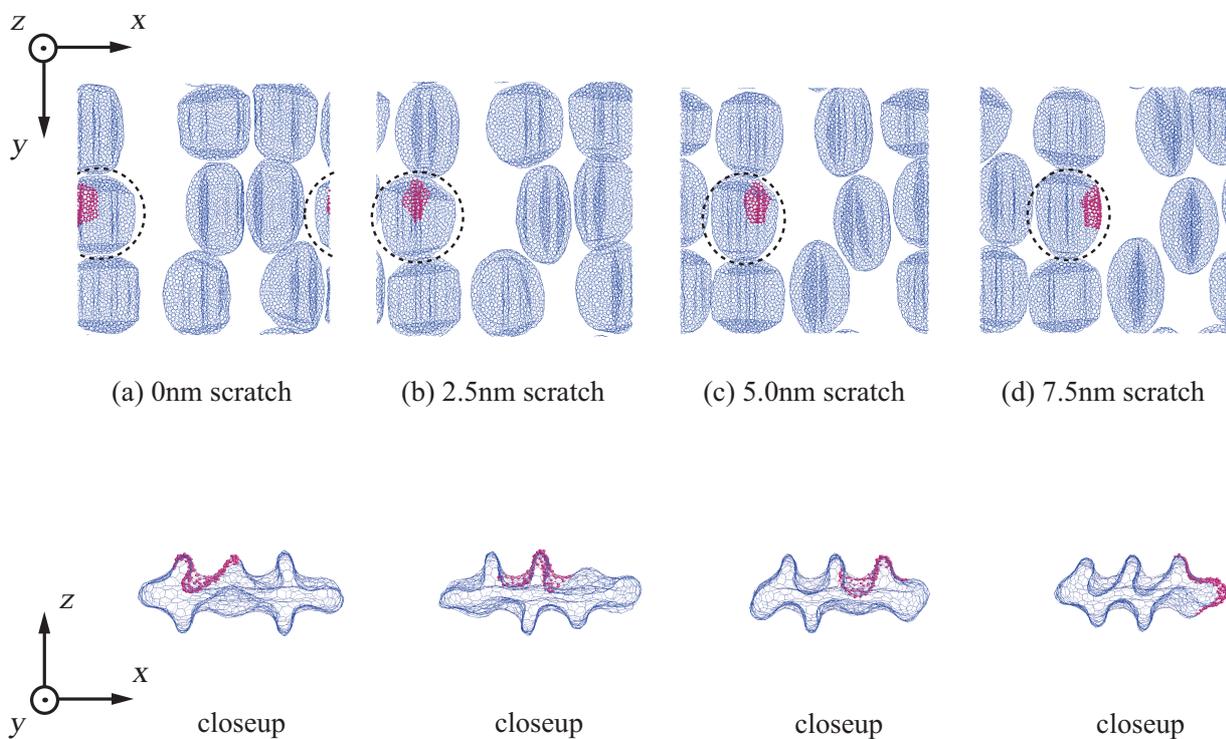


Fig.5.17 Snapshots of  $C_{2160}$ -SS under scratch.

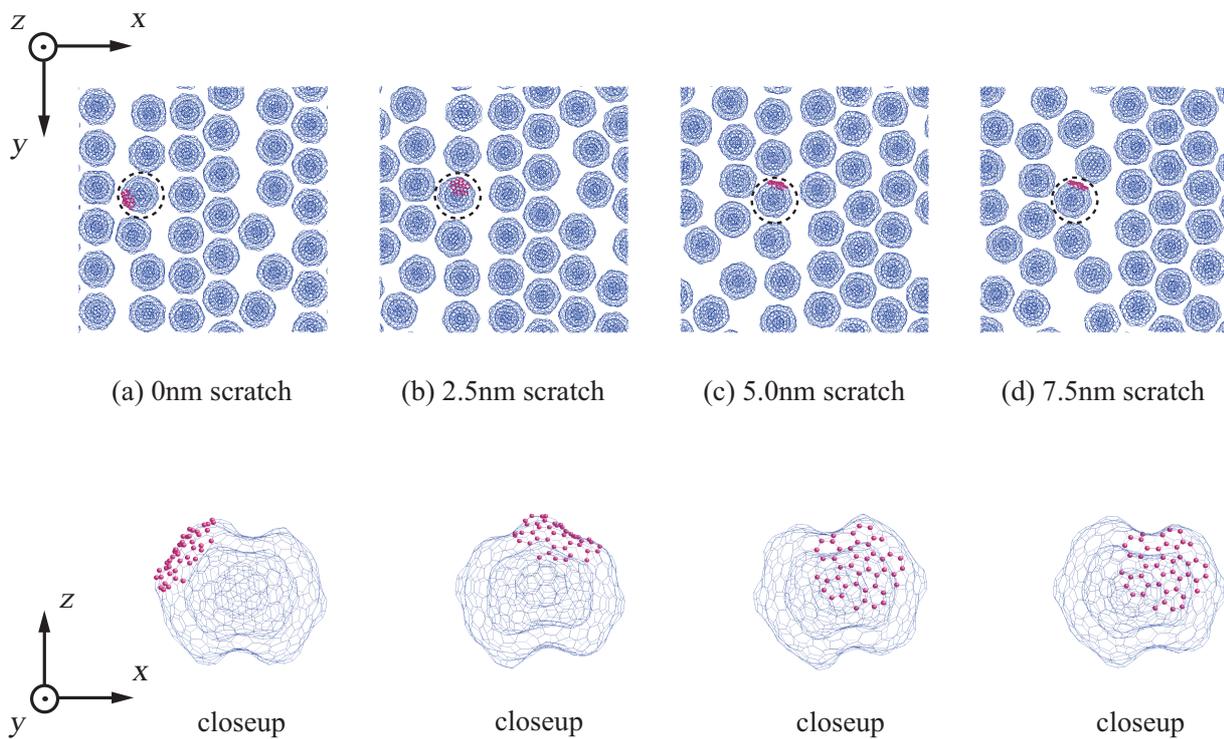


Fig.5.18 Snapshots of @C<sub>540</sub>-SS under scratch.

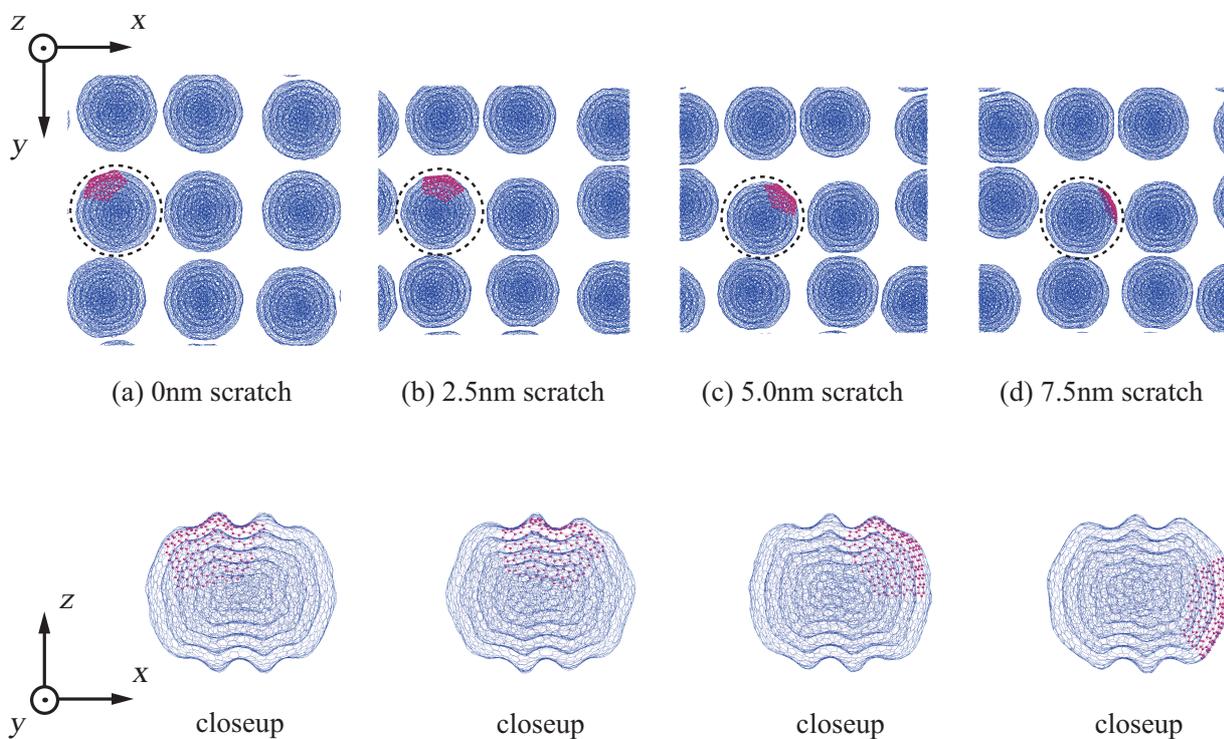
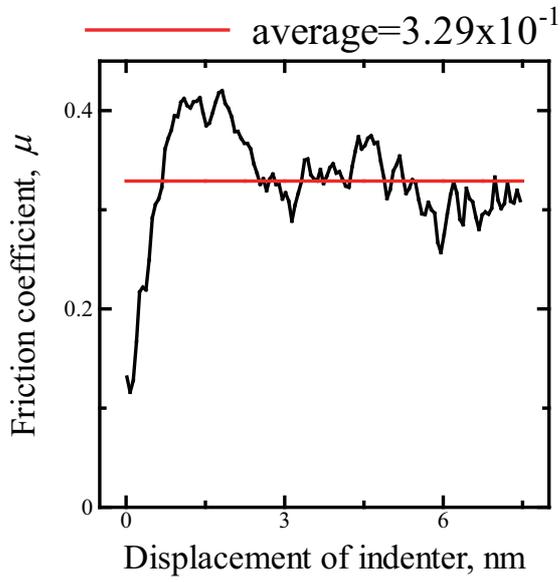
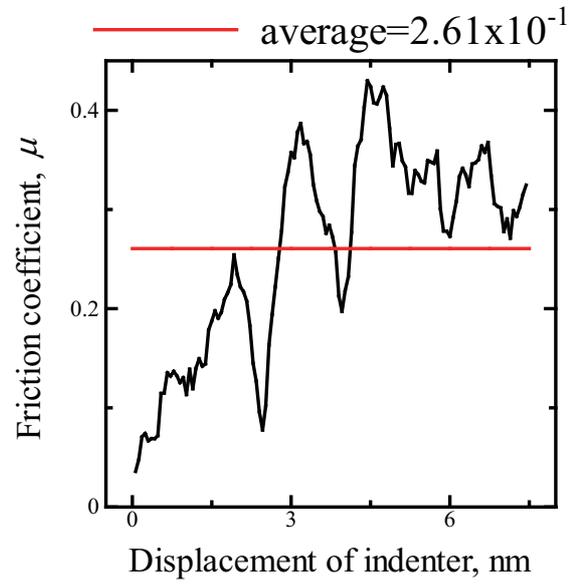


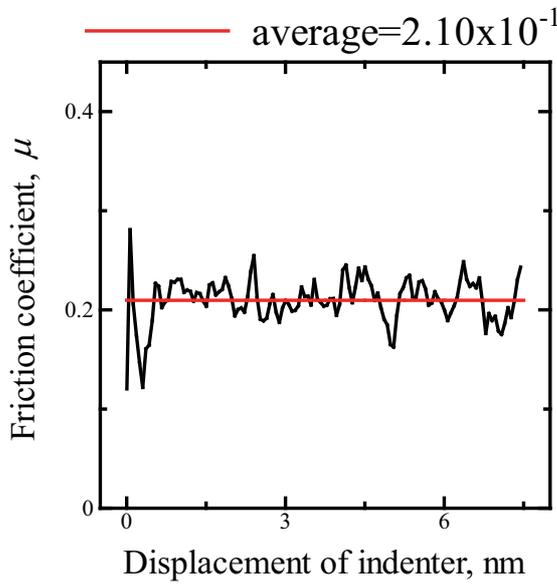
Fig.5.19 Snapshots of @C<sub>2160</sub>-SS under scratch.



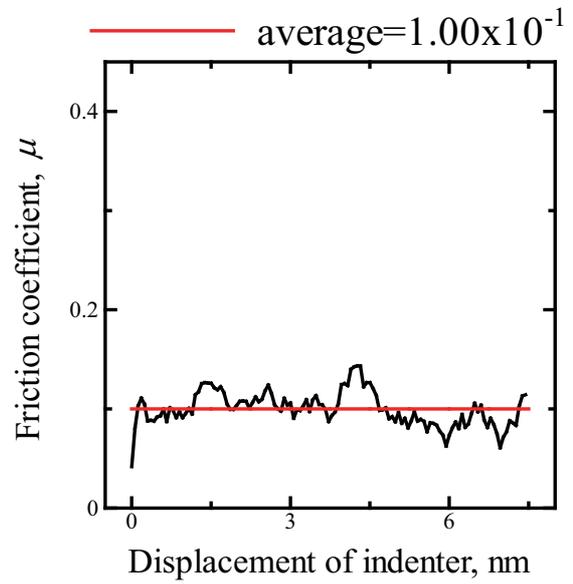
(a) C540



(b) C2160



(c) @C540



(d) @C2160

Fig.5.20 Friction coefficient - displacement curves under scratch (small serrate substrate, large serrate indenter).

Table 5.5 Indentation depth and friction coefficient (small serrate substrate, large serrate indenter).

model name	indentation depth [nm]	friction coefficient
C <sub>540</sub> , small serrate substrate, large serrate indenter (C <sub>540</sub> -SL)	2.68	$3.29 \times 10^{-1}$
C <sub>2160</sub> , small serrate substrate, large serrate indenter (C <sub>2160</sub> -SL)	4.56	$2.61 \times 10^{-1}$
@C <sub>540</sub> , small serrate substrate, large serrate indenter (@C <sub>540</sub> -SL)	2.04	$2.10 \times 10^{-1}$
@C <sub>2160</sub> , small serrate substrate, large serrate indenter (@C <sub>2160</sub> -SL)	2.34	$1.00 \times 10^{-1}$

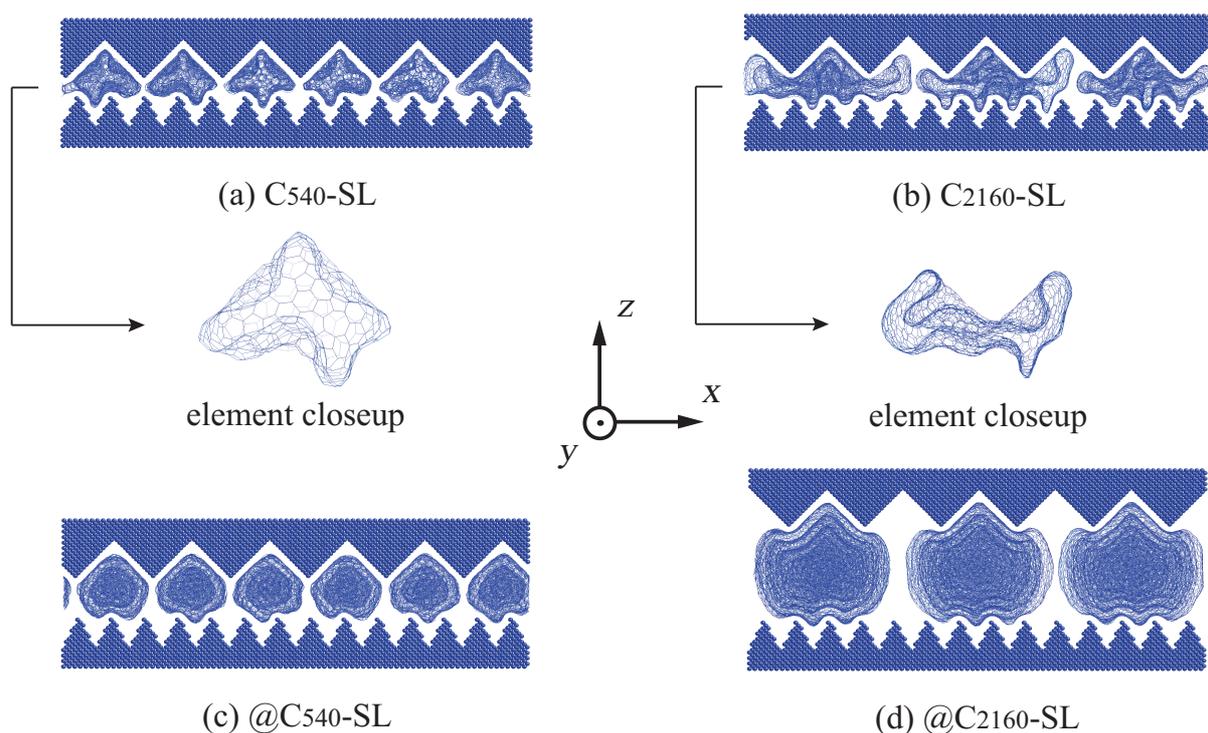


Fig.5.21 Snapshots after indentation (small serrate substrate, large serrate indenter).

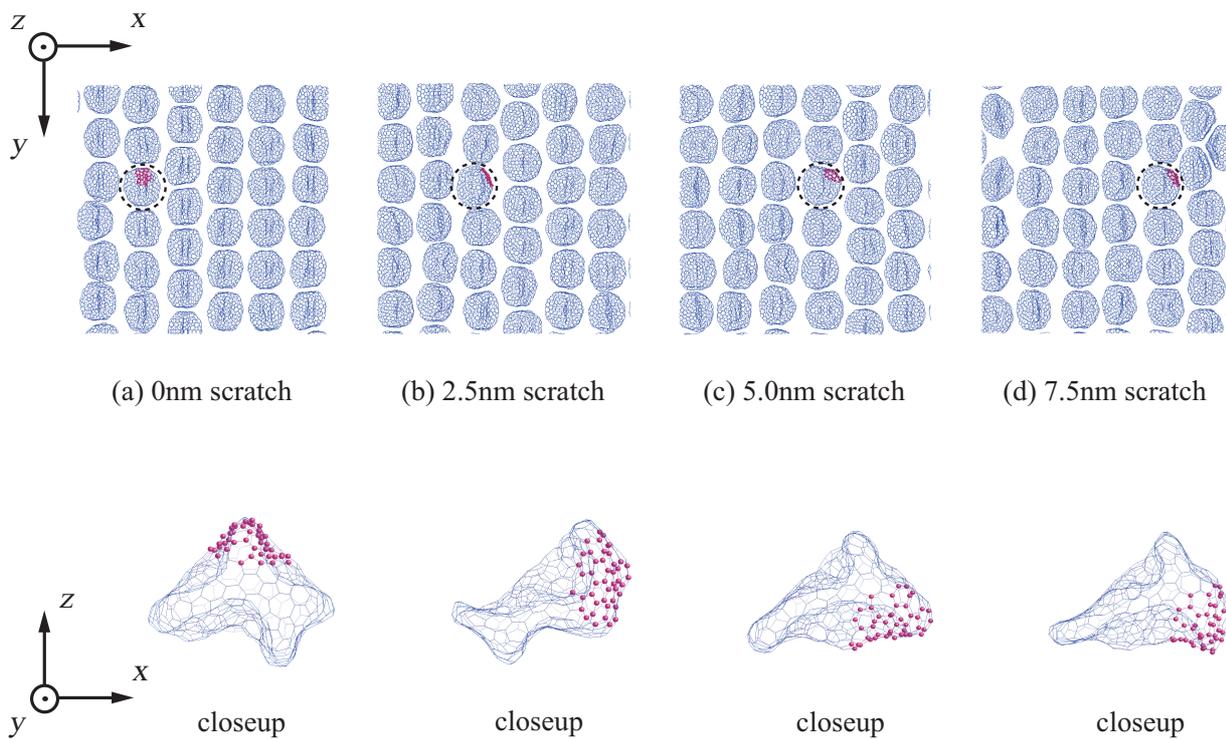


Fig.5.22 Snapshots of  $C_{540}$ -SL under scratch.

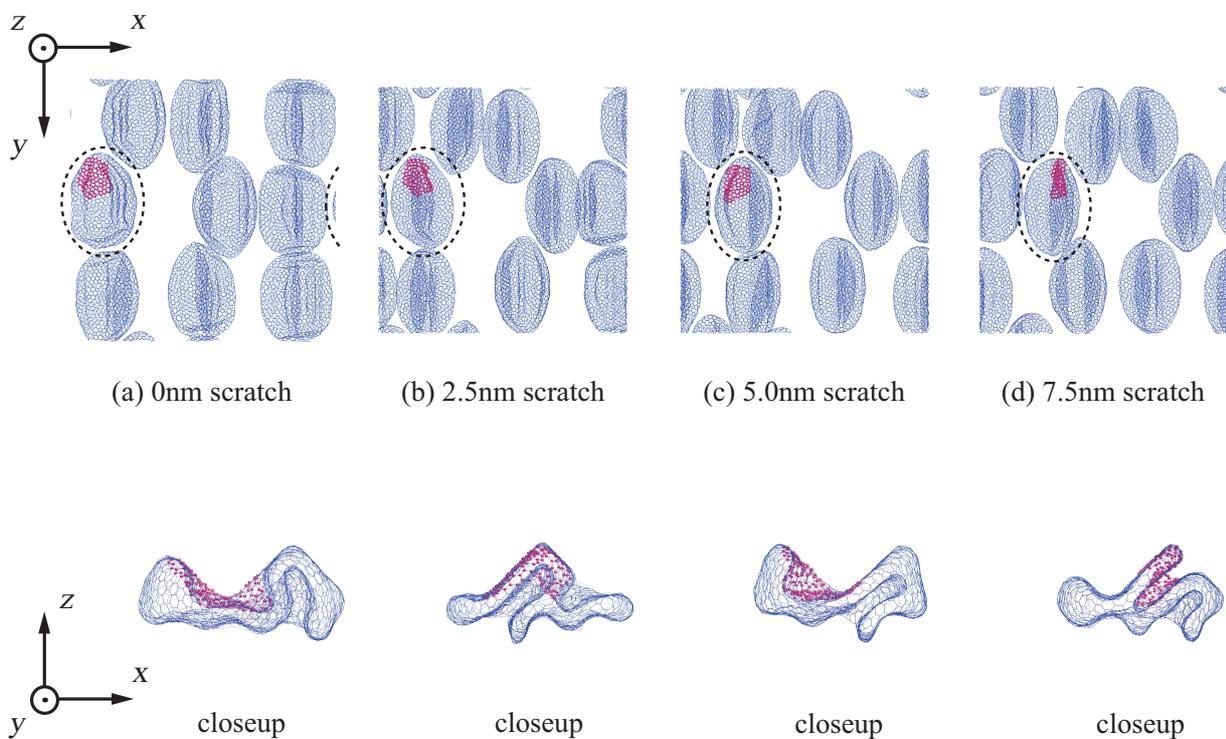


Fig.5.23 Snapshots of  $C_{2160}$ -SL under scratch.

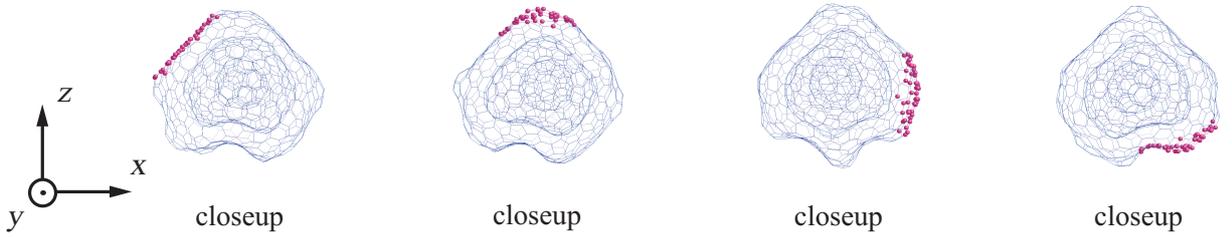
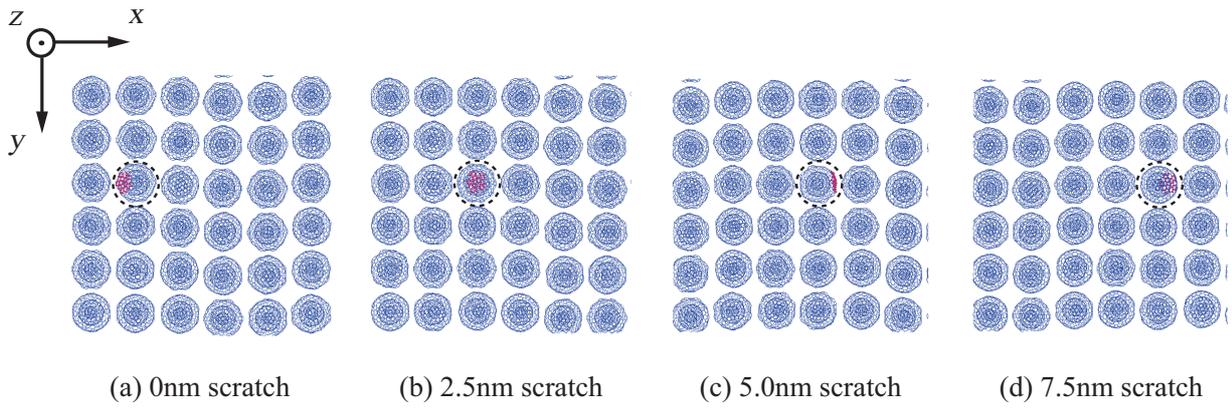


Fig.5.24 Snapshots of @C<sub>540</sub>-SL under scratch.

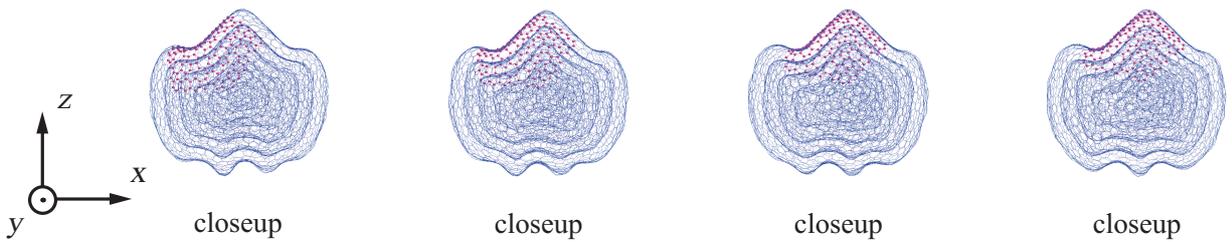
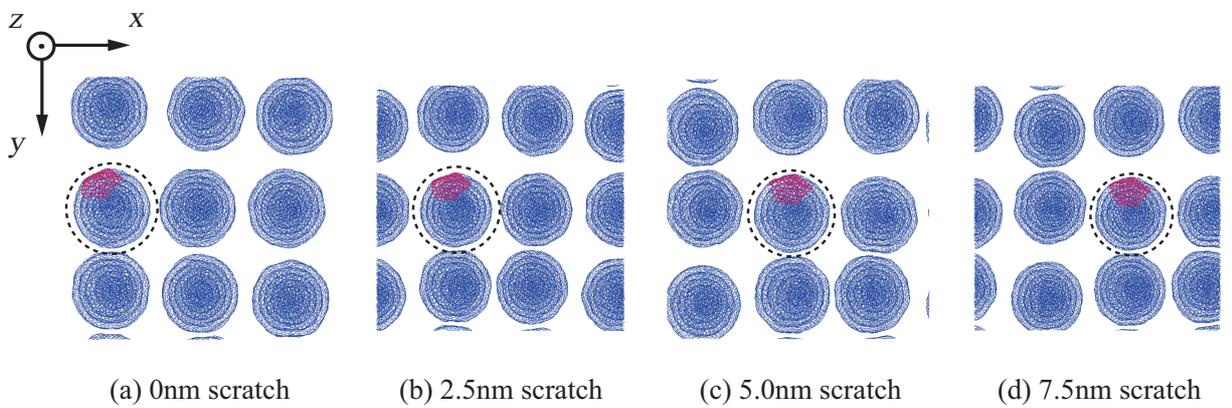


Fig.5.25 Snapshots of @C<sub>2160</sub>-SL under scratch.

## 第6章

### 結 論

本研究では OLC 薄膜の摩擦特性について評価するために、まず単一フラーレン並びに単一 OLC の圧縮特性、摩擦特性を分子動力学シミュレーションにより検討した後、フラーレン・OLC を平面上に並べた薄膜構造に対して摩擦シミュレーションを行った。以下に、得られた結果を総括する。

第2章では、本研究で用いた解析手法の基礎について述べた。まず、分子動力学法の概要ならびに基礎方程式を示し、本研究で用いた数値積分法について説明した。次に、原子間相互作用の評価に用いられるポテンシャルエネルギーについて述べ、炭素原子に関するポテンシャル関数を具体的に説明した。さらに、大規模シミュレーションに必要な計算の高速化手法、ならびに Stone-Wales 欠陥を導入したフラーレンの幾何形状について述べた。

第3章では径の大きさの異なる単一フラーレンに対して、初期構造緩和、圧縮、摩擦のシミュレーションを行った。初期構造緩和シミュレーションにより、作成した  $C_{60}$  の半径は実験値の約  $0.35\text{nm}$  とほぼ等しく、原子数を  $60n^2$  の形で表した場合の  $n$  の値が1異なるフラーレン同士の半径の差はグラファイトの層間距離に近いことが示された。圧縮シミュレーションでは、頂点保持による圧縮により、各フラーレンの座屈には構成単位近傍の五員環が関係していることがわかった。そうした座屈を生じるときの応力は高次のフラーレンほど低くなっており、bond 数の増加による変形の自由度の増加がその理由として挙げられる。平滑なダイヤモンド壁による圧縮では、 $C_{540}$  は圧縮された上下面が接近して相互作用し始めるとき、 $C_{960}$ 、 $C_{1500}$ 、 $C_{2160}$  は折りたた

れた内部の隙間がなくなったときに応力が急上昇することが示された．ダイヤモンド壁を用いた摩擦シミュレーションでは，フラーレンの摩擦係数は  $10^{-2}$  程度のオーダーであること，その大小関係は径の大きさや押し込み量では整理することが難しいこと，を明らかにした．なお摩擦中の挙動は，摩擦方向への回転は生じず滑るように移動している．

第4章では径の大きさの異なる単一 OLC に対して，3章と同様のシミュレーションを行い，フラーレンとの違いについて議論した．初期構造緩和シミュレーションを行った結果，作成した OLC の層間距離はフラーレン単体で比べたときの半径の差と変わらないことが示された．頂点保持による圧縮シミュレーションでは，OLC は各層のフラーレンの座屈応答を受けながらも，多層構造を有することであまり応力が減少することなく，フラーレンよりも高い抵抗力を示すこと，また圧縮時は内部のフラーレンほど強い力を受けることがわかった．ダイヤモンド壁による圧縮では，上下共平面となって変形するため各層のフラーレンの座屈による応力減少は見られないこと，中心部の  $C_{60}$  が崩壊するまで圧縮した時に応力が急上昇することがわかった．同じ押し込み量で比較するとフラーレンより OLC の方が，径の大きなものより小さなものの方が高い応力を示していた．摩擦シミュレーションでは，OLC の摩擦係数はやはり  $10^{-2}$  程度のオーダーであり，フラーレンの摩擦係数と同程度であった．多くはフラーレン同様，摩擦方向に回転することなく滑るように移動していたが， $1nm+0.5D$  ( $D$ :直径) 押し込みした場合の  $@C_{960}$ ， $@C_{1500}$  は，中心と外側の層の密度の違いにより回転の様子が見られた．

第5章ではフラーレン・OLC を同程度の被覆率になるように平面上に並べた薄膜構造に対し，圧子や基板の形状を変えた摩擦シミュレーションを行った．平滑な基板の上に配置した  $C_{540}$ ， $C_{2160}$ ， $@C_{540}$ ， $@C_{2160}$  に対して，のこ歯状の切れ込みのある圧子(大小2通り)を用いて摩擦を行った場合，圧子の形状に関係なく摩擦係数は  $10^{-2}$  程度のオーダーであり，その大小関係は  $@C_{2160} < C_{2160} < C_{540} < @C_{540}$  であった．このとき摩擦中の挙動はいずれも滑るような移動であった．基板にもこの歯状の切れ込みを入れて同様のシミュレーションを行った場合，摩擦係数のオーダーは  $10^{-1}$  程度と一桁増加し，その大小関係も  $@C_{2160} < @C_{540} < C_{2160} < C_{540}$  と OLC よりもフラーレ

ンの方が高い値を示すことがわかった．摩擦過程を確認すると，回転量に差はあるものの全てのモデルが摩擦中に回転していた．フラレンの方が圧子だけでなく基板の切れ込みにも深く入り込みやすいため，回転時大きな変形を受け大きな抵抗力を示すことが摩擦係数に表れたものと考えられる．

以上のように，フラレン・OLC 薄膜の摩擦係数は単体の径の大きさだけでなく，基板形状や圧子形状によってその値を大きく左右される．中でも実現象に近い圧子，基板共に表面起伏のあるダイヤモンド壁を用いた場合では，3章，4章の平滑なダイヤモンド壁を用いた場合より摩擦係数は格段に増加しており，対象（フラレンかOLCか）の違いや径の大きさの違いによる摩擦係数の傾向や対象が摩擦方向に回転する様子をはっきりと確認することができた．今後はより実現象に近い対象を積層させたモデルに対するシミュレーション，表面に曲面を導入した圧子や基板を用いてのシミュレーションといった検討が望まれる．

## 参 考 文 献

- [1] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., and Smalley, R.E., *Nature*, **318**, (1985), 162.
- [2] Iijima, S., *Nature*, **354**, (1991), 56.
- [3] Ugarte, D., *Nature*, **359**, (1992), 707.
- [4] Kuznetsov, V.L., Butenko, Yu.V., Chuvilin, A.L., Romanenko, A.I., Okotrub, A.V., *Chem.Phys.Lett.*, **336**, (2001), 397-404.
- [5] 垣内, 平田, *精密工学会誌*, **67**, (2001), 1175.
- [6] Kuznetsov, V.L., Chuvilin, A.L., Butenko, Yu.V. et al, *Chem.Phys.Lett.*, **222**, (1994), 343.
- [7] Hirata, A., Igarashi, M., Kaito, T., *Tribol.Int.*, **37**, (2004), 899-905.
- [8] Matsumoto, N., Joly-Pottuz, L., Kinoshita, H., Ohmae, N., *Diamond.Relat.Mater*, **16**, (2007), 1227-1230.
- [9] Joly-Pottuz, L., Vacher, B., Ohmae, N. et al, *Tribol.Lett.*, **30**, (2008), 69-80.
- [10] Joly-Pottuz, L., Kinoshita, H. et al, *Tribol.Int.*, **41**, (2008), 69-78.
- [11] Cabioch, T., Riviere, J.P., Delafond, J., *J.Mater.Sci.*, **30**, (1995), 4787-4792.
- [12] Banhart, F., Fuller, T., Redlich, Ph.D., Ajayan, P.M., *Chem.Phys.Lett.*, **269**, (1997), 349-355.
- [13] Cabioch, T., Jaouen, M. et al, *Appl.Phys.Lett.*, **73**, (1998), 3096-3098.
- [14] 山口, 丸山, *機械学会論文集 (B編)*, **63**, 611, (1997), 2398.
- [15] 塩見, 五十嵐, 丸山, *日本機械学会論文集 (B編)*, **76**, 764, (2010), 642.

- [16] 尾方, 花生, 渋谷, *材料*, **55**, (2006), 754.
- [17] Hirai, Y., et al., *Jpn J Appl Phys.*, **42 6B**, (2003), 4120.
- [18] Deguchi, H., Yamaguchi, Y. et al, *Chem.Phys.Lett.*, **503**, (2011), 272-276.
- [19] 西村, チュン, 荒井, *計算数理工学論文集*, **10**, 13, (2010).
- [20] Chico, L., Crespi, V.H., Benedict, L.X., Louie, S.G., Cohen, M.L., *Phys.Rev.Lett.*, **76**, 6, (1996), 971.
- [21] Lee, Y.H., Kim, S.G., Tomanek, D., *Phys.Rev.Lett.*, **78**, 12, (1997), 2393.
- [22] 飯島, 遠藤, *ナノカーボンハンドブック*, (2007), 531, 株式会社エヌ・ティー・エヌ.
- [23] 篠原, 斎藤, *フラーレンの化学と物理*, (1997), 79, 名古屋大学出版会.
- [24] Saito, R. et al, *Chem.Phys.Lett.*, **195**, (1992), 537-542.
- [25] Terrones, M. et al, *Structural.Chem.*, **13**, (2002), 373-384.
- [26] Wang, B.-C., Wang, H.-W., Chang, J.-C., Tso, H.-C., *J.Mol.Struct.*, **540**, (2001), 171-176.
- [27] Lu, J.P., Yang, W., *Phys.Rev.B.*, **49**, 16, (1994), 11421.
- [28] Bakowies, D. et al, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, (1995), 10113-10118.
- [29] Joly-Pottuz, L., Bucholz, E.W., Matsumoto, N. et al, *Tribol.Lett.*, **37**, (2010), 75-81.
- [30] Bucholz, E.W., Phillpot, S.R. et al, *Com.Mater.Sci.*, **54**, (2012), 91-96.
- [31] Brenner, D.W., *Phys.Rev.B.*, **42**, 15, (1990), 9458.
- [32] Ahmadiéh, A.A., Rafizadeh, H.A., *Phys.Rev.B.*, **7**, (1973), 4527.
- [33] 上田顯, *コンピューターシミュレーション*, (1990), 朝倉書店.
- [34] 西村英晃 神戸大学工学部機械工学科 卒業論文 (2011).

# 学術論文・学術講演

## 学術講演

- ▷ OLC の構造安定性並びに変形・破壊挙動に関する分子動力学シミュレーション  
西村 英晃, 屋代 如月  
日本材料学会 第 1 回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム (第 16 回分子動力学シンポジウム), 大阪大学, (2011.5)
  
- ▷ 分子動力学法による球殻形状の OLC に対する変形・破壊シミュレーション  
西村 英晃, 屋代 如月  
日本機械学会 第 24 回計算力学講演会 CMD2011, 岡山大学, (2011.10)
  
- ▷ 分子動力学法を用いたオニオンライクカーボンの力学的挙動に関する研究  
西村 英晃, 屋代 如月  
日本機械学会 第 25 回計算力学講演会 CMD2012, 神戸ポートアイランド南地区, (2012.10)

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

# 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、仔細に渡る懇切丁寧な御指導を賜りました屋代如月准教授に、心より感謝の意を表します。浅学非才の著者に対し、三年間に渡り親切に、時に厳しく御指導頂いたことは人生の大きな財産となりました。また、本論文を完成するにあたり、研究報告会などにおいて様々な御助言を賜りました田中克志教授、学会などにおいて丁寧に御指導いただいた西村正臣助教(現信州大学)、日々の研究活動が円滑に行えるよう便宜を図っていただきました古宇田由夫技術職員に深く感謝いたします。

若輩だった私に貴重な御助言を頂き、有益な議論を交わした坂田了介氏(現三菱電気株式会社)に心より御礼申し上げます。日々の学生生活や大学院一年次の就職活動において、多くの有益なアドバイスを与えてくださった表面・界面工学研究室の諸先輩方に厚く御礼申し上げます。また、同じ研究グループとして活発な議論を交わした後輩の毛利友宙君に感謝いたします。

同じ研究室に配属されて以来共に研究に取り組み、互いに切磋琢磨し、時には励ましあった池宮一繁君、住谷昂大君、竹下和也君、中田伸哉君、藤原正大君に御礼申し上げます。また、同じ材料系として議論を交わし、多くの時間を共有した固体力学研究室の同輩諸子に御礼申し上げます。

最後に、六年間の学生生活を暖かく見守り、経済的にも精神的にも支えて頂いた家族に最大の敬意と感謝の意を表します。ありがとうございました。

平成 25 年 2 月

西村 英晃