

# フラーレン生成機構の分子シミュレーション

伝正 丸山茂夫 (東大工)  
機学 高木敏男 (東大工院)

機学 \*山口康隆 (東大工学)  
機正 松本壮平 (東大工院)

A Molecular Dynamics Simulation for the Formation Mechanism of Fullerene

S. Maruyama, Y. Yamaguchi\*, T. Takagi and S. Matsumoto  
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, Tokyo

The formation mechanism of fullerene, carbon molecule with caged structure, is studied using the molecular dynamics method. Simulated C<sub>60</sub> with an empirical carbon potential was structurally stable up to 3000 K. With higher temperatures, the isomerization due to the migration of pentagons and the ultimate break-up of the spherical structure were observed. Randomly distributed carbon atoms in a cubic box with and without argon atmosphere condensed into some imperfect fullerenes under high temperature.

## 1. はじめに

1990年にC<sub>60</sub> (Fig. 1)やC<sub>70</sub>をはじめとする球殻状炭素分子フラーレンの量的な生成が可能となり<sup>(1)</sup>, 主に物理・化学の分野で基本特性の解明と超伝導特性や半導体特性に着目した全く新しい応用のための研究が盛んに行われている. ところが, 量的な生成手法はいわば偶然に見出されたものであり, その生成メカニズムは依然として明らかとなっていない. 現在の実用的なフラーレン生成装置では, 数百Torr程度のヘリウムやアルゴンなどの希ガス雰囲気中での黒鉛棒間のアーク放電やレーザー照射によって, 10~15%程度のC<sub>60</sub>が生成される. 一旦は気体となった炭素原子がFig. 1のような見事な対称性の構造を自発的に形成するという点は驚くべきことである. このような理論的な興味と同時に高次フラーレンや金属内包フラーレンの高効率な生成方法を探るためにも, その生成機構を吟味することが重要課題である. 実験的研究により<sup>(2)</sup>, フラーレンの生成効率が生成環境での緩衝ガスの圧力, 温度や流れの影響を強く受け, 炭素クラスターの冷却過程そのものが重要な因子であることが示唆されている. そこで, 本研究においては比較的長時間に渡る冷却過程を計算可能な分子動力学法によってフラーレン生成機構の解明に向けた分子シミュレーションの可能性を追った.

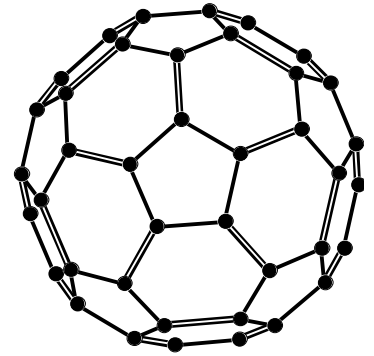


Fig. 1 Structure of C<sub>60</sub>.

## 2. 計算手法

炭素原子間のポテンシャルとしては, Brenner<sup>(3)</sup>がダイヤモンド薄膜の化学蒸着の計算のために考案したポテンシャルを用いた. 遠距離の炭素原子同士が及ぼし合う力は無視し, 各炭素原子に対する配位数によって結合エネルギーが変化することを考慮して, 結合ごとのエネルギーの総和をポテンシャル $E_b$ とする. 水素原子を考慮する項と共役結合補正のための項を無視すると以下のように表される.

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})], \quad V_R(r) = f_{cc}(r) \frac{D_{cc}^e}{S_{cc} - 1} \exp\left[-b_{cc} \sqrt{2S_{cc}} (r - R_{cc}^e)\right], \quad V_A(r) = f_{cc}(r) \frac{D_{cc}^e S_{cc}}{S_{cc} - 1} \exp\left[-b_{cc} \sqrt{\frac{2}{S_{cc}}} (r - R_{cc}^e)\right],$$

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, \quad B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(\mathbf{q}_{ijk}) f_{cc}(r_{ik})]\right)^{-d_c}, \quad G_c(\mathbf{q}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \mathbf{q})^2}\right),$$

$$f_{cc}(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_{cc}^1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r - R_{cc}^1}{R_{cc}^2 - R_{cc}^1} \mathbf{p}\right) & (R_{cc}^1 < r < R_{cc}^2) \\ 0 & (r > R_{cc}^2) \end{cases}$$

ここで,  $V_R(r)$ : 反発力,  $V_A(r)$ : 引力,  $B_{ij}^*$ : 原子の結合状態を表す関数,  $\mathbf{q}_{ijk}$ : 結合*i-j*と結合*i-k*との角度,  $f_{cc}(r)$ : カットオフ関数である. また, 以下の定数を用いた.

$$R_{cc}^e = 1.315\text{\AA} \quad D_{cc}^e = 6.325\text{eV} \quad S_{cc} = 1.29 \quad b_{cc} = 1.5\text{\AA}^{-1} \quad d_c = 0.80469$$

$$a_0 = 0.011304 \quad c_0 = 19 \quad d_0 = 2.5 \quad R_{cc}^1 = 1.7\text{\AA} \quad R_{cc}^2 = 2.0\text{\AA}$$

希ガス間及び希ガスと炭素との間の分子間力はLennard-Jonesポテンシャル $E = 4e\left\{\left(\frac{s}{r}\right)^{12} - \left(\frac{s}{r}\right)^6\right\}$ で表し, パラメータ $s$ と $e$ とはそれぞれの分子同士の組み合わせについて以下の値を用いた<sup>(4)</sup>.

$$s_{\text{Ar-Ar}} = 3.40 \text{ \AA}, \quad s_{\text{Ar-C}} = 3.385 \text{ \AA}, \quad e_{\text{Ar-Ar}} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad e_{\text{Ar-C}} = 8.013 \times 10^{-22} \text{ J}$$

運動方程式の積分にはVerlet法を用いて，時刻刻み $\Delta t$ は0.5 fsとした．いずれの計算の場合にも全方向に周期境界条件を用い，温度制御は目標温度と系の平均温度との差を60%とするように速度スケールリングを施すことによって行った．計算には，東京大学大型計算機センターのS3800を用いた．

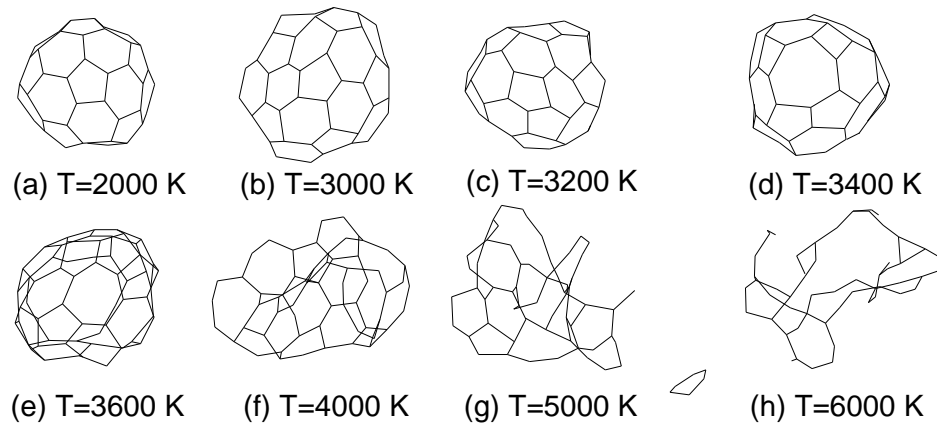


Fig. 2 High temperature stability of  $C_{60}$ .

### 3. $C_{60}$ の高温下での安定性

フラレンの生成機構と関連してフラレン構造がどの程度の温度まで安定に存在できるかを検討した．Fig. 1に示す切頭二十面体構造 $C_{60}$ の形状に炭素原子を配置し，それぞれの原子にランダムな速度を与えて構造変化を観察した．ただし，全体の並進エネルギーと回転エネルギーは取り除き，一定の振動温度を与えた．具体的には15 ps に渡って温度制御を行い所定の振動温度を与え，その後全エネルギー一定の計算を行った．それぞれの振動温度について100 ps後のクラスター形状をFig. 2に示す． $C_{60}$ の温度が3000 K以下の場合には単純に分子内振動のみが観測され，100 psの間には炭素ネットワークの変化はなかった．分子内振動に関して， $T = 2000$  Kの場合の平均半径，平均一重結合長，平均二重結合長 (Fig. 1参照)の時間変化についてFig. 3 に示す．これらの振動の振動数はラマンスペクトルにより実験的に求められているものと定性的に一致する．また，Fig. 3 に示す一重結合の平均長1.48 Åと二重結合長1.45 Åは，実験的に求められている結合長それぞれ1.45 Å，1.40 Åとほぼ一致する．

さらに高温にすると， $T = 3200$  Kで五員環の移動によって異性体構造をとる場合が観察された．Fig. 4に $T = 3200$  Kの計算結果をネットワーク構造がよく分かるように分子の極近傍から観察した結果を示す．Fig. 4(a)では，すべての五員環同士が隣り合わない完全な $C_{60}$ 構造となっている．フラレンのネットワーク構造は五員環同士が隣り合わないという法則性(IPR)を選択的に持つことが提唱されており<sup>(5)</sup>，これを仮定すると $C_{60}$ の構造は一意的にFig. 1に示す幾何学形状となる．Fig. 4(b)ではFig. 4(a)中にマークした結合が切れて波線で示した結合ができ，その後速やかにFig. 4(c)の構造となる．結果的にはFig. 4(a)の白抜きの2つの原子がひねれてFig. 4(c)に至り，2つの五員環と2つの六員環との相対位置が入れ替わった格好となる．この結果，Fig. 4(c)ではIPRを満たさなくなっている．この過程がシミュレーションによって表現できたことにより，レーザー励起による $C_2$ 損失のシナリオ<sup>(6)</sup>の前期過程を裏付ける．

$C_{60}$ の温度をさらに高くして $T = 3400$  Kとすると，上述の構造変化と逆変化が度々起こるとともに七員環などができてフラレン構造とはいいがたい構造となる．さらに， $T = 4000$  K程度まで高温となるとFig. 2(f)に示すようにおよそ閉じた構造でなくなり， $T = 6000$  Kではクラスターの一部が分離するに至った [ Fig. 2(h) ] ．

### 4. フラレン構造の形成

フラレン生成機構の最も興味ある点は $C_{60}$ の様な見事な対称性を持つ構造がどのようにして形成されるかにある．種々の概念的なモデルが提案されており， $C_2$ や $C_3$ が順に結合していく段階で欠陥として五員環ができ，その曲率により丸まった形状とするモデル<sup>(5)</sup>，ちょうど適当な大きさの環状のクラスターが積み重なってできるとするモデ

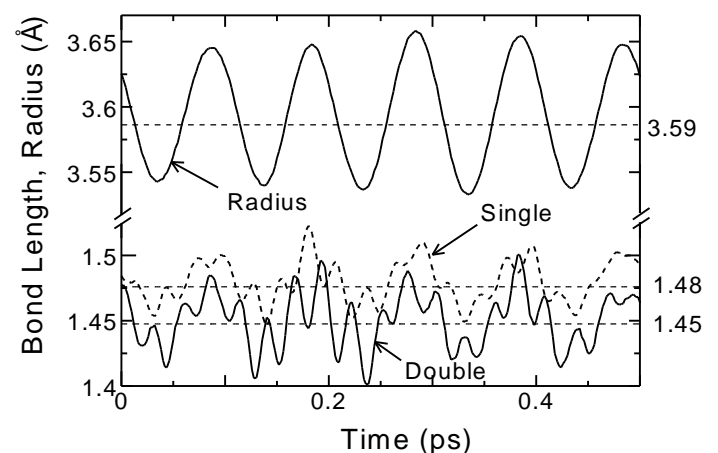


Fig. 3 Vibration of  $C_{60}$  network for  $T = 2000$  K.

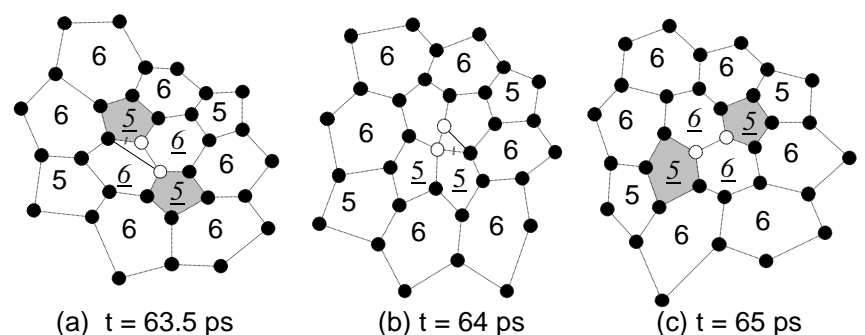


Fig. 4 Simulated migration of pentagons observed for  $T = 3200$  K.

ル<sup>(7)</sup>、環状や二重環、三重環のクラスターが高温状態で変形することによってフラーレンが形成されるというモデル<sup>(8)</sup>などが代表的である。いずれのモデルも一定の実験結果を説明するが、いずれがより現実に近いかの判断は困難である。本研究のシミュレーションでは、人為的な拘束条件を極力少なくしてランダムに配置した炭素原子がフラーレンを形成する可能性を探る。温度を制御した系でのシミュレーション 最初に高温のガス状態の炭素原子が凝縮する過程でたまたまフラーレン構造になる可能性を検討する。一辺80 Åの立方体の中に200個の炭素原子をランダムに配置し、温度制御により常に炭素原子の平均温度を3000 K一定に保った。この場合にはFig. 5に示すように総結合数が時間とともにほぼ単調に増加し、単原子数は単調減少、二量体(C<sub>2</sub>)、三量体(C<sub>3</sub>)数はそれぞれおよそ70 ps後、100 ps後にピークをもつ。時間の経過とともに系の代表的なクラスターの大きさが次第に大きくなり、400 ps後には2つの殆ど閉じた形の大型のクラスターが観察された。Fig. 5(d)に得られた最も大きいクラスター(炭素原子数70個)の結合の様子を描いた。八員環やボンドを2つしか持たない炭素原子(10個)が存在するものの、基本的には五員環と六員環から成る不完全フラーレンであると考えられる。

希ガスと干渉する系でのシミュレーション 上述の計算では温度制御を0.25 psごとに行っており、接近した炭素原子同士はおよそ10回のオーダーの振動に耐えれば強制的に余剰エネルギーを奪われ安定となりうる。現実には、一本の炭素-炭素結合ができると6 eV程度のポテンシャルエネルギーが余剰となり、数十の振動モードに分配してもクラスターの振動温度は千度近く上昇する。この余剰なエネルギーがいずれ放射伝熱か希ガスの衝突によって奪われるとクラスターが安定となりうると思われる。この途中の非常な高温状態では比較的容易にクラスターの構造変化が可能であると考えられる。本研究では簡単のために希ガスの衝突による冷却効果のみを考えたシミュレーションを試みた。一辺50Åの立方体に60個の炭素原子(ランダム配置)と200個のアルゴン原子を入れて、アルゴン原子については平均温度が2000 Kとなるように常に温度制御を行った。この結果、Fig. 6に示すように炭素の総結合数はほぼ単調に増加し、最初の150 psでは新規結合によるポテンシャルエネルギーの開放によって5000 K程度まで炭素原子平均温度が上昇し、その後は希ガス衝突による冷却効果が優勢となる。この結果得られたネットワーク構造はFig. 6(d)に示すように相当フラーレンに近い形であった。この場合でもボンドが2つの炭素原子が6個存在した。さらに、冷却の効果を検討するために希ガスのポテンシャルパラメータ $\epsilon$ をアルゴンの場合の3倍および10倍に変えた計算も試みたが、冷却速度が若干速くなる程度で顕著な差異は見あたらなかった。

最後に、本研究は文部省科学研究費(重点領域研究、炭素クラスター)によって行った。

## 参考文献

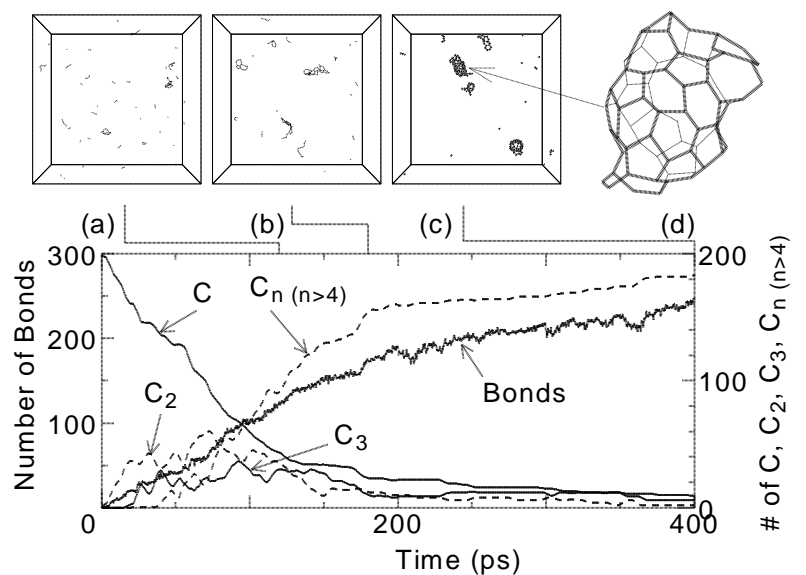


Fig. 5 Assemble of fullerene structure from randomly distributed carbon atoms

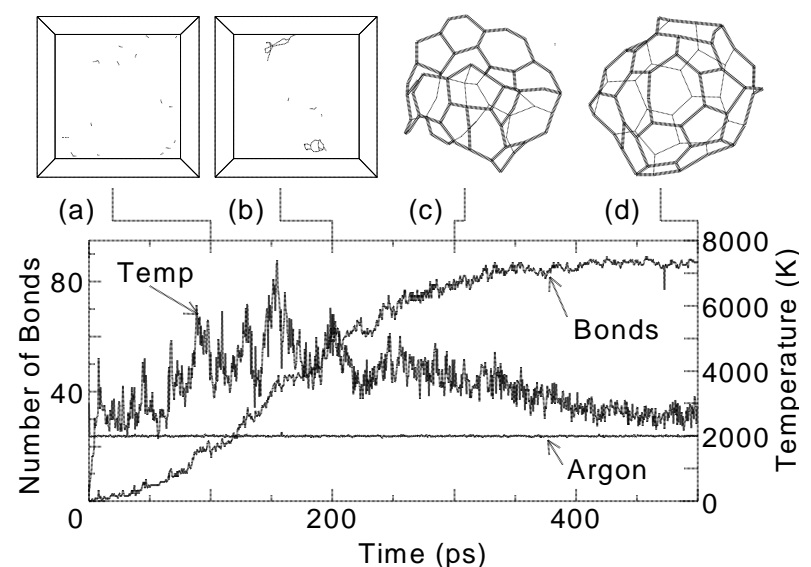


Fig. 6 Generation of fullerene through condensation of carbon in argon atmosphere

- (1) W. Krätschmer *et al.*: *Nature* **347**, 354 (1990).
- (2) 丸山・高木・金原・井上: 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1994).
- (3) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, **42**, 9458 (1990).
- (4) M. W. Cole and J. R. Klein: *Surface Science*, **124**, 547 (1983).
- (5) R. E. Haufler *et al.*: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 627 (1991).
- (6) S. C. O'Brien *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988).
- (7) T. Wakabayashi *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* **201**, 470 (1993).
- (8) G. Helden, N. G. Gotts and M. T. Bowers: *Nature*, **363**, 60 (1993).