

# フラレン生成機構の分子シミュレーション(第2報:反応の前駆体)

## A Molecular Dynamics Simulation for the Formation Process of Fullerene (Part 2: Precursors of Reaction)

正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 山口 康隆 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and Yasutaka YAMAGUCHI

Dept. of Mech. Engng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The formation mechanism of fullerene, the new type of carbon molecule with the hollow caged structure, was studied using the molecular dynamics method. Even though we could simulate the formation process of the imperfect fullerene in the previous report, it was difficult to demonstrate why C<sub>60</sub> could be selectively formed. In order to study the fundamental reaction process and precursors accurately, we have implemented the more sophisticated carbon potential. The clustering process starting from the isolated carbon atoms was simulated. The main products of the initial reactions were linear chains of up to about 20 carbon atoms and mono-cyclic rings of various size range larger than about 7 carbon atoms. These structures interchanged each other and the fragmentation and the coalescence were involved in these transformations. We speculate that these cluster could adjust their size distribution during these transformations at a certain temperature condition.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Fullerene, Carbon Cluster, Chemical Reaction, Precursor

### 1. はじめに

1990年にC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>をはじめとする球殻状炭素分子フラレンの量的な生成<sup>(1)</sup>が可能となったものの、生成手法はいわば偶然に発見されたものであり、その生成メカニズムに関しては依然として未知の部分が多い。現在の実用的なフラレン生成装置では、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<sup>(2)</sup>。一旦は気体となった炭素原子がC<sub>60</sub>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レンや金属内包フラ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。本研究においてはフラレンの生成機構を追求する第一歩として分子動力学法によるシミュレーションを試みる。

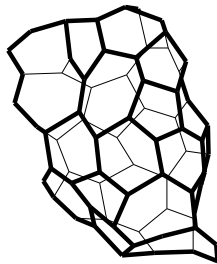


Fig. 1 Simulated Imperfect fullerene<sup>(3)</sup>.

前報<sup>(3)</sup>ではランダムに配置した炭素原子を3000K程度の高温に保ちながらクラスタリングを進めることにより、不完全ながらフラレンに似た球殻状のクラスタの生成をシミュレートした (Fig. 1)。この計算においてはクラスタが衝突によりある程度の大きさに成長し、アニールを重ね結果的に安定な球殻構造をとるという機構をたどることが観察された。しかし仮に実際のフラレン生成がこのような過程をたどるとすればすべての五員環同士が隣り合わないという法則性(IPR),あるいはC<sub>60</sub>だけが10~15%もの割合で生成されるといった現実の生成実験結果で示されるフラレン特有の選択性に対して矛盾を生じる。この原因としてクラスタ成長過程においてクラスタ同士の衝突の際に内部の炭素原子の状態にほとんど依存せず接触部で結合を作る傾向があるという点が挙げられる。そこで本報ではこれまで用いていた配位数と結合角度のみに依存する簡略化したポテンシャル関数に、 $\pi$ 結合などの影響を考慮し結合周辺の状態による補正をする項を新たに追加し計算を行った。

### 2. 計算手法

炭素原子間のポテンシャルとしては、Brenner<sup>(4)</sup>が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全体のポテンシャル $E_b$ とする。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})],$$

$$V_R = f(r) \frac{D^e}{S-1} \exp\{-b\sqrt{2S}(r-R^e)\},$$

$$V_A = f(r) \frac{D^e S}{S-1} \exp\left\{-b\sqrt{\frac{2}{S}}(r-R^e)\right\}$$

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + P_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$$

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

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < R^1 \\ \left[1 + \cos\left\{\frac{p(r-R^1)}{R^2-R^1}\right\}\right] / 2, & R^1 \leq r \leq R^2 \\ 0, & r > R^2 \end{cases}$$

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,  $f(r)$ :カットオフ関数である。新たに $B_{ij}^*$ に補正項 $P_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ を加えている。

$$N_i = \sum_{k(\neq i)} f(r_{ik}), \quad N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i, j)} f(r_{ik}) F(x_{ik}) + \sum_{l(\neq i, j)} f(r_{jl}) F(x_{jl})$$

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & x_{ik} \leq 2 \\ \left[1 + \cos\left\{p(x_{ik}-2)\right\}\right] / 2, & 2 \leq x_{ik} \leq 3, \quad x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im}) \\ 0, & x_{ik} \geq 3 \end{cases}$$

ここで $N_i$ :配位数,  $N_{ij}^{conj}$ :共役数である。この項により $\pi$

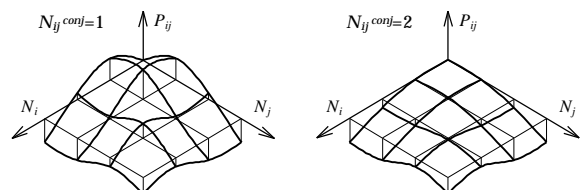


Fig. 2 Over view of the term  $P_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ .

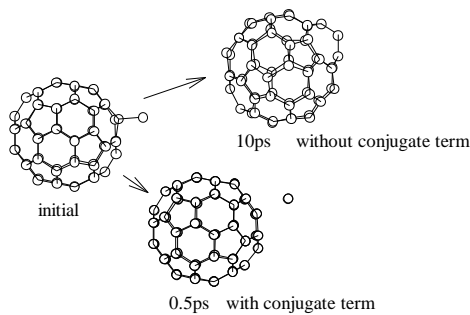


Fig. 3 Resistivity of C<sub>60</sub> to chemical reaction.

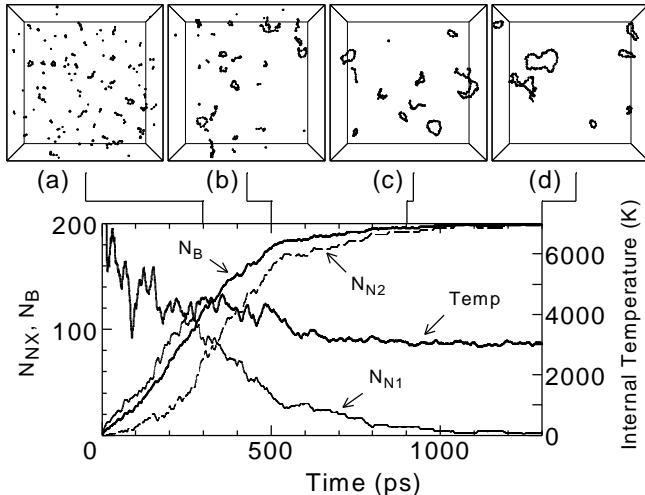


Fig. 4 Clustering process starting from isolated carbon atoms.

結合による共役の効果だけでなく配位数の差の影響が顕著に表れる． $P_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$  の関数形の概要を Fig. 2 に示す．また，以下の定数を用いた．

$$D^e = 6.325 \text{ eV}, \quad S = 1.29, \quad b = 1.5 \text{ \AA}^{-1}, \quad d = 0.80469,$$

$$R^e = 1.315 \text{ \AA}, \quad R^1 = 1.7 \text{ \AA}, \quad R^2 = 2.0 \text{ \AA},$$

$$a_0 = 0.011304, \quad c_0 = 19, \quad d_0 = 2.5,$$

運動方程式の積分には Verlet 法を用い，時間積分の刻み  $\Delta t$  を 0.5 fs とした．全方向に周期境界条件を用い，温度制御は結合関係にある炭素原子同士をクラスターとみなし並進と内部振動温度に分割し，並進温度については目標並進温度と系の平均温度との差を 60% とするように，内部振動温度については目標振動温度と系の平均振動温度との差を 99.5% とするように別個に速度スケール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．

### 3. C<sub>60</sub> 構造の反応安定性

前報<sup>(3)</sup>においては C<sub>60</sub> の高温安定性について考察を行い，3000K までその構造を保ち 3200K で五員環の移動が観測されることを示した．本報で用いたポテンシャルの場合は 4000K まで構造を保ち 4500K において前報と同様の五員環の移動が観測された．実際の生成環境では高温であると同時に多くのクラスター同士の衝突があると想定される．前報で得られた構造に選択性がない原因として前報のポテンシャルでは安定なフラレン構造に対してさえ他のクラスターの衝突があれば結合を作るとということが挙げられる．Fig. 3 に 1000K の状態で炭素原子を一つ結合させた場合の C<sub>60</sub> 構造の安定性について共役補正項の有無による比較を行った．補正項がない場合，結合した炭素原子が 4 ps 後にはアニールによって C<sub>60</sub> 構造内部に取り込まれ C<sub>61</sub> のケージ構造へ移行する．これは C<sub>60</sub> だけが 10 ~ 15% もの割合で生成するという実験結果に対して少なからず矛盾する．一方，補

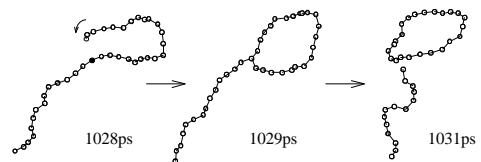


Fig. 5 An example of ring-chain transformation with dissociation.

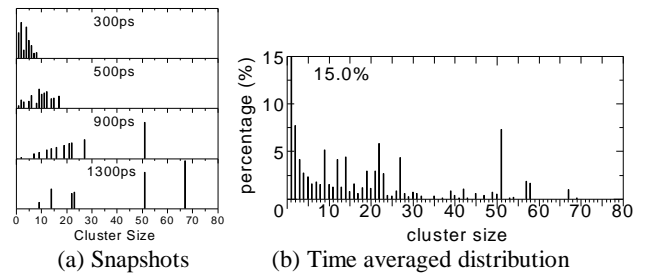


Fig. 6 Observed cluster size distribution.

正項を加味した場合には，対称性の高い結合が好まれるために，付着した炭素原子との結合が弱く 0.5 ps 後には直ちに分離する．

### 4. ランダム系からのシミュレーション

前報<sup>(3)</sup>と同様に最初に高温のガス状態の炭素原子が凝縮する過程でフラレン構造を取りうる可能性を検討する．一辺 80Å の立方体の中に 200 個の炭素原子をランダムに配置し，前述の温度制御により並進温度を 1000K，内部温度を 3000K に保った．Fig. 4 に代表的なスナップと振動温度，全結合数  $N_B$ ，配位数  $x$  の原子数  $N_{N_x}$  を示す．初期的に C<sub>2-4</sub> 程度の鎖状のクラスターが生成しそのポテンシャルエネルギーの解放により内部温度が 6000K 以上に増加する．300 ps 程度までは結合数が単調に増加し，C<sub>7</sub> 程度の環状構造が現れる．その後 500 ps で結合の増加が減衰し始めるがこの時点では C<sub>10</sub> 程度の鎖状構造と環状構造が同程度混在している．さらに 900 ps になると結合の増加がほとんどなく内部温度が 3000K 程度に落ちつき，大型の鎖状構造が観測されるがその他のクラスターについては環状構造がより多く観測される．その後は，3000K 付近で温度が一定し Fig. 5 に示すような解離や併合を伴う鎖状構造と環状構造との交換反応を繰り返し，自らサイズの調整を行いながらクラスターの大半が環状構造を構成するようになる．Fig. 6(a)に Fig. 4(a-d)の各時刻でのクラスターサイズ分布を，Fig. 6(b)には全シミュレーション時間平均の分布を示す．原子数 20 程度まではクラスターのサイズが大きくなると分布が単調に減少するが，これ以上の部分では比較的唐突に大きなサイズのクラスターに成長していることが分かる．

Fig. 5 に示した様な反応が度々起こることを考えると制御温度の 3000K において最終的に生成する構造は一定限度以下の大きさの環状構造であると考えられる．仮にこのような温度でクラスターが比較的長時間保持されるとすれば，環状構造のサイズによる安定性の差異により決まる一定のクラスターサイズ分布が形成されると考えられる．このような分布をもった環状構造が冷却される過程でフラレンとなるとするとフラレンのサイズ選択性が現れうる．

最後に，本研究は文部省科学研究費(重点領域研究，奨励研究)による補助を受けた．

### 参考文献

- (1) W. Krättschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *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, 943 (1994). / (3) 丸山・山口・高木・松本: 第 31 回日本伝熱シンポジウム, 940 (1994). / (4) D. W. Brenner: *Phys. Rev.*

*B.* 42, 9458 (1990).