

フラーレン生成過程の分子動力学

Molecular Dynamics of Formation Process of Fullerene

伝正 丸山茂夫 (東大工) 機学
機学 川上崇章 (東大工学)

山口康隆 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA, Yasutaka YAMAGUCHI and Takanori KAWAKAMI
Dept. of Mech. Engng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The formation mechanism of fullerene, a new type of carbon molecule with hollow caged structure, was studied using the molecular dynamics method. The clustering process starting from isolated carbon atoms was simulated under the sophisticated temperature control. Considering that the time scale of the simulation was compressed, the equilibrium of internal and translational temperature was enforced artificially. The structures of obtained clusters depended on the control temperature, yielding to graphitic sheet for $T < 2500$, fullerene-like caged structure for $2500 < T < 3500$, and chaotic 3-dimensional structure for $T > 3500$. In the clustering process yielding to the caged structure, some precursors with large vibrational energy transformed to the random 3-dimensional structure. On the other hand, in the clustering process yielding to the flat structure, the precursors with the lower vibrational energy always kept the graphitic structure.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Fullerene, Chemical Reaction, Condensation

1. はじめに 1990年に C_{60} や C_{70} 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⁽¹⁾,主に物理・化学の分野で基本物性の解明と超伝導,半導体特性等に着眼した全く新しい応用の為の研究が盛んに行われている.現在のフラーレン生成装置では,数百 Torr 程度のヘリウムなどの希ガス雰囲気中の黒鉛棒間のアーク放電やレーザー照射により,10~15%程度の C_{60} が生成される⁽²⁾.しかし一旦は気体となった炭素原子が C_{60} のように見事な対称性をもつ構造を自発的に形成するメカニズムは依然として明らかとなっていない.このような理論的興味とともに高効率なフラーレン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.

2. 計算方法 炭素原子間のポテンシャルとして,既報^(3,4)と同様に Brenner⁽⁵⁾が考案したポテンシャルを簡略化して用いた.元来このポテンシャルはCVDのシミュレーションのために調整されたものであり, π 結合の影響を考慮し,結合周辺の状態による補正項が追加されている.前報⁽⁴⁾においてこの補正項を含むシミュレーションを試みたが,この項を用いると Brenner が想定していないダングリングボンドを持つ小型のクラスターを扱う上で不都合が生じるためクラスターの成長が再現出来なかった.このため,本報では再度簡略化したポテンシャルを用いた.

運動方程式の積分には Verlet 法を用い,時間刻み $dt = 0.5$ fsとした.クラスタリング過程での温度制御に関しては,実際の生成条件と同様にアルゴンを緩衝ガスとして用いる方法や単純に炭素原子の総運動エネルギーを制御した計算を試みたが⁽³⁾,本研究のシミュレーションは時間スケール

を圧縮したものとなっていることを考慮すると,系全体としての並進温度とクラスター内部の回転・振動温度を平衡状態に保つ方が現実により近いと考えられる.具体的には結合関係にある炭素原子同士をクラスターとみなし,その運動を並進,内部運動に分離しそれぞれについて 0.1ps 毎に目標温度の差が60%となるよう別個に速度スケールを施した.

3. フラーレン構造の形成 真空チャンバー内において単純に密度勾配による拡散のみを考慮すると,炭素原子密度は温度変化と半径方向の拡がりがかancelするためほとんど変化しない⁽⁶⁾.そこで初期条件として200個の炭素原子を周期境界条件を施した一辺80Åの立方体のセルにランダムに配置し,フラーレン構造を形成する可能性について検討した. Fig. 1 に温度を3000Kに制御した系での計算結果を示す.時間進行に伴い代表的なクラスターのサイズが大きくなり,20psでは C_{10} 程度以下の直鎖,リング状の構造,60psで炭素原子数10~40程度の多重環状構造を持つクラスターが現れる.100psではケージに近い構造が生成し,300psで全ての炭素原子が結合しケージ状のクラスターに成長する.

Fig. 2 に300psで生成したケージ状クラスターの成長過程と系全体の振動温度 $T_{v, total}$,各前駆体中炭素原子の平均振動温度(太線)及び単位時間当たり結合変化率(細線)を示す.図中の矢印はクラスター同士が衝突後,次の衝突までにアニールする過程を表す.50~100psの間に C_{10} ~ C_{30} 程度のクラスター同士の衝突により連続的にクラスタリングが起こり,ポテンシャルエネルギーの開放により高温と

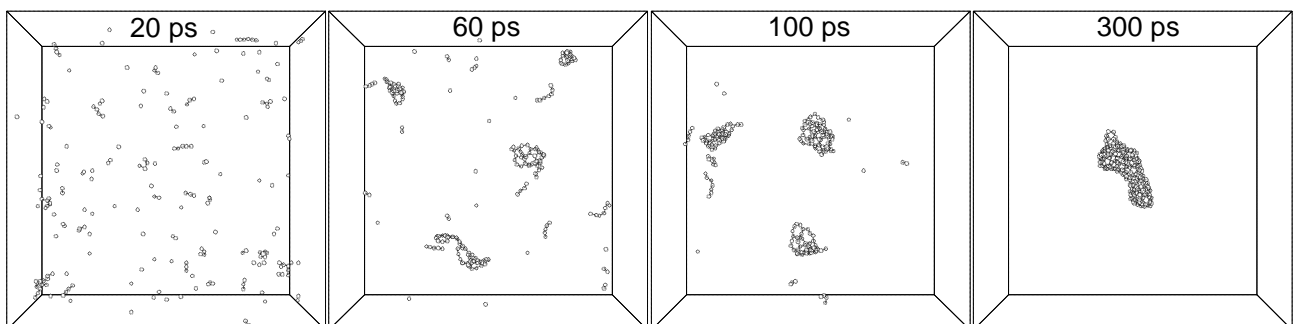


Fig. 1 Assemble of fullerene structure from randomly distributed 200 carbon atoms at 3000K

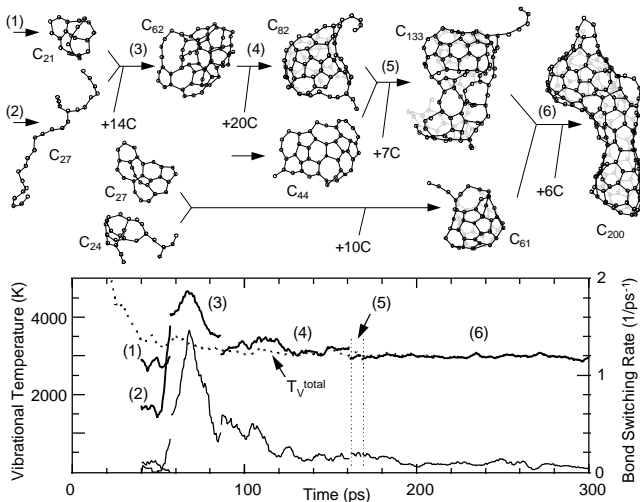


Fig. 2 Clustering process yielding to a caged structure at 3000K

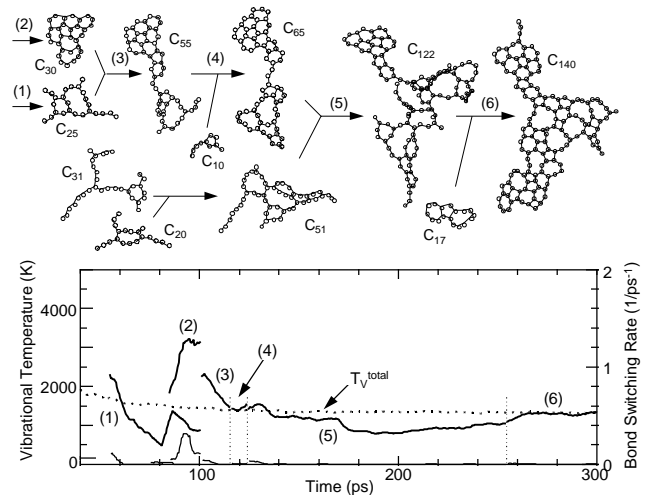


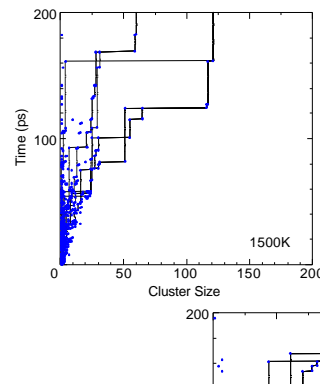
Fig. 3 Clustering process yielding to a flat structure at 1500K

なり、内部で激しく結合変換を行いながら次々に衝突を繰り返す。そして高温状態のままで C_{60} 程度以上に成長し、そこで衝突が減少し冷却され、形状がケージ構造に落ち着く。一方、同一初期条件で制御温度を 1500K とした場合 (Fig. 3), 各過程で常に低温の状態であり、結合変換をあまり行わず、随時平面的な構造を形成しながらクラスターが成長する。

Fig. 4 にクラスターサイズの時間変化を示す。図中、点はクラスター衝突、直線はクラスターの成長履歴を表す。平面的に成長する 1500K では時間にほぼ比例してクラスターサイズが大きくなるのに対し、3000K では $C_{50} \sim C_{80}$ 程度でケージ構造を形成するため衝突断面積が減少しアニールの時間を与えられることになる。

Fig. 5 に同一の初期条件で各制御温度において 300 ps 後に生成するクラスターの形状とそのポテンシャルエネルギー (1 原子あたり) を示す。1000 K 程度では完全に平面的形状になり、2000K 程度で平面に多少のねじれが生じる。2500 ~ 3000K 程度ではアニールが十分に行われポテンシャルエネルギーの低いケージ構造を形成する。3500 ~ 6000K 程度でケージ構造の安定性も失われ三次元的にランダムな不安定構造をとり、更に高温では熱エネルギーによる解離のため C_{10} 程度の直鎖、リング構造以上には成長しない。

4. 結論 計算時間の都合上、実際のフラレン生成過程と比較して密度を圧縮した計算となっているためアニールの効果の見積もりは容易でないが、 C_{60} 程度の大きさのクラスター構造の決定要因は $C_{20} \sim C_{40}$ 程度での温度履歴に起因すると思われる。ケージ構造と比較して $C_{20} \sim C_{40}$ の平面構造は周囲に多数のダングリングボンドを残すため不安定であり、高温下ではより自由度の高い三次元方向に広がる。このため、低温下では平面的安定構造を常に形成しながら成長し三次元的に広がる要素はないが、 $C_{20} \sim C_{40}$ 程度での連続的



クラスタリングなどにより高温となった場合には三次元的広がりをもったまま C_{60} 程度にまで成長する。そこでケージ構造が安定に存在しうる 3000K 程度の温度であれば衝突断面積の小さいケージ構造を形成し、アニールすることでフラレン構造を形成すると思われる。

参考文献 (1) Krättschmer, W. 他, *Nature*, **347** (1990), 354. (2) Haufler, R. E. 他, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** (1991), 627. (3) 丸山 他, 日本伝熱シンポジウム講演要旨集 (1994), 940. (4) 丸山 他, 日本伝熱シンポジウム講演要旨集 (1995), 839. (5) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**-15, (1990), 9458. (6) 丸山 他, 第 10 回フラレン総合シンポジウム講演要旨集 (1996), 175.

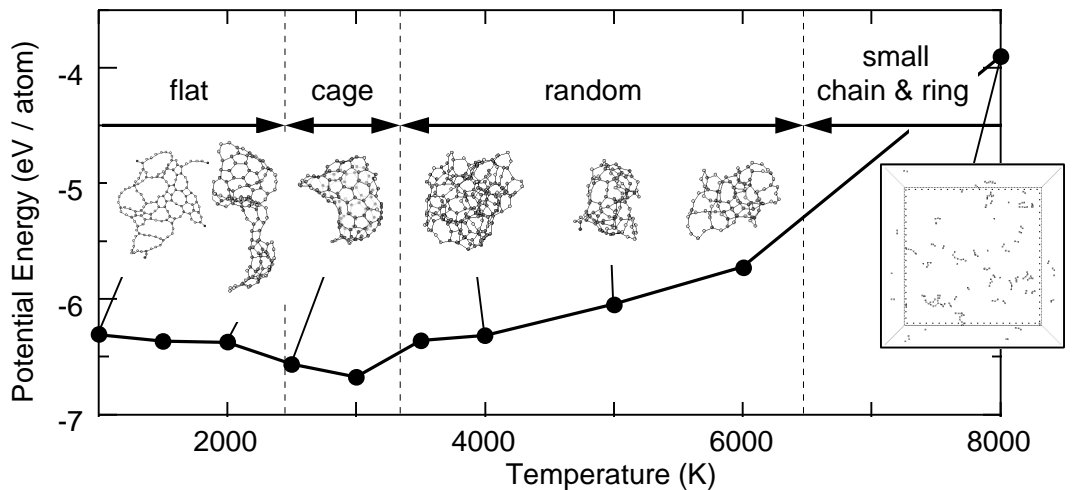


Fig. 5 Structures of clusters at various temperature