

# 分子動力学法による金属内包フラーレン生成過程の検討

## Molecular Dynamics Studies on Formation Process of Metal-Containing Fullerene

機正 \*山口 康隆 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Yasutaka YAMAGUCHI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The growth process of metal-containing fullerene was studied by using the molecular dynamics method. Based on DFT calculations of small clusters  $MC_n$  (M: La, Sc, Ni), a multi-body potential function for M-C interactions was constructed with Morse-type and Coulomb terms. The clustering process starting from isolated 500 carbon and 5 metal atoms was simulated at 3000 K. For La-C system, the open-cap structure surrounding the La atom resulted in the La-containing caged cluster. For Sc-C and Ni-C systems, structures of carbon clusters were not largely affected by metal atoms. The Sc atom was completely encapsulated in the caged structure at the final stage of the growth process, while the Ni atom was not stably encapsulated inside.

**Key Words:** Fullerene, Molecular Dynamics Method, Carbon Cluster, Metal Atoms

**1. はじめに** ランタンなどの遷移金属原子を1つないし複数個炭素ケージ内に含む金属内包フラーレン<sup>(1)</sup>は、単層炭素ナノチューブ<sup>(2)</sup>と並んで広く注目を集めており、実験的、理論的アプローチにより、構造、電子状態などが明らかにされつつあるが、絶対的な生成量が少なく未知な点が多い。フラーレンケージに内包される金属が、第2族のCa, Sr, Ba第3族のSc, Yおよびランタノイドに限られるのに対し、単層ナノチューブの生成には、ケージに内包されないといわれているNiやCoなどが必要とされることが実験的に知られているが<sup>(2)</sup>、生成過程において金属元素がいかなる作用を及ぼし、金属内包、単層ナノチューブを選択するかは理論的に極めて興味深い。著者らはこれまで、分子動力学法により孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程をシミュレートし<sup>(3,4)</sup>、この結果をもとに中空のフラーレン生成機構モデルを提案した<sup>(4)</sup>。本研究では、金属内包フラーレン生成メカニズムの解明に先立ち、金属元素としてLa, Sc, Niを取り上げ、同様のシミュレーションを行い、クラスタリング過程における金属原子の効果について詳細に検討した。

**2. 計算方法** 炭素原子間相互作用ポテンシャルに関しては既報<sup>(3,5)</sup>と同様である。一方、炭素金属間ポテンシャルに関しては、前段階として、小型のクラスター $MC_n$  (M: La, Sc, Ni)についてBecke<sup>(6)</sup>の3変数交換ポテンシャル、Lee-Yang-Parr<sup>(7)</sup>の相関ポテンシャル(B3LYP)を用いた密度汎関数法

(DFT)により計算を行い<sup>(8)</sup>、様々な形状で結合エネルギー、電荷分布を求め、これらの結果に基づき次のようなポテンシャルを構築した。金属炭素系全体のポテンシャルエネルギーは各結合エネルギーの総和で表されるとし、金属原子*i*と炭素原子*j*間の結合エネルギー $E_b$ を

$$E_b = V_R + V_A + V_C$$

$$V_R = f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-b\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\right\}$$

$$V_A = -f(r_{ij}) \cdot B^* \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-b\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\right\}$$

$$V_C = -f(r_{ij}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_C c_M}{r_{ij}}$$

とする。ここで、 $V_R, V_A$ はそれぞれMorse型の斥力と引力、 $V_C$ はクーロン引力を表す。但し、La-C, Sc-C間においては金属原子から炭素系への著しい電荷移動が認められたが、Ni-C間においては、これが無視できる程度に小さかったためクーロン引力項 $V_C$ を省略した。また、カットオフ関数*f*により金属原子の配位数*N*を定義し、Morse型引力項の係数 $B^*$ と荷電数*c*を配位数の関数として表現した。

$$N = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}), \quad B^* = \{1 + b(N-1)\}^d$$

$$c_M = 3 - \exp(-k_1 N + k_2), \quad c_C = c_M / N$$

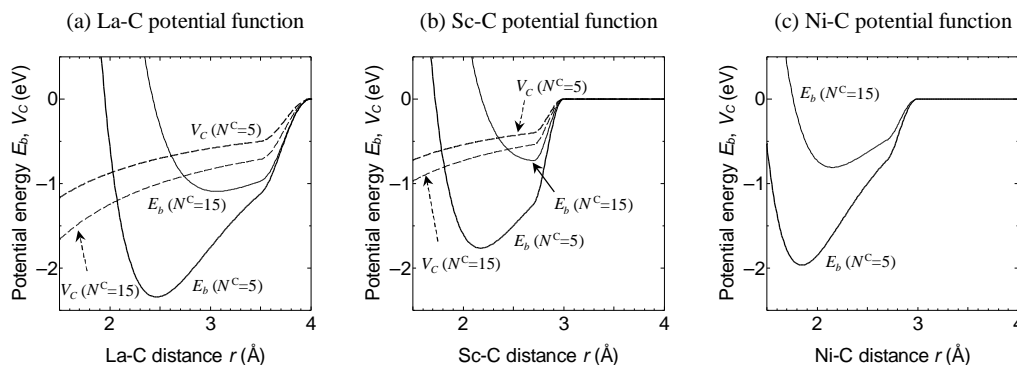


Fig. 1 に配位数ごとの金属炭素間ポテンシャル  $E_b$ 、クーロン力項  $V_C$  のポテンシャルの形状を示す。これらは  $V_C$  の値により定性的に、クーロン力が強い場合(La)、弱い場合(Sc)、無視できる場合(Ni)として分類できる。金属原子間ポテンシャルについても、配位数の関数として同様に表現した<sup>(9)</sup>。

温度制御法に関しては既報<sup>(3,4)</sup>と同様であり、系内のクラスターの運動を並進、回転、振動の運動エネルギー

Fig. 1 Metal-carbon interaction potential function  $E_b$  and Coulomb term  $V_C$  for: (a) La, (b) Sc, (c) Ni.

ーに分離し,各平均温度に対して,0.1 ps 毎に制御温度との差を 60 %に縮小するよう独立に速度スケリングを施す方法を用いた.また,運動方程式の数値積分には Verlet 法を用い,時間刻み $\Delta t$ を 0.5 fs とした.

**3. 結果と考察** 一辺 342 Å の立方体のセルに,500 個の炭素原子と 5 個の金属原子をランダムに配置し,制御温度  $T_c = 3000$  K で計算を行った.これは金属原子を含まない系において, $C_{60}$ ,  $C_{70}$  の中空のケージ構造が生成された温度,密度条件となっている<sup>(4)</sup>.

金属原子として La を用いた場合, Fig. 2 (a)に示すように  $LaC_4$  以下の前駆体は,鎖状の炭素クラスターが La 原子を取り巻く構造 (fan-type)  $LaC_5$  以上のサイズでは,炭素クラスター自体は環状の構造をとるようになり,La 原子は環の上部の位置に付着する.更に  $LaC_{18}$  程度以上では炭素クラスターが多重環構造に変形するが,この際,各炭素原子との間にクーロン力による引力が働くため,炭素クラスターに曲率が生じ,この半球殻状の構造 (open-cap) を保ちながら La 原子を包み込むように成長する.その後, $LaC_{35-42}$  程度でちょうど半球程度になり, $LaC_{60}$  程度のサイズで概ね閉じたケージ構造をとることになる.

一方,金属原子として Sc を用いた場合, Fig. 2 (b)に示すように La 系と比較してクーロン相互作用が小さいため, $ScC_n$  ( $20 < n < 40$ ) の領域において,Sc 原子が炭素クラスターの構造には大きく影響していないことが分かる. $ScC_{43}$  程度で三次元的 open-cage 構造にアニールするが,このサイズでは Sc 原子はケージ構造の開端部に付着し,その後, $Sc@C_{54}$  程度でケージを閉じる直前に,内部にすべり込むかたちで内包される.また  $ScC_{30}$  程度の領域で炭素クラスター自体は平面構造をとるため,複数の Sc 原子を容易にトラップすることが可能であり,実験的に得られているように,La の場合と異なり 2 つ以上の Sc 原子を内包する可能性が示唆される.

また,金属原子として,現在のところ実験的にはケージ構造に内包されないと考えられている Ni を用いた場合, Fig. 2 (c)に示すように Sc 系と非常に類似したクラスター成長過程となる.しかし,Sc 原子が最終段階で内包され,ケージ構造を閉じたのに対し,クーロン相互作用の無い Ni 原子の場合には,七員環,八員環といったケージ構造の欠陥部に付着し,その内外を出入りする様子がみられ,内部に安定に留まることはなかった.このようなケージ構造の欠陥安定化作用がナノチューブ生成メカニズムと大きく関連するものと考えられる.

**4. 結論** 金属炭素間ポテンシャルを配位数の関数として表現し,高温環境下でランダムに分布する孤立炭素原子と金属原子のクラスタリング過程の分子動力学シミュレーションを行った.クーロン相互作用の強い La の場合には,炭

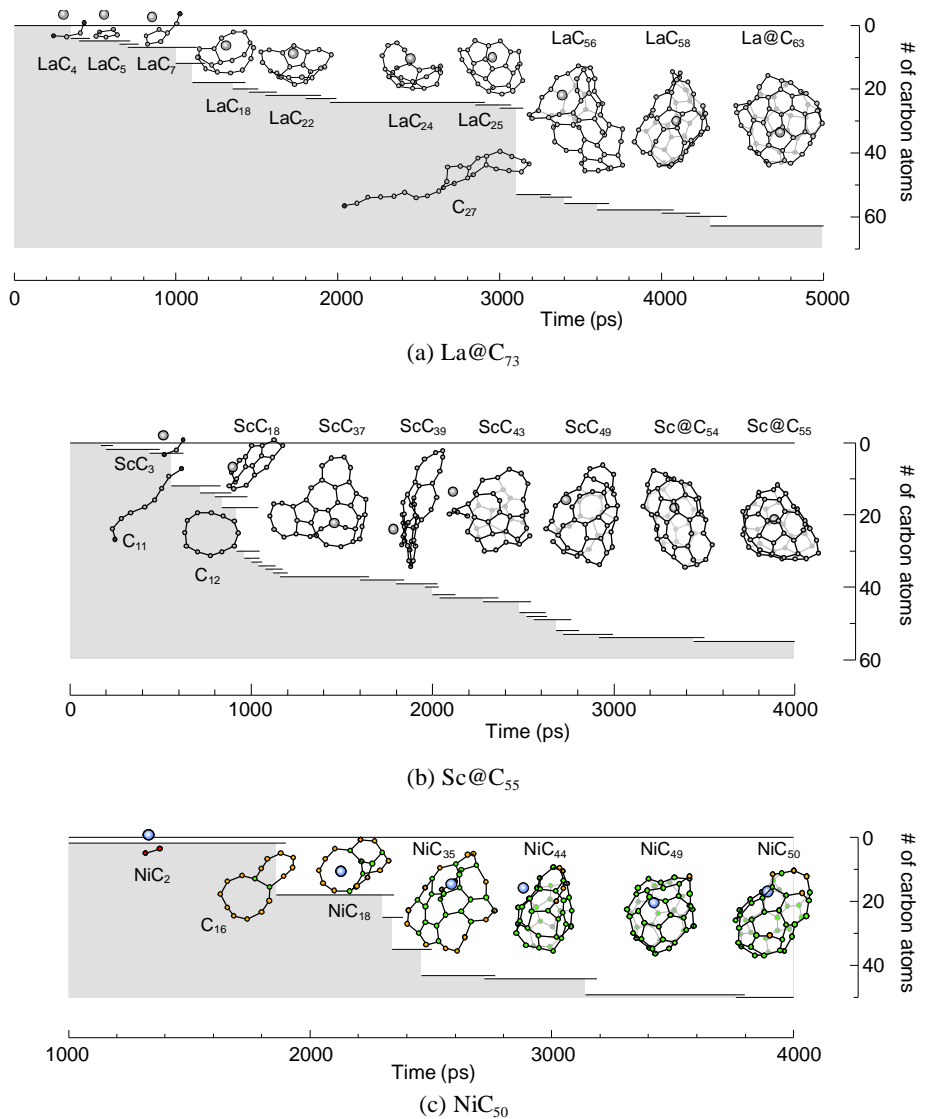


Fig. 2 Growth process of metal attached clusters for: (a)  $La@C_{63}$ , (b)  $Sc@C_{55}$ , (c)  $Ni@C_{50}$ .

素原子が La を核として取り巻くように規則的に成長し,金属内包フラーレンに至り,一方,Sc の場合は炭素クラスターの成長には影響せず閉じる直前に内包された.さらに Ni の場合は Sc と類似した成長過程となるが,最終的には大きめの 7~8 員環上に配置して,ケージ構造に完全に内包されることはなかった.

最後に,本研究の一部は文部省科学技術研究費特別研究員奨励費 08004746,萌芽的研究 10875047 の補助を受けた.

**参考文献**

- (1) Chai, Y., 他 8 名, J. Phys. Chem., 95 (1991), 7564.
- (2) Thess, A., 他 14 名, Science, 273 (1996), 483.
- (3) 山口・丸山, 機論(B), 63-611 (1997), 2398.
- (4) 丸山・山口, 機論(B), 63-611 (1997), 2405.
- (5) Brenner, D. W., Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458.
- (6) Becke, A. D., J. Chem. Phys., 82 (1993), 5648.
- (7) Lee, C., 他 2 名, Phys. Rev. B, 37 (1988), 785.
- (8) Frisch, M. J., 他 34 名, Gaussian 94 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- (9) Yamaguchi, Y. & Maruyama, S., European Phys. J. D, submitted.