

## 5. 炭素クラスター合成過程の分子シミュレーション

丸山 茂夫

(東京大学工学部総合試験所)

### A Molecular Dynamics Simulation of Fullerene Formation Process

MARUYAMA Shigeo

Engineering Research Institute, The University of Tokyo

2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

author's e-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

#### Abstract

Molecular dynamics simulations of fullerene formation process are described. Starting from randomly distributed 500 gas-phase carbon atoms, formation of caged carbon structure is demonstrated. Combined with annealing simulations of imperfect caged structures toward the perfect  $C_{60}$  and  $C_{70}$  structures, a fullerene formation model through random-raged structure is proposed. In addition, a molecular dynamics simulation of formation of endohedral metallofullerene is also demonstrated.

#### Keywords:

molecular dynamics method, Fullerene, carbon cluster, annealing, formation process, endohedral metallofullerene

#### 5.1 はじめに

フラーレンの量的生成方法がいわば偶然に発見されたこともあり,その生成機構に関しては依然として未知の部分が多い.アーク放電やレーザー照射による加熱によって一旦は原子状態になった炭素がどのような反応過程を経て, $C_{60}$ のような極めて対称性の高い構造を選択的に形成するかが最大の謎であるが, $C_{60}$ よりも $C_{70}$ さらにより大きいフラーレンや黒鉛の方がエネルギー的には安定であることからこの説明は簡単でない.アーク放電法などで生成する高次フラーレンの魔法数  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  と異性体構造の選択性,金属内包フラーレンにおける金属の選択性(La, Y, Sc, ..)と魔法数  $M@C_{82}$ ,  $M@C_{84}$ , 単層ナノチューブ生成における

金属の役割などについても謎が多い.さらに,現在のところ陽イオンの質量分析のみで観察される  $LaC_{60}$  や  $CaC_{60}$  はどのような構造であるかも未解明である.これらの謎に対する理論的な興味とともに,金属内包フラーレンの大量合成,ナノチューブ生成の制御などの可能性に向けて生成機構を検討することは不可避である.

#### 5.2 フラーレン生成モデル

Smalley ら[1]は炭素クラスターのネットワーク構造に5員環を加えることによってダングリリングボンドの数が減少することを示し,ペンタゴンロードと呼ばれるモデルを提案している[Fig. 1 (a)]. $C_2$  や  $C_3$  が次々に結合してネットワーク構造を形成する段階で,5員環が加わ

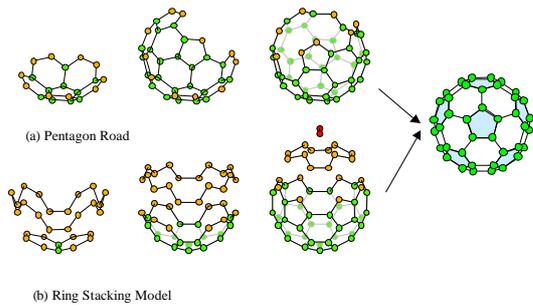


Fig. 1. Pentagon Road [1] and Ring Stacking Model [2]

ると一定の曲率をもち、ダングリングボンド数が減少するために5員環による歪みを勘案してもエネルギー的に有利になると説明している。ここで、5員環が2つ並びようなネットワーク構造は局部的に極めて不利なエネルギー状態となるため存在できないという Isolated Pentagon Rule (IPR)の基で、成長過程で常に5員環数を最大としてダングリングボンドを減らすような構造を選択していくと自動的に  $I_h-C_{60}$  構造が形成される。この IPR ルールによると最小の閉殻構造は  $C_{60}$ 、二番目は  $C_{70}$  ということになるが、より大きなサイズでは多数の異性体が考えられる。一般にマクロ量で生成されるフラーレンが IPR を満たすという仮定は高次フラーレンの幾何学的構造を決める上での拠りどころとなっている。

阿知波ら[2]は適当な大きさの環状クラスターが積み重なってフラーレンが形成されると考えるリングスタッキングモデル[Fig. 1(b)]を提案している。前述のペンタゴンロードとの違いは、成長段階で  $C_2$  や  $C_3$  が加わるか環状クラスターが加わるかである。実際にレーザー蒸発クラスター源では  $C_{10}$  程度から  $C_{20}$  程度の範囲で環状のクラスターが多量に生成されるものの、そう都合がよく環状の構造が積み重なるか、環状のクラスターが結合した場合のポテンシャルリリースによってそれ以前の構造が保存されるかなどの批判もあるが、IPR の条件と中間生成物のエネルギー的な安定性も含めて考えると、高次フラーレンの魔法数 [3]や  $C_{76}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  で選択的に生成される異性体 [4]の幾何学構造を説明できる非常に強力なモデルである。

Heath [5]が提案したフラーレンロードとよばれるモデル [Fig. 2(a)]は  $C_{30}$  程度の大きさから閉じたフラーレン構造をとり、レーザー励起による  $C_2$  解離 [6]の逆の反応によって  $C_2$  が加わり、より大きなフラーレンに成長していくとの考え方である。 $C_2$  の追加する6員環には対向する2方向に接する5員環が必要であり、 $I_h-C_{60}$  で

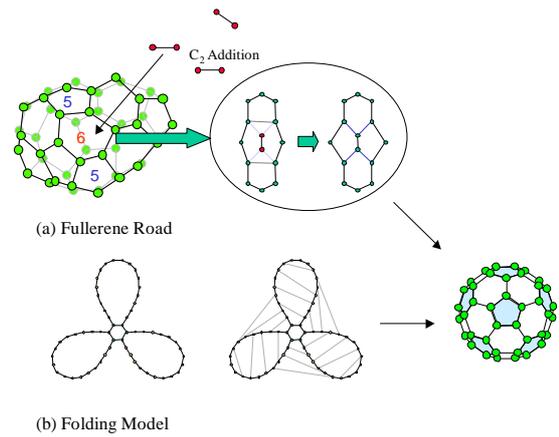


Fig. 2. Fullerene Road [5] and Folding Model [7]

はこのスポットがないことからこの反応は  $C_{60}$  で止まると考えられる。

Bowers ら [7]と Jarrold ら [8, 9]は、2-5 Torr のヘリウムを充填し電場を加えたドリフトチューブ中を質量選別されたクラスターイオンを通過させるイオンクロマトグラフィー実験で、 $C_{60}^+$ の異性体である環状や二重環、三重環のクラスターが高温で変形してフラーレン構造となると示唆される結果を得ている。これに基づき Fig. 2(b)に示すように多重環構造がフラーレン構造へとアニールするとのモデルを提案している。クラスター源での生成条件がアーク放電法など同一であると仮定すると極めて有力なモデルである。

上述のいずれのモデルにおいても初期的には原子蒸気からスタートしてクラスターが生成するとの立場であり、 $^{12}C$  と  $^{13}C$  の同位体割合を変えた混合材料を用いたフラーレン生成実験 [10, 11]によっても炭素原子が一旦は完全な原子まで分解されていると結論されている。ところが、ナフタレンを用いた燃焼合成においては、元々のナフタレン構造の影響を色濃く残すと考えられるフラーレンの魔法数が選択されることが報告されており [12]、炭素が原子状態まで分解することがフラーレン合成の必須条件とは考えにくい。さらに、炭素材料が加熱され、アモルファス状の炭素の塊が飛び出すとの仮説などもあり得る [13]。

### 5.3 フラーレン生成過程の分子動力学法シミュレーション

フラーレン生成に関して、分子動力学法などを用いたシミュレーションが試みられているが、現実的な密度と時間における計算は不可能であり、60 個の炭素原子からなるグラフィイトの破片 [14]、三重環構造 [15]、そ

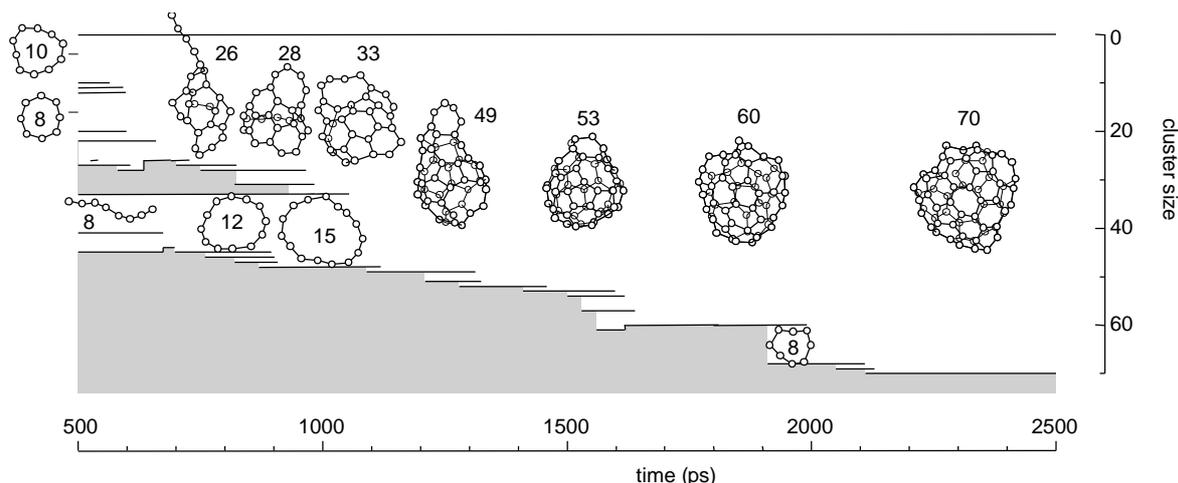


Fig. 3. A dynamic path to a caged cluster  $C_{70}$  by a molecular dynamics simulation [19].

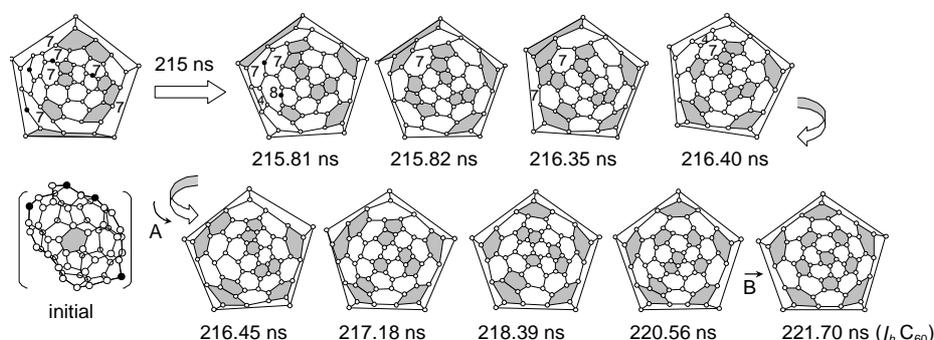


Fig. 4. Annealing process to the perfect  $C_{60}$  [20]. Pentagons are marked as gray face. Open and solid symbols represent atoms with three bonds and atoms with a dangling bond, respectively

他の前駆体構造 [16]を初期条件として用いたものや球面的な境界条件を課して60個の炭素原子がケージ構造を生成する過程をシミュレート [17,18]したものが多く、著者ら [19, 20]は炭素原子間に Brenner [21]のポテンシャルを簡略化して用いて、ランダムに配置した500個の孤立炭素原子がクラスター形成する分子動力学法シミュレーションを行い、制御温度を3000Kとすると不完全ながらケージ状の幾何学形状をとる  $C_{60}$  や  $C_{70}$  が生成されることと、これらを2500Kでアニーリングすることによって完全なフラレン構造に至る計算を行った。

分子シミュレーションにより得られた代表的クラスターの成長過程 [19]を Fig. 3 に示す。シミュレーション開始から2500 ps 後に実現されたケージ状の  $C_{70}$  クラスターについて、時間をさかのぼって、どの時点でどのような構造のクラスター同士が合体して出来たのかという成長履歴の概略を表現した。例えば、約1900 ps から

約2000 psの間では独立して存在していた  $C_{60}$  と  $C_8$  が、約2000 psの時点で合体して  $C_{68}$  となり、その後約2100 psの時点でC原子が加わり  $C_{69}$  となり、約2130 psに更にもう一つのC原子が加わって  $C_{70}$  となったという過程が示されている。ただし、 $C_8$  より小さなクラスターの前歴については図から省略している。成長過程初期の  $C_{20}$  以下の前駆体は、基本的に鎖状構造、あるいはリングで構成される極めて単純な構造をとっている。これらが  $C_{20}$  程度に成長する段階で三次元的に不規則な構造をもつクラスターに変化している。そして不安定な状態で構造を無秩序に変化させながら  $C_{40}$  以上に成長し、その後、 $C_{50}$  程度の大きさでケージ構造に移行し始める、この大きさで、アニーリングにより完全なケージ構造を模索する。更に  $C_{60}$  程度に成長するとケージ状といえる構造を形成し、よりフラレンに近い構造をとっていることが分かる。

## 5.4 アニールとネットワーク構造の組み換え

前節の分子動力学法シミュレーションでは、現実のアーカ放電法によるフラーレン生成装置と比べておよそ 1000 倍程度の高密度の炭素原子を用いて、炭素原子のクラスタリングによる生成熱を緩衝ガスを模擬した人工的な方法で急速に冷却することによってつじつまを合わせている。このようなシミュレーションによっては、クラスター構造のアニールが不十分となるのは明らかである。そこで、分子動力学法で計算された不完全ケージ構造の  $C_{60}$  クラスタを独立に取り出し、2500K の温度制御のもとで長時間のアニールを試みた結果 [20]の最終段階を Fig. 4 に示す。アニールの初期にはダングリングボンドを伴う炭素原子（黒丸）を含み、かつ 7, 8 員環、隣接する 5 員環群が存在するが、直に全ての炭素原子が三本の結合手を持つ状態となる。その後 5 員環 6 員環のみの構造となり、最終的にフラーレン構造  $I_h-C_{60}$  に至る。これらの構造の組み替えは全て、Fig. 5 に示されるような Stone-Wales (SW)変換 [22]が Generalized Stone-Wales (GSW)変換 [23]である。ここで Fig. 5(a)に示される SW 変換では白ヌキの原子間の結合を 90 度回転させることで 5 員環、6 員環の配置が変化しているが、この過程で各 2 つの 5 員環、6 員環を構成

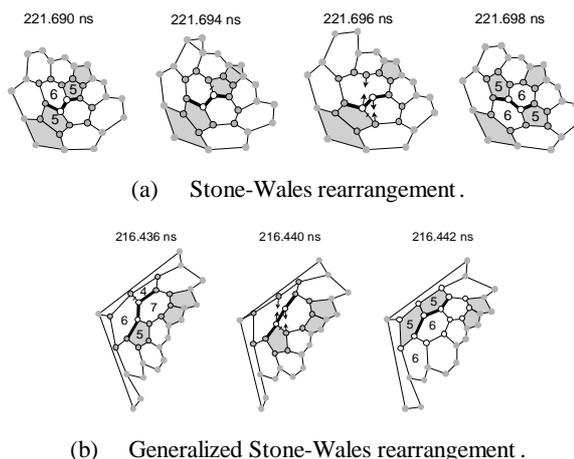


Fig. 5. Network transformations through Stone-Wales rearrangements [20].

する炭素原子外部の結合状況は全く変化しておらず、また、消滅する結合、新規結合ともに最小の 2 つで構造を変化させている。また、これ以外の配置でも、Fig. 5(b)に示すように SW 変換と同様の経路を辿る GSW 変換によりネットワーク構造が変化している。この古典分子動力学法では、およそ 2.5eV の活性化エネルギーで次々に SW 変換が実現するが、この変換の量子化学的な解釈は議論のあるところである [24]。

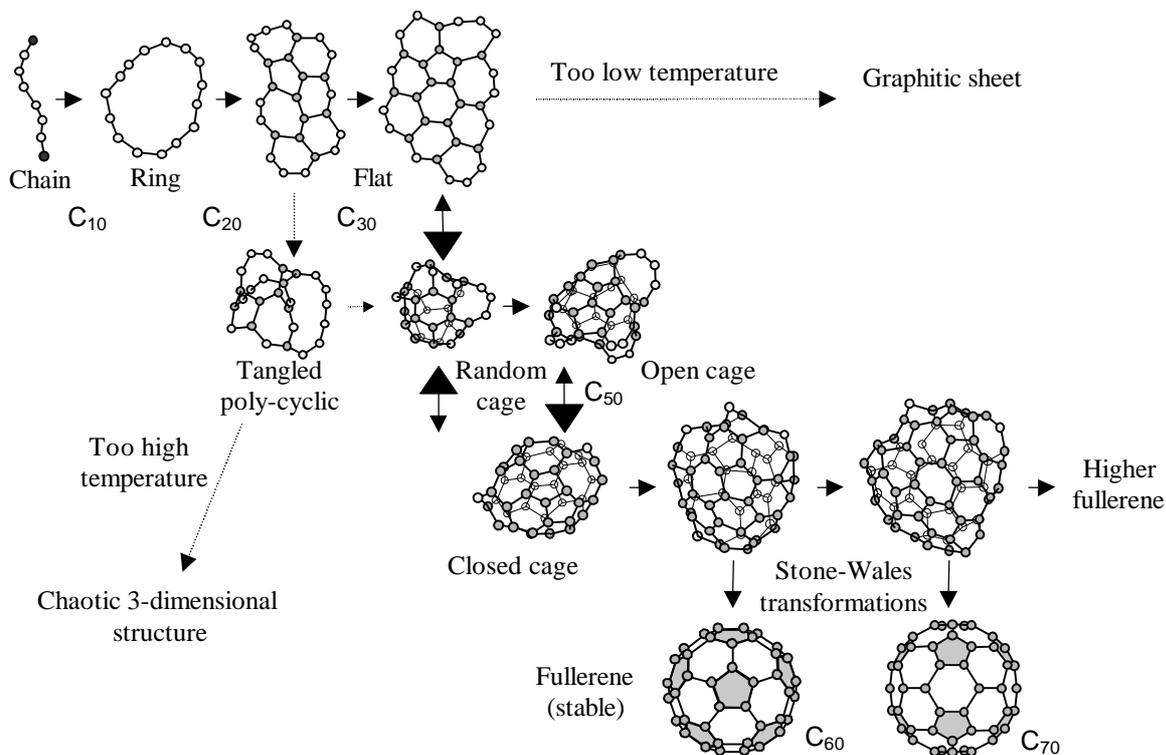


Fig. 6. Proposed fullerene formation model [20].

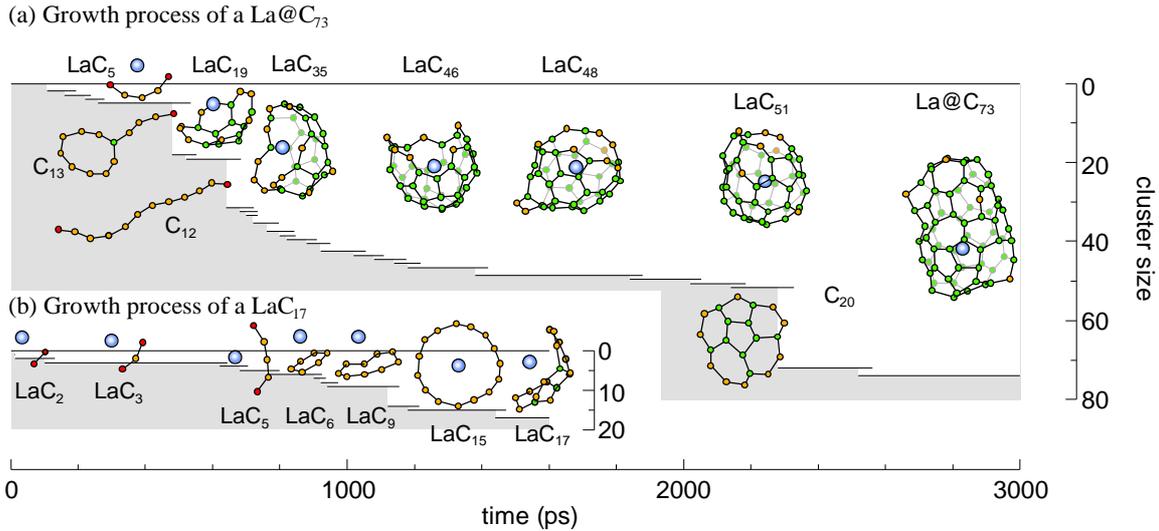


Fig. 7. Growth process of La attached clusters [26]: (a)  $\text{La@C}_{73}$  and (b)  $\text{LaC}_{17}$ .

## 5.5 分子シミュレーションに基づくフラレン生成モデル

一連のシミュレーションから構築されたフラレン生成モデルを Fig. 6 に示す[20]. 気体状態からクラスターが成長する際,  $\text{C}_{10}$  程度までは鎖状,  $\text{C}_{10}$  から  $\text{C}_{20}$  程度までは環状構造となる. ここまでは, クラスタ実験[25]や他のモデルとも一致し, 環状構造の歪みと鎖状の両端のダングリグボンドとの競合で説明できる. その後, 平面的構造が大半となるが, およそ  $\text{C}_{30}$  を境に三次元的な構造が凌駕する. ここで, 系の制御温度が低い場合(急冷)には, 三次元的な形とならずに平面的なまま順次成長して最終的にグラファイトとなり, 逆に温度が高い場合には三次元的なランダムな形状になってしまう. 適当な温度条件の場合は, ほぼ閉じたランダムケージといえる形でさらに成長を続けながら, IPR 5/6 面体を目指したアニーリングが進む. 十分にアニーリングが可能な温度で比較的小さなクラスターの付加反応が頻繁に起こると考えると, ほとんどのクラスターが初めて IPR を満たす  $\text{C}_{60}$  まで成長してそれ以上付加反応を拒否する. 十分なアニーリングが進む前に  $\text{C}_{60}$  より大きくなった場合には次に IPR を満たす  $\text{C}_{70}$ , さらに高次フラレンへと成長を続ける. 結果的にはフラレンロードモデルと類似しているが, 途中段階がフラレン構造でなくランダムケージであり, より自由な付加反応を許している点が異なる.

## 5.6 金属内包フラレン生成の分子シミュレ

### ーション

著者らは, 空のフラレンと同様に金属内包フラレンが生成される過程の分子動力学法シミュレーションも試みた[26]. 密度汎関数法による小さな炭素クラスターと金属原子との混合クラスターの *ab initio* 計算によって, 炭素クラスターから金属原子への電荷の移動に基づくクーロン力を大まかに見積もり, 第一近似的に炭素クラスターと金属原子との相互作用ポテンシャルを構築した. 500 個の炭素原子と 5 個のランタン原子をランダムに配置し, 分子動力学法シミュレーションを行った場合のランタン原子を含むクラスターの成長過程 [26] を Fig. 7 に示す. シミュレーション開始からそれぞれ, (a) 3000 ps に実現されたランタン内包型の  $\text{La@C}_{73}$  クラスタ (@ は内包を表す) および, (b) 1600 ps 後に実現された  $\text{LaC}_{17}$  クラスタについて, 時間をさかのぼって, どの時点でどのような構造のクラスター同士が合体して出来たのかという成長履歴の概略を表現した.

Fig. 7(b) に示すように, 成長過程初期の  $\text{LaC}_5$  以下の前駆体は, 鎖状の炭素クラスターがランタン原子を取り巻く構造 (fan-type) をとるが, この構造は *ab initio* 計算[27]により, エネルギー的に最安定であると言われる構造と定性的に一致する.  $\text{LaC}_{20}$  程度より大きくなると, Fig. 7(a) に示すように, 正イオンとなったランタン原子と負電荷の炭素クラスターがクーロン力によって強く引き合い, 半球殻状の構造 (open-cap) を保ちながらランタン原子を包み込むように成長し,  $\text{LaC}_{35-42}$  程度ではちょうど半球程度の構造をとる. この構造を保ちながら  $\text{LaC}_{30}$  程度にまで成長するが, この時点では未だ炭素原

子数が足りないため、ケージ構造を完全には閉じられない。この系では、その後偶然に  $C_{20}$  クラスタとの衝突により、一気に  $La@C_{70}$  以上に成長し、ここで閉じたケージ構造をとることになる。中空のフラレンの場合と同様に、実際の時間スケールとの対応を考えると、この程度のサイズで完全な金属内包フラレン構造にアニールすることで、その後の成長が止まり、そのサイズに留まることが出来ると考えられる。

### 参考文献

- [1] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. J. Conceicao, C. M. Jin, L. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **206**, 627 (1991).
- [2] T. Wakabayashi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465 (1992).
- [3] Y. Achiba and T. Wakabayashi, *Z. Phys. D*, **26**, 69 (1993).
- [4] T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Kikuchi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 470 (1993).
- [5] J. R. Heath, "Fullerenes," Ed. G. S. Hammand & V. J. Kuck, American Chemical Society, Washington, D. C., (1992), p. 1.
- [6] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988).
- [7] G. Helden, N. G. Gotts and M. T. Bowers, *Nature*, **363**, 60 (1993).
- [8] J. Hunter, J. Fye and M. F. Jarrold, *Science*, **260**, 784 (1993).
- [9] D. E. Clemmer, K. B. Shelimov and M. F. Jarrold, *Nature*, **367**, 718 (1994).
- [10] J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren and R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9394 (1991).
- [11] T. W. Ebbesen, J. Tabuchi and T. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 336 (1992).
- [12] R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Nature*, **366**, 728 (1993).
- [13] 阿知波洋次, *セラミックス*, **33**, 428 (1998).
- [14] D. H. Robertson, D. W. Brenner and C. T. White, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6133 (1992).
- [15] V. A. Schweigert, A. L. Alexandrov, Y. N. Morokov and V. M. Bedanov, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 221 (1995).
- [16] S. Makino, T. Oda and Y. Hiwatari, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1845 (1997).
- [17] J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **45**, 12062 (1992).
- [18] T. Y. Astakhova, S. A. Shaginyan and G. A. Vinogradov, *Fullerene Science Technology*, **4**, 347 (1996).
- [19] Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- [20] S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- [21] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**, 9458 (1990).
- [22] A. J. Stone and D. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986).
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes," Academic Press, New York, (1996), p. 144.
- [24] E. Osawa, Z. Slania, K. Honda and X. Zhao, *Fullerene Science Technology*, **6**, 259 (1998).
- [25] S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- [26] Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *European Physical Journal D*, **9**, (1999), in press.
- [27] D. L. Strout and B. M. Hall, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18007 (1996).