

フラーレン生成過程のシミュレーション

まるやま しげお やまぐち やすたか
東京大学工学部 丸山 茂夫, 山口 康隆

はじめに

C_{60} や C_{70} をはじめとするフラーレンを生成することは比較的簡単な手法によって可能であるが、その生成機構に関しては依然として未知の部分が多い。いずれの生成手法においても孤立炭素原子または小さなクラスターが凝縮する過程で C_{60} 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。そこで、著者らはフラーレン構造形成過程の動力学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、不完全ながらフラーレンに近い構造を得た⁽¹⁾。さらに、そこに現れる各種の前駆体の挙動について詳細に検討した結果、生成過程における前駆体のアニールの程度がフラーレン生成における重要な因子であることが示唆された⁽²⁾。ただし、計算時間の制約のために計算に用いた炭素の初期密度を非常に高くかつ冷却速度を非常に速く設定した計算となっており、現実の物理現象との比較は容易ではない。そして、より低密度の場合や低温に保った場合にはフラーレンよりはグラファイトに近い構造が計算されている⁽³⁾。本研究では前駆体のクラスターがどのような温度履歴を持つ場合にフラーレン構造を選択するか、また、 C_{60} 程度の大きさが選択的に生成される理由についての検討を行う。

分子動力学シミュレーション

計算手法は、既報⁽¹⁻³⁾と同様であり、炭素原子間のポテンシャルは、Brenner⁽⁴⁾が考案したものを簡略化して用いた。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系のポテンシャル $E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})]$ とする。ここで、 $V_R(r_{ij})$ は反発力、 $V_A(r_{ij})$ は引力、

$B_{ij}^*(\mathbf{q}_{ijk})$ は、結合 $i - j$ と結合 $i - k$ との角度 \mathbf{q}_{ijk} によって原子の結合状態を表す関数である。運動方程式の積分にはVerlet法を用い、時間刻み Δt は0.5 fsとした。

初期条件として全方向に周期境界条件を課した一辺80Åの立方体の中に200個の炭素原子をランダムに配置して、0.25 psごとに炭素原子の温度制御を行ってその平均温度を3000K一定に保った。ここでの制御量である平均温度とは系全体の運動エネルギーである。温度の絶対値については疑問が残るが、3000Kは本ポテンシャルを用いた場合にフラーレン構造 C_{60} が安定に存在できる最高温度である。

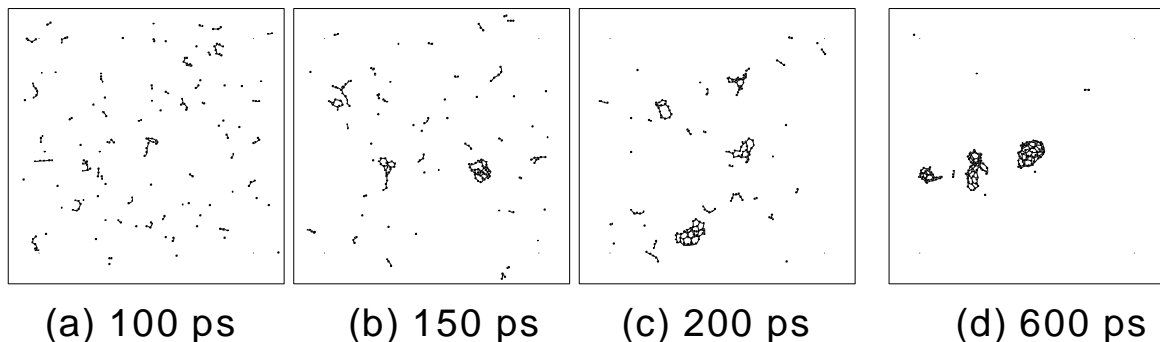


図1 シミュレーションの過程

計算の結果を図1に示す．前報⁽¹⁻³⁾と同様であるが時間と共に代表的なクラスターサイズが大きくなっていく様子が分かる．

100psまで計算が進むと図1(a)に示すように，最大でC₁₀程度までのチェーンやリングの小クラスターとそれより小さなクラスターとなる．その後，150psから200psまでの間にかなり大きな3次元的なクラスターが成長し，600ps後には中空ケージ的な不完全フラレンC₇₉とグラファイト的なクラスターが2つできている．

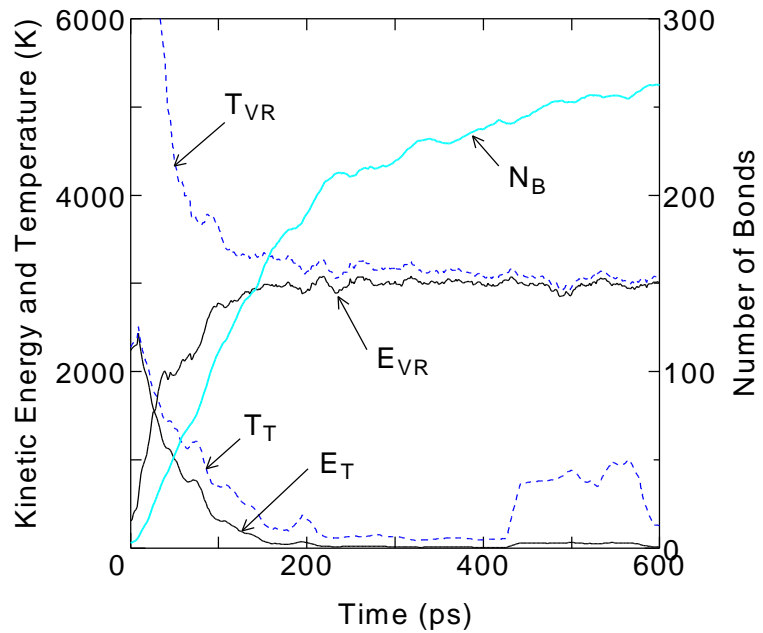


図2 運動エネルギー・温度と総結合数の変化

クラスターの温度履歴

系全体の運動エネルギー

E_{Total} は一定としたものの，ク

ラスターが生成するに伴い新たな振動及び回転の自由度が現れる．そこで，クラスターの並進エネルギー E_T と振動・回転のエネルギー E_{VR} とを分離して整理したのが図2である．ここで， $E_{Total} = E_T + E_{VR}$ である．また，それぞれを温度 T_T 及び T_{VR} としたものと系全体の総結合数 N_B もプロットした．クラスターが生成・成長して振動の自由度が増加すると共に E_T が減少して E_{VR} が E_T に近づく．小さなクラスターや孤立原子が衝突して結合するときにはポテンシャルエネルギーの緩和に従って振動温度が相当に上昇し，100 ps程度までの間では T_{VR} は相当に高くなる．クラスターのサイズが大きくなると振動の自由度が増加して温度上昇は比較的小さくなる．また，この計算の場合には系全体の運動エネルギー E_{Total} を一定に制御しており，100 ps程度以後では E_{Total} は E_{VR} で決まってくるので， T_{VR} は制御温度に近づく．

それぞれの前駆体がどのような温度履歴を持っていたかを検討したのが図3と図4である．前駆体としては，図3に示すように最終的にC₇₉を形成するまでの代表的なクラスターを選んだ．それぞれの前駆体が次の衝突までの間にどのような温度履歴 E_{VR} を持っていたかをプロットしたのが図4である．図3中で選択した(1)～(8)の過程に対応する．3次元的な構造はC₂₉とC₃，C₄，C₈などが次々と衝突して，アニール(6)を経てC₅₁が形成される途中でできている．これが最終的なフラレン的構造C₇₉の基礎となっている．図4の温度変化から分かるように

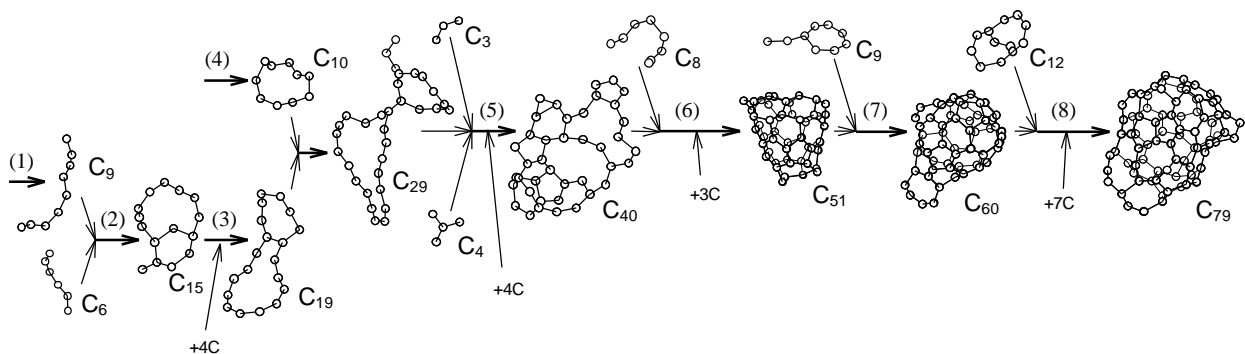


図3 不完全フラレンC₇₉に至る代表的な前駆体

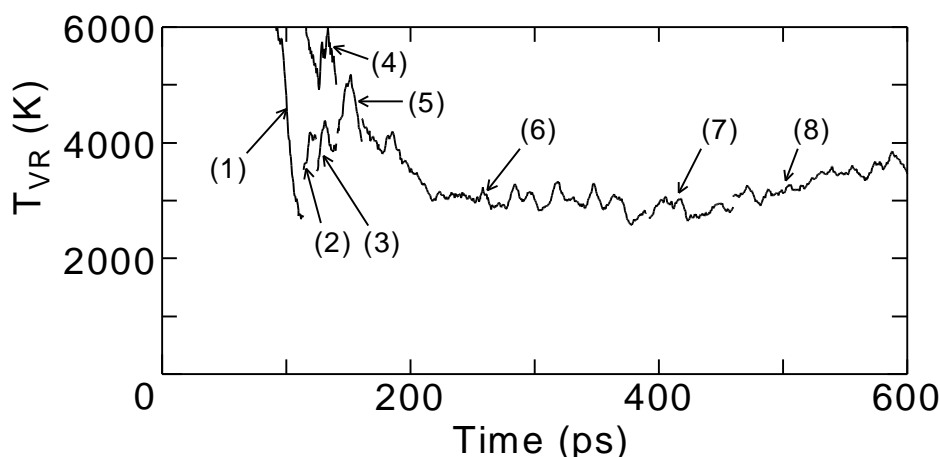


図4 前駆体の振動温度の変化

計算初期に現れる比較的小さなクラスターは連続的な衝突とクラスタリングの為に非常に高くかつ変動の激しい振動温度 T_{VR} をもつ[図4(1)-(4)]。一方、その後の中型のクラスターは衝突頻度が減少すると多くの振動自由度の為に徐々に冷却されながらアニールする[図4(6)]。図3の $C_{40}+C_8$ が C_{51} にアニールする(6)の過程がフラレン構造の基礎となる3次元構造の生成を支配しており、実際には図4(6)がほぼ一定値3000Kとなる210ps程度の時点で3次元構造が完成している。恐らく、 C_{30} から C_{40} 程度の大きさのクラスターに成長した時点である程度以上の振動温度を持ち、これが十分にアニールして3次元構造となるまでのあいだ一定温度以上に保たれることがフラレン構造につながると考えられる。理想的には図4に示すようにちょうどこの過程が終了する頃に構造変化が緩慢になる温度まで冷却しているのが都合がよい。また、最終的なフラレンの大きさが C_{60} 程度となるためにはこのアニール過程の時点では系のモル密度が十分に小さくなって余分な衝突がなくなっていることが必要である。

以上の計算結果は系全体の運動エネルギーを一定とした場合に偶然フラレン的な構造が生成された場合についてである。 E_T , E_{VR} や衝突頻度がどのように変化する場合にフラレン構造が選択され、かつ C_{60} の特異性が現れるのかを検討し、かつ、実際の物理現象における緩衝ガスの衝突やクラスターの拡散が E_T , E_{VR} や衝突頻度とどのように関係するかをさらに検討する。

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」、及び奨励研究）による補助を受けた。

参考文献

- (1)丸山・山口：第7回 C_{60} 総合シンポジウム講演要旨集, p.133 (1994).
- (2)丸山・山口：第8回 C_{60} 総合シンポジウム講演要旨集, p.147 (1995).
- (3)S. Maruyama & Y. Yamaguchi: *Thermal Science and Engineering*, Vol. 3, No. 3 (1995) in print.
- (4) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 9458 (1990).

連絡先

〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部機械工学科 丸山茂夫
 TEL: 03-3812-2111 (内線6421) FAX: 03-5800-6983
 E-Mail: maruyama@mech.t.u-tokyo.ac.jp