

フラーレン生成過程のシミュレーション

東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻

まるやま しげお やまぐち やすたか かわかみ たかのり
丸山 茂夫, 山口 康隆, 川上 崇章

はじめに

既報において⁽¹⁻⁴⁾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。また、より低密度の条件や低温に保った条件ではフラーレンよりむしろグラファイトに近い平面的構造が計算されること等から冷却条件と前駆体のアニールとが重要な因子であることが示唆された。但し計算時間の制約のために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。特に、前駆体クラスターの衝突頻度を定める密度の影響が曖昧であった。また、現実のフラーレン生成装置における時間進行ではクラスターの並進・回転・振動温度はおおよそ平衡に近いと考えられるが、前報までの計算における系全体の運動エネルギーを一定に制御する温度制御法では並進温度、内部温度が目標温度とはかなり異なる状態であった。これらの問題を踏まえて、本報では現実のフラーレン生成装置における温度・密度変化を見積もるとともに並進と内部（振動・回転）温度とで独立の制御を行った。

計算手法

フラーレン生成装置であるアーク放電法のチャンバー内部に関して、アーク中心温度4000K（半径5mm）、チャンバー外壁温度400K（半径100mm）の球対称温度分布を仮定すると、炭素原子がクラスタリングせずさらに濃度勾配により単純拡散する場合、拡散時間と温度、炭素原子数密度は Fig. 1 のようになる。炭素原子数密度は中心からチャンバー外壁に向かって拡散による減衰と温度の低下とがキャンセルして全体としての数密度変化は比較的小さく、チャンバー外壁付近での密度はアーク中心での密度の1/2 程度である。このため、一定サイズの計算領域で炭素原子数一定としていた既報⁽¹⁻⁴⁾の計算の手法も大きな問題でなかったと考えられる。

炭素原子間のポテンシャル⁽⁵⁾は既報⁽¹⁻⁴⁾と同様である。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た。既報⁽¹⁻⁴⁾では系全体の運動エネルギーを制御量としたが、本報ではクラスターの温度を並進温度と内部温度に分離しそれぞれを別個に制御を行うことにより、並進温度、内部温度を同一の目標温度に収束させた。

分子動力学シミュレーション

シミュレーションの温度の絶対値については疑問が残るが、本ポテンシャルを用いた場合にフラーレン構造C₆₀が安定に存在できる最高温度が3000Kであることが目安となる。計算条件をTable 1に示す。これらの結果得られた最終的なクラスターの形状とそのポテンシャルをFig. 2に示す。#2, 3で現実の現象との対比のため温度履歴を持つ系に関する計算を試みた。

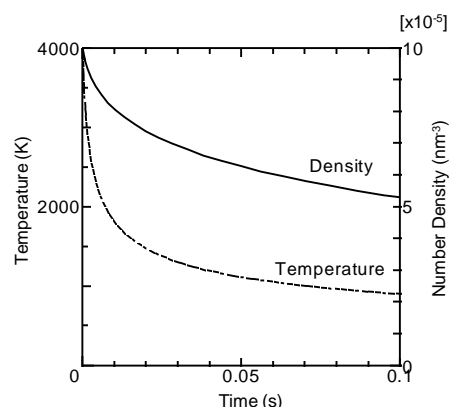


Fig. 1 Temperature and density distributions in arc discharge chamber.

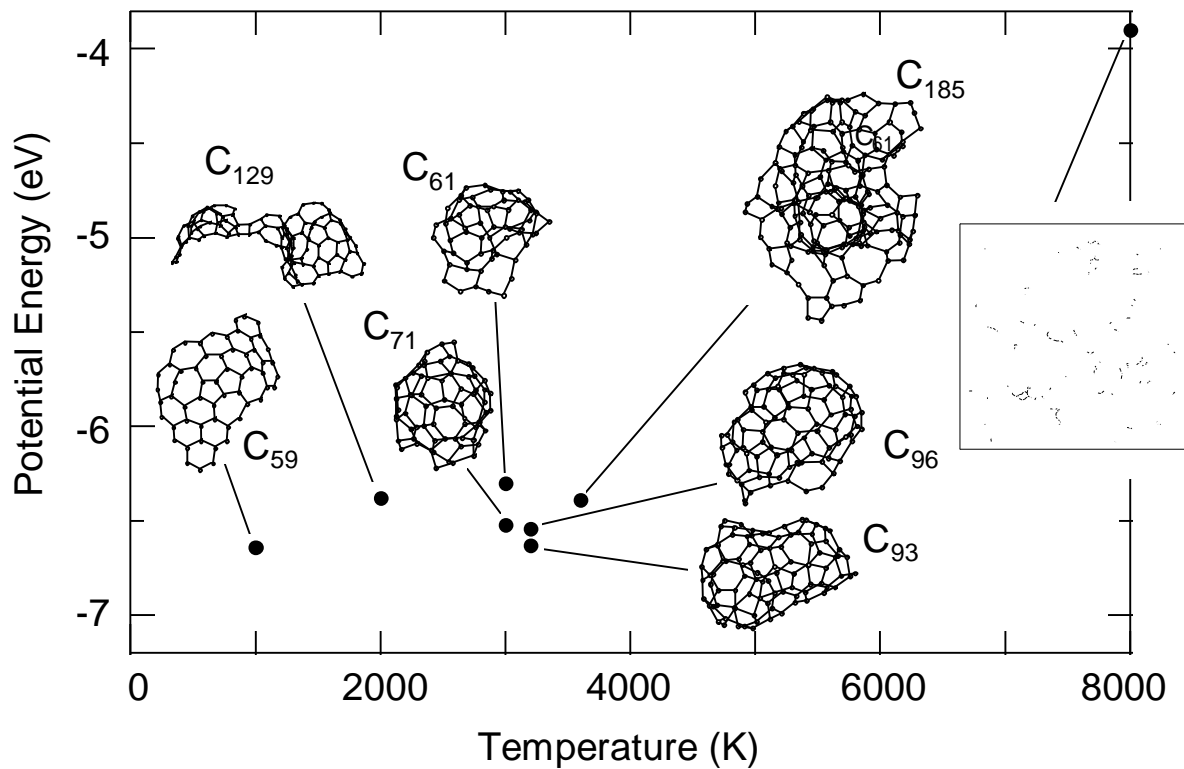


Fig. 2 Structures of clusters in various temperature

Table 1 Conditions of calculations

No.	Control Temp. (K)	Control Time (ps)	Result	E_p / atom (eV)
1	8000	0 400	equilibrium	-3.9 (average)
2	8000 4400 3600	0 400 400 500 500 600	random	-6.39 (C_{185})
3	4400 3600 3200	0 100 100 200 200 280	cage	-6.54 (C_{96}) -6.63 (C_{93})
4	3000	0 160	cage	-6.52 (C_{71}) -6.30 (C_{61})
5	2000	0 240	flat	-6.38 (C_{129})
6	1000	0 410	flat	-6.64 (C_{58})

Buckminsterfullerene(C_{60}) : $E_p = -7.0436$

#2, 3の結果より，高温状態での履歴よりも最終的な温度によって生成するクラスターの形状が決定されていると考えられる．Fig. 2に整理されるようにフラレン構造は制御温度がおおよそ3000K 程度の時に得られ，これより低温側ではグラファイト的な構造，高温側ではランダムな巨大クラスターになってしまう．グラファイトに近い平面構造を形成するのは，クラスターの衝突時にほぼ最初の接触点のみで結合を作りその後その周辺で順次平面的に安定な結合を増やしていくためである．一方，高温ではクラスターの内部自由度が高いため衝

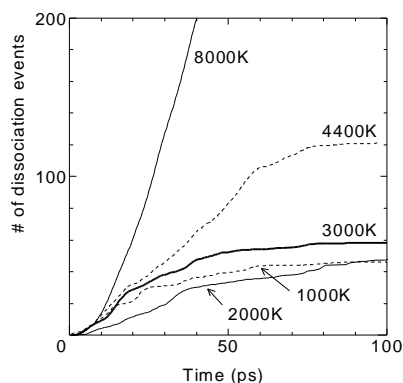


Fig. 3 Number of dissociation events

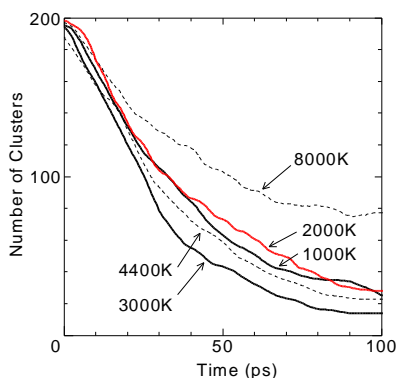


Fig. 4 Number of clusters

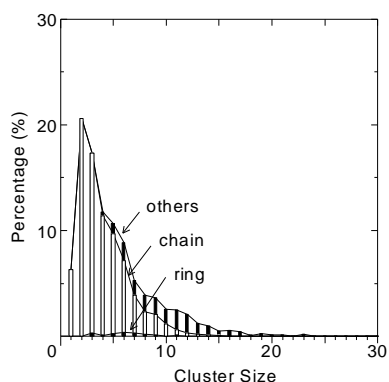


Fig. 5 Cluster size distribution for T = 8000 K

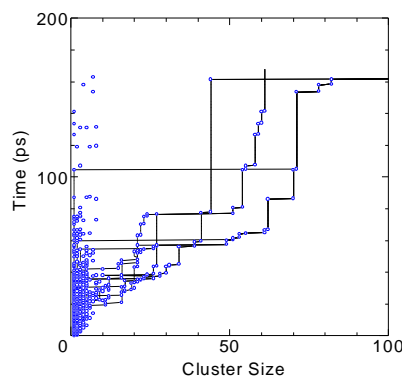


Fig. 6 Cluster size distribution for T = 3000 K

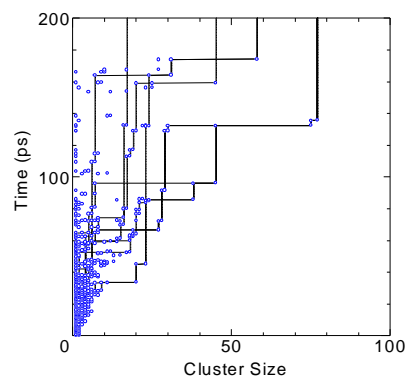


Fig. 7 Cluster size distribution for T = 1000 K

突時に激しい構造変化を伴い結果的に三次元的な構造を作りやすいと考えられる。一方、温度8000K一定に制御した系では150ps以降でクラスタリングと解離[Fig. 3]が釣り合っ、総クラスタ数が一定となる[Fig. 4]。このときのクラスタサイズは、ダイマーをピークとし最大20程度の分布となる[Fig. 5]。4400K以下の温度条件ではクラスタリングが解離を上回るため8000Kの場合のように平衡に達することはなく総クラスタ数は時間とともに減少するが、その減少速度は3000Kの場合が最も速い[Fig. 4]。高温になるとクラスタ同士の衝突頻度は温度の平方根に比例するが、クラスタの解離は温度の上昇と共に飛躍的に増加する[Fig. 3]。このバランスにおいてクラスタリングが最も優位である条件が3000K程度であると考えられる。

Fig. 6とFig. 7にクラスタ分布の時間変化を3000Kの場合と1000Kとで比較した。最終的にフラレン構造を作る3000Kの場合には10~20程度のクラスタ同士が衝突断面積が小さくなるケージ構造に至るまで連鎖的にクラスタリングして C_{60} から C_{70} 程度のクラスタが生成されている。一方、1000Kの場合には C_{20} 程度のうちからグラファイト的な構造を作り特異な衝突断面積の変化は現れないためにクラスタリングは順次行われ、最終的なクラスタのサイズが一定になる要因がない。

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」、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回フラレン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).
- (4)丸山・山口：第9回フラレン総合シンポジウム講演要旨集, p.131 (1995).
- (5) 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