

分子動力学シミュレーションによるフラレン生成機構モデル

A Fullerene Formation Model Proposed by Molecular Dynamics Simulations

正 丸山 茂夫 (東大) 正 山口 康隆 (東大院)

Shigeo MARUYAMA and Yasutaka YAMAGUCHI,

Dept. of Mech. Engng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

The formation process of fullerene was simulated using the molecular dynamics method. The clustering process starting from 500 isolated carbon atoms was simulated under nearly equilibrium condition at $T_c = 3000$ K. The precursors appeared in this simulation were simple chain or ring structure for $C_{n < 20}$, 3-dimensional chaotic structure around $C_{20 < n < 40}$, and fullerene-like caged structure for $C_{n > 40}$. Since the density of carbon atoms in the simulation was larger than practice due to the computational limitation, these clusters must have much longer collision-free time in practice. In order to evaluate the effect of annealing, the C_{60} structure picked up from a simulation was annealed without collision at $T_c = 2500$ K. Through successive organized network transformation known as Stone-Wales rearrangement, the perfect fullerene structured C_{60} was finally achieved in about 50 ns. Based on simulations, a model of fullerene formation mechanism was presented.

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

1. はじめに 1985年にKrotoら⁽¹⁾によって発見されたフラレンは、後の大量生成法^(2,3)と単離法⁽⁴⁾の確立によって炭素の第三の同素体構造と認知され、広く物理化学の分野で基本特性の解明とその応用に関する研究が盛んに行われている。現在の実用的なフラレン生成装置では、数百 Torr 程度のヘリウム雰囲気中での黒鉛棒間のアーク放電によって、10~15%程度の C_{60} が生成される^(2,3,5)。気体となった炭素原子が C_{60} のような対称構造を自発的に形成するという驚くべきメカニズムに対する理論的興味と同時に、金属内包フラレンなどのマクロな量の生成方法を探るためにも、その生成機構の理解は不可欠である。著者らは比較的長時間に渡る冷却過程を計算可能な分子動力学法による分子シミュレーションを行い、生成するクラスターの形状は制御温度 T_c に依存し2000 K以下の低温環境下でグラファイトの平面構造、2500 K~3500 K程度でフラレン的のケージ構造、より高温下では三次元的にランダムな構造をとるという結果を得ており、不完全ながらフラレンに近いケージ構造の生成が可能であることを示した^(6,7)。ここではより現実的な系について計算を行い、具体的なフラレン生成機構モデルを提案する。

2. 計算方法 炭素原子間ポテンシャルに関しては逐次変化する結合状態を表現しうる Brenner⁽⁸⁾が提唱したポテンシャルを簡略化して採用した。系全体のポテンシャル E_b は各原子間の結合エネルギーの総和であり、反発力項 $V_R(r)$ 、引力項 $V_A(r)$ 、カットオフ関数 $f(r)$ を用いて次のように表される。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

$$V_R(r) = f(r) \{D_e / (S-1)\} \exp\{-b\sqrt{2S}(r-R_e)\} \quad (2)$$

$$V_A(r) = f(r) \{D_e S / (S-1)\} \exp\{-b\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (3)$$

B_{ij}^* は結合 $i-j$, $i-k$ 間の角度 q_{ijk} の関数で結合状態を表す。

$$B_{ij}^* = (B_{ij} + B_{ji}) / 2, \quad B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(q_{ijk}) f(r_{ik})]\right)^{-d} \quad (4)$$

$$G_c(q) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos q)^2}\right) \quad (5)$$

定数の値は以下の通りである。

$$D_e = 6.325 \text{ (eV)}, \quad S = 1.29, \quad b = 1.5 \text{ (\AA}^{-1}\text{)}, \quad R_e = 1.315 \text{ (\AA)}$$

$$d = 0.80469, \quad a_0 = 0.011304, \quad c_0 = 19, \quad d_0 = 2.5$$

実際の現象と計算可能な時間スケールとの相違を考慮し、仮想的に炭素原子の密度を圧縮し時間スケールを短縮した。この補償として冷却速度を速め、衝突により発生する熱エネルギーを逐次奪っている。具体的には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に分離し、それぞれの平均温度に対して0.1 ps毎に制御温度 T_c との差を60%に縮小するよう独立に速度スケールを施した。但し、このままでは衝突間のクラスターの振動によるアニールの過程が抑制された状態となるため、この過程については別個に検討した。運動方程式の数値積分にはVerlet法を用い、時間刻みを0.5 fsとした。

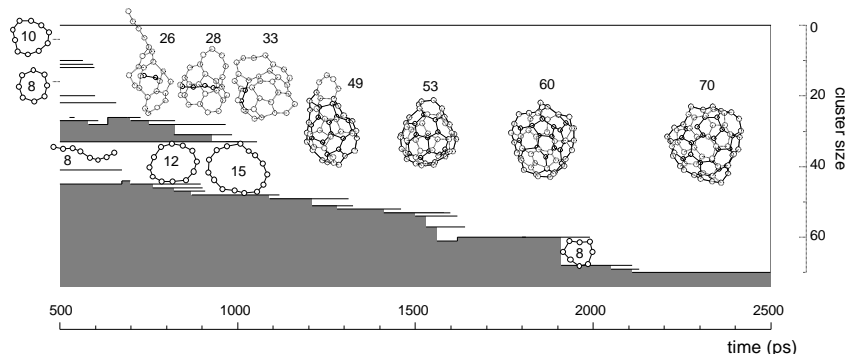
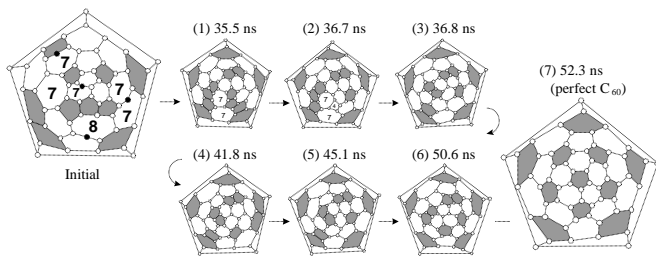
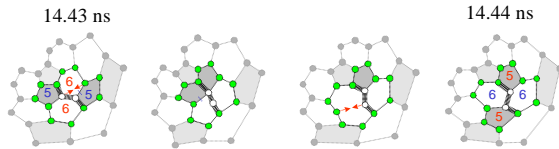


Fig. 1 Growing process of a C_{70} cluster

3. 前駆体の反応過程 全方向に周期境界条件を科した一辺342 Åの立方体のセルに、500個の炭素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。計算により得られた代表的クラスターの成長過程を図1に示す^(6,7)。計算開始から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、どの時点でどのような構造のもの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~2000 psの間では



(a) Schlegel diagram of network transformation



(b) Stone-Wales transformation

Fig. 2 Annealing process to the perfect C₆₀

独立に存在していた C₆₀ と C₈ が、約 2000 ps で合体して C₆₈ となったという過程が示されている。成長過程初期の C₂₀ 以下の前駆体は、基本的に鎖状、環状の極めて単純な構造をとっており、C₂₀ 程度に成長する段階で三次元的な構造に変化している。そしてアニールにより構造を変化させながら C₄₀ 以上に成長しケージ構造を模索するが、歪みの小さい閉じた構造を形成するには炭素原子数が足りず大きな孔が残る。C₅₀ 程度で初めて閉じた構造となり、よりフルーレンに近い構造となる。また、各クラスターの非衝突時間についてみると、衝突断面積の影響により C₆₀、C₇₀ の状態が極めて長くなっている。これは、ケージ構造をとることにより衝突断面積が減少し、衝突確率が大きく低下するためであり、この間、より安定な構造にアニールすることが可能となる。

4. 完全な C₆₀ 構造へのアニール 前節の計算条件は、実際のフルーレン生成環境と比較して、遥かに高い炭素原子密度となっており、衝突確率の低い C₆₀ のケージ構造に関してもそのアニール時間は十分ではない。そこで、ケージ構造の C₆₀ クラスターを独立に取り出し、長時間高温 (T_c = 2500 K) に保ち、仮想的にアニール時間を与えた。図 2(a) に初期構造と 35 ns 以降の構造変化を示す。ただし、構造内の五員環の中心を軸に極座標変換し平面表示し、さらに最外周以外の五員環をハッチングしている。初期構造は図 1 の 1900 ps 程度に実現された C₆₀ とほぼ同等で、ダングリリングボンドを伴う炭素原子 (黒丸)、七、八員環、隣接する五員環群を含み、完全なフルーレン構造とはかけ離れたものである。アニールの間、約 0~8 ns、16~19 ns、28~35 ns でダングリリングボンドが存在するが、それ以外では全ての炭素原子が三本の結合手を持つ状態となっている。35 ns 以降、図 2(a) に示すように五員環を移動し、52 ns で切頭二十面体構造の完全なフルーレン構造 C₆₀ に至った。この間、クラスター中では、主に図 2(b) に示される Stone-Wales (SW) 変換⁹⁾ と呼ばれる系統的な構造変化が観察された。図 2(b) に示すように 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五員環の配置が変化する。この SW 変換が量子化学的に許容されるか否かについては議論があるが、最近、比較的小さな活性化エネルギーで可能であると報告¹⁰⁾ されている。また、この変換反応に関して Arrhenius 型の温度依存性が成り立つとすると、本シミュレーションの 2500 K、50 ns という条件は、現実の実験条件と比較して

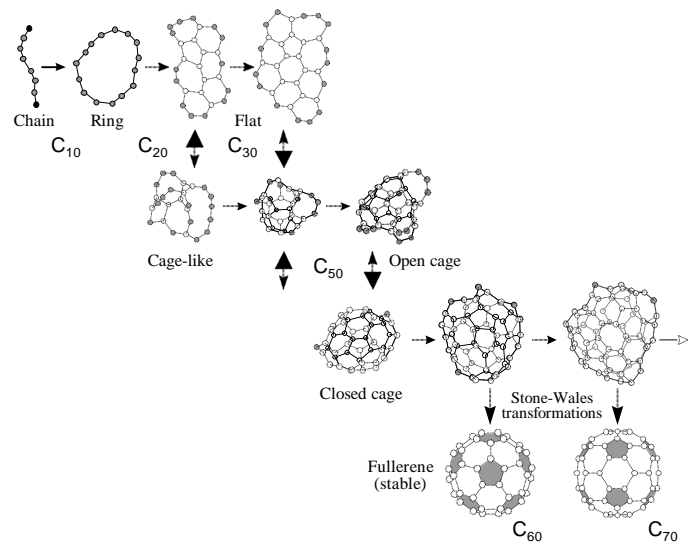


Fig. 3 Present fullerene formation model

矛盾しないものである⁷⁾。さらに、図 1 中の C₇₀ 構造に関しても、同様なアニールにより完全なフルーレン構造 C₇₀ へと変換されることが確認された。

5. フルーレン生成機構モデル クラスタリング途中のすべての前駆体に対して前節と同様のアニリングを施した結果から、本シミュレーションから予想されるフルーレン生成機構モデルを図 3 に示す。初期的に原子状態にまで分離されたクラスターが成長する際、C₁₀ 程度までは鎖状、C₂₀ 程度までは環状構造をとる。その後、C₃₀ 程度までは平面構造が大半となるが、一部、三次元的な構造が生成する。C₃₀ を過ぎるとケージ状のものが大半となるが、この状態では原子数が足りないため構造を閉じることができず、ダングリリングボンドが残り、ここに更に小さなクラスターが加わる。更にアニールしながら C₅₀ 程度に成長し、閉じたケージ構造が主流となり、ちょうど C₆₀ となると IPR を満たすフルーレン構造をとりうる。付加されるクラスターの大きさによってちょうど C₆₀ とならない場合は更に反応が進み、C₇₀ が次に可能なサイズとなる。C₆₀ や C₇₀ でアニールして IPR を満たすと、他のクラスターの衝突によってもそれ以上は反応しないと考えられる。C₇₀ 以上では、炭素数偶数個のサイズで IPR を満たす構造が多数存在し、エネルギー差も小さい。よって偶然そのサイズになる確率と、アニリング速度などが関係して、適当な形状を持ったところで反応がほとんど終わると考えられる。

6. 結論 分子動力学法を用い、高温環境下でランダムに分布する孤立炭素原子のクラスタリングにより C₆₀、C₇₀ などのケージ状クラスターの生成過程をシミュレートした。また、現実の温度、時間スケールと対比して妥当なアニールにより C₆₀ の不完全フルーレン構造が、切頭二十面体のフルーレン構造を自己形成することが計算された。これらの結果を踏まえ、フルーレン生成機構のモデルを提案した。

参考文献 (1) Kroto, H. W. 他, *Nature*, **318** (1985), 162. (2) Krätschmer, W. 他, *Nature*, **347** (1990), 354-358. (3) Haufler, R. E. 他, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627. (4) Taylor, R. 他, *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1423** (1990), 1423. (5) 丸山 他, 第 31 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1994), 943. (6) 山口・丸山, “フルーレン生成過程の分子動力学 (第 1 報, ケージ構造の形成と制御温度),” 機論, 投稿中. (7) 丸山・山口, “フルーレン生成過

程の分子動力学 (第 2 報, 完全な C_{60} へのアニーリング),”
機論, 投稿中. (8) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990),
9458. (9) Stone, A. J. & Wales, D., *Chem. Phys. Lett.*, **128**
(1986), 501. (10) Osawa, E. & Honda, K., *Fullerene Science &
Technology*, **4**-5 (1996), 939.