学位論文

フラーレン生成機構に関する
分子動力学シミュレーション

指導教官　丸山 茂夫 助教授

67059　山口 康隆

目次

記号 ・・・・・・・・・・・・・ 4

第1章) 序論 ・・・・・・・・・・・・・ 5
1.1 研究の背景 ・・・・・・・・・・・・・ 5
1.1.1 方法論としての背景 ・・・・・・・・・・・・・ 5
1.1.2 研究対象としての背景 ・・・・・・・・・・・・・ 5
1.2 フラーレン生成に関する研究 ・・・・・・・・・・・・・ 7
1.2.1 レーザー蒸発超音速膨張冷却法 ・・・・・・・・・・・・・ 7
1.2.2 アーク放電法 ・・・・・・・・・・・・・ 8
1.2.3 その他の方法 ・・・・・・・・・・・・・ 9
1.3 フラーレンファミリー ・・・・・・・・・・・・・10
1.3.1 高次フラーレン ・・・・・・・・・・・・・10
1.3.2 金属内包フラーレン ・・・・・・・・・・・・・10
1.3.3 カーボンナノチューブ ・・・・・・・・・・・・・10
1.4 工学的応用 ・・・・・・・・・・・・・12
1.5 過去のフラーレン生成機構モデル ・・・・・・・・・・・・・13
1.5.1 Pentagon Road モデル ・・・・・・・・・・・・・13
1.5.2 Fullerene Road モデル ・・・・・・・・・・・・・15
1.5.3 その他のモデル ・・・・・・・・・・・・・15
1.5.4 分子シミュレーションによる研究 ・・・・・・・・・・・・・16
1.6 研究の目的 ・・・・・・・・・・・・・17

第2章) 中空フラーレン系のシミュレーション ・・・・・・・・・・・・・18
2.1 計算系の設定 ・・・・・・・・・・・・・18
2.1.1 シミュレーションの指針 ・・・・・・・・・・・・・18
2.1.2 密度，温度分布の評価 ・・・・・・・・・・・・・19
2.2 計算方法 ・・・・・・・・・・・・・22
2.2.1 分子間ポテンシャル ・・・・・・・・・・・・・22
2.2.2 温度の計算と制御 ・・・・・・・・・・・・・23
2.2.3 数値積分 ・・・・・・・・・・・・・24
2.3 フラーレン構造の形成 ・・・・・・・・・・・・・26
2.3.1 ケージ構造の形成 ・・・・・・・・・・・・・26
2.3.2 クラスターサイズ分布の遷移 ・・・・・・・・・・・・・27

2.3.3 フラーレン構造へのアニール ・・・・・・・・・・・・・28
2.3.4 アニールの温度，時間スケール ・・・・・・・・・・・・・32
2.4 制御温度の影響 ・・・・・・・・・・・・・34
2.4.1 各制御温度でのクラスター成長過程 ・・・・・・・・・・・・・34
2.4.2 前駆体の局所的構造 ・・・・・・・・・・・・・40
2.4.3 冷却効果の評価 ・・・・・・・・・・・・・42
2.5 時間スケールに関する考察 ・・・・・・・・・・・・・43
2.6 中空のフラーレン生成機構モデル ・・・・・・・・・・・・・44

第3章 炭素金属混合系のシミュレーション ・・・・・・・・・・・・・46
3.1 金属原子の選定 ・・・・・・・・・・・・・46
3.2 分子モデルの構築 ・・・・・・・・・・・・・47
3.2.1 密度汎関数法による計算 ・・・・・・・・・・・・・47
3.2.2 金属－炭素間ポテンシャルの定式化 ・・・・・・・・・・・・・51
3.2.3 金属－金属間ポテンシャルの定式化 ・・・・・・・・・・・・・52
3.3 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・54
3.3.1 La を含む系における反応過程 ・・・・・・・・・・・・・54
3.3.2 Sc を含む系における反応過程 ・・・・・・・・・・・・・56
3.3.3 Ni を含む系における反応過程 ・・・・・・・・・・・・・57
3.3.4 FT-ICR 質量分析実験との比較 ・・・・・・・・・・・・・59

第4章 結論 ・・・・・・・・・・・・・60

謝辞 ・・・・・・・・・・・・・61

付録 ・・・・・・・・・・・・・62
A.1 Brenner のポテンシャルの評価 ・・・・・・・・・・・・・62
A.2 密度汎関数法の概要 ・・・・・・・・・・・・・63

参考文献 ・・・・・・・・・・・・・65

記号表

B^*	:	結合価関数
b	:	ポテンシャルパラメータ
C_D	:	ポテンシャルパラメータ
C_R	:	ポテンシャルパラメータ
c	:	荷電数
D_e	:	ポテンシャル深さ
D	:	相互拡散係数
d	:	原子の直径
E_A	:	活性化エネルギー
E_b	:	結合エネルギー
e	:	電子の電荷
F	:	ポテンシャルの補正項
$\mathbf{F}$	:	力のベクトル
f	:	カットオフ関数
K	:	運動エネルギー
k	:	反応速度
$k_{1,2}$	:	ポテンシャルパラメータ
k_B	:	ボルツマン定数
m	:	原子質量
N	:	配位数，全原子数
N_B	:	結合の数
n	:	原子数，クラスターサイズ
$\mathbf{n}$	:	法線方向ベクトル
P	:	圧力
Q	:	質量流束
q	:	分子数流束
R_A	:	平均分子半径
R_e	:	平衡原子間距離
R_S	:	結合変換率
r_{ij}	:	原子 i と原子 j 間の距離
r	:	半径，距離
$\mathbf{r}$	:	位置ベクトル
S	:	ポテンシャルパラメータ
T	:	温度
T_c	:	制御温度
t	:	時間
V	:	体積
V_A	:	Morse 引力項
V_C	:	クーロン力項
V_R	:	Morse 斥力項
$\bar{v}$	:	平均速度
$\mathbf{v}$	:	速度ベクトル

ギリシャ文字

β	:	ポテンシャルパラメータ
δ	:	ポテンシャルパラメータ
ε	:	ポテンシャルのスケール
Φ	:	無次元化ポテンシャル
λ	:	平均自由行程
ν	:	クラスターの運動自由度
π	:	円周率
Θ	:	温度差
ρ	:	密度
σ	:	長さのスケール
τ	:	時間スケール
θ	:	結合間角度
Ω_D	:	クラスターの運動自由度

添字

C	:	炭素原子
He	:	ヘリウム原子
M	:	金属原子
R	:	回転運動
T	:	並進運動
V	:	振動運動

第1章） 序論

1.1 研究の背景

本研究は，分子動力学法により「炭素クラスター，及び金属を含む炭素クラスターの成長過程」の計算を行い，球殻状炭素分子フラーレンの構造形成メカニズムを解明することを目的とした．はじめに，分子動力学法という方法論としての現状および工学的，特に機械工学的観点から見た本研究の位置付けと，フラーレンという具体的研究対象の意義について述べる．

1.1.1 方法論としての背景

薄膜生成，レーザー加工，燃焼などの分野における技術の高度化，さらには，地球環境に対する影響などの観点から，ミクロスケールからの本質的現象解明が求められてきている．分子軌道法の発展により単独に存在する分子のエネルギー状態については理解が進んだといえるが，実際には分子集団としての挙動がマクロ的現象を支配している．分子動力学法は，これらマイクロスケールの熱流体現象を取り扱う手法として計算機能力の向上とともに発展を遂げてきたが，現状では，気液系での蒸発，凝縮，あるいは比熱の検証など，比較的低エネルギースケールで緩和時間の短い系における計算が主流である．これは，ポテンシャルエネルギー ε と運動エネルギー kT のオーダーがほぼ同じ適度のスケール($\varepsilon \approx kT$)で，現象の緩和時間 τ がピコセカンドのスケール($\tau \approx 1$ ps)であることから，計算機能力の制限を受けにくいという側面に起因するものである．しかし現実の現象では，凝固，化学反応をはじめ，ポテンシャルエネルギーが運動エネルギーのオーダーと比較して大きく($\varepsilon >> kT$)，また，緩和時間も長い($\tau >> 1$ ps)場合が大部分である．このようにタイムスケールの異なる現象を取り扱いうる手法を確立することにより，化学反応，および長時間スケールでの構造緩和を含む，半導体生成過程における微細加工など，理論的，工学的に興味深い現象についての応用が可能となると考えられる．

1.1.2 研究対象としての背景

1985 年に米国 Rice 大学の Smalley ら[(1)]は，黒鉛固体をレーザーで蒸発させ，同時に超音速膨張によって冷却してできる炭素クラスターの質量スペクトルを測定し，原子偶数個のクラスターが卓越していること，C_{60} のみが極端に多量に観測されることから，C_{60} の幾何学形状としてサッカーボール型（切頭二十面体: Trancated Icosahidron）の構造[Fig. 1.1(a)]を考え，バックミンスターフラーレン(Buckminsterfullerene)と命名した．この奇妙な名前は彼らがこの構造を思いつく段階で著名な建築家 Buckminster Fuller の設計したドーム構造物がヒントとなったからである．これ以来，フラーレン(Fullerene)などという名称が一般的になった．一般に，C_{60} をバックミンスターフラーレン，バッキーと呼び，C_{60} 以外の C_{70} [Fig. 1.1(b)]などの一連のケージ状の炭素クラスターを含めてフラーレンと呼ぶ場合が多い．炭素原子が 60 個集まってサッカーボール形状となると安定であ

ろうというアイデアは，1970 年に大澤[2]が世界に先駆けて夢の芳香族分子として日本の論文に発表している．

その後，1990 年に抵抗加熱法[3]や接触アーク放電法[4]などによる多量生産法と単離法[5]が発見され，実験用材料として少量の C_{60} や C_{70} を入手することは困難でなくなった．その後のフラーレン研究の爆発的な広がりは目をみはるものがあり, 内部に金属原子を含むフラーレン[6-9] [Fig. 1.1 (c)]やバッキーチューブ，あるいはカーボンナノチューブと呼ばれる炭層(Single Walled Nanotube: SWNT) [Fig. 1.1 (d,)]，多層(Multi Walled Nanotube: MWNT) [Fig. 1.1 (e)]の筒状構造 [10-13]，各種化学反応，Hebard ら[14]によるアルカリ金属をドープした K_3C_{60} の超伝導特性（T_c=18 K）の発見，ダイヤモンド生成などの話題が次々に現れた．フラーレンの発見[1]がその後，1996 年のノーベル化学賞の対象になったことからも現在の物理・化学の分野における注目度は明らかであり，その特殊な構造から，これまでに無い全く新しい特性を示す新素材として，超伝導，半導体特性や化学反応性に着目した研究が盛んに行われている．

ところが，量的な生成手法[4]はいわば偶然に発見されたものであり，その生成メカニズムは依然として明らかとなっていない．現在の実用的なフラーレン生成装置では，数百 Torr 程度のヘリウムやアルゴンなどの希ガス雰囲気中での黒鉛棒間のアーク放電やレーザー照射によって，10~15%程度の C_{60} が生成される[3,4,15]．そもそもグラファイト，ダイヤモンドとの構造選択の要因がどこにあるかということ自体，大きな疑問点であるが，一旦は気体となった炭素原子が切頭二十面体という見事な対称性をもつ構造を自発的に形成するということは極めて驚くべき現象である．このような理論的な興味と同時に，C_{60}，C_{70} をさらに大量に効率よく生成する方法や，高次フラーレン，ナノチューブや金属内包フラーレンについてのマクロな量の生成方法を探るためにも，その生成機構を吟味することが重要課題である．

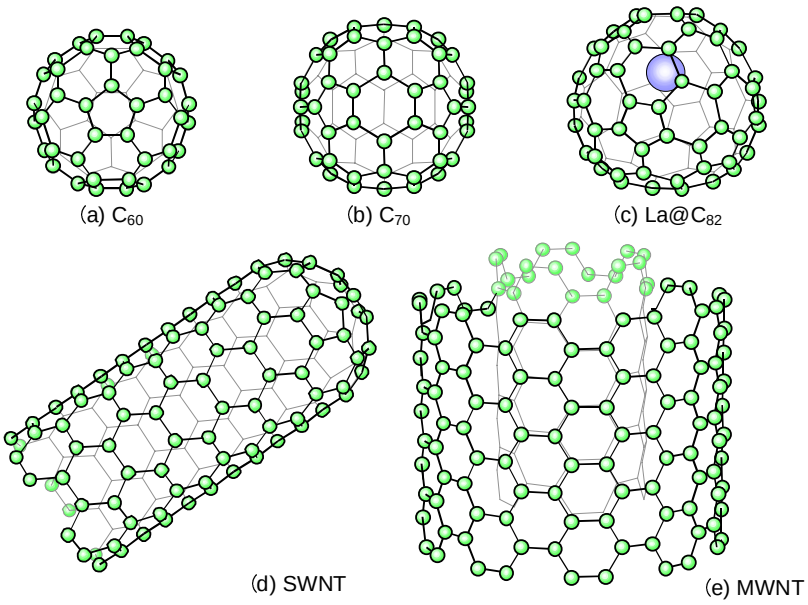


Fig. 1.1　Typical structures of fullerenes.

1.2 フラーレン生成に関する研究

フラーレンの生成機構を考えるうえで，現実のフラーレンの生成方法とこれらによって得られるフラーレンの種類と量についての十分な検討が不可欠である．ここで，抵抗加熱法やアーク放電法などのようにマクロな量のフラーレンを生成する方法と質量分析器で検出可能なフラーレンを生成する方法については別々に考える．すなわち，グラファイトの蒸発法，温度の異なるそれぞれの方法によって生成されるフラーレンが同じ生成機構をもつと仮定するのはやや危険であるからである．マクロな生成実験の場合にはフラーレン生成過程での反応や温度などの境界条件を定量的に測定することが容易ではない反面，フラーレンの絶対的な生成率が求められる．一方，レーザー蒸発超音速膨張を用いた質量分析器による実験は，反応過程についての詳細な検討が可能であるが，消耗した炭素材料のどの程度の割合が測定の対象になっているかを見極めるのは非常に難しい．

1.2.1 レーザー蒸発超音速膨張冷却法

Fig. 1.2 に示す黒鉛材料を用いたレーザー蒸発超音速膨張冷却法によって生成した炭素クラスターの陽イオン質量スペクトル(Fig. 1.3)を観察すると C_1 から C_{20} 程度まではすべての原子数について連続的なスペクトル，C_{32} 以上については原子数偶数個のクラスターについての連続的スペクトルが得られる[16,17]．前者は，およそ C_{10} 程度以下の大きさの場合は直鎖型の構造，それ以上の大きさの場合は環状の構造と考えられる[18]．一方，C_{32} より大きなクラスターはケージ状のフラーレン構造を持つと考えられ，FT-ICR[17,19]による実質的な分解能の限界である C_{600} 程度まで炭素原子数偶数個のみのクラスターが観察されている[20]．さらに，C_{600} までのクラスターについてのエキシマレーザー励起による崩壊実験で C_2 あるいは C_4 崩壊[21]が確認されていることから，すべてフラーレン構造を持っていると考えられる．このような実験の場合にも冷却過程を変化させることによって特に C_{60} の相対的生成率を増やすことができるが[1]，全体に対する収率を求めることは困難である．また，飛行時間法(TOF)や FT-ICR による質量スペクトルは，適当な方法でイオン化したクラスターを測定していること，及び装置の構造上の問題により，質量領域によって測定の感度が著しく異なることから，スペクトル強度の評価に際して注意が必要である．

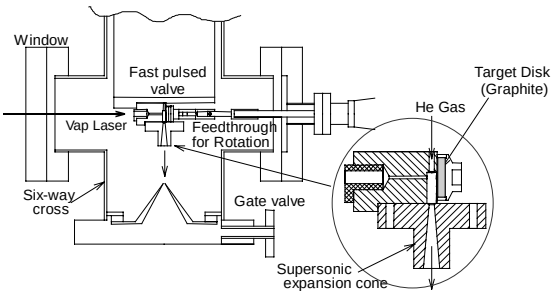


Fig. 1.2　Schematic of cluster source apparatus.

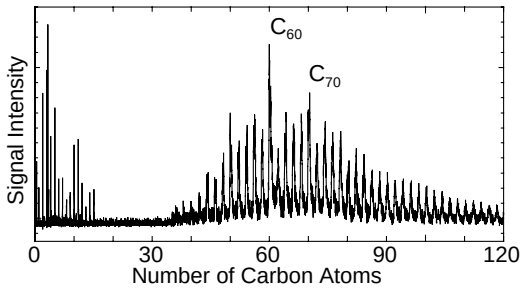


Fig. 1.3　TOF mass specutrum of carbon cluster.

1.2.2　アーク放電法

1990 年に Krätschmer と Huffman ら[3]が，抵抗加熱によって黒鉛を蒸発させる方法に成功すると，すぐに Smalley ら[4]によりグラム単位のフラーレンが生成できる簡単な装置が紹介された. Fig. 1.4 はこれを改良したアーク放電法による装置の例である[15]．原理的には，真空チャンバーで空気を除いた上で，約 100 Torr のヘリウムを封入して，黒鉛を電極としてアーク放電をさせるだけである．その後の典型的な分離法[15]を Fig. 1.5 に示したが，これも非常に単純で，生成されたススをトルエンに溶かせばフラーレンのみが溶けて赤紫色になり，このフラーレン溶液からトルエンを蒸発させればフラーレンの粉末ができる．これはチャンバー内で生成されるススの内，質量比で 10～15%程度で，その内訳は C_{60} が 80%程度，C_{70} が 15%程度である[15]．この粉末を液体クロマトグラフィーで分離すると容易に C_{60}, C_{70} と高次フラーレンが単離できるが, 微量に生成される高次フラーレンや金属内包フラーレンの単離には主に高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用い，二硫化炭素(CS_2)を溶媒に用いる，あるいは数段階に分けるなどの方法をとる[8]．最近では，ちょうど C_{60} が入る篭状の分子カリックスアレンにより C_{60} のみを吸着して他のフラーレンと分離する方法[22]なども考案され大量分離への可能性が探られている．ところが最も多くの稼働例のあるアーク放電法についてさえ，フラーレン生成に関する最適条件が完全に調べられているわけではない．フラーレンの生成率に影響する実験的パラメータとして，緩衝ガスの種類と圧力，炭素棒のギャップ長（送り速度），放電電流，放電電圧，炭素材料のサイズと種類，緩衝ガスの流れ，反応容器のサイズと冷却特性等があるが，実際に，送り速度を変化させた場合には，フラーレン収率の最適圧力が大きく変わることなどが報告されている[15]．このようにフラーレン収率は多次元のパラメータにより決定されるため，これらをフラーレンの生成機構の理解なしに最適化するのは不可能である．

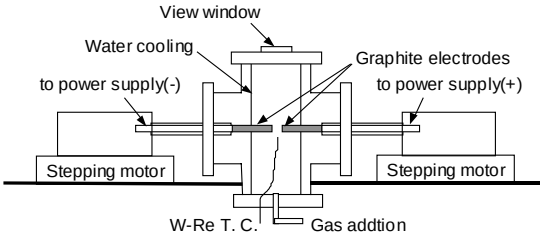


Fig. 1.4　Schematic of arc-discharge method.

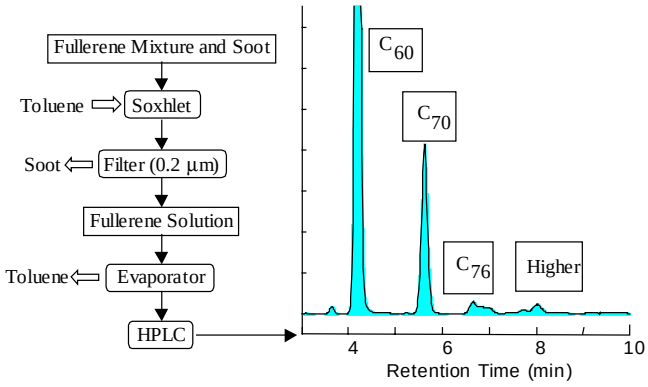


Fig. 1.5　Isolation of fullerene by HPLC.

1.2.3　その他の方法

マクロな量のフラーレンを生成する方法として，抵抗加熱と接触アーク放電法以外にもレーザー加熱法[3]，燃焼[23-25]，スパッタリング[26]，電子ビーム[26]，るつぼの加熱[27]，太陽光[28]等を用いた方法が報告されている．緩衝ガスについては数百 Torr のヘリウムを用いる場合が多いが，レーザー加熱法[3]においてはヘリウムを用いるとフラーレンの生成はほとんど見られず，1000 K 程度以上の高温のアルゴンを緩衝ガスとすることが必要となる．これらの方法について共通するのは，適当な不活性ガスの雰囲気中で，炭素材料が炭素原子又は小さなクラスター程度の大きさまで分解できる温度と適当な冷却がなされれば，収率の多少はともかく C_{60} や C_{70} 等のフラーレンが生成できるという点である．ただし，生成に適した不活性ガスの条件，温度，気体状炭素の密度，冷却速度といった物理的パラメーターに関しては，アーク放電の場合と同様に多次元的な相関を持つため，いずれの方法においても特定するには至っていない．

1.3 フラーレンファミリー

1.3.1 高次フラーレン

高次フラーレンや金属内包フラーレンとなると，これらを量的に生成するための実験的パラメーターさえ明らかでないため，実験データがきわめて少ないというのが現状である．特に高次フラーレンや金属内包フラーレンの生成について考える上では，生成法とともに生成後の大気中での反応や有機溶媒への溶解や分離過程について考慮する必要があり，金属内包フラーレンが大気中の環境を苦手とすることや高次フラーレンの方が C_{60}，C_{70} よりもトルエンなどに溶けにくいこと等に注意を要する．

C_{60} より大きな炭素クラスターの場合にも少なくとも現在まで測定されている C_{600} 程度の大きさまでは一重のケージ状の構造となると考えられるが[20]，幾何学構造が完全に同定されているのは C_{60}，C_{70}，C_{76}，C_{82} 程度までである[29,30]．これ以上の高次フラーレンについては相当な種類の異性体があり，C_{84} で後述の孤立五員環則(IPR)を満たすものだけでも 24 種類と構成炭素原子数とともに指数関数的に増加していくこともあり，収率，単離の効率の低さも相まって幾何学構造の同定は極めて困難である．奇妙なことに，抽出されるフラーレンのサイズはマジックナンバーとなり，C_{60}，C_{70}，C_{76}，C_{78}，C_{82}，C_{84}，C_{90}，C_{96} となっている[29,30]．レーザー蒸発超音速膨張法による質量スペクトルの場合には Fig. 1.3 に示すように C_{60} より小さなフラーレンが観察されるし，炭素原子偶数個のフラーレンは C_{60} と C_{70} を除いて殆どそのマジックナンバーを示さずに生成される．

1.3.2 金属内包フラーレン

フラーレンの中央には他の原子が入るに十分な大きな空間があり，C_{60} の発見の直後に La を内部に含有した C_{60} が作られて以来，La，Ca，Ba，Sr，Na，K，Cs, U 等の各種の金属入りフラーレンが実証された[31]．ところが，最初に溶媒抽出されたのは[6-8]$La@C_{82}$ [Fig. 1.1 (c)]であり，その後も $Y@C_{82}$，$Sc@C_{82}$ など C_{82} の内部に金属を含むものがもっぱら抽出された[22]．さらに，最近では $Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $Y_2@C_{84}$ などの抽出がなされている[32]．本当に金属がフラーレンのケージの内部に存在しているかという基本的な問題については，MEM(Maximum Entropy Method)による X 線構造解析データ処理[9]により，$Y@C_{82}$ など特定の構造に関してはある程度の同意が得られたかに見える．しかし，同一のサイズであっても中空型と金属内包型でそのケージ構造が異なる，あるいはケージ構造に内包される原子の数が金属によって異なるなど，生成機構と関連して，およそエネルギー的安定性による議論だけでは説明のつかない謎の多い話題である．

1.3.3 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは[10-13]，Fig. 1.1 (d,e)に示すように，筒の部分が螺旋状の六角形配列，両端に五角形を含んで半球状の蓋をしたような巨大フラーレンの一種と考えられる．Iijima[10]によって発見された多層のナノチューブ(MWNT)は，専ら Fig. 1.4 のアーク放電生成装置の陰極堆積物として析出する．一方，炭層のナノチューブ(SWNT)[12,13]は，微量の金属触媒を含むカーボンロッド

を電気炉内でレーザー蒸発させることにより気層中で生成される．特に，この単層ナノチューブに関しては，Thess[13]らのグループによって，微量の Ni-Co を触媒として用いることにより，70 % 以上の収率で生成されるという報告があり,近年大きな注目を集めている．

ここで生成条件の違いについて整理してみると，前述のように多層のナノチューブがアーク放電法の陰極堆積物として析出するのに対し，単層ナノチューブは Ni-Co あるいは Ni-Fe などの金属触媒の存在条件のもとで気相中に生成することが分かっており[12,13]，基本的な生成メカニズムの違いが示唆される．また，前述の金属内包フラーレンにおいては，ケージ構造に内包される金属元素が，第 2 族の Ca，第 3 族の Sc，Y およびランタノイドに限られるのに対し，単層炭素ナノチューブの生成には前述のように，Ni，Co，Fe などの金属元素が触媒として必要とされることが分かっているが[12,13]，これらは現在のところ実験的にはフラーレンケージに内包されないと考えられている．しかし炭素クラスターの成長過程において，各金属元素がいかなる作用を及ぼすかについても，未だ理論的な説明はなされていない．

1.4 工学的応用

最初に述べたように，フラーレンは発見後まだ日が浅いにも関わらず，半導体，超伝導特性に関する応用面で多くの研究成果が報告されている．元来，フラーレン類は

1) 炭素は資源として豊富である
2) 炭素系素材として多くの形状多様性を有している
3) 等方的導電体であり，これまでの一次元的有機伝導体，あるいは二次元的酸化物超伝導体とは異なる特性を示す

など，魅力的な側面を持っており[33]，これからの応用が期待されるところである．

また，単純に力学的構造から考えても潤滑剤としての応用が考えられ，実際に，微量の C_{60} をトルエンに溶解すると壁面摩擦が極めて小さくなるとの報告[34]もある．

一方，Thess[13]らによる大量生成の報告後は，サンプルが容易に入手できることから，単層カーボンナノチューブが特に注目を集めている．この単層ナノチューブは，理論的には二次元のグラファイトの一方向に周期境界条件を課した一次元構造を持ち，半径，helicity などにより導電体，半導体，絶縁体と異なる物性を持つことが予測されている[35]．また，力学的にも極めて高い引張強度を持つことが証明されるなど [36]，様々な工学的応用の可能性が示唆されている．

しかし，実用化に向けては，フラーレン，ナノチューブいずれに関しても，生成効率の向上と構造の制御が必須課題であり，生成機構に関する理解を踏まえた上での最適化生成法の開発が不可欠である．

1.5 従来のフラーレン生成機構モデル

一旦は気体となった炭素原子が C_{60} や C_{70} 等の極めて対称性の高い構造を自己形成するメカニズムは，炭素原子の最も興味ある化学反応である．C_{60} より大きなフラーレンやグラファイトの方がエネルギー的には安定であるにも関わらず, 実用的なフラーレン生成装置では C_{60} が特別に選択的に生成され，フラーレン全体の 80%程度までを占めることや，溶媒抽出される高次フラーレンのマジック数，あるいは金属内包フラーレンの構造選択性などは，中間生成物の構造といったフラーレン生成の動力学的な機構を考えなければ説明できないものであろう．これまで多くのフラーレン生成機構モデルが提案されているが，主に，1)基本的に五員環を導入しながら開いた殻を閉じていく“Pentagon Road”モデル，　2)小型の閉じた球殻構造を閉じていく“Fullerene Road”モデル，3)その他のモデル，と大別出来る．3)のその他のモデルでは，系統的に成長していくというよりは，むしろ特殊な前駆体の変形によって大型の球殻構造が形成されるとしているものが多い.

1.5.1　Pentagon Road モデル

Haufler ら[4]は 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，すべてが六員環であれば完全に平面状の完全に平面状のネットワーク構造となりグラファイトが生成されるが，途中でネットワークの欠陥として五員環ができると一定の曲率をもつようになり, ちょうど 12 個の五員環が導入されたときに完全に閉じたフラーレンとなると説明している［Fig. 1.6 (a)］．ここで，エネルギー的に不利な五員環の導入を促す機構として，中間生成物のダングリングボンドの総数が五員環を導入した三次元構造の場合の方が少なくなることであると考え，水素原子などのようにダングリングボンドを終結される原子が存在するとこの機構が働かずにフラーレンよりは黒鉛が選択されるとしている．少量の水分子の存在によってフラーレンの収率が極端に減少することから，マクロな量のフラーレンの発見を 1990 年まで阻んでいたものは，わずかな量の水素原子の存在がフラーレンよりは黒鉛を選択させるからであると考えた．また，本来五員環をネットワーク構造に導入すると局所的に不利なエネルギー状態となり，五員環が二つ並ぶようなネットワークは許されないとする Isolated Pentagon Rule (IPR)を提案した．C_{60} よりも小さなフラーレンの場合にはこのルールを満たす幾何学形状は存在せず，C_{60} の場合に唯一このルールを満たす幾何学形状は切頭二十面体である．さらに，C_{62}, C_{64} ではこのルールを満たす幾何学形状は存在せず，次にこれを満たすフラーレンは C_{70} となり，実験的事実とよく符合する．一般にマクロに生成されるフラーレンが IPR を満たすとの仮定は，高次フラーレンの幾何学構造を決めるうえでの拠り所となっている.

若林ら[37]は，Fig. 1.6 (b)に示すように，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を提案し，中間体の履歴について詳細に検討した．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，高次フラーレンのマジック数[29,30]や C_{76}，C_{82}，C_{84} の異性体[38]の幾何学構造を説明できるとする非常に強力なモデルである.

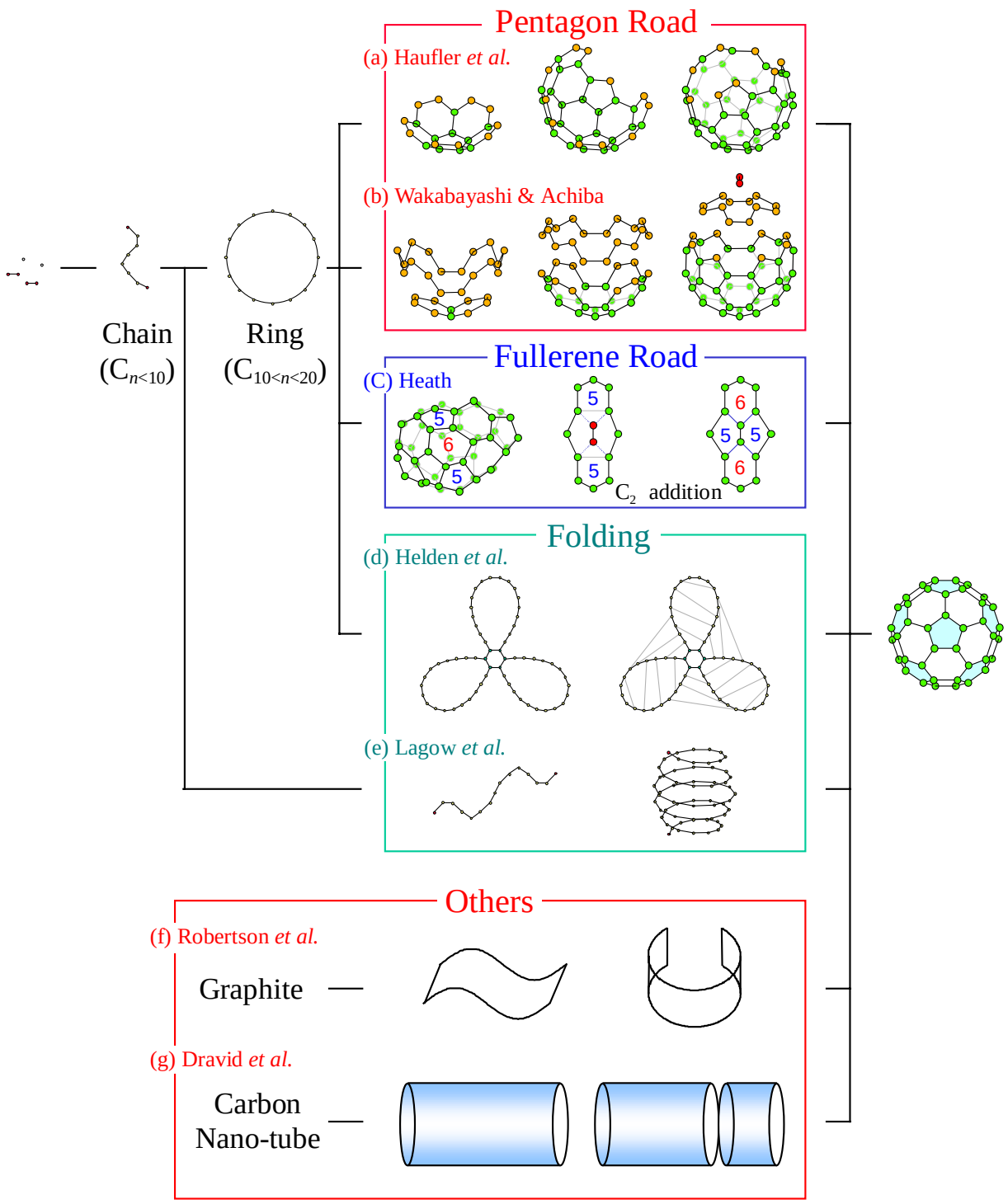


Fig. 1.6　Fullerene formation models.

1.5.2　Fullerene Road モデル

Heath[39]は原子レベルまで分解した状態から始まり，C_{10} 程度の直鎖型のクラスターに成長し，更に C_{10} から C_{20} 程度の環状のクラスターを経て C_{30} 程度の大きさのケージ構造となり，ちょうどレーザー励起による C_2 解離[21]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モデルを提案している［Fig. 1.6 (c)］．これによると C_2 の追加は五員環が隣接するところで起こりやすく，ちょうど C_{60} になり IPR を満たすまで急速に反応が進むとしている．レーザー蒸発超音速膨張法による質量スペクトルの特徴を素直に表現したモデルであるとともに，アーク放電法などの生成によって C_{60} が特に選択的に生成される事実を説明しうることが特徴である．

1.5.3　その他のモデル

Helden らは[40,41]，2-5 Torr のヘリウムを充填し弱い電場を掛けたドリフトチューブに，質量選別されたクラスターイオンを照射するというイオンクロマトグラフィーによって, 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可能性を示唆し，これらの構造がフラーレンの前駆体となるとのモデルを提案した［Fig. 1.6 (d)］．また，ランタンを内包するフラーレン $La@C_{60}$ も同様な二重環構造 $La(C_{60})$が変形して生成するとの解釈がなされている[42]［ケージ構造内部の原子 A と外の原子 B を明示的に区別するために$(A@C_{60})B$ のような記号を用いる[6]］．実験的な結果に基づく非常に有力なモデルであるが，ここで供されるクラスターはレーザー蒸発超音速膨張冷却法によるものであり，必ずしもアーク放電等の生成方法で同一の異性体クラスターが存在するとは結論できない．実際にシリコンクラスターについて似通ったレーザー蒸発クラスター源からでさえ別の異性体が選択的に生成され議論となったこともあり[43]，注意が必要である．

また，Lagow ら[44]は，端部を C≡N などによって終結したアセチレン状の直線構造が安定であることを示唆し，レーザー蒸発法により得られるクラスターのスペクトルはこのような直線構造のクラスターのものであり, これらが低温で凝縮する際に Fig. 1.6 (e)に示すように螺旋状に丸まってフラーレンが形成されるとしている．しかし，これら二つのモデルではいずれも原子数 60 個の長さの環状，鎖状構造が選択的に生成されないと C_{60} の特異性を説明できない．

全く異なった考え方として，フラーレンを生成するときの材料として用いている黒鉛の平面的なネットワーク構造の破片が変形し，丸まってフラーレンとなるとするモデル[45]［Fig. 1.6 (f)］や，一旦ナノチューブができた後で分裂してフラーレンとなるなどのモデル[46]［Fig. 1.6 (g)］が提案されている．しかし ^{12}C と ^{13}C の同位体を用いた生成実験によって[46-48]，一旦は炭素原子あるいは C_2 や C_3 といったレベルまで分解した後にフラーレンが生成されていることが証明され，黒鉛材料のネットワークがそのまま丸まってフラーレンとなる可能性が否定された．ただし，分解した炭素原子が再度平面構造を形成してからこれらのプロセスを辿るという可能性までは否定できない．また興味深いことに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マジック数が選択されることが報告されており[49]，必ずしも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結論出来ない．

1.5.4　分子シミュレーションによる研究

フラーレン生成に関する分子シミュレーションもいくつか行われている．Chelikowsky[50]は分子動力学法により 60 個の孤立炭素原子の冷却過程を計算し，高温状態からの急冷によりケージ構造の形成を計算している．しかし，炭素原子密度が極めて高いためクラスターの構造選択の自由度がほとんどなく，初期条件に強く依存して構造が決まっている．

また 1.5.3 で述べたグラファイトのネットワークの破片を初期条件として用いた分子動力学シミュレーション[45]もあるが，これは，高温条件下で平面構造が曲率をもつ可能性を示したに過ぎない．

さらに，60 個の炭素原子からなる三重環構造を初期条件として用いてモンテカルロ法によるシミュレーションを行ったもの[51]や，Tight-Bonding 法を用い，球面的な境界条件を課してケージ構造シミュレートしたもの[52]などが報告されているが，いずれも，意図的にケージ構造をとるべく人工的に加えた初期条件，境界条件などに強く依存しており，炭素原子が自発的にフラーレン構造を選択するメカニズムを説明するには不十分である．また完全なフラーレン構造に至った計算は，著者の知る限りでは存在しない．

これらは，そもそも実現象の時間スケールと計算可能な時間スケールとの間に埋めがたい差異があるため，単純に実現象のスケールでシミュレーションを行うことが現実的でなく，球殻構造の生成を実現するだけでも相当の拘束条件を導入する必要があることを示唆する結果である．しかし一方で，このような強い空間的拘束条件は，シミュレーションから得られる情報にバイアスを与えるものであり，結果の妥当性が曖昧になることは避けられない．

1.6 研究の目的

ここまで述べてきたように，フラーレン生成メカニズムに関する理解は，理論的に興味深い問題であると同時に，新素材として期待されるフラーレン類全般の工学的応用に向けても不可欠な課題である．

本研究では比較的長時間に渡るクラスター成長過程を計算可能な分子動力学法(Molecular Dynamics Method)によってフラーレン生成機構の解明に向けたシミュレーションの可能性を追うことを目的とした．さらに，シミュレーションの過程で生ずる分子動力学法全般に関する問題についても議論を拡張した．

以下，第 2 章では，中空のフラーレン生成のシミュレーションを行い，その生成機構を詳細に検討した．1.5.4 で述べたように分子シミュレーションを行う上では，実現象の時間スケールと計算可能な時間スケールの差異という大きな問題点があるため，従来の研究においては，初期条件，境界条件など特殊な人為的拘束条件を導入しているが，本研究では，可能な限りこれらを排除するべく，基本的に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た．ここで浮上する時間スケールの問題に対しては，密度，温度制御などによる計算時間を圧縮することを試み，温度，時間スケールの対応に関して反応速度論の観点から考察を加えている．

第 3 章では，分子軌道計算結果から炭素－金属間の多体ポテンシャル関数を構築し，金属内包フラーレンの生成機構，および金属原子の効果について議論した．ここでは，ポテンシャル関数の定式化により結合形態を明確化し，その効果を評価した．

ここで用いる時間，空間スケールの圧縮手法は，CVD など分子スケールでの効果が現れ，しかも長時間スケールである他の熱流体現象に対する分子動力学法の更なる適用にも繋がるものである．また，炭素－金属間の多体ポテンシャルの定式化は，今後，金属化合物を扱う上での一つの指針となると考えられる．

第2章）　中空フラーレン系のシミュレーション

2.1 計算系の設定

本研究では，可能な限り人為的拘束条件を排除した上でフラーレン生成機構をシミュレートすることを目的としている．レーザー照射やアーク放電直後の状態については，^{12}C と ^{13}C の同位体を用いた生成実験の結果[46-48]から, 一旦は炭素原子あるいは C_2 や C_3 といったレベルまで分解するものと仮定して，初期条件として基本的に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た.

2.1.1　シミュレーションの指針

さて，古典分子動力学法を用いて計算を行う上で二つの重要な問題点が指摘できる．一つは炭素原子間ポテンシャルに関するものであり，化学反応を伴うクラスタリング過程をシミュレートする場合, 結合状態は sp, sp^2, sp^3 と変化していくため，これらを適切に表現する関数を用いる必要がある．しかし，フラーレン生成に適したポテンシャル関数の最適化は本研究の主旨ではないため, ここでは Brenner[53]によって提唱された経験的 Tersoff[54]型ポテンシャルを簡略化して採用した.

もう一つの恐らくより切実な問題点は，現実の現象との時間スケールの対応である．実験的には密度，温度などの正確な測定が極めて困難であり，これらのデータがほとんど得られていないというのが現状であるが，大まかにみてフラーレン構造形成に要する時間のオーダは，レーザー蒸発法で 100 μs 程度[16,18]，アーク放電法で 1～100 ms 程度と見積もられる．当然ながら，この時間オーダで分子動力学シミュレーションを行うのは現在の計算機性能では不可能である．そこで本研究では仮想的に炭素原子の密度を圧縮し，衝突頻度を増加させることで時間スケールを短縮することを企てた．このため現象を支配する因子を検討し，密度圧縮に関する影響を補償する必要がある．クラスター成長過程の支配因子を以下の三つの過程，すなわち

1) クラスター同士の衝突による成長または解離
2) 緩衝ガスとの衝突または熱放射によるクラスターの冷却
3) クラスター同士の衝突後から次の衝突までのクラスター構造のアニール

に大別して考える［Fig. 2.1］. 仮想的な密度圧縮により 1)の衝突回数を増加させていることになる. これを補償するため，必然的に 2)の冷却速度を速める必要がある．更に現実の現象では，時間スケールと緩衝ガスの効果を考慮すると，並進，回転，振動の各運動エネルギーが平衡状態になっていると考えられるため，これらを実現した上で冷却を行うべきである．そこで，並進，回転，振動温度を独立に制御することによって，擬似的に平衡状態を実現した．3)の過程に関しては大幅にアニールを抑制したままの状態となっているため，これについては独立過程として別個に検討する.

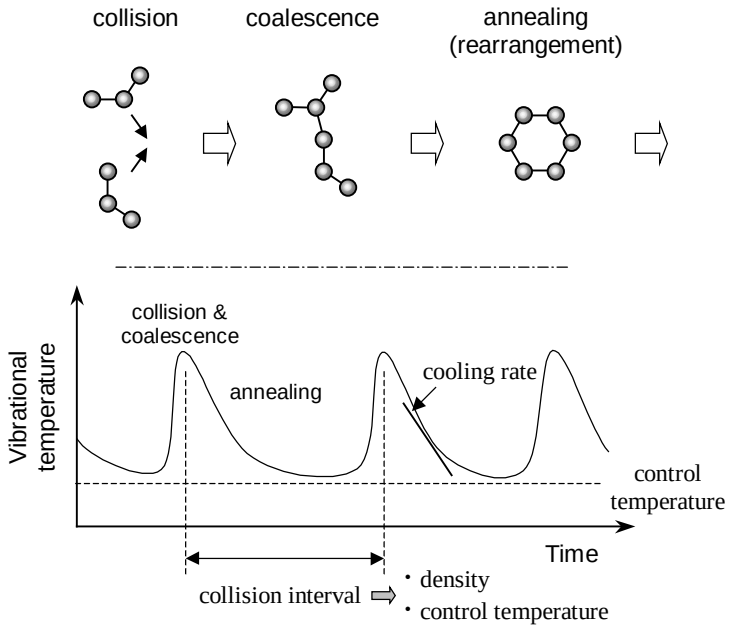


Fig. 2.1　Classification of clustering process.

2.1.2　密度，温度分布の評価

シミュレーションに当たり，フラーレン生成の時間スケール，密度条件等を整理する必要がある．ここではアーク放電法フラーレン生成装置の真空チャンバー内部に関して，単純に濃度勾配によりヘリウムガス中へ炭素原子が拡散する際の密度分布，及び拡散時間を概算した．

拡散方程式

$$q_{\mathrm{C}} = -D_{\mathrm{C-He}} \frac{\partial \rho_{\mathrm{C}}}{\partial \mathbf{n}} \tag{2.1}$$

を球対称，定常状態のもとに解く．ここで r_1：アーク放電半径:，r_2：チャンバー半径とし，境界条件は以下の通りである．

$$\text{B. C.}: \begin{cases} \rho_{\mathrm{C}} = \rho_{\mathrm{C}}{}^{0} & at \quad r = r_0 \\ \rho_{\mathrm{C}} = 0 & at \quad r = r_1 \\ q_{\mathrm{C}} = 0 & at \quad r = r_1 \end{cases}$$

またチャンバー内で圧力一定，球対称温度分布を仮定する．

$$\frac{T_0 - T}{T_0 - T_1} = \frac{(r_1 / r_0) - (r_1 / r)}{(r_1 / r_0) - 1} \tag{2.2}$$

但し　$\begin{cases} T = T_0 & at \quad r = r_0 \\ T = T_1 & at \quad r = r_1 \end{cases}$

定常条件から

$$\frac{d}{dr}\left\{4\pi r^2 \cdot \left(-D\frac{d\rho_{\mathrm{C}}}{dr}\right)\right\} = 0 \tag{2.3}$$

ここで相互拡散係数 D は衝突積分値Ω_Dを用いて

$$D_{ij} = 1.8825\times10^{-22}\frac{T^{3/2}\left[(M_i + M_j)/M_i M_j\right]^{1/2}}{P\sigma_{ij}{}^2\Omega_D} \tag{2.4}$$

$$\begin{aligned}\Omega_{\mathrm{D}} &= 1.06036\left(kT/\varepsilon_{ij}\right)^{-0.15610} + 0.19300\exp\left\{-0.47635(kT/\varepsilon_{ij})\right\} \\ &+ 1/03587\exp\left\{-1.52996(kT/\varepsilon_{ij})\right\} + 1.76474\exp\left\{-3.89411(kT/\varepsilon_{ij})\right\}\end{aligned} \tag{2.5}$$

で定義される[55]．炭素原子の単位時間あたり質量流束について

$$Q = 4\pi r^2 m\left(-D\frac{d\rho_{\mathrm{C}}}{dr}\right) \tag{2.6}$$

が成り立つので

$$\rho_{\mathrm{C}}{}^0 = \frac{Q}{4\pi m D r_0} \tag{2.7}$$

さらに拡散速度（炭素原子の半径方向平均速度）については

$$u = \frac{1}{\rho_{\mathrm{C}}}\left(-D\frac{d\rho_{\mathrm{C}}}{dr}\right) \tag{2.8}$$

となるので r_0 ～ r までの所要時間は以下のように求まる．

$$t = \int_{r_0}^{r}\frac{dr}{u} \tag{2.9}$$

ここで実験的研究のデータ[15]をもとに，アーク放電半径 r_0 = 5 mm,チャンバー内径 r_1 = 100 mm, アーク内温度 T_0 = 4000 K, チャンバー外部温度 T_1 = 400 K, 炭素電極の時間当たり質量消費量 Q = 2 g / 30 min として，拡散時間，炭素原子密度とその圧力依存性を計算した．

Fig. 2.2 に半径方向距離と拡散時間の関係を示す．拡散時間は圧力に比例して長くなることは式の上からも明らかであるが，ここで注目すべきはアーク放電法における真空チャンバー内部のフラーレン生成条件圧力[15]の P = 100～550 Torr では，拡散時間は sec のオーダーであり，また 1500 K 以上の高温域に限ってみても sec のオーダーあるという点である．もちろんこの概算ではフラーレン濃度勾配による拡散のみを考慮しており，実際にはチャンバー内部で対流が発生しているため[15]，拡散時間は多少これよりも短くなるであろうが，基本的にはμs～ms 程度のオーダーであると考えられる．

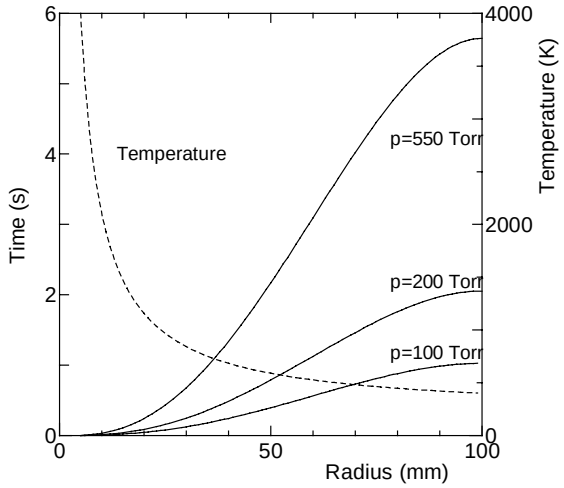


Fig. 2.2　Diffusion time in arc-discharge chamber.

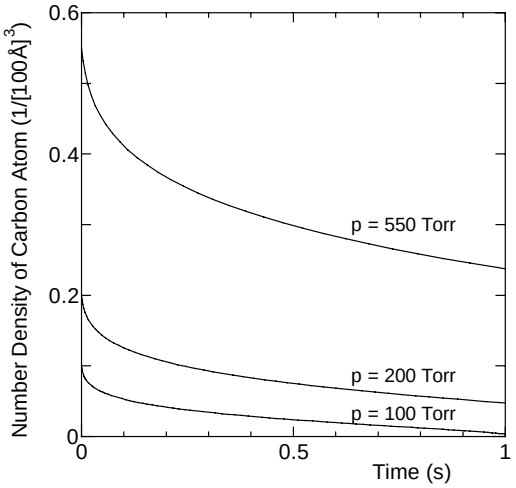


Fig. 2.3　Carbon atom density profile.

Fig. 2.3 に炭素原子密度の時間変化を示す．拡散時間と同様に，炭素原子密度は圧力に比例して高くなることが分かる．また，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することにより減衰するが，温度の低下により単位体積当たり分子数が増加することにより両者がキャンセルする．このため，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も密度はアーク中心での数密度の 1/2 程度で，対流の影響も考慮すると半径方向密度変化はさらに緩やかであると考えられる．また，この数密度を換算すると，$(100\text{Å})^3$ 当たりに炭素原子 0.1～1 個程度となり，仮に $0.1/(100\text{Å})^3$ とすると炭素原子間の平均自由行程は

$$\lambda_C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, d^2 \left(N/V\right)} = 14\times10^{-6}\ [\mathrm{m}]$$

$T = 3000$ K での炭素原子の平均速度を $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/(\pi m)} = 2300\,[\mathrm{m/s}]$ とすると平均自由時間は

$$\tau_C = \lambda_C / \bar{v} = 6.1[\mathrm{ns}]$$

というオーダーになる．

また，球面状に炭素原子が一様に分布した C_{60} と等価な球面を考えたときの相互拡散係数の値は C-He の 9.225×10^{-2} [m²/s]に対し，C_{60} で 1.416×10^{-2} [m²/s]とそれほど大きな違いはなく，この仮定の下ではクラスタリングによる拡散係数の変化は，全体の炭素原子数密度のオーダーに影響を与えるものではないと考えられる．

これらの解析により，拡散時間は sec のオーダーと極めて長く，また，密度，温度勾配ともに緩やかであるため，シミュレーションでは，炭素原子数密度一定，および温度一定として計算を行うこととした．ただし，密度条件に関しては，衝突頻度がクラスター成長速度を支配する要因であるため，これを高く設定することにより計算時間の短縮を試みた．

2.2 計算方法

計算は主に東京大学大型計算機センターの Hitac S3800，東京大学工学部機械工学科の Cray CS6400，及び Visual technology VT-Alpha 533 を用いた．その際，分子の位置と速度，エネルギーのデータのみを求め，それらの処理には主にパーソナルコンピュータを用いた．

2.2.1 分子間ポテンシャル

炭素原子間相互作用として Brenner[53]がダイヤモンド薄膜の CVD のシミュレーションに用いたポテンシャルを採用した．これは Tersoff[54]の結合価の表記に基づくもので，遠距離の炭素原子同士が及ぼし合う力は無視し小型の炭化水素，グラファイト，ダイヤモンド構造など多彩な構造を表現出来るよう改良されている．

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により次のように表される．

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} \left[V_R(r_{ij}) - B^*{}_{ij} V_A(r_{ij}) \right] \tag{2.10}$$

ここで $V_R(r)$，$V_A(r)$はそれぞれ反発力項，引力項であり，以下に示すようにカットオフ関数 $f(r)$を含む Morse 型の指数関数が用いられている．

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{ -\beta\sqrt{2S}\left(r - R_e\right) \right\} \tag{2.11}$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{ -\beta\sqrt{2/S}\left(r - R_e\right) \right\} \tag{2.12}$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \dfrac{1}{2}\left(1 + \cos\dfrac{r - R_1}{R_2 - R_1}\pi\right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \tag{2.13}$$

B^*は結合 i-j と隣り合う結合 i-k との角度θ_{ijk} の関数で，結合状態を表すように引力項の係数となっている．

$$B^*{}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F(N_i, N_i, N_{ij}{}^{conj}) \tag{2.14}$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} \left[G_c(\theta_{ijk}) f(r_{ik}) \right] \right)^{-\delta} \tag{2.15}$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0{}^2}{d_0{}^2} - \frac{c_0{}^2}{d_0{}^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right) \tag{2.16}$$

ここで用いた定数の値を TABLE 2.1 に示す．

TABLE 2.1　C-C potential parameters.

D_e (eV)	S	β (Å^{-1})	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	δ	a_0	c_0	d_0
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2.0	0.80469	0.011304	19	2.5

Brenner[53]のモデル化では，炭素原子 i, j，及びこれらに結合する分子の配位数 N_i, N_j, N_{ij}^{conj} の関数として補正項 F を(2.14)式に付加している．これは炭化水素分子などのπ共役結合系に関して最適化して得られたもので，ダイヤモンド構造を安定に存在させるべく追加されていると考えられる．ここで問題となるのは，このモデルでは水素終端されていない小型の炭素クラスターについて考慮されていないのに対し，本研究での前駆体の大部分はこの形状であるということである．このため，このポテンシャルをそのまま用いると，グラファイト端部やダイヤモンドなどの大型のものに小型のクラスターが付着して sp^2，sp^3 などの構造を成長させることは可能であるが，小型のクラスター同士のクラスタリングによってはこれらの構造を形成することが出来ないことが分かった．そこで本研究では，不適当な影響を与えるこの補正項 F を省略して用いた．また，この補正項 F を用いた場合の計算結果については付録 A1 に示した．

2.2.2　温度の計算と制御

原子間距離がカットオフ距離 R_2 よりも短い二つの炭素原子間に C-C 結合が存在すると仮定し，C-C 結合によって結ばれた炭素原子の集団をクラスターと定義する．n 個の炭素原子で構成されるクラスターC_n の全運動エネルギーは以下のように並進エネルギーK_T，回転エネルギーK_R，振動エネルギーK_V に分離される．

$$K_T = \frac{1}{2} nm \left|\bar{\mathbf{v}}\right|^2 \tag{2.17}$$

$$K_R = \frac{\left|\sum_{i=1}^{n} m\mathbf{r}_i' \times \mathbf{v}_i'\right|^2}{2\sum_{i=1}^{n} m\left|\mathbf{r}_i'\right|^2} \tag{2.18}$$

$$K_V = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m\left|\mathbf{v}_i'\right|^2 - K_R \tag{2.19}$$

ここで m は炭素原子の質量，$\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}}$，$\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}$ はそれぞれクラスター重心の位置 $\bar{\mathbf{r}}$，速度 $\bar{\mathbf{v}}$

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathbf{r}_i\,, \quad \bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathbf{v}_i \tag{2.20}$$

に対する各構成原子の相対位置，相対速度である．このとき各クラスターの温度，及びそれらに自由度の重みを掛けた系全体の温度(total)はそれぞれ次のように表される．

$$T_T = \frac{2K_T}{3k_B}, \quad T_T^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_T T_T}{\sum \nu_T} = \frac{2\sum K_T}{3Nk_B} \tag{2.21}$$

$$T_R = \frac{2K_R}{k_B \nu_R}, \quad T_R^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_R T_R}{\sum \nu_R} = \frac{2\sum K_R}{k_B \sum \nu_R} \tag{2.22}$$

$$T_V = \frac{2K_V}{k_B \nu_V}, \quad T_V^{\text{total}} = \frac{\sum \nu_V T_V}{\sum \nu_V} = \frac{2\sum K_V}{k_B \sum \nu_V} \tag{2.23}$$

但し，ν は各クラスターの運動自由度，k_B は Boltzmann 定数である．

先に述べたように擬似的に平衡状態を実現するため，並進，回転，振動に対して 0.1 ps 毎に制御温度 T_c と各温度の差を 60 %に縮小するよう独立に速度スケーリングを施した．時刻 t における系の温度を $T(t)$，$\Theta = T - T_c$ とおくと，発熱が無い場合には

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dt}{\tau_T} \tag{2.24}$$

なる微分方程式が成り立つので（τ_T は温度制御の特性時間）

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-t/\tau_T) \tag{2.25}$$

$$\frac{\Theta(t+\Delta t)}{\Theta(t)} = \exp(-\Delta t/\tau_T) \tag{2.26}$$

すなわち Δt 毎に温度差を r 倍とする場合には

$$\tau_T = -\frac{\Delta t}{\log(r)} \tag{2.27}$$

なる関係がある．よって，$\Delta t = 0.1$ ps，$r = 0.6$ とすると，

$$\tau_T = 0.45\,[\text{ps}]$$

がシミュレーションにおける温度制御の特性時間となる．

2.2.3　数値積分

計算時間の都合上，運動方程式の差分展開には以下の改良 Verlet 法を用いた．

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \tag{2.28}$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m}\{\mathbf{F}_i(t+\Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \tag{2.29}$$

差分展開の時間刻みΔt のオーダーについては以下のような評価によって基準が得られる．一般にエネルギーのスケールε，長さのスケールσ によりポテンシャルが$\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ と表される場合の

一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t} \tag{2.30}$$

となる．ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$，無次元時間 $t' = t/\tau_I$ を用いると

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_I{}^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'} \tag{2.31}$$

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダを比較して,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_I{}^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \tag{2.32}$$

として差分の時間スケール τ_I が求まる．この τ_I は r'=1，すなわち長さ σ 移動するの要する時間のオーダであるので，時間刻み Δt は τ_I に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要がある．本研究で用いたパラメータについて，$\varepsilon = R_e$ = 6.325 [eV]，$\sigma = D_e$ = 1.315 [Å]とすると，τ_I　20 [fs]となる．ここでは，計算時間との兼ね合いから，Δt = 0.5 [fs]として計算を行った．

2.3 フラーレン構造の形成

2.3.1 ケージ構造の形成

初期条件として 500 個の炭素原子を全方向に周期境界条件を課した 342 Å の立方体中にランダムに配置し，ランダムな方向の速度を与え，並進，回転，振動の各温度を同一の目標温度 T_c に制御する．この初期状態における炭素原子間の平均自由行程は $\lambda_C = 1/\left\{\sqrt{2\pi}d^2(N/V)\right\}^{-1} = 1130\,[\text{Å}]$ で，$T = 3000$ K のときの平均自由時間は $\tau_C = \lambda_C / \bar{v} = 49\,[\text{ps}]$ というオーダーである．

Fig. 2.4 は T_c = 3000 K の条件下での系の時間発展の様子である．ここで，T_T，T_R，T_V はそれぞれ系の並進，回転，振動温度，$n_{N1\text{-}3}$ はそれぞれ，配位数 1-3 個の炭素原子数を表す．また，図中，原子間距離が 1.8 Å よりも短いものについて結合を表示し，その結合の数に従い各原子を，白（結合なし），赤（結合 1），黄（結合 2），緑（結合 3），紫（結合 4）と色分けした．t = 500 ps では，ほとんどのクラスターは C_3 以下の大きさであるが，C_{10} 程度のクラスターもいくつかみられる．t = 1000 ps では n_{N2} の増加が飽和し始め，炭素原子数 12 個程度の鎖状，リング構造のクラスターが成長するが，最大のものは C_{33} の多重環状構造をとっている．その後，t = 1350 ps になるとケージ状に近い三次元構造の C_{52},が現れ，最終的に t = 2500 ps では，主に五員環，六員環により構成される閉じた C_{70} 構造が得られた．また温度に関しては，最初の 100 ps 程度までは結合によるエネルギーの解放がクラスターの振動自由度に対して極端に大きいため振動温度が高くなるが，それ以降は概ね各温度が収束し，温度の平衡状態が実現している．

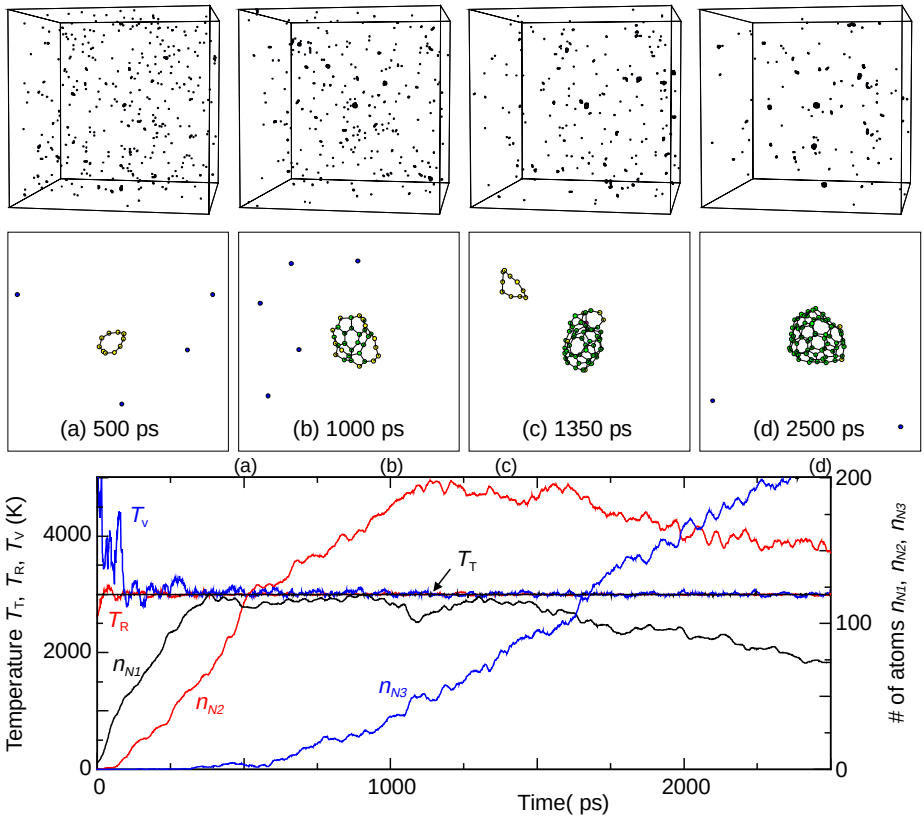


Fig. 2.4　Snapshots of the clustering process for T_c = 3000 K.

2.3.2　クラスターサイズ分布の遷移

先ほどの系について，前駆体の構造に注目し，クラスタリング過程を詳細に検討した．計算により得られた代表的クラスターの成長過程を Fig. 2.5 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．但し，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り，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，アニールにより完全なケージ構造を模索するが，歪みの小さいケージ構造を形成するには炭素原子数が足りないため大きな孔が残っている．更に C_{60} 程度に成長すると空孔の無いケージ構造を形成し，よりフラーレンに近い構造をとっていることが分かる．

また各クラスターの非衝突時間についてみると，C_{60}，C_{70} の状態が極めて長くなっているが，これは衝突断面積の影響であると考えられる．すなわち，C_{60}，C_{70} 程度のクラスターの衝突断面積はケージ構造にアニールするとリング構造の C_{15} と同程度となるが，並進速度は質量の平方根に反比例して遅くなるため，結果的に他のクラスターとの衝突確率が大きく減少することになる．従って，ケージ構造に変化することで，長時間に渡って衝突なくアニールすることが可能となり，その間に，より安定な構造を模索することになる．

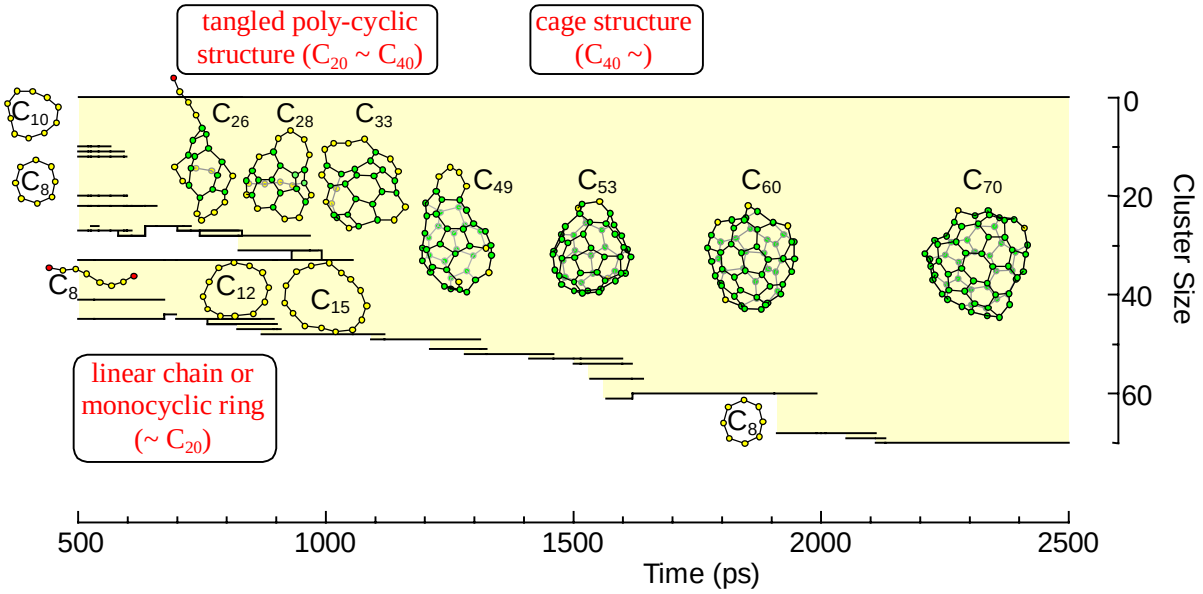
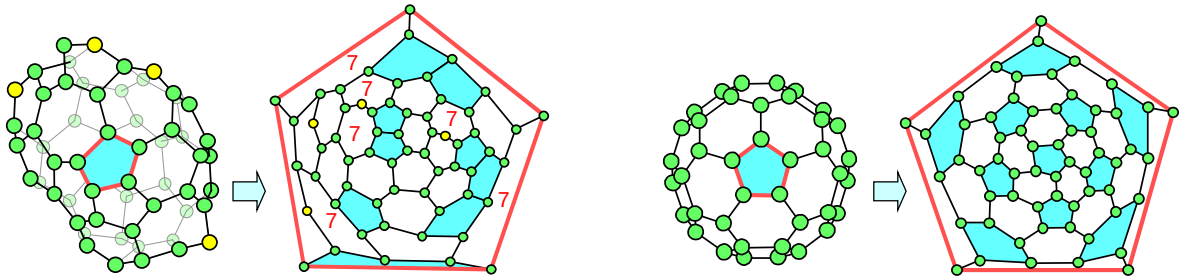


Fig. 2.5　A dynamic path to a caged cluster C_{70} at T_c = 3000 K.

2.3.3　フラーレン構造へのアニール

前節に示した計算条件は，実際のフラーレン生成環境と比較すると遥かに炭素原子密度が高い状態となっている．このため，衝突断面積が小さく，他のクラスターとの衝突確率の低い C_{60}，C_{70} の程度のケージ状のクラスターに関しても，十分なアニール時間を与えられているとはいい難い．そこで，仮想的に十分なアニール時間を与えるため，ケージ状構造の C_{60} クラスターに着目し，長時間に渡って衝突させずに高温状態に保持した．Fig. 2.6 (a)に 2.3.1 のシミュレーションで得られたケージ状構造の C_{60} の三次元形状，及び，赤線で示した五員環の中心を軸に極座標変換して平面表示したもの（Schlegel diagram）を示す．但し，平面表示では最外周以外の五員環にハッチングを施してある．ケージ構造をとってはいるものの，七員環を 6 つ，ダングリングボンドを持つ炭素原子（黄色）を 4 つ，さらに隣接する五員環群などを含み，Fig. 2.6 (b)に示す五員環，六員環のみで構成される完全な C_{60} 構造とはかけ離れたものである．ここで，他のクラスターを系から取り除いた上で，この構造を改めて初期状態として T_c = 2500 K で計算を行った．



(a) Initial sample C_{60} structure　　(b) Perfect I_h C_{60} structure

Fig. 2.6　Schlegel diagram of the initial sample and perfect C_{60} structures.

Fig. 2.7 に 190 ns 以降の炭素原子一個あたりの平均ポテンシャルエネルギーE_P，ダングリングボンドの総数 N_{DB}，及び 215 ns 以降のネットワーク構造の変化を示す．但し，50 ps 以内の短時間で過渡的に存在したダングリングボンドは無視している．構造内部では基本的に歪みを軽減する方向に，頻繁に結合組み替えが起こっているが，時折，ダングリングボンドの形成によりポテンシャルエネルギーの高い不安定状態に陥る．これらを繰り返しながら，約 215 ns の時点でダングリングボンドを解消し，その後，Fig. 2.7 上部の Schlegel diagram に示すように五員環，六員環を移動することでネットワーク構造を変換し，最終的に 221.7 ns で切頭二十面体構造の完全フラーレン構造 C_{60} に至った．また，この安定な完全フラーレン構造は，その後も 13 ns という長時間に渡って維持された．

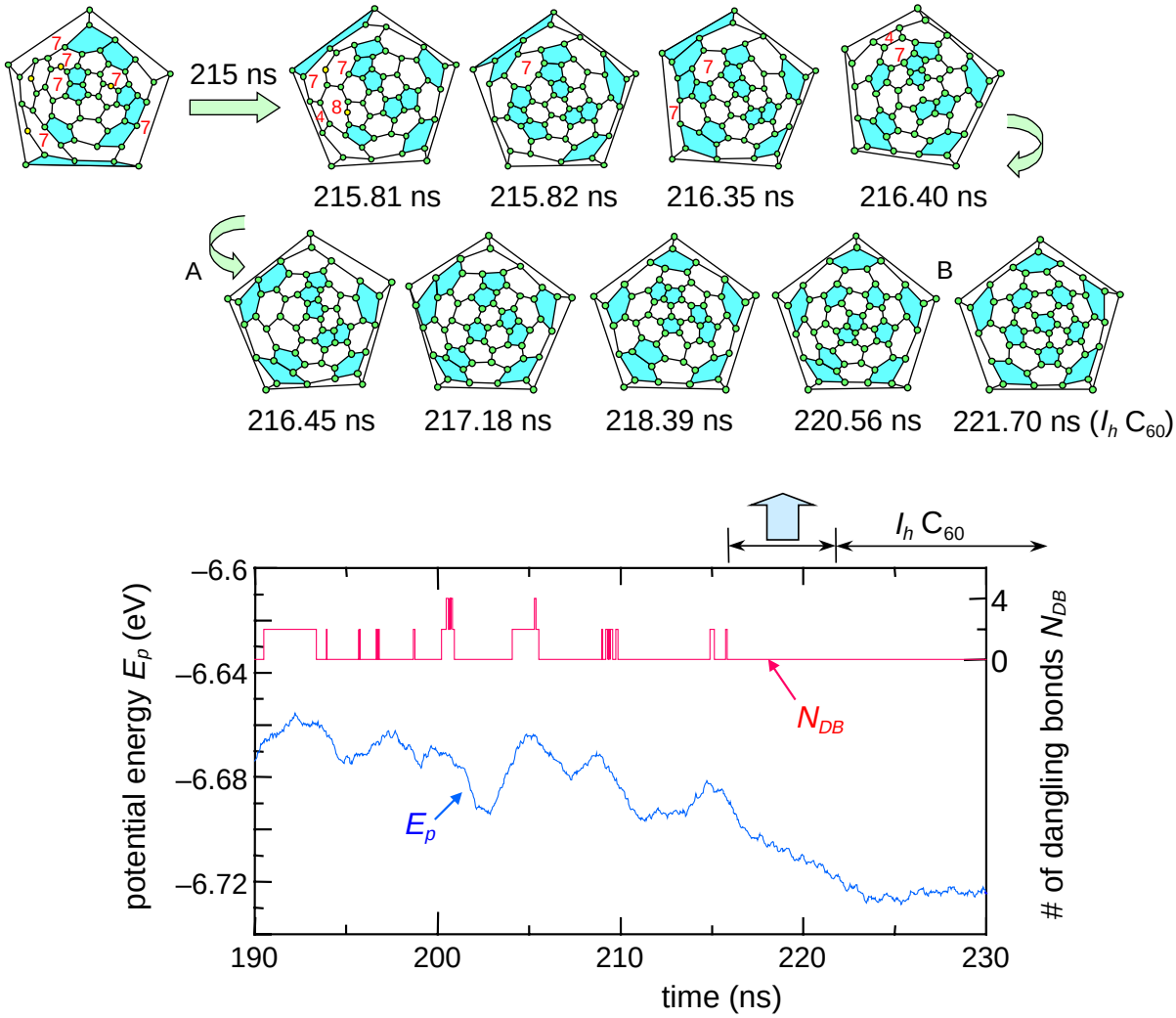
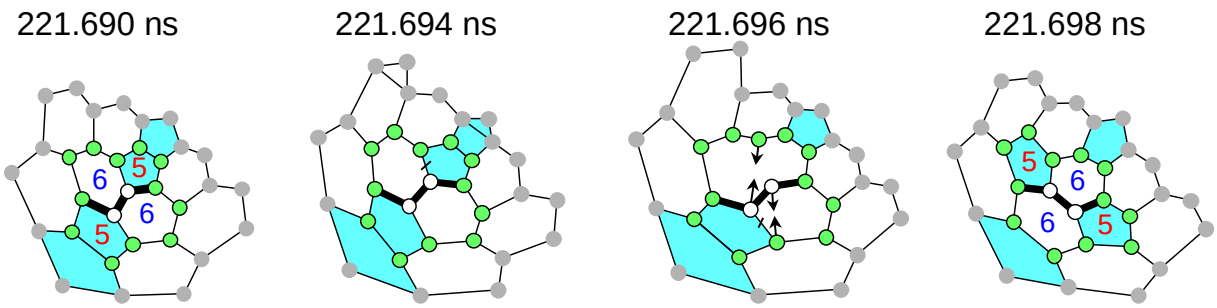
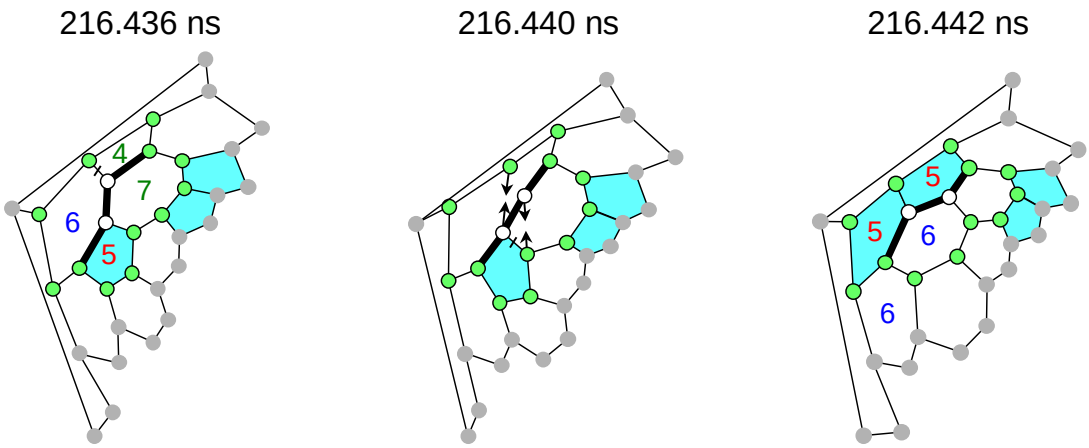


Fig. 2.7　Annealing process to the perfect C_{60}.

ここで，明確なダングリングボンドを発生しない過程では，構造を系統的に変化させているが，これについて詳しく観察すると，ほぼすべての過程が Fig. 2.8 示されるような Stone-Wales (SW)変換[56]，及び Generalized Stone-Wales (GSW)変換[35]により行われている．ここでは Fig. 2.7 中の A，B の過程を例として取り上げたが，Fig. 2.8 (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五員環，六員環の配置が変化している．この過程で各二つの五員環，六員環を構成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. 2.8 (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．これらの Stone-Wales 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，最近では，比較的小さな活性化エネルギーで可能であるとの報告[57]もある．



(a) Stone-Wales rearrangement (transformation B in Fig. 2.7).



(b) Generalized Stone-Wales rearrangement (transformation A in Fig. 2.7).

Fig. 2.8　Network transformations through Stone-Wales rearrangements.

また，2.3.1 のシミュレーションで得られた C_{70} についても同様の計算を行ったところ，Fig. 2.9 に示すように，約 150 ns で，D_5 対称の完全な C_{70} 構造が得られた．著者が知る限りでは，これらは，分子動力学シミュレーションによりフラーレン構造の形成を再現した最初の例である．

また，ここで注目すべきは，この C_{60}，C_{70} のアニール過程において，一時的な例外を除けば，ほぼ全ての分子が 3 本の結合を持つ状態にあるという点であり，オイラーの法則によると，このように全ての原子が 3 本の結合を持つ場合，原子の総数は偶数でなければならないことになる．Rohlfing[58]や Kroto[1]のグループによる最初の報告の折りから良く知られているように，炭素クラスターの正イオン質量スペクトルにおいて，Fig. 1.2 に示すように C_{30} 以降の領域では炭素原子偶数個のスペクトルしか得られないが，シミュレーション結果はこの実験的事実を良く説明出来る．これまでは，全ての面が五員環，六員環のみで構成されるという付加条件を満たす構造がこの質量スペクトルを表すとの見解が一般的であったが，シミュレーションで得られた準安定クラスターは，七員環なども含みうる，より多様な構造の存在を示唆するものである．

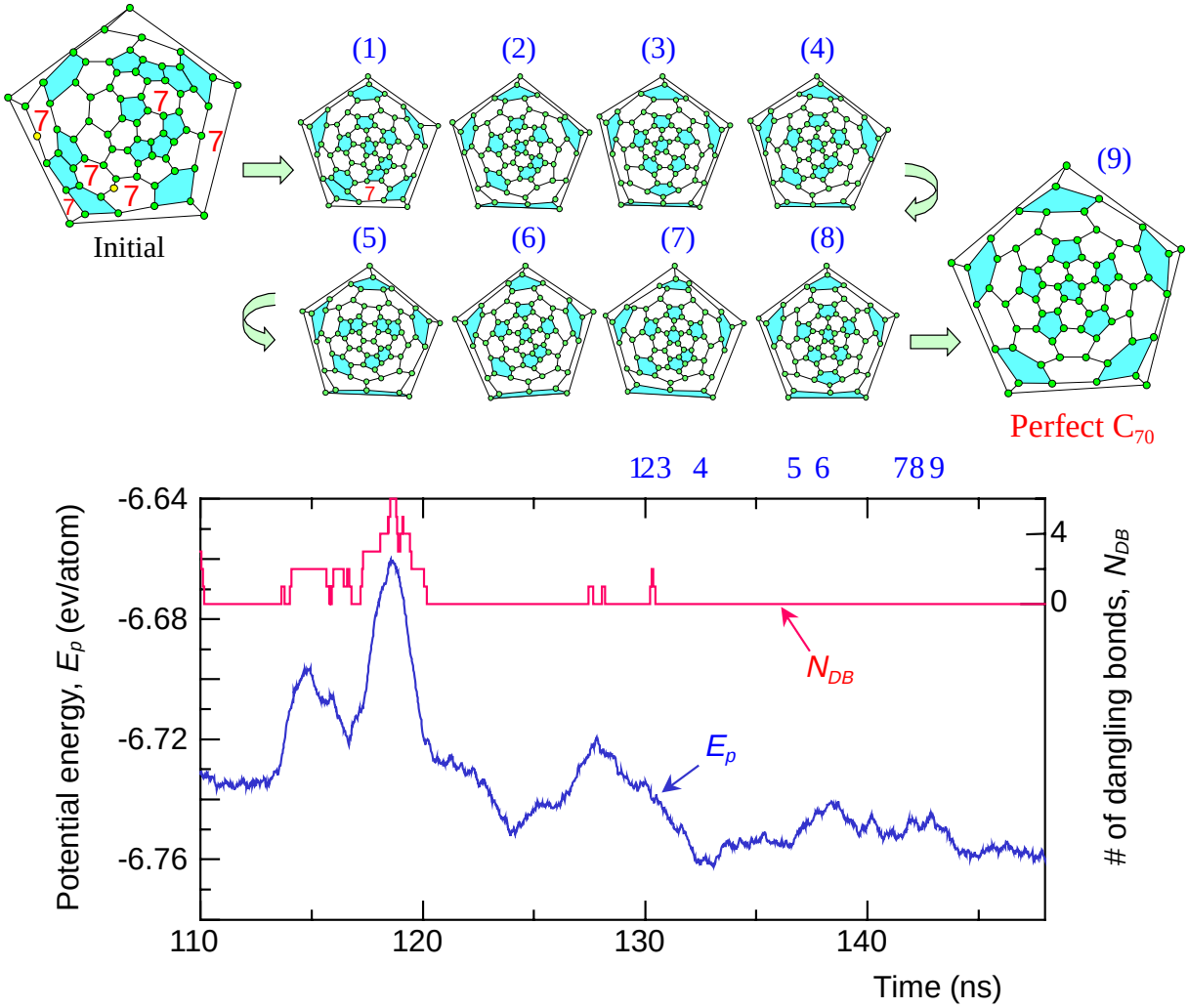


Fig. 2.9　Annealing process to the perfect C_{70}.

2.3.4　アニールの温度，時間スケール

前節で長時間のアニールによりフラーレン構造の形成が可能であるということがシミュレートされたが, ここで用いた 2500 K という高温と約 200 ns というアニールに要した時間のオーダーの妥当性が問題となる．ここで注意するべき点は，フラーレン生成環境での温度は，レーザー蒸発法では 1000～2000 K，アーク放電法では約 1000 K 程度であると想像され，また 1000 K 程度以上の高温で長時間維持すると C_{60} が解離してしまうといった実験的事実である. 本シミュレーションでは時間の仮想的圧縮と関連してアニーリング効率を上げるため，温度をかなり高く設定しているが，ここでは，これらの時間スケールと温度の関係を定量的に評価するため C_{60} 構造の反応速度について考察を加えた.

初期条件として炭素原子 60 個を切頭二十面体構造の C_{60} の安定位置に配置し, 1 ns に渡って 2200 K～3000 K の範囲で所定の温度に制御し，その間のクラスター内での炭素原子間結合が生成，消滅する頻度(bond switching)，及び五員環の移動の頻度(pentagon migration)を Arrhenius 型のグラフにプロットした[Fig. 2.10]．結合変化，五員環移動ともに直線関係が成り立ち，これらの反応速度が $k = Ce^{-E_A/k_BT}$ （k，E_A はそれぞれ反応速度，活性化エネルギー，C は定数）で表される Arrhenius 型の温度依存性を示すことが分かる．また，この傾きから結合の生成，消滅に関して約 1.9 eV，五員環の移動に関して約 2.5 eV の活性化エネルギーが見積もられるが，これらはポテンシャルの変化を観察して見積もった活性化エネルギーとほぼ一致する.

Fig. 2.10 の結果を大きく外挿して考えると，五員環の移動に関して 2500 K で 100 ns 程度のオーダーの現象は，レーザー蒸発法でのアニール温度を約 1500 K と仮定すると 100 μs ~1 ms 程度，アーク放電法でのアニール温度を約 1000 K とすれば 1~10 s 程度のオーダーに対応することになる．これらの時間スケールは共に，それぞれの方法で実験的結果からフラーレン生成に要すると考えられる時間スケール[15,19]と矛盾しない，すなわち，C_{60} 程度のクラスターが現実の系で存在するとすれば，その温度，時間スケールでのアニールによりフラーレン構造を形成しうるということになる．このような外挿の考え方は一般的には極めて危険であり，一定の温度以上で可能となる反応などがあると，全く異なる結論となることも考えられるが，現象を支配する反応を特定できる場合には極めて有効である.

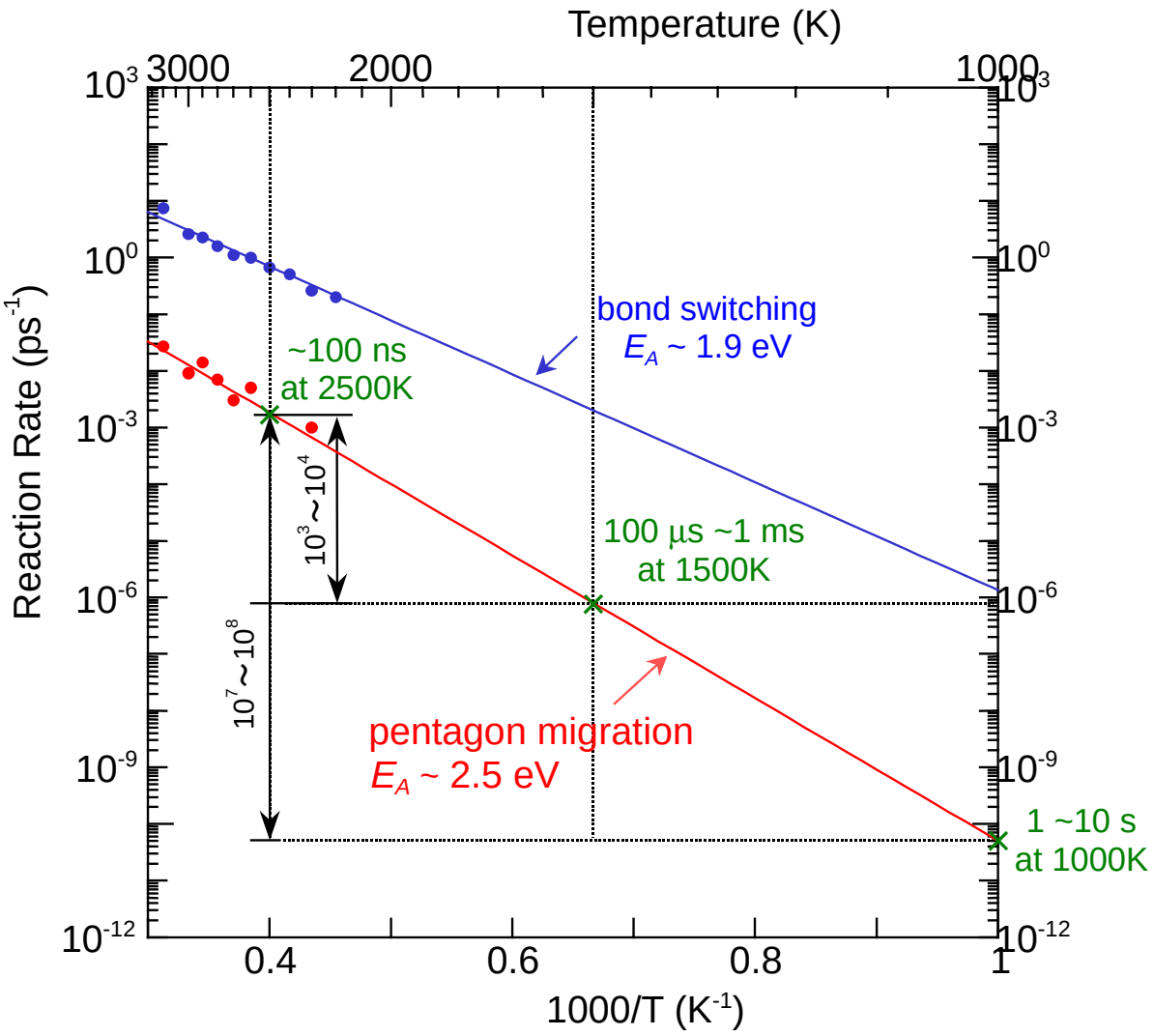


Fig. 2.10　Arrehenius plot of the S-W transformation and bond switching rates of C_{60}.

2.4 制御温度の影響

2.4.1　各制御温度下でのクラスター成長過程

これまでの解析により，ある特定の温度条件においてフラーレン構造の生成が可能であることがシミュレートされたが，ここで持ち上がる一つの大きな疑問点は，他のグラファイトやダイヤモンド構造に対してフラーレン構造が選択される条件があるかということである．ここでは実験的な結果からフラーレンの高温安定性が生成の鍵となると推測し，制御温度の影響を検討するため 2.3.1 と同様の初期条件で，制御温度 T_c = 1000～6000 K の範囲でシミュレーションを行った．

T_c = 1000 K の低温系においては，Fig. 2.11 に示すように 5000 ps の時点で炭素原子数 40 個以上のクラスターが 6 個得られたが，いずれも閉じた構造とはならなかった．このうち 2 つの代表的クラスターの成長過程を Fig. 2.12 に示す．この条件では，大部分のクラスターは Fig. 2.12 (a)に示すように平面構造となる．成長過程初期の C_{20} 以下の前駆体は，前節と同様に，鎖状，単環で構成される極めて単純な構造をとっているが，前節の高温条件下のクラスターと比較して，鎖の端部が多く見られる．これらが $C_{20\sim30}$ 程度に成長する段階で平面的な形状となるものの，この段階でも鎖の端部を残しており，これを基点として平面構造同士が結合する．このため，クラスター衝突過程においても大きく構造を変化させることなく，衝突端部で緩やかに形状を整えながら，$C_{60\sim70}$ 程度の大型の平面構造に成長する．

例外的なケースとして Fig. 2.12 (b)に示すような open-cap 構造が成長したが，この場合は，2500 ps 前後で C_{10} 同士の衝突に続いて連続的に C_{17} の衝突が起こり，不安定な状態 C_{40} にまで成長し，その後，このサイズで改めて緩やかな構造緩和をした結果として，open-cap 状の構造が形成されたと考えられる．しかしながら，これは密度圧縮に依るところが大きく，現実的な密度条件下では，このような連続的衝突は考え難い．

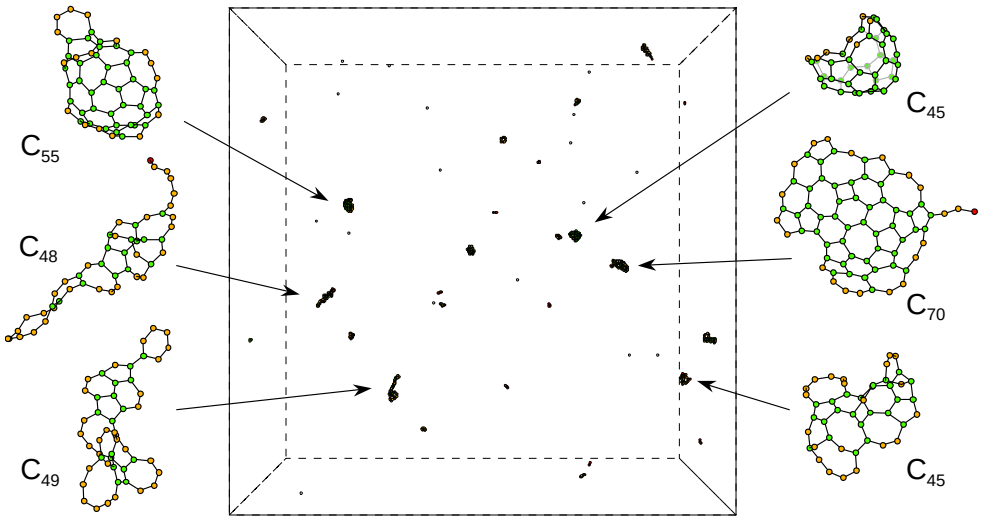
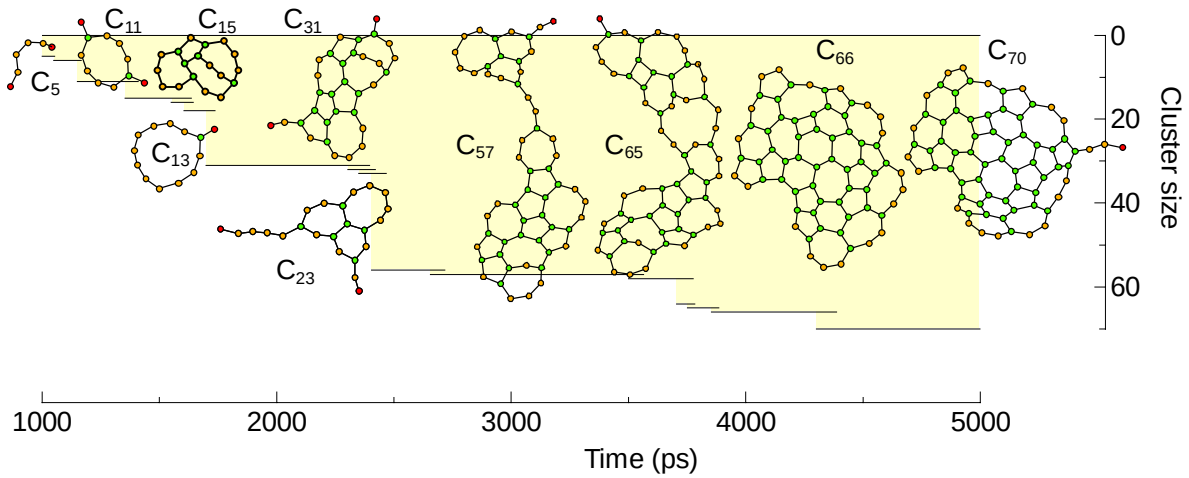
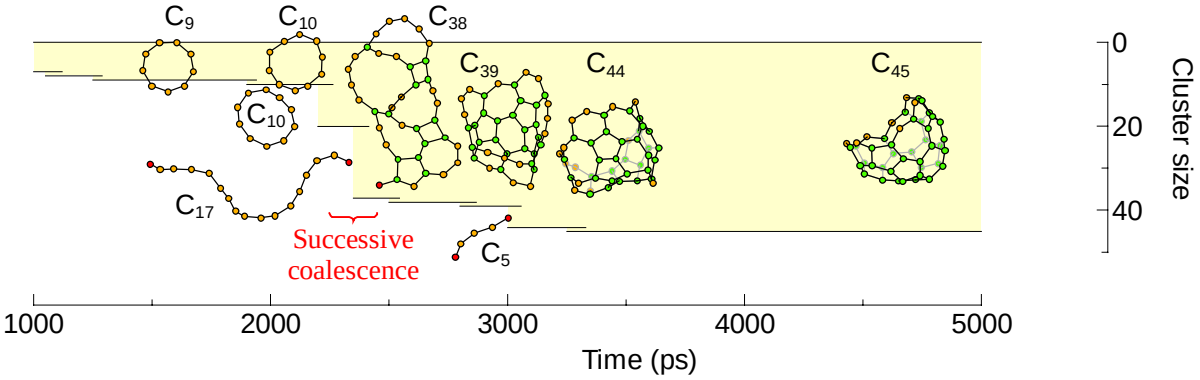


Fig. 2.11　Typical clusters at t = 5000 ps, T_c = 1000 K.



(a) Formation of a flat structure C_{70}.



(b) Formation of an open-cap structure C_{45}.

Fig. 2.12　Growth process of typical clusters at T_c = 1000 K.

同様に T_c = 1500，2000K の低温条件でのシミュレーションにおいて，t = 4000 ps の時点で得られた代表的クラスターの構造を，それぞれ Fig. 2.13, 14 に示す．いずれの場合も大部分のクラスターは平面構造をとっており，その他の閉じた構造をとるクラスターに関しては，途中段階で連続的な衝突により形成されていることが確認された．また，温度の上昇に伴い，ネットワーク内に六員環を多く含む，より安定な平面構造をとっていることが分かる．

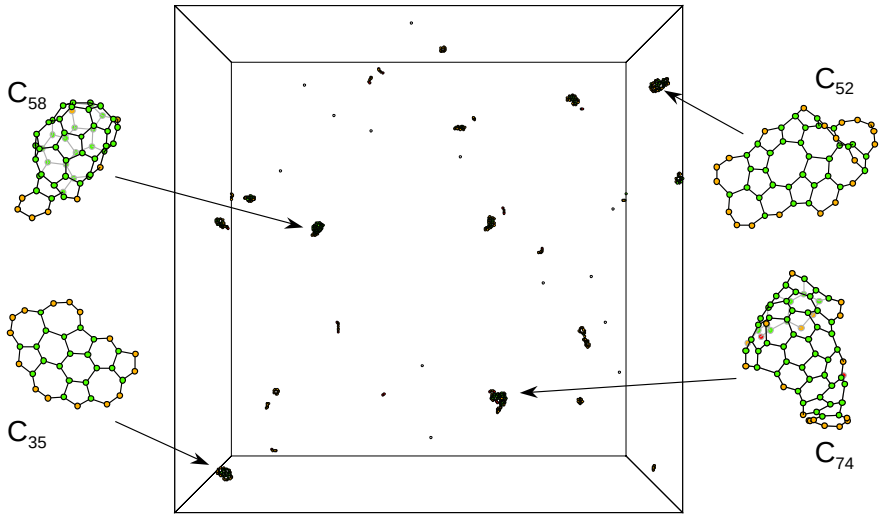


Fig. 2.13　Typical clusters at t = 4000 ps, T_c = 1500 K.

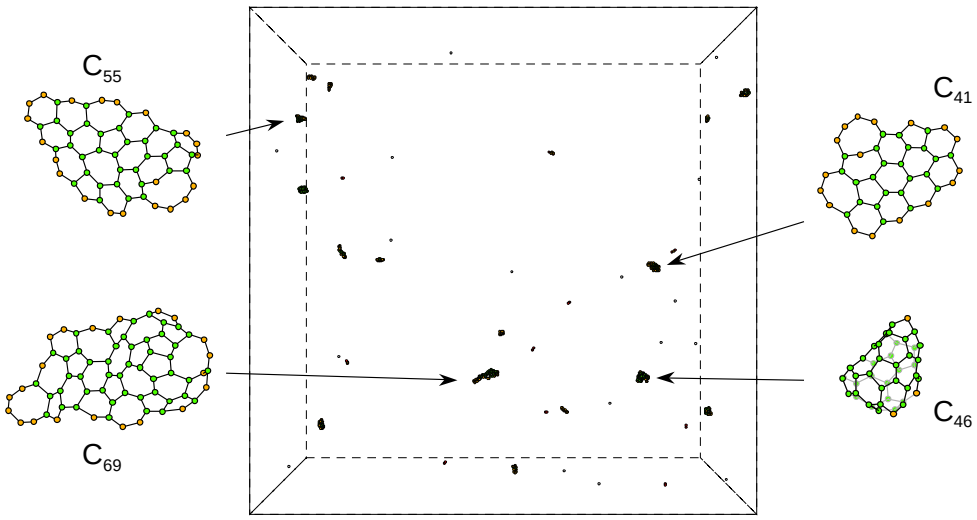


Fig. 2.14　Typical clusters at t = 4000 ps, T_c = 2000 K.

さらに，T_c = 2500 K となると，Fig. 2.15 に示すように平面構造をとるクラスターと同時に，閉じた構造をとるクラスターが多く生成されるようになるが，これらに関しては，低温系の場合と異なり，連続的な衝突ではなく，途中段階での自発的なアニールにより三次元構造をとっている．この T_c = 2500 ~ 3000 K 付近の温度領域においては，概ね $C_{30\sim40}$ 程度のサイズでこのようなケージ構造への移行が見られる．T_c = 3500 K 程度でも同様な移行がみられるものの，そのケージ構造自体もそれほど安定には存在することが出来ず，やや不規則な形状をとる［Fig. 2.16］.

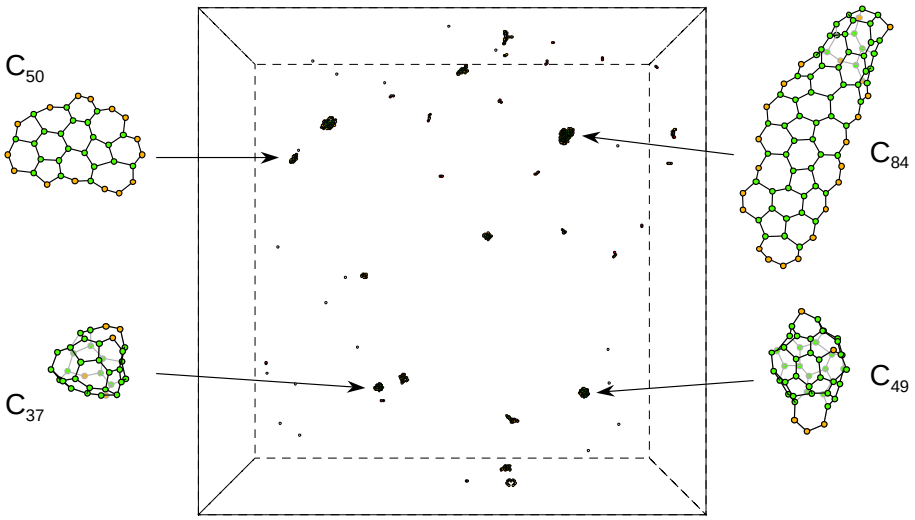


Fig. 2.15　Typical clusters at t = 3000 ps, T_c = 2500 K.

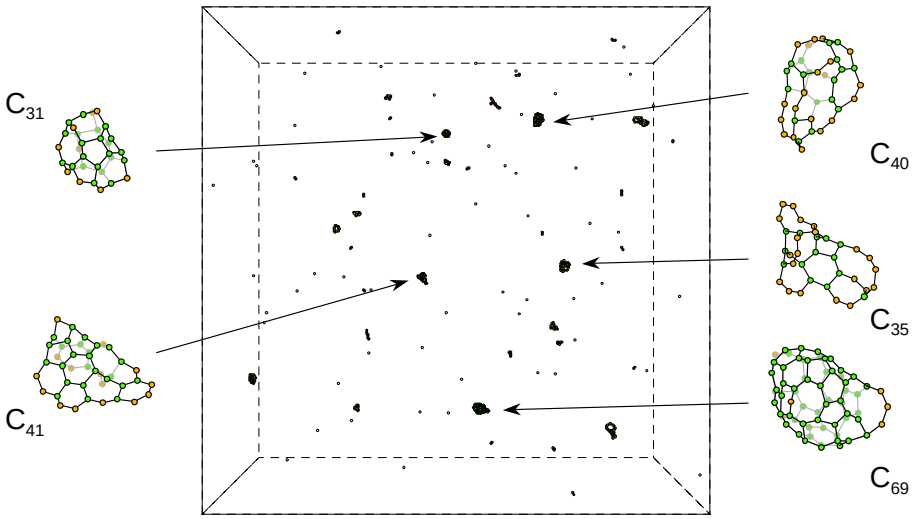


Fig. 2.16　Typical clusters at t = 2500 ps, T_c = 3500 K.

更に，T_c =4000 K 程度になると，今度はケージ構造自体が熱エネルギーによって不安定となるため，四つの結合手を持つ炭素原子を含むランダムな三次元的構造をとり［Fig. 2.17］，6000 K 程度の高温環境下では，クラスターが大きく成長することなく，最大でも C_{15} 程度の鎖状，一重のリング構造などの単純な形状をとる．

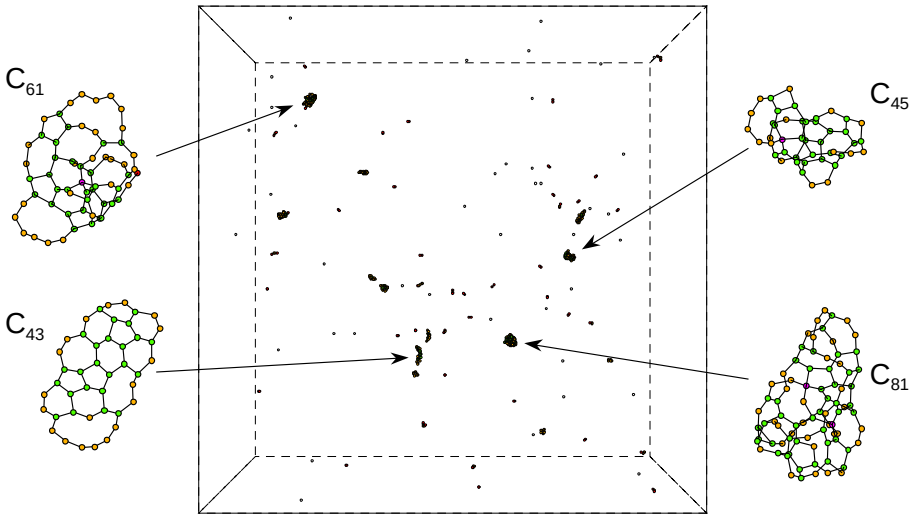


Fig. 2.17　Typical clusters at t = 2000 ps, T_c = 4000 K.

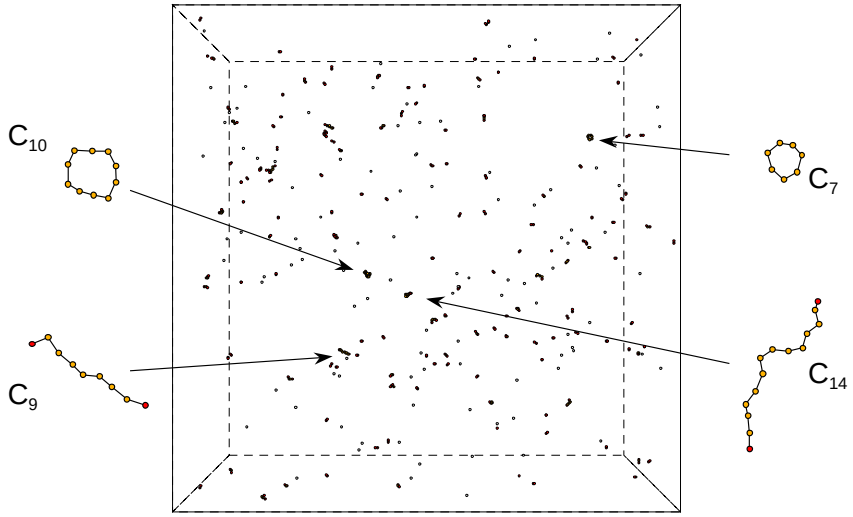


Fig. 2.18　Typical clusters at t = 3000 ps, T_c = 6000 K.

この密度条件における制御温度とクラスター形状の関係を Fig. 2.19 にまとめた．制御温度 T_c < 2500 K の低温環境下ではグラファイト的平面構造を，2500 K < T_c <3500 K 程度では，フラーレン的ケージ構造，更に T_c > 3500 K の高温環境下では，三次元的なランダム構造をとる．

また，Fig. 2.20 に，一辺 80Å のセル内に 200 個の炭素原子を配置し，これまでの約 30 倍程度の密度条件で同様の計算を行った系における t = 300 ps でのクラスターの構造を示す．この場合も同様の温度依存性を示すが，T_c = 3500 K 付近で四つの結合手を持つ炭素原子を多く含むランダムな三次元的構造が形成されており，高温，高圧条件下でのダイヤモンド構造の形成を示唆するものである．

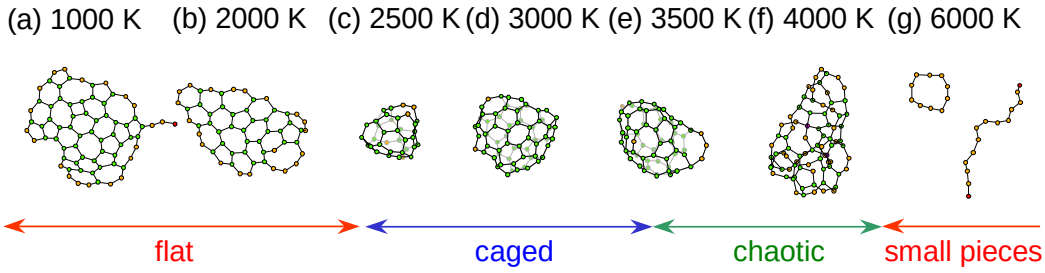


Fig. 2.19　Structures of typical clusters obtained at various control temperatures T_c.

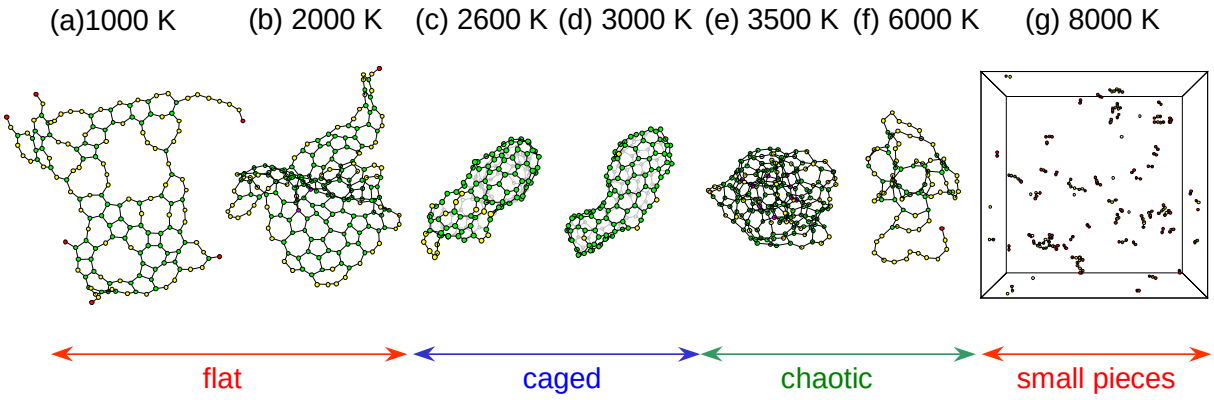
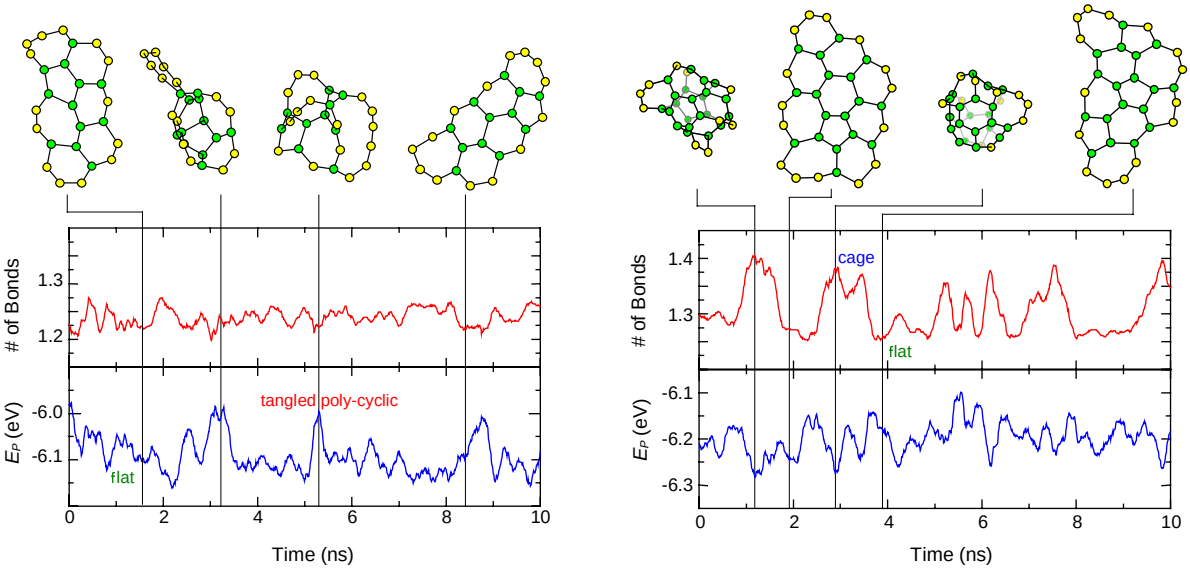


Fig. 2.20　Structures of typical clusters obtained under higher density condition.

2.4.2　前駆体の局所的構造

クラスタリングの初期過程における温度の効果を検討するため，2.3.1 の成長過程で得られた小型の前駆体クラスターC_{22}，C_{26}，C_{33}，C_{48} に関して，2.3.3 のケースと同様に，他のクラスターを取り除き，単独で長時間に渡りアニールを行った．

Fig. 2.21 に C_{26}, C_{33} について，T_c = 3000 K でのアニール過程における代表的構造と総結合数（N_B），およびポテンシャルエネルギー（E_P）を示す．この条件では，小型のクラスターは特定の最安定構造を持たず，頻繁にネットワーク構造を変換することが分かる．C_{26} クラスターについては三次元的な構造よりも平面的構造を好む傾向がある．この場合，Fig. 2.21(a)下部のグラフに示すように，いずれの構造でも結合の総数は同程度であるが，三次元的な構造をとることにより大きな歪みを生じるため，平面的構造の方がエネルギー的に安定となる．これに対し，C_{33} クラスターでは Fig. 2.21(b)に示すように三次元的な構造と平面的構造の間を，ほぼ同等の割合で遷移する．ここでは，三次元的な構造をとることによりダングリングボンドを解消することが出来るため，平面的構造と比較してエネルギー的に安定となる．しかし，平面的構造はエネルギー的に不利ではあるものの多様な構造を取りうるため状態の多重度が大きく，エントロピーの効果として三次元的な構造と同程度の存在確率をもつことになる．また，C_{48} クラスターについては，閉じたケージ構造と開いたケージ構造の間を同等の割合で遷移するが，これについてもエントロピーの効果として説明することができる．これらの結果は，特定のクラスターについて tight-binding 法により比較的精度の高いエネルギー計算をした結果[59]とも良く一致している．



(a) C_{26} cluster favored flat structures compared to tangled poly-cyclic structures.

(b) C_{33} cluster equally favored flat and random cage structures.

Fig. 2.21　Dynamic structures of smaller precursor clusters at T_c=3000 K.

また，2000 K 以下の低温のケースでは，C_{22} や C_{26} については，概ねエネルギー的に安定な平面構造に落ち着くが，C_{33} の場合には，平面，ケージ状のいずれの構造を初期条件としてアニールを行った場合にも 10 ns の間には構造変換は起こらなかった．これは，C_{33} 程度のサイズになると，構造変換に要するポテンシャルの障壁が運動エネルギーに対して高く，低温では容易に各構造間を移動することが出来ないためであると考えられる．つまり低温条件下では，$C_{20\sim25}$ 程度の成長初期段階における平面構造の履歴を色濃く反映するため，グラファイト的平面を拡張しながら成長することになる［Fig. 2.22］.

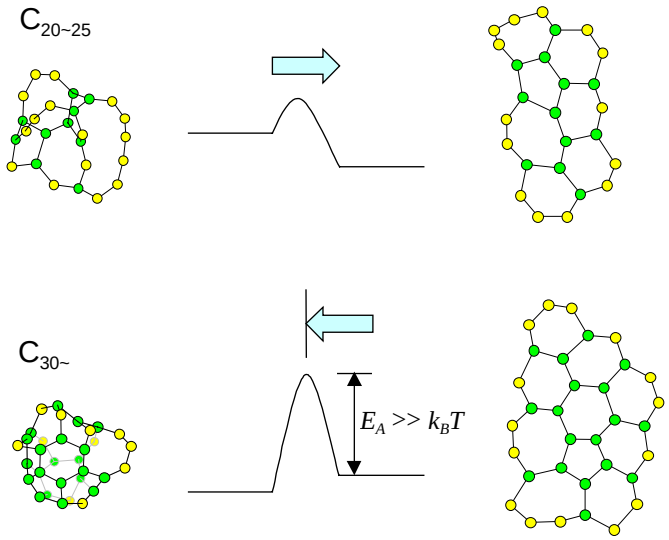


Fig. 2.22　Structural selection at lower temperature condition.

2.4.3　冷却効果の評価

前節の解析により，低温条件では途中段階での平面構造の履歴を反映する可能性が示唆されたが，ここで，実際にこのような温度条件で衝突が起きているかどうかということが問題となる．すなわち，現実の系においては，クラスター同士の衝突によりポテンシャルエネルギーが解放されクラスターの振動温度が一旦上昇し，その後，低温の希ガスとの衝突と放射によって冷却されるため，衝突時の温度条件は，クラスター衝突頻度の時間スケールと冷却の時間スケールとの兼ね合いにより決定されることになる．これまでのシミュレーションにおいては，冷却の時間スケールを温度のスケーリングレートによって代用したが，ここでは，衝突による冷却の効果を見積もるため，系内に温度制御された希ガスを入れてシミュレーションを行った．

一辺 100Å のセル内に 2.3.1 の成長過程で得られた小型の前駆体クラスターC_{22}と 100 個のアルゴン原子と配置し，アルゴン原子の温度のみを 1000 K に制御を施した．ただし，Ar-C，Ar-Ar 間相互作用に関しては，ともに Lennard-Jones ポテンシャル $E_{L-J} = 4\varepsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}\}$ を用いた．パラメータの値は以下のとおりである．

$\sigma_{\text{Ar-Ar}}$ = 3.40 (Å), $\varepsilon_{\text{Ar-Ar}}$ = 16.7×10^{-22} (J), $\sigma_{\text{Ar-C}}$ = 3.385 (Å), $\varepsilon_{\text{Ar-C}}$ = 8.013×10^{-22} (J)

また，C_{22} については，予め，独立に 3000 K でアニールを施しており，この高温状態の前駆体クラスターがアルゴンによって冷却される過程を計算した．

Fig. 2.23 にアルゴンの温度 T_{Ar}，C_{22} クラスターの振動温度 T_V，および T_V に対して(2.25)式を当てはめた曲線を示す．ここから概算される緩和時間 τ は約 0.9 ns で，この場合のヘリウムの圧力は約 10 気圧程度に相当するので，実際の圧力条件 P = 100～550 Torr での緩和時間は約 10ns のオーダーとなり，放射による冷却も考慮すると，緩和時間は少なくともこれ以下であることになる．

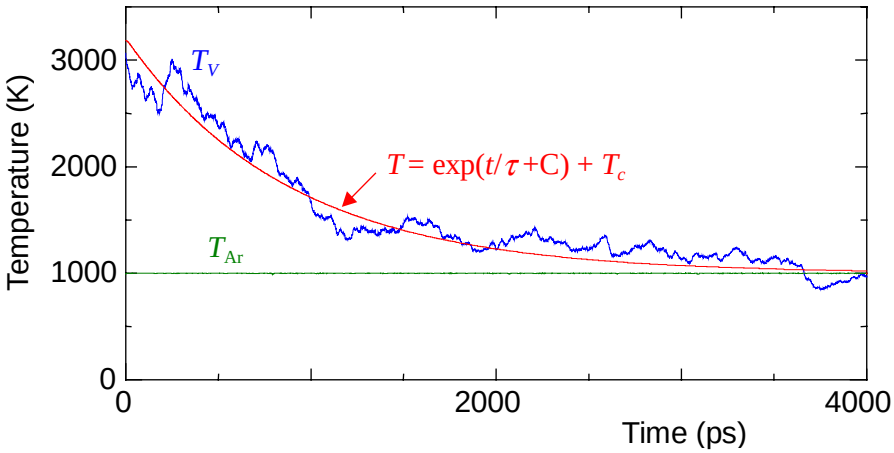


Fig. 2.23　Cooling process via collisions of argon gas.

2.5 時間スケールに関する考察

ここで，Fig. 2.1 に示したシミュレーションにおける時間スケールの圧縮効果について TABLE 2.2 に整理した．collision interval と cooling rate に関してはほぼ同程度の圧縮となっており，少なくとも C_{20} 程度以下のサイズのクラスターに関しては, 十分な冷却された後に衝突が起きているものとみなせる．当然， cooling rate の違いにより完全に冷却されるまでの間のアニーリングの程度が異なるため，その絶対値には多少のずれは含まれるものの，クラスター構造が生成環境温度に対して明確に依存するものと考えられる．

TABLE 2.2　Time scale estimation.

	experiment	simulation	compression
collision interval (for atoms)	~ 10 ns	10 ~ 100 ps	$\times 10^3$
cooling rate	< 10 ns (for C_{22})	~ 1 ps	$\times 10^3$
annealing	100 μs ~ 1 s	10 ~ 100 ns	Arrhenius

2.6 中空のフラーレン生成機構モデル

本シミュレーションにおける，不完全な C_{60}，C_{70} 構造のアニーリングによる完全なフラーレン構造への変換，および，クラスター構造の温度依存性などの解析結果などから予想されるフラーレン生成機構モデルを Fig. 2.24 に示す．

アーク放電法やレーザー蒸発法により，グラファイトのサンプルは一旦，原子あるいは二量体レベルにまで分解される．これらが冷却されながら成長する過程において，C_8 程度までは鎖状，C_{20} 程度まではリング状といった単純な構造，C_n (20<n<30)の領域では基本的に平面構造をとるが，この後，C_{30} 程度のサイズで分岐点を迎える．すなわち，温度が低い場合には，エネルギー的に安定な三次元構造に変換するポテンシャルの障壁をこえることが出来ないため，このまま平面構造を保ったまま順次成長しグラファイト的な構造をとる．逆に，温度が低い場合には，構造が確定せず，三次元的にランダムに成長する．この中間の適度な温度条件が与えられた場合にのみ，ほぼ閉じたランダムケージ的な形状で成長を続けるが，C_{40} 程度では炭素原子数が少なすぎて十分なアニールによっても完全なケージ構造とはなれない．この状態では十分にダングリングボンドがあるため，比較的小さなクラスターが加わることが可能であり，このような付加反応が頻繁に起こるとすると，衝突断面積の減少と相まって順次，十分にアニーリングしながら最安定な状態を模索し，ほとんどのクラスターが初めて IPR を満たす C_{60} まで成長しそれ以降の付加反応を拒否すると考えられる．また，付加されるクラスターの大きさによってちょうど C_{60} とならない場合，あるいは C_{60} の時点で十分にアニールされなかった場合には更に反応が進み，C_{70} やそれ以上のサイズで再び安定化の可能性をもつことになる．

ここで改めて第 1 章の各種フラーレン生成機構モデルと比較してみる．シミュレーションでは，Pentagon Road 系のモデルにおいて仮定される C_{20} から C_{40} 程度の開殻構造は，少なくともフラーレンが生成する温度条件では安定に存在することができないと考えられる．また，グラファイト的な構造が形成される温度条件では，その後も基本的に平面的に成長するため，これらが丸まってフラーレンを形成するという仮定[45]についても，極めて可能性が低いものと考えられる．前駆体の構造としては Fullerene Road のモデルに近いが，Fullerene Road では，途中段階で五，六員環のみで構成されるケージ構造をとるとして，多少非現実的な C_2，C_4 の挿入を仮定しているのに対し，ここでは，途中段階がランダムケージであり，より自由な付加反応を許し，最終的にアニールによりフラーレン構造に至るという点が大きく異なる．さらにここで重要な点は，逆に初期条件として C_{60} 程度の大きさの環状，鎖状構造が存在する場合に，それらをアニールすることによってもフラーレンの生成が可能であるということになり，これらを前駆体とするイオンクロマトグラフィーの実験結果[40,41]とも矛盾しない．また，ナフタレンなどを原料としてフラーレンを生成する燃焼実験[49]に対する解釈も十分に可能であると考えられる．

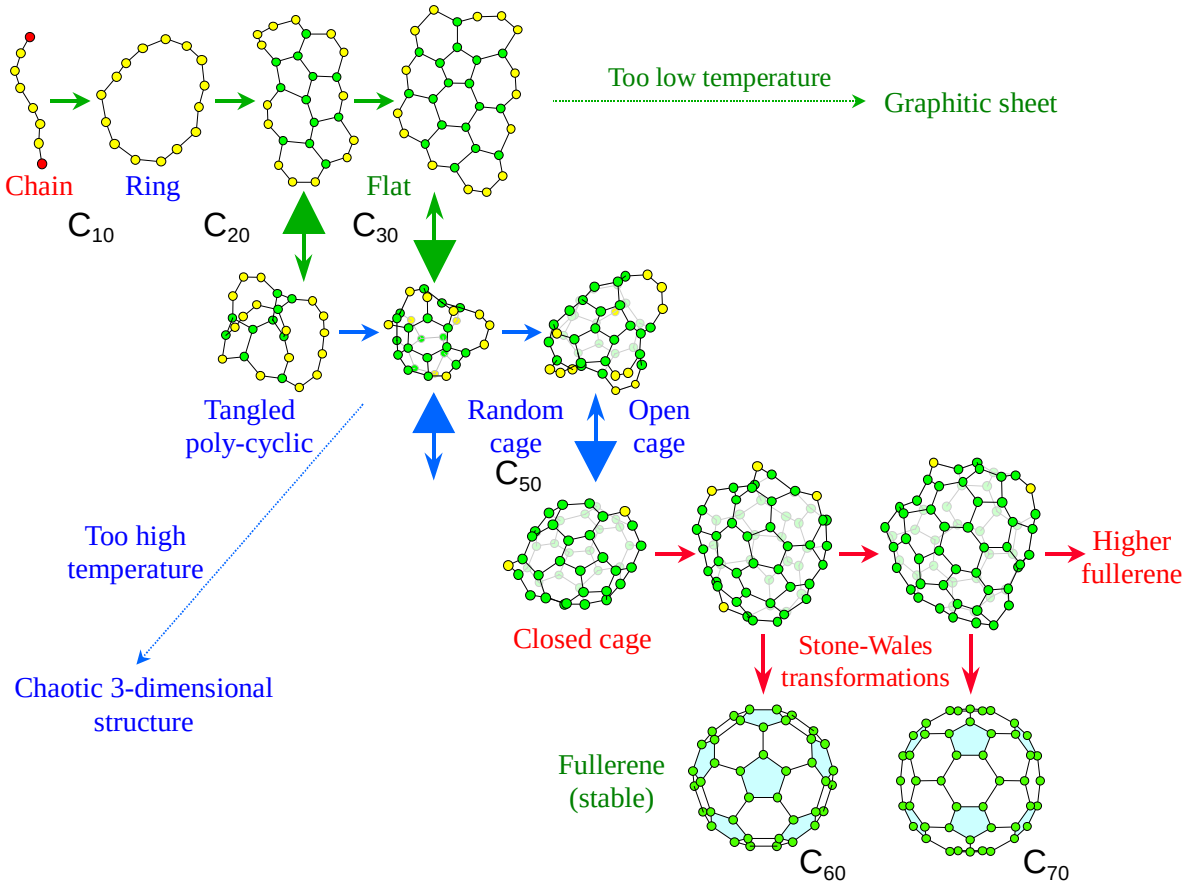


Fig. 2.24　Proposed fullerene formation model

第3章）　炭素金属混合系のシミュレーション

3.1 金属原子の選定

フラーレンケージ内に一個ないし複数個の金属原子を含む金属内包フラーレンは，カーボンナノチューブと並んで近年，広く注目を集めており，実験，理論の両面からのアプローチにより，ケージ構造，電子状態などが明らかになりつつある．その構造からも，半導体材料として中空のフラーレン以上に興味深い特性を示すことは明らかではあるが，現状では中空のフラーレンと異なり，生成効率が 0.1 %程度以下と極めて低いため，試験用としても十分なサンプルを得るのが困難な状況にあり，物性解明，および工学的応用に向けては生成効率の向上が必須である．

これまでの実験的報告によると，TABLE 3.1 の周期律表に示すようにフラーレンのケージ構造に内包される金属元素が，第 2 族の Ca，第 3 族の Sc, Y およびランタノイド類に限られるのに対し，単層炭素ナノチューブの生成には，現在のところ実験的にはフラーレンケージに内包されないと考えられている Ni, Co, Fe などの金属元素が触媒として必要とされることが分かっている[12,13]．しかし，炭素クラスターの成長過程において，各金属元素がいかなる作用を及ぼすかについては，未だ理論的な説明はなされていない．そこで，金属内包フラーレン生成メカニズムの解明に先立ち，ケージ構造への内包がほぼ確認されている La, Sc と，ナノチューブ生成の際の付加触媒として最も一般的である Ni を金属元素として取り上げてシミュレーションを行い，クラスター成長過程における金属元素の作用を検討した．

TABLE 3.1　Periodic table with Pauling's electron negativity.

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	← VIIIA →			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
1	1 H 2.20							for metallo- fullerene			for SWNT							1 He
2	3 Li 0.98	4 Be 1.57		atomic number symbol electron negativity									5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne
3	11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar
4	19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr
5	37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe
6	55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	L	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 1.62	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut					

L	57* La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm	62 Sm 1.17	63 Eu	64 Gd 1.20	65 Tb	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb	71 Lu 1.27
A	89* Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

3.2 分子モデルの構築

3.2.1 密度汎関数法による計算

炭素原子間ポテンシャルについては，前章と同様に Brenner のポテンシャルを用いたが，金属炭素混合系のシミュレーションを行う上では，これに加えて金属－炭素，金属－金属間ポテンシャル関数が必要となる．クラスター成長過程においては，これらの相互作用は当然，単純な二体相関ではなく周辺の状況により変化するため，前章の炭素系と同様に，これらを考慮した多体ポテンシャルが要求される．しかしながら，炭素との相関を持つという特殊性のみならず，ここで取り扱う La や Sc などの金属については，これまでほとんど分子動力学シミュレーションでは取り扱われていないため，過去に適切なポテンシャル関数が提案されていない．そこで，分子動力学シミュレーションの前段階として多体ポテンシャル関数の構築を試みた．本来，このような作業に際しては多種の分子構造に対して結合エネルギーを求める必要があるが，ここでは簡単のため, 小型のクラスターMC_n, M_n (M: La, Sc, Ni; n = 1-3)について Becke[60]の 3 変数交換ポテンシャル，Lee-Yang-Parr[61]の相関ポテンシャル（B3LYP）を用いた密度汎関数法（DFT）により計算を行った．また，これまでの金属炭素混合クラスターを扱ったエネルギー計算[62,63]では，様々な有効内核ポテンシャルが用いられているが，ここでは簡単のため Gaussian 94[64]組み込みの LANL2DZ[65-67]基底関数系により代用した．

Fig. 3.1 に LaC の全ポテンシャルエネルギー，および La 原子の Mulliken 電荷量を示す．ここで，炭素，La の価電子数はそれぞれ 6, 3 であるので，電子状態としては doublet あるいはそれ以上の状態が考えられるが，計算の結果，La-C 系においてエネルギー最低の値を示した doublet の電子配置を採用した．概ね滑らかなポテンシャル曲線が得られており，基本的に発散することなく計算が行われていることが分かる．また，TABLE 3.1 に示した電気陰性度（electron negativity）の違いから，La 側から炭素側へ電子が移動するため，La 原子が正の電荷を帯びることになる．

LaC_2 については，Fig. 3.2 に示すように La-C 結合長 r を一定として，結合角度θ=120°, 135°, 180°の三種類について計算を行ったが，ポテンシャルエネルギーに関しては，それほど大きな角度依存性は見られない．LaC_3 に関しても，Fig. 3.3 右上に示す配置で同様に計算を行ったが，分子数の増加，形状の複雑化とともに計算の収束が困難となるため，特に遠距離領域では信頼のおけるデータが得られなかったが，ポテンシャルの極小値周辺については一応の収束をみている．

La 原子の電荷量については，周辺の炭素原子数の増加とともに正方向に増大する傾向にあり，フラーレンケージ中における La 原子の電荷が 3+程度となるという計算結果[68]からも分かるように，La 原子の 3 つの最外殻電子は容易に炭素側へ移動するものと考えられる．

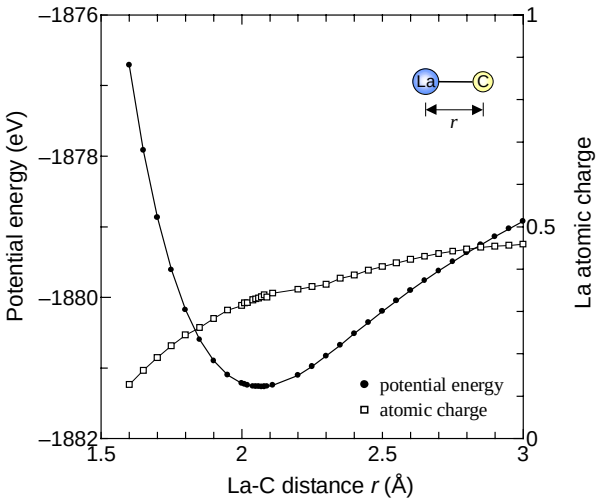


Fig. 3.1　B3LYP calculation result of LaC.

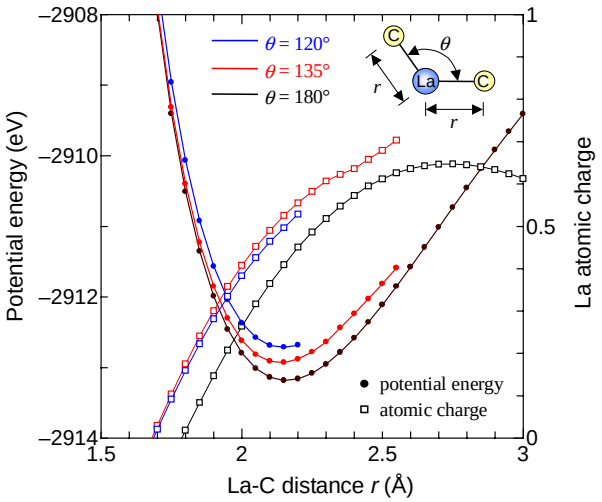


Fig. 3.2　B3LYP calculation results of LaC_2.

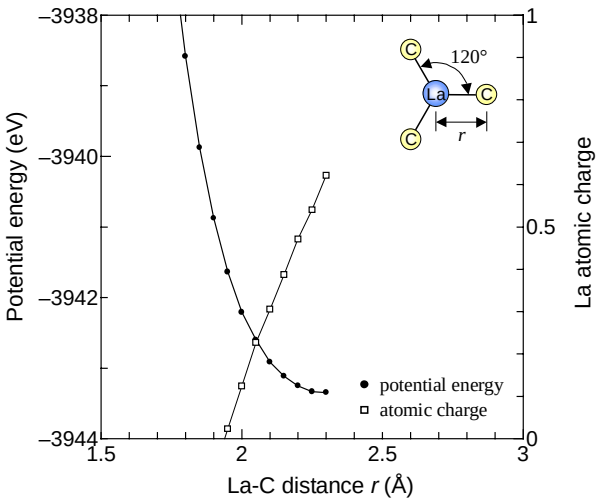


Fig. 3.3　B3LYP calculation result of LaC_3.

分子動力学法に適用可能なポテンシャルを構築する上では，分子の結合エネルギーが必要となるが，密度汎関数法によって得られる計算結果は全ポテンシャルエネルギーとなっているため，本来は単体原子状態でのポテンシャルを計算し，各々差をとる必要がある．しかし，一般に分子軌道計算においては，類似する分子構造間の相対的なエネルギー差に関してはある程度正確に計算できるものの，その絶対値については多少信憑性が低いため，ここでは実験による測定結果などを参照し，以下のような手順で単体原子のポテンシャルを規定した．

1) C_2 のポテンシャルを計算し，実験的に得られている C_2 の結合エネルギーの値[69]を参照して C 原子単体のポテンシャルエネルギーを規定
2) LaC の計算結果に対して，実験的に得られている LaC の結合エネルギー[69]を参照して La，C 単体のエネルギー和を求め，1)の値を差し引いて La 単体のポテンシャルエネルギーを規定

このような規定によりポテンシャルを結合エネルギーに変換した結果を Fig. 3.4 (a)に示す. 但し，Binding energy については各々結合 1 本当たりの値となっている．周辺の炭素原子の増加に伴い，結合１つ当たりのエネルギーは小さくなるが，全体としてはポテンシャルが低い状態となる．

同様の手順により求めた ScC，NiC 系の結合エネルギーを Fig. 3.4 (b,c)に示す．なお，NiC_2 の場合には，よりエネルギーの低い結合角度 120° の状態の結果を採用した．

また，La-La, Sc-Sc 系に関しても同様の計算を行い，結合エネルギーを求めた．ただし，これらの原子については，後述のように結晶状態での格子間距離，結合エネルギーを用いることが出来るため，最低限必要なデータとして二量体，三量体のみを計算した［Fig. 3.5 (a,b)］．Ni-Ni 系に関しては，より多種の構造に関して Tight-Binding 法を用いた計算により結合エネルギー，結合距離が求められているので[70]，ここでは Fig. 3.5 (c)に示す二量体のみ計算し，他の構造についてはこのデータを採用した．

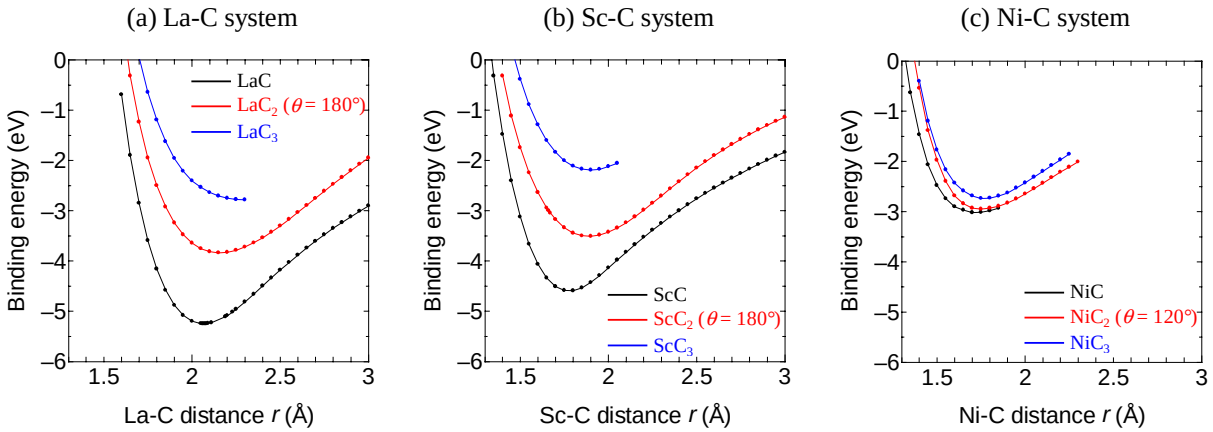


Fig. 3.4　Calculated binding energy for (a) La-C, (b) Sc-C, (c) Ni-C.

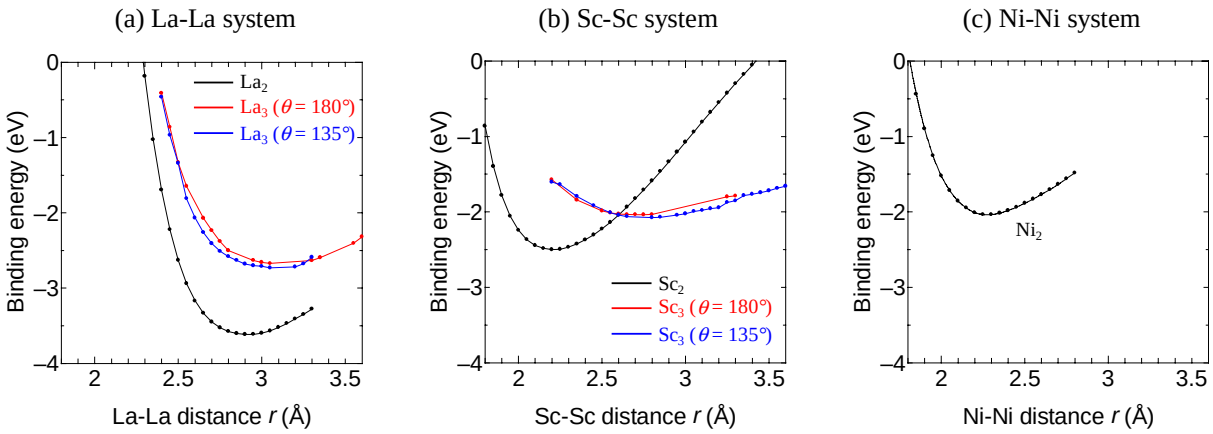


Fig. 3.5　Calculated binding energy for (a) La-La, (b) Sc-Sc, (c) Ni-Ni.

3.2.2　金属－炭素間ポテンシャルの定式化

ここまでの理論計算の結果に基づき，金属－炭素間相互作用に関して，基本的には炭素原子間に用いた Brenner[53]のポテンシャルを参考にして次のようなポテンシャル関数を構築した．まず，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 を以下のように定める．

$$E_b = V_R + V_A + V_C \tag{3.1}$$

$$V_R = f(r_{ij})\frac{D_e}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-R_e)\right\} \tag{3.2}$$

$$V_A = -f(r_{ij})\cdot B^*\frac{D_e S}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-R_e)\right\} \tag{3.3}$$

$$V_C = -f(r_{ij})\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{c_{\mathrm{C}}c_{\mathrm{M}}}{r_{ij}} \tag{3.4}$$

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 間，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 間では，これが無視できる程度に小さかったため，Ni-C 間についてはクーロン引力項 V_C を省略した．
また，f はカットオフ関数であり，これを用いて金属原子の炭素配位数 N^{C} を以下のように定義し，Morse 型引力項の係数 B^*，荷電数 c を配位数の関数として表現した．

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \left(1+\cos\dfrac{r-R_1}{R_2-R_1}\right)/2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \tag{3.5}$$

$$N^{\mathrm{C}} = 1 + \sum_{\mathrm{carbon}\ k(\neq j)} f(r_{ik}) \tag{3.6}$$

$$B^* = \left\{1 + b(N^{\mathrm{C}}-1)\right\}^{\delta} \tag{3.7}$$

$$c_{\mathrm{M}} = 3 - \exp(-k_1 N^{\mathrm{C}} + k_2)\,,\quad c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{M}} / N^{\mathrm{C}} \tag{3.8}$$

(3.8)式では，価電子数 3 を漸近値として，配位数の増加とともに金属の荷電数 c_{M} が増加する．

パラメータの決定に際しては，まず各構造でのポテンシャル極小点における電荷量をもとに(3.8)式の係数を決定しクーロン力項 V_C を求め，その後，他の 2 項 V_R，V_A をフィットさせることにより，他の係数を求めた．

以上の手続きにより決定した各パラメータの値を TABLE 3.2 に，La-C，Sc-C，Ni-C 系における，$N^{\mathrm{c}} = 5$ および $N^{\mathrm{c}} = 15$ の場合の結合エネルギーE_b，引力項 V_C の形状を Fig. 3.9 - 3.11 に示す．定性的には，TABLE 3.1 の電気陰性度の差違を含んだかたちとなっており，配位数の増加後も強いクーロン引力を維持するイオン結合的ポテンシャルを含む La-C 結合系, 比較的そのイオン結合性が弱

い Sc-C 結合系，および，配位数の増加に対してポテンシャルが減衰する共有結合的ポテンシャルのみを考えた Ni-C 結合系の違いを表現している．

TABLE 3.2　Potential parameters for metal-carbon interactions.

	D_e (eV)	S	β (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	b	δ	k_1	k_2
La-C	4.53	1.3	1.5	2.08	3.2	3.5	0.0854	-0.8	0.0469	1.032
Sc-C	3.82	1.3	1.7	1.80	2.7	3.0	0.0936	-0.8	0.0300	1.020
Ni-C	3.02	1.3	1.8	1.70	2.7	3.0	0.0330	-0.8	—	—

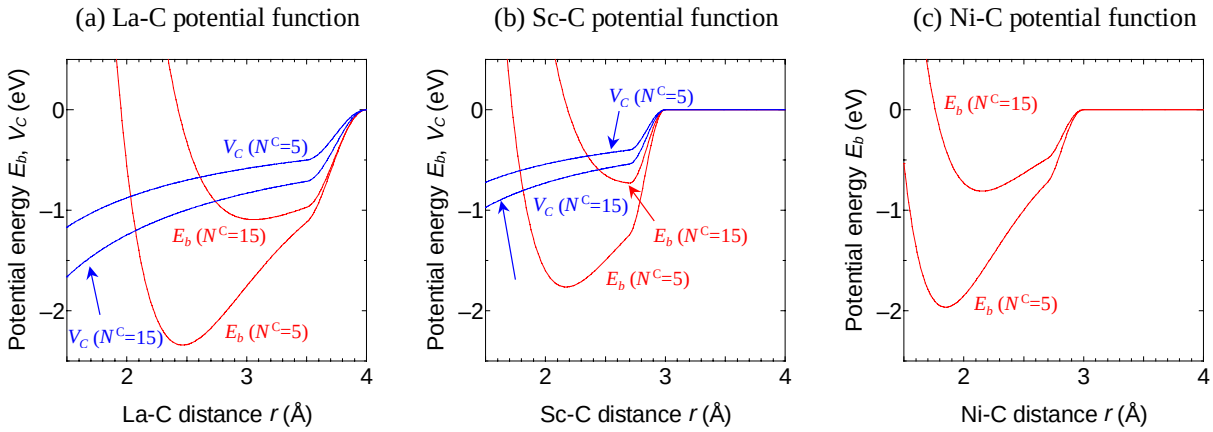


Fig. 3.6　Metal-carbon potential function E_b and Coulomb term V_C for (a) La-C, (b) Sc-C, (c) Ni-C.

3.2.3　金属－金属間ポテンシャルの定式化

金属－金属間についても，(3.1)式と同様に 3 項に分離して定式化した．ただし，この場合は，(3.3)式の B^*を使う代わりに，結合エネルギーD_eと平衡殻間距離 R_eを，金属配位数 N_{ij}の関数として以下のように直接的に表現した．

$$N^{\mathrm{M}}{}_i = 1 + \sum_{\mathrm{metal}\, k(\neq j)} f(r_{ik}),\quad N_{ij} = \frac{N^{\mathrm{M}}{}_i + N^{\mathrm{M}}{}_j}{2} \tag{3.9}$$

$$D_e(N_{ij}) = D_{e1} + D_{e2}\exp\{-C_D(N_{ij}-1)\} \tag{3.10}$$

$$R_e(N_{ij}) = R_{e1} - R_{e2}\exp\{-C_R(N_{ij}-1)\} \tag{3.11}$$

Fig. 3.7 に示すように，La-La，Sc-Sc 系に関しては Fig. 3.5 の各データと結晶状態での構造[69]，Ni-Ni 系に関しては，それに加えて Tight-Binding 法を用いた計算による計算結果[70]を参照し，結

合エネルギー，結合距離についてフィッティングした．

計算に用いたパラメータの値を TABLE 3.3 に，各系における，N_{ij}=1-3 での結合エネルギーE_b の関数形を Fig. 3.8 に示す．

TABLE 3.3　Potential parameters for metal-metal interactions.

	S	β (1/Å)	D_{e1} (eV)	D_{e2} (eV)	C_D	R_{e1} (Å)	R_{e2} (Å)	C_R	R_1 (Å)	R_2 (Å)
La-La	1.3	1.05	0.740	2.64	0.570	3.735	0.777	0.459	4.0	4.5
Sc-Sc	1.3	1.4	0.645	1.77	0.534	3.251	0.919	0.620	3.5	4.0
Ni-Ni	1.3	1.55	0.74	1.423	0.365	2.520	0.304	0.200	2.7	3.2

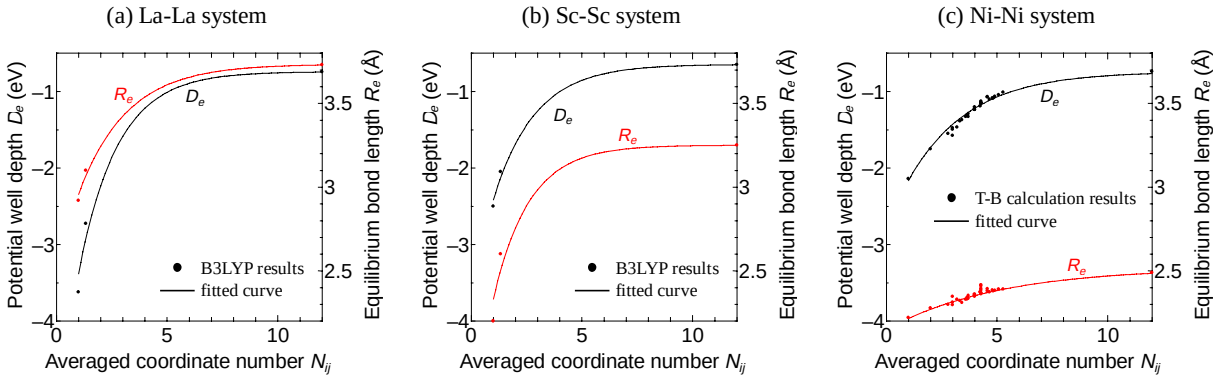


Fig. 3.7　Fitting of potential well depth and length for (a) La-La, (b) Sc-Sc, (c) Ni-Ni.

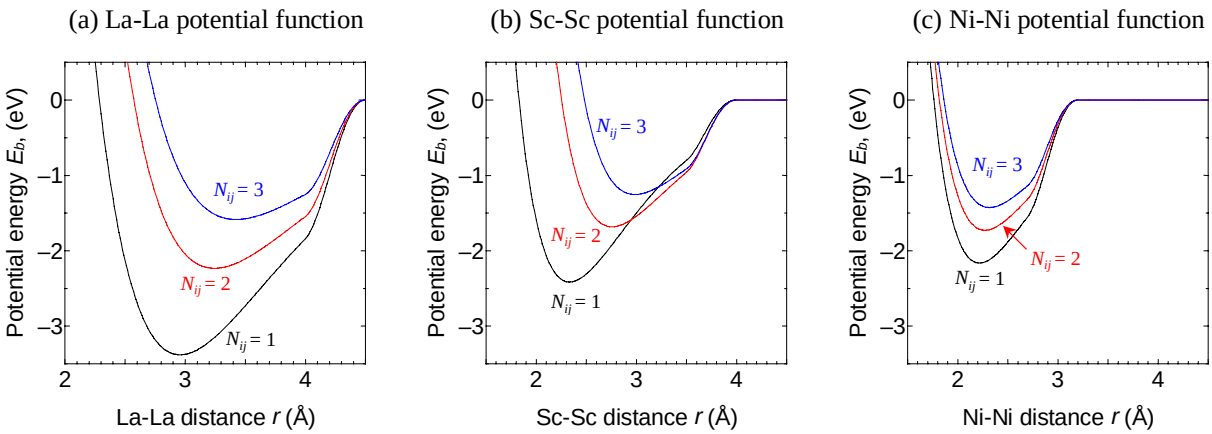


Fig. 3.8　Metal-metal potential functions for (a) La-La, (b) Sc-Sc, (c) Ni-Ni.

3.3 結果と考察

3.3.1　La を含む系における反応過程

反応過程における前駆体の構造に注目し，クラスタリング過程を詳細に検討した．前章と同様に，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 個の炭素原子と 5 個の La 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．炭素原子数に対して金属原子数 1%という比率については, 実験的に金属内包フラーレンが多く得られている条件[7]を参考にした．また，温度制御法，数値積分法については前章のシミュレーションと同様である．

シミュレーション開始後，5000 ps の時点での系のスナップショットを Fig. 3.9 に示す．系に含まれる 5 個の La 原子のうち，2 つがケージ構造に内包されていることが分かる．また，前章の系の場合と同様に，フラーレンに近い中空のケージ構造も形成されている．

ここで，Fig. 3.9 中の La@C_{63} の成長履歴を Fig. 3.10 に示す．成長過程初期の LaC_4 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 MO 計算[62,63]により，エネルギー的に最安定であると言われる構造と一致する．その後，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，ランタン原子はちょうど，その環の上部の位置に付着する．更に LaC_{18} 程度まで成長すると，単環状であった炭素クラスターがグラファイト的な多重環構造に変形するため，ランタン原子は再び平面内から追い出される．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，LaC_{22} 程度からは，この半球殻状の構造（open-cap）を保ちながらランタン原子を包み込むように成長する．この場合には，ここで偶然に中型の C_{27} との衝突により，LaC_{25} から一気に LaC_{50} 以上に成長してしまっているが，このような急激な衝突が無い場合には，緩やかにこの open-cap 構造を拡張し，$LaC_{35\sim42}$ 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．

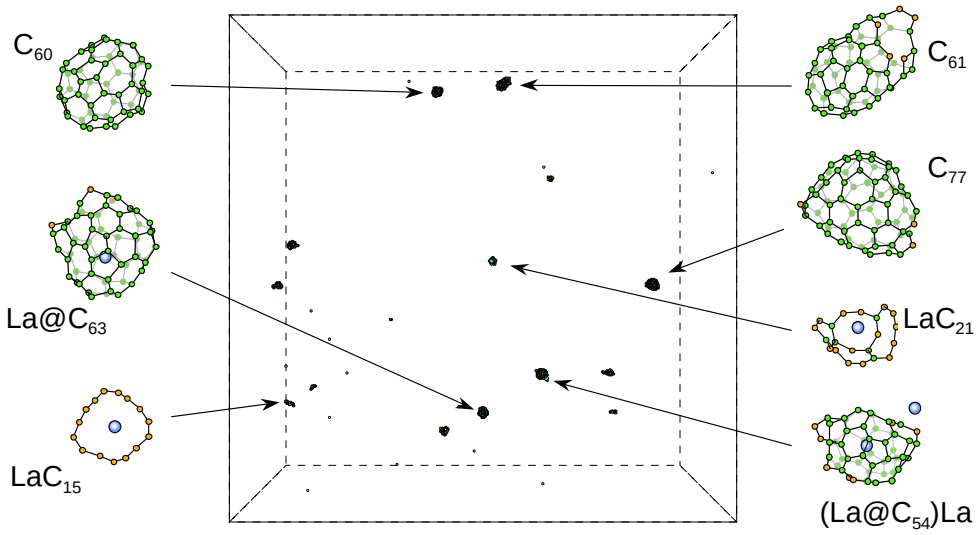


Fig. 3.9　A snapshot of La containing system at t = 5000 ps.

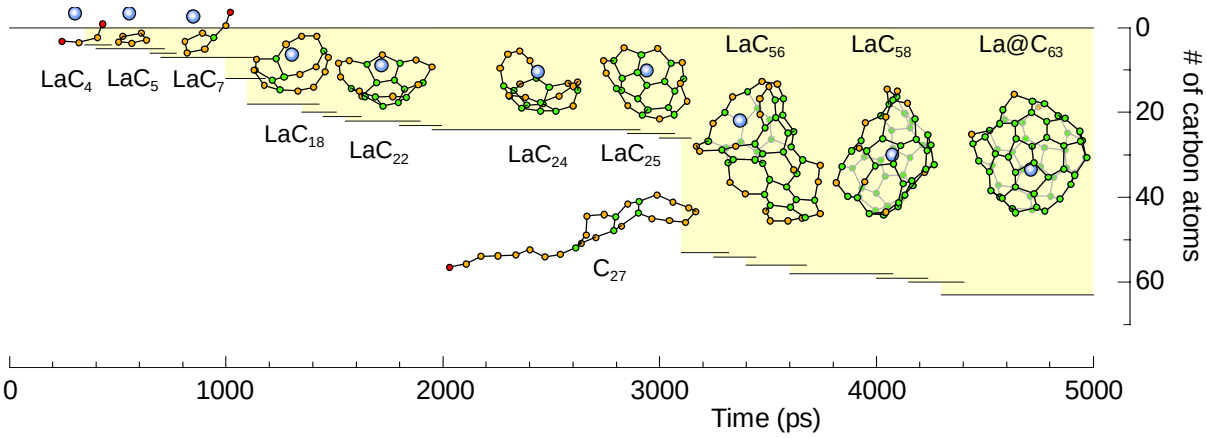


Fig. 3.10　Growth process of a La attached cluster.

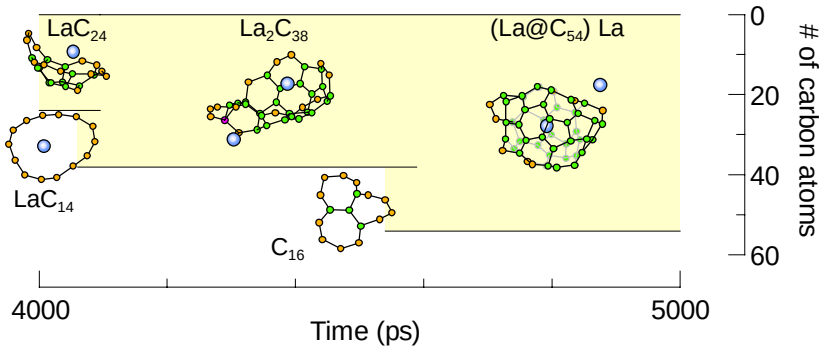


Fig. 3.11　Collision of La attached clusters.

中空のフラー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ー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．

また, Fig. 3.9 中の(La@C_{54})La の形成履歴における La 付着クラスター同士の衝突過程を Fig. 3.11 に示す．LaC_{24} と LaC_{14} の衝突後，炭素ネットワーク自体は問題なくクラスタリングをするが，2 つの La 原子同士は，共に正の電荷を帯びているため強く反発し，結果として同時にケージ構造に内包されることが出来ず，一方の La 原子は外部に取り残されることになる．実験的に単離されている La 内包フラーレンに関しては, 金属原子を 1 つだけフラーレンケージ内に含むものが圧倒的に多いことが知られており，シミュレーションの結果と対応するものと考えられる．

3.3.2　Sc を含む系における反応過程

Sc を含む系について，前節と同様の条件でシミュレーションを行った．Fig. 3.12 に 4000 ps の時点での計算系のスナップショットを示す．系に含まれる 5 個の Sc 原子のうち，2 つがケージ構造に内包され，1 つは小型のケージ状の炭素クラスター外部に付着していることが分かる．

このうち内包状態の ScC_{55} について，同様にその成長履歴を辿った［Fig. 3.13］．ScC_{20} 以下のクラスターについては，基本的に La 系とほぼ同様の前駆体構造をとっているが，ScC_n ($20<n<40$) 付近では，その構造に大きな違いがみられる．すなわち，La 系の場合には，金属原子の強いクーロン力により，球対称的に拘束された状態でクラスターが open-cap 状に成長していたのに対し，Sc 系の場合には，成長過程でそれほどクーロン力の影響を受けず，むしろ，金属原子を含まない系におけるクラスター形状に近いかたちで成長していることが分かる．ScC_{40} 以上になると，ホスト側の炭素クラスターはケージ構造にアニールし始めるが，この際，Sc 原子はこのケージの開端部分に付着し，その後，$Sc@C_{54}$ 程度でケージを閉じる直前に内部に滑り込むかたちで内包されていることが分かる．このようなメカニズムから，Fig. 3.12 の ScC_{43} についても，クラスターの成長とともに，いずれはケージ構造に内包されるものと考えられる．

また，最終段階での内包機構に加え，Fig. 3.13 における ScC_{35} 程度の領域での平面構造の時点で，容易に他の Sc 原子を取り込むことが想像される．ここで，再び実験的事実と照らし合わせてみると，Sc 内包フラーレンでは La と異なり，主に金属原子を複数個フラーレンケージ内に含むものが単離されているが，これも内包メカニズム自体の差異に依るものと考えると良く説明できる．

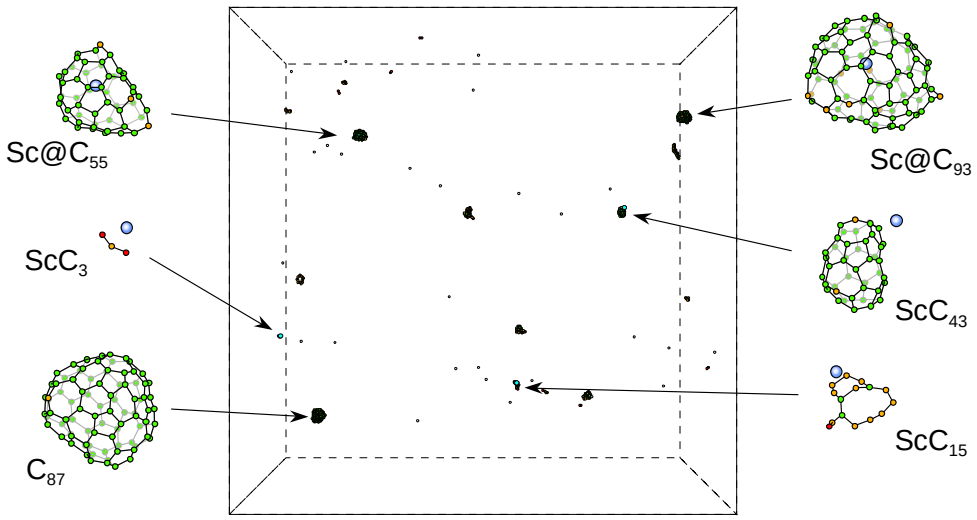


Fig. 3.12　A snapshot of Sc containing system at t = 4000 ps.

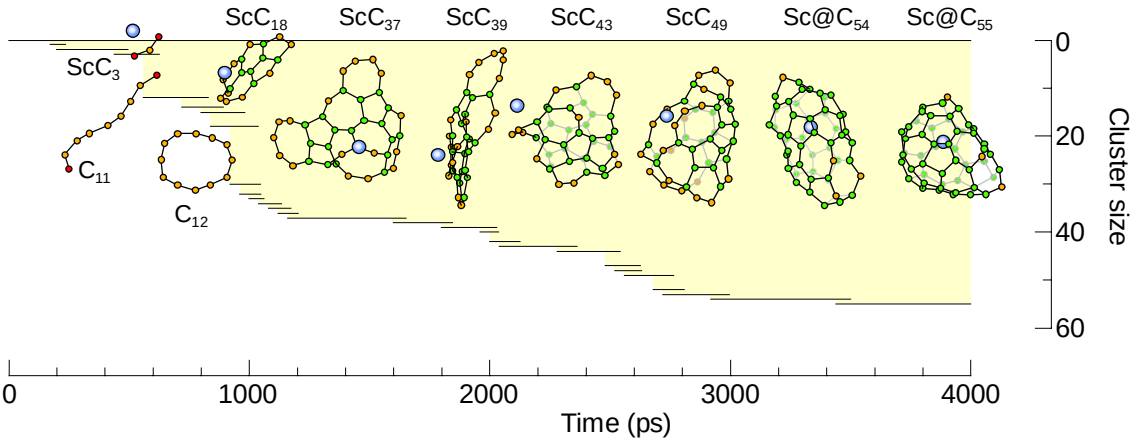


Fig. 3.13　Growth process of a Sc attached cluster Sc@C_{55}.

3.3.3　Ni を含む系における反応過程

金属原子として，現在のところ実験的にはフラーレンケージに内包されないと考えられている Ni 用い，同様の計算を行った．シミュレーション開始後 3000 ps の時点での系のスナップショットを Fig. 3.14 に示す．この時点では，系に含まれる 5 個の Ni 原子のうち，1 つがケージ構造に内包されているが，2 つは C_{60} 程度のケージ状の炭素クラスター外部に付着しており，また，小型の NiC_{36} についても内包構造はとっていない．

Fig. 3.14 中の NiC_{61}（非内包，左下）についての成長履歴を Fig. 3.15 に示す．基本的な成長過程は Sc 系の場合と同様で，ホスト側の炭素クラスターは，それほど金属原子の影響を受けずに成長している．更に NiC_{40} 以上でも Sc 系と同様にホスト側の炭素クラスターがケージ構造にアニールし始め，このケージの開端部分に Ni 原子が付着する．ところが，Sc 原子がが程度クラスター成長に伴い，Sc@C_{60} 前後でケージを閉じる直前に内部に滑り込んでいたのに対し，Ni 原子の場合には，NiC_{60} 程度で，本来は炭素ケージ構造が閉じるべきサイズとなっても，球殻面上の七員環，八員環といった大きな構造欠陥の部分に付着し，炭素ケージの内外を盛んに出入りする．

この現象を検討するため，他のシミュレーションで得られたケージ状構造のクラスターについて，前章と同様に T_c = 2500 K でアニールを施した．Fig. 3.16 下部のグラフでは，金属原子を中心として，クラスター重心に対する立体角が 90°以上の炭素原子の数を表しており，ケージ構造に対する金属原子の位置を表す指標となる．1 つの Ni 原子を含む NiC_{78} については，ほぼ等確率でケージ構造内部を出入りするのに対し［Fig. 3.16 (a)］，複数の Ni 原子が付着すると，単独で存在する場合よりも安定にケージ構造内部に存在しうることが分かった［Fig. 3.16 (b)］．これは，新たな金属内包フラーレン構造を示唆するものであるが，一方で，更に多くの Ni 原子を取り込むことにより開殻構造を維持する可能性もあり，カーボンナノチューブの成長メカニズムと何らかの関連を持つものと考えられる．

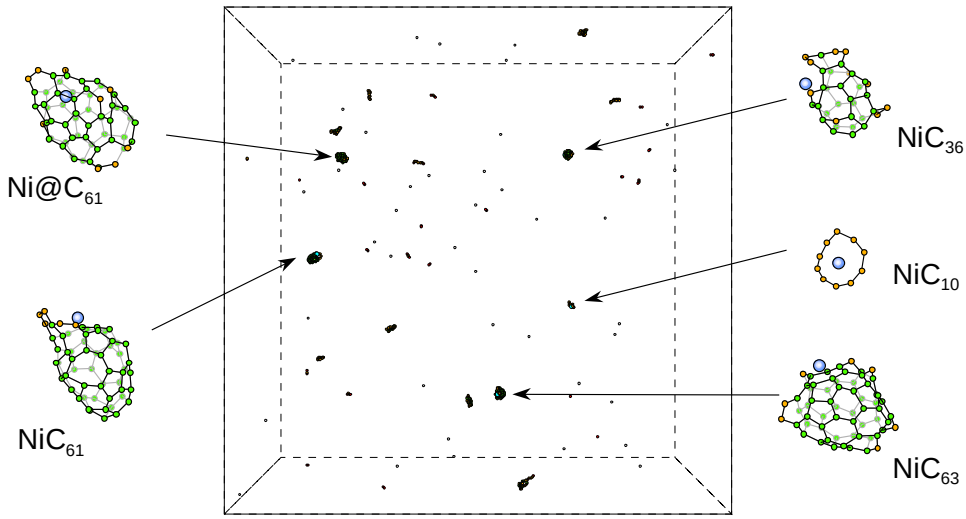


Fig. 3.14　A snapshot of Sc containing system at t = 3000 ps.

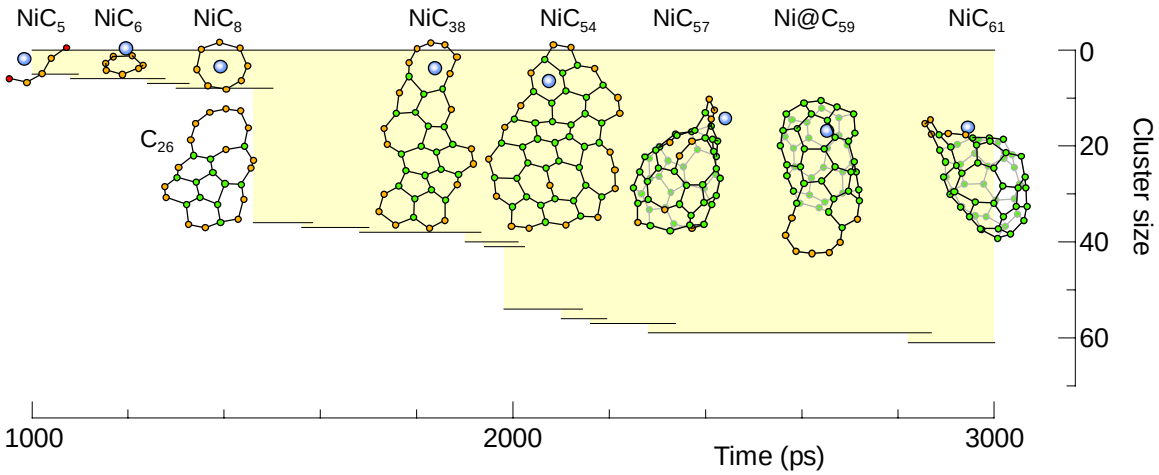


Fig. 3.15　Growth process of a Ni attached cluster NiC_{61}.

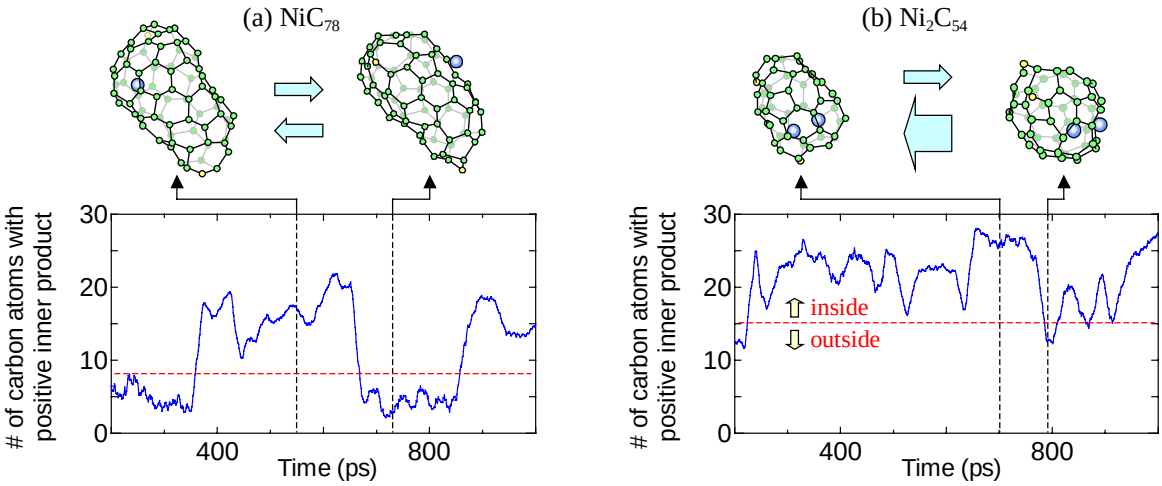
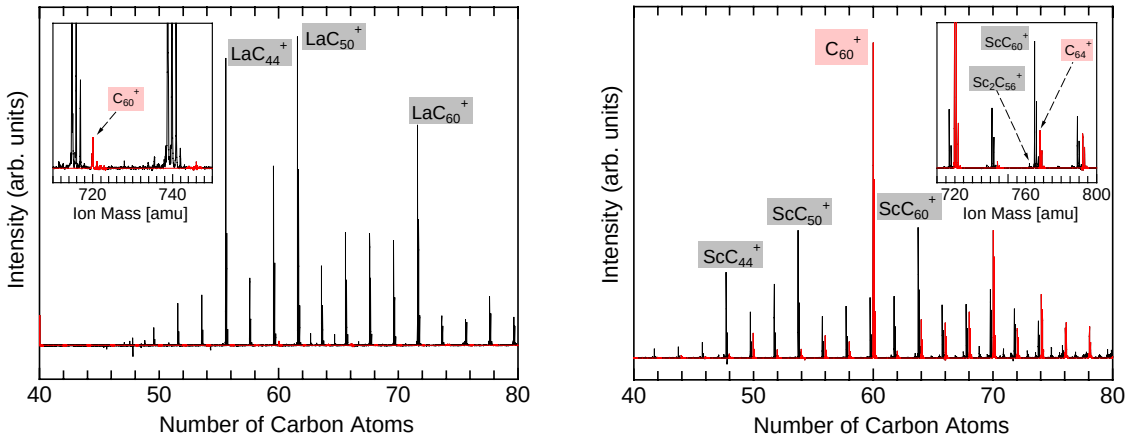


Fig. 3.16　Annealed structures of Ni attached cage clusters: (a) NiC_{78} and (b) Ni_2C_{54}.

3.3.4　FT-ICR 質量分析実験との比較

ここで，FT-ICR 質量分析装置によるレーザー蒸発炭素クラスターの最近の実験結果[71]と比較する．この実験では，金属原子として La, Sc, Y などを用い，炭素金属混合クラスターの質量スペクトルについて詳細な研究を行っている．Fig. 3.17 に La-C，Sc-C 混合系における質量スペクトルについて，炭素のみで構成されるクラスター（赤）と金属が付着したクラスター（黒）のスペクトルを示した．これによると，La-C 混合系においては，炭素原子のみで構成されるクラスターの質量スペクトルがほとんど観測されず，La を含むクラスターが大部分であるのに対して，Sc-C 混合系では，炭素原子のみで構成されるクラスター，Sc を含むクラスターとも同程度検出されるとの結果が得られている．

この結果をシミュレーションと比較してみると，La を含むクラスターが炭素原子のみの系でのクラスター成長と大きく異なっていたのに対し，Sc を含むクラスター成長過程の場合は炭素原子のみの系とほとんど差違が見られないという結果と対応する．すなわち，La の場合は炭素のホストと強いクーロン相互作用を持つため，一度付着してしまえば，その後離れることなく共に成長を続けることになる．一方の Sc は，$C_{40\text{-}50}$ 程度のサイズではケージ構造に内包されてはおらず，ケージ構造の開端，もしくは七員環，八員環以上の大型のリング部分に付着しており，炭素のホストから容易に離脱するものと考えると，この実験結果をある程度説明できる．



(a) La-C system　　(b) Sc-C system

Fig. 3.17　FT-ICR spectra of metal-carbon binary clusters for (a) La-C and (b) Sc-C.

第4章） 結論

球殻状炭素分子フラーレン，および金属内包フラーレンの生成機構を解明するべく，比較的長時間に渡る構造形成過程を計算可能な分子動力学法によるシミュレーションを行った.

第 2 章では，孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程のシミュレーションを行い，制御温度 T_c = 3000 K 程度の高温条件下で，フラーレン的ケージ構造が自発的に生成されることを示した. その上で，計算時間圧縮のため課した高密度条件の効果を考慮し，途中段階で生成する C_{60}，C_{70} のケージ構造に仮想的にアニール時間を与え, 完全なフラーレン構造の形成をシミュレートした. また，このアニール過程における結合組み替えの反応速度を見積もり，仮想的に与えたアニールのプロセスと実験的なフラーレン生成条件の温度，時間スケールとの相関を検討した.

更に，クラスター構造形成過程における温度場の影響を詳細に考察し，シミュレーション結果に基づくフラーレン生成機構の新しいモデルを提案し，既存のモデル，過去の実験結果との比較検討を行った.

第 3 章では，密度汎関数理論により小型のクラスターMC_n (M: La, Sc, Ni)について分子軌道計算を行い，この結果に基づき金属－炭素間ポテンシャル関数を構築した．このポテンシャル関数を用い，炭素－金属混合系のクラスタリング過程のシミュレーションを行い，金属原子を内包するケージ状クラスターの生成過程を計算した．La 原子周辺においては，ランタンを包む open-cap 構造を拡張しながら球殻構造を形成していくのに対し，Sc 原子では基本的に炭素クラスターに大きな影響を与えず，ケージ構造形成の最終段階で内包され，Ni 原子ではケージ構造の欠陥を安定化させる効果が示唆された．また，これらの結果について，FT-ICR 質量分析装置による最近の実験結果との対応付けを行った.

本研究は，これまで総じて実験的な結果と分子軌道法によるエネルギー論による議論が主流であったフラーレン生成という現象に対して，新たに分子動力学シミュレーションによる計算機利用実験という方法論を持ち込み，上記の新たな知見を得たものである.

謝辞

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫助教授，庄司正弘教授には，本研究の遂行のみならず，研究活動，日常生活全般に関して，学部，大学院を通し 6 年間の長きに渡り，親身なご指導を賜ってきた．ここに謹んで感謝の意を表する．

また，同専攻，庄司・丸山研究室の井上満助手のご助力により，事務手続き等に付帯する煩わしさを感じることなく研究に専念することができたことをここに表し，感謝の意を述べる．

庄司・丸山研究室の諸氏，ならびに同専攻，分子研究会参加の方々には，折に触れ貴重な議論を交わして頂いたことを感謝したい．

最後に，著者は平成 8 年 4 月から 3 年間，日本学術振興会の研究奨励給付金，および，文部省科学研究費特別研究員奨励費 08-04746 の補助を受けた．

付録

A1　Brenner のポテンシャルの補正項について

(2.14)式中の $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ は，π 結合共役系に関する補正項であり以下のように定義される．

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik}) \tag{A.1}$$

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f(r_{ik}) F(x_{ik}) + \sum_{l(\neq i,j)} f(r_{jl}) F(x_{jl}) \tag{A.2}$$

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & x_{ik} \leq 2 \\ \left[1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}\right]/2, & 2 \leq x_{ik} \leq 3 \\ 0, & x_{ik} \geq 3 \end{cases} \tag{A.3}$$

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im}) \tag{A.4}$$

$F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ の値に関しては，各格子点での値[53]のテーブルを cubic-spline 法により補間することにより得られる．しかし，これらを用いた場合，2.2.1 で述べたように，水素終端されていない炭素クラスター同士の衝突過程が上手く再現されない［Fig. A.2］．

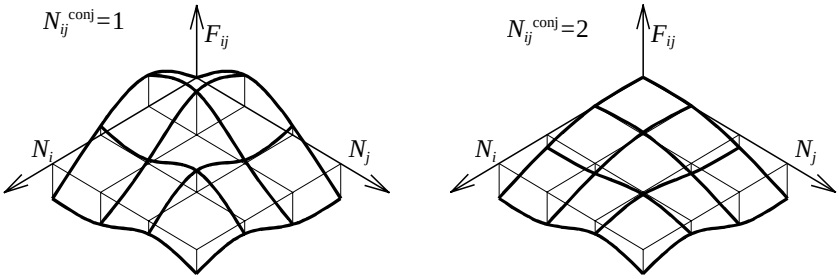


Fig. A.1　Over view of the additional term $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$.

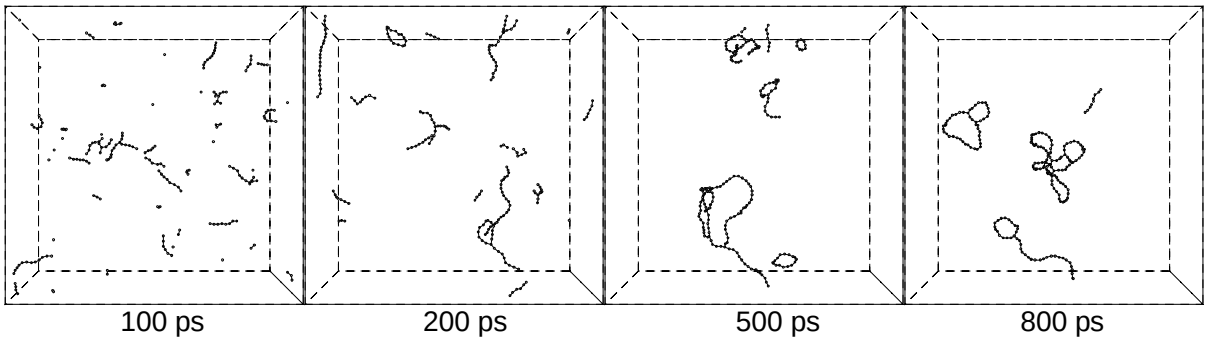


Fig. A.2　Snapshots of a typical clustering simulation with additional term F_{ij}.

A.2　密度汎関数法の概要

密度汎関数法の基本原理は，系の電子密度分布$\rho(\mathbf{r})$を仮定し，波動関数が次の Schrödinger 方程式を解くことにより得られるというものである．

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^{\,2}+V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r})=\varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{A.4}$$

但し，ポテンシャル$V(\mathbf{r})$は次式により与えられる．

$$V(\mathbf{r})=-\sum_{a=1}^{N}\frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_a|}+\int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'+V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \tag{A.5}$$

ここで第１項は原子核-電子間相互作用，第２項は電子-電子間の相互作用で，第３項の$V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$は交換・相関ポテンシャルと呼ばれるもので，次のように考えることができる．個々の電子はお互いが作るクーロンポテンシャル中を運動する．しかし，良く知られているように，全ての電子軌道は反対称化されるので，同一スピンの電子が同一の場所に入ることはできないで互いに避けあう（Pauli の排他律）．この反対称化の要請により，１電子，１電子が各独立に運動するよりもクーロンエネルギーは下がる．これが交換ポテンシャルの起源である．また電子間に斥力が働くため，各電子はスピンの向きに関わらず，独立にではなく相対的に避けるように運動した方が，言い換えると１電子配置ではなく多原子配置の方がクーロン斥力エネルギーが下がる．この効果が相関ポテンシャルの起源である．これら両方を含んだものが交換・相関ポテンシャルとして表されている．最も簡単なものでは

$$V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})=-3\alpha\left(\frac{3}{8\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{1/3} \tag{A.6}$$

と記述される Xαポテンシャルがある．

密度汎関数法の具体的な計算手順は次の通りである（Fig. A.3）．

1) 原子配置を決める．
2) 初期の電荷分布を決める．但し，計算を始めるに当たっては電荷分布が分からないので，多くの場合，中性原子の電荷分布を重ね合わせて用いる．
3) (26)式で与えられるポテンシャルを $V(\mathbf{r})$を求める．
4) ハートリー・フォック・スレーター行列式の各行列要素を求める．
5) 固有関数ϕ_iを求める．
6) 新たな固有関数，固有ベクトルから電荷分布を求める．
7) 最初に仮定した電荷分布と同じかどうか比較する．最初に仮定した電荷分布と異なるときには，入力電荷と出力電荷の違いを考慮に入れて新たに入力電荷を仮定し，これらが，同じになる（self consistent）まで繰り返す．

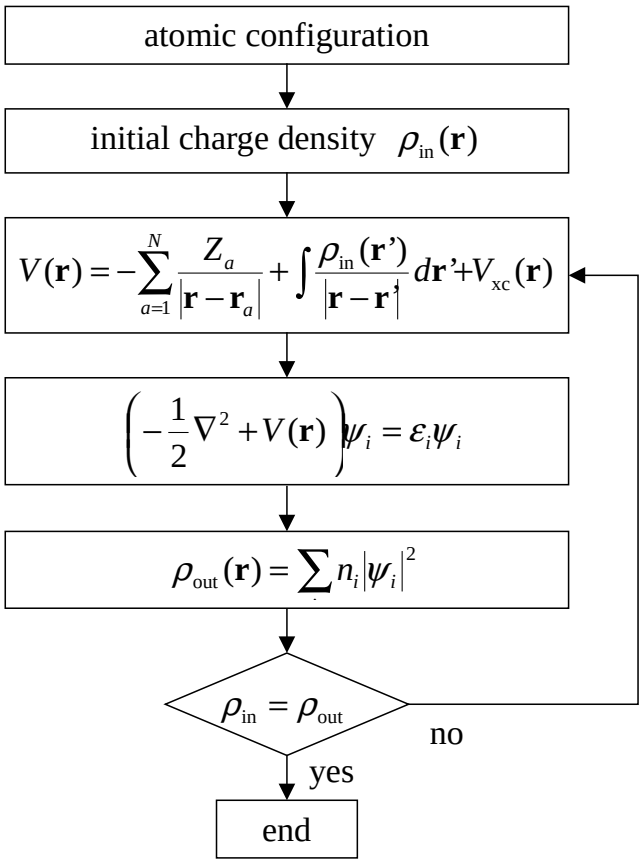


Fig. A.3 Flow chart of DFT.

参考文献

(1) H. W. Kroto, *et al*., *Nature*, **318**-6042 (1985), 162.

(2) 大澤, *化学*, **25** (1970), 854.

(3) W. Krätschmer, *et al*., *Nature*, **347** (1990), 354.

(4) R. E. Haufler, *et al*., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627.

(5) R. Taylor, *et al*., *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1423** (1990), 1425.

(6) Y. Chai, *et al*., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564.

(7) H. Shinohara, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 3571.

(8) K. Kikuchi, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **216** (1993), 67.

(9) M. Takata, *et al.*, *Nature*, **377** (1995), 46.

(10) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991), 56.

(11) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan: *Nature*, **358** (1992), 220.

(12) S. Iijima and T. Ichihara, *Nature*, **363** (1993), 603.

(13) A. Thess, *et al.*, *Science*, **273** (1996), 483.

(14) A. F. Hebard, *et al.*, *Nature*, **350** (1991), 600.

(15) 丸山, *et al.*, *第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集* (1994), 943.

(16) S. Maruyama, *et al.*, *Microscale Thermophysical Engineering*, **1**-1 (1997), 39.

(17) 丸山, *et al.*, *第13回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集* (1997), 175.

(18) S. Yang, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **144** (1988), 431.

(19) S. Maruyama, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990), 3686.

(20) S. Maruyama, *et al.*, *Z. Phys. D*, **19** (1991), 409.

(21) S. C. O'Brien, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988), 220.

(22) J. L. Atwood, *et al.*, *Nature*, **368** (1994), 229.

(23) J. B. Howard, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 6657.

(24) J. B. Howard, *et al.*, *Nature*, **352** (1991), 139.

(25) R. Taylor, *et al.*, *Nature*, **366** (1993), 728.

(26) R. F. Bunshah, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 6866.

(27) 船坂 *et al.*, *第４回C_{60}総合シンポジウム講演要旨集* (1993), 128.

(28) L. P. F. Chibante, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993), 8689.

(29) K. Kikuchi, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **188** (1992), 177.

(30) Y. Achiba and T. Wakabayashi, *Z. Phys. D*, **26** (1993), 69.

(31) R. F. Curl and R. E. Smalley, *Science*, **242** (1988), 1017.

(32) 篠原, *化学*, **47** (1992), 769.

(33) 谷垣, 菊池, 阿知波, 入山, *フラーレン*,（産業図書, 1992）.

(34) S. E. Campbell, *et al.*, *Nature*, **382** (1996), 520.

(35) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (New York, 1996).

(36) M. M. Treacy, *et al*., *Nature*, **381**, (1996), 678.

(37) T. Wakabayashi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **190** (1992), 465.

(38) T. Wakabayashi, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **201** (1993), 470.

(39) J. R. Heath, *Fullerenes*, Ed. G. S. Hammand & V. J. Kuck, American Chemical Society (Washington, D. C., 1992), 1.

(40) G. Helden, *et al.*, *Nature*, **363** (1993), 60.

(41) J. Hunter, *et al.*, *Science*, **260** (1993), 784.

(42) D. E. Clemmer, *et al.*, *Nature*, **367** (1993), 718.

(43) S. Maruyama, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 5349.

(44) R. J. Lagow, *et al.*, *Science*, **267** (1995), 362.

(45) D. H. Robertson, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 6133.

(46) G. Meijer and D. S. Bethune, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 7800.

(47) J. M. Hawkins, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 9394.

(48) T. W. Ebbesen, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992), 336.

(49) R. Taylor, *et al.*, *Nature*, **366** (1993), 728.

(50) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B.*, **45** (1992), 12062.

(51) V. A. Schweigert, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **235** (1995), 221.

(52) T. Y. Astakhova, *et al.*, *Fullerene Sci. & Tech.*, **4**-3 (1996), 347.

(53) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458.

(54) J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.*, **56**-6 (1986), 632.

(55) 国井，古崎，*移動速度論*,（培風館, 1980）.

(56) A. J. Stone and D. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128** (1986), 501.

(57) E. Osawa and K. Honda, *Fullerene Science and Technology*, **4** (1996), 939.

(58) E. A. Rohlfing, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 3322.

(59) K. R. Bates and G. Scuseria, *J. Phys. Chem.*, **A101** (1997), 3038.

(60) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5648.

(61) C. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785.

(62) A. Ayuela, *et al.*, *Z. Phys. D*, **41** (1997), 69.

(63) D. L. Strout and B. L. Hall, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 18007.

(64) M. J. Frisch, *et al*., *Gaussian 94 Revision E.1*, Gaussian, Inc., (Pittsburgh PA, 1995).

(65) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 270.

(66) W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 284.

(67) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 299.

(68) S. Nagase, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **201** (1993), 475.

(69) For example, http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/.

(70) E. Curotto, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998), 729.

(71) S. Maruyama, *et al.*, *Proc. 5th ASME/JSME Thermal Engng. Conf.* (1999), 6513.