

# 金属内包フラレン生成の分子動力学法シミュレーション

## A Molecular Dynamics Simulation of Metal-Containing Fullerene

正 丸山 茂夫 (東大工) 正 山口 康隆 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and Yasutaka YAMAGUCHI

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/fullmd/fullmd.html

Key Words : Molecular Dynamics Method, Carbon, Cluster, Fullerene, Metal Atom

### 1. はじめに

ランタンなどの遷移金属原子を炭素ケージ内に含む金属内包フラレン<sup>(1)</sup>は、単層炭素ナノチューブ<sup>(2)</sup>と並んで広く注目を集めており、実験・理論、両面からのアプローチにより、その構造、電子状態などが明らかになりつつあるが、絶対的な生成量が少なく未知な点が多い。実験によると、フラレンケージ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、単層ナノチューブの生成には、現在のところケージに内包されないと考えられているNiやCoなどが必要とされることが分かっているが<sup>(2)</sup>、クラスター成長過程において、これら金属元素がいかなる作用を及ぼし、金属内包となるか単層ナノチューブとなるかを決定するかは理論的に極めて興味深い。さらに、工学的応用へ向け、これらを効率良く生成するためにも、動的な生成機構に関する理解が不可欠である。著者らはこれまで、分子動力学法により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<sup>(3)</sup>、これらの結果をもとに中空のフラレン生成機構モデルを提案した<sup>(4)</sup>。本研究では、金属内包フラレン生成メカニズムの解明に先立ち、金属元素としてLa, Sc, Niを取り上げ、同様のシミュレーションを行い、クラスタリング過程における金属原子の効果について詳細に検討した。

### 2. 計算方法

炭素-炭素原子間相互作用ポテンシャルに関しては既報<sup>(3,5)</sup>と同様である。一方、炭素-金属間ポテンシャルに関しては、分子動力学法シミュレーションの前段階として、小型のクラスターMC<sub>n</sub> (M: La, Sc, Ni)についてBecke<sup>(6)</sup>の3変数交換ポテン

シャル、Lee-Yang-Parr<sup>(7)</sup>の相関ポテンシャル(B3LYP)を用いた密度汎関数法により計算を行い、様々な形状で結合エネルギー、電荷分布を求めた。これら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、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<sub>b</sub>*を

$$E_b = V_R + V_A + V_C$$

$$V_R = f(r_{ij}) \frac{D_e}{S-1} \exp\left[-b\sqrt{2S}(r_{ij} - R_e)\right]$$

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

$$V_C = -f(r_{ij}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_C c_M}{r_{ij}}$$

とする。ここで、*V<sub>R</sub>*、*V<sub>A</sub>*はそれぞれMorse型の斥力と引力、*V<sub>C</sub>*はクーロン引力を表す。但し、La-C、Sc-C間においては金属原子から炭素への著しい電荷移動が認められたが、Ni-C間においては、これが無視できる程度に小さかったためクーロン引力項*V<sub>C</sub>*を省略した。また、カットオフ関数*f*により金属原子の配位数*N*を定義し、Morse型引力項の係数*B\**と荷電数*c*を配位数の関数として表現した。

$$N = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}), \quad B^* = \{1 + b(N-1)\}^d$$

$$c_M = 3 - \exp(-k_1 N + k_2), \quad c_C = c_M / N$$

金属-金属間ポテンシャルについても、配位数の関数として表現した。図1に配位数ごとの金属-炭素間ポテンシャル*E<sub>b</sub>*、

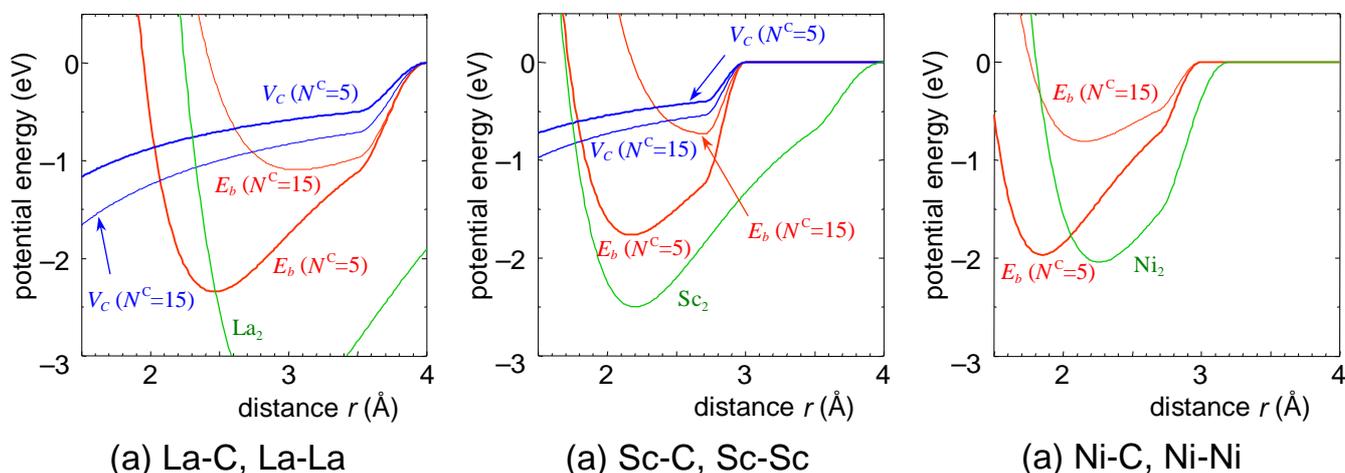


Fig. 1 Metal-carbon potential function *E<sub>b</sub>*, Coulomb term *V<sub>C</sub>* and potential function of *M<sub>2</sub>* for (a) La, (b) Sc and (c) Ni.

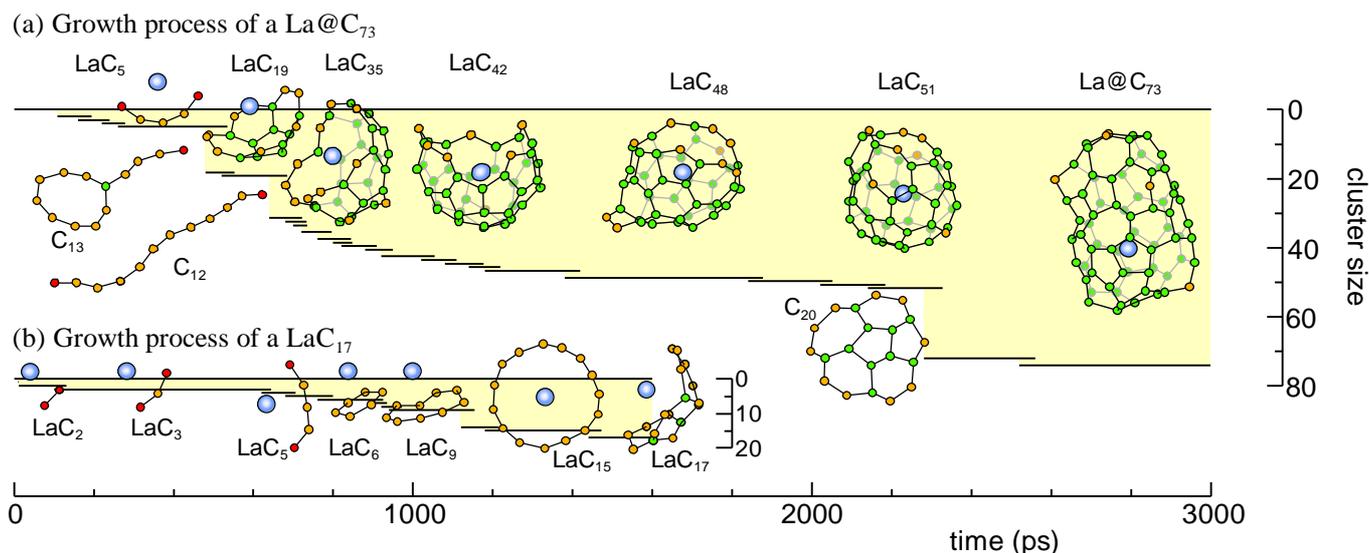
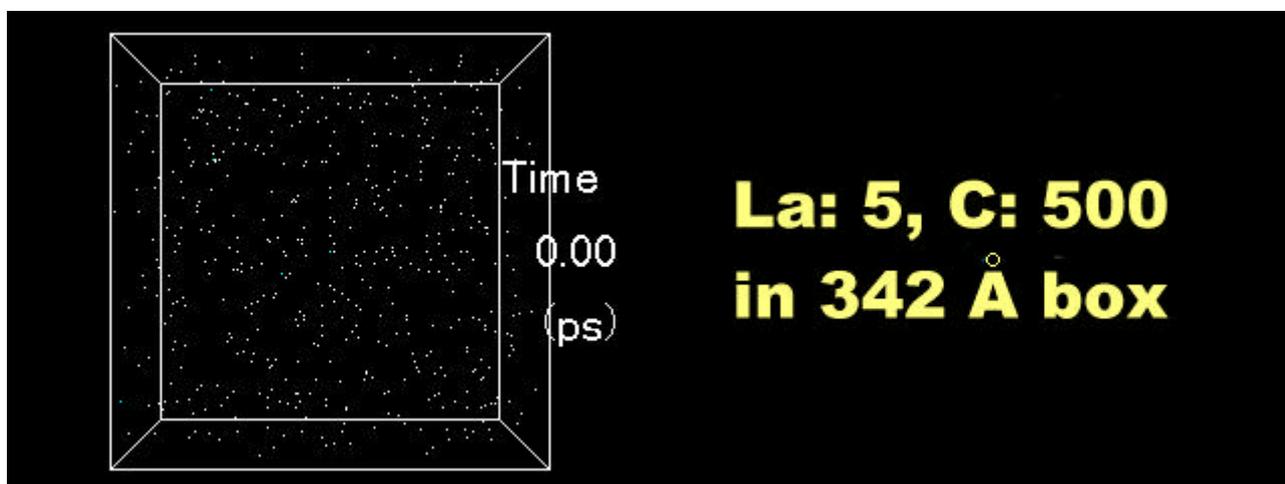


Fig. 2 Growth process of La attached clusters: (a) La@C<sub>73</sub> and (b) La@C<sub>17</sub>.



movies: [la.mov](#), [la.avi](#)  
 precursor structures: [la.html](#)

クーロン力項  $V_C$ , および金属二量体間のポテンシャルの形状を示す. これらは  $V_C$  の値により定性的に, クーロン力が強い場合 (La), 弱い場合 (Sc), 無視できる場合 (Ni) として分類できる.

温度制御法に関しては既報<sup>(3,4)</sup>と同様であり, 時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう制御とするため, 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 毎に制御温度との差を 60% に縮小するよう独立に速度スケールを施す方法を用いた<sup>(3)</sup>. また, 運動方程式の数値積分には Verlet 法を用い, 時間刻み  $\Delta t$  を 0.5 fs とした.

### 3. 結果と考察

**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. 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. これは, 金属原子を含まない系でのシミュレーションで C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> のケージ構造が形成さ

れた条件である<sup>(3)</sup>. 計算により得られた La を含むクラスターの代表的な成長過程を図 2 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 La 内包型の La@C<sub>73</sub> クラスタ (@ は内包を表す) および, (b) 1600 ps 後に実現された LaC<sub>17</sub> 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. 例えば, 図 2(a) においては, 独立して存在していた LaC<sub>5</sub> と C<sub>13</sub> が, 約 530 ps の時点で合体して LaC<sub>18</sub> となり, 約 550 ps の時点で C 原子が加わり, さらに, 約 680 ps に更に C<sub>12</sub> クラスタと合体して LaC<sub>31</sub> となったという過程が示されている. 図 2(b) に示すように, 成長過程初期の LaC<sub>5</sub> 以下の前駆体は 鎖状の炭素クラスターが La 原子を取り巻く構造 (fan-type) をとるが, この構造は非経験的 MO 計算<sup>(8)</sup>により, エネルギー的に最安定となる構造と一致する. LaC<sub>6</sub> ~ LaC<sub>15</sub> 程度のサイズでは, 炭素クラスター自体は環状の構造をとり, La 原子はその環に付着する. LaC<sub>17</sub> 程度になると, 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し, この際, La 原子と各炭素原子との間のクーロン力により, 炭素クラスターに曲率が生じる. 図

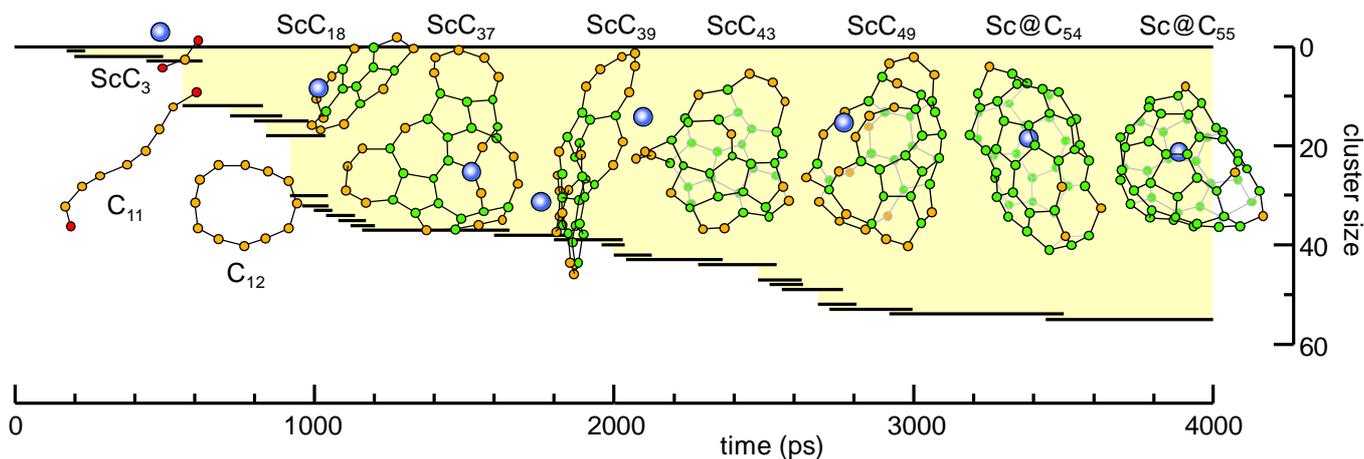
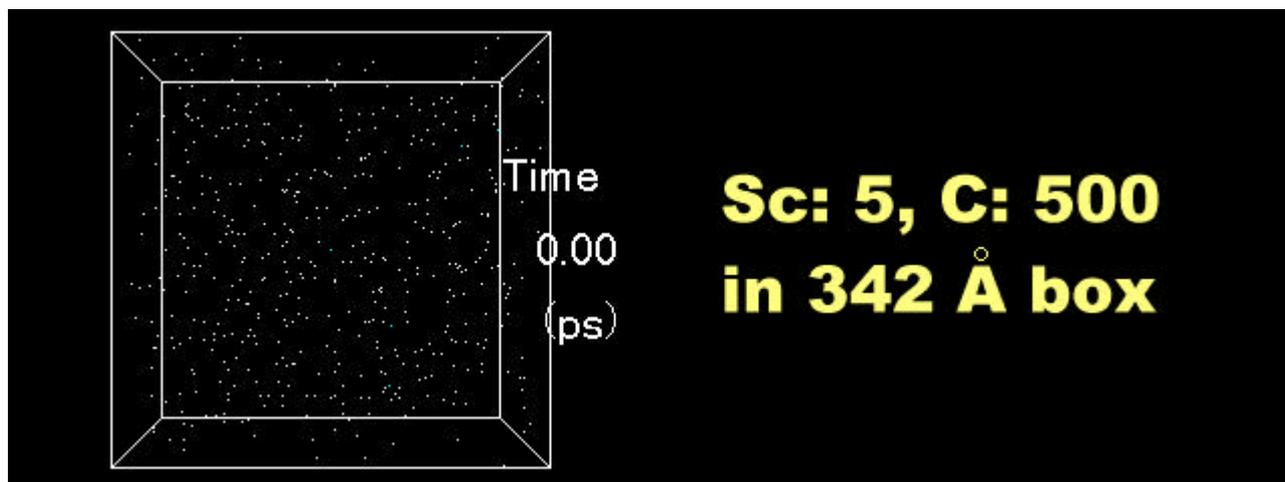


Fig. 3 Growth process of a Sc attached cluster Sc@C<sub>55</sub>.



movies: [sc.mov](#), [sc.avi](#)  
 precursor structures: [sc.html](#)

2(a)に示すように、LaC<sub>20</sub>程度からは、この半球殻状の構造 (open-cap) を保ちながら La 原子を包み込むように成長し、LaC<sub>35-42</sub>程度でちょうど半球程度の構造をとる。この構造を保ちながら LaC<sub>50</sub>程度にまで成長するが、この時点では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<sub>20</sub> クラスタとの衝突により、一気に La@C<sub>70</sub>以上に成長し、ここで完全に閉じたケージ構造をとった。中空のフラレンの場合<sup>(4)</sup>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。

3.2 Sc を含む系における反応過程 金属原子として Sc を用い、前節と同様の条件でクラスタリング過程の計算を行った。図 3 に  $t = 4000$  ps において得られた Sc@C<sub>55</sub>の成長過程を示す。図 2 の La 系と比較してクーロン力が小さいため、ScC<sub>n</sub> (20 < n < 40)の領域において、Sc 原子が炭素クラスタの構造には大きく影響していないことが分かる。ScC<sub>43</sub>程度で三次元的 open-cage 構造にアニールするが、このサイズでは Sc 原子はケージ構造の開端部を行き来し、その後、Sc@C<sub>54</sub>程度でケージを閉じる直前に、内部にすべり込むかたちで内包される。また、ScC<sub>35</sub>程度での平面的構造は衝突断面積が大きく、複数

の Sc 原子を取り込むことも予想され、これが実験的に多く観測される Sc 原子 2 つを内包するフラレンの生成と関連すると考えられる。

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レンケージに内包されないと考えられている Ni についても、同様に計算を行った。図 4 に示すようにクラスタ成長過程は Sc 系と非常に類似しているが、最終段階で Sc 原子がケージ構造に内包されたのに対し、クーロン相互作用の無い Ni 原子の場合には七員環、八員環といったケージ構造の欠陥部に付着し、その内外を行き来する様子がみられ、内部に安定に留まることはなかった。

#### 4. まとめ

金属 - 炭素間ポテンシャル関数を配位数の関数として表現し、高温環境下でランダムに分布する孤立炭素原子と金属原子のクラスタリング過程の分子動力学シミュレーションを行った。クーロン相互作用の強い La の場合には、炭素原子が La を核として取り巻くように規則的に成長し、金属内包フラレンに至り、一方、Sc の場合は炭素クラスタの成長には影響せず閉じる直前に内包された。さらに Ni の場合は Sc

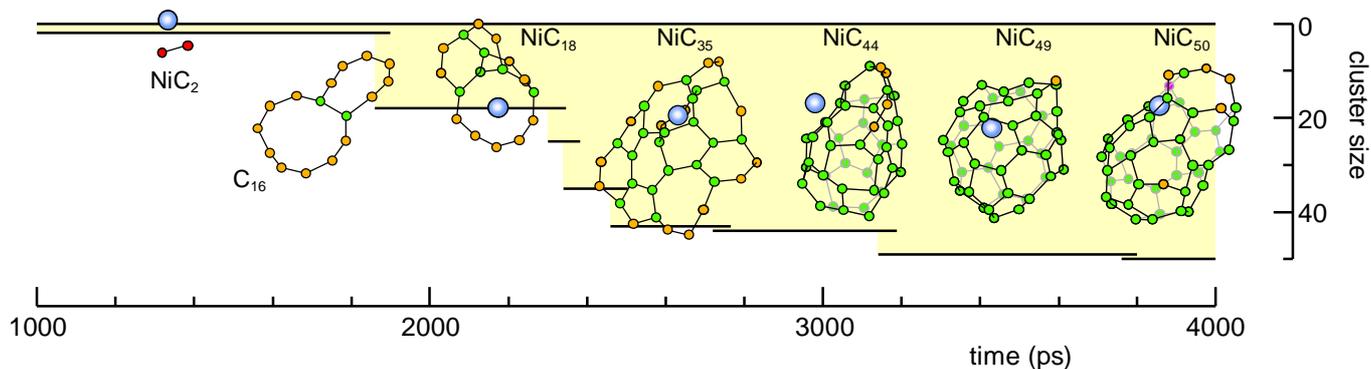
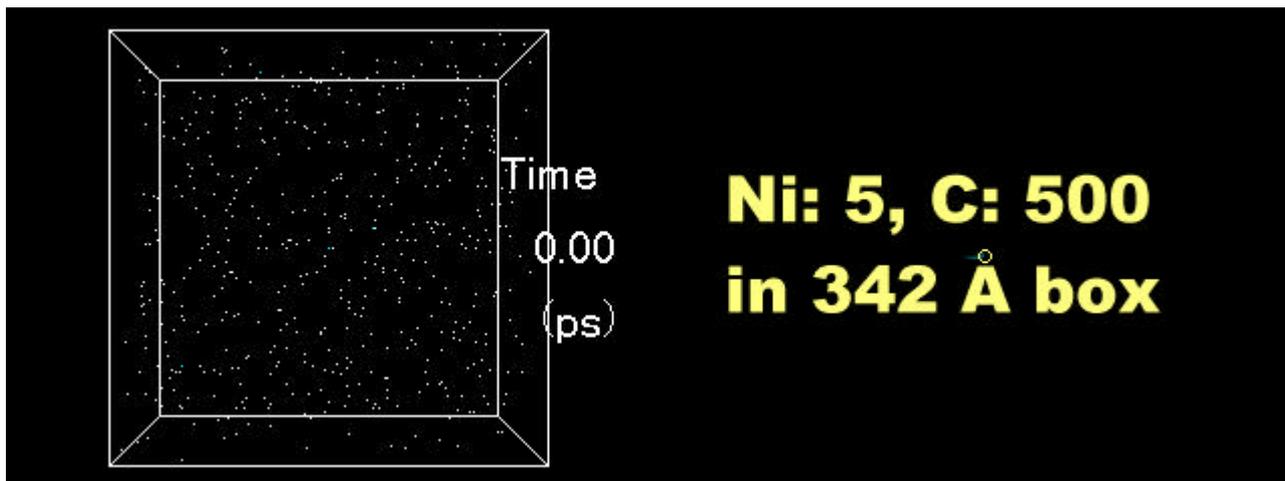


Fig. 4 Growth process of a Ni attached cluster NiC<sub>50</sub>.



movies: [ni.mov](#), [ni.avi](#)  
 precursor structures: [ni.html](#)

と似た成長過程となるが、最終的には大きめの7～8員環上に配置して、内包はされなかった。

#### 文献

- (1) Chai, Y., ほか 8 名, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564-7568.
- (2) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (3) Yamaguchi, Y. & Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 336-342.
- (4) Maruyama, S. & Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 343-349.
- (5) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458-9471.
- (6) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5648-5652.
- (7) Lee, C., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785-789.
- (8) Ayuela, A., ほか 2 名, *Z. Phys. D*, **41** (1997), 69-72.