

フラーレン生成機構の分子シミュレーション

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

はじめに

C₆₀やC₇₀をはじめとする球殻状フラーレンやナノチューブに至る高次フラーレンの生成が可能となってきたものの、生成手法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に関しては依然として未知の部分が多い。現在の量的なフラーレン生成手法では、ヘリウムやアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で黒鉛材料をアーク放電やレーザー照射によって蒸発・再結合させることによって、10~15%程度のフラーレンの生成が可能である。このように一旦は気体となった炭素原子がC₆₀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。また、高次フラーレンや金属内包フラーレンの高効率な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。

前報⁽¹⁾において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。本報においては、このシミュレーションに現れる各種のプリカーサーの挙動について詳細に検討した。

分子動力学シミュレーション

計算手法は、既報⁽¹⁾と同様であり、炭素原子間のポテンシャルは、Brenner⁽²⁾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一定に保った場合の結果を図1に示す。温度の絶対値については疑問が残るが、この温度は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である。図1には配位数*x*の原子総数N_{Nx}および総結合数N_Bの時間変化と代表的なスナップショットを示した。100ps程度までは図1(a)に示すように、多くはC₃以下のクラスターであるが、中にはC₉程度までの長い鎖状の構造も存在する。その後、時間の経過とともに系の代表的なクラスターの大きさが次第に大きくなり、400ps後には2つの殆ど閉じた形の大型のクラスターが観察された。図1(d)に得られた最も大きいクラスター（炭素原子数は70個）の結合の様子を描いた。八員環やボンドを2つしか持たない炭素原子（10個）が存在するものの、基本的には五員環と六員環から成る不完全フラーレンであると考えられる。

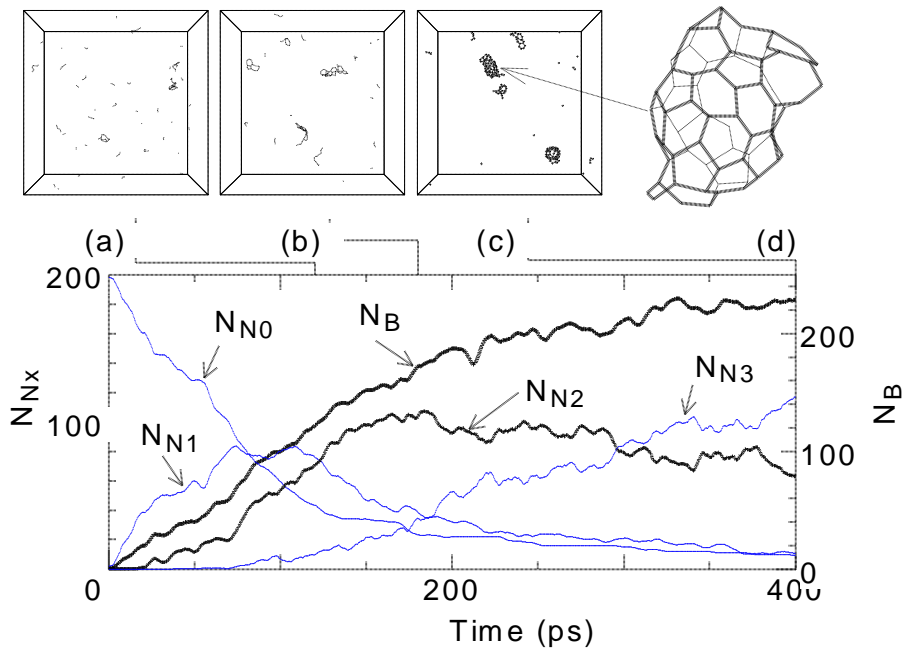


図1. ランダムな炭素原子からの不完全フラーレンの生成

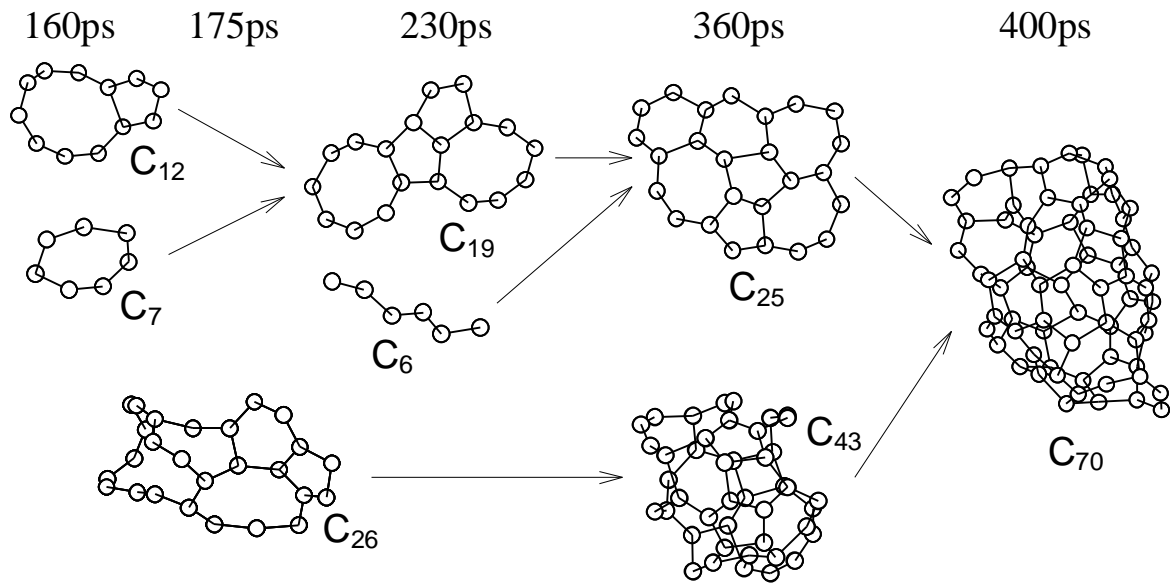


図2 反応過程のプリカーサー

反応過程のプリカーサー

最終的に不完全フラーレン C_{70} となるまでの主な反応の過程を図2に示した。360psの時点で C_{25} となる部分は、環状クラスターの結合により多重環状クラスターとなり、鎖状クラスターを取り込んでネットワーク構造となったものである。一方の C_{43} は多重環状クラスターが成長過程でやや不規則な三次元的クラスターとなったものであり、この構造が C_{70} となった後にもほぼ保たれている。この後の C_{70} のアニール過程をさらに150psに渡って計算したところ、ネットワーク構造の変化は観察されたが完全なフラーレン構造に向かっているか否かは判断できなかった。

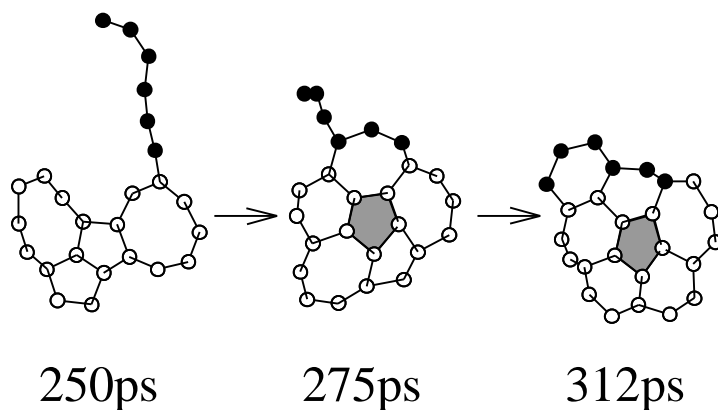


図3 鎖状炭素によるネットワークの成長

これらの反応過程で特筆すべきなのは230psから360psの間で観察された多重環状クラスターが鎖状クラスターを取り込んで成長する機構である。図3に示すように、多重環状クラスターの外側に結合した鎖状クラスターが巻き付くことによって、六員環を増やしている。この反応過程は最近Hunter et al.⁽³⁾が提案しているモデルに似ているが、図3のように片側が自由な鎖状クラスターの場合にはかなり効率よくネットワークの成長の材料となりうる事が分かる。

計算時間の短縮のために本計算で用いたガス密度はアーク放電法やレーザー加熱法によるフラレン生成条件の場合の100倍程度と見積もられる。すなわち、衝突の時間スケールが100倍程度に圧縮された計算であり、小さなクラスタ同士の衝突がそれぞれがエネルギー的に安定になる以前に起こる点に重要な問題があると考えられる。それにしても、このようなシミュレーションの結果はフラレン生成機構のモデルを考える上で示唆に富んでいる。

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No. 06750195）による補助を受けた。

参考文献

- (1)丸山・山口：第7回C₆₀総合シンポジウム講演要旨集, p.133 (1994).
- (2) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, vol. **42**, p. 9458 (1990).
- (3) J. M. Hunter et al.: *J. Phys. Chem.*, vol. **98**, p. 1810 (1994).

連絡先

〒113 東京都文京区本郷3-7-1 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