

フラレン生成過程の分子シミュレーション

東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻

丸山 茂夫, 山口 康隆

はじめに

既報において⁽¹⁻⁵⁾フラ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⁽¹⁻⁴⁾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レン生成装置における温度・密度変化の見積りに基づき並進と内部（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、アーク中心温度とチャンバー外壁温度を適当に見積もり、球対称温度分布の場合の単純拡散を検討した結果⁽⁵⁾、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する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の密度はアーク中心での密度の1/2程度であった。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⁽¹⁻⁵⁾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⁽⁶⁾は既報⁽¹⁻⁵⁾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、本ポテンシャル用いた場合にフラレン構造 C_{60} 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。結果として得られた最終的なクラスターの形状の概要とそのクラスターのポテンシャルをFig. 1に示す。Fig. 1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2500~3000K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突時に激しい構造変化

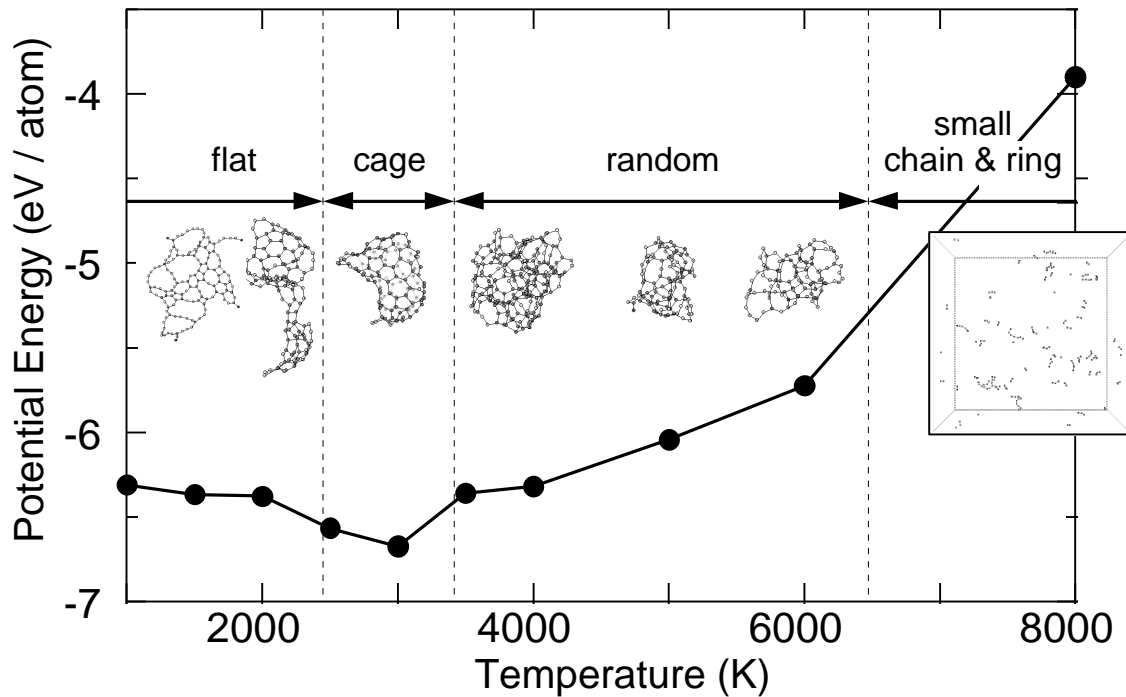


Fig. 1 Final structure of simulated carbon clusters

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が釣り合って，総クラスター数がほぼ一定となる。4000K程度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ー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⁽⁵⁾。高温になるとクラスター同士の衝突頻度は温度の平方根に比例するが，クラスターの解離は温度の上昇と共に飛躍的に増加する。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。

最終的にフラレン構造を作る3000Kの場合には10～20程度のクラスター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C₆₀からC₇₀程度のクラスターが生成されている。一方，低温の場合にはC₂₀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，最終的なクラスターのサイズが一定になる要因がない。

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) 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, p. 105 (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) 丸山・山口・川上：第10回フラレン総合シンポジウム講演要旨集, p.178 (1996).
- (6) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 9458 (1990).