

分子動力学シミュレーションによるフラーレン生成機構モデル

A Fullerene Formation Model Proposed from Molecular Dynamics Simulations

機正 *山口 康隆 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Yasutaka YAMAGUCHI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

The formation process of a fullerene was simulated using molecular dynamics method. The clustering process starting from 500 isolated carbon atoms was simulated at $T_c = 3000$ K. The clusters appeared in this simulation had simple chain or ring structures for $C_{n < 20}$, 3-dimensional chaotic structures for $C_{20 < n < 40}$ and fullerene-like caged structures for $C_{n > 40}$. Since the density of carbon atoms in this simulation was larger than that in practice due to the computational limitation, these clusters are expected to have a much longer collision-free time. For evaluation of the effect, a C_{60} caged structure was annealed without collision at $T_c = 2500$ K, and a perfect fullerene-structured C_{60} was formed after about 50 ns through successive network transformations known as Stone-Wales rearrangement. A fullerene formation model was proposed based on these results.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Fullerene, Cluster, Carbon, Annealing

1. はじめに アーク放電法による量的生成法^(1,2)の発見により C_{60} , C_{70} など比較的高い収率で生成されるフラーレンについては、これまでにその物性などの様々な知見が得られたが、近年注目されている金属内包フラーレンや大型のフラーレンなどは、未だ生成量が少なく未知な点が多い。これらを効率良く生成するためにも、その動的な生成機構に関する理解が不可欠である。著者らは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、前報⁽³⁾で、クラスターが 2500 K 以下の低温環境下で平面的に、2500 K ~ 3500 K でフラーレン的なケージ構造に成長するなど、クラスター構造の温度依存性を明らかにした。しかし、得られたケージ構造は C_{160} 程度と、実際に多く生成される C_{60} や C_{70} のフラーレンのサイズとは明らかに異なるものであった。この系では炭素原子密度が極めて高いため、クラスター同士の衝突から次の衝突までのアニールの時間が現実よりも大幅に短くなり、ケージ構造に変換される前に大きく成長したものと考えられる。そこで本報では、より現実的な密度条件で計算を行い、これらの結果をもとにフラーレン生成機構モデルを提案する。

2. 計算方法 炭素原子間相互作用に関しては前報⁽³⁾と同様に Brenner⁽⁴⁾が提唱したポテンシャルを用いた。また、温度制御法については、前報⁽³⁾の方法を更に発展させ、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スケールングを施す方法を用いた。

3. 前駆体の反応過程 全方向に周期境界条件を課した一辺 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。これは前報⁽³⁾の条件と比較して約 1/30 程度の密度である。計算により得られた代

表的なクラスターの成長過程を図 1 に示す。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 の間では独立に存在していた C_{60} と C_8 が約 2000 ps で合体して C_{68} になったという過程が示されている。成長過程初期の C_{20} 以下の前駆体は、基本的に鎖状、単環状の極めて単純な構造をとっており、 C_{20} 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 C_{40} 以上に成長し、このサイズで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。その後 C_{50} 程度で初めて閉じた構造となり、よりフラーレンに近い構造となり成長を続ける。

また、 C_{60} , C_{70} が比較的最長時間 (400 ps 程度) に渡ってその大きさを維持していることが分かるが、これはケージ構造にアニールすることで、衝突断面積が大幅に減少し、他のクラスターとの衝突確率が大きく低下したためである。一旦ケージ構造をとると、非衝突の時間帯が長くなり、結果的に、より安定な構造にアニールすることが可能となると考えられる。

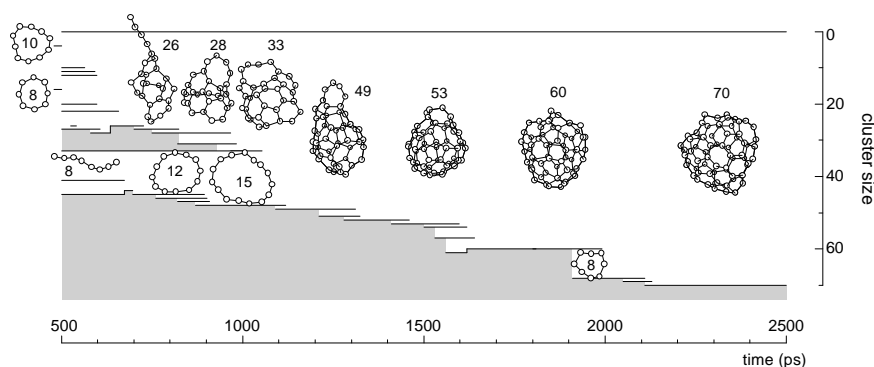


Fig. 1 Growing process of a C_{70} cluster

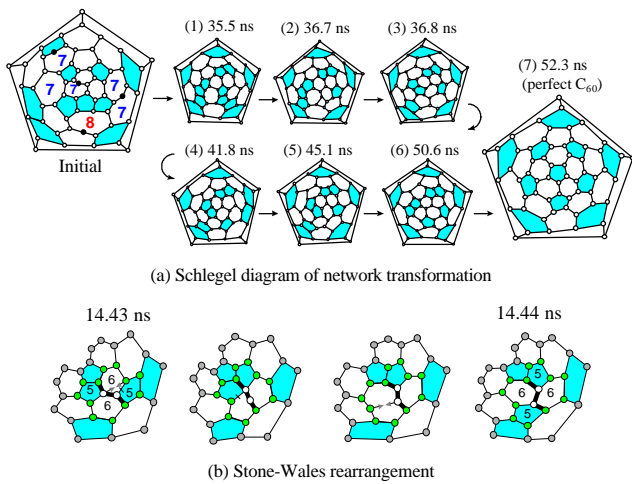


Fig. 2 Annealing process to the perfect C_{60}

4. 完全な C_{60} 構造へのアニール 実験的にはフラーレン生成に要する時間は最低でも数 $10 \sim 100 \mu s$ 程度であろうと見積もられ、分子動力学法で正直に計算をするのは不可能である。そこで図 1 の計算では、実際のフラーレン生成環境と比較して 3 桁程度高い初期炭素原子密度を仮定して衝突頻度を増加させ、その分急速に冷却している。このため、比較的長期間孤立していたケージ構造 C_{60} でさえ振動による構造のアニールは十分ではない。そこで、ケージ構造の C_{60} クラスターを独立に取り出し、長時間高温に保つことで仮想的にアニール時間を与え、その効果を見積もった。図 2 (a) にその初期構造と 35 ns 以降の構造変化を示す。ここで構造内の五員環を中心に極座標変換し平面表示し、更に五員環を塗りつぶしてある。初期構造は図 1 の 1900 ps 程度に実現された C_{60} とほぼ同等で、ダング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、完全なフラーレン構造とはかけはなれたものである。アニールの間、約 $0 \sim 8$ ns, $16 \sim 19$ ns, $28 \sim 35$ ns で一時的にダング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も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ラーレン構造 C_{60} に至った。この間、クラスター中では主に Stone-Wales 変換⁽⁵⁾ 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、最近では、比較的小さな活性化エネルギーでも実現可能であるとの報告⁽⁶⁾がある。また、この変換反応速度に関して Arrhenius 型の温度依存性が成り立つとすると、このシミュレーションの 2500 K, 50 ns というアニール条件は、現実の実験条件と比較して矛盾しないものである⁽⁷⁾。更に図 1 中の C_{70} 構造に関しても、同様なアニールにより完全なフラーレン構造へと変換されることが確認された。

5. フラーレン生成機構モデル 図 1 に現れる各種の前駆体に対して C_{60} と同様のアニリングを施した結果などから時間圧縮の効果を勘案して、本シミュレーションから予想したフラーレン生成モデルを図 3 に示す。孤立原子状態からクラスターが成長する際、 C_{10} 程度までは鎖状、 C_{10} から C_{20} 程度までは環状構造をとる。これは、環状構造の場合の全体の歪みと鎖状の場合の両端のダングリングボンド

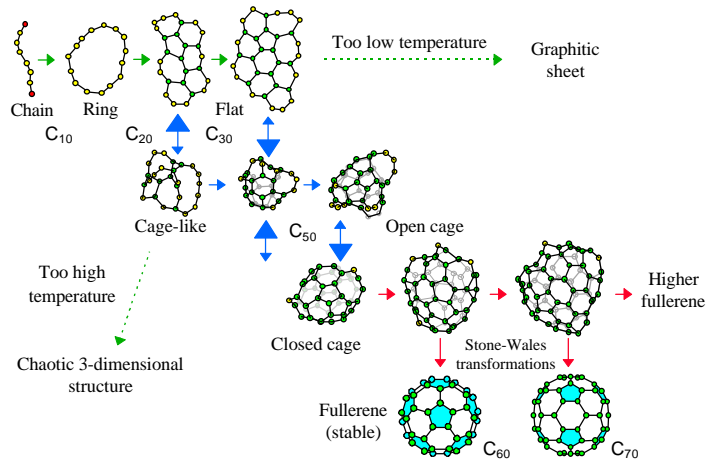


Fig. 3 Present fullerene formation model

との競合で説明でき、実験の結果ともよく符合する。その後、 C_{30} 程度までは平面的構造が大半となるが、少しずつ三次元的な構造が増えてくる。およそ C_{30} を境に三次元的な構造が平面的なものを凌駕し、不完全ケージ構造を好むようになる。これらもダングリングボンドの数を減らそうとする傾向と曲率を持つことによる歪みを減らそうとする傾向の競合でおおよそ説明できる。ここで、このサイズでの構造の選択がその後の流れを大きく変える。すなわち、系の制御温度が低い計算（急冷）の場合には、三次元的な形とならずに平面的なまま順次成長して、最終的にグラファイトになってしまう⁽³⁾。逆に温度が高い場合には三次元的なランダムな形状になりその後もこれを解きほぐすことが困難となる⁽³⁾。この中間の適当な温度条件で不完全なケージ状となった場合、 C_{50} 程度の大きさまでは原子数が足りないため閉じることができず大穴が残る。ここに更に小さなクラスターが加わり、アニールしながらほぼ閉じたランダムケージ構造といえる形でさらに成長する。この過程でも、5/6 面体を目指したアニールが進んでいる。ちょうど C_{60} となると初めて IPR (Isolated Pentagon Rule) を満たすフラーレン構造をとりうる。十分にアニリングが可能な温度で比較的小さなクラスターの付加反応が頻繁に起こると考えると、ほとんどのクラスターが C_{60} まで成長してそれ以上の付加反応を拒否する。ちょうど C_{60} とならなかった場合には更に反応が進み、次に IPR を満たす C_{70} まで成長する。これも失敗すると高次フラーレンとなる。

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炭素原子群のクラスタリングにより C_{60} , C_{70} 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。さらに現実の時間、温度スケールと比較して妥当なアニールを行うことにより、 C_{60} の不完全フラーレン構造が切頭二十面体構造のフラ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て具体的なフラーレン生成機構のモデルを提案した。

文献 (1) W. Krätschmer et al., Nature, 347 (1990) 354. (2) R. E. Haufler et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 206 (1991) 627. (3) 丸山・山口, “フラ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. (4) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42 (1990) 9458. (5) A. J. Stone & D. Wales, Chem. Phys. Lett., 128 (1986) 501. (6) E. Osawa & K. Honda, Fullerene Science & Technology, 4-5 (1996) 939. (7) 丸

山・山口, “フラ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.