

金属内包フラーレン生成の分子動力学シミュレーション

A Molecular Dynamics Simulation of Metal-Containing Fullerene Formation

機正 *山口 康隆 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 堀 真一 (東大工学)

Yasutaka YAMAGUCHI, Shigeo MARUYAMA and Shin-ichi HORI

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The growth process of metal-containing fullerene was simulated using the molecular dynamics method. In order to model a potential function between carbon and metal atoms, the binding energy and charge state of various forms of small clusters ScC_n were calculated with the density functional method. The multi-body potential function was constructed as a function of coordinate number of a scandium atom including the Coulomb term and the Morse-type term. The clustering process starting from isolated 500 carbon and 5 scandium atoms was simulated at $T_c = 3000$ K. The clusters ScC_n appeared in this simulation had fan-type structures for $n < 6$, monocyclic and bi-cyclic ring structures for $6 < n < 16$, open-cap structures for $19 < n < 27$, open caged structures for $60 < n < 80$, and closed caged structures for $n > 80$.

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

1. はじめに スカンジウム, 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ーレンは, 現在, 単層ナノチューブと並んで広く注目を集めている. 実験, 理論, 両面からのアプローチにより, 構造, 電子状態などが明らかになりつつあるが, 未だ絶対的な生成量が少なく未知な点が多い. 工学的応用へ向け, 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, これらの結果をもとに中空のフラーレン生成機構モデルを提案した^(1,2). 本報では新たに, 密度汎関数法による計算結果に基づいて構築した炭素 - 金属間のポテンシャルを用い, 金属内包フラーレンの生成過程について分子動力学法シミュレーションを行った.

2. 計算方法 炭素 - 炭素原子間相互作用に関しては既報^(1,2)と同様に Brenner⁽³⁾が提唱したポテンシャルを用いた. 炭素 - 金属間ポテンシャルに関しては, 分子動力学シミュレーションの前段階として, 金属原子としてスカンジウム原子を例にとり, 小型のクラスター ScC_n ($n = 1-3$) について Becke⁽⁴⁾ の 3 変数交換ポテンシャル, Lee-Yang-Parr⁽⁵⁾ 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⁽⁶⁾, 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加えて, 過去の実験結果などを踏まえ, スカンジウム - 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.

スカンジウム - 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, スカンジウム原子 i と炭素原子 j 間の結合エネルギー E_b を

$$E_b = f(r_{ij}) \cdot (V_R + V_A + V_C + V_L)$$

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

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

$$V_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_C c_{Sc}}{r_{ij}}, \quad V_L = c_{Sc} \cdot \frac{V_I^{Sc}}{N} - c_C \cdot V_E^C$$

とする. ここで, V_R, V_A はそれぞれ Morse 型の斥力と引力, V_C, V_L はそれぞれクーロン引力, 電荷移動によるロスを表す. また f はカットオフ関数であり, これを用いてスカンジウムの配位数 N 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.

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

$$c_{Sc} = 2\{1 - \exp(-kN)\}, \quad c_C = c_{Sc} / N$$

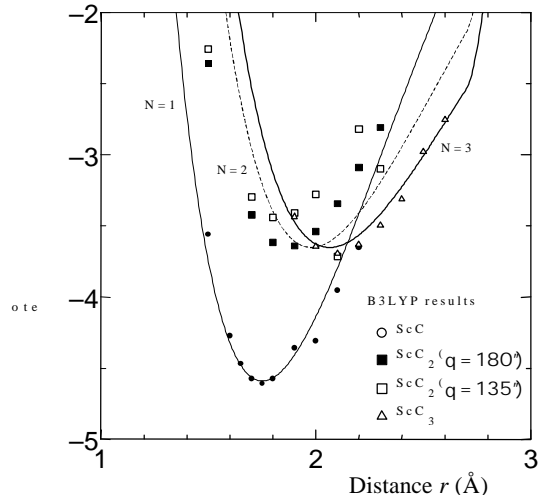


Fig. 1 Sc-C potential function.

Table 1 Potential parameters

D_e [eV]	S	b [1/Å]	R_e [Å]	R_1 [Å]	R_2 [Å]
4.5	1.3	1.3	1.85	2.7	3.0
d	b	k	V_I^{Sc} [eV]	V_E^C [eV]	
0.44057	0.14	0.37255	6.4288	1.5950	

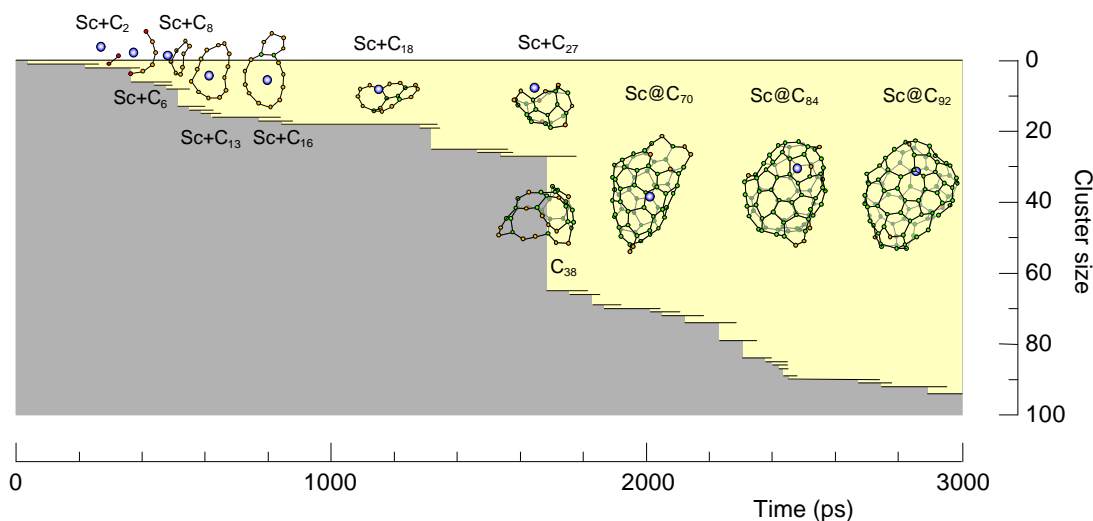


Fig. 2 A dynamic path to a metal-containing caged structure $\text{Sc}@C_{92}$ ⁽⁷⁾.

各パラメータの値を Table 1 に、密度汎関数計算の結果、および、配位数ごとのポテンシャルの形状を Fig. 1 に示す。

温度制御法については既報^(1,2)と同様であり、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した。

3. 分子動力学シミュレーション 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 個の炭素原子と 5 個のスカンジウム原子をランダムに配置し、制御温度 $T_c = 3000$ K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った。これは金属原子を含まない系⁽²⁾において、 C_{60} 、 C_{70} の中空のケージ構造が生成された温度、密度条件となっている。

シミュレーションの結果、3000 ps 後に、5 個のスカンジウム原子のうち、2 個が異なる炭素のケージ構造に内包された。そこで、これら金属内包ケージ構造の成長過程について前駆体の構造に注目し詳細に検討した。Fig. 2 において、横軸が時間、縦軸の幅がクラスターを構成する炭素原子の数に対応する。また、スカンジウム原子は炭素原子の 2 倍程度の大きさで表現した。ここでは、シミュレーション開始から 3000 ps 後に実現された $\text{Sc}@C_{92}$ (@ は内包を示す) 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、約 500 ps から 550 ps の間では独立して存在していた $\text{Sc}+C_8$ と C_5 が約 550 ps の時点で合体して $\text{Sc}+C_{13}$ となり、その後、約 600 ps から 650 ps の間に更に原子状態の炭素 3 個が順次付加されて $\text{Sc}+C_{16}$ になり、約 840 ps から 880 ps の間に 2 つの C 原子が加わって $\text{Sc}+C_{18}$ となったという過程が示されている。

クラスターサイズが $\text{Sc}+C_6$ 以下の場合、鎖状の炭素クラスターがスカンジウム原子を取り巻く構造 (fan-type) をとる。その後、 $\text{Sc}+C_8$ 程度になると炭素クラスター自体は環状の構造をとるようになり、スカンジウム原子はちょうど、その環の上部の位置に付着する。更に $\text{Sc}+C_{13}$ 程度まで成長すると、環状の炭素クラスターの中央にスカンジウムが配置するようになり、再び、同一平面上に各原子が並ぶことになる。 $\text{Sc}+C_{16}$ 程度になると、単環でなく二重環構造をとるようになるが、依然、同一平面上に各原子が位置する。

その後、 $\text{Sc}+C_{18}$ 程度では、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、スカンジウム原子は再び

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、 $\text{Sc}+C_{27}$ 程度まで、この半球面的な構造の開端にスカンジウム原子を配置したままで成長する。この場合、その後、偶然に C_{38} という大型のクラスターとの衝突により一気に $\text{Sc}+C_{60}$ 以上に成長してしまい、この過程でスカンジウム原子が炭素ケージの中に内包されることになる。しかし、 $\text{Sc}@C_{66}$ や $\text{Sc}@C_{70}$ 程度では、中空の場合と異なり、スカンジウム原子によってもたらされる歪みのため、ケージ構造を完全には閉じられず孔が残る。更に $\text{Sc}@C_{80}$ 程度まで成長したところで、漸く閉じたケージ構造をとる。中空のフラーレンの場合⁽²⁾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フラーレン構造にアニールすることで、そのサイズに留まることが出来ると考えられる。

また、実験的に抽出される金属内包フラーレンでは金属原子がケージ構造の中心からずれた部分に位置するということが確認されているが、シミュレーションにおいても、これが実現されている。

4. 結論 小型の炭素 - スカンジウムクラスターに関して、密度汎関数計算を行い、分子動力学計算に適応しうる炭素 - スカンジウム間多体ポテンシャルを構築した。更にこれらを用い、ランダムに分布する炭素、スカンジウム混合系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。また、シミュレーションにより得られたスカンジウム内包ケージ構造について、成長履歴を詳細に検討した。この成長過程は中空のフラーレンのものと異なる点が多く、生成メカニズムの違いが示唆される。

参考文献

- (1) 山口・丸山, 機論(B), 63-611 (1997), 2398.
- (2) 丸山・山口, 機論(B), 63-611 (1997), 2405.
- (3) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458.
- (4) A. D. Becke, J. Chem. Phys., 82 (1993), 5648.
- (5) C. Lee ・他 2 名, Phys. Rev. B, 37 (1988), 785.
- (6) M. J. Frisch ・他 34 名, Gaussian 94 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- (7) 丸山・山口, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/fullmd/fullmd.html>.