

フラーレン生成機構の分子シミュレーション

東京大学工学部機械工学科
丸山茂夫， 山口康隆

1. はじめに

1990年にC₆₀やC₇₀をはじめとする球殻状炭素分子フラーレンの量的な生成⁽¹⁾が可能となったものの，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．現在の実用的なフラーレン生成装置では，数百Torr程度のヘリウムやアルゴンなどの希ガス雰囲気中での黒鉛棒間のアーク放電やレーザー照射によって，10～15%程度のC₆₀が生成される．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．このような理論的な興味と同時に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．実験的研究により⁽²⁾，フラーレンの生成効率が生成環境での緩衝ガスの圧力，温度や流れの影響を強く受け，炭素クラスターの冷却過程そのものが重要な因子であることが示唆されている．そこで，本研究においては冷却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フラーレン生成機構のシミュレーションを試みた．

2. 分子間ポテンシャル

炭素原子間のポテンシャルとしては，Brenner⁽³⁾が考案したポテンシャルを簡略化して用いた．遠距離の炭素原子同士が及ぼし合う力は無視し，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ポテンシャル E_b とする．水素原子を考慮する項と共役結合補正のための項を無視すると以下のように表される．

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B^*_{ij} V_A(r_{ij})],$$

$$V_R(r) = f_{cc}(r) \frac{D^e_{cc}}{S_{cc} - 1} \exp\left\{-b_{cc} \sqrt{2S_{cc}} (r - R^e_{cc})\right\}, \quad V_A(r) = f_{cc}(r) \frac{D^e_{cc} S_{cc}}{S_{cc} - 1} \exp\left\{-b_{cc} \sqrt{\frac{2}{S_{cc}}} (r - R^e_{cc})\right\},$$

$$B^*_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, \quad B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(\mathbf{q}_{ijk}) f_{cc}(r_{ik})]\right)^{-d_{cc}}, \quad G_c(\mathbf{q}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \mathbf{q})^2}\right),$$

ここで， $V_R(r)$ ：反発力， $V_A(r)$ ：引力， B^*_{ij} ：原子の結合状態を表す関数， \mathbf{q}_{ijk} ：結合*i*-*j*と結合*i*-*k*との角度， $f_{cc}(r)$ ：カットオフ関数である．また，以下の定数を用いた．

$$R^e_{cc} = 1.315 \text{ \AA} \quad D^e_{cc} = 6.325 \text{ eV} \quad S_{cc} = 1.29 \quad b_{cc} = 1.5 \text{ \AA}^{-1} \quad d_{cc} = 0.80469 \\ a_0 = 0.011304 \quad c_0 = 19 \quad d_0 = 2.5 \quad R^1_{cc} = 1.7 \text{ \AA} \quad R^2_{cc} = 2.0 \text{ \AA}$$

希ガス間及び希ガスと炭素との間の分子間力はLennard-Jonesポテンシャル $E = 4e\left\{\left(\frac{s}{r}\right)^{12} - \left(\frac{s}{r}\right)^6\right\}$ で表し，パラメータ*s*と*e*とはそれぞれの分子同士の組み合わせについて以下の値を用いた⁽⁴⁾．

$$s_{\text{Ar-Ar}} = 3.40 \text{ \AA}, \quad s_{\text{Ar-C}} = 3.385 \text{ \AA}, \quad e_{\text{Ar-Ar}} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad e_{\text{Ar-C}} = 8.013 \times 10^{-22} \text{ J}$$

運動方程式の積分にはVerlet法を用いて，炭素原子の時間積分の時間刻み Δt を0.5 fsとし，計算時間を減らすために希ガスの運動の積分はこれの10倍の時間刻みで計算した．全方向に周期境界条件を用い，温度制御は目標温度と系の平均温度との差を60%とするように速度スケールリングを施すことによって行った．計算には，東京大学大型計算機センターのS3800を用いた．

3. C₆₀構造の高温下での安定性

本シミュレーションで用いた炭素原子間のポテンシャル特性の検討をかねて，フラーレン構造がどの程度の温度まで安定に存在できるかを検討した．初期配置として切頭二十面体構造C₆₀の形状に炭素原子を配置し，それぞれの原子にランダムな速度を与えて構造変化を観察した．ただし，全体の並進エネルギーと回転エネルギーは取り除き，一定の振動温度を与えた．具体的には15 ps に渡って温度制御を行い所定の振動温度を与え，その後全エネルギー一定の計算を行った．それぞれの振動温度について100 ps後のクラスター形状をFig. 1に示す．C₆₀の温度が3000 K以下の場合には単純に分子内振動のみが観測され，100 psの間には炭素ネットワークの変化はなかった．

さらに高温にすると， $T = 3200 \text{ K}$ で五員環の移動によって異性体構造への変化が観察された．Fig. 2に $T = 3200 \text{ K}$ の計算結果をネットワーク構造がよく分かるように分子の極近傍から観察した結果を示す．Fig. 2(a)では，すべての五員環同士が隣り合わない完全なC₆₀構造となっている．Fig. 2(b)ではFig. 2(a)中にマークした結合が切れて波線で示した結合ができ，その後速やかにFig. 2(c)の構造となる．結果的にはFig. 2(a)の白抜

きの2つの原子がひねれてFig. 2(c)に至り、2つの五員環と2つの六員環との相対位置が入れ替わった格好となる。現実の分子の場合にこの変換が起こるか否かは明らかではないが、レーザー励起による C_2 損失のシナリオ⁽⁵⁾には是非とも必要な変換である。

C_{60} の温度をさらに高くして $T = 3400$ Kとすると、上述の構造変化と逆変化が度々起こるとともに七員環などができてフラレン構造とはいいがたい構造となる。さらに、 $T = 4000$ K程度まで高温となるとFig. 1(f)に示すようにおよそ閉じた構造でなくなり、 $T = 6000$ Kではクラスターの一部分が分離するに至った。

温度の絶対値については疑問が残るが、定性的には動力学を計算できると考えられる。

4. フラレン構造の形成

フラレン生成機構の最も興味ある点は C_{60} の見事な対称性を持つ構造がどのようにして形成されるかにある。種々の概念的なモデルが提案されており、 C_2 や C_3 が順に結合していく段階で欠陥として五員環ができ、その曲率により丸まった形状となつてするモデル⁽⁵⁾、ちょうど適当な大きさの環状のクラスターが積み重なってできるとするモデル⁽⁷⁾、環状や二重環、三重環のクラスターが高温状態で変形することによってフラレンが形成されるというモデル⁽⁸⁾などが代表的である。いずれのモデルも一定の実験結果を説明するが、いずれがより現実に近いかの判断は困難である。本研究のシミュレーションでは、人為的な拘束条件を極力少なくしてランダムに配置した炭素原子がフラレンを形成する可能性を探る。

希ガスと干渉する系でのシミュレーション — 辺50Åの立方体に60個の炭素原子と200個のアルゴン原子をランダムな位置に配置し、アルゴン原子について平均温度が一定となるように常に温度制御を行った。アルゴンの設定温度を2000 Kとした場合の結果をFig. 3に示す。炭素の総結合数 N_B はほぼ単調に増加し、最初の150 psでは新規結合によるポテンシャルエネルギーの開放によって5000 K程度まで炭素原子平均温度が上昇し、その後は希ガス衝突による冷却効果が優勢となる。炭素原子同士が2Å以内に近づいたとき結合があると考え、配位数がxの炭素原子の数 N_{Nx} が時間とともに変化する様子をプロットしている。およそ100psで C_3 程度の大きさのクラスターが多数観察され[Fig. 3(a)]、これらが結合と分裂を繰り返して190psでは C_{15} 程度の鎖に成長し、200ps程度から環状の構造が現れてくる[Fig. 3(b)]。その後、Fig. 3(c)の時点で60個の炭素原子はすべて結合したが、この時点ではお椀型のネットワーク構造であり、閉じてはいない。その後のアニールの間に相当に構造を変化させて最終的にはFig. 4(d)に示すようなネットワーク構造と成って落ち着いた。この後500psに渡って計算を続けたが基本的には構造の変化がなかった。結合が2つしかない炭素原子が4~6個存在するものの相当フラレンに近い形である。

Fig. 4(a)には、最初のランダム配置の乱数を変えた場合に最終的に落ち着いたネットワーク構造、Fig. 4(b)、(c)には、アルゴンの制御温度をそれぞれ500Kおよび1000Kとした場合に得られたネットワーク構造を示す。いずれの場合も閉じたフラレン構造とはいいがたい構造となり、特に500Kの場合には平面的な構造となった。Fig. 4(a)及びFig. 4(b)の場合には60個の炭素原子が結合する以前に40~50個のクラスターがおよそ閉じた構造を作ってしまう、これと残りの炭素原子がつばの様な形で結合するが、すでに温度が低いためにこ

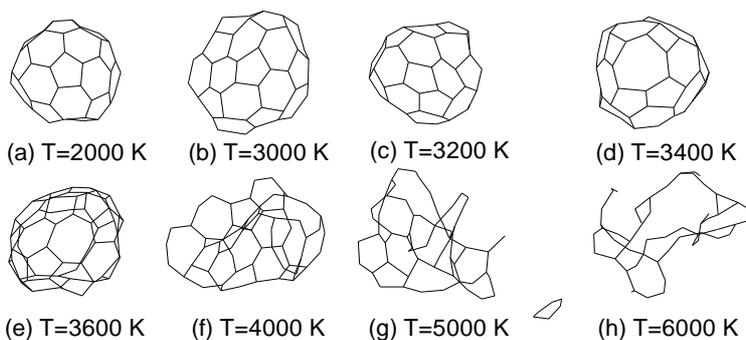


Fig. 1 High temperature stability of C_{60}

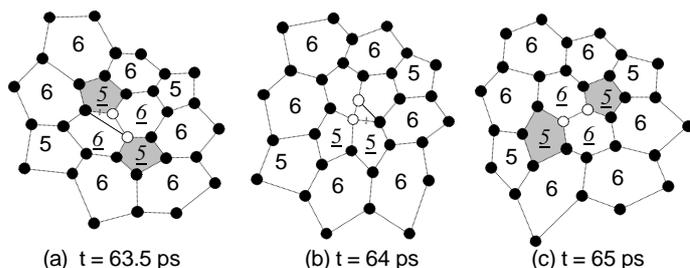


Fig. 2 Migration of pentagons observed for $T = 3200$ K.

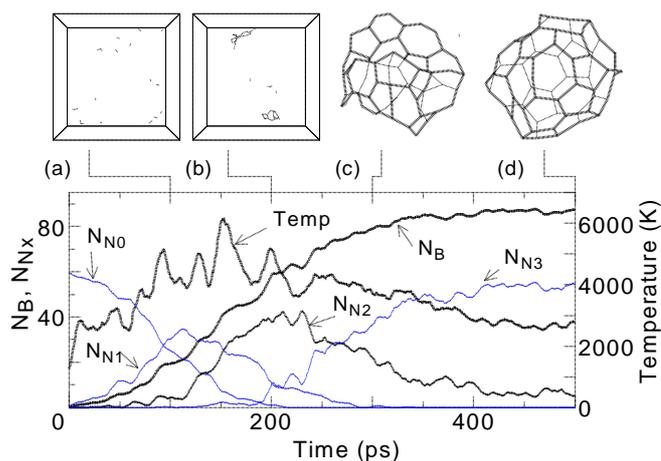


Fig. 3 Generation of fullerene through condensation of carbon in argon atmosphere

れ以上のアニールができない状態である。また、Fig. 4(c)の場合にはおよそ30程度の平面的なネットワークが2つ形成され、これらが低温になってから結合した場合であり、温度が低いことからこれ以上のアニールはできない。

これらの結果からクラスターがある程度の大きさに成長し、その後他のクラスターと衝突することなく高温下でアニールすることでフラーレンのケージ構造が形成されると考えられる。ただし、この間に水素や酸素などの原子が結合してしまうと閉じた構造とはなれないであろうと考えられる。また、閉じた構造となってしまうと、クラスター同士の衝突やその他の原子の衝突にも耐えられることが確かめられる。

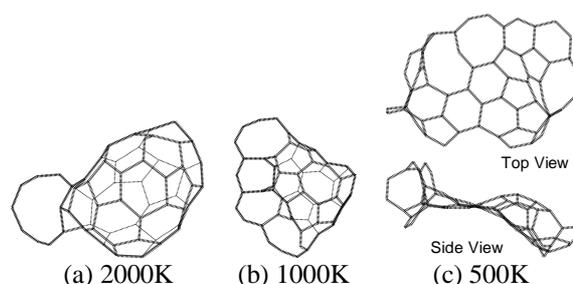


Fig. 4 Network structures obtained for various temperatures of argon atmosphere.

温度を制御した系でのシミュレーション 先の計算では系に含まれる炭素原子数がちょうど60個とあまりに人為的であり、特に C_{60} が10~15%もの収率で生成されるという驚くべき事実をなんら説明できない。そこで、一辺80 Åの立方体の中に200個の炭素原子をランダムに配置した場合の計算を試みた。この場合は計算時間の短縮のためにアルゴン原子は省略し、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3000 K一定に保った。この場合には120ps程度でFig. 5(a)に示すよう、多くは C_3 程度のクラスターであり、中には C_9 程度までの長い鎖状の構造もある。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、Fig. 5(b)の180psでは C_{12} 程度の鎖状と環状

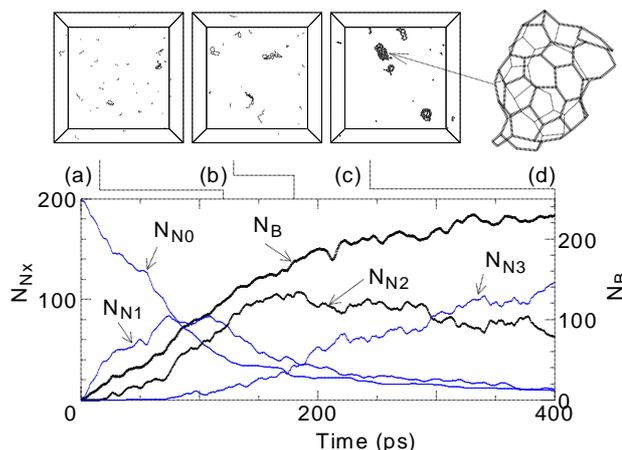


Fig. 5 Assemble of fullerene structure from randomly distributed 200 carbon atoms

孝三及び C_{30} の平面ネット構造が現れ、400 ps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。Fig. 3(d)に得られた最も大きいクラスター（炭素原子数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。

非常に大雑把な仮説ではあるが、最初に一定の密度でガス状の炭素原子があり、時間経過とともに平均的にクラスタリングが進むとすると、平均的なクラスターのサイズが大きくなるとともにそれぞれが衝突する頻度はおよそクラスターのサイズに反比例して少なくなる。よって、初期の密度が適当な値であれば、 C_{60} 程度の大きさのクラスターサイズとなったところで衝突周期がアニールに要する時間程度まで長くなるとするとフラーレン構造が成立すると考えられる。ここで、より大きなフラーレンの場合には適当な安定構造になるまでのアニール時間は C_{60} に比べて長くなると考えられ、その収率は低くなると考えられる。

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ーレン生成条件の場合のおよそ100倍となっており、原子同士の衝突の時間スケールが100倍程度に圧縮された計算であると考えられる。また、小さなクラスタ同士の衝突などはそれぞれがエネルギー的に安定になるまでの時間を与えていない点に重要な問題があると考えられる。

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）による補助を受けた。

参考文献

- (1) W. Krättschmer *et al.*: *Nature* vol. **347**, p. 354 (1990).
- (2) 丸山・高木・金原・井上: 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1994), p. 943. 又は第7回 C_{60} 総合シンポジウム講演要旨集, (1994).
- (3) D. W. Brenner: *Phys. Rev. B*, vol. **42**, p. 9458 (1990).
- (4) M. W. Cole and J. R. Klein: *Surface Science*, vol. **124**, p. 547 (1983).
- (5) S. C. O' Brien *et al.*: *J. Chem. Phys.*, vol. **88**, p. 220 (1988).
- (6) R. E. Haufler *et al.*: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. **206**, p. 627 (1991).
- (7) T. Wakabayashi *et al.*: *Chem. Phys. Lett.* vol. **201**, p. 470 (1993).
- (8) G. Helden, N. G. Gotts and M. T. Bowers: *Nature*, vol. **363**, p. 60 (1993).

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