

# フラーレン生成過程の分子動力学 (第2報, 完全な C<sub>60</sub> へのアニーリング)

丸山 茂夫<sup>\*1</sup>, 山口 康隆<sup>\*2</sup>

## A Molecular Dynamics of the Formation Process of Fullerene (2nd Report, Annealing to the Perfect C<sub>60</sub> Structure)

Shigeo MARUYAMA and Yasutaka YAMAGUCHI

The formation of a fullerene was simulated using the molecular dynamics method. The clustering process starting from 500 isolated carbon atoms was simulated under nearly equilibrium conditions at  $T_c = 3000$  K with a density of 30 times lower than that in our previous study for investigation of the effect of annealing during collisions. The small clusters appeared in this simulation were simpler than those in the previous case; they were grown with a simple chain or ring structure for  $C_{n<20}$ , a 3-dimensional chaotic structure for around  $C_{20<n<40}$ , and a fullerene-like caged structure for  $C_{n>40}$ . Since the density of carbon atoms in the simulation was still high due to the computational limitation, these clusters are expected to have a much longer collision-free time in practice. For further evaluation of the effect of annealing, a C<sub>60</sub> structure obtained from the simulation was annealed without collision at  $T_c = 2500$  K. Through successive organized network transformations known as Stone-Wales rearrangement, a perfect fullerene-structured C<sub>60</sub> was finally formed in about 50 ns. From the viewpoint of the Arrhenius type reaction rate of rearrangement, the high temperature of 2500 K and the time-scale of 50 ns for annealing were comparable to experimental conditions.

**Key Words:** Molecular Dynamics Method, Fullerene, Annealing, Stone-Wales Rearrangement, Arrhenius Plot

### 1. はじめに

1985年にKrotoら<sup>(1)</sup>によって発見されたフラーレンは、後の大量生成法<sup>(2,3)</sup>と単離法<sup>(4)</sup>の確立によって炭素の第三の同素体構造と認知された。その後、金属をドープしたK<sub>3</sub>C<sub>60</sub>の超伝導特性(臨界温度18K)の発見<sup>(5)</sup>や、ケージ構造内部に金属を含む金属内包フラーレン<sup>(6-9)</sup>の量的生成などの話題が次々に現れている。現在も広く物理・化学の分野で化学反応特性の解明と超伝導特性や半導体特性に着目した応用のための研究が国内外で盛んに行われている。また最近では微量のC<sub>60</sub>をトルエンに溶解すると壁面摩擦が極めて小さくなること<sup>(10)</sup>や、炭素ナノチューブのきわめて高い引張強度<sup>(11)</sup>など、工学的応用の可能性を示唆する報告も増えている。実験的には、黒鉛棒間のアーク放電やレーザー照射によって、フラーレンが多量に生成されることが知

られているが<sup>(2,3,12)</sup>、炭素原子がC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>等の極めて対称性の高い構造を自己形成するメカニズムは依然として明らかとなっていない。C<sub>60</sub>より大きなフラーレンやグラファイトの方がエネルギー的には安定であるにも関わらず、実用的なフラーレン生成装置ではC<sub>60</sub>が特に選択的に生成され、フラーレン全体の80%程度までを占めること、抽出される高次フラーレンのマジック数、あるいは金属内包フラーレンの構造選択性などは、中間生成物の構造といったフラーレン生成の動的な機構を考えなければ説明できないものであろう。

Hauflerら<sup>(3)</sup>はC<sub>2</sub>やC<sub>3</sub>が次々に結合してネットワーク構造を形成する段階で、すべてが六員環であれば完全に平面状の構造となりグラファイトが生成されるが、途中で構造欠陥として五員環ができると一定の曲率をもつようになり、ちょうど12個の五員環が導入された

ときに完全に閉じたフラレンとなると説明している。ここで、エネルギー的に不利な五員環の導入を促す機構が、中間生成物のダングリングボンドの総数が五員環を導入した三次元構造の方が少なくなることでありと考へ、水素原子などのようにダングリングボンドを終端させる原子が存在すると、この機構が働かずにグラファイトが選択されるとしている。少量の水分子の存在によりフラレンの収率が極端に減少することから<sup>(3)</sup>、水素原子の存在が天然のフラレンの存在を阻んでいたとしている。また、五員環が二つ並ぶようなネットワーク構造は局所的に極めて不利なエネルギー状態となるため存在できないという Isolated Pentagon Rule (IPR)が提案された。このルールによると最小の閉殻構造は  $C_{60}$ 、二番目は  $C_{70}$  ということになるが、より大きなサイズでは多数の異性体が考えられる。一般にマクロ量で生成されるフラレンが IPR を満たすという仮定は高次フラレンの幾何学的構造を決める上での拠りどころとなっている。

全く異なった考え方として、フラレンを生成するときの材料として用いている黒鉛の平面的なネットワーク構造の破片が変形し、丸まってフラレンとするモデル<sup>(13)</sup>や、一旦ナノチューブができた後で分裂してフラレンとなるなどのモデル<sup>(14)</sup>が提案され、分子動力学法によってこのような変形の過程が計算されている<sup>(13)</sup>。しかし  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  の同位体を用いた生成実験によって<sup>(15-17)</sup>、一旦は炭素原子あるいは  $\text{C}_2$  や  $\text{C}_3$  といったレベルまで分解した後にフラレンが生成されていることが証明され、黒鉛材料のネットワークがそのまま丸まってフラレンとなる可能性が否定された。ただし、分解した炭素原子が再度平面構造を形成してからこれらのプロセスを辿るといった可能性までは否定できない。また興味深いことにナフタレンを用いた燃焼合成においては、元々のナフタレン構造の影響を色濃く残すと考えられるフラレンのマジック数が選択されることが報告されており<sup>(18)</sup>、必ずしも炭素が原子状態まで分解することがフラレン合成の必須条件とは考えにくい。

Heath<sup>(19)</sup>は原子レベルまで分解した状態から始まり、 $C_{10}$  程度の直鎖型のクラスターに成長し、更に  $C_{10}$  から  $C_{20}$  程度の環状のクラスターを経て  $C_{30}$  程度の大きさのケージ構造となり、ちょうどレーザー励起による  $\text{C}_2$  解離<sup>(20)</sup>の逆の反応によって  $\text{C}_2$  が加わり、より大きなフラレンに成長していくとのモデルを提案している。これによると  $\text{C}_2$  の追加は五員環が隣接するところできりやすく、ちょうど  $C_{60}$  になり IPR を満たすまで急

速に反応が進むとしている。レーザー蒸発超音速膨張法による質量スペクトルの特徴を素直に表現したモデルであるとともに、アーク放電法などの生成によって  $C_{60}$  が特に選択的に生成される事実を説明しうることが特徴である。

若林ら<sup>(21)</sup>は適当な大きさの環状クラスターが積み重なってフラレンが形成されると考えるリングスタッキングモデルを提案し、中間体の履歴について詳細に検討した。IPR の条件と中間生成物のエネルギー的な安定性も含めて考えると、高次フラレンのマジック数<sup>(22,23)</sup>や  $C_{76}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  の異性体<sup>(24)</sup>の幾何学構造を説明できるとする非常に強力なモデルである。

一方 2-5 Torr のヘリウムを充填し弱い電場を掛けたドリフトチューブに質量選別されたクラスターイオンを照射するというイオンクロマトグラフィーによって、 $C_{60}^+$ の異性体である環状や二重環、三重環のクラスターが高温で変形してフラレン構造となることが示唆され<sup>(25,26)</sup>、これらの構造がフラレンの前駆体となるとのモデルが提案されている。また、ランタンを内包するフラレン  $\text{La}@C_{60}$  も同様な二重環構造  $\text{La}(C_{60})$  が変形して生成するとの解釈がなされている<sup>(27)</sup> [ ケージ構造内部の原子 A と外の原子 B を明示的に区別するために  $(A@C_{60})B$  のような記号を用いる<sup>(6)</sup> ]。実験的な結果に基づく非常に有力なモデルであるが、ここで供されるクラスターはレーザー蒸発超音速膨張冷却法によるものであり、必ずしもアーク放電等の生成方法で同一の異性体クラスターが存在するとは結論できない。実際にシリコンクラスターについて似通ったレーザー蒸発クラスター源からさえ別の異性体を選択的に生成され議論となったこともあり<sup>(28)</sup>、注意が必要である。

また、Lagow ら<sup>(29)</sup>は、端部を  $\text{C}\equiv\text{N}$  などによって終結したアセチレン状の直線構造が安定であることを示唆し、レーザー蒸発法により得られるクラスターのスペクトルはこのような直線構造のクラスターのものであり、これらが低温で凝縮する際に螺旋状に丸まってフラレンが形成されるとしている。しかし、これら二つのモデルではいずれも原子数 60 個の長さの環状、鎖状構造が選択的に生成されないと  $C_{60}$  の特異性を説明できない。

フラレン生成に関する分子シミュレーションもいくつか行われている。Chelikowsky<sup>(30)</sup>は分子動力学法により 60 個の炭素原子の冷却過程を計算し、高温状態からの急冷によりケージ構造の形成を計算している。しかし、炭素原子密度が極めて高いため(本報の約 3000 倍のオーダー)、クラスターの構造選択の自由度がほと

んどなく，初期条件に強く依存して構造が決まっている．

また前述のようにグラファイトのネットワークの破片を初期条件として用いた分子動力学計算<sup>(13)</sup>もあるが，高温条件下で平面構造が曲率をもつ可能性を示したに過ぎない．

さらに，60個の炭素原子からなる三重環構造を初期条件として用いたもの<sup>(31)</sup>や，Tight-Bonding法を用い，球面的な境界条件を課してケージ構造シミュレートしたもの<sup>(32)</sup>などが報告されているが，いずれも，意図的にケージ構造をとるべく人工的に加えた条件に強く依存しており，炭素原子が自発的にフラレン構造を選択するメカニズムを説明するには不十分である．また完全なフラレン構造に至った計算は，著者らの知る限りでは存在しない．

著者らは比較的長時間に渡る冷却過程を計算可能な分子動力学法によって，フラレン生成機構の解明に向けたシミュレーションの可能性を追ってきた<sup>(33,34)</sup>．前報<sup>(34)</sup>では，速やかに運動エネルギーが平衡状態に向かう温度制御法を用い，制御温度  $T_c < 2500$  K の低温環境下ではグラファイト的平面構造を， $2500$  K  $< T_c < 3500$  K 程度では，フラレン的ケージ構造，更に  $T_c > 3500$  K の高温環境下では，三次元的なランダム構造をとるといった結果が得られた．またフラレン的構造となる条件では， $C_{40}$  程度以下の前駆体は，常に高い振動温度を持ちながらネットワーク構造を変化させており，安定構造を形成しないまま  $C_{40}$  程度に成長し，そこでのアニールによりケージ構造の基礎を形成することが分かった．

しかし，この計算では時間圧縮のため炭素原子密度を高くし，その補償として急冷と並進，回転，振動温度の強い平衡条件を課しているが，衝突から次の衝突までの間に，十分なアニールの時間を与えられないという問題が残った．最終的に得られたクラスターが，実験的に多く得られる  $C_{60}$ ， $C_{70}$  と比べて比べ遥かに大きなサイズのもの ( $C_{150}$  程度) であったこともこれが原因と考えられる．

そこで本報では比較的低密度の条件下で，クラスター成長の様子を観察した．更に，ケージ状のクラスターが  $C_{60}$  程度の大きさで衝突無くアニールする可能性について詳細に吟味した．また，温度と時間スケールについて，実験的なフラレン生成条件との相関を考慮し，現実的な温度とアニール時間でケージ状のクラスターが完全なフラレン構造を形成しうるかについて検討した．

## 記号

$B^*$	:	結合価関数
$D$	:	ポテンシャル深さ
$E_b$	:	結合エネルギー
$f$	:	カットオフ関数
$k_B$	:	ボルツマン定数
$N_{DB}$	:	ダンゲリングボンドの総数
$R_e$	:	平衡原子間距離
$r_{ij}$	:	原子 $i$ と原子 $j$ 間の距離
$S$	:	ポテンシャルパラメータ
$T$	:	温度
$T_c$	:	制御温度
$t$	:	時間
$V_A$	:	引力項
$V_R$	:	斥力項

### ギリシャ文字

$b$	:	ポテンシャルパラメータ
$d$	:	ポテンシャルパラメータ
$q$	:	結合間角度

## 2. 計算方法

炭素原子間ポテンシャル，及び，用いたパラメータは既報<sup>(34)</sup>と同様で，Brenner<sup>(35)</sup>がダイヤモンド薄膜のCVDのシミュレーションに用いたポテンシャルを簡略化して用いた．系全体のポテンシャル  $E_b$  は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される．

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

..... (1)

ここで以下に表される  $V_R(r)$ ， $V_A(r)$  はそれぞれカットオフ関数  $f(r)$  を含む Morse 型の反発力項，引力項である．

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-b\sqrt{2S}(r-R_e)\} \dots\dots\dots(2)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-b\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \dots\dots\dots(3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \dots\dots(4) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$

$B^*$  は結合  $i-j$  と隣り合う結合  $i-k$  との角度  $q_{jk}$  の関数で，結合状態を表すように引力項の係数となっている．

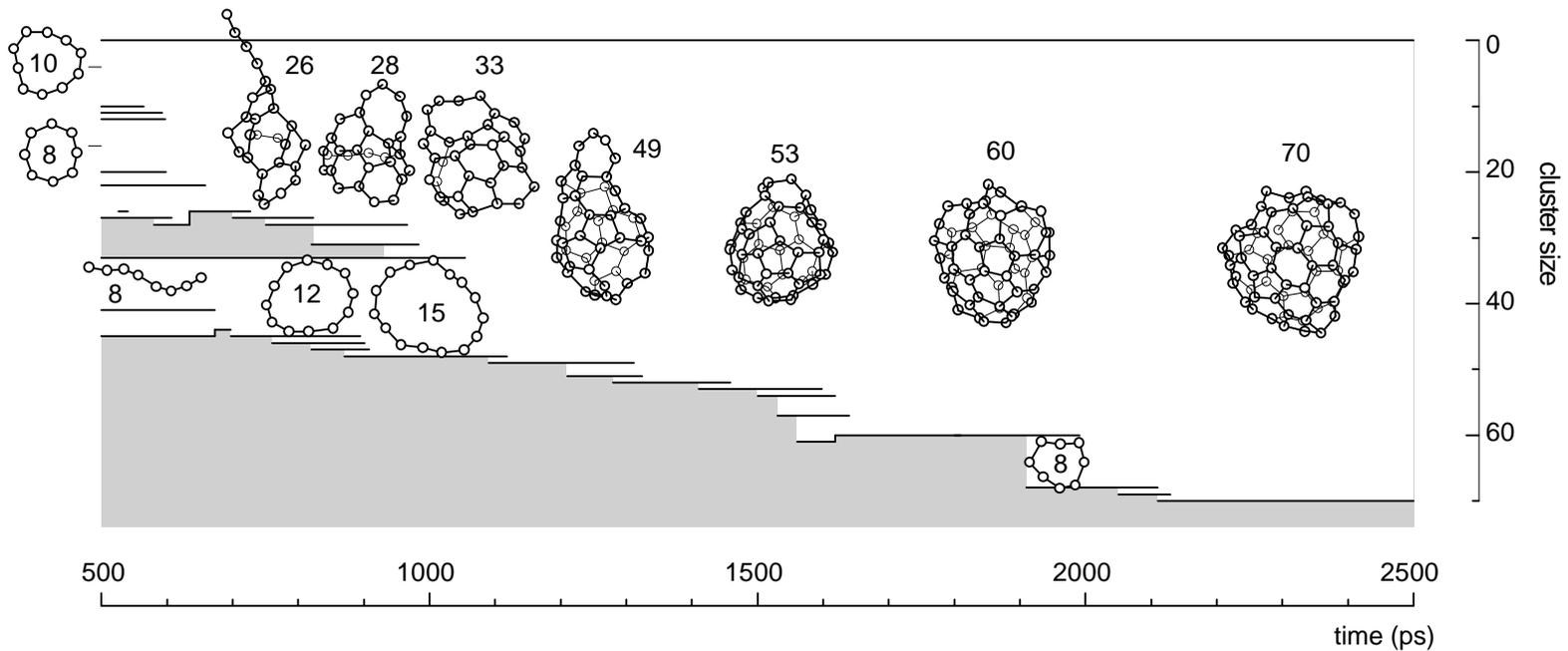


Fig. 1 Growing process of a C<sub>70</sub> cluster

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}, B_{ij} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i,j)} [G_c(q_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-d} \quad (5)$$

$$G_c(q) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos q)^2} \right) \quad (6)$$

温度制御に関しても前報<sup>(34)</sup>と同様であり，時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう制御とするため，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 毎に制御温度との差を 60 % に縮小するよう独立に速度スケールを施した．また，運動方程式の数値積分には Verlet 法を用い，時間刻みを 0.5 fs とした．

### 3. 分子動力学シミュレーション

**3.1 前駆体の反応過程** 前駆体の構造に注目し，クラスタリング過程を詳細に検討した．全方向に周期境界条件を科した一辺 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．これは温度については，前報<sup>(34)</sup>のシミュレーションからケージ構造が形成されると考えられる条件であるが，密度に関しては約 1/30 程度の条件となっている．計算により得られた代表的クラスターの成長過程を図 1 に示す．シミュレーション開始から 2500 ps 後に実現されたケージ状の C<sub>70</sub> 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 1900 ps から約 2000 ps の間では独立して存在していた C<sub>60</sub> と C<sub>8</sub> が，約 2000 ps の時点で合体して C<sub>68</sub> となり，その後，約 2100 ps の時点で C 原子が加わり C<sub>69</sub> となり，約 2130 ps に更にもう一つの C 原子が加わって C<sub>70</sub> となったという過程が示されている．ただし，C<sub>8</sub> より小さなクラスターの前歴については図から省略している．成長過程初期の C<sub>20</sub> 以下の前駆体は，基本的に鎖状構造，あるいはリングで構成される極めて単純な構造をとっている．これは前報<sup>(34)</sup>の高密度系で得られている同程度の大きさのクラスターと比較すると，アニールの時間が長いいため，より単純な構造をとっており，これらが C<sub>20</sub> 程度に成長する段階で三次元的に不規則な構造をもつクラスターに変化している．そして不安定な状態で構造を無秩序に変化させながら C<sub>40</sub> 以上に成長し，その後，C<sub>50</sub> 程度の大きさでケージ構造に移行し始める，この大きさで，アニールにより完全なケージ構造を模索するが，歪みの小さいケージ構造を形成するには炭素原子数が足りないため大きな孔が残っている．更に C<sub>60</sub> 程度に成長すると空孔の無いケージ構造を形成し，よりフラーレンに近い構造をとっていることが分かる．

また各クラスターの非衝突時間についてみると，C<sub>60</sub>，C<sub>70</sub> の状態が極めて長くなっているが，これは前報<sup>(34)</sup>で解析したように衝突断面積の影響であると考えられる．C<sub>60</sub>，C<sub>70</sub> の程度のクラスターの衝突断面積はケージ構造にアニールするとリング構造の C<sub>15</sub> と同程度となる．ところが並進速度は質量の平方根に反比例して遅くなるため，結果的に他のクラスターとの衝突確率が大きく減少することになり，より長時間に渡って衝

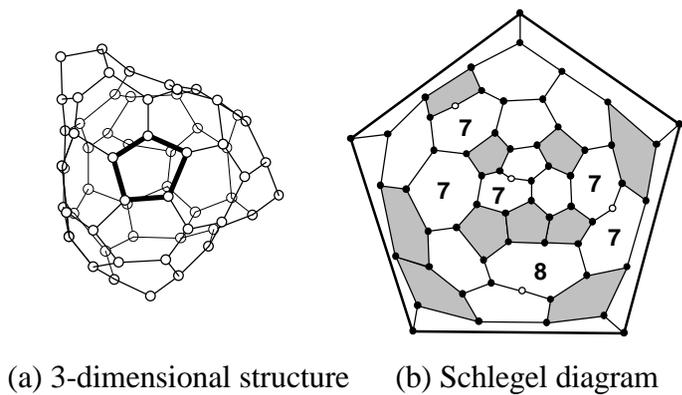


Fig. 2 Initial structure of the  $C_{60}$  cluster

突なくアニールすることが可能となると推察される。

**3.2 完全なフラレン構造へのアニール** 前節に示した計算条件は前報<sup>(34)</sup>と比較して低密度であるとはいえ、依然として実際のフラレン生成環境と比較すると遥かに炭素原子密度が高い状態となっている。このため、他のクラスターとの衝突確率の低い  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  の程度のケージ状のクラスターに関して、十分なアニール時間を与えられているとはいえない。そこで、仮想的に十分なアニール時間を与えるため、ケージ状構造の  $C_{60}$  クラスターに着目し、長時間に渡って衝突させずに高温状態に保持した。図 2 に初期条件として採用したケージ状構造の  $C_{60}$  の三次元形状[図 2(a)], 及び図 2(a)の太線で示した五員環の中心を軸に極座標変換し、平面表示したものの[図 2(b)]を示す。ここで、図 2(b)では最外周以外の五員環にハッチングを施し、ダングリグボンドを持つ炭素原子を白抜きにしてある。このクラスターは 60 個の孤立炭素原子のクラスタリングによって得られたものであるが<sup>(36)</sup>, ケージ構造をとってはいるものの、図 1 の 1900 ps 程度に実現された  $C_{60}$  とほぼ同等で、ダングリグボンドを持つ炭素原子、七員環、八員環、隣接する五員環群などを含み、完全なフラレン構造とはかけ離れたものである。初期の 8 ns の間  $T_c = 3000$  K に制御し、その後、 $T_c = 2500$  K に温度を下げて計算を行った。

図 3 に 8 ns 以降の炭素原子一個あたりの平均ポテンシャルエネルギー、ダングリグボンドの総数、及び 35 ns 以降のネットワーク構造の変化を示す。但し、約 0.05 ns 以下の間に瞬間的に現れるダングリグボンドは除いてある。8 ns 後には全ての原子が 3 つの結合手をもつ状態にあり、それ以降はしばらくダングリグボンドをつくることなく、系統的にネットワーク構造を変化していく。その後、16 ns 程度で歪みの蓄積により再びダングリグボンドを発生し、ポテンシャルエ

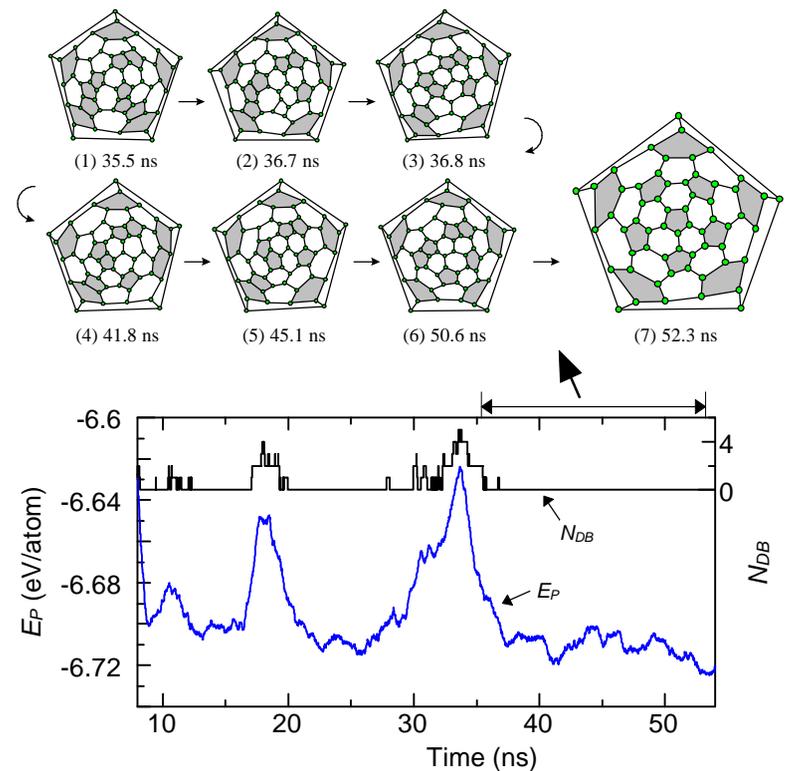


Fig. 3 Annealing process to the perfect  $C_{60}$

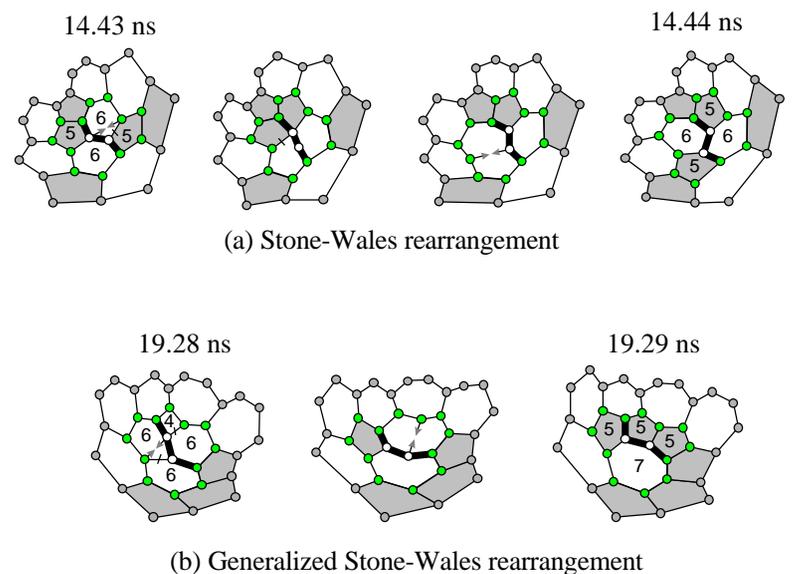


Fig. 4 Stone-Wales type network transformation

ネルギーの高い不安定状態に陥るが、19 ns で再びダングリグボンドを解消する。約 28 ns で同様にダングリグボンドを発生するが 35 ns 程度で解消し、その後、図 3 上のネットワークに示すように五員環、六員環を移動し、最終的に 52 ns で切頭二十面体構造の完全フラレン構造  $C_{60}$  に至った。

ここでのダングリグボンドを発生しない過程では、構造を系統的に変化させているが、これについて詳しく観察すると、ほぼすべての過程で図 4 に示されるような Stone-Wales (SW)変換<sup>(37)</sup>, 及び Generalized Stone-Wales (GSW)変換により行われている。ここで図 4(a) に示される SW 変換では白抜きの原子間の結合を 90 度

回転させることで五員環，六員環の配置が変化しているが，この過程で各二つの五員環，六員環を構成する炭素原子外部の結合状況は全く変化しておらず，また，消滅する結合，新規結合ともに最小の2つで構造を変化させている．また，これ以外の配置でも，図4(b)に示すようにSW変換と同様の経路を辿るGSW変換によりネットワーク構造が変化している．これらの Stone-Wales 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，比較的小さな活性化エネルギーで可能であるとの報告<sup>(38)</sup>がされている．本研究の古典分子動力学法では，この変換が問題なく実現されている．

**3.3 温度，時間スケールに関する考察** 前節で長時間のアニールによりフラレン構造の形成が可能であるということがシミュレートされたが，ここで用いた2500 Kという高温と約50 nsというアニール時間が現実的かということが問題となる．ここで注意すべき点は，フラレン生成環境での温度は，レーザー蒸発法では1000~2000 K，アーク放電法では約1000 K程度であると想像され，また1000 K程度以上の高温で長時間維持するとC<sub>60</sub>が解離してしまうといわれている．本シミュレーションでは時間の仮想的圧縮と関連してアニーリング効率を上げるため，温度をかなり高く設定していると考えている．そこでこれらの時間スケールと温度の関係を評価するためC<sub>60</sub>の反応速度について考察を加えた．

初期条件として炭素原子60個を切頭二十面体構造のC<sub>60</sub>の安定位置に配置し，1 nsに渡って2200 K~3000 Kの範囲の所定の温度に制御し，その間のクラスター内の炭素原子間結合が生成，消滅する頻度(bond switching)及び五員環の移動の頻度(pentagon migration)をアレニウス型のグラフにプロットした[図5]．結合変化，五員環移動ともに直線関係が成り立ち，その傾きから，結合の生成，消滅に関して約1.9 eV，五員環の移動に関して約2.5 eVの活性化エネルギーが見積もられるが，これらはポテンシャルの変化を観察して見積もった活性化エネルギーとほぼ一致する．

図5の結果を大きく外挿して考えると，五員環の移動に関して2500 Kで50 ns程度のオーダーの現象は，レーザー蒸発法でのアニール温度を約1500 Kと仮定すると100 μs程度，アーク放電法でのアニール温度を約1000 Kとすれば10 ms程度に対応することになる．これらの時間スケールは共に，それぞれの方法で実験的結果からフラレン生成に要すると考えられる時間

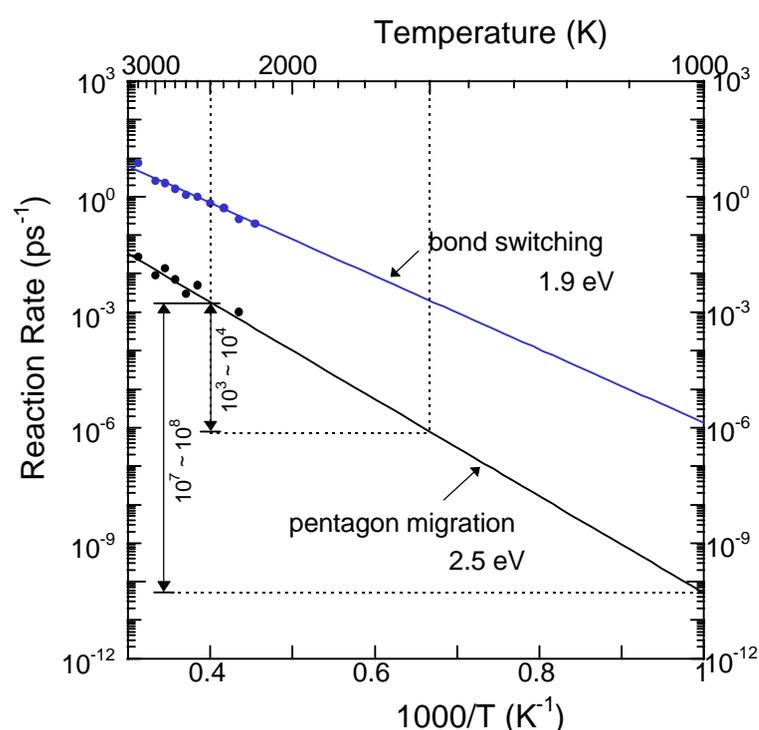


Fig. 5 Arrhenius plot of the reaction rate of C<sub>60</sub> fullerene

スケール<sup>(12,39)</sup>と矛盾しないと考えられる．すなわち，C<sub>60</sub>程度のクラスターが現実の系で存在するとすれば，その温度，時間スケールでのアニールによりフラレン構造を形成しうることになる．このような外挿の考え方は一般的には極めて危険であり，一定の温度以上で可能となる反応などがあると，全く異なる結論となることも考えられる．

## 4. フラレン形成モデル

不完全なC<sub>60</sub>構造を一定のアニーリングによって完全なフラレン構造に変換することができたが，実際にはクラスタリング途中のすべての前駆体に対して相応のアニーリングが期待される．この点に注意して本シミュレーションの結果から予想されるフラレン生成機構モデルは以下の通りである．

アーク放電法やレーザー蒸発法の場合は，一旦原子状態となり，これらが成長してC<sub>8</sub>程度までは鎖状の場合が多く，これ以上大きくなるとC<sub>15</sub>程度まではリング状の構造を持つ場合が多い．これらの前駆体同士の合体によってできるC<sub>20</sub>~C<sub>40</sub>程度の大きさのクラスターは非常に複雑で不安定な構造となり，Bowersらのモデルのように非常に高温で激しい反応の後にケージに近い構造となる．しかしながら，この時点では炭素原子数が少なすぎて，十分なアニールによっても完全なケージ構造とはなれない．この状態は十分にダングリリングボンドがあるために，更に小さなクラスターが加わり，アニーリングをしながら最安定な状態を模索し，

ちょうど  $C_{60}$  となると IPR を満たす完全なケージ構造をもちうると考えられる。この部分のシナリオは Heath のモデルに近いが、完全に閉じていないで付加反応が続くという点は異なる。また、付加されるクラスターの大きさによってちょうど  $C_{60}$  とならない場合は更に反応が進み、 $C_{70}$  が次に可能なサイズとなる。ここで  $C_{60}$  や  $C_{70}$  のように IPR を満たしてアニールしている場合には他のクラスターの衝突によってもそれ以上は反応しないと考えられる。 $C_{70}$  以上では炭素数が偶数個であればほとんどのサイズで IPR を満たす構造が多数存在し、エネルギー差も小さい。よって偶然そのサイズになる確率と、そのサイズでのアニリング速度などが関係して、適当な形状を持ったところで反応がほとんど終わると考えられる。

ここで改めて第 1 章の各種フラレン生成機構モデルと比較してみる。シミュレーションでは、 $C_{20} \sim C_{40}$  程度の範囲でエネルギー的に不安定な半球殻状の構造が安定に存在することはなく、これらの存在を基本とする Haufler<sup>(3)</sup>、若林ら<sup>(21)</sup>のモデルとは大きく食い違う結果となっている。また、グラファイト的な構造が形成される温度条件では、その後も基本的に平面的に成長するため<sup>(34)</sup>、これらが丸まってフラレンを形成する確率は低いものと考えられる。前駆体の構造としては Heath<sup>(19)</sup>のモデルに近いが、完全なフラレン構造は最終的にアニールによる構造変換によって得られるという点が大きな違いである。さらにここで重要な点は、逆に初期条件として  $C_{60}$  程度の大きさの環状、鎖状構造が鎖状が存在する場合に、それらをアニールすることによってもフラレンの生成が可能であるということになり、これらを前駆体とする Helden<sup>(25)</sup>らの実験結果とも矛盾しない。またナフタレンなどを原料として生成する実験に対する解釈も十分に可能であると考えられる。

## 5. 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孤立炭素原子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。現実の温度、時間スケールと対比して妥当なアニールにより  $C_{60}$  の不完全フラレン構造が、切頭二十面体のフラレン構造を自己形成することが計算された。ここで用いたポテンシャルは共鳴などの効果を含んでおらず、歪みによる効果のみでフラレン構造を形成することが可能であることは注目すべき点である。

これらのシミュレーションによる結果を踏まえ、フラレン生成機構のモデルを提案し、既存のモデルとの比較検討を行った。

## 謝 辞

筆者の一人(丸山)の長期海外出張のホストであった Rice 大学の Smalley 教授に感謝し、ここにそのノーベル化学賞授賞をシミュレーションで得られた完全な  $C_{60}$  構造で祝福する。また、本研究の遂行に当たり、文部省科学研究費基盤研究 07555068、及び特別研究員奨励費 08004746 の補助を受けた。

## 文 献

- (1) Kroto, H. W., ほか 4 名, *Nature*, **318**-6042 (1985), 162-163.
- (2) Krätschmer, W. ほか 3 名, *Nature*, **347** (1990), 354-358.
- (3) Haufler, R. E., ほか 7 名, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627-638.
- (4) Taylor, R., ほか 3 名, *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1423** (1990), 1423-1425.
- (5) Hebard, A. F., ほか 7 名, *Nature*, **350** (1991), 600-601.
- (6) Chai, Y., ほか 8 名, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564-7568.
- (7) Shinohara, H., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 3571-3573.
- (8) Kikuchi, K., ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **216**-1,2 (1993), 23-26.
- (9) Takata, M., ほか 6 名, *Nature*, **377** (1996), 46-48.
- (10) Campbell, S. E., ほか 4 名, *Nature*, **382** (1996), 520-522.
- (11) Treacy, M. M., ほか 2 名, *Nature*, **381** (1996), 678-680.
- (12) 丸山・ほか 3 名, 第 31 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1994), 943-945.
- (13) Robertson, D. H., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 6133-6135.
- (14) Dravid, V. P., ほか 6 名, *Science*, **259** (1993), 1601-1604.
- (15) Meijer, G. & Bethune, D. S., *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 7800-7802.
- (16) Hawkins, J. M., ほか 3 名, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**

- (1991), 9394-9395.
- (17) Ebbesen, T. W., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992), 336-337
- (18) Taylor, R., ほか 3 名, *Nature*, **366** (1993), 728-731.
- (19) Heath, J. R., *Fullerenes*, Ed. G. S. Hammand & V. J. Kuck, American Chemical Society (Washington, D. C.), (1992), 1-23.
- (20) O'Brien, S. C., ほか 3 名, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 220-230.
- (21) Wakabayashi, T. & Achiba, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **190** (1992), 465-468.
- (22) Kikuchi, K., ほか 11 名, *Chem. Phys. Lett.*, **188** (1992), 177-180.
- (23) Achiba, Y. & Wakabayashi, T., *Z. Phys. D*, **26** (1993), 69-73.
- (24) Wakabayashi, T., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **201** (1993), 470-474.
- (25) Helden, G., ほか 2 名, *Nature*, **363** (1993), 60-63.
- (26) Hunter, J., ほか 2 名, *Science*, **260** (1993), 784-786.
- (27) Clemmer, D. E., ほか 3 名, *Nature*, **367** (1993), 718-720.
- (28) Maruyama, S., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 5349-5351.
- (29) Lagow, R. J., ほか 10 名, *Science*, **267** (1995), 362-367.
- (30) Chelikowsky, J. R., *Phys. Rev. B.*, **45** (1992), 12062-12070.
- (31) Schweigert, V. A. ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, **235** (1995), 221-229.
- (32) Astakhova, T. Y., ほか 2 名, *Fullerene Sci. & Tech.*, **4-3** (1996), 347-356.
- (33) Maruyama, S. & Yamaguchi, Y., *Therm. Sci. & Engng.*, **3-3** (1995), 105-109.
- (34) 山口・丸山, *機論*, **63-611**, B (1997), 2398-2404.
- (35) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458-9471.
- (36) 丸山・ほか 3 名, 第 31 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1994), 946-948.
- (37) Stone, A. J. & Wales, D., *Chem. Phys. Lett.*, **128** (1986), 501-503.
- (38) 大澤・本多, 第 11 回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集 (1996), 155-160.
- (39) Maruyama, S., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12** (1990), 3686-3693.