

フラレンはランダムなケージ構造から成長する

丸山茂夫（東大・工）

はじめに

アーク放電法をはじめとするフラレン生成実験やレーザー蒸発クラスターソースの質量分析などの実験を通じてフラレン生成機構を議論すると研究者ごとに全く異なるモデルを考えている場合がある。その一つの理由として寿命 100 μ s のクラスタービームを常々相手にしている人と場合によっては日のオーダーで反応が進行する現象を対象にする研究者とではクラスターや分子に対する感覚が異なることにあると思う。フラレンの生成は、これらの中間的な時間スケールが極めて重要な現象であると考えられる。C₆₀よりもC₇₀、さらにより大きいフラレンの方がエネルギー的には安定であることから動的な生成過程を考える必要性を感じて、分子動力学法によるシミュレーションを試み、これに基づく生成モデルを提案する。

レン生成に要する時間は最低でも数 10~100 μ 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 C₆₀ 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、不完全ケージ構造の C₆₀ クラスターを独立に取り出し、長時間のアニールを試みた。図3に初期構造と 35 ns 以降の構造変化を示す。初期構造はダングリングボンドを伴う炭素原子（黒丸）を含み、かつ 7, 8 員環、隣接する 5 員環群を有する。アニールの初期にはダングリングボンドが存在するが、じきに全ての炭素原子が三本の結合手を持つ状態となる。その後 36.8ns までに 5 員環 6 員環のみの構造となり、

分子シミュレーションでケージ状のクラスターを

炭素原子間に Brenner のポテンシャルを簡略化して用いて、全方向を周期境界条件とした立方体セル中に孤立炭素原子をランダムに配置して分子動力学法シミュレーションを行った。図1に示すスナップショットで、ちょうど炭素原子 60 個よりなる C₆₀ が不完全ながらケージ状の幾何学形状をしている。このクラスターができる前後の前駆体と成長履歴を図2に表した。曲率をもつ平面クラスター C₃₃ と環状の C₁₅ の合体で C₄₈ が生成し、これがおよそ閉じたランダムケージ構造へとアニールする。さらに C₁~C₃ の小さなクラスターが付加して徐々に C₆₀ まで成長する。その後、C₈ の付加を経て C₇₀ へと成長する。図中で C₆₀ と C₇₀ が比較的長期(400ps 程度)に渡って反応をしていないことが分かるが、これは比

比較的速やかにダングリングボンドがなくなることによると考えられる。しかしながら、折角の C₆₀ もついには C₇₀ へと成長してしまう。

アニリングで完全なフラレン構造を

実験的にはフラ

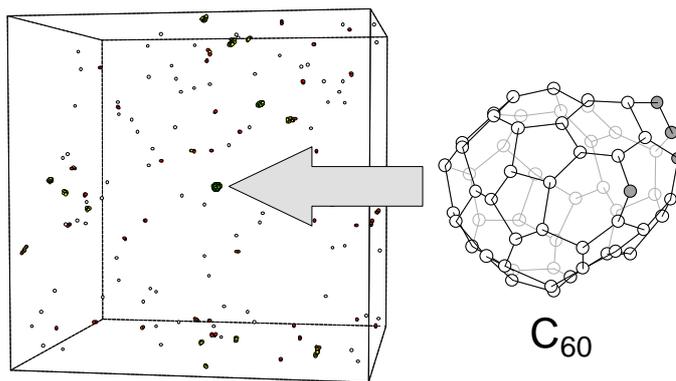


図1. 分子動力学法シミュレーションのスナップショット。一辺 342Å の立方体に 500 個の炭素原子をランダムに入れ 3000K に温度制御 (1800ps 後)

[<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama> の動画参照]

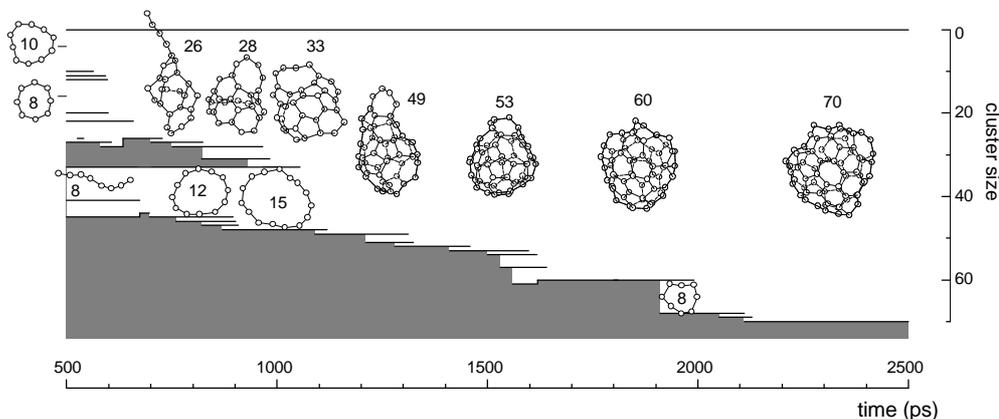


図2. 分子動力学法シミュレーションで生成されたクラスター C₆₀ の成長履歴

最終的に I_h の完全なフラレン構造 C₆₀ に至る構造の組み替えは全て Stone-Wales 変換である。

フラレン生成モデル

図2に現れる各種の前駆体に対して C₆₀ 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レン生成モデルを図4に示す。気体状態（孤立原子状態）からクラスターが成長する際、C₁₀程度までは鎖状、C₁₀からC₂₀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との競合で説明でき、具体的なマジック数を除けばクラスターソースの実験の結果とよく符合する。その後、C₃₀程度までは平面的構造が大半となるが、すこしずつ三次元的な構造が増えてくる。およそC₃₀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。これらの様子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。ところで、このサイズレンジ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となってしまふ。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。

適当な温度条件

で不完全なケージ状のものとなった場合 C₅₀ 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 C₆₀ となると初めて IPR (Isolated Pentagon Rule) を満たすフラ

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 C₆₀ まで成長してそれ以上付加反応を拒否する。ちょうど C₆₀ 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 C₇₀ まで成長する。これも失敗すると高次フラレンとなる。

アーク放電法では十分なアニールによって完全に IPR を満たすサイズまで反応しているが、クラスターソースの超音速膨張で急冷されると、これらの成長過程の途中段階でフリーズされてしまうと考えられる。クラスターソースの陽イオンに特徴的な炭素数偶数個のみの質量スペクトルより、ランダムケージ構造のクラスターがその成長過程においても、全ての炭素が3本の結合手をもつ状態まではアニールしていると考えられる（幾何学的に全ての頂点に3つの辺が対応する閉

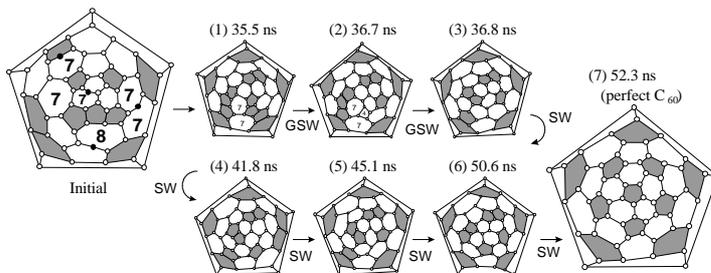


図3. 完全な I_h C₆₀ へのアニリング(2500K, 5 員環の面をハッチング, 6 員環は白, その他は数字)

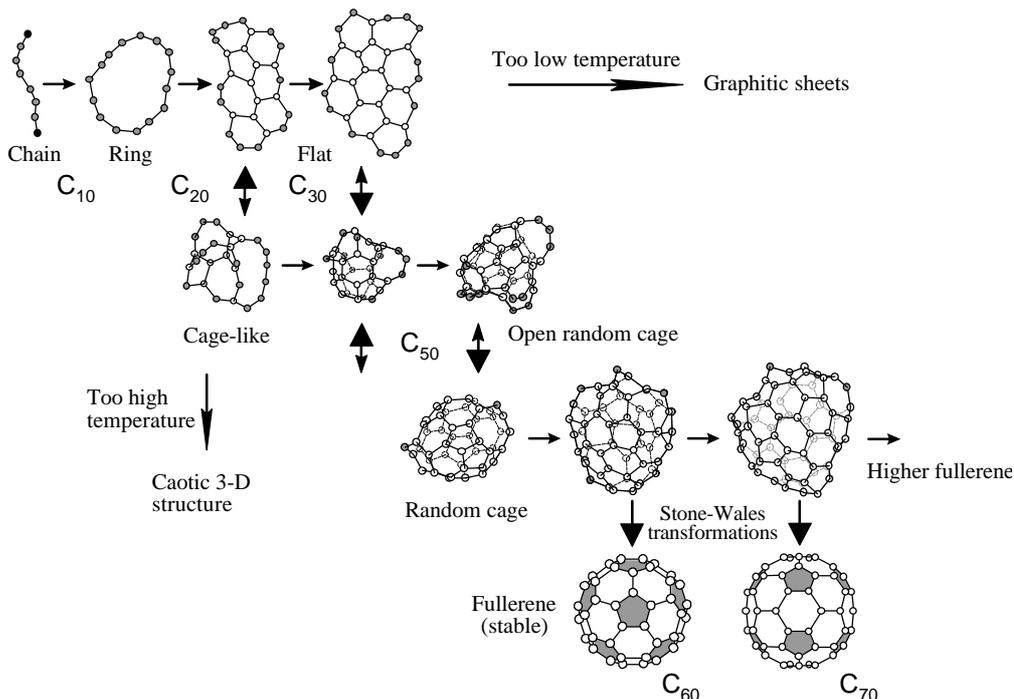


図4. フラレン生成モデル

月刊「化学」1997年4月号『現代化学の焦点』「C60・フラーレン生成の謎を探る」

多面体の頂点数は必ず偶数個である) .