

金属内包フラレン生成の分子動力学シミュレーション

山口 康隆^{*1}, 丸山 茂夫^{*2}, 堀 真一^{*3}

Molecular Dynamics Simulations of Formation of Metal-Containing Fullerene

Yasutaka YAMAGUCHI, Shigeo MARUYAMA and Shin-ichi HORI

The growth process of metal-containing fullerene was studied by using the molecular dynamics method. Based on DFT(density functional theory) calculations of various forms of small clusters MC_n ($M = \text{La, Ni}$), multi-body potential functions between carbon and metal atoms were constructed with the Morse-type term and the Coulomb term as functions of coordinate number of a metal atom. The clustering process starting from 500 isolated carbon atoms and 5 metal atoms in a 342 \AA cubic cell was simulated under the controlled temperature condition at $T_c = 3000 \text{ K}$, and the growth history of metal-attached clusters was studied in detail. Fan-type structure was reproduced around the metal atom for MC_n ($n < 5$), and mono-cyclic ring or bi-cyclic ring was observed for both La and Ni system. An open cap structure was formed around a lanthanum atom for LaC_n ($20 < n < 50$) due to the strong Coulomb interaction, while tangled-poly-cyclic structures and random cage were dominant for NiC_n ($20 < n < 50$). The lanthanum atom was completely enclosed in the carbon cage at the final stage, though the nickel atom attached on one face of the caged structure.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Thermodynamics, Thermal Equilibrium, Fullerene, Carbon, Cluster, Metal Atom

1. はじめに

1985年にKrotoら⁽¹⁾によって発見された球殻状炭素分子フラレンに関しては、その後も、金属をドープした K_3C_{60} の超伝導特性(臨界温度18K)の発見⁽²⁾や、ケージ構造内部に金属を含む金属内包フラレン⁽³⁻⁶⁾、炭素ナノチューブの量的生成⁽⁷⁾などの話題が次々に現れている。このフラレンの発見が1996年のノーベル化学賞の対象になったことから、現在の物理・化学の分野における注目度は明らかであり、その特殊な構造から、これまでに無い全く新しい特性を示す新素材として、超伝導、半導体特性や化学反応性に着目した研究が盛んに行われている。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、フラレンが多量に生成されることが知られているが⁽⁸⁻¹⁰⁾、炭素原子が C_{60} や C_{70} 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。この

ように非平衡性の強い系においては、静的なエネルギー安定性のみによる議論では不十分であり、中間生成物の構造といったフラレン生成の動的な機構の考慮が必須である。

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、孤立炭素原子状態からのクラスタリング過程のシミュレーションを行い、フラレン生成機構の解明の可能性を追ってきた⁽¹¹⁻¹⁴⁾。これらのシミュレーションにより、制御温度 $T_c < 2500 \text{ K}$ の低温環境下ではグラファイト的平面構造を、 $2500 \text{ K} < T_c < 3500 \text{ K}$ 程度では、フラレン的ケージ構造、更に $T_c > 3500 \text{ K}$ の高温環境下では、三次元的なランダム構造をとるというクラスター構造の温度依存性を明らかにした^(11,13)。更に、計算時間圧縮のため課した高密度条件の効果を検討し、途中段階で生成する C_{60} のケージ構造に仮想的にアニール時間を与え、完全なフラレン構造の形成をシミュレートした^(12,14)。また、このアニ

原稿受付

*1 正員, 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

*2 正員, 東京大学工学部総合試験所機械方面研究室 (〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

*3 東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

ール過程における結合組み替えの反応速度を見積もり，仮想的に与えたアニールのプロセスが，実験的なフラレン生成条件の温度，時間スケールと比較して矛盾しないことを示し，シミュレーション結果に基づくフラレン生成機構の新しいモデルを提案した^(12,14)。

本報では新たに，金属内包フラレンを題材として取り上げ，その生成過程のシミュレーションを行った。フラレンケージ内に一個ないし複数個の金属原子を含む金属内包フラレンは，単層ナノチューブと並んで近年，広く注目を集めており，実験，理論の両面からのアプローチにより，ケージ構造，電子状態などが明らかになりつつある。その構造からも，半導体材料として中空のフラレン以上に興味深い特性を示すことは明らかではあるが，現状では中空のフラレンと異なり，生成効率が0.1%程度以下と極めて低いため，試験用としても十分なサンプルを得るのが困難な状況にあり，物性解明，および工学的応用に向けてはその生成効率の向上が必須である。これまでの実験的報告によると，フラレンのケージ構造に内包される金属元素が，第2族のCa，第3族のSc, Yおよびランタノイドに限られるのに対し，単層炭素ナノチューブの生成には，現在のところ実験的にはフラレンケージに内包されないと考えられているNi, Co, Feなどの金属元素が触媒として必要とされることが分かっている^(15,16)。しかし，炭素クラスターの成長過程において，各金属元素がいかなる作用を及ぼすかについては，未だ理論的な説明はなされていない。そこで本研究では，金属内包フラレン生成メカニズムの解明に先立ち，ケージ構造への内包がほぼ確認されているLaと，ナノチューブ生成の際の付加触媒として最も一般的であるNiを金属元素として取り上げ，金属原子が付着した炭素クラスター成長過程のシミュレーションを行った。また，それぞれの成長過程，および，金属を含まない系^(12,13)との比較を行い，金属原子の効果について詳細に検討した。

記号

B^*	:	結合価関数
b	:	ポテンシャルパラメータ
c	:	荷電数
D_e	:	ポテンシャル深さ
E_b	:	結合エネルギー
e	:	電子の電荷
f	:	カットオフ関数

k_1	:	ポテンシャルパラメータ
k_2	:	ポテンシャルパラメータ
N	:	配位数
R_e	:	平衡原子間距離
r_{ij}	:	原子 <i>i</i> と原子 <i>j</i> 間の距離
S	:	ポテンシャルパラメータ
T_c	:	制御温度
t	:	時間
V_A	:	引力項
V_C	:	クーロン力項
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
添字		
C	:	炭素原子
M	:	金属原子

2. 計算方法

炭素 - 炭素原子間相互作用に関しては既報⁽¹¹⁻¹⁴⁾と同様に Brenner⁽¹⁷⁾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。一方，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，金属原子としてランタン，ニッケル原子を例にとり，小型のクラスターMC_n (M: La, Ni; n = 1-3)について Becke⁽¹⁸⁾の3変数交換ポテンシャル，Lee-Yang-Parr⁽¹⁹⁾の相関ポテンシャル(B3LYP)を用いた密度汎関数法(DFT)により計算を行い⁽²⁰⁾，様々な形状で結合エネルギー，電荷分布を求めた。但し，有効内核ポテンシャルとして Gaussian 94⁽²⁰⁾組み込みの LANL2DZ を用いて計算を行った。

これらの理論計算の結果に基づき，金属 - 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。まず，金属 - 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，金属原子*i*と炭素原子*j*間の結合エネルギー E_b を

$$E_b = f(r_{ij}) \cdot (V_R + V_A + V_C) \dots\dots\dots(1)$$

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

$$V_A = -B^* \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-b\sqrt{2/S}(r_{ij} - R_e)\right\} \dots\dots\dots(3)$$

$$V_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{c_C c_{Sc}}{r_{ij}} \dots\dots\dots(4)$$

TABLE 1 Potential Parameters

	D_e (eV)	S	b (1/Å)	R_e (Å)	R_1 (Å)	R_2 (Å)	b	d	k_1	k_2
La-C	4.53	1.3	1.5	2.08	3.2	3.5	0.0854	-0.8	0.0469	1.032
Ni-C	3.02	1.3	1.8	1.7	2.7	3.0	0.0330	-0.8	-	-

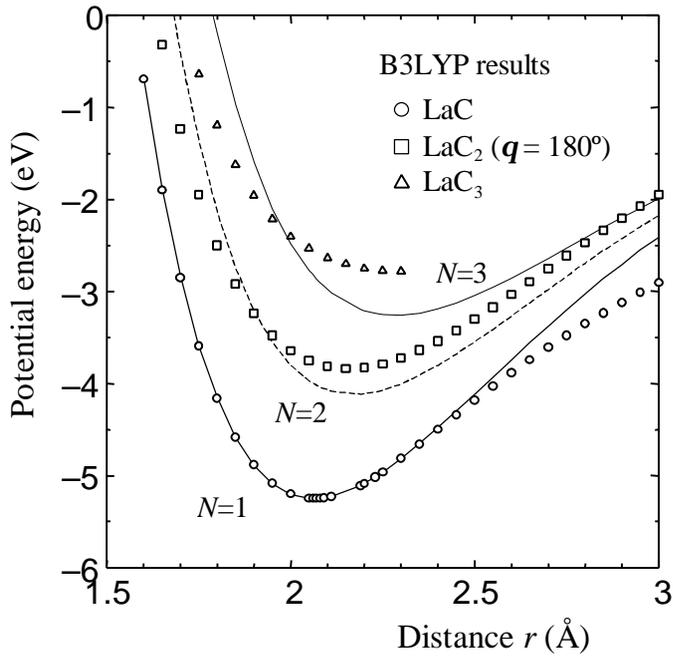


Fig. 1 B3LYP results and potential function for La-C

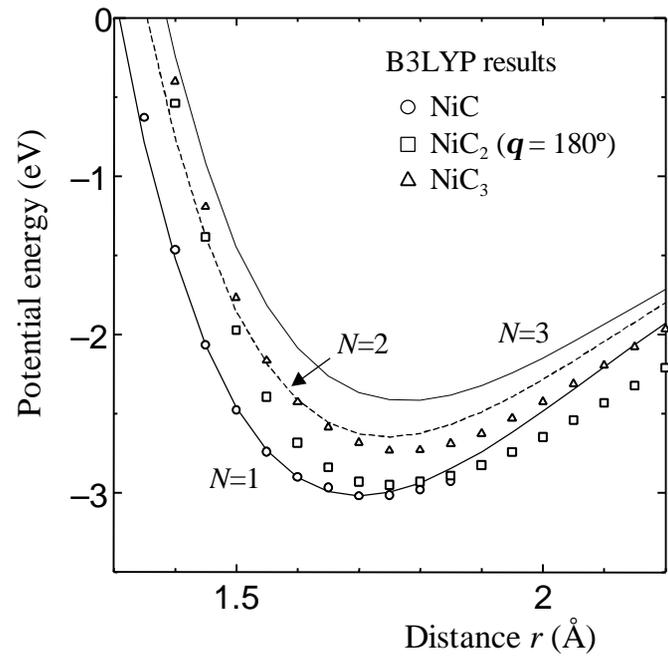


Fig. 2 B3LYP results and potential function for Ni-C

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 はクーロン引力を表す。但し、ランタン - 炭素間においてはランタンから炭素への著しい電荷移動が認められたが、ニッケル - 炭素間においては、これが無視できる程度に小さかったため、ニッケル - 炭素間については、クーロン引力項 V_C を省略した。

また、 f はカットオフ関数であり、これを用いて金属原子の配位数 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。

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \dots\dots\dots(5) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$

$$N = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}) \dots\dots\dots(6)$$

$$B^* = \{1 + b(N - 1)\}^d \dots\dots\dots(7)$$

$$c_M = 3 - \exp(-k_1 N + k_2), c_C = c_M / N \dots\dots\dots(8)$$

ここで、配位数の増加とともに電荷移動量が増加するが、収束値として、ランタン内包フラレン中ではランタンが +3 程度の電荷を帯びているという理論計算の結果⁽²¹⁾を用いた。

計算に用いた各パラメータの値を表 1 に、ランタン - 炭素、ニッケル - 炭素系での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関数の形状(実線、波線)を、それぞれ図 1, 2 に示す。定性的には、配位数の増加に対してポテンシャルが減衰する共有結合的ポテンシャルのみを考えた Ni-C 結合系に対し、配位数の増加後もクーロン引力を維持するイオン結合的ポテンシャル系を含む La-C 結合系の違いを表現している。

温度制御法に関しては既報⁽¹¹⁻¹⁴⁾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ングを施す方法を用いた^(11,13)。また、運動方程式の数値積分には Verlet 法を用い、時間刻み Δt を 0.5 fs とした。

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 La を含む系における反応過程 反応過程における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 個の炭素原子と 5 個のランタン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、金属原子を含まない系でのシミュレーションで C_{60} , C_{70} のケージ構造が形成された条件である^(12,13)。計算により得られた La を含むクラスタ

(a) Growth process of a La@C₇₃

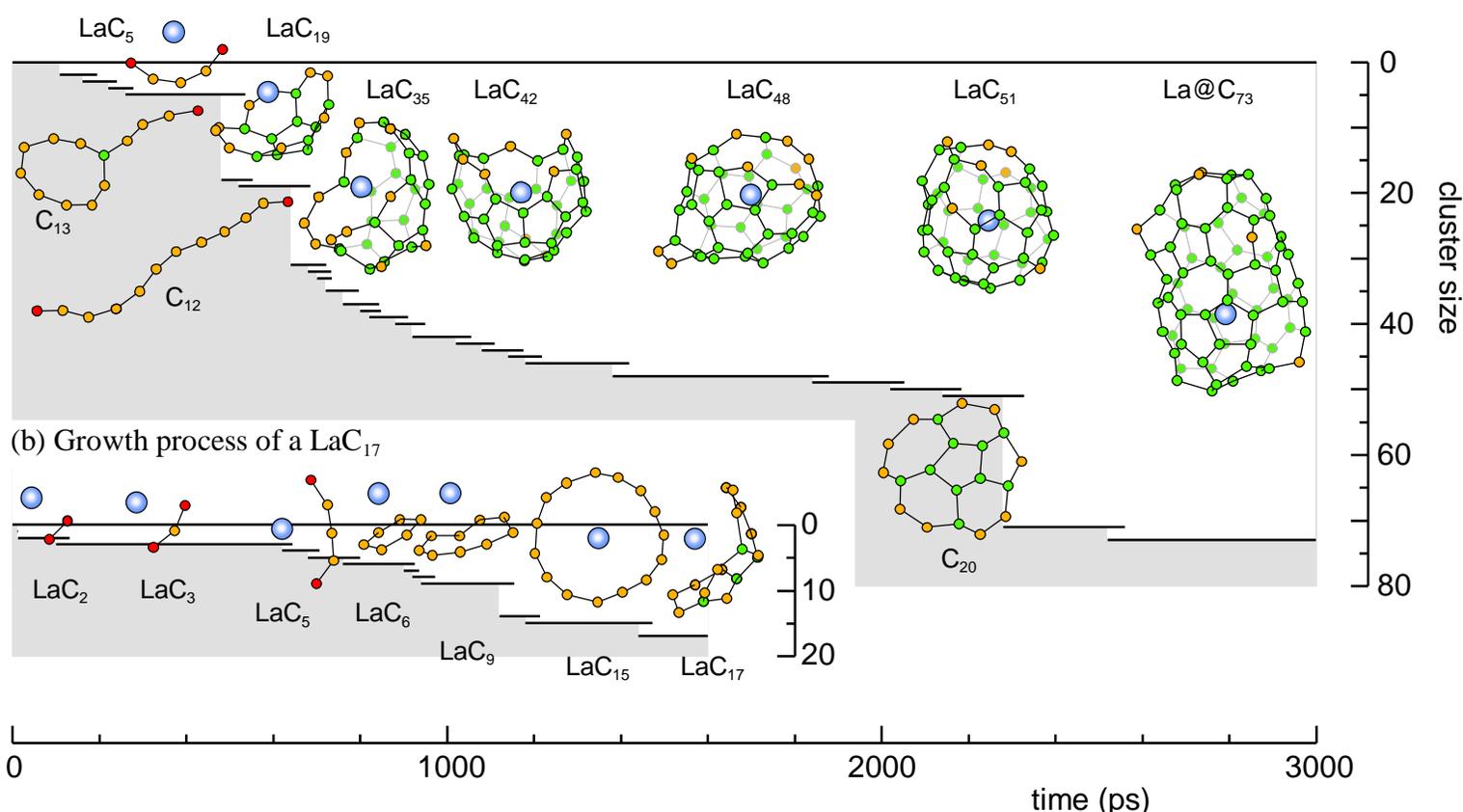


Fig. 3 Growth process of La attached clusters

ーの代表的な成長過程を図3に示す。シミュレーション開始からそれぞれ、(a) 3000 ps に実現されたランタン内包型の La@C₇₃ クラスタ (@は内包を表す) および、(b) 1600 ps 後に実現された LaC₁₇ 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、図3(a)においては、約530 ps 以前では独立して存在していた LaC₅ と C₁₃ が、約530 ps の時点で合体して LaC₁₈ となり、その後、約550 ps の時点で C 原子が加わり LaC₁₉ となり、約680 ps に更に C₁₂ クラスタと合体して LaC₃₁ となったという過程が示されている。ここで、C₅ より小さな炭素クラスタの前歴については省略している。

図3(b)に示すように、成長過程初期の LaC₅ 以下の前駆体は、鎖状の炭素クラスタがランタン原子を取り巻く構造 (fan-type) をとるが、この構造は MO 計算⁽²²⁾ により、エネルギー的に最安定であると言われる構造と一致する。その後、LaC₆ 以上のサイズでは、炭素クラスタ自体は環状の構造をとるようになり、ランタン原子はちょうど、その環の上部の位置に付着する。更に LaC₁₅ 程度まで成長すると、環状の炭素クラスタの中央にランタン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。LaC₁₇ 程度になると、単環状であった炭素クラスタがグラファイト的な多重環構造に変形するため、ランタン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、炭素クラスタに曲率が生じる。LaC₂₀ 程度からは、図3(a)に示すように、この半球殻状の構造 (open-cap) を保ちながらランタン原子を包み込むように成長し、LaC₃₅₋₄₂ 程度ではちょうど半球程度の構造をとる。この構造を保ちながら LaC₅₀ 程度にまで成長するが、この時点では未だ炭素原子数が足りないため、ケージ構造を完全には閉じられない。この系では、その後偶然に C₂₀ クラスタとの衝突により、一気に La@C₇₀ 以上に成長し、ここで閉じたケージ構造をとることになる。中空のフラーレンの場合⁽¹²⁾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金属内包フラーレン構造にアニールすることで、その後の成長が止まり、そのサイズに留まることが出来ると考えられる。

3.2 Ni を含む系における反応過程 金属原子として現在のところ実験的にはフラーレンケージに内包されないと考えられているニッケルを用い、前節と同様の計算条件で、クラスタリング過程の計算を行った。図4にシミュレーション開始からそれぞれ、(a) 4000 ps に実現された NiC₅₀ クラスタ、および、(b) 1600 ps 後に実現された NiC₁₄ クラスタについての成長履歴を示す。図4(b)に示すように、成長過程初期の NiC₅ 以下の前駆体は、ランタンの場合と同様に、鎖状の炭素クラスタがニッケル原子を取り巻く構造をとり、NiC₆ 程度では、環状の炭素クラスタの上部にニッケル原

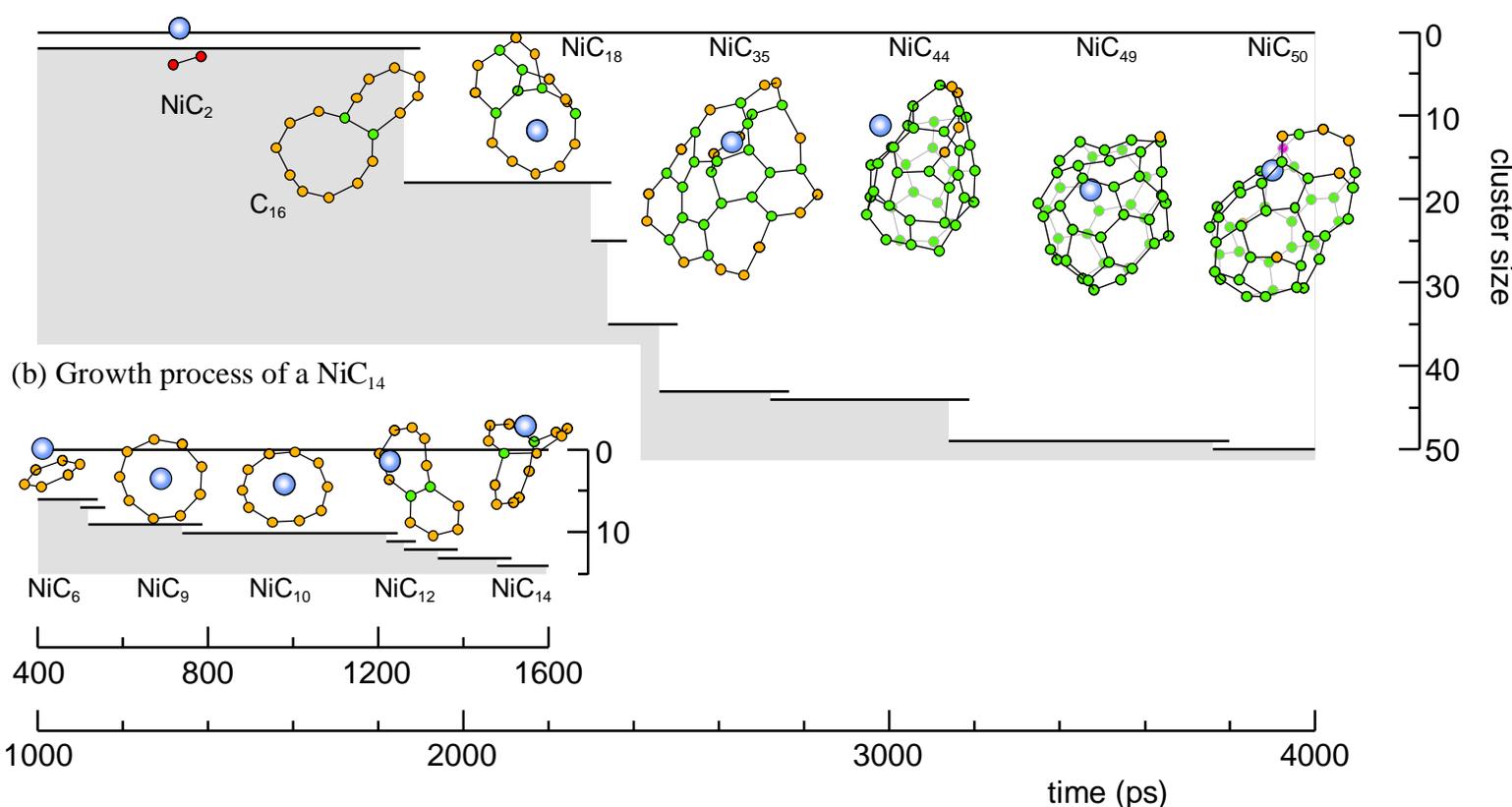
(a) Growth process of a NiC₅₀

Fig. 4 Growth process of Ni attached clusters

子が付着する。更に NiC₁₀ 程度まで成長すると、環の中央にニッケル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。NiC₁₂ 程度になると、炭素クラスターが二次元的な二重環構造に変形し、Ni 原子がその面に付着する。NiC₁₄ 程度では更に三重環状の構造をとるが、ここでは Ni 原子の影響から、より三次元的な構造を好むようになる。図 4(a)に示すように、NiC₁₈ 程度のサイズでも同様な三次元的多重環構造をとり、更に成長して NiC₃₅ 程度になると、グラファイトに近い平面構造と、不完全なランダムケージ構造の間でほぼ同等の確率でとるようになる。NiC_{44~50} 程度になると、炭素クラスター自体は不完全なケージ構造に変形するが、その際、ニッケル原子は球殻面上の七員環、八員環といった大きな構造欠陥の部分に付着し、炭素ケージの内外を盛んに入出入りする。他で得られた NiC₇₈ の、より大きなケージ状構造のクラスターについても、ニッケル原子はケージ構造内部を出入りすると同様の挙動が観察された。

3.3 金属原子の影響 前二節の金属原子を含む系、および金属原子を含まない系^(12,13)におけるクラスターの成長過程について詳細に検討する。全ての系において、(M)C₅ 以下のサイズでは、炭素クラスター自体は鎖状構造をとり、ここに金属原子が存在する場合には、鎖がその金属原子を取り巻く fan-type 構造をとる。これは、量子計算によりエネルギーの面からは最安定と

いわれる構造と一致する^(22,23)。(M)C₁₅ 以下のサイズでは、炭素クラスターは基本的に単環、あるいは二重環構造をとるが、ランタン原子が付着した場合は、炭素クラスターの運動が常にランタン原子を中心とする球対称面に強く拘束される。これは、電荷移動に基づくクーロン相互作用により、多数の炭素原子との長距離的相関をもつためである。一方、ニッケル原子の場合は、比較的少数の炭素原子に対する局所的な影響しか持たないため、炭素クラスター自体の構造は金属原子を含まない場合と大きくは変わらない。この傾向は (M)C₃₀ 程度のクラスターに関しても同様であり、球対称面に拘束されるランタン系のクラスターが必然的に open-cap 構造をとり、この構造を延長するように成長していくのに対し、ニッケル系、あるいは金属原子を含まない系^(12,13)においては、強い拘束が無いため、このサイズではほぼ等価的に安定である平面構造と三次元的なランダムケージ構造をとることになる。(M)C₅₀ 以上の領域においては、ランタン系の場合、この open-cap 構造を閉じていき、ある程度以上のサイズになると、ランタン原子は完全にケージ構造に閉じこめられることになる。一方、ニッケル系の場合は、少数の炭素原子との局所的な相関により、ケージ構造を構成する七員環、八員環といった大きな構造欠陥部分を好み、この部分で盛んにケージ構造を出入りするため、結果的に閉じたフラレン構造の形成を妨げることになる。また、金属原子を含まない系^(12,13)では、アニールによ

り安定な構造を模索し、安定なフラレン構造をとったところで反応不活性となり、成長が止まると考えられる。

生成するケージ構造について考察すると、中空のフラレンが、ある程度成長した後の不完全ケージ状態でのアニールが最終的なフラレン構造に影響すると考えられるのに対し^(12,14)、成長過程初期から常に強い拘束を受けながら成長するランタン内包型のフラレンにおいては、常にアニールの自由度が制限されることになるため、LaC₃₀程度の比較的小さいサイズでの構造をある程度保ちながら成長を続け、その条件のもとで安定的なケージ構造を模索すると予測される。また、ニッケル系においては、ケージ構造の欠陥である七員環、八員環以上の構造の部分をニッケル原子が安定化させ、ケージ構造を内外を盛んに出入りするため、結果的に閉じたフラレン構造の形成を妨げるものと考えられる。

4. 結 論

密度汎関数理論により小型のクラスターMC_n (M: La, Ni)について分子軌道計算を行い、この結果に基づき金属-炭素間ポテンシャル関数を構築した。このポテンシャル関数を用い、高温環境下でランダムに分布する孤立炭素原子と金属原子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い、金属原子を含むケージ状クラスターの生成過程をシミュレートした。

実験的に内包が確認されているランタン原子周辺においては、ランタンを包む open-cap 構造を拡張しながら球殻構造を形成していくのに対し、実験的に内包が確認されていないニッケル原子はケージ構造の欠陥を安定化させる効果が示唆された。

また、金属原子を含まない系におけるクラスター成長過程との比較を併せて行い、成長メカニズムの違いについて詳細に検討した。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、文部省科学研究費特別研究員奨励費 08004746、及び基盤研究 09450085 の補助を受けた。また量子化学計算を行うに当たり、東京都立大学理学部の永瀬 茂 教授、小林 郁 助手、および、豊橋技術科学大学工学部の栗田 典之 助手に貴重な助言を頂いたことを記し、ここに感謝の意を表す。

文 献

- (1) Kroto, H. W., ほか 4 名, *Nature*, **318**-6042 (1985), 162-163.
- (2) Hebard, A. F., ほか 7 名, *Nature*, **350** (1991), 600-601.
- (3) Chai, Y., ほか 8 名, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 7564-7568.
- (4) Shinohara, H., ほか 2 名, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 3571-3573.
- (5) Kikuchi, K., ほか 8 名, *Chem. Phys. Lett.*, **216**-1,2 (1993), 23-26.
- (6) Takata, M., ほか 6 名, *Nature*, **377** (1996), 46-48.
- (7) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (8) Krätschmer, W. ほか 3 名, *Nature*, **347** (1990), 354-358.
- (9) Haufler, R. E., ほか 7 名, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206** (1991), 627-638.
- (10) 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.
- (11) Yamaguchi, Y. & Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 336-342.
- (12) Maruyama, S. & Yamaguchi, Y., *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998), 343-349.
- (13) 山口・丸山, 機論, **63**-611, B (1997), 2398-2404.
- (14) 丸山・山口, 機論, **63**-611, B (1997), 2405-2412.
- (15) Iijima, S & Ichihara, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (16) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996) 483-487.
- (17) Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458-9471.
- (18) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5648-5652.
- (19) Lee, C., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785-789.
- (20) Frisch, M. J., ほか 34 名, *Gaussian 94 Revision E.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- (21) Nagase, S., ほか 3 名, *Chem. Phys. Lett.*, 201 (1993), 475-480.
- (22) Ayuela, A., ほか 2 名, *Z. Phys. D*, 41 (1997), 69-72.
- (23) Strout, D. L. & Hall, B. L., *J. Phys. Chem.*, (1996), 18007-18009.