

フラーレン形成のためのシミュレーションアルゴリズムの開発と検証

(金沢大院・自然¹, 豊田理研²) ○岩山 将士¹,

橋本 泰平¹, 齋藤 大明¹, 樋渡 保秋², 西川 清¹, 長尾 秀実¹

【序】1985年に米国 Rice 大学の Smalley らは、黒鉛個体をレーザーで蒸発させ、同時に超音速膨張によって冷却することで、 C_{60} クラスタが多量に観測されることを発見した。その後、抵抗加熱法や接触アーク放電などによる多量生成法と単離法が発見され、実験用材料としての C_{60} や C_{70} の生成は容易となり、金属内包フラーレンやカーボンナノチューブなどの新規材料開発が盛んになった。しかしながら、これらフラーレンやナノチューブ等のクラスタ形成過程は、実験的・理論的にも未だ明らかとはなっていない。これらフラーレンの生成過程理解は物理化学分野のみならず産業分野においても重要課題である。

そこで本研究では C_{60} フラーレンの形成過程理解を目指し、1. 分子動力学法による炭素クラスタの自己形成シミュレーション、2. フラーレンの自己形成を促進する新規アルゴリズムの開発と検証を行う。これら手法を用いたシミュレーション結果から C_{60} フラーレン形成のための適切な温度・密度条件についての考察を行う。

【計算方法】分子動力学 (MD) の計算には自作のプログラムを用いて行った。計算に扱った粒子数は 200 個とし、系の初期配置は炭素原子を MD セル内にランダムに配置し、2000K ~ 3000K 相当の初期速度を与えた。運動方程式の積分には速度 Verlet 法を用い、時間積分の刻み Δt を 0.5fs とした。また、炭素原子間相互作用として Brenner がダイヤモンド薄膜の CVD シミュレーションに用いた Tersoff 型ポテンシャルを簡略化 (補正項をカット) して用いた^[1,2]。全方向に周期境界条件を用い、温度制御には速度スケールリングを適用した。MD セルの大きさは 40Å とし計算を行った。

ここで用いた温度 2000K ~ 3000K は非常に高温ではあるが、この温度下でならば C_{60} ケージ構造が継続することを確認した。初期条件として炭素原子 60 個を C_{60} の安定位置に配置し、100ps に渡ってそれぞれの温度に制御した。

図 1 に示したように (a)2000K、(b)3000K では構造に変化はなく、(c)4000K ではケージ構造は保っているものの、七員環を含むなど不完全なフラーレン構造となっている。

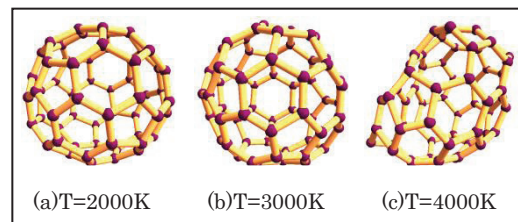


図 1. C_{60} の高温安定性

【結果と考察】まず上記計算方法による MD シミュレーションを実行し、2ns でのクラスタ形成過程の様子を示す (図 2)。計算には 0.25ps 毎に温度制御を施した。10ps ではほと

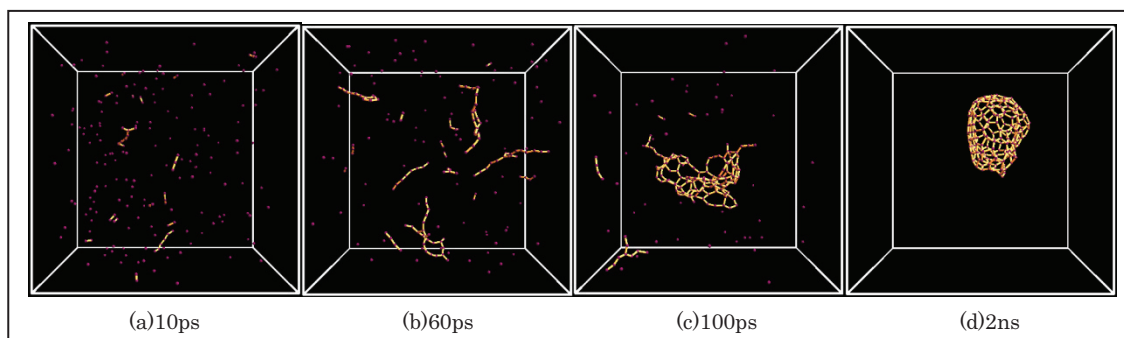


図 2. クラスタ形成過程の様子

多くのクラスタは C_3 以下の大きさであるが、60ps では炭素原子数 10~20 個程度の鎖状、リング構造のクラスタへの成長が見られる。その後、100ps では近隣にあるほとんどのクラスタが一まとまりに結合し C_{134} 程度の不規則な三次元構造をとり、さらに 1.9ns の長い緩和時間を経て大型のケージ構造 C_{200} が形成される。

本シミュレーションは実際の実験よりも非常に高密度であり、60ps 付近で生成される鎖状のクラスタが他のクラスタ、ダングリングボンドを為す原子と結合し、 C_{60} より大きなクラスタに変化してしまう問題がある。 C_{60} のような小さなケージクラスタ構造形成のためには、多重環状構造、グラファイト的な構造を形成しつつ成長していくことが望ましいと考えられる。そこで本研究では各時刻における系内のクラスタの構造緩和を促進するための計算アルゴリズムを導入し、上記問題の解決を図る。そのための具体的な計算手順を以下に示す。

- STEP1: 上記計算方法に則し、系に対し分子動力学計算を実行する。
- STEP2: 個々の炭素原子がある程度のクラスタに成長した時点で計算を止める。
- STEP3: 乱数を用いて一個の原子をランダムに選ぶ。
- STEP4: その原子の属するクラスタについてのみ緩和計算 (MD) を行う。
- STEP5: 同様に全てのクラスタに対し独立に緩和を行う。
- STEP6: 1~6 の STEP を繰り返す。

上記計算アルゴリズムの有用性の検証のためにランダムに選んだクラスタのポテンシャルエネルギーの緩和の様子を図 3 に示す。選んだクラスタは C_{24} であり、30ps 以降徐々に平衡化していくことが分かる。講演ではさらに、残るクラスタ全てに対する緩和を行い、その後の全系に対する MD を行うことで、クラスタ形成の促進に対する新規アルゴリズムの使用価値について議論する。

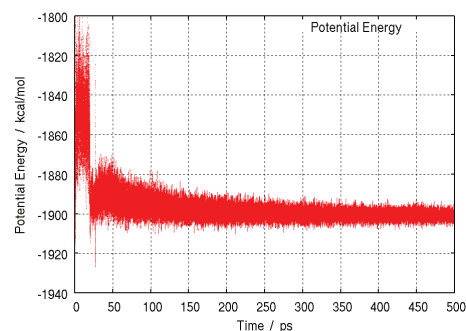


図 3. 選択したクラスタのみの平衡化

[1]Donald W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**(1990), 9458

[2]S.Maruyama, Y.Yamaguchi, *Them. Sci. & Engng.*, **3**(1995), 105