

## Simulated Annealing によるカーボンナノクラスタ の構造探索

(金沢大院・自然<sup>1</sup>, 豊田理研<sup>2</sup>) ○岩山将士<sup>1</sup>, 齋藤大明<sup>1</sup>, 西川清<sup>1</sup>,  
長尾秀実<sup>1</sup>, 樋渡保秋<sup>2</sup>

### 1. 緒言

フラーレンの発見以来、様々な量的生成法が開発され実験用材料としての C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> の生成は容易となった。しかしながら、それら生成技術は向上したものの、C<sub>60</sub> 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り、分子動力学 (MD) 等の計算機シミュレーションによる形成過程理解が望まれている。

実際のフラーレン形成を MD シミュレーションにて行うには、空間的・時間的制限が生じる<sup>1</sup>。すなわち、実験に対応する系では粒子密度が小さいため、十分なクラスタ形成には膨大な計算コストが掛かる。また、生成されたクラスタからフラーレンケージ構造へ遷移する際においても、クラスタ間の融合や、クラスタ内での原子結合の再配置において非常に長時間の MD 計算が必要となる。従って、現実的な MD 計算によるフラーレン形成のためには、これら諸問題をマルチスケール問題と捉え直し、フラーレン構造形成促進のための新規計算アルゴリズムの導入が必要であると考えられる。

これまで我々は、これらシミュレーションによるフラーレン構造形成のために、分子動力学法とモンテカルロ (MC) 法をカップリングさせた計算アルゴリズムを提案し、このアルゴリズムの有効性を検証してきた<sup>2</sup>。その際に対象とするクラスタサイズと与える温度条件により、カップリング後の構造が多環構造や open-cap 構造といった様々な構造をとることが分かった。そこで本研究では、カーボンナノクラスタに対して様々な条件下でアニーリングを施すことで、ケージ構造形成に適した初期・中間構造の探索を行う。これらシミュレーション結果から、フラーレン型ケージ構造形成に適切な温度・密度条件についての考察を行う。

### 2. 計算方法

具体的なカップリング法は、MD 計算を定期的に止め、系内にある各々のクラスタに対し、個別に MC 計算を実行するといった手法をとっている。このようにすることで、十分に構造最適化されたクラスタ同士の融合が可能となり、多環構造・グラファイト的な構造を形成しつつ、ケージクラスタ構造への形成が可能となる。従って、定期的に止めた際に考えうる様々な中間構造を対象に、C<sub>1</sub>~C<sub>60</sub> までの各々のサイズのクラスタを初期構造とし、MD による緩和を試みる。

### 3. 結果

例として、炭素原子 60 個の系に対しマルチスケール・アルゴリズムを適用し、その有効性、

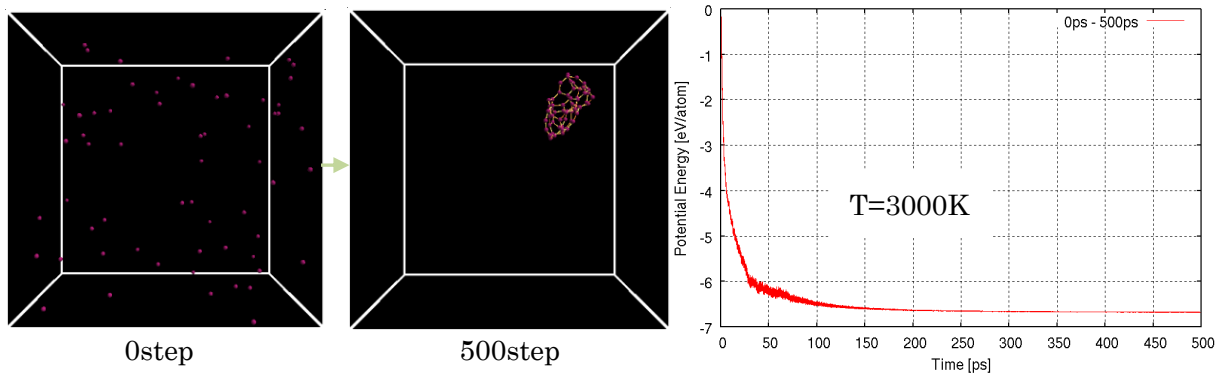


図 1. 高密度な系 ( $n=60$ ) の MD (snapshot とポテンシャルエネルギー)

構造依存性を検証した。計算には、原子間相互作用として Brenner が提案した Tersoff 型ポテンシャルを簡略化して用いる<sup>[3,4]</sup>。計算手順は、高密度となる系 ( $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ , 周期境界) にランダムに配置させた炭素原子に対し、温度 3000K の MD 計算を実行することで不規則な  $C_{60}$  三次元構造を形成させる (図 1)。次にアニーリング過程として温度 0K、50ps の MD 計算を実行することで構造の歪みを完全に除去し、その後さらに有限温度 3000K での MD を実行した (図 2)。その結果、アニーリングを施すことで、ポテンシャルエネルギーの値がローカルミニマムを超え、より安定な状態へと遷移したことが読み取れる。また構造においては、三次元的初期構造(a)から外に開いた open-cage 構造(b)、その後完全に閉じたケージ構造(c)へと遷移した。この過程はポテンシャルエネルギーにおいても非常に揺らぎの大きい過程であり、クラスター内での結合の再配置が十分に行われているといえる。最終的には、ダングリグボンドをほぼ解消し、対称性のとれたフラレン型ケージ構造(d)が生成されることが確認された。他クラスターに関する結果と詳細については講演にて報告する。

[1] 岩山 *et al.*, 第 3 回分子科学討論会要旨 (2009)

[2] 岩山 *et al.*, 第 23 回分子シミュレーション討論会講演要旨集 (2009), 108

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

[4] Y. Yamaguchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **286**(1998), 336

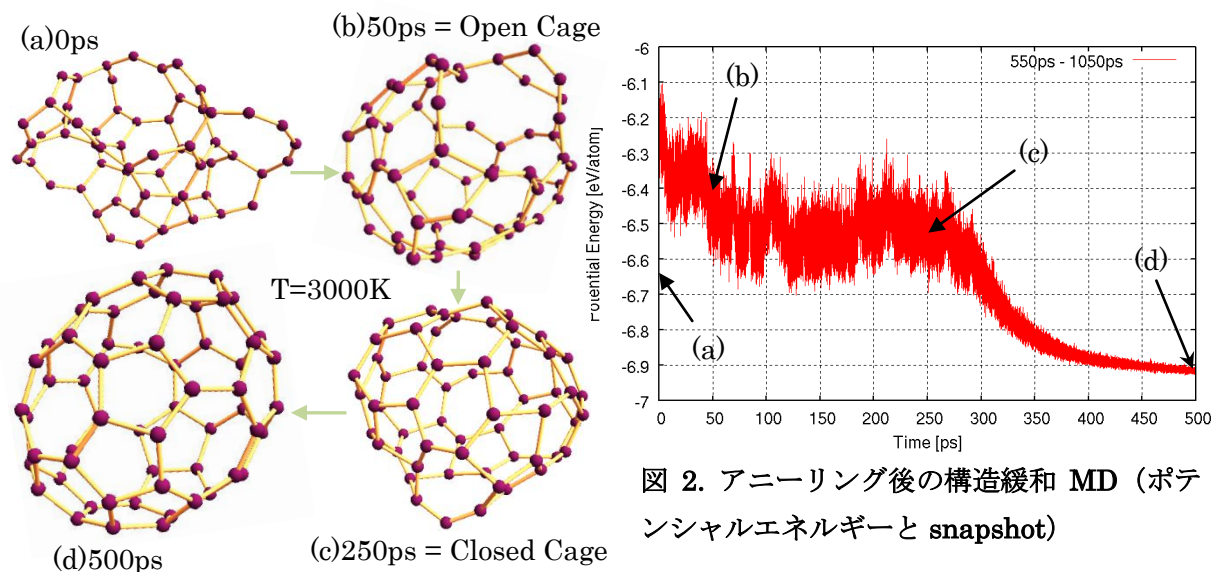


図 2. アニーリング後の構造緩和 MD (ポテンシャルエネルギーと snapshot)