

鎖状炭素分子の発熱的凝集過程に関する分子動力学シミュレーション

(阪大院工・京大院理) ○山口康隆・若林知成

1. はじめに

炭素クラスターは 30 量体以下で安定な鎖状、環状構造をとることが知られており、これらの構造がフラレーン、カーボンオニオン、ナノチューブなどの前駆体として重要な役割を果たすと考えられている⁽¹⁻³⁾。このような鎖状の sp 構造がより安定な sp^2 構造に移行する際に多大なエネルギーを放出することが予想される。若林⁽⁴⁾らは固体表面上の希ガスマトリクス中に小型の炭素クラスターを一旦トラップし、これを昇温し希ガスを昇華させることで上記の sp - sp^2 変換を再現することを試みた。昇温過程において炭素分子は表面上で連続的な発光現象 (flash) を伴いながら連鎖的に反応するが、この発光を黒体放射として見積もると 0.2 eV/atom 程度となる。また flash 後に真空中に放出されたフラグメントの TEM 像では、直径 10 nm 程度の球構造が数珠上に連なるという特徴的な構造が見られた⁽⁵⁾。

本研究ではこれらの実験結果を踏まえ、鎖状炭素分子の凝集過程のシミュレーションを行った。まず、平面上のネオンマトリクス内にトラップされた少数の鎖状炭素分子が、昇温に伴うネオン原子の昇華とともに凝集する過程をシミュレートした。更により大規模な系を扱うためネオン原子を省略し、厚みをもつ面内でフリーズされた鎖状炭素分子の断熱的凝集過程の計算を行い、 sp 系により構成される初期条件から sp^2 系のグラファイト状の平面構造、さらに三次元的なアモルファス球構造へと至る連続的な反応過程をシミュレートした。

2. 計算方法

炭素原子間相互作用ポテンシャル、および用いたパラメータについては、Brenner⁽⁶⁾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⁽⁷⁻⁸⁾。このポテンシャルではグラファイト (7.38 eV/atom)、ダイヤモンド (7.32-7.35 eV/atom) の atomization エネルギーが良く表され⁽⁶⁾、温度に依存したクラスター構造の変化など再現できる⁽⁷⁻⁸⁾。炭素-ネオン、ネオン-ネオン原子間相互作用については 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを用い、各パラメータをそれぞれ $\sigma_{C-Ne} = 3.045 \text{ \AA}$, $\epsilon_{C-Ne} = 4.995 \times 10^{-22} \text{ J}$, $\sigma_{Ne-Ne} = 2.72 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Ne-Ne} = 6.489 \times 10^{-22} \text{ J}$ とした。

計算系については x, y 方向に周期境界条件、 z 方向については下面に固相ネオンを仮定し L-J ポテンシャルの積分形式 $\Phi_{wall}(z) = 4\pi\epsilon\rho_n z^3 \left\{ (\sigma/z)^{12}/45 - (\sigma/z)^6/6 \right\}$ による相互作用を施した。但し ρ_n は固相ネオンの数密度である。 z 軸方向上面から流出する原子については計算系から削除した。また、運動方程式の差分には Verlet 法を用い、基本の時間刻みを 0.2 fs として計算を行った。炭素分子の初期鎖長分布については明確では無いが、Raman 観測による flash 前のマトリクス中での炭素鎖の成長⁽⁵⁾を参考に鎖状の C_{20} 群を用いた初期条件を採用した。

3. 結果と考察

3.1. ネオン昇華による炭素分子の脱離 Fig. 1 にネオンマトリクス昇華過程での鎖状炭素分子凝集過程のスナップショットを示す。但し図は y 方向からのもので Fig. 1(a-e)については炭素原子間結合のみを示した。初期条件として $10 \times 10 \times 52.5 \text{ nm}^3$ の計算領域下面に 80 個の孤立した鎖状の C_{20} を 8000 個のネオン原子で構成される温度 20 K の固体中に閉じこめて安定させた後[Fig. 1(a')], 最

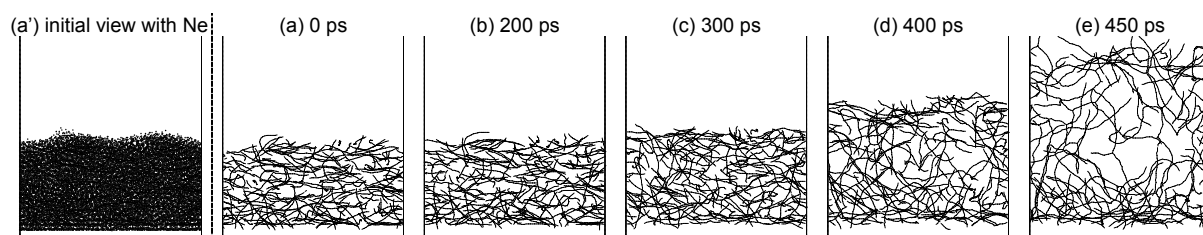


Fig. 1 Snapshots of the detachment process of the carbon network from the matrix surface, where only the carbon network structure is shown in a-e.

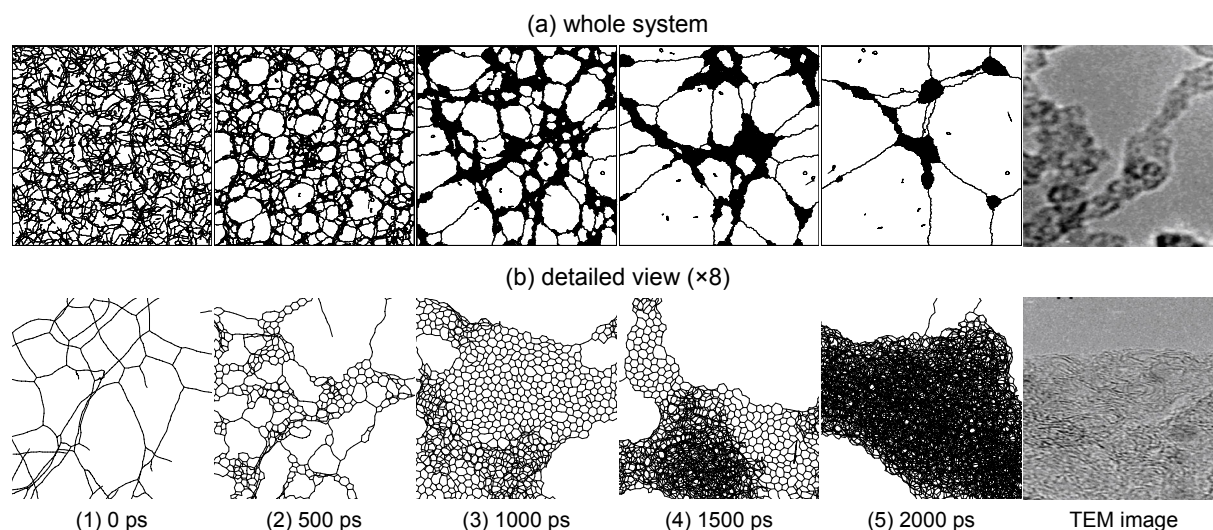


Fig. 2 Snapshots of the coalescence process of the thin sp carbon network sheet and the TEM images of the fragment structures obtained in the flash experiment.

下層のネオンの温度を 400 ps の間に速度スケールにより 20 K から 40 K に上昇させる。Fig. 1(b)に示すように 200 ps の時点 (30 K) ではほとんど動きの無かった炭素鎖が、昇温とともにマトリクス内で移動を始め[Fig.1(c)], 隣接する炭素鎖同士が主に終端部のダングリングボンドにより結合する。この結合エネルギー約 5.5 eV が、炭素クラスターの振動エネルギーから熱として周辺のネオンに拡散することで局所的にマトリクスが弛み、激しい昇華が起こり始め[Fig.1(d)], 炭素分子群が sp 構造を多く残したまま絡まった状態で層として真空中に放出される[Fig.1(e)]. この離脱速度は約 100 m/s で実験的に観測される固体面垂直方向の離脱速度⁽⁵⁾とほぼ一致しており、約 24 K の平衡状態における気体ネオンの平均速度として良く説明できる。

3.2. 鎖状炭素分子の凝集過程 前節で見られた炭素分子層の凝集過程をシミュレートする。ここで真空中に飛散した後、付着したネオンは自然に脱離するものと考え、改めて初期条件を設定する。50×50×55 nm³ の計算領域に 2000 個の孤立した鎖状の C₂₀ を下面に堆積させ (炭素原子総数 40,000 個)、炭素分子自体の温度を 20 K に制御⁽⁷⁾することで低温でアニールし、主に sp で構成される炭素分子層を形成する。その後、温度制御を止めて断熱的凝集過程のシミュレーションを行った。ここで上記の下面との相互作用については斥力項のみを用いた。Fig. 2 に断熱凝集過程の *z* 方向からの全体像 (一辺 50 nm) と部分拡大像、および実験で得られたフラグメントの TEM 画像を示す。初期状態では Fig. 2(a,b1)に示すように、主に sp 系で構成される炭素分子が面内にほぼ均等に分布しているが、5 員環、6 員環を形成しながら sp² ネットワークに移行していく段階で面内に孔が開くようになる[Fig. 2(a,b2)]. その後 1000 ps の時点では、Fig. 2(a,b3)に示すように凝集部がより密な平面的グラファイト的構造の島となりその島同士が細長い炭素鎖などで繋がれた状態となる。更にこれらの島が三次元的構造にアニールしながら合体を繰り返し[Fig. 2(a,b4)], 2000 ps の時点では Fig. 2(a,b5)に示すように数個の直径 10nm 弱の独立したアモルファス球となる。これらの形状を Fig. 2 右に示す実験で真空中に放出されたフラグメントの TEM 像比較した場合、非常に類似していることが分かる。会場では更に温度、ポテンシャルエネルギーや sp, sp², sp³ ネットワークの構成などに関して定量的な議論を示す。

参考文献

- [1] A. Van Orden, R. J. Saykally, Chem. Rev. **98**, 2313 (1998).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
- [3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [4] T. Wakabayashi, A.-L. Ong, D. Strelnikov, and W. Krätschmer, (submitted to Science).
- [5] T. Wakabayashi et al. (in preparation).
- [6] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [7] Y. Yamaguchi and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. **286**, 336 (1998).
- [8] S. Maruyama and Y. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **286**, 343 (1998).