

炭素系材料設計システム - 特にフラーレンを対象として

豊橋技術科学大学工学部 大澤 映二 後藤 仁志

研究内容は大きな二つのカテゴリー（１）汎用フラーレン系材料設計システム関連、（２）フラーレン集合系の計算機シミュレーション実施 に分けることができるが、それぞれについて計画、実施状況などをまとめると以下のようである。

（１）汎用フラーレン系材料設計システム

プロジェクト	計画	実施状況	発表状況
CSDを標準とする分子間力場	分子間相互作用として水素結合をまず検討	弱い分子間相互作用の経験的ポテンシャルを導出する新しい方法をほぼ完成（90%）	2000年8月INDABA3国際会議提出予定 投稿論文作成中
フラーレン生成自由エネルギー計算システム	システムを一応完成し、C ₁₀₀ までの全IPR異性体について1-10000度までの生成自由エネルギーを計算	終了（100%）	論文（6編）投稿終了。 一部は掲載済み

（２）フラーレン集合系の計算機シミュレーション

プロジェクト	計画	実施状況	発表状況
超巨大フラーレン用TB-MD法開発	パラメータ決定	東北大学と共同開発してシステムとしては完成。試験はIh対称型について終了、真球型について進行中（90%）	投稿論文作成中
炭素ナノオニオンへの適用	7, 8員環欠陥発生方法の考案	人工的に行える部分はほぼ終了（80%）。天然物参照法については実施中（20%）	2000年1月第18回フラーレン総合シンポジウム発表予定 投稿論文作成中

報告会においては、（２）の結果を中心とし、上記二つのプロジェクトを取りまとめて発表する。両プロジェクトともに当研究室の中心実験課題である炭素ナノオニオン（１）の単離とそれに続く大量生産計画に関連して進行しつつある。

炭素ナノオニオン研究の背景 炭素ナノオニオンは玉ねぎ型フラーレンとも呼ばれ、フラーレン系炭素におけるC₆₀に代表される所謂フラーレンと単層多層炭素ナノチューブという二大グループを繋ぐmissing linkと考えられる。これまで炭素ナノオニオンは、電子顕微鏡中で炭素ナノ粒子に強力な電子線を照射すると出現し、電子線照射を止めると消滅するので、動的構造または準安定相と考えられていた。我々はカーボンブラックにガンマ線を照射すると、小さなオニオン構造が一部に生成し、長期間安定に存在することから、少なくとも小オニオンは安定相であると考えている。

炭素ナノオニオンの計算

炭素ナノオニオンが今までに単離されていないために、まず計算化学の手法を用いてシミュレーションを行った。取り上げたモデルはKrotoのC₆₀ⁿ系列である。二層オニオンC₆₀@C₂₄₀の振動解析計算を行ったところ、予想通りC₆₀同様

の真球型構造が最安定であったが、内側の C_{60} はゼロでない回転・並進振動エネルギーを示した。即ち、一般にオニオン構造内部ではエネルギー極小点においても球殻成分が互いに回転・並進の自由度を保持する。回転の自由度が大きいという点においてオニオンは C_{60} 結晶と共通する特徴を持つ。9層までの正二十面体対称オニオン構造を分子力学法で、また5層までの正二十面体オニオンを東北大学金材研川添研究室において特に開発したパラメータを用いるTB-MD法で構造最適化したところ、共通して4層以上が顕著に角張った構造を与えた。後者の方法によると個々の球殻を形作る巨大フラレン C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} は、この順にband gapが顕著に低下するという興味深い傾向を示した。

よく行われているように7.8員環を欠陥として巨大フラレンに規則的に導入すると確かに球形に近づくが、ポテンシャルエネルギーが著しく増大し、またDOSもノイズが著しくなり明らかに不利であることが窺える。7.8員環欠陥導入方法を規則的に制御して様々な表面模様を試みたが同様な結果が得られた。この結果は外殻を含めて真球型の巨大オニオンが準安定相であろうとする実験的見解と矛盾しない。従って、現時点では安定炭素ナノオニオンは恐らく欠陥のない5.6員環のみから成る巨大フラレンから成り、大きなオニオン、例えば10以上の層数を持つオニオンは概観は角張った構造を取る方が安定であろう。KrotoシリーズはFowlerのLeap Frog系列でもあるために、小さな球殻においては正二十面体対称構造が、他の5員環位置異性体と比べて圧倒的に安定であると予想されるが、大きくなり、band gapが低下するにつれて対称性のやや低い位置異性体とのエネルギー差は減少するであろう。

炭素ナノオニオンの正体

それでは炭素ナノオニオンは一体何者だろうか？我々は「中身が詰まった炭素ナノ粒子」であろうと考える。これまで中空炭素ナノ粒子が頻繁に観測されていたが単離されたことは無く、生成機構を含めて正体は不明であった。上に述べたシミュレーションの結果を踏まえて、今後統一的な見通しに立った炭素ナノ粒子の概念上の整理と、それに助けられた単離実験を進行させる予定である。

1 MM3による機械的構造最適化処理を施した9層ナノオニオン



2 7員環を系統的に導入して得た球形 C_{960} .

川添パラメータを含むTB-MD計算によって構造最適

