

C₆₀ 結晶中における分子配向遷移に関する理論的解析

○北 幸海, 小関 準, 岡田 勇

横浜市立大学 量子物理化学研究室

(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【緒言】

C₆₀ 分子は、ほぼ球形という特異な形状から方位依存性が非常に弱く、固体状態では柔粘性結晶という特徴的な性質を示す。C₆₀ 結晶は、260K で格子定数と回転状態の変化を伴った一次相転移を引き起こす事が知られており[1-3]、260K 以上の高温相では、C₆₀ 分子は高速な回転運動をする方位不規則相(面心立方構造: fcc)となる。一方、260K 以下の低温相では、C₆₀ 分子は分子方位に対しても秩序を持つようになり、結晶は方位規則相(単純立方構造: sc)に分類される。方位規則相における安定な分子方位としては、最安定方位である五員環(P-)方位と、五員環方位よりわずかに高いエネルギーを持った六員環(H-)方位という、二つの特徴的な分子方位の存在が実験的に確認されている[4]。固体 NMR や μ SR 等の研究から[5,6]、C₆₀ 分子は 90~260K の方位規則相において、これら安定/準安定方位間を“回転ジャンプ”をしている事が示唆されているが、その詳細はまだ明らかにはなっていない。

そこで本研究では、C₆₀ 分子の結晶中における回転特性、特に結晶内に誘起される回転ジャンプ間の相関関係を明らかにする事を目的に、我々が開発した C₆₀ 分子の分子間相互作用モデル[7]を用いた分子動力学シミュレーションを実行し、方位規則相における回転ジャンプの発生確率に関する詳細な解析を行った。

【計算手法】

我々の分子間相互作用モデル(詳細は参考文献[7]を参照)を用いて、定温・定圧の分子動力学(MD)計算を実行した。方位規則相における回転ジャンプを解析するため、温度は相転移温度近傍である 190K (1 気圧下)とし、系の温度制御には Nose による熱浴変数を用いた定温アルゴリズムを、圧力制御には Ray-Rahman による平行六面体 MD セルを用いた定圧アルゴリズムを用いた。計算セルは 7×7×7 のユニットセル(計 1372 分子)、シミュレーション時間は 300ps とした。なお全ての C₆₀ 分子には剛体近似を用いた。

【結果と考察】

本研究で実行した方位規則相における MD 計算では、300ps 中に計 1016 回の回転ジャンプが観測された。これら回転ジャンプ間の相関関係を明らかにするために、回転ジャンプの発生確率に関する解析を行った。Figure 1 は、ある分子が回転ジャンプを起こした後、その近接分子において初めに観測された回転ジャンプの発生確率を表

している。図の横軸は基準となる分子の回転ジャンプ後の経過時間であり、縦軸は各経過時刻における回転ジャンプの発生確率である(全回転ジャンプに対する発生確率の平均)。Figure 1より、結晶中においてある分子が回転ジャンプを引き起こした後、その周辺分子において生じる回転ジャンプの発生確率は一様ではなく、その分子からの距離や経過時間に強く依存している事がわかる。最も発生確率が高いのは、基準分子が回転ジャンプを

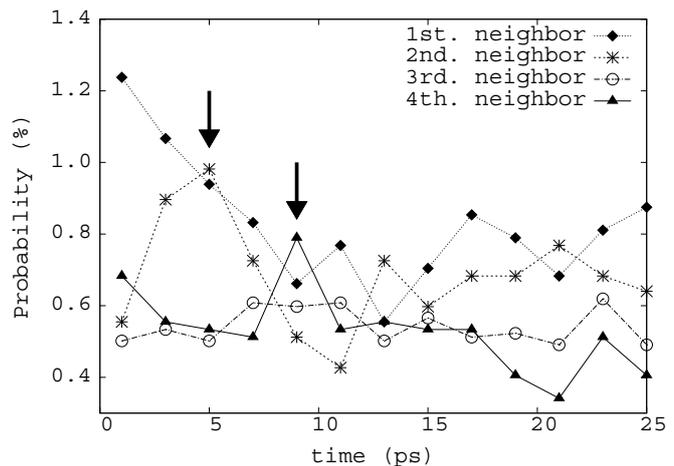


Figure1. The time dependence of the event probability of the molecular rotation-jump induced at 190K. The horizontal axis means the elapsed time after a rotation-jump.

した直後の第1近接分子である。経過時間 0ps 近傍における強い強度は、基準となる回転ジャンプから、ほぼ時間差なく回転ジャンプが発生している事を意味している。これは隣接する C₆₀ 分子同士が、歯車のように“噛み合って”回転している事を示している。一方、回転ジャンプの発生確率は、20ps 以降も比較的高くなっている事から、隣接分子間における回転ジャンプは、歯車運動のような直接的かつ短時間な相関以外にも、数十 ps 程度持続する比較的長時間の相関も存在していると考えられる。

一方、第2近接分子においては、5ps 付近に極大点を持った特徴的な分布をしている事がわかる。第1近接分子とは異なり、経過時間 0ps 付近における回転ジャンプの発生確率は小さい事から、このピークは歯車運動のような“直接的な”相関を反映したものではなく、回転ジャンプが結晶内を伝搬する現象を反映したものと考えられる。このような特徴的な分布は、第3近接分子に対しては明確には見られないが、第4近接分子では9ps 付近において観測されている。この第2,4近接分子間におけるピークのシフトは、回転ジャンプが結晶内を伝搬している事を強く裏付けるものである。回転ジャンプが基準分子から最短距離で伝搬したと仮定すると、第2(4)近接のピークから見積もられる伝搬速度は、 $\approx 3 (\approx 2) \text{ \AA/ps}$ である。なお第5近接分子以降の分布は、解析した経過時間内ではほぼ一定であり($\approx 0.5\%$)、回転ジャンプ間の相関は、基準分子からの距離が遠いほど弱くなる事がわかった。時間に依存しない発生確率は、結晶内においてランダムに発生する回転ジャンプに対応していると考えられる。

Reference:

- [1] R. Tycko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhija, and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1886 (1991). [2] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.*, **18**, 219 (1992). [3] W.I.F. David, R.M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Royal Soc. Lond. A*, **442**, 129 (1993). [4] K. Parassides, *Physica Scripta.*, **T49**, 735(1993). [5] R.C. Yu, N. Tea, M.B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2050 (1992). [6] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, and M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 827 (1992). [7] Y. Kita, K. Wako, H. Goto, T. Naito, H. Kawai, and I. Okada, *J. Chem. Phys.*, **125**, 034506 (2006).