

# Buckminsterfulleren とその周辺

—C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>炭素クラスター分子の生成とその物性—



技術解説

岡田 東一\*  
小沢 国夫\*\*

## 1. はじめに

炭素は原子番号6, 周期律IV族に属し, 有機物の根幹としてのユニークな地位を占める主要元素である. 化学的に4個の結合手を持つため, 多様な機能を持つ分子を作る可能性を持っている. —C=C—結合を分子環とするポリエチレンの1次元性化合物に始まり, 6員環を平面的にタイリングしたsp<sup>2</sup>結合による2次元層状物質, そして超硬性や高熱伝導性の物性を示すsp<sup>3</sup>結合の3次元構造を形成するダイヤモンド迄, その構造の多様性は興味深い.

炭素の固体状態の記述として, 上述のグラファイト及びダイヤモンドの2つの結晶型がその同素体として分類されている. 人類は, そのsp<sup>2</sup>からsp<sup>3</sup>結合への相転移による人工ダイヤモンド合成を目指し, 高温・高圧法やCVD法を用いて多くの研究を展開して来た. 一方今世紀半ばに始まった宇宙開発は, 星間物質の収集とその分析に伴う, カーボンクラスター分子の研究を推進させ, 有機物誕生の謎に対するプロジェクトに多くの天体科学者の熱いまなごしを集中させた. 今日Huston, Rice Univ.のSmalley教授をリーダーとする所謂カーボン・フラレン化合物の研究の爆発的な展開には, C<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>クラスターの示す, 独特の3次元構造(フットボール及びラグビーボール構造)の美しい対称性が先ずは多くの分野の研究者を魅了したのであろう.

1985年秋のNature誌<sup>1)</sup>は, “C<sub>60</sub>: Buck-

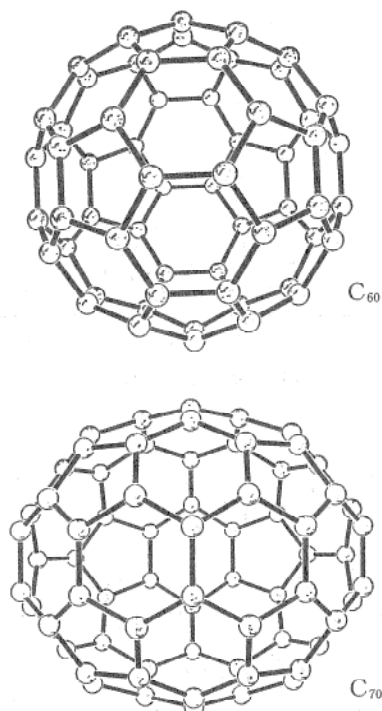


図1 C<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>の分子構造.

minsterfullerene”なるタイトルの論文を発表した. 彼等は回転グラファイトターゲットのレーザ蒸発法のC蒸気とHeガスの原子衝突過程で生成する炭素クラスタービーム中に, C原子数に関しマジック数60及び70にピークを示すマス・スペクトルを見出して, C<sub>60</sub>の質量数720クラスターに対し, Cの6員環20個と5員環12個から形成される所謂 Truncated-Icosahedron (隅切20面体)のフットボール・モデルを提案し, sp<sup>2</sup>結合によるπ共役系の閉じた cage型クラスター分子であることをイメージした. このアイデアは, 1967年カナダのモントリオール世界博のUSパビリオン設計者であるBuckminster Fullerの87m球型ドーム構造にインスピレートされたもので, IUPACへのその物質登録は, 今日Buckminsterfullereneとされており, ニックネームとして一般に

\*岡田 東一 (Toichi OKADA), 大阪大学産業学科研究所放射線科学研究部, 教授, 工学博士, 核融合工学, 放射線物性

\*\*小沢 国夫 (Kunio OZAWA), 株式会社・日立製作所・エネルギー研究所, 技術主幹, 理学博士

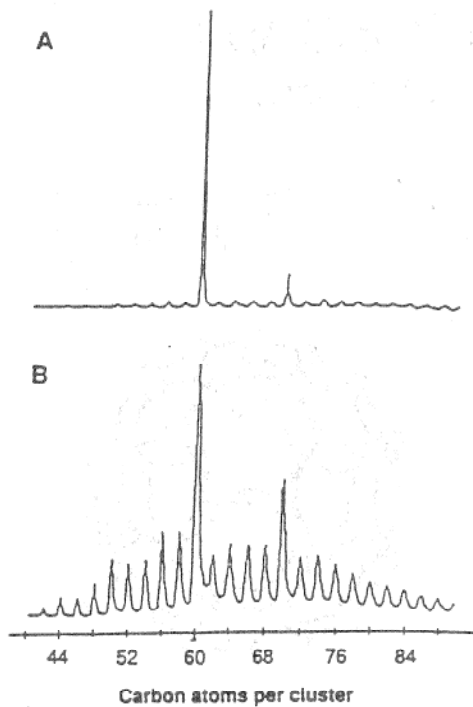


図2 カーボンクラスターのTOF質量スペクトル。偶数原子数及び60, 70原子数相当(720及び840)の質量数の増大が見られる。

Bucky ball, Soccerene, 更に  $C_{50}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  などのファミリーな Fullerenes とされ、特定偶数マジック原子数を持つ事が判明している。併しこれ等ケージ分子のモデルは、TOF型質量分析器による質量同定のみで、その形状や物性測定が可能なサンプル量の合成法のR&Dが待望されていた。その間分子動力学法に依る計算機シミュレーションの適用は、 $C_{60}$ 分子の、分子軌道準位や、HOMO(最高占有軌道) - LUMO(最低空軌道)ギャップの推定を可能にし、若し  $I_h$ の対称性を持つ  $C_{60}$ クラスター分子の多量合成法が可能になれば、化学のみならず、多くの物性科学への革命的応用が可能になる事が指摘された。

### 2. $C_{60}$ 第2楽章の開始

昨年(1990年)秋、Natureに Krättschmen, Huffmanらによる<sup>2)</sup>、 $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の物性測定可能なグラム単位量の合成、分離法とX線、光学測定の結果が発表された。グラファイト棒のアーク放電を1/10気圧下のHeガス中で行い、蒸発したカーボン・ベーパーとHeとの原子衝突過程を通して生成したC-ペンタ

ゴンとC-ヘキサゴンのクラスタリングにより  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ クラスター分子を生成させベンゼン抽出と液体クロマトグラフィ法により、抽出、分離する比較的単純な方法で、このブレイク・スルーを成し遂げている。 $C_{60}$ は紫色  $C_{70}$ はオレンジ色の溶液として得られ、各々の可視紫外部の吸収帯や分子振動に基づく赤外領域4本の吸収帯を同定し、また板状の固体として析出したhcp状の結晶生成にも成功した。

### 2.1 $^{13}C$ -NMR測定<sup>3)</sup>

炭素は1.17%の $^{13}C$ のアイソトープ(核スピン,  $I=1/2$ )を含有するため、 $C_{60}$ や $C_{70}$ クラスター分子1個中の含有 $^{13}C$ 量は統計的に1個となり点群  $I_h$ の対称性を持つ  $C_{60}$ は $^{13}C$  NMRスペクトルで1本の線を、また  $C_{70}$ は強度比が2:1の各々2本と3本計5本の共鳴線が同定出来、点群  $D_{5h}$ の対称性を持つラクビーボール

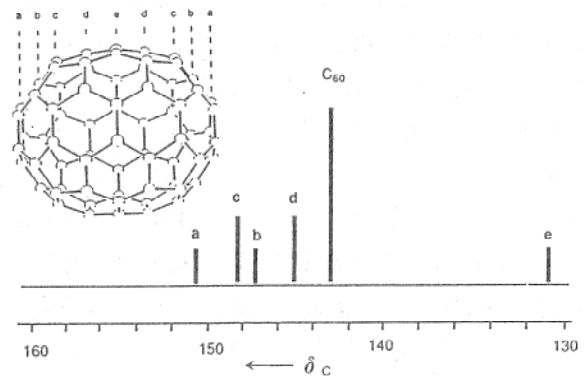


図3  $C_{60}$ 及び $C_{70}$  Fullerren 混合系の $^{13}C$ -NMRスペクトル。 $C_{70}$ のラクビー型モデルに適合するa, b, e及びc, dの5本の共鳴線が見られる。

状のケージ分子である事を明らかにした。

### 2.2 電気化学測定<sup>4)</sup>

図4は  $CH_2Cl_2$ 溶液中の  $C_{70}$ に対するサイクリック・ボルタンメトリ法で測定した還元電位

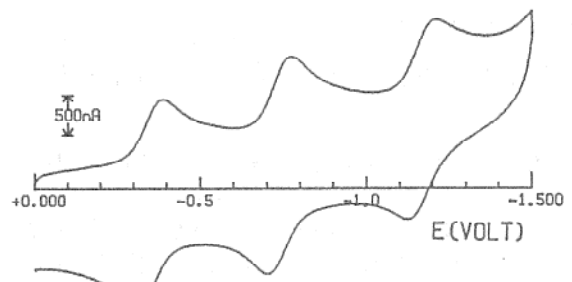


図4  $C_{70}$  Fullerren の2次電池としての利用可能性を示す。可逆電圧-電流曲線。走査速度: 1,000mV/Sは注目値とする。

領域における電流波型グラフである。  
 -1.5Volt [スキャン・レート=1,000mV/s]  
 迄に明確な3波の波型が可逆的に出現している  
 ことが判り,  $C_{70}$ 分子が中性から  $C_{70}^- \rightarrow C_{70}^{2-} \rightarrow C_{70}^{3-}$   
 の電子捕獲準位 (LUMO の  $t_{1u}$ ) に電気化学的  
 に可逆的变化が可能であり, また  $C_{70}$ ,  $C_{60}$  共  
 に高い電子親和性とイオン化ポテンシャルを持  
 つ事を明にした. この物性は将来自動車バッテ  
 リ等2次電池としての利用開発が可能なること  
 を示唆している.

2.3 結晶性と3-D電気伝導性<sup>5)</sup>

Krateschmerらは溶液法からの生成した六  
 方晶結晶として  $a=10.02\text{\AA}$ ,  $c=16.36\text{\AA}$  の最  
 密充填型 hcp ファンデア・ワールズ結合によ  
 る結晶板の生成に成功した. 一方Haddenをリー  
 ダとするBell研のHebardらは,  $10^{-6}$  torr 下  
 で気相法により  $C_{60}$  の高品質, fcc 結晶の $\sim 1,000$   
 $\text{\AA}$  厚さのファンデア・ワールズ結合薄膜 ( $a=$   
 $14.1\text{\AA}$ ) を作成し, 伝導度  $10^{-5}$  S/cm 以下の値  
 と in situ Raman スペクトルとして Ag 全対  
 称モードの  $1,467\text{cm}^{-1}$  を得た. 更にアルカリ  
 金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) のインターカレ  
 ション (fcc 結晶の Octa 及び Tetra の各格子間

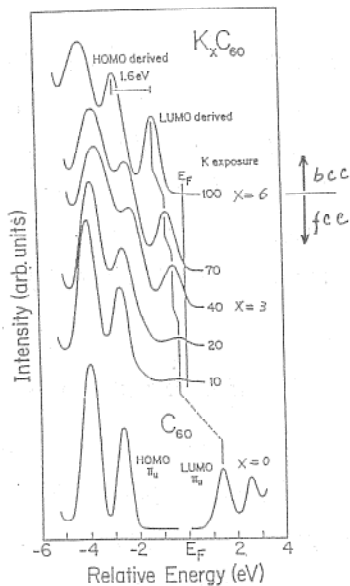


図5 fcc 構造  $C_{60}$  フィルムへの K イオンのイン  
 ターカレシオンに伴う  $K_xC_{60}$  超伝導体の光  
 電子及び逆光電子分光スペクトル. K のドー  
 プピングに伴い, LUMO のピークがシフト  
 してフェルミ準位  $E_F$  を横切り,  $x=3$  で  
 最大の DOS を示し超伝導出現の結果と良  
 い対応を示す. オーバー・ドーピング  $x=$   
 $6$  は絶縁相となり, 結晶型も bcc 又は bct  
 へ相転移する.

原子位置にドーピング) を行い, ドープ量に応じて  
 フォノンのソフト化が起り,  $K_xC_{60}^*$  の測定では,  
 $1,467 (C_{60}) \rightarrow 1,445 (K_3 C_{60}) \rightarrow 1,430\text{cm}^{-1}$   
 $(K_6 C_{60})$  と低振動数へのシフトを示し且つ 3 :  
 1 原子比で  $\sigma=500\text{S/cm}$  の最高の 3-D 伝導性,  
 更にオーバードピング 6 : 1 でフィルムは絶縁  
 相, 且つ結晶構造は BCC 又は Bct に構造相転  
 移を行う事が光電子及び逆充電子分光の研究で  
 最近明らかになった<sup>6)</sup>. [図5参照]

2.4 超伝導性<sup>7)</sup>

HebardらBell研の超伝導グループは, 上述  
 の Alkali-Fulleride  $K_3C_{60}$  フィルムの低温下  
 のマイクロ波損失, 電気抵抗及びマイスナー効  
 果の測定により,  $T_c=18\text{K}$  の超伝導体である  
 ことを明にし, K が電子のドナーとしてイオン  
 化し,  $K_3^+C_{60}^{3-}$  の n 型高温超伝導体として分類  
 可能なことが判明して来た. (4月18日) Sandia  
 グループは直に  $K_3C_{60}$  の  $T_c \sim$  圧力効果の研究  
 を行い,  $dT_c/dp=-0.63\text{K/kb}$  の値を得た.  
 これは, インターカレシオンする Alkali 金属  
 のイオン半径を増大させる事で  $T_c$  上昇の可能  
 性を暗示し (図5) 直に Rb, Cs のドーピング  
 実験が UCLA 及び NEC 基礎研で行われ  $Rb_3C_{60}$   
 で  $T_c=30\text{K}$  (5月24日),  $Cs_2RbC_{60}$  の  $T_c=$

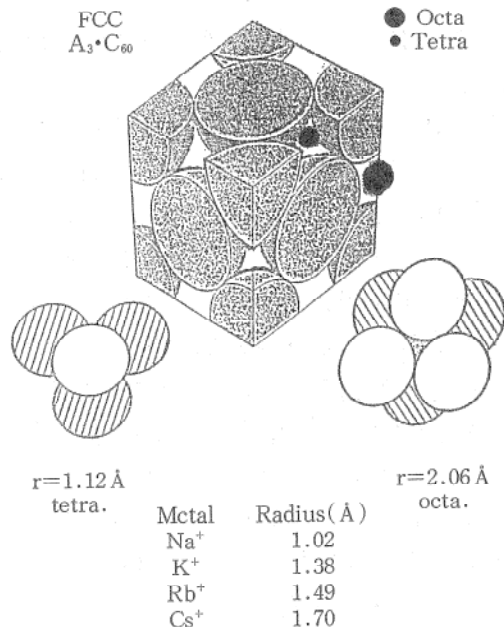


図6 fcc 構造  $Ax_3C_{60}$  (Alkali Fulleride) の A イ  
 オンのインターカレシオンする格子間位置  
 とイオン半径値.

\* $K_xC_{60}$  を  $K_xBf$  と元素記号的に記す例もある.

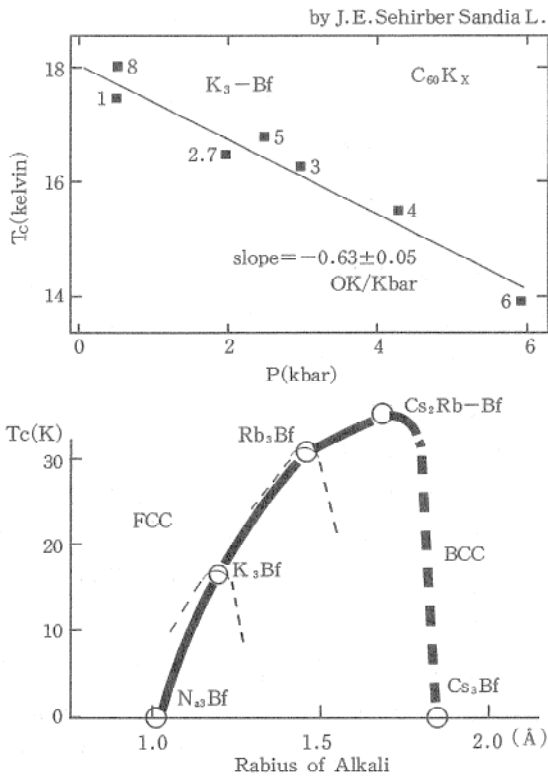


図7 a)  $K_3-C_{60}$  ( $T_c=18K$ ) 超伝導体の  $T_c$  に対する負の圧力効果  
 b)  $A_x-C_{60}$  の A (アルカリ金属) イオン半径と超伝導転移温度  $T_c$  の相関. イオン半径最大の Cs ドープで  $Cs_3C_{60}$  では bcc 構造を示し, 絶縁相に転移する. 又 fcc 構造でもオーバ・ドーピングによる  $A_6C_{60}$  相は bcc 相となり同様絶縁相となる.

33K (7月18日) と期待通りの結果を得ている<sup>9)</sup>. (図6)

超伝導体の今後の進歩を展望する事は極めて難しいが, 「次元性と超伝導性の相関」を図7に示す. Bi系高温酸化物超伝導体は  $CuO_2$  面を正孔キャリア面として  $T_c=125K$ ,  $KC_8$  はグラファイトの展開に K をインタカレーションした  $T_c=0.5K$  で2次元性超伝導体として分類されているが, 一方  $Mo_6S_8$  のクラスタと A (Pb, Sn) 金属で Chevrel 化合物を形成する物質系は現在  $T_c=15K$  迄上昇しており, 今回の  $Rb_3C_{60}$  系カーボンクラスタ化合物と同様クラスタを構成要素とする3次元性超伝導体のファミリーとして考察出来, 沈素ドープ・ポリエチレンや  $A_2Mo_3X_3$  の1次元伝導物質の非超伝導性と共に, 次元性との相関は今後の R&D のキー・コンセプトになるであろう.  $A_xC_{60}$  系の超伝導物質は  $C_{60}$  の HOMO-LUMO ギャップ  $\sim 1.8eV$

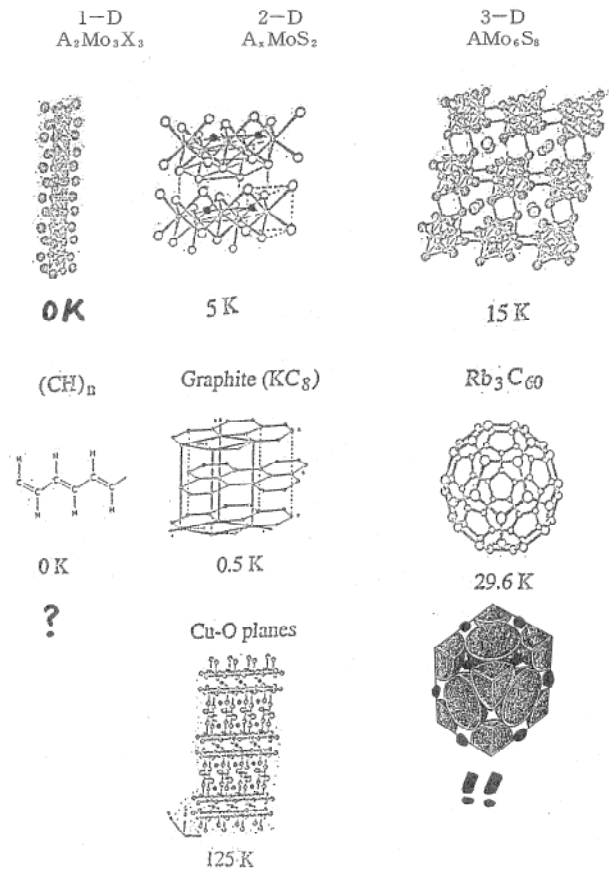


図8 超伝導体ファミリーの次元性と超伝導性の相関図. クラス分子を要素とする3次元超伝導体の出現は注目に値する.

で各々の分子軌道キャラクターが  $h_u$  (5重縮重) 及び  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$  (3重縮重) を持ち, 電荷移動型物質として  $h_u \rightarrow t_{1g}$  準位間への3電子遷移により, フェルミ準位  $E_F$  に対しハーフ・フィルドの最大 DOS を示すと考えられており,  $K_3C_{60}$  または  $Rb_3C_{60}$  の化学量論組成比との対応が見られる.

### 3. まとめとあとがき

今年3月 APS (米物理学会) で Langmir 金賞を受賞した Smalley 教授の講演タイトルは “ $C_{60}$ , chapter 2” で, 既にカーボン科学のブレイク・スルーは幕を切って落されており, 現在第2, 第3楽章の壮大なシンフォニーが進行している事を告げた. 併も第2楽章入り出の短期間に於てすら, 150編に及ぶ論文, preprint が報告されている. 今後の R&D が期待される研究として, 直径  $\sim 7 \text{ \AA}$  の  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  のケージ内部へ,  $K^+$ ,  $U^+$  のイオンや  $CO$ ,  $LiF$  などの

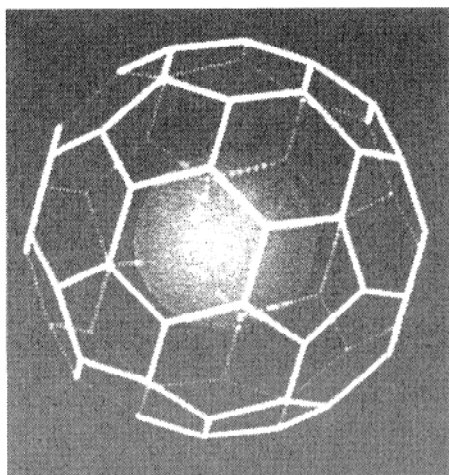


図9  $C_{60}$ 分子内部に閉じ込められた $K^+$ イオンのコンピュータ画像。 $K^+$ のイオン半径1.38Å,  $C_{60}$ ケージの直径は7.2Åである。

2原子分子を閉じ込めた Endohedral 型クラスターの合成法と、それらを組込んだ結晶薄膜や電気伝導性の研究が進行中である。更に Houston グループからの私信に依れば, Fulleren  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ のC原子をB, N原子で置換した $C_{59}B$ ,  $C_{58}B_2$ ,  $C_{57}B_3$ や $C_{59}N$ ,  $C_{56}N_2$ ,  $C_{57}N_3$ など hetero-fulleren の合成が質量分析的には成功しており, 正孔及び電子ドープを制御法p及びn型炭素半導体の分野が開拓される明日が期待されている。

夜空にまたたく星は宇宙の, 大自然の神秘について私達にささやきかけてくれる。その光は時に赤橙黄緑青藍紫に対応する波長にわたり, その強度はかすかにまたたくものから大白(金星)のように明るいものや眼には見えない電磁波やX線を送っている星もある。そしてそれらの信号は何億年前の宇宙の姿について物語っている。宇宙空間には太古に存在した多くの生きたサンプルが浮遊している。

宇宙空間に漂う物質を分析してみようという人類の好奇心は人工衛星や人間を実際に宇宙空間に打ち上げることを可能にした時からますます具体的に満たされることになった。そのような中で大自然が垣間見せてくれた炭素反応分子の神秘が今後新材料開発においてどのように解明されその応用が展開していくのか興味つきないものがある。

### 参考文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature, 318 (1985) 162.
- 2) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: Nature, 342 (1990) 354.
- 3) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abudul-Sada and H. W. Kroto: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 20 (1990) 1423.
- 4) P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz and R. L. Whetten: J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 1050.
- 5) R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Mileer, J. M. Rosamilla, R. M. Fleming, et al: Nature, 350 (1991) 320.
- 6) P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver L. P. F. Chibante and R. E. Snalky: Science, 252 (1991) 1417.
- 7) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan: Nature, 350 (1991) 600.
- 8) K. Holczer, O. Klein, S-M. Huang, R. B. Kaner, K-J. Fu, R. L. Whetten and F. Diederich: Science, 252 (1991) 1154.; K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima: Nature, 352 (1991) 222.