C₆₀分子の合成とその結晶

三重大学工学部 齋藤弥八

Yahachi SAITO: Production of C₆₀ Molecules and Their Crystals

The success in efficiently synthesizing C₆₀ has generated much interest in the physical and chemical properties of this new allotrope of carbon. In this article, methods for producing C₆₀ and other related carbon molecules are first presented, and then studies on crystallized C₆₀ molecules are briefly reviewed.

1990年夏にC₆₀の大量合成法¹⁾が発表されるや否や、堰を切ったように多くのクラスター研究者がこれに飛びついた。C₆₀の閉じた籠形構造は、同じ炭素でもこれまで知られていたグラファイトやダイヤモンドとは異なる独特の分光学的性質や固体物性をもたらす。そのため、C₆₀を代表とするフラーレン* は第3の炭素同素体と呼ばれることもある。その特異な物性はもちろんのこと、サッカーボール構造というユニークな形(第1図の挿入図)が、研究者を引きつけるのであろう。昨年の春、アルカリ金属ドーパの固体C₆₀が超伝導を発現するというビッグニュースが世界を駆けめぐり²⁾、大変話題になった。

星間塵の研究を発端として1985年に発見³⁾されたフラーレンは、今や物質科学において新しいパラダイムを開こうとしている。

1. C₆₀族フラーレンの合成

不活性ガス(通常、50から100 TorrのHeガス)中でグラファイト電極を、抵抗加熱あるいはアーク加熱により蒸発して、炭素煤を作る。その煤の中に、灼熱の気相で生成されたC₆₀、C₇₀などのフラーレンが含まれているのである。ベンゼン、トルエン、二硫化炭素などの溶媒を用いてフラーレンを煤から抽出する。煤全体に占めるフラーレン

の割合は、ガスの種類、圧力などの作製条件に依存するが、概ね10から15重量%の収率が得られる。この合成法は、金属超微粒子の生成に從來から用いられているガス蒸発法⁴⁾という技術そのものである。

いま、フラーレン研究で一番話題になっていて、次のブレイクスルーと目されている研究は、金属原子内包フラーレンの合成であろう。La, Y, Scなどの原子が炭素の籠の中に1個、2個あるいは3個も閉じ込められたフラーレンが合成されようとしている⁵⁻⁷⁾。この合成法も基本的には上述のガス蒸発法と同じであるが、この場合には蒸発材料として、金属酸化物(La₂O₃など)と炭素の混合物を焼成して作った炭素棒を用いる。得られた煤からやはりトルエンや二硫化炭素などの溶媒を用いて溶解成分を抽出し、レーザ脱離質量分析によりその抽出物の成分を調べると、C₆₀、C₇₀などの普通の純粋フラーレンの他に、M_xC₈₂(M=La, Y, Sc; x=1, 2, 3)が観察される。C₆₀ではなく、C₈₂に金属原子が入っている点が興味深い。

2. 固体C₆₀の結晶構造

C₆₀分子の切頭二十面体構造は点対称I_hを持つ。この点対称は結晶の並進対称性と両立しないので、どんな結晶構造になるのか、興味深い。第1図(a)は、カラムクロマトグラフィにより分離されたC₆₀のヘキサン/トルエン溶液を乾燥して得られたC₆₀結晶の室温における粉末X線回折プロファイルである⁸⁾。この回折プロファイルに現れている

* 六員環と五員環で編まれた中空籠形の炭素クラスターの総称(本誌、第34巻3号、p. 44 参照)

(a) C₆₀ (b) C₇₀

第1図 トルエン溶液を乾燥して得られた(a)C₆₀および(b)C₇₀粉末試料からの高分解能X線回折プロファイル⁸⁾

ピークには、1つの弱いピークを除いて、すべて fcc 格子 (格子定数, $a=1.415\text{nm}$) のミラー指数が付く。fcc 指数の付かないピークというのは、111 反射の低角側 (hcp の 10.0 反射が現れる位置) にある非対称な強度分布を持つことである。これが現れる原因は、後でも述べるように、{111}

面に平行な双晶および積層欠陥が多く存在することにより局所的に hcp 積層が形成されていることにある。ところが、トルエンの代わりにベンゼンを用いた試料では、hcp ($a=1.000\text{nm}$, $c=1.634\text{nm}$) の指数のつく結晶が成長するが、その積層シーケンスは大きく乱れている。

一方、トルエン溶液から成長する C_{70} 結晶は、第 1 図 (b) に示すように hcp 構造 ($a=1.051\text{nm}$, $c=1.722\text{nm}$) である⁸⁾。軸比 c/a が剛体球の稠密充填の場合の理想値 1.633 にほぼ等しいことから、 C_{70} 分子も等方的に回転している* (あるいは、静的

基板温度を上げると結晶粒のサイズは大きくなり、結晶性は改善されるが、まだ多くの面欠陥（双晶、積層欠陥）を含んだ多結晶膜である。fcc 構造がやはり大勢を占めるが、場所によっては積層シークエンスが複雑に乱れ、局所的に hcp 積層になっている部分もある。その例を第 2 図に示す。平均膜厚 10 nm 以下の不連続膜の段階において、金や銀などの fcc 金属の超微粒子に特徴的な多重

双晶粒子も観察される¹³⁾。

雲母の劈開面上ではC₆₀は見事なエピタキシャル成長を示し単結晶(fcc構造)となる¹⁴⁾。

最後に、超伝導を発現するA₃C₆₀化合物(A=アルカリ元素)について簡単に触れておこう。C₆₀はアルカリ金属との間に、A₃C₆₀、A₄C₆₀およびA₆C₆₀という3種類の化学量論組成を持つ化合物を形成する。超伝導を示すのはA₃C₆₀相(A=K, Rb, Cs, およびこれらの混合物)であり、fcc構造を持つ。転移温度は格子定数に比例して上昇し、K₃C₆₀(a=1.425nm)の18KからRb₂CsC₆₀(a=1.449nm)の33Kにわたって分布している¹⁵⁾。最近、アルカリ土類のCaをドーブしたCa₅C₆₀でも超伝導が見つかった¹⁶⁾。

文 献

- 1) W.Krätschmer, L.D.Lam, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman: *Nature* **347**, 354 (1990).
- 2) 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**, 600 (1991).
- 3) H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien: *Nature* **318**, 162(1985)
- 4) R.Uyeda: *Prog. Mater. Sci.* **35**, 1 (1991).
- 5) Y.Chai, T.Guo, C.Jin, R.E.Haufler, L.P.F.Chibante, J.Fure, L.Wang, J.M.Alford and R.E.Smalley: *J.Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- 6) H.Shinohara, H.Sato, Y.Saito, M.Ohkochi and Y.Ando: *J.Phys. Chem.* **96**, 3571 (1992).
- 7) H.Shinohara, H.Sato, M.Ohkochi, Y.Ando, T.Kodama, T.Shida, T.Kato and Y.Saito: *Nature* **357**, 52 (1992).
- 8) 高田, 久保田, 坂田, 原田, 齋藤, 篠原, 永島, 安藤: 日本物理学会1991年秋の年会, 29pBPS23.
- 9) P.Guyot, M.Audier and R.Lequette: *J.Phys. (Paris) Colloq.* **56**, C3-389 (1986).
- 10) P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, A.M.Denenstein, J.P.McCauley, Jr., A.B.Smith III and D.E.Cox: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- 11) R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming, R.C.Haddon, A.V.Makhija and S.M.Zahurak: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- 12) X.D.Shi, A.R.Kortan, J.M.Williams, A.M.Kini, B.M.Savall and P.M.Chaikin: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
- 13) Y.Saito, Y.Ishikawa, A.Ohshita, H.Shinohara and H.Nagashima: *Phys. Rev.* **B46** (1992) 印刷中.
- 14) W.Krakow, N.M.Rivera, R.A.Roy, R.S.Ruoff and J.J.Cuomo: *Solid State Phys.*, Submitted.
- 15) R.M.Fleming, A.P.Ramirez, M.J.Rosseinsky, D.W.Murphy, R.C.Haddon, S.M.Zahurak and A.V.Makhija: *Nature* **352**, 787 (1991).
- 16) A.R.Kortan, N.Kopylov, S.Glarum, E.M.Gyorgy, A.P.Ramirez, R.M.Fleming, F.A.Thiel and R.C.Haddon: *Nature* **355**, 529 (1992).