フラーレンの結晶構造と相転移

Crystal Structures and Phase Transitions of Fullerenes

齋藤 弥八

Saito, Yahachi

Fullerenes, a new allotrope of carbon, are hollow spherical all carbon molecules composed of six-membered and five-membered rings. Structural studies on C_{60} and C_{70} in the solid state at ambient and high pressure are reviewed. Phase transitions under high pressures are associated with molecular rotation, orientational ordering, polymerization, and/or crushing of molecules. Tentative p - T phase diagrams for solid C_{60} and C_{70} are given. Under appropriate pressure and temperatures, fullerenes in the solid state transform to polymers and diamond. Bulk moduli at low pressures (≤ 1 GPa) are also summarized.

[fullerene, C_{60} , C_{70} crystal structure, phase transition, polymer, diamond, bulk modulus]

1. はじめに

C_{60} や C_{70} (Fig.1)などの中空球殻籠形炭素分子はフラーレンと呼ぶ。これらの炭素分子が結晶を組んだ固体フラーレンの構造的安定性や反応性の研究が盛んに行われている。高圧力実験は分子間距離を調整することにより、分子内の構造と結合を調べる有効な手段である。固体フラーレンは、分子内では炭素原子が強い共有結合(sp^3 に近い sp^2 結合)で結ばれているのに対して、分子間は弱いファン・デル・ワールス力で結ばれているという特徴を持つ。低い圧力の下では、この分子間相互作用に特徴的な、柔らかい結晶として振舞う。分子同士が接近すると分子運動が制限を受るので、方位不規則から規則相への転移が促される。さらに圧力が増して分子間距離が縮んでくると、圧縮率はフラーレン分子自身のそれ(推定値843 GPa[1]、ダイヤモンドよ

り硬い)に近付くと予想されるが、その前に、フラーレン構造は変化し壊れてしまう。隣同士の C_{60} が結合してポリマーを形成したり、あるいはダイヤモンドへ転換するなど興味深い現象が高圧力下で観察されている。

2. 静水圧下における相転移

2.1 C_{60}

常圧における固体 C_{60} の結晶構造をTable1に示す。常温常圧では、球形の C_{60} 分子はfcc(面心立方)構造を持ち、高速の等方的回転運動(緩和時間 $\sim 10^{-12}$ s)を行っている。この回転運動は、温度 T を下げると、あるいは圧力 p を増すことにより制限され、fcc相からsc(単純立方)相に転移する。Fig.2にsc低温相の結晶構造の[001]方向への投影図を示す[2]。常圧では260 Kであった相転移温度 T_c は圧力の増加と共に $dT_c/dp = +104$ K/GPaの割合で上昇する[3]。固体 C_{60} の p - T 相図をFig.3に示す。

圧力-体積曲線のデータをMurnaghan状態方程式：

$$p = (B_0/B_0') \{ (V_0/V)^{B_0'/B_0} - 1 \}$$

に合わせて、求められたfcc相とsc相の体積弾性率 B ($B = B_0 + B_0'p$)をTable2に示す[4]。ここで、 B_0 、 B_0' および V_0 はそれぞれ圧力零における体積弾性率、その圧力微係数および体積である。比較のためにグラファイトのc軸およびa軸方向の線弾性率 B_0 と B_0' も示してある。グラファイト層間の弾性率から推測される C_{60} 結晶の体積弾性率はおよそ12 GPa(≈ 35.7 GPa/3)である。fccおよびsc相 C_{60} の B_0 はこの予想値よりもかなり小さい。特に、fcc相 C_{60} は常圧では随分柔らかい。

どの温度においても、 B_0 はsc相の方がfcc相よりも大

Fig.1. Molecular structures of C_{60} and C_{70} .

Table 1 . Crystal Structures of solid C₆₀ and C₇₀ at 0 GPa.

Phase	Structure (space group) lattice constant (nm)	remarks
fcc-C ₆₀	face-centered cubic ($Fm\bar{3}m$) a=1.4154 at 270 K	high temp. phase
sc-C ₆₀	simple cubic ($Pa\bar{3}$) a=1.4071 at 170 K	low temp. phase
fcc-C ₇₀	face-centered cubic ($Fm\bar{3}m$) a=1.4976 at 430 K	high temp. phase
hcp-C ₇₀	hexagonal close packed ($P6_3/mmc$) a=1.054, c=1.707 at 383 K	high temp. phase (minor phase)
rh-C ₇₀	rhombohedral ($R\bar{3}m$) a=1.0129, c=2.7852 (hexagonal cell) at 300 K	intermediate temp. phase
mc-C ₇₀	monoclinic a=1.7457, b=0.9932, c=2.7774 at 15 K	low temp. phase

きいが、 B_0' はsc相の方が小さくなっている。fcc相では、C₆₀分子の外に飛び出している π 電子雲の分布の異方性が分子の回転によって平均化され、電荷が球殻状に分布していると見なせる。これらの球殻状電荷の間の相互作用がfcc相の格子定数と B を決め、さらに B の(p の増加に伴う)急激な増加をもたらしている。一方、sc相では、電子密度の高い二重結合(6-6結合)が隣接分子の電子密度の低い五員環面あるいは六員環面に向いていて(Fig.4)、方位の秩序化した状態にある。方位秩序とは言っても、五員環(P)方位と六員環(H)方位が混じっているために、完全に規則化しているわけではない。常圧ではP方位のエネルギーの方が低いために、この方位が優勢である[5]。二つの方位の間のエネルギー差は11 meVくらいしかないので、容易に熱

Fig. 2. (001) projection of the low temperature structure of C₆₀ (space group $Pa\bar{3}$) [2].

Fig. 3. Phase diagram of solid C₆₀.

活性化される。P方位の分子の割合はFig.5に示すように温度とともに変化する[2]。260 Kではおよそ60%あったP方位の分子が、温度の低下とともにその割合が増加し、90 Kでは84%になる。90 K(ガラス点)以下では分子方位が凍結されるため、その割合はほとんど変化しない。しかし、分子間の距離はH方位の方が短かい[5]ので、圧力のかかった状態では、H方位がエネルギー的に有利になる。sc相では、圧力の増加に伴って、P方位からH方位への変化が連続的に起こっている。この方位変化が体積減少を助長し、 B_0' の低下となって現れていると考えられる。

150 Kにおいて、P方位の占有率は圧力が0 GPaから0.3 GPaに増すと、69%から40%に減少する。P方位の占有率が圧力に比例して更に減少すると仮定すると(比例定数 $\approx 1 \text{ (GPa)}^{-1}$)、0.69 GPaですべての分子がH方位をとることになる。他の温度でも同じ割合で圧力に比例した方位変化が起きると仮定し、常圧におけるP

Table 2. Bulk moduli of solid C₆₀ in fcc and sc phases, and linear moduli of graphite. The moduli are derived using the Murnaghan equation of state [4].

Temperature (K)	Phase	B_0	B_0'	Pressure range (GPa)
152	sc	10.27	17.9	0 – 1.0
236	sc	9.42	13.8	0 – 1.0
298	fcc	6.8	30	0 – 0.13
336	fcc	6.77	21.5	0 – 0.3
300	graphite			
	c axis	35.7*	10.8	0 – 14
	a axis	1250*	1	0 – 14

* reciprocal of compressibility.

方位占有率の温度依存性(Fig.5)を使って、すべてH方位になる圧力を計算することができる。この様にして得られた結果がFig.3の破線である。この曲線よりも高い圧力においては、全ての分子がH方位に規則化していると予想される。この仮説的な相境界の近く(300 K、1.1–1.4 GPa)で、 C_{60} の振動モードの異常がラマン分光により観察されている[6]。さらに、152 Kおよび236 Kでの体積弾性率の詳細な測定によると、それぞれ0.6および0.85 GPa付近で B'_0 が急激に増加することも見いだされている。 B'_0 の増大は分子方位の転換が終了したことを示唆している。

Fig.3に示したガラス転移温度 T_g の圧力による変化は熱伝導度の測定から得られたもので、 T_g は圧力と共に $dT_g/dp = +54$ K/GPaの割合で上昇する[7]。ガラス転移による熱伝導度の異常はおよそ0.7 GPaまで観測されている。

1 GPaを越える、さらに高い圧力(~22 GPaまで)のもとでもX線回折、電気抵抗などの測定が行われている。Duclosら[8]の先駆的な C_{60} の高圧力X線回折実験によると、室温で静水圧力下なら少なくとも20 GPa

Fig. 4. Atom configuration between neighboring C_{60} molecules projected along [110], the direction from C_{60} center to C_{60} center [2]. (a) The pentagon (P) orientation faces pentagons of C_{60} to double bonds (often referred to as 6-6 bonds). (b) The hexagon (H) orientation faces hexagons of C_{60} to double bonds.

Fig. 5. The fractional occupation of the P orientation as a function of temperature [2].

までは C_{60} は安定でfcc格子(多分sc相)が観察されている。しかし、圧力媒体を使わない非静水圧下では、16 GPaくらいで低対称性の構造への相転移が見いだされている。一方、電気抵抗の測定によると、Fig.6に示すように7 GPaから20 GPaの間で圧力の増加と共に電気抵抗が指数関数的に4桁減少し、20 GPaを越えると再び抵抗の増加が見いだされている[9]。前者の急速な電気抵抗の減少は、 C_{60} 分子間距離の減少のため相互作用が強くなりHOMOおよびLUMOバンドが広がり、その結果、バンドギャップが縮まったと解釈される。実際に、真性半導体領域での電気伝導度の温度依存性を使って、バンドギャップ E_g が測定され、6 GPaまでは $E_g = 1.6$ eVであったものが10 GPaでは $E_g = 1.2$ eVに減少している。また、20 GPa以上での電気抵抗の増加は、相変化の存在を示唆している。

Fig. 6. Electric resistance of C_{60} powder sample as a function of pressure (at room temperature) [9].

2.2 C_{70}

Table1に示すように C_{70} は種々の結晶構造をとる。その相転移は複雑で、試料の履歴に強く依存する。ここでは、常圧での典型的な変態順序；

高温fcc相 $\leftrightarrow$ 中間温度rh相 $\leftrightarrow$ 低温mc相、

に基づいて高圧力における相転移について述べる。これら3つの構造の単位胞をFig.7に示す[10]。Fig.8には仮説的な相図を示す。

高温fcc相では回転楕円体形の C_{70} 分子も等方的回転運動をしているが、高圧力下ではその運動が制限を受け、長軸が共通の[111]方向に揃う(Fig.9)。その結果、分子方位が部分的に規則化(分子軸回りの方位はまだ無秩序)したrh相へ転移する。川村ら[11]はfcc $\rightarrow$ rh相転移を明瞭に捕らえ、相転移温度が圧力と共に約300 K/GPaの割合で上昇することを見つけた。

fcc相は室温以下まで容易に過冷却されるので、335 Kから室温付近の固体 C_{70} には、通常、fcc相とrh相が共

Table 3. Bulk moduli of solid C_{70} in mc, rh and fcc phases. B_0 and B_0' are derived directly from pressure dependence of measured B [12].

Temperature (K)	Phase	B_0	B_0'	Pressure range (GPa)
185	mc	13.1	14.0	0–0.8
236	mc	10.1	15.4	0–1.0
296	rh	8.5	14.3	0.2–1.0
343	rh	8.4	13.7	0.2–1.0
365	fcc*	7.9	16.4	0–1.0

* fcc→rh phase change occurs partially with the increase of pressure.

存している。この場合、圧力を掛けると、まずfccからrhへの転移が始まり、徐々にfcc相の領域が減少し、rh相が増加する。0.15 GPaくらいまで圧力を加えると全てrh構造に転移する。さらに圧力を上げると、rh→mc相転移が起きる。この相境界は室温では1 GPa付近にあることがX線回折により示唆されている[11]。低温mc相では分子の回転運動は凍結し、長軸周りの方位も規則化していると推測される。

体積変化から求められた C_{70} のmc相、rh相およびfcc相の B_0 と B_0' をTable3に示す[12]。高温fcc相の B_0 は C_{60} のfcc相のそれとほぼ等しい値であるが、 B_0' は C_{60} の半分くらいの値になっている。これは圧力の増加に伴って、fccからrh相へ転移が部分的に起きているため、fcc相固有の B_0' ではなく、これより小さな値が測定されていると考えられる。分子方位が規則化(あるいは部分的に規則化)したmcおよびrh相の B_0 は不規則(fcc)相のそれより大きな値を持っている。

0.9 GPa、1170 Kの高压高温の下では C_{70} は分解し、 sp^3 結合と sp^2 結合で組み立てられた3次元ネットワーク構造あるいはグラファイト小片の集合体に変化する

Fig. 7. Unit cells of three modifications for solid C_{70} . (a) The high temperature fcc-phase, (b) the intermediate rh-phase, and (c) the low temperature mc-phase [10]. The shaded unit cells in (a) and (b) are rhombohedral primitive ones, and the shaded cell in (c) is hexagonal one.

Fig. 8. Phase diagram of solid C_{70} .

Fig. 9. Schematic drawing of close-packed planes of solid C_{70} showing molecular motions in (a) fcc, (b) rhombohedral and (c) monoclinic phases [14].

[11]。室温でも、11 GPa以上の圧力を加えると、 C_{70} の骨格構造は壊れ始め、18 GPaまでの圧力ですべてアモルファスに変化しまう[13]。

3. C_{60} の骨格構造の再構成と分解

室温ならば、少なくとも20 GPaの圧力までは C_{60} は安定で、圧力を解放すれば、可逆的に元の結晶に戻る。しかし、25 GPaを超えると、 C_{60} は壊れてしまい、他の相に不可逆的に変化する。他方、適当な温度と圧力を掛けることにより、 C_{60} 同志の化学反応が誘導され、ポリマーやダイヤモンドを作ることができる。

3.1 ポリマーの形成

5 GPa、573 Kから1073 Kのもとで1時間処理した

C_{60} は、その骨格構造が変化した新しい相を形成する。岩佐ら[15]は、酸素の無い雰囲気、 C_{60} に1時間の高圧力・高温処理を施した後、これを常温常圧に戻した C_{60} をX線回折、赤外吸収、ラマン、NMRおよびDSCにより詳しく調べた。その結果、熱処理温度が573から673 Kの範囲では格子定数の縮まったfcc相($a = 1.36$ nm)が得られ、773から1073 Kでは、菱面体構造($a = 0.977$ nm、 $\alpha = 56.3^\circ$)をとることが分った。これらの圧力誘起の新しい相は、後で述べるようにポリマーを形成していることが強く示唆されているので、それぞれfcc(pC_{60})およびrh(pC_{60})と表記されている。

fcc(pC_{60})では12個の隣接する分子が等方的に0.962 nmの距離にある。他方、rh(pC_{60})では六方格子のc面内に6個の第一近接分子が0.922 nmの距離にあり、第二近接分子がそのc面の上下にそれぞれ3個、あわせて6個が0.976 nmの距離にある。通常の固体 C_{60} における最近接分子間距離は1.002 nmであるのと比べ、fcc(pC_{60})とrh(pC_{60})では縮まっていることが分かる。

常温常圧に戻された後でも、fcc(pC_{60})やrh(pC_{60})では分子間距離が縮んだままであり、トルエンなどの溶媒に溶けない。さらに分光学的観測も C_{60} が互いに化学結合しポリマーを形成していることを強く示唆している。

固体NMRスペクトルは、元の C_{60} のスペクトル(鋭い1本のピーク)とは対照的に、どちらの圧力誘起相においても中央ピークが広がり、他に数本のピークが観察される。これは、 I_h 対称性が敗れ、幾つかの非同価な位置に炭素が存在していること示している。

fcc(pC_{60})もrh(pC_{60})も常温常圧では準安定な相であり、常圧で540 Kに加熱すると、通常のfcc- C_{60} に不可逆的に相転移する。

C_{60} ポリマーの生成機構として、隣接する分子の6-6二重結合が四員環を形成する[2+2]シクロ付加反応が提案されている(Fig.10)。立方晶や菱面体晶系では、対称性から、無限に長い一次元ポリマーは存在し得ない。fcc(pC_{60})やrh(pC_{60})では、KC $_{60}$ ポリマー相[16]のような詳細な構造解析はまだ行われれないが、それぞれのポリマーの構造について次のように推測される。fcc(pC_{60})では、部分的に、しかも12の $\langle 110 \rangle$ 方向で無

Fig. 10. Hypothetical one-dimensional polymer of C_{60} .

Fig. 11. Structure model of two-dimensional polymer in the rh(pC_{60}) phase [17].

秩序にポリマー化が起きているのであろう。rh(pC_{60})では、Fig.11に示すようにc面内で2次元ポリマーを形成している可能性がある[17]。

3.2 ダイヤモンドの形成

非静水圧力の下で、 20 ± 5 GPaの圧力で C_{60} を圧縮すると、室温でダイヤモンド(粒径2~100 nm)に転移するという報告があったが[18]、疑わしい。非静水圧力を得るのに、少し斜めに向合わせたダイヤモンドアンビルで C_{60} 粉末を圧縮したり、あるいは剃刀の刃の破片(炭素鋼製)を一緒に入れて潰すという方法がとられた。アンビルに焼結ダイヤモンド用いているため、これが欠けて試料中に混入した可能性がある[19]。

急冷・衝撃圧縮による C_{60} の崩壊や相変化も研究されている。この方法を用いると、短時間(nsオーダー)で50 GPa程度の高圧力と2000 K程度の高温が実現される。高圧力は100 nsオーダーの時間維持されるが、温度は 10^{10} K/s以上の速さで低下するため、高圧・高温相が焼入れされる。この衝撃圧縮法により得られる圧力と温度はダイヤモンドが安定な p - T 領域にあるが、その領域に滞在する時間が短い(~20 ns)ため、ダイヤモンドが十分大きく発達できない。そのため、短範囲秩序はダイヤモンドと同じであるが、長距離秩序のない“アモルファスダイヤモンド”と称する透明物質が生成される[20]。 C_{70} などの不純物や欠陥が出発物質の C_{60} 結晶に含まれていると、それがダイヤモンドの成長を促進するらしく、粒径20~30 nmのダイヤモンドが得られている[20]。

4. むすび

フラーレンはグラファイト、ダイヤモンドに次ぐ炭

素の第三の同素体と呼ばれ、1990年に大量合成法が発見されるや、爆発的な研究ブームが巻き起こった。 C_{60} の高圧物性も、初期から注目されたが、分子そのものの安定性や弾性的性質を中心に議論されてきた。また、相転移に関する研究も、広い p - T 領域の中のごく一部分(T =一定(室温)の線上、あるいは低圧力領域)に限られていた。しかし、この広い領域の一部分で作られた準安定相を丹念に調べることで、第三の同素体ならではの、興味深いポリマー相が見つかった。Fig.3およびFig.8を見ても分るように、広大な未開拓の領域がまだ横たわっている。これからも新しい物質や現象の発見が期待される。

参考文献

- [1] R. S. Ruoff, A. L. Ruoff: *Nature* **350**, 663-664 (1991), "Is C_{60} Stiffer than Diamond?"
- [2] K. Prassides, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, W. I. F. David, J. Tomkinson, R. C. Haddon, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy: *Carbon* **30**, 1277-1286 (1992), "Fullerenes and Fullerides in the Solid State: Neutron Scattering Studies."
- [3] G. A. Samara, L. V. Hansen, R. A. Assink, B. Morosin, J. E. Schirber, D. Loy: *Phys. Rev. B* **47**, 4756-4764 (1993), "Pressure Dependence of the Orientational Ordering in Solid C_{60} ."
- [4] A. Lundin, B. Sundqvist: *Europhys. Lett.* **27**, 463-466 (1994), "Compressibility of C_{60} between 150 and 335K and up to 1 GPa."
- [5] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. Matsuo: *Proc. R. Soc. Lond. A* **442**, 129-146 (1993), "High Resolution Neutron Powder Diffraction: a Case Study of the Structure of C_{60} ."
- [6] S. -J. Jeon, D. Kim, S. K. Kim, I. C. Jeon: *J. Raman Spectr.* **23**, 311-313 (1992), "High-Pressure Raman Study of Fullerite C_{60} ."
- [7] B. Sundqvist, O. Andersson, A. Lundin, A. Soldatov: *Solid State Commun.* **93**, 109 (1995), "Phase Diagram, Structure, and Disorder in C_{60} below 300 K and 1 GPa."
- [8] S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon, A. R. Kortan, F. A. Thiel: *Nature* **351**, 380-382 (1991), "Effects of Pressure and Stress on C_{60} Fullerite to 20 GPa."
- [9] Y. Saito, H. Shinohara, M. Kato, H. Nagashima, M. Ohkohchi, Y. Ando: *Chem. Phys. Lett.* **189**, 236-240 (1992), "Electric Conductivity and Band Gap of Solid C_{60} under High Pressure."
- [10] G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, J. E. Fischer, A. R. McGhie, A. L. Smith, R. M. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III: *Chem. Phys.* **178**, 599-613 (1993), "Structural Phase Transitions and Orientational Ordering in C_{70} ."
- [11] H. Kawamura, Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, T. Kikegawa, O. Shimomura, A. Aoki: *J. Phys. Chem. Solid.* **54**, 1675-1678 (1993), "Solid C_{70} at High Pressure and High Temperature."
- [12] A. Lundin, A. Soldatov, B. Sundqvist: *Europhys. Lett.* submitted, "Compressibility and Phase Diagram of C_{70} ."
- [13] C. Christides, I. M. Thomas, T. J. S. Dennis, K. Parassides: *Europhys. Lett.* **22**, 611-618 (1993), "Pressure and Temperature Evolution of the Structure of Solid C_{70} ."
- [14] C. Meingast, M. Haluska, H. Kuzmany: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, 514-518 (1994), "Thermal Expansion of C_{60} and C_{70} Single Crystals."
- [15] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter Jr., A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas, T. Yagi: *Science* **264**, 1570-1572 (1994), "New Phases of C_{60} Synthesized at High Pressure."
- [16] P. W. Stephenes, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro: *Nature* **370**, 636-639 (1994), "Polymeric Fullerene Chains in RbC_{60} and KC_{60} ."
- [17] G. Oszlanyi, L. Forro: preprint (1995), "Two-Dimensional Polymer of C_{60} ."
- [18] M. N. Regueiro, P. Monceau, J. -L. Hodeau: *Nature* **355**, 237-239 (1992), "Crushing C_{60} to Diamond at Room Temperature."
- [19] J. H. Nguyen, M. B. Kruger, R. Heanloz: *Solid State Commun.* **88**, 719-721 (1993), "Amorphization and a New Polymorph of Carbon Synthesized from C_{60} ."
- [20] H. Hirai, K. Kondo, N. Yoshizawa, M. Shiraishi: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1794-1799 (1994), "Amorphous Diamond from C_{60} Fullerene."

[1995年7月14日受理]