炭素クラスターとフラーレン

阿知波 洋次*

(受付1992年5月8日, 掲載決定1992年7月4日)

Carbon Clusters and Fullerenes

Yohji ACHIBA

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji, 192-03 Tokyo)

(Received May 8, 1992, Accepted July 4, 1992)

1. Buckminsterfullerence の誕生

1985年, Kroto, Smalley 及びその共同研究者たちは炭素クラスターの質量分析から原子数60ケのクラスターが特異的に安定であることを報告した¹⁾. 彼らが C_{60} の特異性を説明するために用いた構造モデルは斬新なアイデアにもとづいていた. 5角形を12面, 6角形を20面有する多面体, いわゆるサッカーボール構造である²⁾ (図1).

炭素同素体として sp^3 混成軌道からなるダイヤモンドや sp^2 混成軌道からなるグラファイトがあることは良く知られている. とりわけグラファイトでは6員環だけのネットワークが2次元に広がり, 必然的に平面構造をもつ. Kroto らが提唱したモデルは6員環だけの平面構造に5員環を加えて曲面をつくり, 化学的に活性なダングリングボンドを残さないように原子数60ケで多面体として閉じさせてしまうというものである. このモデルの着想にドーム構造で有名な Buckminster Fuller の建築様式があり, かれらは多面体 C_{60} 分子を Buckminsterfullerene と命名した. 中空籠型分子の提案は従来の炭素化合物ではもちろんのこと, 数多い分子のなかでもきわめてまれな構造であったため, 当然その後5年間にわたり, その正否について激しい議論を巻き起こした. Smalley らは彼らの提唱したサッカーボール構造を実験的に検証するためクラスタービーム科学の先端的技術を駆使した.

図1 C_{60} サッカーボール型分子の構造

2. C_{60} とクラスタービーム

2.1 鎖状クラスターと環状クラスター

1985年の C_{60} の提案は炭素クラスターの研究全体に拍車をかけた. 炭素クラスターは原子数によりその安定構造が大きく異なる. 炭素クラスターの安定構造にかんしては, 熱平衡にある炭素蒸気中の質量スペクトルをもとに, 古くから理論計算を中心として多くの議論がなされてきている³⁾. 初期の計算結果では原子数10ケ程度で鎖状, 環状の違いが現れるであろうと予測されていた. また, 偶数個のクラスターでは小さなクラスターでも環状構造のクラスターの安定性が示唆されていた. さらに振動, 回転等によるクラスター内部温度の上昇とともにエントロピー効果により比較的大きなサイズでも鎖状が安定に存在できるであろうとも言われていた. レーザー蒸発法により実験的研究は炭素クラスターの研究を質, 量ともに飛躍的に向上させた.

* 東京都立大学理学部 (〒192-03 八王子市南大沢 1-1)

図2 レーザー蒸発法による炭素クラスタービーム発生装置 (文献1より)。

図2に Smalley らが開発した典型的なレーザー蒸発法によるクラスター実験装置を示す⁴⁾。この方法ではロッド状あるいはディスク状のグラファイト固体にパルスレーザーを照射し、瞬時に高濃度の炭素蒸気を発生させる。炭素蒸気は初期には高温のプラズマ状態にあり、原子状炭素が主成分であると考えられる。プラズマ発生のタイミングにあわせて、冷却用 He ガスを導入し、He との衝突を利用してプラズマを冷却すると同時に、クラスターを成長させる。炭素-炭素間の結合エネルギーは4-5 eV と非常に高いが、最近では冷却ガスなしでもクラスター成長は起こるとされている。とくに、 C_2 、 C_3 の生成では光放射による冷却がクラスターの安定化に有効に働いていることが実験的に明かにされている⁵⁾。また、レーザー蒸発法ではクラスター成長の度合は冷却用に用いられる反応管の長さや直径である程度コントロールも可能であると考えられている。反応管をでた炭素クラスターはスキマーによりクラスタービームとして高真空下へ導入され、質量分析等のビーム実験に用いられる。この際、レーザー蒸発法の特徴として、中性クラスターばかりでなく、陽イオンクラスター、負イオンクラスターなど荷電炭素クラスターも同時に発生し、イオンクラスターを容易に利用できるのもこの方法をクラスターの研究に有効な手段としている。

上述した方法による最近までの小さい炭素クラスターの構造に関する成果をまとめるとつぎのようになろう。1) 低温の炭素クラスターでは原子数10を境として異なった安定構造をもつ⁶⁾。 $n < 10$ では偶、奇を問わず鎖状(直線)構造が安定であり、 $n \geq 10$ クラスターは環状構造が安定である。 $n = 4, 6, 8$ の偶数個のクラスターでは精度の良い最近の *ab initio* 計算では鎖状、環状がほぼ同一の生成エネルギーを与えるが⁷⁾、実験的には非常に多くの成分が鎖状構造である結果が得られている⁸⁾。この事柄はクラスターの安定構造決定に熱力学的要因に加えて、生成メカニズムの要因が強く反映するものと考えら

図3 レーザー蒸発法により作製した炭素クラスターの分布. $n > 32$ 以上の偶数クラスターはその後の研究により $n = 60$ 付近まで分布していることが明らかにされている (文献12より)。

れる。2) 一方、内部温度の高い条件では $n \geq 10$ でも鎖状クラスターが存在する研究成果が報告されている。原子数60ヶ程度までにおよぶ炭素クラスターの光解離⁹⁾、光脱離¹⁰⁾や水素原子付加反応¹¹⁾などの系統の実験結果はいずれも、少なくともおよそ $n = 40$ 程度まで鎖状クラスターが存在していることを示している。3) レーザー蒸発法によるクラスタービーム実験は、同時に、 $n > 30$ のうち偶数個のクラスターで鎖状、環状構造とは全く異なる炭素クラスターの世界が存在していることを明かにした。

2.2 偶数クラスターとフラレーン

1985の Kroto, Smalley の実験の前年に Exxon のグループは炭素クラスターで興味深い質量スペクトルを報告した¹²⁾。このスペクトルは図3に示すように $n = 30$ 付近を境にスペクトルの様子が全体として全く異なる2つの山(Bimodal)からなるクラスター分布をもつ。 $n < 30$ の質量スペクトルが強度の強弱はあるものの偶奇とも、全ての原子数でクラスターの生成が見られ C_n の分布をもつのに対して、 $n > 30$ では偶数個のクラスターだけで現れる C_{2n} の分布になっている。ここでは奇数個の炭素クラスターは全く消失している。このような $n > 30$ の偶数個クラスターの存在はその後フラレーン構造の提案につながっている。Bimodal なクラスター分布にかんしては Exxon グループは $n < 30$ までのクラスターが各レーザー照射ごとに発生するクラスター分布を反映しているのに対し、 $n > 30$ のクラスター分布は照射によって発生した巨大クラスター(スス)がグラファイトロッドやレーザー照射領域の壁に付着し、一旦できたススが次のレーザー光照射により脱離し、その発生源になると主張し

図4 “Shrink-Wrapping”機構によるフラーレン構造の再配列とC₂損失.

ている¹³⁾. つまり、スス状に付着した固体炭素からは $n > 30$ の偶数個のクラスターだけが発生することを示唆している. この主張は当時サッカーボールC₆₀の存在をむしろ否定的に見る実験結果として使われたが、フラーレンC₆₀がまさにススの中に存在していたことを考えると皮肉な結果である.

Smalleyらは1985年より5年間C₆₀フラーレンの存在を確かめるためにきわめて多くの検証実験を行っている¹⁴⁾. この間におこなわれたおもな研究成果をまとめると以下になる. 光解離の実験からC₃₀を境としてその解離の機構が全く異なることがわかる. つまり、 $n < 30$ では鎖状、環状問わず、解離はもっぱらC₃損失で進む. 一方、 $n > 30$ の偶数クラスターでは必ずC₂損失で解離が進む. C₂損失はフラーレン構造(5, 6員環よりなる多面体構造)から光励起エネルギーにより、一旦、C₂をユニットとする解離(C₂損失)が生じるが、ただちに“Shrink-Wrapping”と呼ばれる機構(図4参照)によりC₂分だけ小さなフラーレン構造が再生することで合理的に説明できるとした. したがって、光励起が続けばShrink-Wrappingにより偶数おきにどんどん小さいフラーレンに変化していく. もし、“Shrink-Wrapping”がフラーレン構造に対して有効に起きているとすれば、出発物としてC₆₀の中に異原子をトラップし、その後フラーレンを光解離しても中の異原子はいつまでもトラップされているだろう. 実際、SmalleyらはLa原子やK原子をC₆₀にトラップしたあと、光解離させるとC₄₄までは確かに金属原子はトラップされたままである結果を得ている. 中心に存在する金属原子イオンの大きさを考慮するとC₄₄が金属原子イオンをトラップできる最小のボールであろう、とした. この結果は逆にC₃₀以上のクラスターがすべて閉じた多面体構造つまりフラーレン構造をとっているのだという主張を裏付ける最もおおきな根拠になっている. C₆₀自身の構造と安定性は1990年に全く別の角度から試されることになった.

3. C₆₀の大量合成

1990年、Kratschmer, Huffman および共同研究者達は

図5 単離、精製されたC₆₀の赤外スペクトル.

炭素蒸気から作ったスス中に大量にC₆₀が安定に存在し、しかもきわめて容易に分離、精製できることを示した. 彼らはグラファイト棒を抵抗加熱法によりHe100 torr下で蒸発させて発生するススをベンゼンに入れるとC₆₀が溶け出し、ススから容易に分離できることを発見した¹⁵⁾. C₆₀は簡単に結晶化し、そのX線回折像が得られる. また分離したC₆₀の紫外可視や赤外吸収スペクトルを薄膜や溶液中で測定できることもでき、とりわけ赤外スペクトルに現れる4本の吸収線はサッカーボール構造にたいしてなされていた理論計算と良く一致していた(図5). 抵抗加熱法によって作製したC₆₀のさまざまな分子物性の測定はきわめて短時間のうちに進められ、半年をまたずしてKroto, Smalleyの予想していた通りであることが明らかにされた. 構造決定に一早く寄与したのは溶液¹³CNMR法であろう. C₆₀が切頭20面体、I_h対称をもつならばすべての炭素原子環境は全く等価である. また¹³C天然存在比を考慮するとボール1ヶあたり1ヶの¹³Cが存在している. したがって、もしNMRを測定すればたった1本のNMRラインからなっているはずである. 実際、測定されたNMRスペクトルはただ1本のラインからなり、またその化学シフトもまさに芳香族分子に似た142, 65 ppmに出現した¹⁶⁾(図6a). この方法はクラスタービーム実験で予想されていた第2番目の安定クラスターC₇₀にもただちに応用され、NMR強度比が1:2:1:2:1からなる見事な結果が得られている(図6c). つまり、予想されたC₇₀はI_h-C₆₀の赤道に炭素数10ヶからなる6員環の帯を加えることにより構成されている. この構造は分子点群ではD_{5h}の対称群に属し、原子環境の異なった炭素原子は5種類に分類される. この種類と強度は実測のNMRとピッタリ一致している. 精製された純物質として、しかも安定にI_h-C₆₀およびD_{5h}-C₇₀は存在することが明らかにされたわけだ

図6 C_{60} (a)および C_{70} (c)の ^{13}C NMR スペクトル (文献16より)

が、クラスター科学の観点からは興味ある問題が残された。 C_{60} の場合、5員環、6員環だけからなる多面体として I_h-C_{60} だけが唯一の解では無い。構造異性体はおよそ1800個も存在するのである。何故、1800ヶの異性体のうち I_h-C_{60} だけが安定に存在するのだろうか。もちろん、生成エンタルピーの考察をはじめ、共鳴構造数等の考察はいずれも I_h-C_{60} が最安定構造であることを示している。また、実際グラムオーダーで単離された C_{60} 試料中に I_h 以外の異性体が存在する実験的証拠はなにも無い。しかし、前節で述べたクラスタービーム実験で知られる $n > 32$ 、偶数個クラスターはすべてフラレンの生成を反映していたのであろうか。

4. 高次フラレンと魔法数

Kratschmer と Huffman らの大量合成法は液体クロマトグラフィーによるフラレンの分離・精製を可能にした。液体クロマトグラフィーの結果は、溶媒に溶けるス成分のうち90%以上は C_{60} および C_{70} で説明できるが、残りの成分にはさらに原子数の大きなフラレンが存在することを示した¹⁷⁾。筆者らの研究ではこれまでに原子数100以内のフラレンとして C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} の8種の安定フラレンの存在を明らかにしている¹⁸⁾ (図7)。また C_{60} 以下のフラレンはこれ

図7 単離された C_{76} - C_{96} のレーザー脱離質量スペクトル (文献18より)。

までの注意深い実験からもその存在は否定的である。しかし、これらの結果は逆に興味ある問題を提起した。先に述べたように C_{20} 以上のフラレンでは(C_{22} を除く)すべての偶数クラスターは5・6多面体を組み立てることができる。また、実験的にもビーム実験では、 C_{32} 以上で特異的な偶数パターンが観測され、フラレン構造を有する炭素分子の存在が強く示唆されてきた。しかし、液体クロマトグラフィーの結果は、 C_{60} 以下のフラレンは少なくとも、溶媒に溶ける安定物質としては存在していないことを示している。この理由はどこにあるのだろうか? 図8に C_{60} 、 C_{70} および C_{60} 以下のいくつかのフラレン構造を示す。図からわかるように、 C_{60} 以下のフラレンでは必ず1ヶ所以上、5員環同士が隣合う組が存在する。5員環同士が隣合うとシグマ結合の不安定性から不利になり (Isolated Pentagon Rule, IPR と呼ばれる)、不安定フラレンは単離されないとすれば、 C_{60} が最小の安定フラレンであると解釈できる。

高次フラレンの単離実験はさらにフラレンの安定性に解釈の難しい問題を与えている。つまり、 C_{70} 以上では必ずIPRを満たすフラレンは偶数個では少なくとも1個以上は存在できる。また、比較的近似の荒い計算結果でも上の8種類以外にも安定であって良いフラレンは存在しそうである。だが、実験的には、もしこれら8種以外の高次フラレンが生成しているにしても、その生成量は多くても観測された高次フラレンの10%以下である。こうした現実には安定フラレンが単なる熱力学的優劣で決定されているのではなく、生成途中の要

図8 小型フラーレンの予想される構造と I_h - C_{60} および D_{5h} - C_{70} .

図9 実際に存在が確認された C_{78} 構造異性体 (文献19より).

因が非常に大きく作用していることを伺わせる。

5. フラーレンと異性体

液体クロマトグラフィーによるフラーレンの単離の成功はこれら高次フラーレンの構造研究を大きく進ませた。単離した C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} について、溶液 ^{13}C NMR の測定が最近なされている¹⁹⁾。そこで得られた結果は非常に興味深いものである。 ^{13}C NMR 法により同定された高次フラーレンの構造をまとめると次のようになる。 C_{76} では D_2 対称のもの1種類が安定フラーレンである。 D_2 - C_{76} は光学異性体を有する²⁰⁾。 C_{78} では D_3 (2), C_{2v} (2), C_{2v} (5), の3種の構造異性体が存在する (図9)。カッコ内は異性体の生成比を示す。 C_{82} はおもに C_2 (8) 異性体からなり、低収率で C_{2v} (1), C_{3v} (1), C_2 あるいは C_s (1) が生成している。 C_{84} ではおもな異性体は D_2 (2), D_{2d} (1) からなる。ところで理論的にこうした高次フラーレンの異性体の数を調べてみると、 C_{76} (2), C_{78} (5), C_{82} (9), C_{84} (24) (カッコ内は異性体数) となっており、いくつかある候補から特定の異性体だけが安定フラーレンとして生成していることがわかる。これまでに明らかにされた安定異性体はいずれも低い対称性の構造が優先的に生成している。例えば、 C_{84} の予想される24ヶの異性体のなかには D_{6h} や T_d などきわめて対称性の高いフラーレンが含まれており、実際、理論計算の上からはこうした高対称性のフラーレンの存在が予想されていた。し

かし、実際に存在する C_{84} の主な異性体は D_2 , D_{2d} など低い対称性のものになっている。8種類の魔法数に加えて、こうした安定異性体の存在はフラーレンの生成機構解明の重要性を強く示している。

7. 金属内包フラーレン

フラーレンの特徴は既に述べたように5員環と6員環からなるカゴ型分子であり、炭素原子で組み上げられたカゴの内部に空洞をもつことである。ボールの直径が約7Åの C_{60} の場合、内側に直径4Å程度の自由空間をもつと考えられている。こうした予想にもとずき、 C_{60} 内部に異原子を閉じ込める試みはサッカーボール構造が提唱された直後から試みられてきた。

最近、有機溶媒に可溶で、大気中でも安定な金属フラーレンが作製され注目されている。Smalley らは黒鉛中にあらかじめ La_2O_3 を重量比7%程度混合したロッドから得られるスス中にトルエンに可溶、大気中で安定な LaC_{82} フラーレンが生成することを報告している²¹⁾。この場合、当初の期待の C_{60} には何故かトラップされず、 C_{82} フラーレンに選択的にトラップされたのである。 LaC_{82} はその後、Johnson らによって ESR の測定が試みられ、La 原子核スピン $I=7/2$ を反映した8本の等価な超微細構造が観測された²²⁾ (図10)。超微細構造の線幅、分裂幅の大きさから彼らはこの ESR スペクトルは $\text{La}^{3+}\text{C}_{82}^{3-}$ の電子構造で説明出来るとした。つまり、カ

図10 LaC₈₂ 金属内包フラーレンの ESR スペクトル。(a)固体、(b)溶液(トルエン)(文献22より)。

ゴ中の La 原子から 3 ケの電子が外側の炭素空軌道へ移道し、La 原子は 3+ で閉殻となる。一方、炭素パイ電子側は奇数個の電子のため、2 重項状態となり、ESR 信号を与える。この場合、電子スピン密度は半分満たされたパイ空軌道の広がりと同じになろう。金属内包フラーレンについては残念ながら現時点まで単離に成功したニュースは届いていない。数多くの研究グループが単離に向けた研究を進めていることに疑問の余地は無く、いずれ単離されるのは間違いの無いところであろう。その時、いったいどんな物性が解きあかされるのであろうか。また、クラスター科学の観点からは何故 C₈₂ に選択的にトラップされるのか、がきわめて興味深い。

8. おわりに

C₆₀ を代表とするフラーレンの研究は始まったばかりである。本稿ではクラスタービーム実験にはじまった C₆₀ 研究のごく一部を紹介したのに過ぎない。C₆₀ の大量合成法の発見は確かに飛躍的にフラーレン類の構造とその分子物性を明らかにしつつある。しかし過去 1 年半

の安定フラーレンの研究から明らかにされた炭素クラスターの性質はまだごくわずかであり、また本稿で述べてきたように多くの新しい問題を提起している。C₆₀ がどのように成長して、サッカーボールで閉じるのかはもろんのこととして、炭素クラスタービーム実験で示唆されているいくつかの興味ある問題は未解決のままである。こうした問題の解明は、そもそもススとは何かという、より大きく、しかもより一般的命題と直結した事柄である。炭素クラスターを中心としたススの研究の向こう側には、さらに、まだ知られていない炭素の新しい形態がひょっとすると横たわっているのかも知れない。

【文 献】

- 1) H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 2) サッカーボール構造は1970年に大沢、吉田らによって提唱されていた。E. Osawa, *化学*, **25**, 854 (1970).
- 3) K. S. Pizer and E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 477 (1959).
- 4) T. G. Dietz et al., *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511 (1981).
- 5) P. Monchicourt, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1430 (1991).
- 6) S. Yang et al., *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- 7) K. Raghavachari and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2191 (1987).
- 8) H. Shiromaru et al., *Proceedings of "International Symposium on the Physics and Chemistry of Finite Systems"* 1991, Richmond, Virginia.
- 9) P. P. Radi et al., *J. Chem. Phys.*, **92**, 4817 (1990).
- 10) Y. Achiba et al., *Z. Phys.*, **D19**, 427 (1991).
- 11) E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7851 (1990).
- 12) E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984).
- 13) D. M. Cox et al., *J. Chem. Phys.*, **88**, 1588 (1988).
- 14) R. E. Smalley, *Atomic and Molecular Clusters*; Elsevier: Amsterdam, 1990; p1-68.
- 15) W. Kratschmer et al., *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 16) R. Taylor et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1423.
- 17) F. Diderich et al., *Science*, **252**, 548 (1991).
- 18) K. Kikuchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 177 (1992).
- 19) K. Kikuchi et al., *Nature*, in press.
- 20) R. Ettl et al., *Nature* **353**, 149 (1991).
- 21) Y. Chai et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564 (1991).
- 22) R. D. Johnson et al., *Nature*, in press.
- 23) S. Suzuki et al., submitted to *Science*.