

# C<sub>60</sub> とは？

東京大学

丸山 茂夫

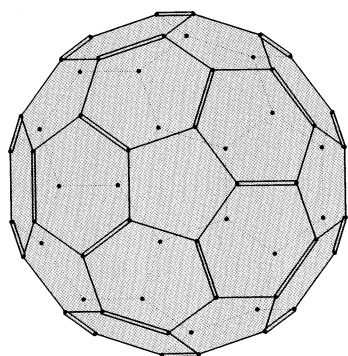
## 1. はじめに

最近の新聞や雑誌で、C<sub>60</sub>、バックミンスターフラーレン (Buckminster Fullerene)、サッカーボール分子、フラーレン (Fullerene)、またはバッキー (Bucky) などと呼ばれる記事を見かけるようになった。これらの名前は、1985年にC<sub>60</sub>が図1のような構造をもつことを提案した Smalley らによってつけられた<sup>1)</sup>。彼らは、レーザー蒸発・超音速膨張法によってC<sub>60</sub>および一連の炭素クラスタの特殊性を観察し、その分裂実験等から、ちょうどサッカーボール形状に炭素原子が配置すると考え、その幾何学形状が一見して Buckminster Fuller の設計したドームと似ていることから、この名前を採用した。炭素クラスタはC<sub>60</sub>に限らずC<sub>32</sub>から始まって少なくともC<sub>600</sub>程度の大きさまでC<sub>60</sub>と同様

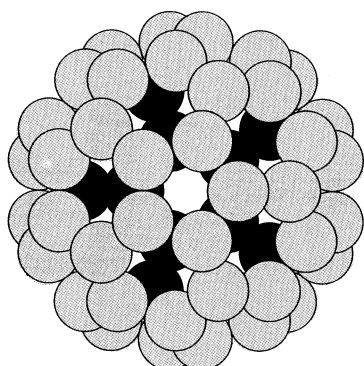
の閉じたケージ状の幾何学構造をとるので、これらをまとめてフラーレンと呼ぶ。実は、炭素原子が60個集まってサッカーボール形状となると安定であるという発想は、世界に先駆け1970年に日本の論文で紹介されている。大沢<sup>2)</sup>は、夢の芳香族分子として、C<sub>60</sub>を考えHückel法によってその安定性を調べている。

フラーレンの発見以来、真空チャンバ中で気体状態(gas phase)での実験的研究が続けられ、内部にK, Laなどの金属を含むC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>の発見、レーザー分裂、紫外光電子分光(UPS)実験などが続けられたが、1990年にKrätschmerとHuffmanら<sup>3)</sup>によってフラーレン(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)を生成・単離できることがわかり、フラーレンの研究は新段階に入った。純粋な炭素は、その幾何学構造によりダイヤモンドと黒鉛との外見のまったく異なる固体になるが、これにC<sub>60</sub>またはC<sub>70</sub>などを含めた広義のフラーレンが3番目の固体として発見されたことになる。ただし、黒鉛やダイヤモンドと違いフラーレンは決まった大きさをもつ分子である。グラム単位のフラーレンを実験の試料として準備する方法<sup>4)</sup>やフラーレンの大きさごとに分離する方法<sup>5)</sup>が示された後の研究の進み方は目を見張るものがあり、紫外・可視分光、赤外分光、ラマン分光、NMR、各種の化学反応、X線解析による結晶構造の同定に続いて、Hebardら<sup>6)</sup>はK<sub>3</sub>C<sub>60</sub>薄膜の超伝導特性(T<sub>c</sub>=18 K)を見いだした。一方、C<sub>60</sub>の空洞のなかにLa, Kなどの金属が入った分子の単離が示唆されるとともに<sup>7)</sup>、気体状態ではケージを形成する炭素原子をホウ素で置き換えることにも成功している。

今後、一連のわずかに性質の異なるフラーレンが次々に用意できるとともに、超伝導以外にもフラーレン応用が進むことになるであろう。例えば、電池、マイクロ潤滑あるいはダイヤモンドをつくるための中間体等の応用の可能性がある。単離されたフラーレンの研究はまだ始まったばかりであるが、現在の研究のペースはめざましく、1か月に50編以上の論文が発表されている<sup>8)</sup>。本論文においては、気体状態に重点を置いてフラーレンの研究を概観する。



(a) 切頭二十面体 (Truncated Icosahedron)



(b) C<sub>60</sub>

図1 C<sub>60</sub>の幾何学形状

## 2. 気体状態 (Gas Phase) の $C_{60}$

### 2-1 フラーレンの幾何学構造と分裂

図2にレーザー蒸発法によって炭素クラスタを生成する超音速ノズルの例を示す<sup>9)</sup>。黒鉛のディスクにNd:YAGの二次高調波を照射して炭素を蒸発させるとともに、上下のノズルからのヘリウムの超音速膨張によって冷却してクラ

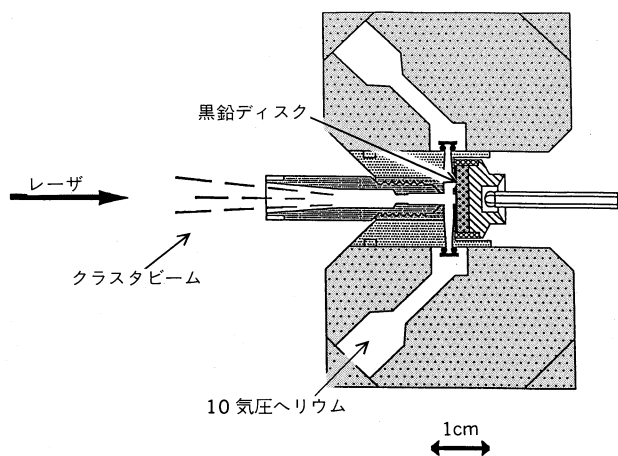


図2 超音速ノズルとレーザー蒸発<sup>9)</sup>  
(R.E.Haufler, L.-S.Wang, L.P.F.Chibante, C.Jin, J.Conceicao, Y.Chai and R.E.Smalley: Chem. Phys. Lett., 179, p.449 (1991))

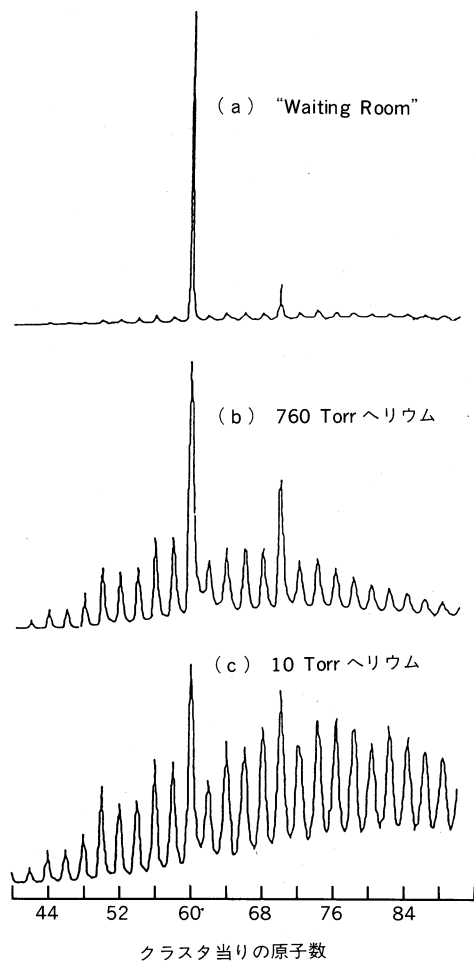


図3 炭素クラスタのTOF質量スペクトル<sup>1)</sup>  
(H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley: Nature, 318, p.162 (1985))

スタビームをつくる。この方法で生成された炭素クラスタの質量スペクトルは、例えば図3のように特異な分布となる<sup>1)</sup>。奇数個の原子によるクラスタが存在せず、 $C_{60}$ のみが卓越している。同様の方法で半導体材料<sup>10)11)</sup>や、各種遷移金属<sup>12)</sup>についても実験を行っているが、このように特異な質量スペクトルを示すのは炭素のみであり、図3(a)のように冷却の条件を変えると観察されるのはほとんど $C_{60}$ のみである。この実験結果をもとに Smalley が紙でつくった模型が図1(a)に示す $C_{60}$ の構造である。これは、正二十面体の頂点を切り落とした切頭二十面体 (Truncated Icosahedron) であり、五角形が12面、六角形が20面で頂点が60個である。この頂점에炭素原子が位置し [図1(b)], 図1(a)のように六角形間の結合を二重結合と考えれば、炭素原子のすべての最外殻電子は結合にあずかれる。Smalleyら<sup>1)</sup>は、12個の五角形と $n$ 個の六角形を組み合わせると頂点の数は $(2n+20)$ 個となり、次々に原子数偶数個のクラスタを考えられる( $C_{60}$ が完全に球形であるのに対してゆがんだ形となる)ことに着目して図3の質量分布を説明した。 $C_{60}$ 全体の直径は約7.1Å、原子間の距離は一重結合が1.445Å、二重結合が1.405Åと計算され<sup>13)</sup>、NMRによる測定でも<sup>14)</sup>1.45±0.015Å、1.40±0.015Åの2通りの結合長が識別されている。

フラーレンを強力なレーザーで励起してみると、 $C_2$ 、 $C_4$ 、 $C_6$ など偶数個の原子を失っていくことが実験的に確かめられた<sup>15)</sup>。この分裂過程のモデルを図4に示す。図4(a)の $C_2$ 分裂では、隣接する五角形の $C_2$ を失って六角形となり、外側の二つの六角形が五角形になり、結局六角形が一つ減

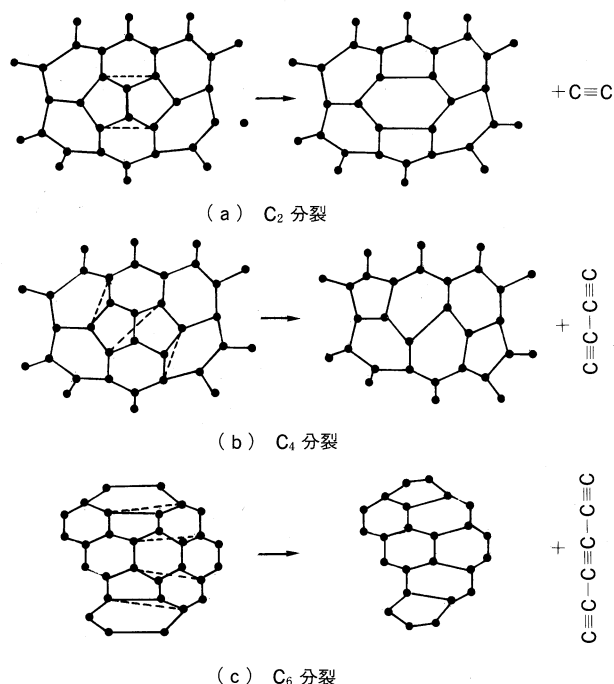


図4 フラーレンの分裂のモデル<sup>15)</sup>  
(S.C.O'Brien, J.R.Heath, R.F.Curl and R.E.Smalley: J.Chem.Phys., 88, p.220 (1988))

る。このように再構成することによって比較的小さなエネルギーでフラレンの縮小が起こる。さて、幾何学的には順に六角形を減らしていけば、 $C_{20}$  (正十二面体) まで小さくできるが、実験の結果ではフラレンとしてケージ状の形を保てるのは  $C_{32}$  までである<sup>15)</sup>。ちなみに、紫外光電子分光 (UPS) の結果によれば、 $C_{10}^-$  以下ではチェーン、 $C_{10}^-$  から  $C_{30}^-$  まではリング状の形状となる<sup>16)</sup>。

さて、大きいほうはどうであろうか。大きなクラスタの質量分析には、図5に示すようなフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴装置<sup>11)</sup> (FT-ICR) が不可欠となる。図5の左隅に図2と同じ原理のクラスタ生成部があり、クラスタイオンを中央の超伝導磁石の磁場に閉じ込め、サイクロトロン周波数が質量に逆比例することに基づく質量分析や質量選択、イオンを磁場内で数分間保持し続けるの化学反応やレーザー放射の実験ができる。これによる質量分析の例を図6(a)に示す。現在計測されている  $C_{600}$  程度までの範囲では<sup>17)18)</sup>、偶数サイズのクラスタしか観測されず閉じたケ

ージ構造となっていると考えられる。ただし、現在までに正確な形状が明らかとなったフラレンは、球形の  $C_{60}$  と楕円体の  $C_{70}$  のみであり、大きなフラレンが一重のケージ状であるか、中空の部分に小さなケージを含むオニオン構造<sup>19)</sup> であるか、あるいは小さいケージがいくつか合体したグレープ構造であるかもわからない。このため、強力なエキシマレーザーで励起実験を試みた結果が図6(b)~(e)である。フラレンは  $C_2$  単位の分裂によって順に縮小して比較的安定な  $C_{60}$  や  $C_{70}$  を経由して  $C_{32}$  となったところで崩壊する。オニオンやグレープ構造であったとすれば起こるであろう不連続な分裂はまったく観察されない。ここで、 $C_{50}$  から  $C_{150}$  の部分で、奇数サイズのクラスタができてくるかのように見えるが、実際には  $C_{100}^{2+}$  から  $C_{300}^{2+}$  であり、高安定性の炭素クラスタが固体同様の熱電子放出を起こしたものである<sup>17)</sup>。

## 2-2 分光学的性質

気体状態で調べられた代表的な性質は、図7に示すよう

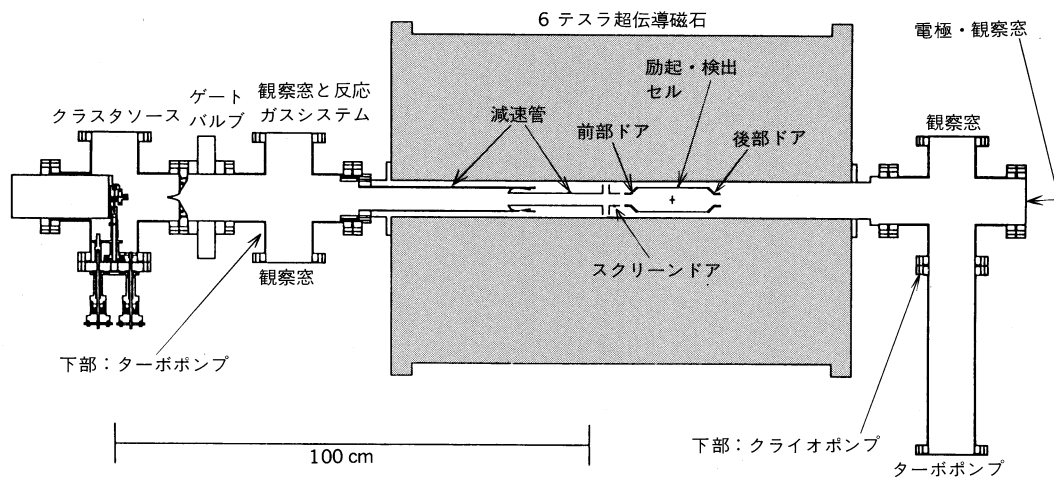


図5 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴装置<sup>11)</sup>

(S.Maruyama, L.R.Anderson, and R.E.Smallley : Rev.Sci.Instrum., 61, 12, p.3686 (1990))

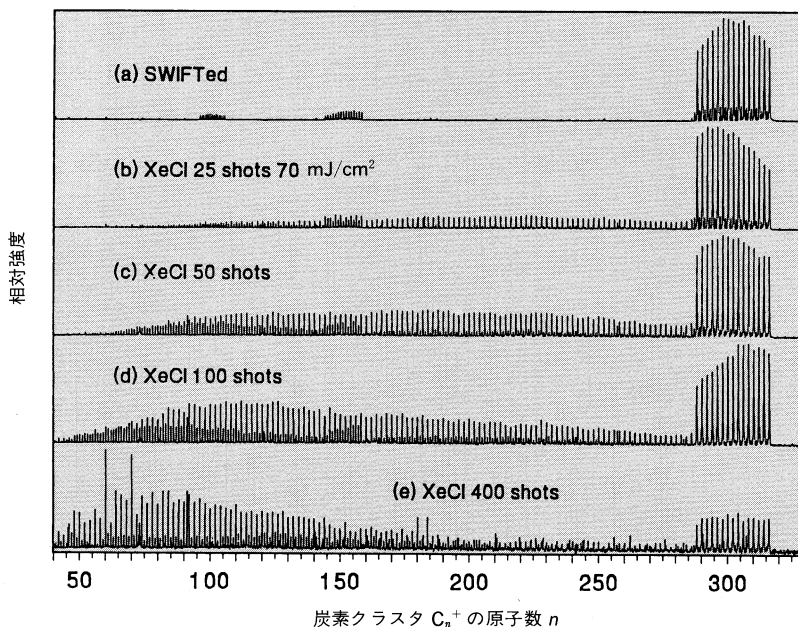


図6  $C_{300}$  の質量スペクトルとレーザー励起

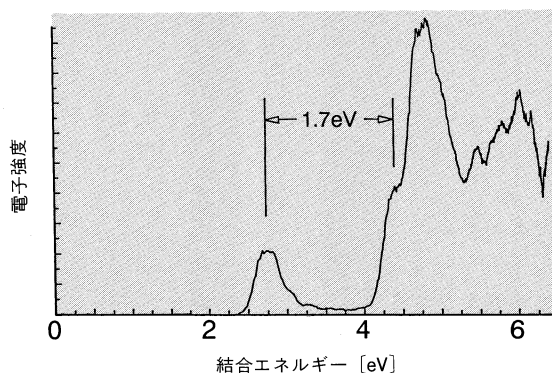


図7 紫外光電子スペクトル<sup>9)</sup>  
(出典: 図2と同じ)

なUPSである<sup>9)</sup>。図7は、 $C_{60}^-$ をArFレーザー(6.4 eV)で励起し、飛び出した光電子のエネルギーから求めた結合エネルギーの分布である。最初のピーク(2.7 eV程度)が $C_{60}$  LUMOの電子を取り出すエネルギーに対応し(EA $\sim$ 2.7 eV)、次のピーク(4.4 eV)が $C_{60}$  HOMOの電子に対応する。これらのエネルギー差1.7 eVは中性の $C_{60}$ の基底状態と最低の励起三重項状態とのエネルギー差に対応する。 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ はきわめて大きなHOMO-LUMOギャップをもち、電子親和力(EA)が小さい。EAについては $C_{60}^-$ を紫外レーザーの代わりに可変波長のレーザーで励起して正確に $2.65 \pm 0.05$  eVと見積もられており<sup>20)</sup>、Rosénら<sup>21)</sup>のLDAによる計算値EA=2.7 eV、IP=7.8 eVと合う。イオン化ポテンシャル(IP)については、Vriesら<sup>22)</sup>のシンクロトロン光による1光子イオン化実験によって $7.58 + 0.04 / - 0.02$  eVと計測されている。

### 3. ドープされたフラレン

$C_{60}$ の中央には大きな空間があり、ここに別の原子を入れられないかと考えるのは自然であろう。実際、 $C_{60}$ の発見の直後にLaを内部に含有した $C_{60}$ がつくられ、 $C_{60}$ が閉じた殻であることの有力な証拠となった<sup>23)</sup>。その後、内部にはLa, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs, Uが入ることが実証されている<sup>24)</sup>。金属原子が内部にあることは以下の2通りの実験で確かめられる。適当な化学反応を試みれば金属原子は比較的容易に反応するはずであるが、フラレンケージの内部にあると反応しない。また、レーザーで励起すれば金属原子が外側に吸着していれば簡単に分裂するが、金属原子が内部にあると次々に $C_2$ 分裂しフラレンが縮んですき間が金属原子の大きさ程度になり、ついにはフラレン自身が崩壊する。後者の実験の例を図8に示す<sup>25)</sup>。図8(a)の場合は、FT-ICRで $C_{64}^+$ と $(K@C_{60})^+$ とを選んで、レーザーによって励起した結果である。Kを含むフラレンは、 $(K@C_{44})^+$ まで $C_2$ 分裂して崩壊してしまう。一方、より大きいCsを含むフラレンは最小で $(Cs@C_{48})^+$ までしかケージ構造を保てない[図8(b)]。ここで、@を含む記号は、ドープされたフラレンの構造を簡明に表すためにSmalleyらが提案<sup>7)</sup>したものであり、かつこのなかで@の前はケ-

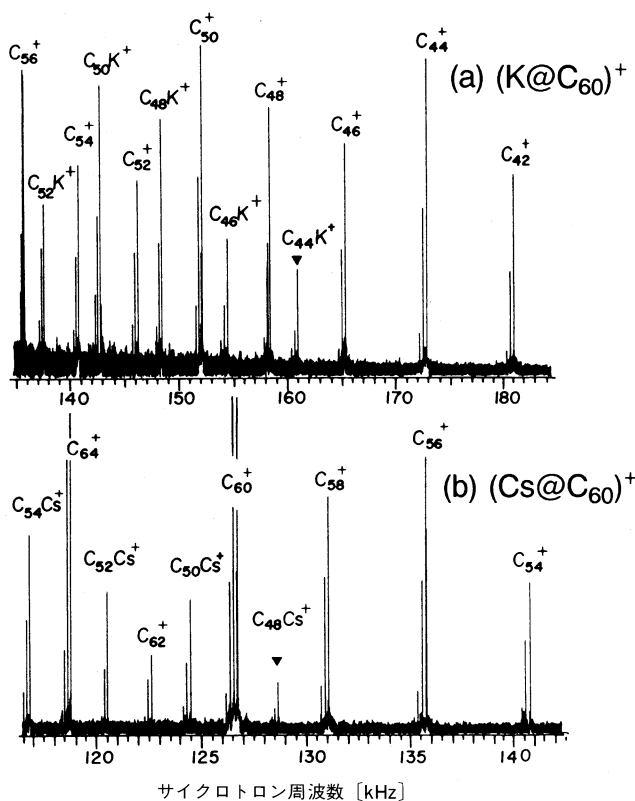


図8 内部に金属を含む $C_{60}$ の崩壊<sup>25)</sup>  
(F.D.Weiss, S.C.O'Brien, J.L.Elkind, R.F.Curl and R.E.Smalley: J. Am. Chem. Soc., 110, p.4464 (1988))

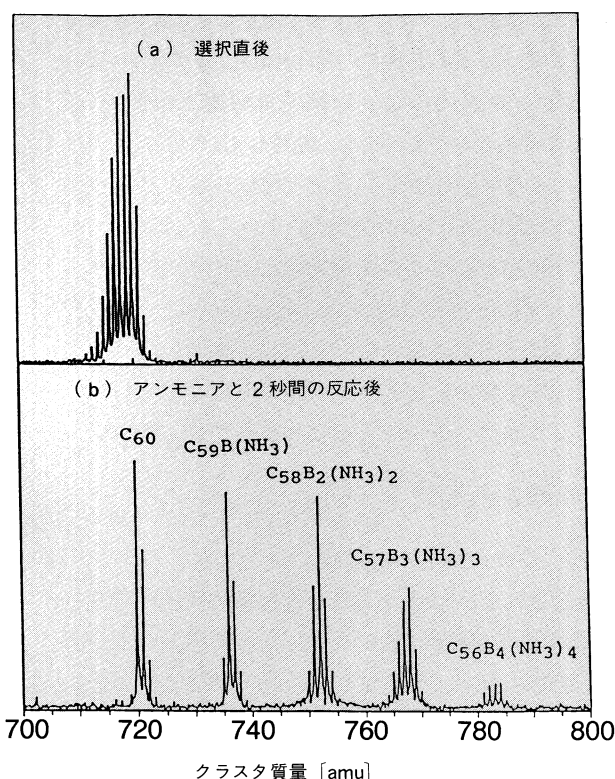


図9 ケージにホウ素を含むフラレンの化学反応<sup>26)</sup>  
(T.Guo, C.Jin, and R.E.Smalley: J.Phys.Chem., 95, p.4948 (1991))

ジ内部、@の後はケージを形成する原子、かつこの外はケージの外側に結合した原子を表す。例えば、 $C_{60}$ の炭素原子を一つBで置き換えたケージの内部にK原子があり、外側にK原子が二つ吸着していれば、 $K_2(K@C_{59}B)$ と表す。

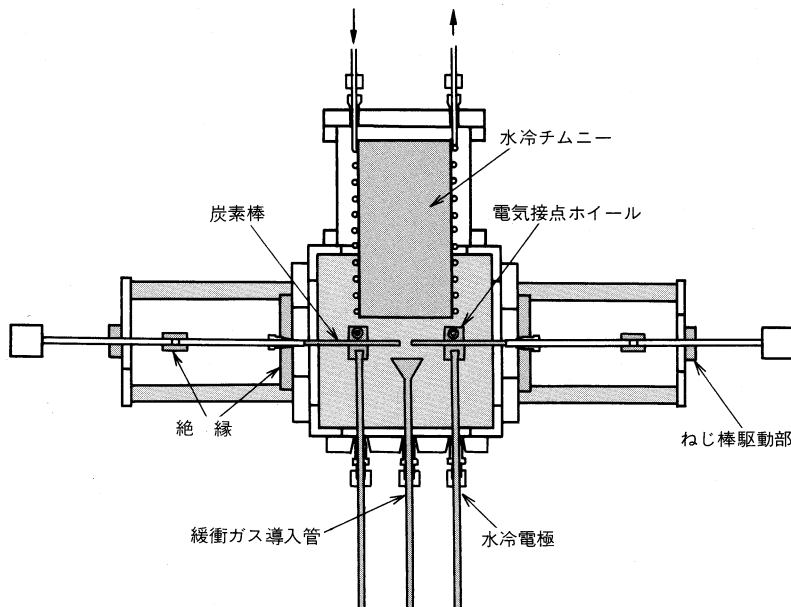


図 10 フラーレン生成装置<sup>4)</sup>

(R.E.Haufler, Y.Chai, L.P.F.Chibante, J.Conceicao, C.Jin, L.-S.Wang, S.Maruyama and R.E.Smalley: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 206, p.627 (1991))

実際、ケージをなす炭素のうちの一つあるいは二つを B で置き換えたフラーレンもつくれる。図 9(a) は黒鉛と窒化ホウ素とを混合した材料を使ってレーザー蒸発・超音速膨張法でできるクラスターを FT-ICR によって観察したものである<sup>26)</sup>。図 9(a) のクラスターに NH<sub>3</sub> を反応させると図 9(b) となる。反応後の 720 amu 近傍のピークは<sup>13</sup>C が 1.1% とした場合の C<sub>60</sub><sup>+</sup> の同位体分布と一致し (注: 720 amu 以下のピークがない), 純粋な C<sub>60</sub><sup>+</sup> である。一方, B を含む C<sub>60</sub> はルイス酸として B の数だけの NH<sub>3</sub> を吸着することから, B はケージの内部にないことがわかる。さらに, レーザー励起実験をすると単純な C<sub>2</sub> 分裂をすることから, B がケージの一部であることが実証される。すでに, (La@C<sub>82</sub>) については後述のフラーレン生成法で黒鉛と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物を固めた材料を用いることによって生成でき, トルエンで抽出できることが報告されている<sup>7)</sup>。

#### 4. 単離されたフラーレン

##### 4-1 フラーレンの生成法

発見されてみれば, C<sub>60</sub> の生成と単離は簡単である。Krättschmer ら<sup>3)</sup> が最初, 抵抗発熱によって黒鉛を蒸発させる方法に成功すると, すぐに Smalley ら<sup>4)</sup> によりグラム単位のフラーレンが生成できる簡単な装置が紹介された。図 10 はその生成装置の概略図である。原理的には, 真空チャンバに 100 Torr のヘリウムを封入して, 向かい合う黒鉛の棒を電極としてアーク放電をさせるだけであり, 電源は通常の溶接器である。黒鉛の棒をすべて蒸発させると, チャンバの壁面には 10% 程度のフラーレンを含むすすができる。これを集めて, トルエンに溶かせばフラーレンのみが溶け赤紫色になる。トルエンを蒸発させれば, C<sub>60</sub> が 80% 程度, C<sub>70</sub> が 15%, その他 C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>90</sub> 等を含むフラーレ

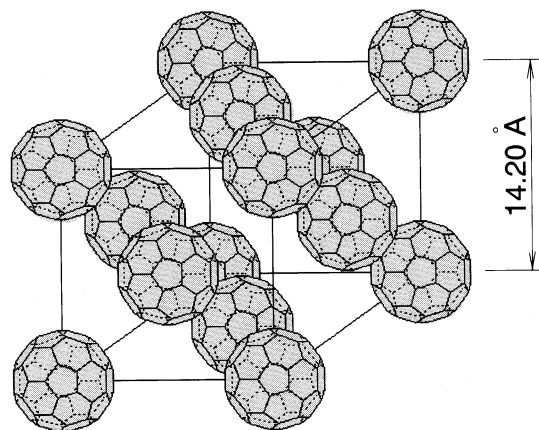


図 11 C<sub>60</sub> の結晶 (面心立方格子)

ンの混合物ができる。これをアルミナカラムのクロマト (ヘキサン・ベンゼン混合溶液) で分離すると容易に C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> が単離できる。それ以外の大きなフラーレンも注意深いクロマトで単離可能である<sup>27)</sup>。これらを結晶とするには, 最も簡単には適当な固体表面上でフラーレン溶液 (トルエン, ベンゼン) を蒸発させてフラーレンを析出すればよい。あるいは, 真空中で昇華させて (500~600°C), この蒸気を固体壁に蒸着させる。後者の方法で固体材料を選び条件を整えれば, エピタキシャル成長をさせることができる<sup>28)</sup>。

純粋な C<sub>60</sub> の常温での結晶は, 生成法によって面心立方 (fcc) と六方細密 (hcp) が混合した構造となるが, アニールすれば面心立方となる。図 11 は C<sub>60</sub> 結晶の概念図であり, 格子定数 14.20 Å<sup>29)</sup> の面心立方格子に直径 7.1 Å の C<sub>60</sub> を描いた。ファンデルワールス力によるすき間の大きい結晶であり, それぞれの C<sub>60</sub> は常温で約 10<sup>8</sup>~10<sup>9</sup> (1/s) で高速回転をしている。図 11 の結晶より密度は 1.67 g/cm<sup>3</sup> と計算でき [実測<sup>3)</sup> 値 1.65±0.05 g/cm<sup>3</sup> と一致], 黒鉛 (2.25 g/cm<sup>3</sup>) やダイヤモンド (3.51 g/cm<sup>3</sup>) と比べて非常に軽い。

## 4-2 分光学的性質

$C_{60}$ が単離されるとその構造の同定のために種々の分光学的手法が試みられた。最初に、ベンゼン溶液中でのNMRの計測 ( $^{13}C$ -NMR) により 142.68 ppm に 1 本だけピークが見られ、60 個の炭素原子がすべて等価な状態にあることから図 1 の構造が裏づけられた<sup>5)</sup>。一方、 $C_{70}$ の場合には 5 本のピークが得られ、 $C_{60}$ の赤道上に五つの六角形を配置したラグビーボール型の形状と対応する。

紫外・可視範囲の電子スペクトルは、常温で溶媒に溶かした状態で簡単に計測でき、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 同定の標準的手法の一つである。例えばヘキサン中の  $C_{60}$ は紫外に広い吸収帯があり、可視光の吸収は比較的小さい (211(nm)s, 256 vs, 328 m, 404 w, 450~640 vw; ここで, vw, w, mw, m, ms, s, vs の順でスペクトル強度の程度を表す)<sup>30)</sup>。 $C_{70}$ のほうがやや込み入った構造で 650 vw, 544 w, 469 w, 378 ms, 359 mw, 331 m, 236 vs, 215 vs にピークをもつ。一方、超音速ビームの  $C_{60}$ および  $C_{70}$ に対する 2 光子イオン化法 [R 2 PI, 図 12(a), 最初の励起三重項状態の寿命は 40  $\mu$ s 程度] や溶液中でも 77 K まで冷却すると [図 12(b)] 常温溶媒中では識別できない構造が見えてくる<sup>31)</sup>。

振動スペクトルについては、 $C_{60}$ が最初に発見されて以来、星間の未知の吸収帯(DILS<sup>32)</sup>, diffuse interstellar line spectrum) との関連で早くから着目されていた<sup>33)</sup>。さっそく、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{60}^+$ 、 $C_{60}H_{60}$ のイオンや化合物がこの候補と

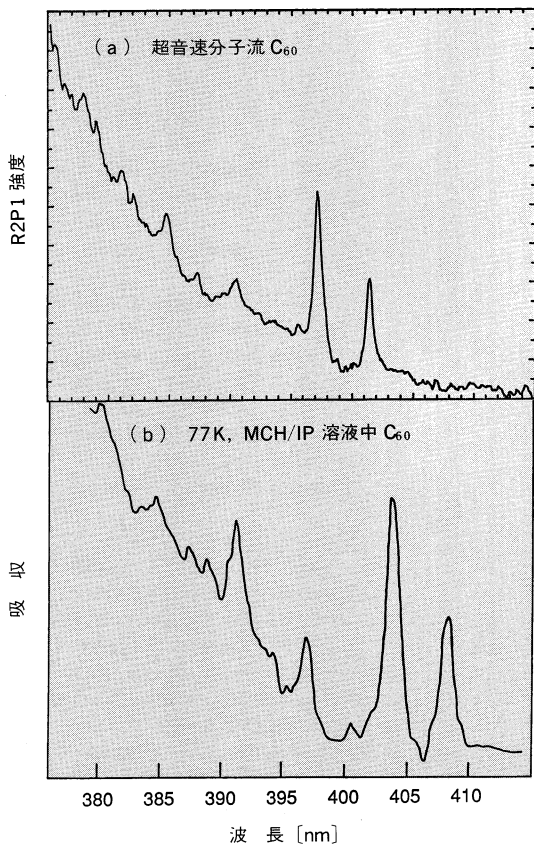


図 12  $C_{60}$  の紫外・可視スペクトル<sup>31)</sup>  
(R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, M. R. Faelich, R. B. Weisman, R. F. Curl and R. E. Smalley: J. Chem. Phys., 95, p. 2197 (1991))

なった。図 13 に Hare ら<sup>34)</sup> が実測したスペクトルと Negri ら<sup>33)</sup> が計算したもの (QCFF/PI) とを比較して示す。 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ の場合とも未知の DILS とは一致しないが、よく似たパターンであり、これらのイオンあるいは化合物が宇宙に大量に存在している可能性を示唆する。

図 14 に Bethune ら<sup>35)</sup> が昇華法によって準備した薄膜にアルゴンイオンレーザー (514 nm) を照射して測定した  $C_{60}$  および  $C_{70}$  によるラマン散乱スペクトルを示す。 $C_{60}$  については、図中の Negri ら<sup>33)</sup> の計算結果とよく対応し、最低エネルギーの 273  $cm^{-1}$  が  $C_{60}$  球を押しつぶす  $H_g$  モード、次の 497  $cm^{-1}$  は全対称に伸縮する  $A_g$  モード、最も強く現れる 1469  $cm^{-1}$  は一重結合と二重結合とが逆位相で伸縮する  $A_g$  モード (五角形が伸縮; 図 1(a) 参照) と同定される。

## 4-3 化学反応

$C_{60}$ の単離に伴い各種の化学反応が観測された。Smalley ら<sup>36)</sup> がバッチ還元によって ( $@C_{60}$ )  $H_{36}$  をつくり、かつ逆に水素を取り除く反応も示したのを初めとして、完全にフ

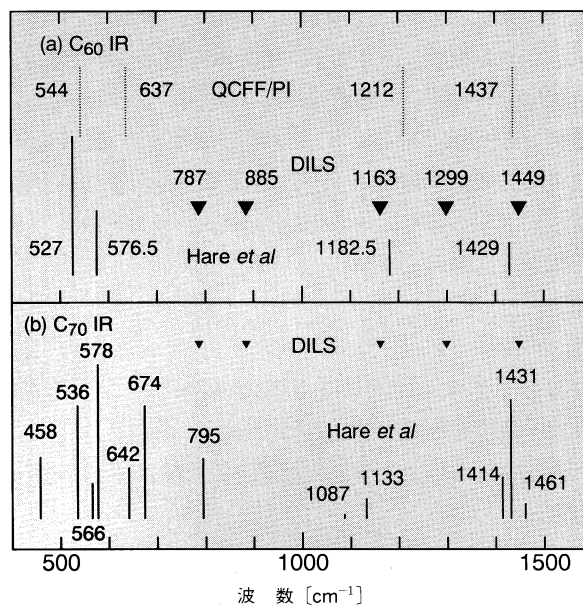


図 13  $C_{60}$  および  $C_{70}$  の赤外スペクトル

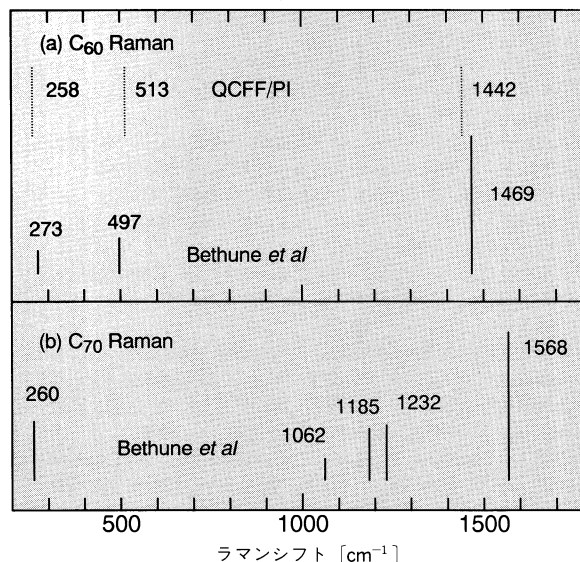


図 14  $C_{60}$  および  $C_{70}$  のラマンスペクトル

ローリネートされた( $@C_{60}$ ) $F_{60}$ <sup>37)</sup>, Pt, Pdの金属錯体<sup>38)</sup>, オスミウム酸  $C_{60}$ <sup>39)</sup>などが報告されている<sup>40)</sup>.

## 5. $C_{60}$ の応用

数個の電子の授受によっても分子構造はきわめて安定であることから新しい電池の材料として、黒鉛に代わる安定なマイクロな潤滑材としてダイヤモンド生成の中間体として<sup>40)</sup>, 等の応用が模索されたが、最も脚光を浴びているのは有機高温超伝導材としての応用である。

Hebardら<sup>6)</sup>が $C_{60}$ 結晶にKをドーブすることによって $K_3$  ( $@C_{60}$ )のマイスナー効果を観察したのを皮切りに、次々にKよりイオン半径の大きいアルカリ金属をドーブすることによる超伝導現象が観察された。Kのドーブによって臨界温度 $T_c=18$ Kであったが、ルビジウムをドーブ $Rb_3$  ( $@C_{60}$ )すると $T_c=28$ K<sup>41)</sup>となり、さらにRbとCsを混合して $Cs_2Rb$  ( $@C_{60}$ )とすることによって現在の最高臨界温度 $T_c=33$ K<sup>42)</sup>が得られた。 $M_x$  ( $@C_{60}$ ) ( $M$ はKかRbを表す)は、 $x \leq 3$ のとき安定なfcc格子となり<sup>43)</sup>,  $M_6$  ( $@C_{60}$ )ではbcc格子となる。超伝導特性は $M_3$  ( $@C_{60}$ )の結晶構造相に特徴的に観察され、( $@C_{60}$ )や $M_6$  ( $@C_{60}$ )の結晶相は絶縁体となる。イオン半径の大きいCsの場合、 $Cs_3$  ( $@C_{60}$ )がbcc格子となり、超伝導性を示さないが前述のようにRbを混入した $Cs_2Rb$  ( $@C_{60}$ )はおそらくfcc格子を保ち超伝導体となる。

## 謝 辞

筆者のクラスタに関する研究はRice大学のRick E. Smalley教授と共同で行われた。また、小沢国夫博士にコメントをいただいた。ここに謝意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, **318**, p. 162 (1985)
- 2) 大沢映二: *化学*, **25**, p. 854 (1970)
- 3) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature*, **347**, p. 354 (1990)
- 4) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.-S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, p. 627 (1991)
- 5) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto: *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1423**, p. 1425 (1990)
- 6) 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**, p. 600 (1991)
- 7) 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**, p. 7564 (1991)
- 8) R. E. Smalley: *Buckminster Fullerene Bibliography*, available upon request to R. E. Smalley, Dept. of Chemistry, Rice Univ., Po Box 1892, Houston, Texas 77251, U. S. A., E-mail: res@bucku.rice.edu, Fax: 713-285-5320, Tel: 713-527-4845
- 9) R. E. Haufler, L.-S. Wang, L. P. F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **179**, p. 449 (1991)
- 10) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **93**, 7, p. 5349 (1990)
- 11) S. Maruyama, L. R. Anderson and R. E. Smalley: *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 12, p. 3686 (1991)

- 12) S. Maruyama, T. Guo, C. Chen, R. T. Laaksonen and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- 13) M. Häser, J. Almlöf and G. E. Scuseria: *Chem. Phys. Lett.*, **181**, p. 497 (1991)
- 14) C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer and J. R. Salem: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, p. 3190 (1991)
- 15) S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **88**, p. 220 (1988)
- 16) S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **144**, p. 431 (1988)
- 17) S. Maruyama, M. Y. Lee, R. E. Haufler, Y. Chai and R. E. Smalley: *Z. Phys. D*, **19**, p. 409 (1991)
- 18) H. Y. So and C. L. Wilkins: *J. Phys. Chem.*, **93**, p. 1184 (1989)
- 19) S. Iijima: *J. Phys. Chem.*, **91**, p. 3466 (1987)
- 20) L.-S. Wang, J. Conceicao, C. Jin and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **182**, p. 5 (1991)
- 21) A. Rosén and B. Wästberg: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 26, p. 8701 (1988)
- 22) J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke and I. V. Hertel: *Chem. Phys. Lett.*, submitted
- 23) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto and R. E. Smalley: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, p. 7779 (1985)
- 24) R. F. Curl and R. E. Smalley: *Science*, **242**, p. 1017 (1988)
- 25) F. D. Weiss, S. C. O'Brien, J. L. Elkind, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, p. 4464 (1988)
- 26) T. Guo, C. Jin and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **95**, p. 4948 (1991)
- 27) 阿知波洋次: 第1回 $C_{60}$ 総合シンポジウム講演要旨集, p. 61 (1991)
- 28) 桜井正敏, 多田博一, 齊木幸一郎, 小間 篤: 第1回 $C_{60}$ 総合シンポジウム講演要旨集, p. 83 (1991)
- 29) R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tyco, G. Dabbagh, A. M. Muijsce, M. L. Kaplan and S. M. Zahurak: *Mat. Res. Soc. Proc.*, **206**, p. 691 (1991)
- 30) R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. N. Diederich, Y. Rubin, R. Ettl, C. S. Foote, A. P. Darmanyan and J. W. Arbogast: *Mat. Res. Soc. Proc.*, **206** (1991)
- 31) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, M. R. Faehlich, R. B. Weisman, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Chem. Phys.*, **95**, p. 2197 (1991)
- 32) A. Webster: *Nature*, **352**, p. 412 (1991)
- 33) E. Herbig: *Astrophys. J.*, **196**, p. 129 (1975)
- 34) F. Negri, G. Orlandi and G. Zerbetto: *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 1, p. 31 (1988)
- 35) J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, A. W. Allaf, S. Balm and D. R. M. Walton: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **6**, p. 412 (1991)
- 36) D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang and H. J. Rosen: *Chem. Phys. Lett.*, **174**, p. 219 (1990)
- 37) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **94**, p. 8634 (1990)
- 38) J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **14**, p. 966 (1991)
- 39) B. Chase and P. Fagan: *J. Am. Chem. Soc.* (communication), submitted
- 40) J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibato and R. J. Saykally: *J. Org. Chem.*, **55**, p. 6250 (1990)
- 41) J. S. Miller: *Advanced Materials*, **3**, 5, p. 262 (1991)
- 42) M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak and A. V. Makhije: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, p. 2830 (1991)
- 43) K. Tanigaki, T. W. Eddesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima: *Nature*, **352**, p. 222 (1991)
- 44) P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich and K. Holczner: *Nature*, **351**, p. 632 (1991)

## 執筆者連絡先

丸山 茂夫  
東京大学工学部機械工学科  
〒113 東京都文京区本郷7-3-1