

フラーレンの生成

東大工 丸山茂夫

1. はじめに

1990年に発表された抵抗加熱法⁽¹⁾や接触アーク放電法⁽²⁾などの手法によって、実験用材料として少量の C_{60} や C_{70} を入手することは困難でなくなり、その後の爆発的なフラーレン研究の広がりは目をみはるものがある。ところが、フラーレンの量的生成方法がいわば偶然に発見されたこともあり、その生成機構に関しては依然として未知の部分が多い。このため、 C_{60} 、 C_{70} をさらに大量に効率よく生成する方法や、高次フラーレン、ナノチューブや金属内包フラーレンについてのマクロな量の生成方法の解明は手探りの状態である。そこで、本稿ではフラーレン生成に関する知見を、実際の生成方法と生成機構のそれぞれの側面から整理する。

2. フラーレンの発見

1985年に米国Rice大学のSmalleyら⁽³⁾は、黒鉛固体をレーザーで蒸発させ、同時に超音速膨張によって冷却してできる炭素クラスターの質量スペクトルを測定し、原子偶数個のクラスターが卓越していることと C_{60} のみが極端に多量に観測されることから、 C_{60} の幾何学形状としてサッカーボール型（切頭二十面体: Truncated Icosahedron）の構造を考え、バックミンスターフラーレン (Buckminsterfullerene) と命名した。この奇妙な名前は彼らがこの構造を思いつく段階で有名な建築家Buckminster Fullerの設計したドームがヒントとなったからである。これ以来、バッキー (Bucky)、またはフラーレン (Fullerene) などという名称が一般的になった。一般に、 C_{60} をバックミンスターフラーレン、バッキーと呼び、 C_{60} 以外に C_{70} などの一連のケージ状の炭素クラスターを含めてフラーレンと呼ぶ場合が多い。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ろうというアイデアは、大澤が世界に先駆けて1970年に夢の芳香族分子として日本の論文に発表している⁽⁴⁾。

その後、1990年の多量生産法^(1,2)と単離法⁽⁵⁾の発見によって C_{60} と C_{70} のサンプルが多く研究者の手に届くこととなり、内部に金属原子を含むフラーレン^(6,7,8)や筒状のフラーレン^(9,10)、各種化学反応、Hebardら⁽¹¹⁾によるアルカリ金属をドーピングした K_3C_{60} の超伝導特性 ($T_c=18K$) の発見、ダイヤモンド生成などの話題が次々に現れた。

3. 実際のフラーレン生成

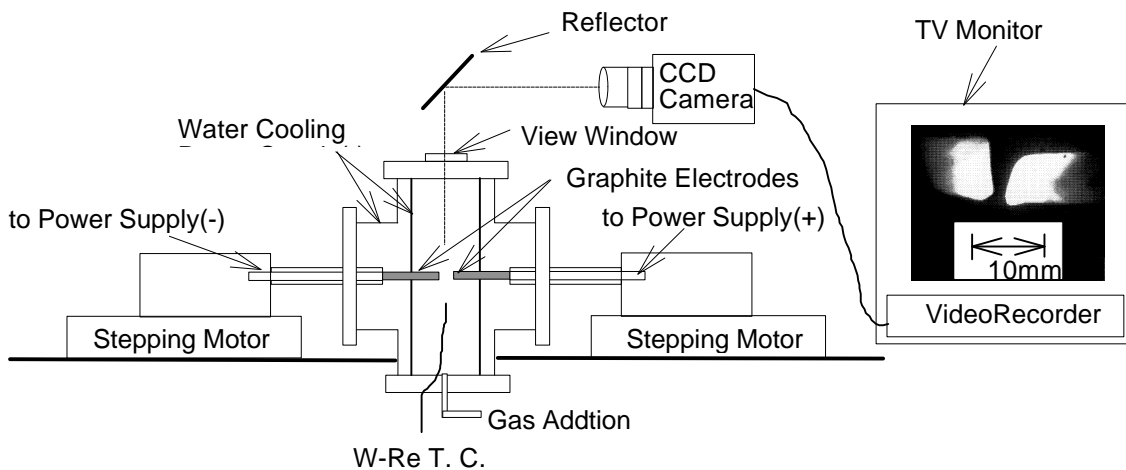


図1 アーク放電法によるフラーレン生成装置の例

フラーレンの生成機構を考えるうえで、現実のフラーレンの生成方法とこれらによって得られるフラーレンの種類と量についての十分な検討が不可欠である。ここで、抵抗加熱法やアーク放電法などのようにマクロな量の

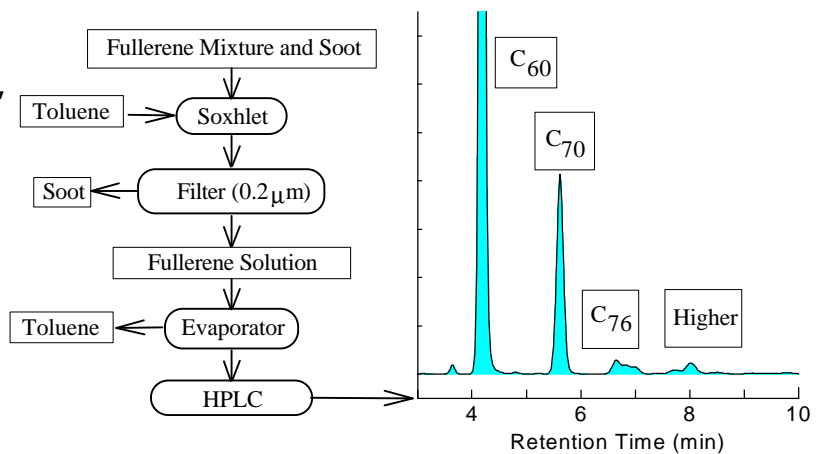


図2 フラーレンの精製と分離の例

のフラーレンを生成する方法と質量分析器で検出可能なフラーレンを生成する方法については別々に考える。すなわち、それぞれの方法によって生成されるフラーレンが同じ生成機構をもつと仮定するのはやや危険であるからである。マクロな生成実験の場合にはフラーレン生成過程での反応や温度などの境界条件を定量的に測定することが容易ではないが、フラーレンの絶対的な生成率が求められる。一方、レーザー蒸発超音速膨張を用いた質量分析器による実験によって、反応過程についてのより詳細な検討が可能であるが、消耗した炭素材料のどの程度の割合が測定の対象になっているかを見極めるのは非常に難しい。

アーク放電法

発見されてみればマクロな量の C_{60} の生成と単離のプロセスは比較的単純であった。1990年にKrätschmerとHuffmanら⁽¹⁾が、抵抗加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⁽²⁾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1はこれを改良したアーク放電法による装置の例である⁽¹²⁾。原理的には、真空チャンバーで空気を除いたうえでおよそ100 Torrのヘリウムを封入して、黒鉛を電極としてアーク放電をさせるだけである。その後の典型的な分離法⁽¹²⁾を図2に示したが、これも非常に単純である。生成されたススをトルエンに溶かせばフラーレンのみが溶けて赤紫色になる。トルエンを蒸

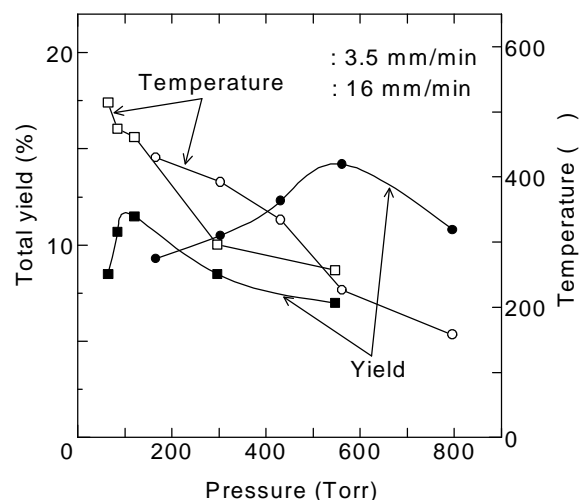


図3 フラーレンの収率とヘリウム圧力

発させれば、 C_{60} が80%程度 C_{70} が15%程度を含むフラーレンの粉末ができ、これをクロマトグラフィーで分離すると容易に C_{60} 、 C_{70} と高次フラーレンが単離できる。微量に生成される高次フラーレンや金属内包フラーレンの単離にはもっぱら高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が用いられ、場合によっては数段階に分けた根気のいる作業を必要とする⁽⁸⁾。最近では、ちょうど C_{60} が入る籠状の分子カリックスアリンで C_{60} のみを吸着して他のフラーレンと分離する方法⁽¹³⁾なども考案され大量分離への可能性が探られている。

最も多くの稼働例のあるアーク放電法についてさえ、フラーレン生成に関する最適条件が完全に調べられているわけではない。フラーレンの生成率に影響する実験的パラメータとして、緩衝ガスの種類と圧力、炭素棒のギャップ長(送り速度)、放電電流、放電電圧、炭素材料のサイズと種類、緩衝ガスの流れ、反応容器のサイズと冷却特性等があり、これらをフラーレンの生成機構の理解なしに最適化するのは不可能である。一例として、図3にフラーレン収率のヘリウム圧力への依存性を異なる炭素棒送り速度について比較したものを示す⁽¹²⁾。炭素棒の送り速度が16mm/minと比較的速い場合には、通常報告されているように^(2,14)ヘリウム圧力が100Torr程度の時にフラーレン生成率が最大となる。ところが、送り速度をより遅くするとフラーレン生成率を最大とするヘリウム圧力は500-600Torrまで高くなり、生成率がより大きくなるという結果が得られている⁽¹²⁾。多くの実験において、これらの実験的パラメータは最初に発表されたもの^(1,2)から殆ど変わっておらず、真の最適条件は相当異なる可能性もあり得ると考えるべきである。

その他のマクロなフラーレン生成方法

表 1 フラーレンを生成する各種手法

Heating Method	Buffer Gas	Total Yield	Generation Rate	Higher	Metal	Ref.
Contact Arc	He: 100-600 Torr	15%	≈1g/h	C ₇₀ /C ₆₀ ≈10%	<0.1%	2,12
Resistive	He: 200 Torr	14%	≈0.3g/h	C ₇₀ /C ₆₀ ≈10%	<0.1%	1
Flame	Benzene-O ₂ -Ar: 100Torr	9%	≈0.1g/h	Good	?	16,17
Laser	Ar: 500 Torr	15%	≈0.1g/h	Good	Good	2,15
Solar	Ar: 50 Torr	?	<1mg/h	C ₇₀ /C ₆₀ ≈10%	Good?	20
Electron Beam	2x10 ⁻⁵ Torr	0.5%	<1mg/h	Good	?	18
Sputtering	He: 3 Torr	0.5%	<1mg/h	Good	?	18
Laser & Supersonic	He: 50-200 Torr	<0.1%	Mass Spec	Good Cont.	Good	3

マクロな量のフルーレンを生成する方法として、抵抗加熱と接触アーク放電法以外にもレーザー加熱^(2,15)、燃焼^(16,17)、スパッタリング⁽¹⁸⁾、電子ビーム⁽¹⁸⁾、るつぼの加熱⁽¹⁹⁾、太陽光⁽²⁰⁾等を用いた方法が報告されている。これらの手法による違いを、代表的な緩衝ガスの種類と圧力、溶媒抽出されるフルーレンの総収率、代表的な時間当たりのフルーレン生成量、高次フルーレンの割合、金属内包フルーレン合成の可能性、代表的な文献の順に表1にまとめた。緩衝ガスについては数百Torrのヘリウムを用いる場合が多いが、レーザー加熱法^(2,15)においてはヘリウムを用いるとフルーレンの生成はほとんど見られず、1000K程度以上の高温のアルゴンを緩衝ガスとすることが必要となる。また、電子ビームによる場合には緩衝ガスは必要とされず、緩衝ガスの役割は単純に熱的な境界条件を設定するためのものと考えられる。フルーレンの総収率、代表的な時間当たりのフルーレン生成量については、前述のように最もよく検討されたアーク放電法についてさえ、一定の条件下では従来にない条件下でフルーレン生成率の最大値が得られることから、多次元の実験パラメーター空間の局所的な極大値でしかない可能性は否定できない。高次フルーレンに関しては、燃焼の場合にはC₆₀よりもC₇₀の方が多く生成されるなどの興味深い結果が得られている。アーク放電法においても緩衝ガスの圧力を高くするなどの実験パラメータの変化によってC₆₀の収率に対するC₇₀の収率の割合が増加することから⁽¹²⁾、実験条件によってはこのようなことが起こるかもしれない。

これらのことから，適当な不活性ガスの雰囲気中で炭素材料が炭素原子又は小さなクラスター程度の大きさまで分解できる温度と適当な冷却がなされれば収率の多少はともかくC₆₀やC₇₀等のフラーレンが生成できると考えられる．ただし，生成に適した不活性ガスの条件，温度，気体状炭素の密度，冷却速度といった物理的パラメーターを特定するには至っていない．

マイクロな量のフラーレン生成と質量スペクトル

黒鉛材料を用いてレーザー蒸発超音速膨張冷却法によって生成した炭素クラスターの陽イオン質量スペクトルを観察するとC₁からC₂₀程度まではすべての原子数について連続的なスペクトル，C₃₂以上については原子数偶数個のクラスターについての連続的なスペクトルが得られる⁽²¹⁾．前者は，およそC₁₀程度以下の大きさの場合は直鎖型の構造，それ以上の大きさの場合は環状の構造と考えられる⁽²²⁾．一方，C₃₂より大きなクラスターはフラーレン構造を持つと考えられ，FT-ICR⁽²³⁾による実質的な分解能の限界であるC₆₀₀程度まで炭素原子数偶数個のみのクラスターが観察されている⁽²⁴⁾．さらに，C₆₀₀までのクラスターについてのエキシマレーザー励起による崩壊実験でC₂あるいはC₄崩壊⁽²⁵⁾が確認されていることから⁽²⁴⁾，すべてフラーレン構造を持っていると考えられる．このような実験によっても冷却過程を変化させることによって特にC₆₀の相対的生成率を増やすことができるが⁽³⁾，全体に対する収率を求めることは困難である．また，飛行時間法(TOF)やFT-ICRによる質量スペクトルは，適当な方法でイオン化したクラスターを測定していること及び，装置の構造上の問題により質量領域によって測定の感度が著しく異なることに注意が必要である．ただし，Ehbrechtら⁽²⁶⁾のCO₂レーザーによってSF₆を加熱して気体のC₂H₂からフラーレンを生成した質量分析実験では，連続のCO₂レーザーを用いたときの生成物を溶媒抽出可能な程度集めており，原理的には収率が求まる．

さらに，地下鉱脈中⁽²⁷⁾や宇宙空間⁽²⁸⁾にも自然なフラーレンが存在するとの可能性が示唆されており，これらが生成された環境についての考察も非常に興味深い．

高次フラーレンと金属内包フラーレン

高次フラーレンや金属内包フラーレンとなるとこれらを量的に生成するための実験的パラメーターさえ明らかでない．特に高次フラーレンや金属内包フラーレンの生成について考える上では，生成法とともに生成後の大気中の反応や有機溶媒への溶解や分離過程について考慮する必要がある．金属内

包フラーレンが大気中の環境を苦手とすることや高次フラーレンの方が C_{60} , C_{70} よりもトルエンなどに溶けにくいこと等に注意を要する。

C_{60} より大きな炭素クラスターの場合にも少なくとも現在まで測定されている C_{600} 程度の大きさまでは一重のケージ状の構造となると考えられるが⁽²⁴⁾, 幾何学構造が完全に同定されているのは C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} , C_{84} 程度までで^(29,30), これ以上の高次フラーレンについては相当な種類の異性体があり, 詳細な同定作業が進められている段階である。奇妙なことに, 抽出されるフラーレンのサイズはマジック数となり, C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} となっている^(29,30)。レーザー蒸発超音速膨張法による質量スペクトルの場合には C_{60} より小さなフラーレンが観察されるし, 炭素原子偶数個のフラーレンは C_{60} と C_{70} を除いて殆どそのマジック数を示さずに生成される。

フラーレンの中央には他の原子が入るに十分な大きな空間があり, C_{60} の発見の直後にLaを内部に含有した C_{60} が作られて以来, La, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs, U等の各種の金属入りフラーレンが実証された⁽³¹⁾。ところが, 最初に溶媒抽出されたのは^(6,7,8) $La@C_{82}$ であり, その後も $Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$ など C_{82} の内部に金属を含むものもつぱら抽出された⁽³²⁾。さらに, $Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, Y_2C_{84} などの抽出がなされているが⁽³³⁾, 本当に金属がフラーレンのケージの内部に存在しているかという基本的問題を含めて, 謎の多い話題である。ついでに, ケージを構成する炭素原子の1つをBで置き換えた変形フラーレンの一群なども観察されており⁽³⁴⁾, 話題はつきない。

一方, ナノチューブは^(9,10), 筒の部分が螺旋状の六角形配列, 両端に五角形を含んで半球状の蓋をしたような巨大フラーレンの一種と考えられる。その生成はもっぱらアーク放電生成装置の陰極にみられ, 電場の影響など他のフラーレンとは異なる生成機構をもつと考えられる⁽¹⁰⁾。

4. フラーレンの生成機構

C_{60} や C_{70} 等の極めて対称性の高い構造を炭素原子が自己形成するメカニズムは, 炭素原子の最も興味ある化学反応であり, かつ, C_{60} より大きなフラーレンやグラファイトの方がエネルギー的には安定であるにもかかわらず, 実用的なフラーレン生成装置では C_{60} が特別に選択的に生成され, フラーレン全体の80%程度までを占めることや, 溶媒抽出される高次フラーレンのマジック数, 金属内包フラーレン生成の選択性などはフラーレン生成の動力学的な機構を考えなければ説明できない。フラーレンが生成される過程でどのような中間体をとるかの種々のモデルが提案されている。

Smalleyら⁽²⁾は, C_2 や C_3 が次々に結合してネットワーク構造を形成する段階

で、すべてが六員環であれば完全に平面状のネットワークとなり黒鉛が生成されるが、途中でネットワークの欠陥として五員環ができると一定の曲率をもつようになり、ちょうど12個の五員環が導入されたときに完全に閉じたフラレンとなると説明している。ここで、エネルギー的に不利な五員環の導入を促す機構として、中間生成物のダングリングボンドの総数が五員環を導入した三次元構造の場合の方が少なくなることであると考へ、水素原子などのようにダングリングボンドを終結される原子が存在するとこの機構が働かずにフラレンよりは黒鉛が選択されるとしている。少量の水分子の存在によってフラレンの収率が極端に減少することが知られており⁽²⁾、マクロな量のフラレンの発見を1990年まで阻んでいたものは、わずかな量の水素原子の存在がフラレンよりは黒鉛を選択させるからであると考へた。また、本来五員環をネットワーク構造に導入すると局所的に不利なエネルギー状態となり、五員環が二つ並ぶようなネットワークは許されないとする Isolated Pentagon Rule (IPR)を提案した。C₆₀よりも小さなフラレンの場合にはこのルールを満たす幾何学形状は存在せず、C₆₀の場合に唯一このルールを満たす幾何学形状は切頭二十面体である。さらに、C₆₂、C₆₄ではこのルールを満たす幾何学形状は存在せず、次にこれを満たすフラレンはC₇₀である。これは、実験的事実とよく符合する。一般にマクロに生成されるフラレンがIPRを満たすとの仮定は、高次フラレンの幾何学構造を決めるうえでの拠り所となっている。

全く異なった考へ方として、フラレンを生成するときの材料として用いている黒鉛の平面的な炭素ネットワークの破片が変形し、丸まってフラレンとなると考へるモデル⁽³⁵⁾や一旦ナノチューブができた後で分裂してフラレンとなるとのモデル⁽³⁶⁾が提案され、分子動力学法によってこのような変形の過程が計算されている⁽³⁵⁾。ところが、¹²Cと¹³Cの同位体を用いた生成実験によって⁽³⁷⁻³⁹⁾、黒鉛材料のネットワークがそのまま丸まってフラレンとなる可能性は否定され、一旦は炭素原子あるいはC₂やC₃といった小さなクラスターレベルまで分解した後にフラレンが生成しているとの証明がなされており、これらのモデルは成立しないと考へるのが一般的である。ただし、分解した炭素原子が再度平面ネットワークを形成してからこれらのシナリオに従うという可能性までは否定できない。

Heathは⁽⁴⁰⁾、原子レベルまで分解した状態からはじまり、C₁₀程度の大きさまでの直鎖型のクラスターが成長し、さらにC₁₀からC₂₀程度の大きさの環状のクラスターを経て、C₃₀程度の大きさのフラレン構造となり、ちょうどレーザー励起によるC₂崩壊⁽²⁵⁾の逆の反応によってC₂が加わり、より大きなフ

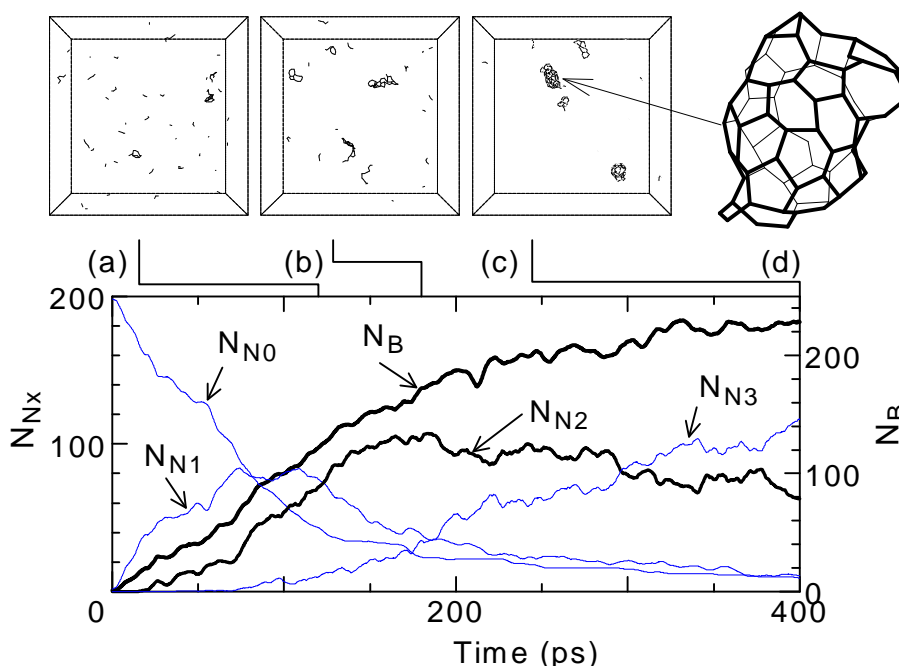


図4 分子動力学法によるフラーレン生成過程のシミュレーション

ラーレンに成長していくとのモデルを提案している．ここで， C_2 の追加は五員環が隣り合うところで起こりやすいと考え，ちょうど C_{60} になってIPRを満たすまで急速に反応が進むと考えている．レーザー蒸発超音速膨張法による質量スペクトルの特徴を素直に表現したモデルであるとともに，アーク放電法等の生成によって C_{60} が特に選択的に生成される事実を説明しうることが特徴である．

阿知波ら⁽¹⁴⁾は，適当な大きさの環状クラスターが積み重なってフラーレンが形成すると考えるリングスタッキングモデルを提案し，具体的にどのような中間体を経てフラーレンが実現できるかを詳細に検討した．IPRの条件と中間生成物のエネルギー的な安定性も含めて考えると，現在単離ができていない高次フラーレンのマジック数^(29,30)や C_{76} ， C_{82} ， C_{84} の異性体⁽⁴¹⁾の幾何学構造の説明を可能とする非常にパワフルなモデルである．

最近では，質量選別されたクラスターイオンを2-5Torrのヘリウムを充填して弱い電場を加えたドリフトチューブに照射することによるイオンクロマトグラフィーによって， C_{60}^+ の異性体である環状や二重環，三重環のクラスターが高温状態で変形してフラーレン構造となることが示され^(42,43)，これらの構造を経てフラーレンが生成するとのモデルが主張されている．さらに，ランタンを内包するフラーレン $La@C_{60}$ も同様な二重環構造 $La(C_{60})$ が変形して生成するとの解釈がされている⁽⁴⁴⁾．実験的な事実に基づき，非常に有力なモデルではあるが，実験に供されるクラスターはレーザー蒸発超音速膨張冷却法によるものであり，必ずしもアーク放電法などの生成方法で同様の異性体

のクラスターが存在するとは結論できない。実際，シリコンクラスターについて似通ったレーザー蒸発クラスター源からさえ別の異性体が選択的に生成され議論となったこともあり⁽⁴⁵⁾，注意が必要である。

フラーレンの生成過程の動力学については，分子動力学法を用いたシミュレーションの試みがなされている^(46,47)。炭素原子密度と緩衝ガスの温度を適当に仮定したうえで，ランダムな位置と速度をもつ炭素原子が凝縮する過程を計算することで図4に示すような不完全ではあるものの閉じた構造のクラスターを計算することができる⁽⁴⁷⁾。図4は，一辺80 Åの立方体の中に200個の炭素原子を配置し，温度制御を行って炭素原子の平均温度を3000 K一定に保った場合の結果であり，結合配位数 x の原子数 N_{Nx} および系の総結合数 N_B の時間変化とスナップショットとを示した。この場合には120ps程度で図4(a)に示すように，多くは C_3 程度のクラスターであり，なかには C_9 程度までの長い鎖状の構造もある。時間の経過とともに系の代表的なクラスターの大きさが次第に大きくなり，図4(b)の180psでは C_{12} 程度の鎖状と環状構造及び C_{30} の平面ネット構造が現れ，400 ps後には2つの殆ど閉じた形の大型のクラスターが観察された。図4(d)に得られた最も大きいクラスター（炭素原子数70個）の結合の様子を描いた。八員環やボンドを2つしか持たない炭素原子（10個）が存在するものの，基本的には五員環と六員環から成る不完全フラーレンであると考えられる。計算時間の制約のために，相当大胆な仮定が導入されており，結果の解釈には注意が必要であるが，フラーレン生成過程の理解の可能性を秘めている。

5. おわりに

フラーレンの生成機構の解明は，炭素原子が C_{60} のような対称性の高い構造を自己形成するという理論的興味とともに，フラーレンのより高効率合成手法の開発，高次フラーレンや金属内包フラーレンなどの各種の構造の実用的な合成方法の模索のためにも，非常に重要な課題である。いくつかのモデルの提案がなされて，それぞれ一部の実験事実を説明するが，どれか一つのモデルで C_{60} の生成率が10%にも達する理由や高次フラーレンのマジック数の理由などをすべて明快に説明できるとはいいがたい。本稿ではフラーレン生成の実際についてと重要なモデルについて整理して今後の生成機構解明への足がかりとすることを試みた。

参考文献

- (1) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature*, **347**, 354 (1990).
- (2) 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**, 627 (1991).
- (3) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, **318**, 162 (1985).
- (4) 大澤: *化学*, **25**, 854 (1970).

- (5) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto: *J. Chem. Soc. Chem. Communications*, **1423**, 1425 (1990).
- (6) 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).
- (7) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando: *J. Phys. Chem.*, **96**, 3571 (1992).
- (8) K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 67 (1993).
- (9) S. Iijima: *Nature*, **354**, 56 (1991); T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan: *Nature*, **358**, 220 (1992).
- (10) R. E. Smalley: *Materials Science and Engineering*, **B19**, 1 (1993).
- (11) 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).

60

