

# 新しい炭素「フラーレンファミリー」

## 1. はじめに

純粋炭素固体はダイヤモンドにも黒鉛にもなることが知られているが、最近これらに加えて第三の炭素同素体フラーレンの存在が明らかとなった。図1の  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , 炭素ナノチューブのように5員環と6員環のネットワークで閉じた中空殻状の炭素分子をフラーレンと呼ぶ。幾何学のオイラーの定理によれば、5員環の数は常に12個で、原子数は偶数である。図1(a)の  $C_{60}$  は、切頭二十面体と呼ばれる最も球に近い多面体、いわゆるサッカーボールの形である。6員環のみからなる黒鉛が平面構造となるのに対して5員環が加わることによって曲率ができ閉じた幾何学形状となるが、5員環同士は隣り合わない信じられている。

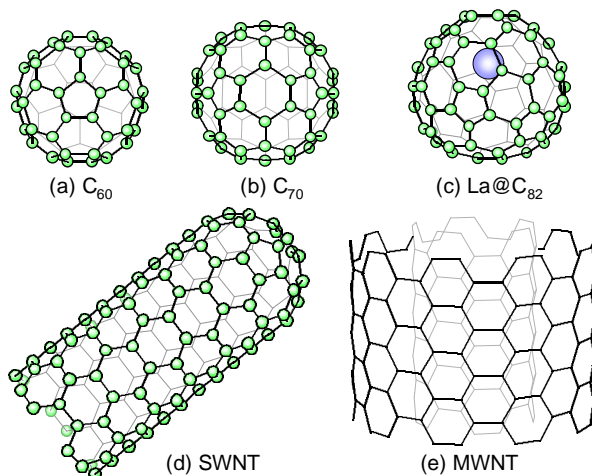


図1. フラーレンファミリーの幾何学形状。(a)サッカーボール型  $C_{60}$ , (b)  $C_{70}$ , (c)金属内包  $La@C_{82}$ , (d)単層ナノチューブ, (e)多層ナノチューブ

## 2. クラスターの謎解きと $C_{60}$ の発見

昨年度のノーベル化学賞がフラーレンを発見した Smalley, Kroto, Curl に与えられたことから分かるように、この発見は極めてインパクトのあるものであった。Smalley ら<sup>(1)</sup>は、黒鉛試料にレーザーを集光して蒸発させ、同時にヘリウムガスの超音速膨張で冷却してできるクラスターの質量分析を行った。図2(b)<sup>(2)</sup>に示すように原子奇数個のクラスターが欠落していることと  $C_{60}$  の強度が大きい点に着目して  $C_{60}$  などのクラスターが球殻状の幾何学構造を持つと考えた。また、この形状が有名な建築家 Fuller の設計したドームと似ていることから、フラーレンの名前が付けられた。

ところで、炭素原子60個がサッカーボール形状で安定であろうという発想は、これ以前に大澤<sup>(3)</sup>によって日本の論文に発表されていたことを付け加えておく。

## 3. クラスターから分子へ

1990年に Krättschmer ら<sup>(4)</sup>が全く偶然に発見したマクロな量のフラーレンの生成方法は実に簡単であった。図3に最近のアーク放電法による装置<sup>(5)</sup>を示すが、真空容器に約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。でき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

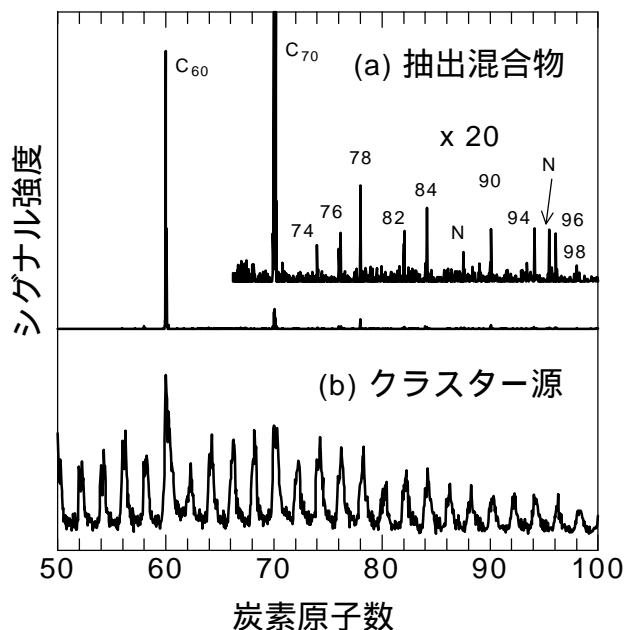


図2. フラーレンの質量スペクトル<sup>(2)</sup> (a) アーク放電法で生成したフラーレン混合物(測定はFT-ICR法) (b) クラスター源で生成したフラーレン(測定はTOF法)

エンを蒸発させれば、 $C_{60}$  が80%程度  $C_{70}$  が15%程度を含むフラーレンの粉末ができ、これを液体クロマトグラフィーで分離すると容易に  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  が単離できる。さらに図2(a)に測定例を示すようによりサイズの大きい高次フラーレン ( $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ , ...) もできる。この

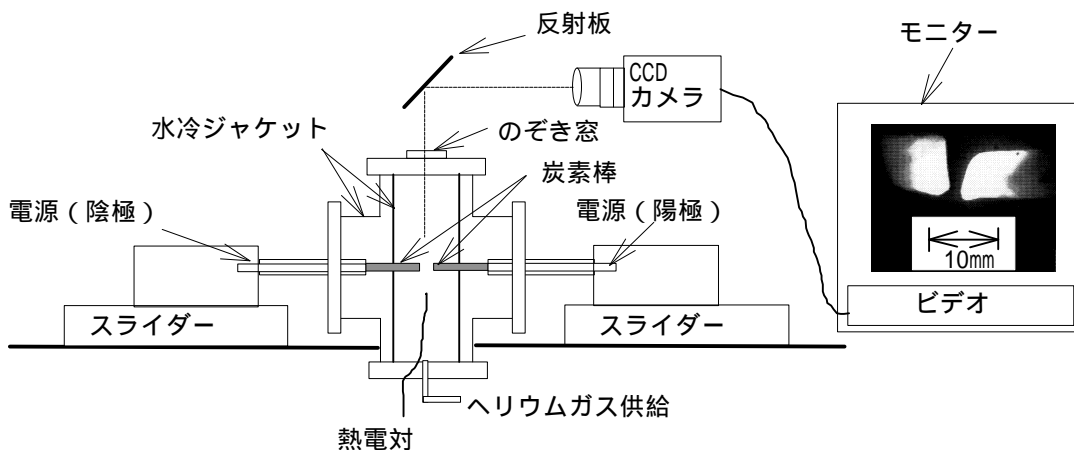


図3. アーク放電法によるフラーレン生成装置<sup>(5)</sup>

数列は謎の一つで、単純な幾何学構造やエネルギーの計算からは説明できない。マクロなサンプルによって  $C_{60}$  や  $C_{70}$  の形状が同定され、その安定性からクラスターではなく分子と呼ばれるようになった。

4. どうして  $C_{60}$  が球形になるのか

一旦アーク放電やレーザー照射で原子状態になった炭素がどうして  $C_{60}$  のような形を作るかが最大の謎であり、色々な説が唱えられている。一例として著者ら<sup>(6)</sup>の分子動力学法の結果を図4に示す。アーク放電で孤立原子状態となり、ヘリウムガスによって適当な冷却速度で冷やされたとする。 $C_{10}$ 以下のクラスターは鎖状の形状を、 $C_{10}$ ~ $C_{20}$ 程度までは環状を好む。その後より大きくなると平面的ネットワーク構造となる。このあと冷却速度が適当な場合には3次元ランダムな構造に小さな炭素原子やクラスターが次第に追加されていく。最初に  $C_{60}$  になったところで十分にアニールされ安定な幾何学形状になるとそこで反応が終わる。一方、安定な  $C_{60}$  になり損ねると次に安定な  $C_{70}$  まで反応が進む。

5. フラーレンファミリーと応用

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、アーク

放電法の炭素棒に僅かに金属を混ぜることによって、図1(c)の  $La@C_{82}$  のように各種の金属入りフラーレンが生成されている。生成率は極めて低いですが、Sc, Y, Laなどがケージの内部に入ることが分かっている。ただし、 $C_{60}$  や  $C_{70}$  ではなくなぜか  $C_{82}$  や  $C_{84}$  に好んで入る。

一方向に伸びたフラーレンが炭素ナノチューブと呼ばれるもので[図1(d,e)],最初にアーク放電法の陰極電極の堆積物として多層のチューブが発見されたが<sup>(7)</sup>,最近では僅かに混入させたNiやCoなどの金属を触媒として単層のナノチューブが大量に生成できることが分かっている。これらのチューブは原子レベルで完璧なカーボンファイバーである。

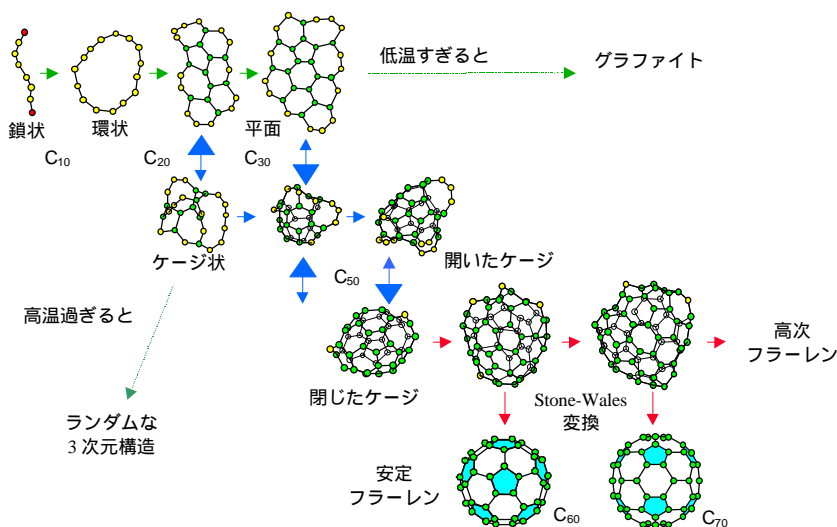


図4 分子動力学法に基づくフラーレン生成過程のモデル<sup>(6)</sup>

C<sub>60</sub> は面心立方格子(fcc)の結晶となり，これにカリウムなどの金属をドーブすると超伝導特性が現れることが分かっている（最高臨界温度 33K）．また，フラーレンを高圧下で潰してダイヤモンドを作るとか，非線形光学材料としての利用，潤滑剤としての利用，電池の材料にするなどのアイデアがあふれている．また，ナノマシンの車軸にもナノチューブは最適であろう．

#### 参考文献

- (1) H. W. Kroto et al, Nature 318, 162 (1985).
- (2) 丸山他，第 34 回伝熱シンポ，685 (1997).
- (3) 大澤，化学 25, 854 (1970).
- (4) W. Krätschmer et al., Nature 347, 354 (1990).
- (5) 丸山他，第 32 回伝熱シンポ，569 (1995).
- (6) 丸山・山口，機論 B63-611 (1997)，印刷中．
- (7) S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).