

## 1 - 4 節 生成機構

## 1-4-1 様々な生成機構モデル

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．アーク放電やレーザー照射による加熱によって一旦は原子状態になった炭素がどのような反応過程を経て， $C_{60}$ のような極めて対称性の高い構造を選択的に形成するかが最大の謎であるが， $C_{60}$ よりも $C_{70}$ さらにより大きいフラーレンや黒鉛の方がエネルギー的には安定であることからこの説明は簡単でない．アーク放電法などで生成する高次フラーレンの魔法数  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  と異性体構造の選択性，金属内包フラーレンにおける金属の選択性(La, Y, Sc, ..)と魔法数  $M@C_{82}$ ,  $M@C_{84}$ ，単層ナノチューブ生成における金属の役割などについても謎が多い．さらに，現在のところ陽イオンの質量分析のみで観察される  $LaC_{60}$  や  $CaC_{60}$  はどのような構造であるかも未解明である．これらの謎に対する理論的な興味とともに，金属内包フラーレンの大量合成，ナノチューブ生成の制御などの可能性に向けて生成機構を検討することは不可避である．

Smalley ら<sup>(1)</sup>は炭素クラスターのネットワーク構造に5員環を加えることによってダングリングボンド数が減少することを示し，ペンタゴンロードと呼ばれるモデルを提案している[図 1(a)]． $C_2$  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，5員環が加わると一定の曲率をもち，ダングリングボンド数が減少するために5員環による歪みを勘案してもエネルギー的に有利になると説明している．ここで，5員環が2つ並ぶようなネットワーク構造は局所的に極めて不利なエネルギー状態となるため存在できないという Isolated Pentagon Rule (IPR)の基で，成長過程で常に5員環数を最大としてダングリングボンドを減らすような構造を選択していくと自動的に  $I_h-C_{60}$  構造が形成される．

阿知波ら<sup>(2)</sup>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されると考えるリングスタッキングモデル[図 1(b)]を提案している．前述のペンタゴンロードとの違

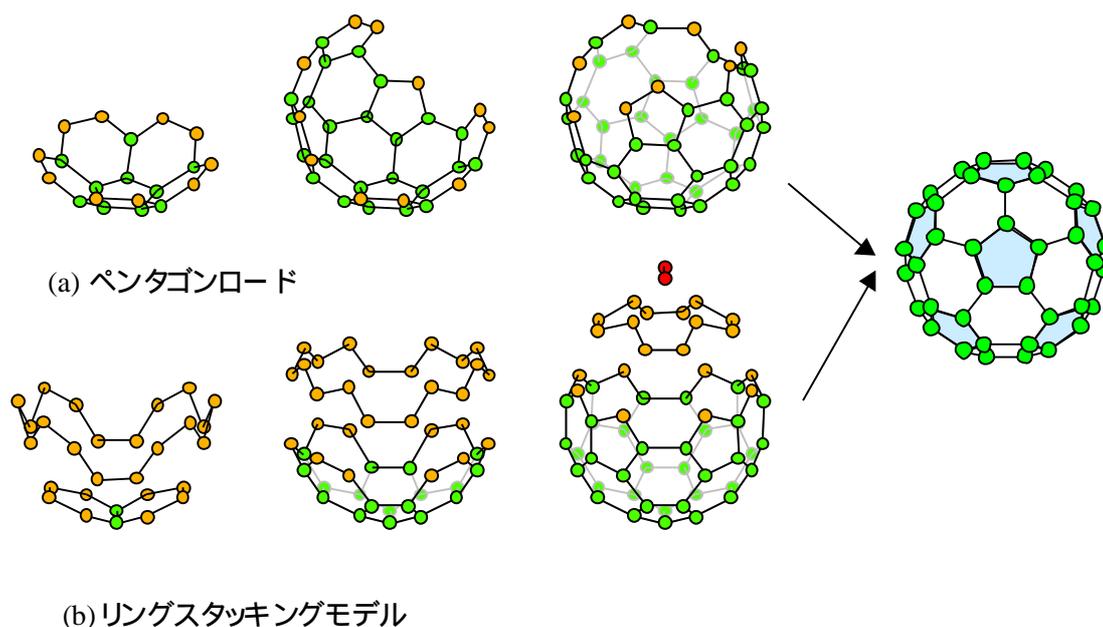


図1 ペンタゴンロード<sup>(1)</sup>とリングスタッキングモデル<sup>(2)</sup>

いは、成長段階で  $C_2$  や  $C_3$  が加わるか環状クラスターが加わるかである。実際にレーザー蒸発クラスター源では  $C_{10}$  程度から  $C_{20}$  程度の範囲で環状のクラスターが多量に生成されるものの、都合がよく環状の構造が積み重なるか、環状のクラスターが結合した場合のポテンシャルリリースによってそれ以前の構造が保存されうるかなどの批判もあり得るが、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、高次フラレンの魔法数<sup>(3)</sup>や  $C_{76}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  で選択的に生成される異性体<sup>(4)</sup>の幾何学構造を説明できる非常に強力なモデルである。

Heath<sup>(5)</sup>が提案したフラレンロードとよばれるモデル[図 2(a)]は  $C_{30}$  程度の大きさから閉じたフラレン構造をとり、レーザー励起による  $C_2$  解離<sup>(6)</sup>の逆の反応によって  $C_2$  が加わり、より大きなフラレンに成長していくとの考え方である。 $C_2$  の追加する 6 員環には対向する 2 方向に接する 5 員環が必要であり、 $I_h-C_{60}$  ではこのスポットがないことからこの反応は  $C_{60}$  で止まると考えられる。

Bowers ら<sup>(7)</sup>と Jarrold ら<sup>(8,9)</sup>は、2-5 Torr のヘリウムを充填し電場を加えたドリフトチューブ中を質量選別されたクラスターイオンを通過させるイオンクロマトグラフィー実験で、 $C_{60}^+$  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で変形してフラレン構造となると示唆される結果を得ている。これに基づき、図 2(b)に示すように多重環構造がフラレン構造へとアニールするとのモデルを提案している。クラスター源での生成条件がアーク放電法など同一であると仮定すると極めて有力なモデルである。

上述のいずれのモデルにおいても初期的には原子蒸気からスタートしてクラスターが生成するとの立場であり、 $^{12}C$  と  $^{13}C$  の同位体割合を変えた混合材料を用いたフラレン生成実験<sup>(10,11)</sup>によっても炭素原子が一旦は完全な原子まで分解されていると結論されている。ところが、ナフタレンを用いた燃焼合成においては、元々のナフタレン構造の影響を色濃

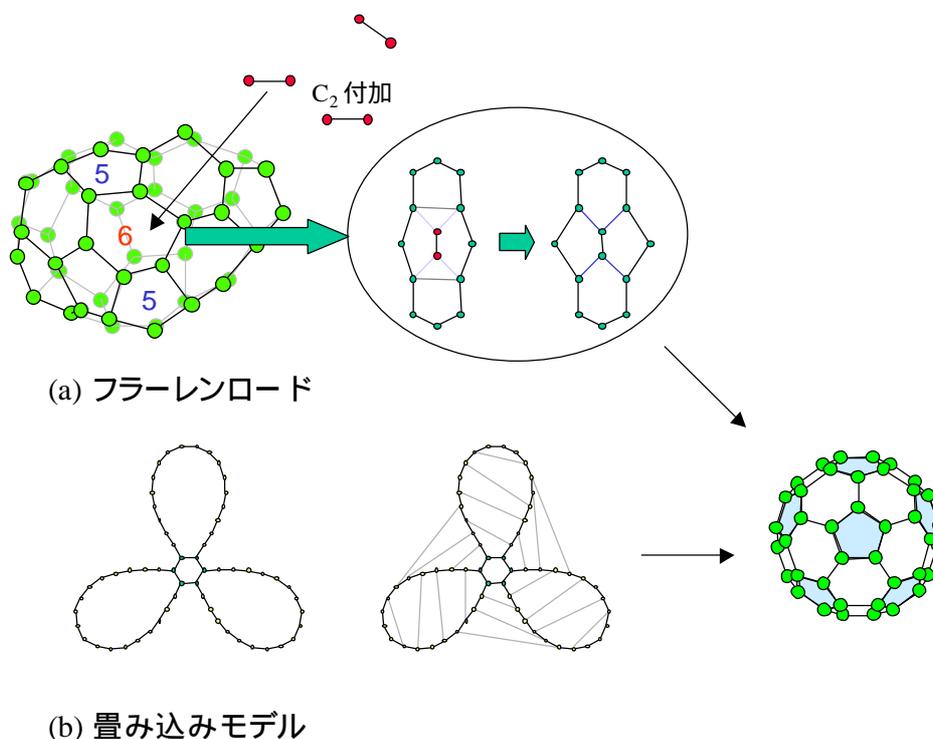


図 2 フラレンロード<sup>(5)</sup>と畳み込みモデル<sup>(7)</sup>



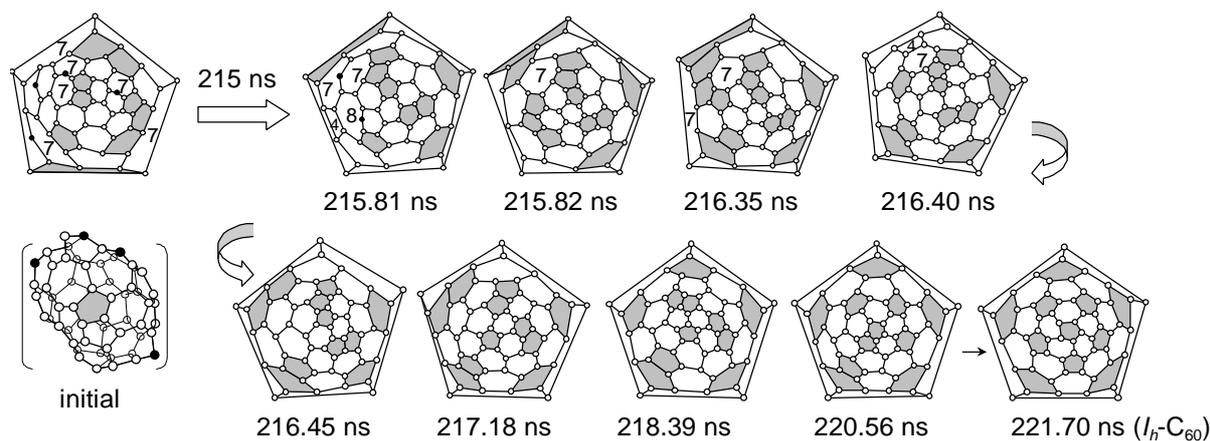


図4 完全な  $C_{60}$  構造へのアニーリング<sup>(20)</sup>

反応が頻繁に起こると考えると、ほとんどのクラスターが初めて IPR を満たす  $C_{60}$  まで成長してそれ以上付加反応を拒否する。十分なアニーリングが進む前に  $C_{60}$  より大きくなった場合には次に IPR を満たす  $C_{70}$ 、さらに高次フラレンへと成長を続ける。結果的にはフラレンロードモデルと類似しているが、途中段階がフラレン構造でなくランダムケージであり、より自由な不可反応を許している点が異なる。

#### 1-4-3. アニーリングとネットワーク構造の組み換え

上述のいずれのモデルにおいても構造形成の途中で、アニーリングによるネットワーク構造の組み換えを仮定している。例として、分子動力学法で計算された不完全ケージ構造の  $C_{60}$  クラスターを独立に取り出し、2500K の温度制御のもとで長時間のアニーリングを試みた結果<sup>(20)</sup>の最終段階を図4に示す。アニールの初期にはダングリングボンドを伴う炭素原子（黒丸）を含み、かつ7, 8員環、隣接する5員環群が存在するが、直に全ての炭素原子が三本の結合手を持つ状態となる。その後5員環6員環のみの構造となり、最終的にフラレン構造  $I_h-C_{60}$  に至る。図4に示した構造の組み替えは全て Stone-Wales 変換<sup>(24)</sup>か GSW 変換<sup>(25)</sup>である。図4に示す古典分子動力学法では、およそ 2.5eV の活性化エネルギーで次々に S-W 変換が実現するが、この変換の量子化学的な解釈は議論のあるところである<sup>(26)</sup>。

#### 参考文献

- 1) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. J. Conceicao, C. M. Jin, L. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **206**, 627 (1991).
- 2) T. Wakabayashi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 465 (1992).
- 3) Y. Achiba and T. Wakabayashi, *Z. Phys. D*, **26**, 69 (1993).
- 4) T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Kikuchi and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 470 (1993).
- 5) J. R. Heath, "Fullerenes," Ed. G. S. Hammand & V. J. Kuck, American Chemical Society, Washington, D. C., (1992), p. 1.
- 6) S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **88**, 220 (1988).
- 7) G. Helden, N. G. Gotts and M. T. Bowers, *Nature*, **363**, 60 (1993).
- 8) J. Hunter, J. Fye and M. F. Jarrold, *Science*, **260**, 784 (1993).

- 9) D. E. Clemmer, K. B. Shelimov and M. F. Jerrold, *Nature*, **367**, 718 (1994).
- 10) J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren and R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9394 (1991).
- 11) T. W. Ebbesen, J. Tabuchi and T. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 336 (1992).
- 12) R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Nature*, **366**, 728 (1993).
- 13) 阿知波洋次, セラミックス, **33**, 428 (1998).
- 14) D. H. Robertson, D. W. Brenner and C. T. White, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6133 (1992).
- 15) V. A. Schweigert, A. L. Alexandrov, Y. N. Morokov and V. M. Bedanov, *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 221 (1995).
- 16) S. Makino, T. Oda and Y. Hiwatari, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1845 (1997).
- 17) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B.*, **45**, 12062 (1992).
- 18) T. Y. Astakhova, S. A. Shaginyan and G. A. Vinogradov, *Fullerene Science Technology*, **4**, 347 (1996).
- 19) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- 20) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 21) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**, 9458 (1990).
- 22) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/fullmd/fullmd.html> (1998).
- 23) S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- 24) A. J. Stone and D. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986).
- 25) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes," Academic Press, New York, (1996), p. 144.
- 26) E. Osawa, Z. Slania, K. Honda and X. Zhao, *Fullerene Science Technology*, **6**, 259 (1998).