

単離可能なフラレーンに共通する単位構造と電子状態

岡田 晋, 斎藤 晋
東京工業大学理学部物理学科

フラレーン (C_N) は、 N 個の原子が 12 個の 5 角形と幾つかの 6 角形からなる多面体ネットワークで結ばれた籠状の分子である。今日、 C_{60} をはじめ、種々のフラレーンが単離されている。特に最近、炭素数が 84 を超える大きいフラレーンが次々に単離されている。これらの大きいフラレーンは非常に多くの構造異性体を持ちうる。しかし、実際単離されているものは、それらのごく一部である。単離可能なフラレーンの判定則として、5 員環は必ずその周りを 5 個の 6 員環で囲まれていなければならないという、孤立 5 員環則 (IPR) がある。しかし、これだけでは大きいフラレーンの構造を決定するのは不十分である。我々は最近、単離されたフラレーンの構造解析の結果、IPR より厳しい判定則を発見したのでその結果を報告する [1,2]。

我々はフラレーンが 12 個の 5 員環とそれ以外の構造単位からできていることに着目してフラレーンの構造解析を行った。具体的なフラレーンのネットワークの解析方法は、(1) 5 員環に注目して、フラレーン上から 12 個の 5 員環全てをその回りのボンドと共にとりだし、それらの 5 員環がなるべく多くの 5 員環 2 量体を作るようにペアを作る。そして、その個数を数える (最大で 6 個)。(2) もし、6 員環が 5 員環が取り除かれた後のネットワークに存在すればそれを構造単位とし、(3) 最後に、残された炭素原子鎖の構成を解析する。ここで、(3) の過程で、分岐をもつ炭素原子鎖がある場合、偶数原子鎖どうしに分けられればそのように分割し、もしそれが不可能なら、一番長い炭素原子鎖と残りの原子鎖に分解する。例えば $D_2 C_{76}$ にこの解析を適用すると、6 個の 5 員環 2 量体と C_2 原子鎖と C_6 原子鎖

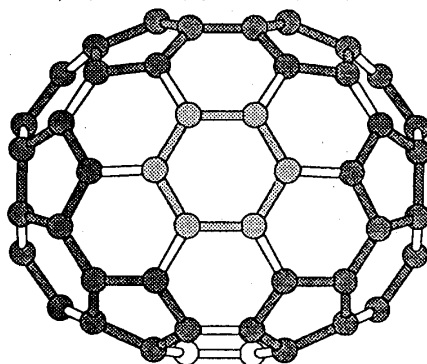


図 1: フラレーンネットワーク解析の方法 [3]。 (1) 濃く陰付けした 5 員環上の炭素原子とそのボンドを取り出しそのネットワークを解析する。 (2) 5 員環を取り除いた後、淡く陰付けした 6 員環上の炭素原子を取り出す。 (3) 炭素原子鎖の解析をおこなう。詳しくは本文を参照。

表 1: 単離かつ構造の確認された全てのフラーレンに対する構造解析の結果. 「2 量体」「単量体」欄はそれぞれ、5 員環 2 量体を組める 5 員環の個数と組めない 5 員環の個数. 「偶 (奇) 数 C 鎖」欄は偶 (奇) 数個の炭素原子鎖の個数で、「6 員環」欄は 6 員環構成単位の個数である.

サイズ	異性体	5 員環		その他の構造		
		2 量体	単量体	偶数 C 鎖	6 員環	奇数 C 鎖
C ₆₀	I _h	12	—	—	—	—
C ₇₀	D _{5h}	12	—	C ₂ × 5	—	—
C ₇₆	D ₂	12	—	C ₂ × 2, C ₆ × 2	—	—
C ₇₈	C _{2v} '	12	—	C ₄ × 2, C ₂ × 4	—	C × 2
	C _{2v}	12	—	C ₄ × 2, C ₂ × 2	1	—
	D ₃	12	—	C ₆ × 3	—	—
C ₈₄	D _{2d}	12	—	C ₄ × 4, C ₂ × 4	—	—
	D ₂ (Energy)	12	—	C ₄ × 4, C ₂ × 4	—	—

それぞれ 2 本ずつから出来ていることになる.

この解析を単離かつ、構造が決定された異性体に対して適用した結果を表 1 に示す. この結果から、単離されかつ構造が決定されたフラーレンにおいて、12 個の 5 員環が 6 個の 5 員環 2 量体として配置されていることがわかる (表 1). 他方、単離が確認されていないフラーレンでは、12 個の 5 員環を 6 組の 5 員環 2 量体に分けることができないものが多数を占めている [2]. この 5 員環 2 量体構造が好まれる理由は、5 員環と 5 員環 2 量体の π 状態の開殻、閉殻電子構造にあると考えられる. つまり 5 員環が単体でいるより 2 量体化したほうが電子構造的に安定になると期待されるからである [1, 2]. このことから、フラーレンの成長過程において 5 員環が互いに 2 量体化するような結合の交代がおり、その結果として 6 個の 5 員環 2 量体構造を持つ異性体のみが成長しているものと推察される.

次に、5 員環以外の構造解析の結果に注目してみる. すると、単離可能フラーレンに非常によく見られる構造単位 (偶数原子鎖、図 2(b)) と、極稀にしか見られない構造単位 (奇数原子鎖、図 2(c)、C₆リング、図 2(d)) に分類できることに気がつく (表 1). 奇数原子鎖と C₆リングは、単離されたフラーレンでは例外的に二つの C_{2v} C₇₈において、最少個 (C × 2 または C₆リング) だけ見られる. 逆に、これらは単離が確認されていないフラーレンでは非常に多く見られる構造単位である [2].

各構造単位が、単離可能なフラーレンで「好まれる」(よく見られる) ものと「好まれない」(まれにしか見られない) ものに分けられる理由として、次の様なことが考えられる. まず、奇数個の原子鎖が好まれず、偶数個の原子鎖が好まれる理由としては、5 員環 2 量対化のメカニズムと同様に、奇数及び偶数原子鎖が開殻、閉殻電子構造を持つことが考えられる. 他方、C₆リングが「好まれない」ことには、単離過程における溶媒に対する溶解性が関係してると考えられる. 構造単位としての 6 員環は非常に広い平坦な領域 (図 1) を

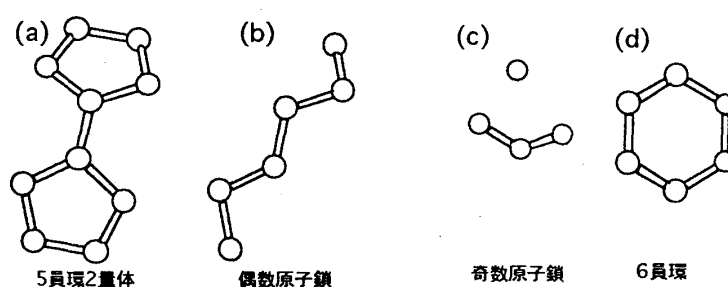


図 2: (a) 単離可能なフラレンに共通して見られる 5 員環 2 量体、(b) 好ましい構造単位 (偶数原子鎖)、好ましくない構造単位の例、(c) 奇数原子鎖、(d) 6 員環 [3].

作る。したがって、そのような領域は煤中のグラファイト的物質と強く相互作用していることが予想される。その結果、溶媒に不溶となり単離されないのであろう。また、このように広い平坦な領域の存在は、フラレンの曲率を残りの狭い領域に集中させることになる。そのためエネルギー的にも比較的不安定で、もともと合成されにくいことも理由の一つかもしれない [1, 2].

さらにここで、単離可能なフラレンに共通の幾何構造に加え、単離されたフラレンに共通する特徴的な電子構造について報告する。それは、単離可能なフラレンの最低空状態 (LUMO) から LUMO+5 までの 6 状態が、比較的大きいエネルギーギャップの上に 3 重+3 重に擬似縮重して存在しているというものである。例えば C_{60} では、LUMO~LUMO+5 は完全に 3 重縮重した二つの状態 (t_{1u} と t_g 状態) として現われる (図 3(a)). また、 C_{70} では LUMO と 2 重縮重したその上の LUMO+1、LUMO+2 の計 3 状態が擬似縮重していると思なすことができる。さらにその上の 3 状態も集まって存在している (図 3(b)). 二つの C_{2v} C_{78} を除く、他の単離されたフラレンでも同様なレベルの擬似縮重がみられる [1, 2]. 一方、単離されていない C_{74} 、 T_d C_{76} 、 D'_{3h} C_{78} 、さらに C_{80} の幾つかの異性体では、このような 6 状態の擬似縮重はみられない [1, 2].

導体に加えられた電荷は正の曲率を持った表面領域に集まること、フラレンの曲率が 12 個の 5 員環に集まっていることは、共に良く知られている。さらに、低いエネルギーの空状態が中性のフラレンに電子を加えたときに電子が収容される状態であることから、これらの低い空状態はフラレンの 5 員環上に非常に大きい確率で存在していることが予想される。実際、 C_{70} 、 D_2 C_{76} に対する π 状態のみからなるタイトバインディングモデル計算 (Hückel 近似) の結果、LUMO から LUMO+2 までの状態は 5 員環上の炭素原子によく局在しており、殆ど 6 員環上には存在しない事が示されている [1]. このことと、5 員環 2 量体の LUMO が他の「好ましい」構造単位の LUMO より低いことから、単離可能なフラ-

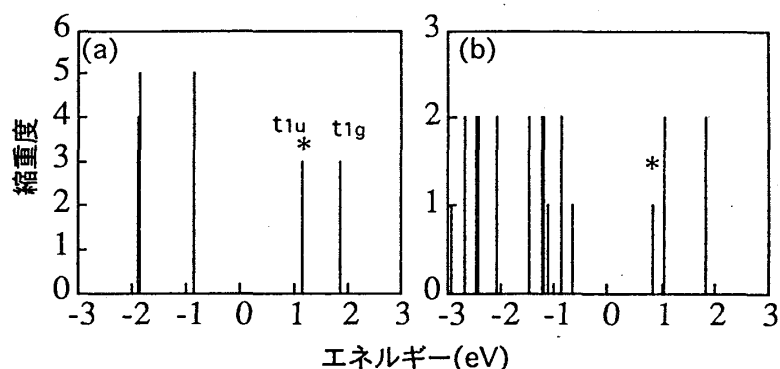


図 3: 一般化されたタイトバインディングモデルによる (a) C_{60} の電子状態と、(b) C_{70} の電子状態。星印は最低空状態 (LUMO) をあらわす。 C_{70} の LUMO+3~LUMO+5 の三状態のエネルギーはそれぞれ 1.832eV, 1.8330eV, 1.8330eV で、図の上ではほとんど縮重しているように見える。

レンでは 6 個の 5 員環 2 量体の存在が 3+3 重の擬似縮重と強く関連していることが考えられる [1, 2].

以上で述べた、単離されたフラレンに共通する 5 員環配置と好ましい構造単位存在は、大きいフラレンの構造トポロジーの解析から各異性体の単離の可否の判定ができることを示している。すなわち、単離されるのに「最も好ましい異性体」は、6 個の 5 員環 2 量体と幾つかの好ましい構造単位のみから出来ているものと考えられる。加えて、例外的に最少個の好ましくない構造単位 (C_6 リング 1 個あるいは奇数原子鎖 2 個) を含むものも単離される可能性があると考えられる。さらに、この解析がフラレン成長メカニズムの解明につながることも期待される。

この研究は鹿児島大の澤田信一先生と東京理科大の浜田典昭先生との共同研究によるものである。解析に用いたフラレンの初期構造発生には豊橋技科大の吉田満帆博士と大澤映二先生によるプログラム FULLER を用いた。東京都立大の阿知波洋次先生、名古屋大の篠原久典先生、動力炉核燃料開発事業団の山本和典博士には最新の研究結果をいただき、また、各氏と有益な議論を持つことができた。以上の方々に心から感謝の意を表する。

参考文献

- [1] S. Saito, S. Okada, S. Sawada, and N. Hamada, Phys. Rev. Lett. **75**, (1995) 685.
- [2] S. Okada, S. Saito, S. Sawada, and N. Hamada, 投稿中.
- [3] S. Okada and S. Saito, Chem. Phys. Lett. **252**, (1996) 94.