

高次フラーレンの表面電子状態とフェイゾンライン

吉田 満帆・藤田 光孝*・大澤 映二

豊橋技術科学大学工学部知識情報工学系 ☎441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

*筑波大学物質工学系 ☎305 つくば市天王台1-1-1

(1995年6月7日受理)

Surface Electronic States and Phason Line of Higher Fullerenes

Mitsuho YOSHIDA, Mitsutaka FUJITA* and Eiji ŌSAWA

Department of Knowledge-Based Information Engineering,
Toyoashi University of Technology, Toyoashi 441

*Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305

(Received June 7, 1995)

球殻炭素クラスター“フラーレン”として、 C_{60} 、 C_{70} 以外にも C_{76} 、 C_{84} などがすでに単離されている。これらフラーレン分子群の構造は、12の五員環が六員環の炭素原子ネットワークに入ることによって球殻状に閉じている。炭素数76以上の高次フラーレンの構造は、一般に対称性が低く、異性体もいくつか存在する。これら高次フラーレンの構造を多面体としてとらえ、展開図法を用いて平面上で眺めることによって、おのおのの異性体がつ個性を抽出することが可能である。特に五員環の相対的な配置によって定義されるフェイゾンラインは、結合交替や安定性のみならず、フェルミレベル近傍の電子状態にも大きな影響を与える。そのため巨大分子としての高次フラーレンの表面電子状態を研究する際に、フェイゾンラインは有効であると考えられる。たとえばSTMを用いたフラーレンの直接観察による、異性体同定や電子状態推定のための、新たな手段としてフェイゾンラインは役に立つであろう。

1. はじめに

1985年のKrotoとSmalleyらによるサッカーボール分子 C_{60} の発見¹⁾と、1990年のKräichmerらによる大量合成と分離精製の成功²⁾、さらには1991年のHebardらによるアルカリドープ C_{60} 結晶における超伝導の発見³⁾を経て、球殻炭素クラスター「フラーレン」は、ここ数年物質科学において高温超伝導に次ぐフィーバーを経験してきた。その研究分野が、有機合成、クラスター科学、固体物性、薄膜から生体薬理学などと幅広いのも、フラーレンの魅力の一つである⁴⁾。

数多いフラーレンの興味の中で、表面という視点を定めてみると、まず半導体や金属の表面に対する C_{60} 分子の吸着・薄膜生成に関する興味深い成果が眼につく。これまでさまざまな薄膜特性が走査トンネル顕微鏡(STM)観察によって、明らかにされてきた⁵⁾。これからは、 C_{60}

だけでなく高次フラーレンの薄膜を考えるうえで、フラーレン自身の表面の電子状態のSTM観察が大きな役割を担うと期待される。後で詳しく説明するようにフラーレンの分子構造は、五員環と六員環から構成される sp^2 炭素のネットワークである。フラーレン分子の仲間としては、 C_{60} と C_{70} が最初に単離されたが、これら以外に高次フラーレン C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} ...などがすでに単離されており、さらに原子数の大きい分子が存在することも知られている。原子数が多くなるにつれて、異性体の数も急激に増えるが、実際にはそのすべてが生成・単離されるわけではなく、明らかに選択則が存在している。構造の同定にはNMRスペクトルのピーク数がよく用いられるが、この方法では、同じ対称性に属する異性体(ピーク本数が等しい)を識別することができない。そのような場合、STMによるフラーレン表面の直接観察ができれば強力な同定法となるであろう。

フラーレンをアーク放電法で作るときに、炭素電極に適当な金属を仕込んでおくと、金属原子が炭素ネットワークの内側に包み込まれた金属内包フラーレン $M@C_n$ が微量できる。金属としては La, Sc, Y や Gd, それらが入る籠として C_{80} , C_{82} , C_{84} が報告されている。中でも $Sc_2@C_{84}$ についてはシリコン表面上の STM 観察によって、Sc 原子がたしかにフラーレンの籠の中に内包されていること、および籠の形が少なくとも2種類存在することが示されている⁶⁾。さらに踏み込んで、金属原子の位置や電子状態がわかれば、その新機能や工業的用途を探索するうえで都合が良い。このように STM による巨大フラーレン分子表面の直接観察に期待することは多い。

フラーレン分子を見るとき重要なポイントは、炭素原子ネットワークの幾何学的特徴を把握することである⁷⁾。炭素原子のネットワークは、必ず12個の五員環と20個以上の六員環からできている。高い対称性をもつ C_{60} は例外として、一般に高次フラーレンは対称性が低くなり、異性体構造が増え、複雑多岐にわたる幾何構造を示す。この解説では、一見複雑なフラーレンネットワークも、展開図⁸⁾を用いれば理解しやすいこと、さらにそこから見えてくる五員環の相対的配置が、結合長の変化やフェルミ準位近傍の分子軌道などと密接な関連があることを説明する。特に、各異性体の電子状態の特徴が、われわれの提案するフェイゾンライン^{9,10)}という幾何学を反映した概念で把握できそうであることを強調したい。また、フェイゾンラインのトポロジーによって、フラーレン分子の安定性をも系統的に分類することができること、さらにフェイゾンラインを軸にフラーレン分子表面に特徴的な分子軌道が形成されることを示す。

2. フラーレン分子と展開図

まずは C_{60} と C_{70} の構造を多面体として扱う。図1のように、五員環の上に小さな五角錐を貼りつけてゆくと、 C_{60} では正二十面体が、 C_{70} では正五角柱の上下に正五角錐をもつ多面体が浮かび上がってくる。フラーレンが必ず12個の五員環をもつことに対応して、こうしてできた構造を20枚の三角形からなる三角多面体 (deltahedron) という。つぎにこの三角多面体を平面に展開する。フラーレン表面の蜂の巣模様を六角格子面上に重ね合わせればフラーレン展開図のでき上がりである¹¹⁾。展開図では必ず五員環の網かけ部分がコーナー (角) にくる。これらは、五員環の上に貼りつけた五角錐を展開したものに相当するので、 $60^\circ \times 5 = 300^\circ$ の扇型となる。残った 60° は、展開図を切り抜いて組み立てるときに切り捨てられる。

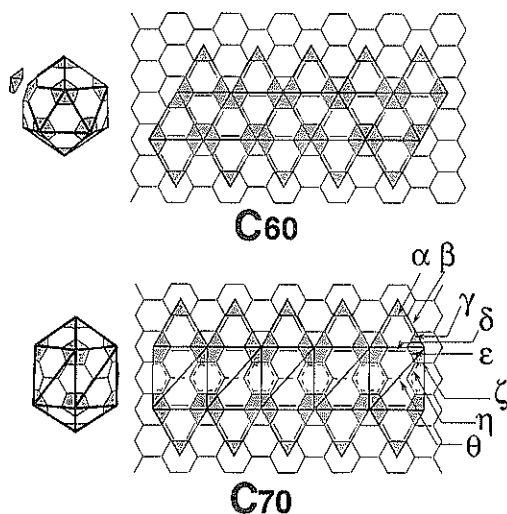


図1 多面体的に描いた C_{60} , C_{70} フラーレンとその展開図

表1 IPRを満たす異性体の数

原子数	異性体数	原子数	異性体数
60	1	88	35
70~74	各1	90	46
76	2	92	86
78	5	94	134
80	7	96	187
82	9	98	259
84	24	100	450
86	19		

現実生成する安定フラーレンの幾何を考える場合には、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule, IPR) を忘れてはならない。これは、五員環は必ず五つの六員環に囲まれて存在し、五員環同士が隣接するような構造はとらないというルールである。このルールを考えなければ、可能なフラーレン構造は C_{60} ですでに1800種以上にもなってしまうが、IPR 条件下では $C_{60} \sim C_{100}$ の異性体数は表1のように比較的少なくなる¹²⁾。

3. フェイゾンライン

フラーレン分子は sp^2 混成炭素だけからできているが、炭素-炭素間の結合長は一定ではなく、長さの異なる結合が共存している。これを結合交替という。同じく sp^2 混成炭素だけからできているグラファイトでは結合交替は現れず、その C-C 結合長は $1.421\text{\AA}$ である。このグラファイトの結合長を中心に考えると、 C_{60} の二種類の結合長は、五員環を構成する結合が長く単結合的 ($1.458\text{\AA}$)、二つの六員環に共有される結合が短く二重結合的 ($1.401\text{\AA}$)¹³⁾ となっている。図1ではすでにこのパ

ターンを、一本線と二本線で表わしている。これらがいわゆるケクレ構造を形成している。 C_{70} の場合は、その対称性を反映した8種類の異なる結合長がある($\alpha \sim \theta$)。展開図で正三角形で表わされる部分の結合長は $\alpha=1.460$, $\beta=1.382$, $\gamma=1.449$, $\delta=1.396\text{\AA}^{14)}$ で、グラファイトの結合長を基準にして、長い単結合的なものと短い二重結合的なものに分類することができる。 $\epsilon=1.464\text{\AA}$ も同様に長い結合に分類される。一方、長方形で表わされる胴体部分は、グラファイト的な結合($\eta=1.415$, $\zeta=1.420\text{\AA}$)と非常に長い結合($\theta=1.477\text{\AA}$)で構成されており、単純に単結合と二重結合に分類することができない。つまり C_{70} の胴体部分をケクレ構造で表わすことができない。図1では、グラファイトの結合 η , ζ を実線+点線で、非常に長い結合 θ を点線で表わしてある。

C_{60} の結合が、単結合と二重結合にはっきりと分けられるのは、六員環に囲まれた五員環自身は単結合で構成され、その周囲に放射状に二重結合を置きたがる傾向を、 C_{60} の分子構造が矛盾なく再現できるためである。この傾向はフラレンに限らず、従来の芳香族炭化水素でも見られるものである。ところが C_{70} では、赤道周辺の五員環の配置が、 C_{60} とは異なるために結合交替が乱れてしまう。ここでは、五員環の配置と結合交替のパターンとの比較から、新しいフラレンの分類法フェイゾンラインを定義し、単離された高次フラレンを見ていくことにする。

C_{60} の結合交替パターンを展開図で表わすと、五員環になる網かけ部分が単結合のみで構成され、その周りには結合交替をもつケクレベンゼン型六角形が、異なる向きで交互に並んでいる。図2は、この3種類の結合交替パターンを単位胞にもつグラファイトネットワークを示している。結合交替によって、この格子は、結合交替のないグラファイト格子のちょうど3倍の単位胞をもつので、ここでは三副格子ケクレ構造と呼び、フラレンの結合交替の基準パターンとして考える。図2には、Aの六員環が単結合のみで構成され、B、Cがケクレベンゼ

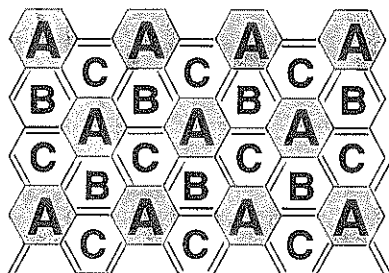


図2 フラレンの結合交替の基準となる三副格子ケクレ構造

ン型になったパターンを示した。これに加えて、Bの六員環が単結合のみで構成される場合と、Cが単結合のみで構成される場合の、合計3パターン、すなわち3種類の位相が可能である。すでに述べたように、五員環は自分自身を単結合にする傾向をもつため、この三つの位相から一つを選択する役割を果たす。 C_{60} では、12の五員環がすべて同じ位相の三副格子ケクレ構造に属するため、明確な結合交替を示すといえる。

C_{70} や高次フラレンの結合交替は、 C_{60} のように1パターンの三副格子ケクレ構造では表現できないことが多い。まず C_{70} を考えると(図3)、展開図の上側の五員環6個(展開図では11個の網かけ)をA副格子に置くと、下側の五員環はC副格子のになってしまう。そのため、上側はA副格子周りが単結合になった図2のパターンを主張するが、下半分はC副格子周りが単結合になったパターンを主張する。こうしてできた C_{70} の展開図は、図3に示したように、ちょうど中間の赤道部分にケクレ構造の矛盾を生じる。つまり C_{70} では、 C_{60} のように12個の五員環が一種類の三副格子ケクレ構造を主張するのではなく、異なる位相を主張する6個ずつの五員環が存在する。五員環が主張する結合交替の位相(phase)の違いから生まれるこのラインを、われわれはフェイゾンライン(phason line)と呼ぶことにする。

結合交替が重要な物性を担う共役 π 電子系の代表として、ポリアセチレンがある。そこでは図4(a)に示すように、位相が $\pi(180^\circ)$ だけ異なる2種類の結合交替が存在する。中性ポリアセチレンは、この結合交替に起因して、結合バンドと反結合バンドとの間にギャップが開き半導体となる。ここで、たとえば一つの孤立 π 電子を境

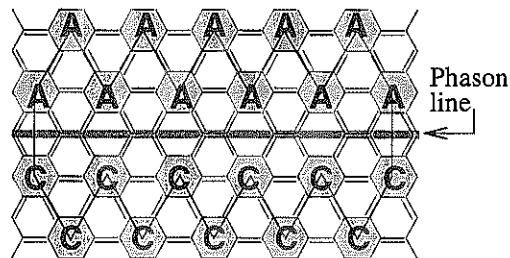


図3 三副格子ケクレ上に描いた C_{70} の展開図とフェイゾンライン

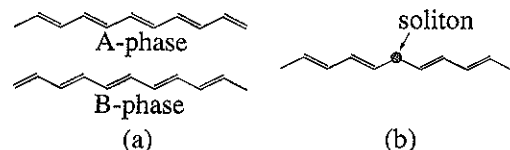


図4 ポリアセチレンの結合交替(a)とソリトン(b)

にして、両側に位相の違う結合交替が形成されたとすると、孤立 π 電子はギャップ内準位を与える。これがソリトンと呼ばれる状態である。実際ドーピングされたポリアセチレンでは、このソリトンが電流の担い手となる。一方フラレンネットワークにおいては、五員環を構成する結合が単結合になりたがる傾向によって、蜂の巣格子上下での結合交替として縮退する三つの三副格子ケクレパターンのうち、どれか一つを固定すると見ることができる。われわれのフェイゾンラインは、異なる位相のケクレパターンを形成する領域の、境界線として定義されるものである。当然そのフェイゾンライン近傍では、結合交替のつじつまが合わなくなり乱れが生じるのである。

図5にこれまでに単離された高次フラレンの展開図と、そのフェイゾンラインを示した。高次フラレンは、一般に対称性が低い上に、同じ点群に属する複数の異性体が存在する。フェイゾンラインは、点群では区別されないそのような異性体の個性を強調してくれる。

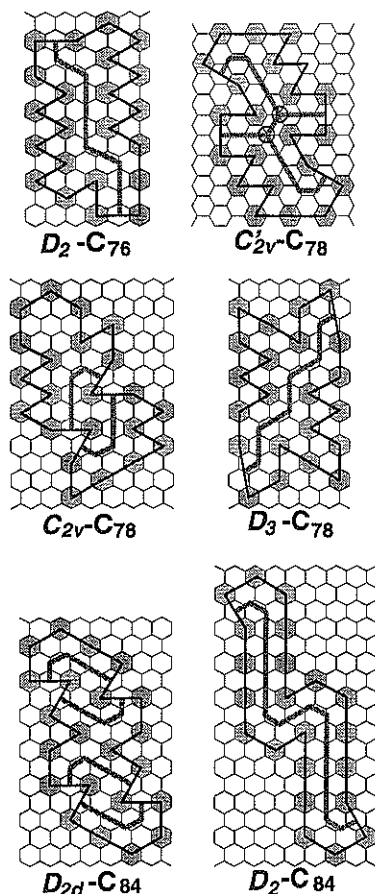


図5 単離・構造決定された高次フラレンの展開図とフェイゾンライン

C_{2v} と C_{2v} の C_{78} は典型的な例で、前者は近接する三つの五員環がお互いに異なる三副格子ケクレに属するため生じる分岐点(○印)を二つものに対し、後者は比較的短い1本のフェイゾンラインをもつだけである。

4. フェイゾンラインと安定性

この章ではフェイゾンラインの幾何とトポロジーが、高次フラレンの異性体間の安定性に、どのように反映しているかを例をあげて示すことにする。各異性体のフェイゾンラインを、そのラインの長さと、分岐点の数で定量化することによって、 π 電子の分子軌道(Hückel MO)計算や、立体歪みを考慮した分子力学(MM3¹⁵⁾)計算の結果を解析してみた。

図6に、 C_{84} のフェイゾンラインの長さとHückel MO法による全 π 電子エネルギーとの関係を示した。3種類の直線は、分岐点の数ごとにエネルギーを直線近似したもので、実線は分岐点数0、破線は2、点線は4をそれぞれ表わしている。フェイゾンラインの長さは π エネルギーとはほぼ正比例関係にあるが、分岐点は特に分子を不安定にする。つまりHückel MO計算では、 C_{60} のようにフェイゾンラインをまったくもたない構造が安定で、 $C_{2v}-C_{78}$ や $D_{2d}-C_{84}$ のように、分岐点や長いラインをもつ構造は不安定となる。しかしこれは、実際に単離されたフラレンの特徴とは一致しない。

つぎに、MM3計算による生成熱とライン長との関係を図7に示した。この計算方法では、 π 電子エネルギーだけでなく、これに加えて立体エネルギーが求められる。分岐点の存在は、分子を不安定化することが確かめられたが、直線の傾きは図6とは逆になっている。つまりMM計算では、フェイゾンラインは長いほどフラレンを安定化し、分岐点だけが不安定化を引き起こすことになる。この傾向は C_{84} に限らず、 C_{100} 以下のフラレンで共通してみられることが、MM計算からわかって

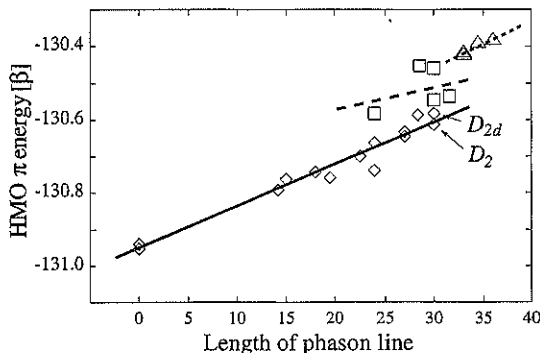


図6 C_{84} 異性体のフェイゾンラインの長さと π 電子エネルギー

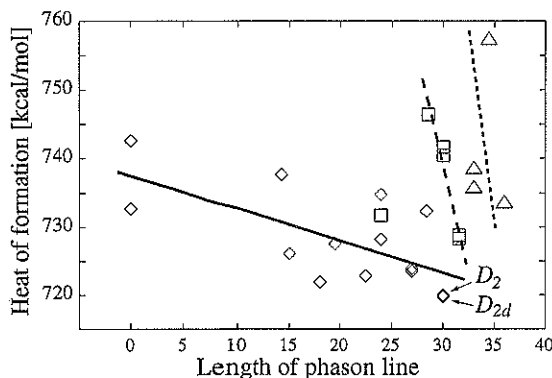


図7 C_{84} 異性体のフェイゾンラインの長さ と MM による生成熱

いる。すでに図5に示した単離フラレンは長いフェイゾンラインをもつ安定フラレンであり、フェイゾンラインの幾何と、熱力学的な安定性、それに単離の可能性は大きく関連していることがいえる¹⁶⁾。

MM計算の結果によれば、短いフェイゾンラインをもつ構造は確かに π エネルギーを得ているが、それ以上に立体歪みが大きいために、トータルの生成熱では不安定となっている。一方フェイゾンラインだけをもつ構造は、 π 電子系である程度損をする代わりに、フェイゾンラインが立体の歪みを解消して、トータルとしては生成熱が低くなっているように思われる。この傾向は、ほとんどすべての異性体に共通するが、 C_{60} と $C_{20}-C_{78}$ では成り立たない。上の議論によれば、前者は π エネルギーだけが低く生成熱は高くなるはずで、後者は分岐点の影響で π エネルギーも生成熱も高くなるはずである。 C_{60} はいうまでもなく、もっとも生成量の多いフラレンであるし、 $C_{20}-C_{78}$ は実験条件によって生成量が大きく異なることが報告されており¹⁷⁾、これらの例外も、フラレンの生成機構を調べるうえでたいへん興味深い。

5. フェイゾンラインと HOMO・LUMO 電子状態

五員環が属する三副格子ケクレ構造の位相の違いによって定義されるフェイゾンラインは、HOMOやLUMOの電子状態に大きな影響を与えることが期待される。HOMO・LUMO付近の電子状態と、フラレンの幾何を反映するフェイゾンラインとの関係が明らかになれば、構造の不明な異性体をSTMによる電子状態の直接観察によって、同定することが可能になるであろう。ここでは半経験的分子軌道計算(MOPAC¹⁸⁾)によって得られた、HOMOとLUMOの電子状態について議論する。

図8は、 C_{70} の137, 140(HOMO), 141(LUMO), 144

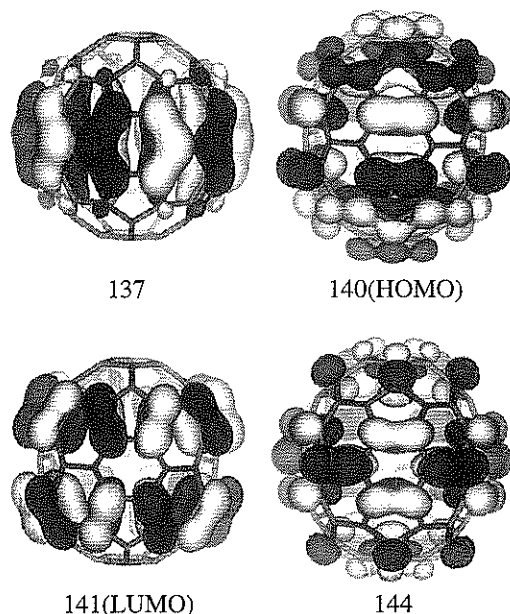


図8 C_{70} の HOMO・LUMO 付近の電子状態

番目の軌道を図示したものである。 C_{70} は、フェイゾンラインが赤道上になるように立ててある。HOMO・LUMOそのものはフェイゾンライン上を避けたような電子密度をもつ。HOMOはフェイゾンラインと平行であるのに対して、LUMOは垂直という大きな違いが見られる。一方、137番と144番はフェイゾンライン上に大きな電子密度をもった軌道である。おもしろいことに、ライン上で137番が反結合性、144番が結合性となっている。 C_{70} のみではなく、一般に高次フラレンでは、フェイゾンライン上でHOMOは反結合性、LUMOは結合性となっている。これはフェイゾンライン上で、電子が反発しあっている証拠とも考えられる。

フェイゾンラインとHOMO・LUMOの関係がはっきりわかる例として、 $C_{2}-C_{82}$ の構造を図9に示した。中央上から下に通っている太い曲線は、フェイゾンラインを結合に沿って描いたものである。HOMOはフェイゾンライン上で反結合性となるので、隣り合う原子のMO

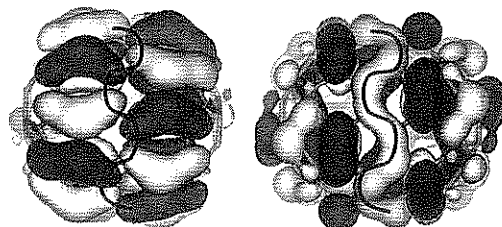


図9 C_2-C_{82} の HOMO・LUMO 電子状態

の位相がすべて異なり、ラインに垂直な MO が現れるが、LUMO ではラインが同位相の MO で構成され、その周囲も平行になる。どうやらフェイズンラインは、図 5 に示したように一部空間を通っているのではなく、図 9 のように、結合に沿って折れ曲がっているようである。このようなフェイズンラインを軸とした高次フラーレンの個性が、STM のような直接観察で見られることが期待される。

フラーレン分子の幾何を考える際に、点群対称性だけでなく、五員環の相対的な配置によって定義される結合交替の位相と、その境界線フェイズンラインが有用であることを、展開図法を用いて示した。これまで「対称性が低い」の一言で片付けられていた高次フラーレン分子も、その表面電子状態にはそれぞれ個性があるように思われる。フェイズンラインの幾何とトポロジーは、フラーレンの安定性や電子状態にも大きな影響を与えるようである。特にフェイズンラインは、HOMO・LUMO の電子状態に特異的な影響を与えるため、STM による分子表面の直接観察技術が進めば、異性体の同定や分子の配向を決定するさいに役に立つであろう。

謝 辞

本研究に関し多くの貴重な議論と助言をしてくださった、筑波大学物質工学系重川秀実氏、お茶の水女子大学理学部細矢治夫先生に感謝します。

文 献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley : *Nature* **318**, 162 (1985).
- 2) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman : *Nature* **347**, 354 (1990).
- 3) A. C. 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**, 600 (1991).
- 4) フラーレン研究の最先端については、*化学* **50**, 331 (1995) に特集されている。
- 5) 橋詰富博, 桜井利夫 : *電子材料* 101 (1993).
- 6) H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X. Wang, T. Hashizume and T. Sakurai : *J. Phys. Chem.* **97**, 13438-13440 (1993).
- 7) 藤田光孝, 吉田満帆 : *固体物理* **30**, 51 (1995).
- 8) M. Fujita, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus : *Phys. Rev. B* **45**, 13834 (1992).
- 9) M. Fujita : *Fullerene Sci. Technol.* **1**, 365 (1993).
- 10) 藤田光孝, 吉田満帆, 大澤映二 : *炭素* **1994**, 100.
- 11) M. Yoshida and E. Ōsawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 印刷中.
- 12) D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler : *J. Chem. Phys.* **96**, 7603 (1992).
- 13) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson and M. de Vries : *Science* **254**, 410 (1992).
- 14) A. V. Nikolaev, T. J. S. Dennis, K. Prassides and A. K. Soper : *Chem. Phys. Lett.* **223**, 143-148 (1994).
- 15) N. L. Allinger and J. H. Lii : *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8551 (1989).
- 16) M. Yoshida, M. Fujita, Y. Hirose, H. Ueno and E. Ōsawa : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 投稿中.
- 17) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho and Y. Achiba : *Nature* **357**, 142 (1992).
- 18) J. J. P. Stewart, MOPAC ver 6.0 : JCPE program No. P049.