

## 単離可能なフラレ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ンが次々に単離されている。これらの大きいフラレ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ンの構造解析を行った。具体的なフラレ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  $D_{2h} C_{76}$  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

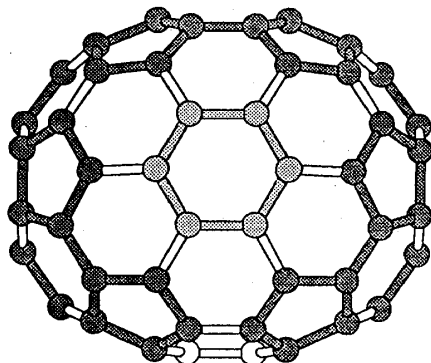


図 1: フラレンネットワーク解析の方法 [3]. (1) 濃く陰付けした 5 員環上の炭素原子とそのボンドを取り出しそのネットワークを解析する。(2) 5 員環を取り除いた後、淡く陰付けした 6 員環上の炭素原子を取り出す。(3) 炭素原子鎖の解析をおこなう。詳しくは本文を参照。

表 1: 単離かつ構造の確認された全てのフラレー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 <sub>60</sub>	I <sub>h</sub>	12	—	—	—	—
C <sub>70</sub>	D <sub>5h</sub>	12	—	C <sub>2</sub> × 5	—	—
C <sub>76</sub>	D <sub>2</sub>	12	—	C <sub>2</sub> × 2, C <sub>6</sub> × 2	—	—
C <sub>78</sub>	C <sub>2v</sub> '	12	—	C <sub>4</sub> × 2, C <sub>2</sub> × 4	—	C × 2
	C <sub>2v</sub>	12	—	C <sub>4</sub> × 2, C <sub>2</sub> × 2	1	—
C <sub>84</sub>	D <sub>3</sub>	12	—	C <sub>6</sub> × 3	—	—
	D <sub>2d</sub>	12	—	C <sub>4</sub> × 4, C <sub>2</sub> × 4	—	—
	D <sub>2</sub> (Energy)	12	—	C <sub>4</sub> × 4, C <sub>2</sub> × 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レーンにおいて、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レーンでは、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、フラレー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、単離可能フラレー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)、C<sub>6</sub>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C<sub>6</sub>リングは、単離されたフラレーンでは例外的に二つのC<sub>2v</sub> C<sub>78</sub>において、最少個(C × 2またはC<sub>6</sub>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レー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、単離可能なフラレーンで「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)ものと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、C<sub>6</sub>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

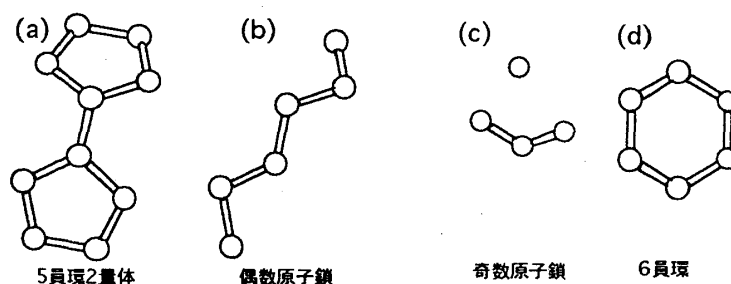


図 2: (a) 単離可能なフラレンに共通して見られる 5 員環 2 量体、(b) 好ましい構造単位 (偶数原子鎖)、好ましくない構造単位の例、(c) 奇数原子鎖、(d) 6 員環 [3].

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  $\pi$  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-

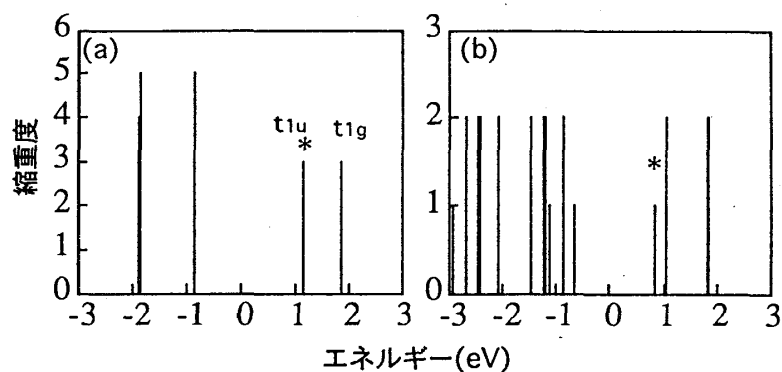


図 3: 一般化されたタイトバインディングモデルによる (a)C<sub>60</sub>の電子状態と、(b)C<sub>70</sub>の電子状態。星印は最低空状態 (LUMO) をあらわす。C<sub>70</sub>の LUMO+3~LUMO+5 の三状態のエネルギーはそれぞれ 1.832eV, 1.8330eV, 1.8330eV で、図の上ではほとんど縮重しているように見える。

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の存在は、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<sub>6</sub>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。

## 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.