

固体フラーレンの物理と化学

分子科学研究所 丸山有成

1. はじめに

ダイヤモンド、黒鉛に続く第3のカーボンとして炭素原子クラスター C_{60} が世間の耳目を集めるようになったきっかけは、1991年春の C_{60} とカリウムの化合物の18 Kにおける超伝導の発見であった。1) この発見を導いたのはその前年の1990年におけるKrätchmerらによる C_{60} の大量合成法の発明であり、2) 又その出発点となったのは1985年のKroto, Smalleyらによる C_{60} 原子クラスターの発見であった。3) しかも日本では既にその15年も前の1970年に大沢、吉田による C_{60} 分子の存在の理論的予言がなされていた。4)

2. C_{60} 分子の特徴

C_{60} が第3のカーボンといわれる所以は、その形から明らかである(図1)。6

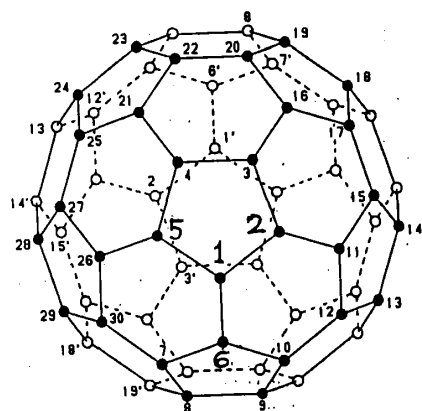


図1. C_{60} 原子クラスター(分子)。

0個の等価な炭素原子が5角形と6角形からなるサッカーボール状の球面を形成するように結合し、 I_h という高い対称性をもつ原子クラスター(分子)を構成している。従ってその炭素-炭素結合は、ベンゼンあるいは黒鉛の sp^2 結合やダイヤモンドの sp^3 結合のいずれとも異なる混成度をもっている。即ち、6角形と6角形の間にある1-6結合は1.401 Åで2重結合が強く、6角形と5角形の間の1-2結合は1.458 Åで単結合性が強い。つまり5角形の各結合は全て同じ長さであるが6角形の方は結合交代(一つおきに長さが等しい)が生じている。球面上の電子密度も従って一様ではなく1-6結合の所が大きく5角形の所が小さい。又、球面の法線方向に分布したいわゆる π 電子は、球面の接線成分である σ 電子と混合しており、それは炭素の結合が非平面的である為である。

C_{60} 分子の π 電子軌道はいろいろな近似で計算されており、 I_h という高い対称性を反映して縮重軌道が数多く現われる。特に、いわゆるHOMO, LUMOの構造は重要であり、前者は5重(h_u)に、後者は3重(t_{1u})に縮重している。従っ

て、この分子はいわゆるJahn-Teller不安定性を持っており、例えば C_{60}^- のようにLUMOに1個の過剰電子が加わると t_{1u} の3重縮重が分裂して安定化し、分子の対称性も I_h から D_{5h} と低下し変形（歪）する。以上にのべた C_{60} 分子の特性は、これから述べる固体 C_{60} の結晶構造やその電子物性に深い関わりをもっていると考えられる。

3. 固体 C_{60} の構造と物性

固体 C_{60} の最も大きな特徴は、室温（正確には260 K以上）では固体中でも C_{60} 分子は高温で回転しているということである。これはNMRなどによって確かめられている。261 Kで比熱のピークを伴う一次相転移を行い、結晶系が面心立方（高温）から単純立方に変化する。格子定数も14.150 Åから14.100 Åに不連続的に短くなる。この相転移は分子の回転状態の変化、即ち高速自由回転から熱活性化型のジャンピング回転（安定配向間の）へと変化することに伴って起こることが知られている。回転の緩和時間としては10 psから60 nsに変化している。低温の安定構造は分子間のクーロン反撥が最少になるような配向である。即ち2. のべた電子密度の最も高い1-6結合が最隣接分子の5角形の中心に向く配置が最も安定である（図2）。その次の準安定配置は、1-6結合が6角形の中心を向く配置

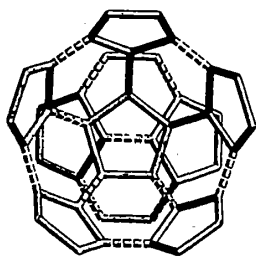


図2. 隣接する2個の C_{60} 分子の向き合い方。
中心にある五角形は手前の C_{60} の一部で、
その中央にある1-6結合は向う側の C_{60}
分子のもの。

である。261 K以下の温度領域では、分子はこの2種類の配置の間を熱活性化型でジャンプし、両者のエネルギー差で決まる熱平衡分布をしているはずである。従って2種の配向に関する無秩序構造が出現することになる。2種の配向の存在化は図3

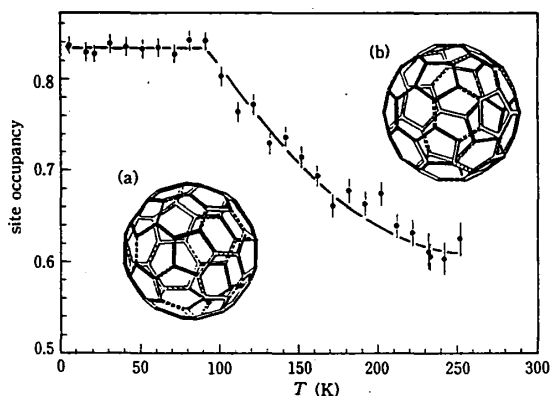


図3. (a), (b) 2つの配向の存在比
の温度依存性（X線回折より）。5)

に示したような温度変化を示す。5) 90 K以下では、この測定（中性子線回折）の時定数の範囲で存在比は一定となり（17.5%）、一種のガラス凍結状態となっている。この静的なdisorderもいろいろな物性に影響を与えるものと考えられる。

固体 C_{60} の物性として、アルカリ金属をドーピングした固体が超伝導を示すこととの関連においても、又、極めて特異な分子性固体としてみた場合にもその導電性は大変興味深い。ところが純粋な C_{60} 単結晶のintrinsicな抵抗率を知ることは大変難しい。それは酸素の影響が大変深刻なためで、空气中と真空中とで抵抗率が数桁以上も変化する（真空中の方が低い。図4参照）。6) この原因はまだわかっていない（酸素

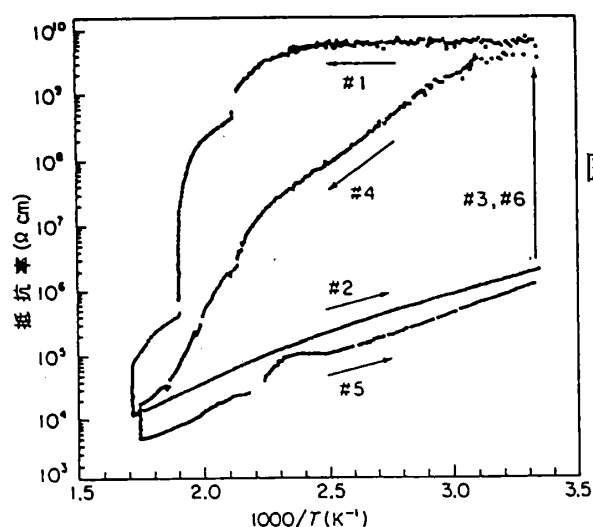


図4. C_{60} 単結晶の電気抵抗率の温度依存性に対する酸素効果。番号は真空中における測定順序を示す。

が結晶格子中に入り C_{60} 分子の回転を妨害し分子間相互作用を阻害する効果と酸素による伝導電子の捕獲効果などが考えられる）。

又、結晶中の電荷移動速度を直接測定する実験も報告されている。7) 移動度の大きさは $0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ （電子）、 $1.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ （正孔）で普通の分子性固体の場合とはほぼ同じである。その温度依存性は、図5に示した如く250 K附近の

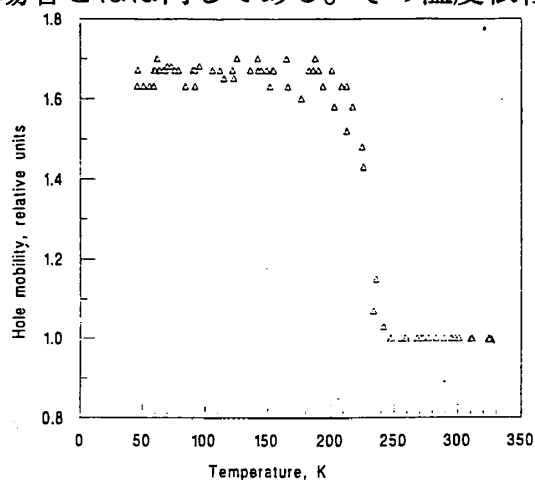


図5. C_{60} 単結晶中の正孔移動度の温度依存性。

大きな” とび” 以外は殆ど温度に依存しない。この解釈もまだ得られていない。伝導バンドを単純に移動するモデルでは到底説明できず、分子の回転、振動、秤動や、静的なdisorder, polaron効果などが複雑に絡みあっていると考えられる。

4. C_{60} 錯化合物の構造と物性

C_{60} 分子の電子親和力は 2.65 eV でヨウ素と同じ位なので、電子を受けとりやすく、いろいろな電子供与体と電荷移動錯体を形成する。顕著な例はアルカリ金属との錯体で、その構造と物性が詳しく調べられている。現在までに超伝導を示すことが報告されているのは、 C_{60} とアルカリ金属 (K_3 ; Rb_3 , Li_2K , Li_2Rb , Na_2Rb , Na_2Cs , KRb_2 , $K_{1.5}Rb_{1.5}$, K_2Rb , K_2Cs , $RbCs_2$, Rb_2K , Rb_2Cs) あるいはアルカリ土類金属 (Ca_5 , Ba_6 , Sr_6) との化合物で、最高の臨界温度 T_c は $RbCs_2C_{60}$ の 33 K である。⁸⁾ 金属の組成は C_{60} 1 分子あたりのもので、アルカリ金属の場合には全て $3:1$ の組成比になっている。これは C_{60} が 3 個の電子を受けとっていることを意味しており、 C_{60} の固体中での” LUMO” (伝導帯) が 6 準位/ C_{60} であることを考えると、そのバンドが半分つまっていることになり、単純な場合にはこの化合物が金属になる必要条件を満たしていることになる。さらに C_{60} 結晶中には分子間に金属の入り込める C_{60} 1 個あたり 3 個の空隙 (八面体型 1、四面体型 2) があり、頂度これも $3:1$ になっている。(図 6)

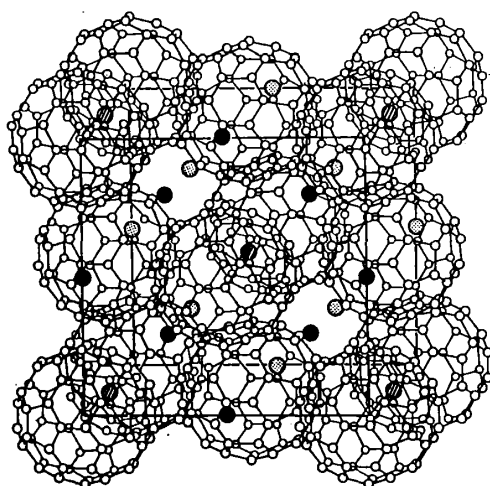


図 6. K_3C_{60} 結晶の構造モデル。

実際の M_3C_{60} の化合物の電子構造は単純ではない。その原因はこの結晶の伝導帯の中が非常にせまいこと ($\leq 0.5 \text{ eV}$) で、これと拮抗する電子間反撥エネルギー (U) の方がむしろ大きい ($1.3 - 2.2 \text{ eV}$)。実際には、分子間の電子相関や分極エネルギーなどの効果で実効的な U の値は小さくなり辛うじて金属となっているらしい。さらに考慮すべき点は、化合物結晶での C_{60} の配向秩序である。この場合には、新たに金属イオンと炭素原子とのコア反撥と金属イオンと C_{60} イオンの間のクーロン引力の 2 点を加えることである。その結果は、各サイトにほぼ同じ位

の確率で2種類の標準配向がランダムに現れることになる。このmerohedral disorderによるエネルギーの静的なゆらぎもバンド巾と同程度である。

このような電子構造の結果、金属状態での電荷の平均自由行程 (l_0) は $1 - 10 \text{ \AA}$ といわれており極めて短い。一方超伝導状態でのコヒーレンス長 (ξ_0) は $20 - 30 \text{ \AA}$ といわれており、 $l_0 \leq \xi_0$ となっている。これは、BCS理論の範ちゅうでは”dirty-limit 超伝導体”での取扱となる。一方BCS理論での電子と振動とのカップリングに関して、電子のフェルミエネルギー (E_F) とカップルする振動のエネルギー ω_0 は $E_F \gg \omega_0$ であることが必要である。しかし、もし ω_0 として C_{60} の分子内振動を考えると $E_F \sim \omega_0$ となる。従って振動との比較的弱い結合によるBCS理論の範ちゅうでこの物質の超伝導を説明することはできないといわれている。

その他の話題 (C_{60} 化合物の強磁性、金属入りフラーレン等) についても当日簡単に説明する予定である。

- 1) A. F. Hebard et al., *Nature*, **350**, 600 (1991).
- 2) W. Krätschmer et al., *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 3) H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 4) 大沢映二、化学、**25**, 850 (1970).
- 5) W. I. F. David et al., *Europhys. Lett.* **18**, 219, 735 (1992).
- 6) T. Arai et al., *Solid State Commun.* **84**, 827 (1992).
- 7) E. Frankevich et al., *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 39 (1993).
- 8) K. Tanigaki et. al., *Nature*, **352**, 222 (1991).