

解 説

C₆₀ および関連化合物における特異な現象

田中俊明, 阿竹 徹

(平成7年6月5日受理)

Unusual Behavior of C₆₀ and Related Substances

Toshiaki Tanaka and Tooru Atake

(Received June 5, 1995)

The discovery and the development in generating macroscopic quantities of C₆₀ and other fullerenes have stimulated great interest in the physical and chemical properties. Superconductivity in alkali metal doped C₆₀ has particularly attracted much attention. In the initial studies of fullerenes, various experimental techniques such as NMR, X-ray diffraction and heat capacity measurement have been used to investigate the crystal structure, molecular motion and electronic structure. Recently, unusual behaviors such as polymeric fullerene chains in A₁C₆₀ and superconductivity in the silicon clathrate compound have been found.

1. はじめに

クラスター科学の分野で安定分子として見い出され¹⁾, 大量合成法²⁾の成功により物質科学の対象となったC₆₀をはじめとするいわゆるフラーレンの研究が, K₃C₆₀における超伝導性の発見³⁾により一挙にフィーバーの様相を呈したことは記憶に新しい。まず基本となるC₆₀結晶の構造と物性について, いち早くX線回折とDSCにより室温での結晶構造がfccであり, 低温で構造相転移を示すことが報告された⁴⁾。また結晶中の分子運動についてもNMR⁵⁾により調べられた。断熱法による熱容量測定⁶⁾も早い時期に行われ, 結晶中に残存する溶媒が相転移挙動に大きく影響することが示された⁷⁾。低温結晶相では分子配向に関するガラス転移現象も見い出されている⁸⁾。熱力学的安定性を決定するために不可欠な燃焼熱測定も報告された⁹⁻¹¹⁾。初期の段階でおおよそ考え得る限りの広範な研究¹²⁾が精力的に行われたと言える。その過程でさらに新しい物質が合成され, 興味深い現象も見い

出されてきている。なかでもテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE) との錯体TDAE-C₆₀が示す強磁性¹³⁾や, アルカリ金属元素との化合物A₁C₆₀において見られるC₆₀のポリマー鎖¹⁴⁾, チューブ状のいわゆるカーボン・ナノチューブ^{15, 16)}などはフラーレンの持つ多様性を示している。また最近, 新物質シリコンクラスレート化合物 (Na, Ba)₃Si₄₆で超伝導性が発見された¹⁷⁾。このように一時のフィーバーは去ったが, 研究はむしろ着実な進展を見せている。本稿では物性研究の立場から, まず柔粘性結晶としてのC₆₀およびC₇₀結晶の特徴を述べ, さらに関連化合物における最近のいくつかの興味深い現象を紹介する。

2. 柔粘性結晶C₆₀およびC₇₀の分子運動

2.1 柔粘性結晶とC₆₀

分子結晶は, いくつかの原子が強固な化学結合で結ばれた分子がファンデルワールス力のような比較的弱い力で凝集した結晶である。0 Kにおいて, 分子はエネルギー的最

東京工業大学工業材料研究所: 〒226 横浜市緑区長津田町4259

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226, Japan.

安定状態になるように配列し、あらゆる運動モードは基底状態にある。温度が上昇すると分子の運動が励起され、束縛ポテンシャルの山を越えて別の配向へ飛び移る再配向運動など種々の運動モードが励起され、やがて激しい分子運動のために結晶格子を保持できなくなり融解に至る。分子にはその位置を示す並進の自由度と配向を示す回転の自由度の計6自由度があり、液相では両方の自由度について長距離秩序が失われている。ベンゼンなど一般的な分子結晶では融解により分子全体の並進と回転の長距離秩序を同時に失うが、異方性が非常に強かったり、あるいは逆に弱い分子では異なる温度で並進と回転秩序を失うことがある¹⁸⁻²⁰⁾ (Fig.1)。画像表示素子に應用されている液晶は異方性の強い分子から成り、ある温度範囲で並進の秩序のみが失われた液晶相を示す。液晶相では分子の重心位置には規則性がなく、分子が互いに平行に揃っている。これに対して柔粘性結晶相では分子の重心位置には規則性があるが、配向の秩序が存在しない。柔粘性結晶の融解エントロピーはかなり小さく、Timmermans²¹⁾は融解エントロピーが $20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 以下の物質を柔粘性結晶と定義した。融解エントロピーが小さい理由は、低温結晶相から柔粘性結晶相への相転移で多くのエントロピーを獲得するからである。メタンやアダマンタンなど柔粘性結晶相を示す分子は球形に近い形状を持つことが大きな特徴であるが、球形に近い分子が柔粘性結晶相を示すとは限らない。例えば、メタン (CH_4) やシリラン (SiH_4)、ゲルマン (GeH_4)、四塩化炭素 (CCl_4) はすべて柔粘性結晶相を示すが四塩化ケイ素 (SiCl_4) は柔粘性結晶相を示さな

い。また、アダマンタン ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) も柔粘性結晶相を示すが、 $\text{CH} \equiv \text{基}$ を $\text{N} \equiv \text{基}$ で置換したヘキサメチレンテトラミン ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) は柔粘性結晶相を示さないことが知られている。

C₆₀ 結晶については、250 K 付近に分子の回転に関する相転移があり⁴⁾、高温相が柔粘性結晶相である。C₆₀ の粉末結晶と炭素同素体であるグラファイトを比較してみると、肉眼的には非常に類似しているが、C₆₀ 結晶には柔粘性があることがわかる。大気圧下で昇温すると融解せずに昇華するためTimmermans²¹⁾の定義は適用できないが、おそらくC₆₀の3重点(気相、液相、柔粘性結晶相の共存点)は大気圧よりも高く、高圧下ではC₆₀結晶の融解現象を確認できるに違いない。大気圧下で融解せずに昇華する柔粘性結晶としては、六フッ化硫黄 (SF_6)、ヘキサクロロエタン (C_2Cl_6)、ペルフルオロシクロヘキサン (C_6F_{12}) などが知られている。

2.2 分子結晶中の再配向運動

結晶中のある1つの分子に着目したとき、その分子を取り囲むすべての分子が静止しているとすれば分子全体の回転角に対する静的ポテンシャルを定義することができる。しかし、実際には回りの分子も再配向運動するので、着目した分子のポテンシャルは時々刻々変化して、ある平均的なポテンシャルの近傍で揺らぐことになる。ポテンシャル関数 $V(\theta)$ の時間平均を静的成分 V_{ST} とし、 $V(\theta) - V_{\text{ST}}$ を揺らぎ成分 $V_{\text{FL}}(\theta)$ と定義すると、結晶中における分子の再配向運動をTable 1に示したように4つの種類に分類することができる²²⁾。自由回転(free rotation)は気相のように分子の回転運動を束縛するポテンシャルが非常に弱い場合であり、このときポテンシャルの揺らぎ成分は存在しない。ポテンシャル障壁が大きいか、あるいは温度が低い場合ポテンシャル障壁を乗り越えるだけのエネルギーを分子が獲得していないときは平衡点を中心として首振り振動をしており、フォノンのlibrational motionとして特徴づけられる。またこのときポテンシャル障壁によってはトンネル効果が生じることもある。ジャンピング回転(jumping rotation)はラチェット回転と呼ばれることもあり、再配向に要する時間が平衡点滞在時間よりもはるかに短いような回転運動である。例えば結晶中においてベンゼン分子にはベンゼン環と垂直な方向に擬6回転軸があり(結晶中ではベンゼン分子は少し歪んでC₂対称になっている)、この軸回りに

Table 1 Effects of intermolecular potential on the re-orientational motion in molecular crystal²²⁾.

	V_{FL} : strong	V_{FL} : weak
V_{ST} : strong	jumping rotation	libration
V_{ST} : weak	rotational diffusion	free rotation

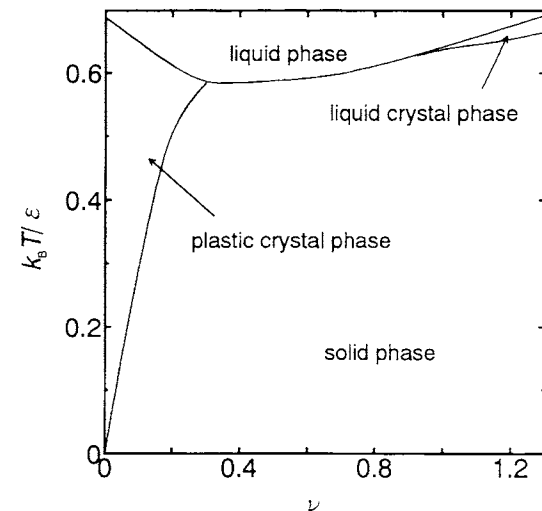


Fig.1 Reduced temperatures of solid-solid and melting transitions as functions of relative barriers ν for the rotation of a molecule²⁰⁾.

$2\pi/6$ 回転させた再配向運動がジャンピング回転である。ジャンピング回転後、ベンゼン分子は再び歪んで回転前とは区別がつかなくなる。回転拡散 (rotational diffusion) は自由回転とジャンピング回転の中間状態であり、配向の角度分布が乱雑化しているような再配向運動である。回転拡散はポテンシャルに束縛されながら分子が回転運動をするので、束縛回転 (hindered rotation) とも呼ばれる。

2.3 C_{60} 分子の回転運動

C_{60} 分子は、正 20 面体と同じ I_h 点群に属する。炭素-炭素

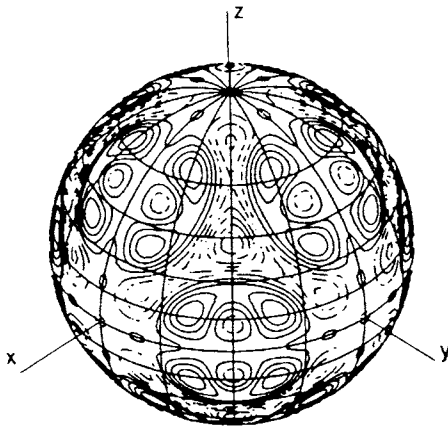


Fig.2 Atomic number density on the spherical surface of C_{60} ²⁴⁾.

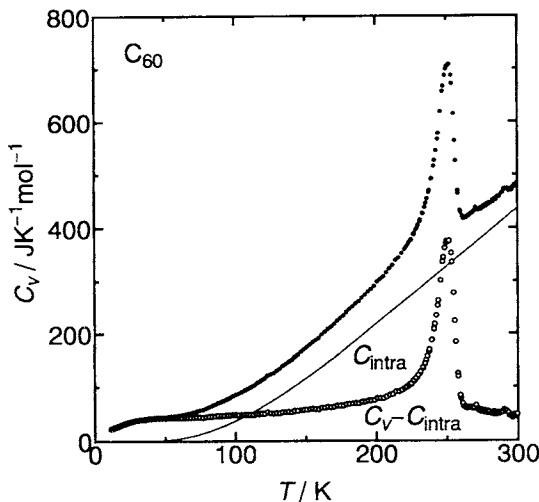


Fig.3 Heat capacity of C_{60} and lattice heat capacity ($C_p - C_{intra}$) obtained by subtracting the contribution of intramolecular vibration from the measured heat capacity⁷⁾. The dashed lines indicate the normal portion of the heat capacity.

結合には 5 員環と 6 員環に共有された 5-6 結合と 2 つの 6 員環に共有された 6-6 結合の 2 種類があるが、すべての炭素原子は等価である。

C_{60} の高温相の結晶構造は fcc であり⁴⁾, ^{13}C NMR ではただ 1 本の鋭いシグナルが得られ、 C_{60} 分子を構成する炭素原子がすべて等価であることと結晶中で等方的な速い再配向運動をしていることを反映している。Tycko ら⁵⁾ によると再配向運動の相関時間は 300 K で $\tau = 12$ ps であり非常に短く、回転の自由度に関してはほとんど液体状態にあると言える。しかし、この再配向運動は Table 1 の回転拡散であることが、中性子の干渉性準弾性散乱実験²³⁾ によりわかっている。Fig.2 はシンクロトロン X 線により得られた原子密度分布である²⁴⁾。分子構造は既知であるからこの原子密度分布を詳しく解析することにより、再配向運動の確率的な情報やポテンシャル関数を得ることができるはずである。Fig.3 は C_{60} 結晶の熱容量である⁷⁾。($C_p - C_{intra}$) は格子熱容量を表すが、ここで注目すべきは相転移の高温側で温度上昇とともに格子熱容量が減少していることである。これは温度上昇にともない、 C_{60} 分子の再配向運動が束縛回転から自由回転へ移行することを示している。

低温相でも相転移点直下では、 C_{60} 分子は NMR による観測では $\tau = 0.29$ ns 程度の激しい回転運動をしているが²⁵⁾、このときの再配向運動は高温相における回転拡散とは異なり、等価な配向間を飛び移るようなジャンピング運動である。ある配向に留まっている時間はジャンピングに要する時間よりもはるかに長いので、X 線回折のタイムスケールでは分子の回転運動は止まっているように観測される。また等価な配向間のジャンピングはエントロピー変化を伴わないため、平衡熱力学の立場からは回転運動は止まっていると見なされる。

2.4 回転転移と圧力効果

C_{60} 結晶の 250 K 付近の相転移点において、分子の回転運動はジャンピング運動から回転拡散 (束縛回転) へ移行し、このとき Fig.4 に示したように格子定数のジャンプを伴う^{26, 27)}。また Fig.3 に示したように熱容量には 1 次相転移に特徴的な鋭いピークが見られ、大きなエントロピー変化 ($S = 30$ JK⁻¹mol⁻¹) が観測される⁷⁾。回転転移に秩序-無秩序型相転移の概念を導入することは必ずしも正しいとは言えないが、基本的には C_{60} 分子がいろいろな配向になることが許されるようになったために大きなエントロピー変化が生じると考えられる。

また、Fig.5 に示したように圧力を加えると相転移温度は急激に上昇し、8 kbar の圧力下では相転移温度は 350 K にもなる²⁸⁾。相転移点では格子定数がジャンプして体積が増加するのでクラペイロンの式 ($dp/dT = \Delta S/\Delta T$) より、 $dp/dT > 0$ となる。つまり圧力を加えることにより相転移温

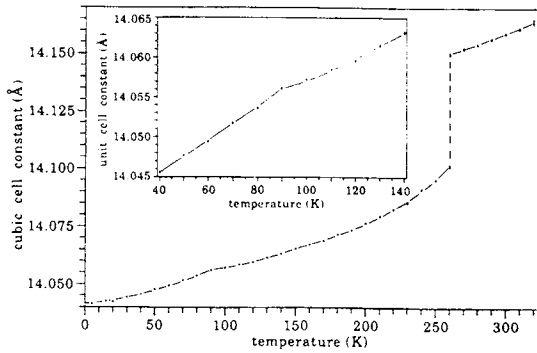


Fig.4 Temperature variation of the cubic lattice constant of C₆₀²⁶⁾.

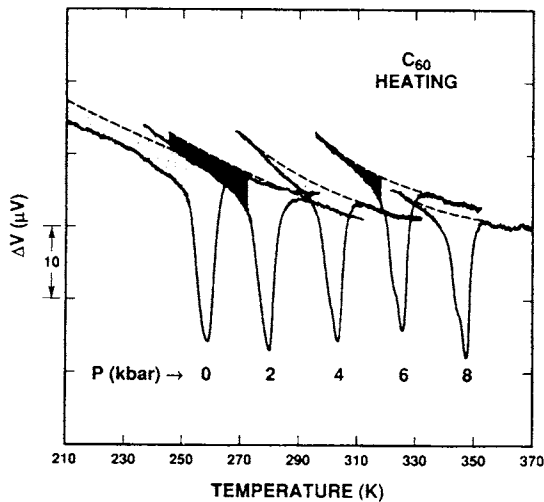


Fig.5 DTA (heating) scans of solid C₆₀ under different pressures²⁸⁾.

度が高くなることは熱力学的要請である。微視的には、圧力による相転移温度の変化は、分子間距離の減少により回転運動がより強く束縛されることに起因していると考えられている。

2.5 格子振動

低温相の結晶構造は空間群 $Pa\bar{3}$ (T_h^6) に属する単純立方構造であり²⁹⁾、分子重心位置に関しては高温相と同じ fcc である。特徴的なことは 6-6 結合が隣接分子の 5 員環と向かい合わせになっていることであり、電子雲の重なりによる反発エネルギーが最小になるようなパッキングであると考えられている。低温相では C₆₀ 分子は a サイトに位置するため、もはや I_h 対称であることは許されず、少し歪んで対称性が低下している。

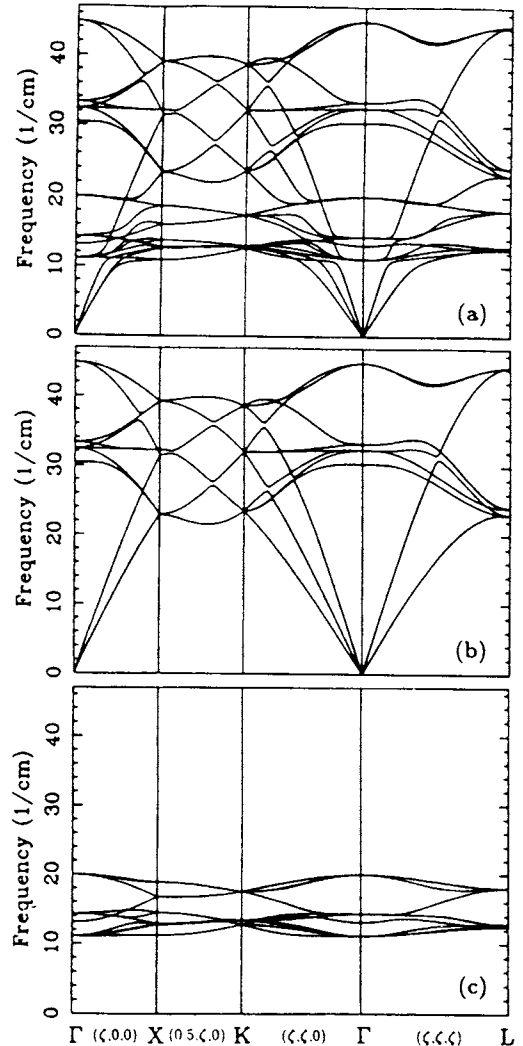


Fig.6 (a) Phonon dispersion curves along some high symmetry directions in C₆₀ crystal. (b) and (c) are the translational and librational modes, respectively, when the coupling between them is turned off³⁰⁾.

分子結晶における格子振動の理論計算は、分子間相互作用を原子間相互作用の和として取り扱う原子-原子ポテンシャル法が一般的であり、ベンゼンなど単純な分子結晶の振動計算などに応用されている。このとき Lennard-Jones 型あるいは Buckingham 型のポテンシャル関数がしばしば用いられ、相互作用の弱いファンデルワールス力のみが考慮されている。ところが C₆₀ 結晶の場合はファンデルワールス力のみでは実測の結晶構造を再現することができず、ポ

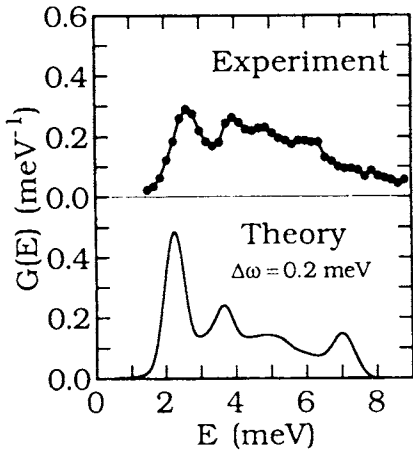


Fig.7 Intermolecular phonon density of states of solid C_{60} ³¹⁾.

テンシャル関数にクーロン項を加えなければならないことが指摘されている³⁰⁾。

極低温では C_{60} 分子は平衡点を中心に並進振動 (translational motion) と首振り振動 (librational motion) をしており、調和振動子を仮定して格子振動を取り扱うことができる。Fig.6 (a) は理論計算によって得られた C_{60} 結晶の格子振動の分散関係である³⁰⁾。Fig.6 (b), (c) は translational と librational modes がカップリングしていないと仮定したときのそれぞれの分散曲線を表している。Fig. 6 (b), (c) を重ね合わせると、translational と librational 曲線が交差する近傍を除いて Fig.6 (a) とよく一致しており、このことは translational と librational modes のカップリングが弱いことを意味している。また librational modes にはほとんど分散がなく、Fig.7 に示したように $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の状態密度が非常に高くなっている³¹⁾。中性子非弾性散乱³²⁾でも低振動数域の状態密度が高いことが示され実験と理論との一致はよい。また librational modes の振動数が低いことは、 C_{60} 分子が籠状構造であるために慣性モーメントが非常に大きいことに起因していると考えられる。

2.6 ガラス転移現象

Fig.4 は C_{60} 結晶の格子定数の温度依存性である。250 K 付近には回転転移による格子定数のジャンプが見られるが、さらに低温側の 90 K 付近にガラス転移による異常が見られる。Fig.8 は低温相において最安定および準安定な分子配向が存在すると仮定したときの分子配向の存在比の温度依存性である²⁶⁾。最安定配向では 2 重結合性が強い 6-6 結合が隣接分子の 5 員環の方向を向き、準安定配向では 6-6 結合が隣接分子の 6 員環の方向を向く。Fig.8 は、温度低下とともに最安定配向の存在比が高くなるが、90 K 以下では温度依存

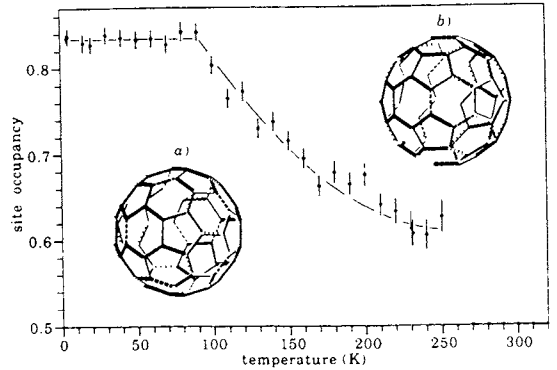


Fig.8 Temperature variation of the fraction of different two orientations of C_{60} molecule ²⁶⁾.

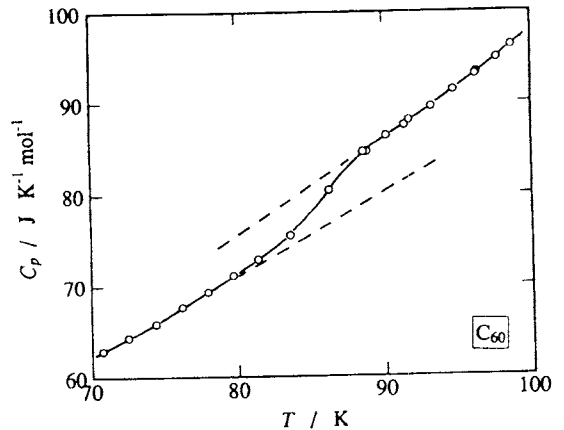


Fig.9 Heat capacity of C_{60} near the glass transition at 86 K ⁸⁾.

性がなくなり、一部の分子が準安定配向のまま凍結していること、すなわち 90 K 以下ではガラス状態になっていることを表している。

Fig.9 に 90 K 付近の熱容量を示す⁸⁾。86 K 付近に熱容量のとびや自発的温度ドリフトなどガラス転移に特徴的な現象が観測されている。さらにガラス転移点近傍での発熱現象の解析により緩和時間にはほとんど分布がなく緩和過程は単一指数関数で表されることが示された。このことからガラス転移にはただ 1 種類の再配向運動が関与しているものと考えられている。また熱膨張率測定³³⁾においても、昇温方向と冷却方向で熱膨張率の値が異なるヒステリシス現象や冷却速度によってガラス転移温度がシフトする現象が観測されている。

結晶中の分子の再配向運動の凍結によるガラス状態は、

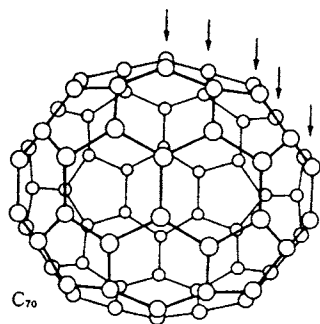


Fig.10 Molecular structure of C₇₀. The five sets of identical carbon nuclei lie in the vertical planes as indicated.

一酸化炭素においても見い出されている³⁴⁾。C₆₀の高温相である柔軟性結晶相の分子運動が凍結したガラス状態の存在も予想されるが、今までのところそのような報告はない。

2.7 C₇₀ 結晶の相転移現象

C₇₀の分子構造をFig.10に示す。C₇₀分子は回転楕円体に近い形であり、D_{5h}点群に属する³⁵⁾。C₇₀には5種類の非等価な炭素原子があり、このことを反映して¹³C NMRに化学シフトの異なる5つのシグナルが現れる。C₇₀結晶では、分子の回転に関する相転移が276 Kと337 Kに見い出されている^{36, 37)}。276 K以下の低温結晶相の構造については混乱が見られ、いまだ確定していない^{38, 39)}。276 K < T < 337 KではC₇₀分子は異方的回転運動をしており、C₇₀分子の長軸回りの回転運動が支配的であると考えられている⁴⁰⁾。C₇₀結晶の相転移現象は熱容量測定など種々の測定手段で観測されているが、不純物の影響を受けるので詳細な研究は今後の課題である⁴¹⁾。337 K以上の温度では等方的回転運動をしており、C₇₀結晶には段階的な回転転移が存在するという点でC₆₀結晶とは大きく性質が異なる。またC₆₀結晶では低温で分子の配向に関するガラス転移現象が報告されているが、C₇₀結晶については同様のガラス転移現象は見い出されていない。

3. アルカリ金属ドープ系の超伝導性

C₆₀分子の重心はfcc格子を形成しているが、分子の形が球形に近い分子間に比較的大きな間隙、すなわち4面体サイトと8面体サイトが存在する。C₆₀結晶にアルカリ金属をドープするとA_xC₆₀ (A = K, Rb, Cs) なる結晶が得られ、x = 1, 3, 4, 6の組成が存在することが知られている。Fig.11はA_xC₆₀の結晶構造の模式図である⁴²⁾。大きい丸がC₆₀分子を表し、小さい丸がアルカリイオンを表している。x ≥ 4ではfcc格子を保てなくなり、x = 4ではbct, x = 6ではbcc格子になる。x = 3の組成では超伝導現象が発現する。

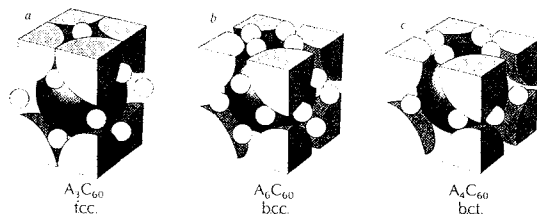


Fig.11 Structures of A₃C₆₀, A₄C₆₀ and A₆C₆₀⁴²⁾.

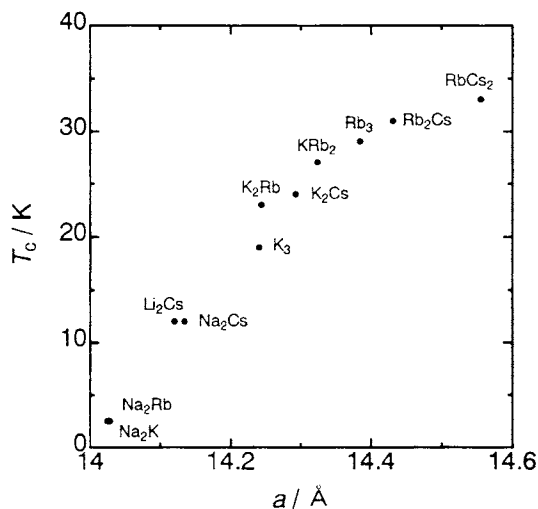


Fig.12 Relationship between superconducting phase transition temperature T_c and lattice constant a for A_xC₆₀⁴⁷⁾.

超伝導相転移温度はK₃C₆₀では $T_c = 18$ Kであり³⁾、今までに知られているどの有機超伝導体よりも T_c が高く、超伝導現象の発現機構に関心が集まっている。SQUIDによる磁化率測定では零磁場冷却と磁場中冷却による磁化率に差異が見られ、A₃C₆₀が第2種超伝導体であることを示している。またRb₃C₆₀において同位体効果が見られることからA₃C₆₀の超伝導性がフォノンを媒介していると考えられ、エキシトン機構やプラズモン機構などの電子間に働く引力を非フォノンに求める機構とは本質的に異なる^{43, 44)}。

A₃C₆₀の合成は、密閉ガラス管中でアルカリ金属を加熱により蒸発させて直接C₆₀結晶にドープする方法が主流であったが、アルカリ金属がC₆₀微結晶表面付近のみにドープされてしまい均質なバルク試料を得ることが困難であった。この問題を回避するためにBensebaaら⁴⁵⁾は金属アジ化物を出発原料とする合成方法を考案した⁴⁶⁾。

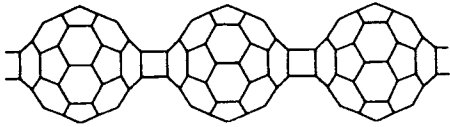
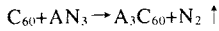


Fig.13 Molecular view of the covalently bonded chains along the *a* direction in A₃C₆₀.



この合成方法は気相ドーブよりも均質な試料を得やすいばかりか、大量の試料を合成するにも適している。

K₃C₆₀で超伝導現象が見い出されて以来、種々のアルカリ金属化合物で超伝導現象が確認されている。Fig.12は格子定数と*T_c*の関係を表しており、ほぼ直線的な比例関係が見られる⁴⁷⁾。BCS理論によると超伝導相転移温度は次式で与えられる。

$$T_c = 1.13 \frac{\omega}{k_B} \exp \left(-\frac{1}{N(0)V} \right)$$

ここで*N*(0)は常伝導状態でのフェルミ面での状態密度、*V*は電子格子相互作用定数、 ω はフォノンの平均振動数、*k_B*はボルツマン定数である。局所密度汎関数法⁴⁸⁾による理論計算ではA₃C₆₀の電子構造はアルカリ金属種にはよらず、格子定数が大きいほどバンド幅が狭くなりフェルミ面での状態密度が高くなって*T_c*が上昇するという結果が得られており、実験結果とも一致している。高い*T_c*の原因については、分子内振動が重要な役割を果たしていると考えられている。

一方、RbC₆₀結晶には350 K付近に相転移が存在し、高温相が立方晶、低温相が斜方晶である¹⁴⁾。低温相の格子定数は*a* = 9.138, *b* = 10.107, *c* = 14.233 Åであり、*a*軸方向のC₆₀分子間距離が他の方向の分子間距離よりも短い。これはFig.13に示したように*a*軸方向にC₆₀分子が歪んで隣接分子が結合したポリマー鎖ができているためと考えられている⁴⁹⁾。高温相では隣接分子は結合していないので、350 Kの相転移は[2+2]シクロ付加反応を伴った相転移である可能性がある。最近のESR測定では擬1次元的な振舞いが見られ、50 K以下の基底状態はスピン密度波(SDW)であると考えられている¹⁴⁾。これらSDWやポリマー鎖の発見によりA₃C₆₀の研究分野に新たな一面が現れ、今後の発展が期待される。

4. フラーレン類似の籠状構造を含む (Na,Ba)_xSi₄₆の超伝導性

籠状構造はC₆₀などのフラーレンだけに特有の構造では

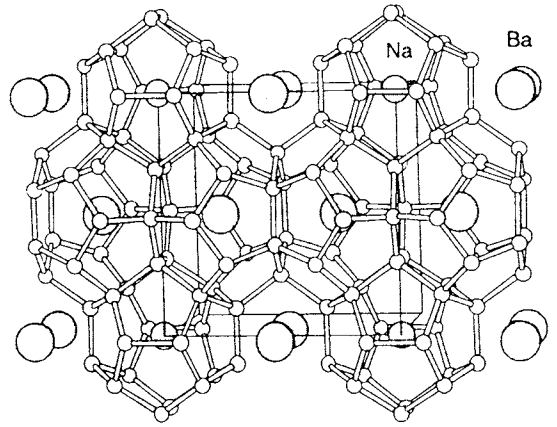


Fig.14 Schematic illustration of the crystal structure of (Na,Ba)_xSi₄₆¹⁷⁾.

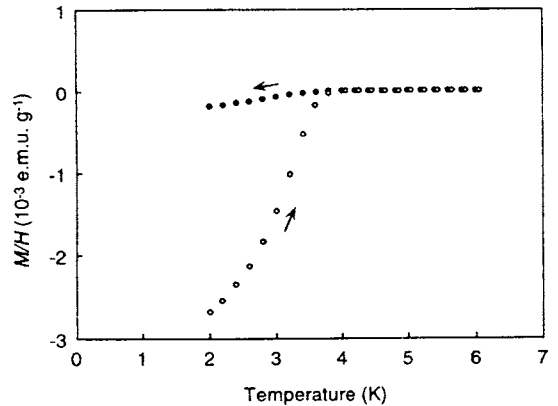


Fig.15 Magnetization of (Na,Ba)_xSi₄₆ measured in the magnetic field of 12.1 Oe¹⁷⁾.

なく、シリコンについてもフラーレン類似の籠状構造を含むクラスレート化合物A₃Si₄₆およびA₃Si₁₃₆ (A = アルカリ金属)が存在することが知られている。A₃Si₄₆については金属的な電気伝導性は観測されていたが、超伝導現象は今までに報告されていなかった。KawajiらはBa原子を内包したシリコンクラスレート化合物(Na,Ba)_xSi₄₆および(K,Ba)_xSi₄₆の合成に成功し、この物質が超伝導現象を示すことをはじめて見出した^{17, 50)}。

結晶構造をFig.14に示す。シリコン12面体と14面体が互いに面を共有してシリコン骨格を形成している。イオン半径の大きいBa原子は14面体の中心に位置し、Na原子は12面体の中心に位置する。A₃C₆₀との構造上の大きな相違点は、A₃C₆₀では金属イオンがC₆₀分子間に位置しているのに対して、(Na,Ba)_xSi₄₆では金属イオンがシリコン骨格の

中に内包されている点である。そのためA₃C₆₀は大気中で極めて不安定であるが、(Na,Ba)₃Si₄₆は大気中で安定であり、さらに酸性溶液中でも安定に存在することができる。

Fig.15にSQUIDによる磁化率を示す。4 K以下でマイスナー効果による反磁性が見られる。さらに零磁場冷却と磁場中冷却における磁化率には第2種超伝導体に特徴的な振舞いが見られる。(Na,Ba)₃Si₄₆のシリコン原子はすべて4配位で結合しており、sp³混成軌道から形成されたバンドを有すると考えられる。シリコン多面体に内包された金属原子間距離は長いので軌道の重なりによる伝導性は考えにくく、伝導バンドに金属原子がイオン化して生じた電子がドーピングされることにより高い電気伝導性が生じるものと考えられている。また、アルカリ金属のみを内包したNa₃Si₄₆やK₇Si₄₆では超伝導現象は観測されず、2価金属であるバリウムを内包したときにはNaおよびKでも超伝導現象が観測されることから、バリウムが重要な役割を果たしていると考えられる。

5. おわりに

C₆₀は炭素籠状構造という珍しい分子構造を持つが、その結晶の基本的な振舞いは古典的な枠組みの中で理解することができる。つまりC₆₀はベンゼンと同様に典型的な分子結晶なのであり、何ら特異性はないとも言える。しかし、A₃C₆₀の超伝導性³⁾やTDAE-C₆₀の強磁性¹³⁾、A₁C₆₀のポリマー鎖¹⁴⁾などC₆₀の関連化合物には種々の特異な現象が見られ、さらに高次フラーレンやカーボン・ナノチューブ^{15, 16)}など多くの同素体も存在する。C₆₀の研究の面白さは、種々の特異性を発現させることやその機構を解明することにある。C₆₀の大量合成法の確立以来、わずか数年の間にほとんどの分野で一通りの研究が行われてしまったが、地道な研究は今も続いており着実に進展している。

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. F. 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) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, III and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- 5) R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija and S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- 6) T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba, *Physica C* **185-189**, 427 (1991).
- 7) T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, Y. Achiba and I. Ikemoto, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 321 (1992).
- 8) T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Rassat and A. Dworkin, *Solid State Commun.* **83**, 711 (1992).
- 9) T. Kiyobayashi and M. Sakiyama, *Fullerene Sci. Technol.* **1**, 269 (1993).
- 10) H. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich and C. S. Foote, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 63 (1992).
- 11) W. V. Steele, R. D. Chirico, N. K. Smith, W. E. Billups, P. R. Elmore and A. E. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **96**, 4731 (1992).
- 12) J. E. Fischer and D. E. Cox (ed.), *J. Phys. Chem. Solids* **53**, No. 11, 1231 (1992), Special Issue "Physics and Chemistry of Fullerene-based Solids".
- 13) P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner and J. D. Thompson, *Science* **253**, 301 (1991).
- 14) O. Chauvet, G. Oszlányi, L. Forro, P. W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel and A. Jánosy, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2721 (1994).
- 15) S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- 16) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- 17) H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka and M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
- 18) J. A. Pople and F. E. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 28 (1961).
- 19) F. E. Karasz and J. A. Pople, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 294 (1961).
- 20) S. Chandrasekhar, R. Shashidhar and N. Tara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 245 (1971).
- 21) J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 1 (1961).
- 22) J. N. Sherwood, *The Plastically Crystalline State*, New York, Wiley (1979).
- 23) D. A. Neumann, J. R. D. Copley, R. L. Cappelletti, W. A. Kamitakahara, R. M. Lindstrom, K. M. Creegan, D. M. Cox, W. J. Romanow, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., N. C. Maliszewskyj, J. E. Fischer and A. B. Smith, III, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3808 (1991).
- 24) P. C. Chow, X. Jiang, G. Reiter, P. Wochner, S. C.

- Moss, J. D. Axe, J. C. Hanson, R. K. McMullan, R. L. Meng and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2943 (1992) .
- 25) R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem and D. S. Bethune, *Science* **255**, 1235 (1992) .
- 26) W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992) .
- 27) W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 735 (1992) .
- 28) G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy and A. P. Sylwester, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991) .
- 29) W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor and D. R. M. Walton, *Nature* **353**, 147 (1991) .
- 30) X.-P. Li, J. P. Lu and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **46**, 4301 (1992) .
- 31) J. Y. L. Bi, R. K. Kalia and P. Vashista, *Phys. Rev. B* **49**, 5008 (1994) .
- 32) L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2662 (1992) .
- 33) F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelmann, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992) .
- 34) T. Atake, H. Suga and H. Chihara, *Chem. Lett.* 567 (1976) .
- 35) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1423 (1990) .
- 36) G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie, Y. W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanow, B. H. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr. and A. B. Smith III, *Science* **254**, 1350 (1991) .
- 37) M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Ben-nema, J. L. Boer, S. Smaalen, G. Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto and J. Landuyt, *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992) .
- 38) S. Smaalen, V. Petricek, J. L. Boer, M. Dusek, M. A. Verheijen and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 323 (1994) .
- 39) G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, J. E. Fischer, A. R. McGhie, A. L. Smith, R. M. Strogan, M. A. Cichy and A. B. Smith III, *Chem. Phys.* **178**, 599 (1993) .
- 40) Y. Maniwa, A. Ohi, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, S. Suzuki and Y. Achiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1131 (1993) .
- 41) T. Tanaka, H. Kawaji, T. Atake, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, Y. Achiba and I. Ikemoto, *Fullerene Sci. Technol.* **2**, 121 (1994) .
- 42) R. M. Fleming, M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, D. W. Murphy, J. C. Tully, R. C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, S. H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S. M. Zahurak, A. V. Makhija and C. Hampton, *Nature* **352**, 701 (1991) .
- 43) A. P. Ramirez, A. R. Kortan, M. J. Rosseinsky, S. J. Duclos, A. M. Mjssce, R. C. Haddon, D. W. Murphy, A. V. Makhija, S. M. Zahurak and K. B. Lyons, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1058 (1992) .
- 44) T. W. Ebbesen, J. S. Tsai, K. Tanigaki, J. Tabuchi, Y. Shimakawa, Y. Kubo, I. Hirokawa and J. Mizuki, *Nature* **355**, 620 (1992) .
- 45) F. Bensebaa, B. Xiang and L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **96**, 6118 (1992) .
- 46) M. Tokumoto, Y. Tanaka, N. Kinoshita, T. Kinoshita, S. Ishibashi and H. Ihara, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1667 (1993) .
- 47) K. Tanigaki, I. Hirokawa, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai and S. Kuroshima, *Nature* **356**, 419 (1992) .
- 48) A. Oshiyama and S. Saito, *Solid State Commun.* **82**, 41 (1992) .
- 49) P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánosy, S. Pekker, G. Oszlanyi and L. Forró, *Nature* **370**, 636 (1994) .
- 50) 川路 均, 堀江洋臣, 山中昭司, 石川満夫, 日本物理学会第50回年会講演予稿集, 29p-WB-1.