

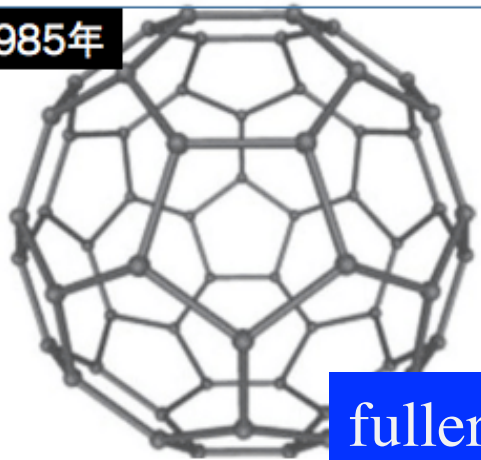
Fullerene, C_{60}



Solid looks like black soot.
Purple in solution.

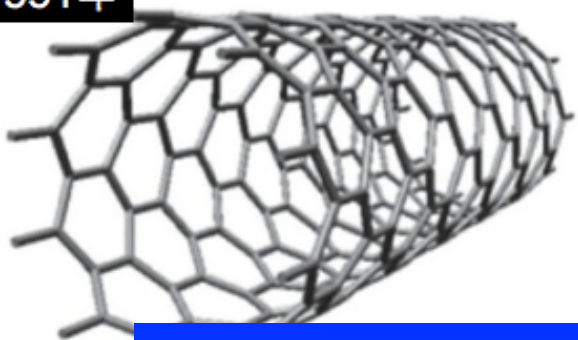


1985年



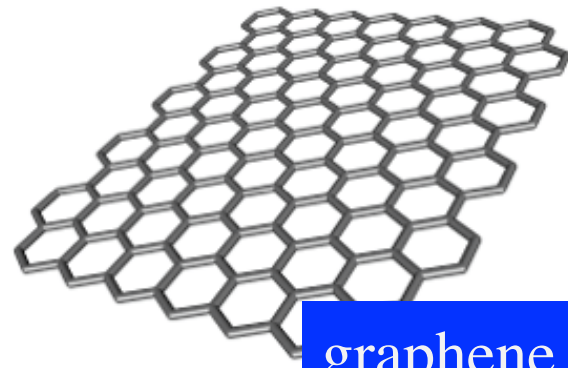
fullerene

1991年



carbon nanotube

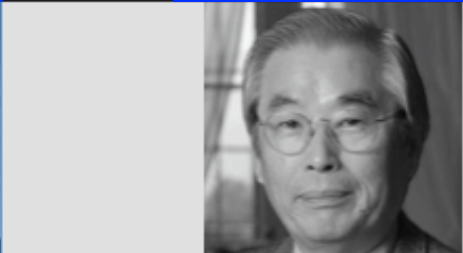
2004年



graphene



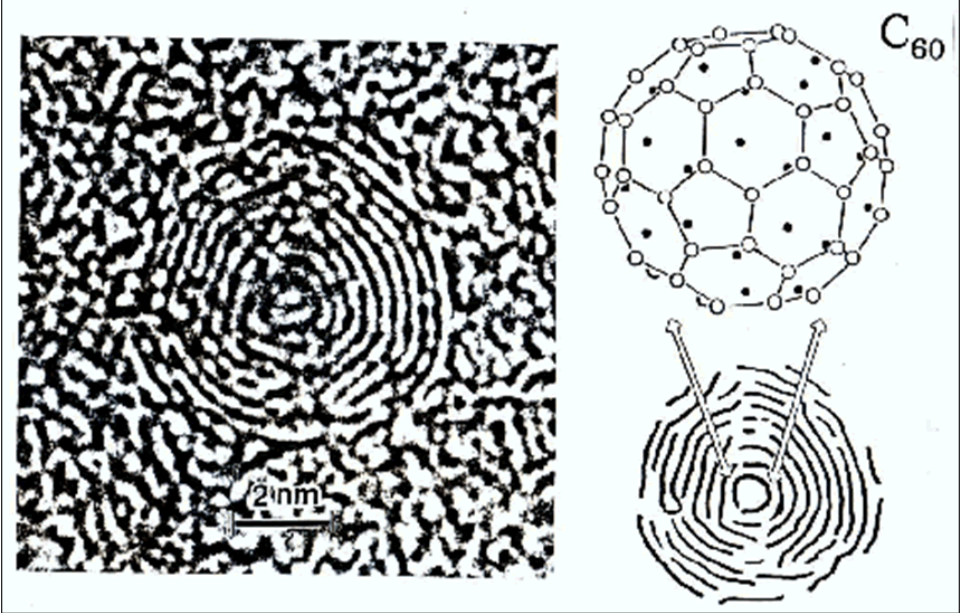
Carl Kroto Smalley



Iijima

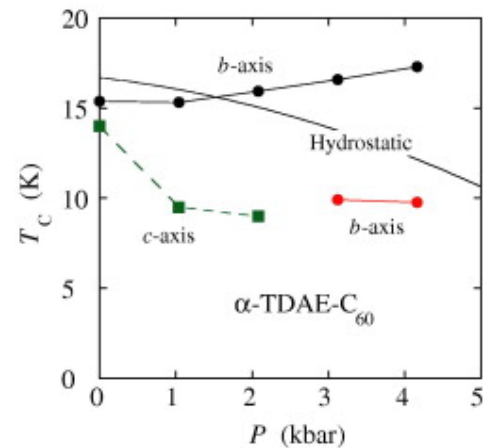
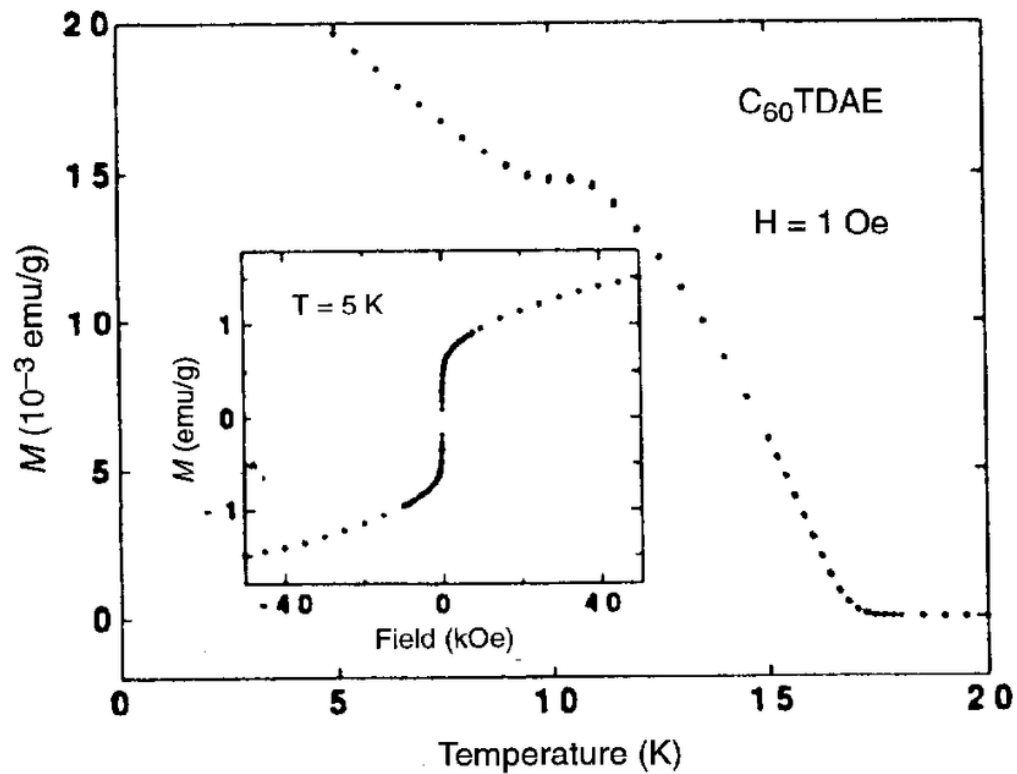
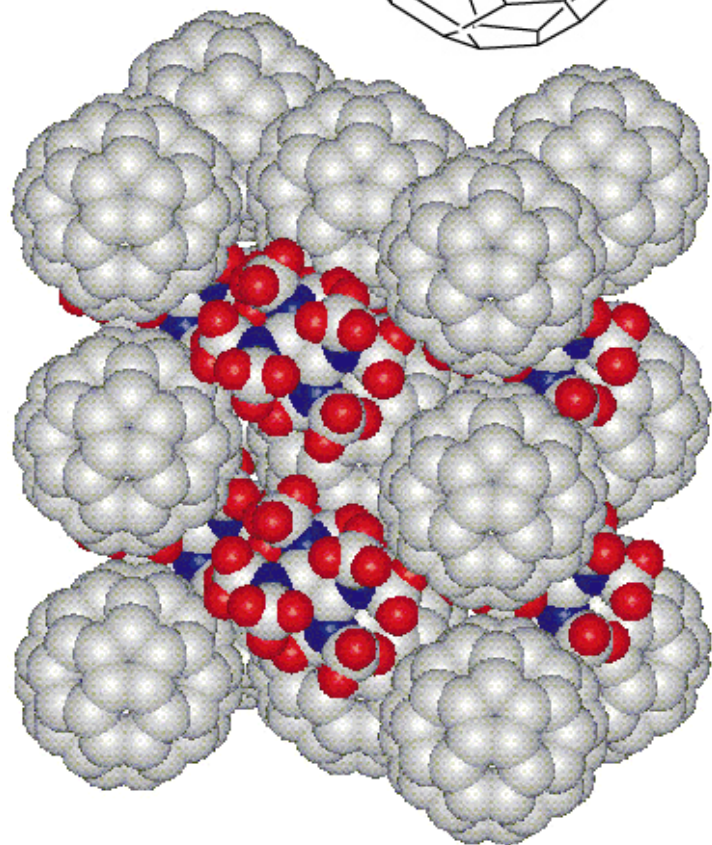
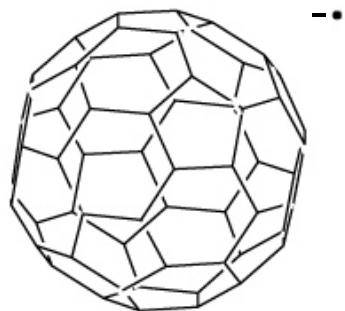
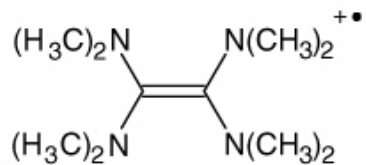


Geim Novoselov

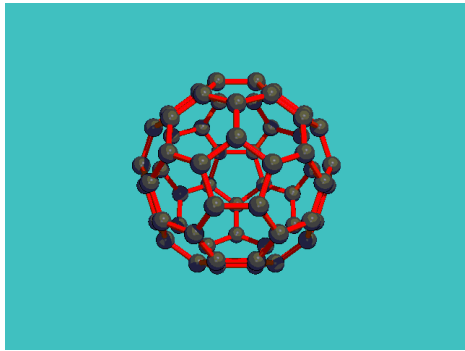


from NEC website

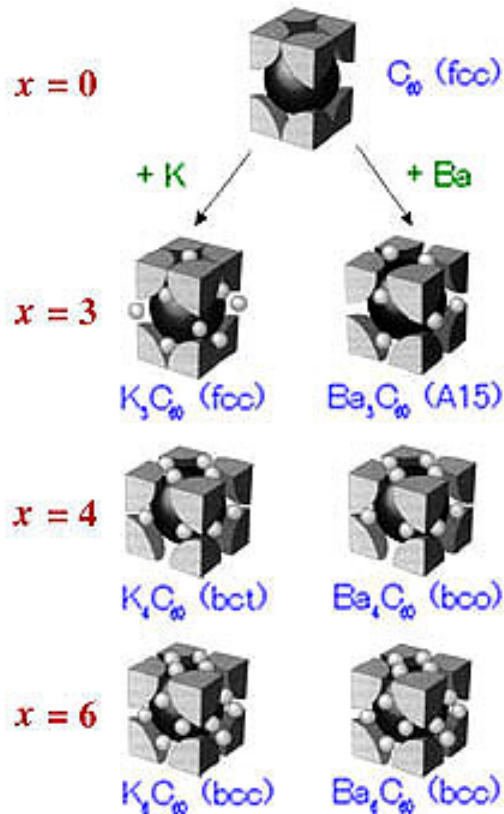
C₆₀-TDAE Ferromagnet



Superconductors $(M^+)_3(C_{60}^{3-\bullet})$

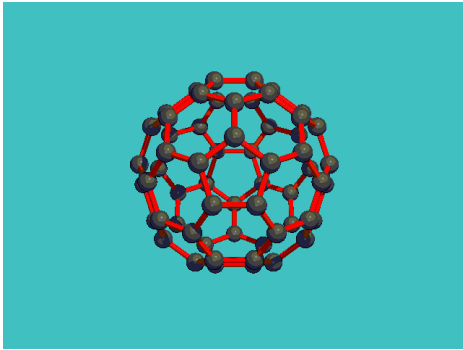


Trialkali Salts of C_{60} .



化合物	結晶構造	格子定数 (nm)	T_c (K)
Na_2RbC_{60}	sc (< 313K)	1.4028	3.5
Na_2CsC_{60}	sc (< 299K)	1.4046	12
KRb_2C_{60}	fcc	1.4337	27
K_2RbC_{60}	fcc	1.4267	23
K_2CsC_{60}	fcc	1.4292	24
K_3C_{60}	fcc	1.4240	19.3
$RbCs_2C_{60}$	fcc	1.4555	33 (最高T_c)
Rb_2CsC_{60}	fcc	1.4431	31.3
Rb_3C_{60}	fcc	1.4384	29
Ca_5C_{60}	sc	1.4010	8.4
Sr_6C_{60}	bcc	1.0975	4
Ba_6C_{60}	bcc	1.1171	7

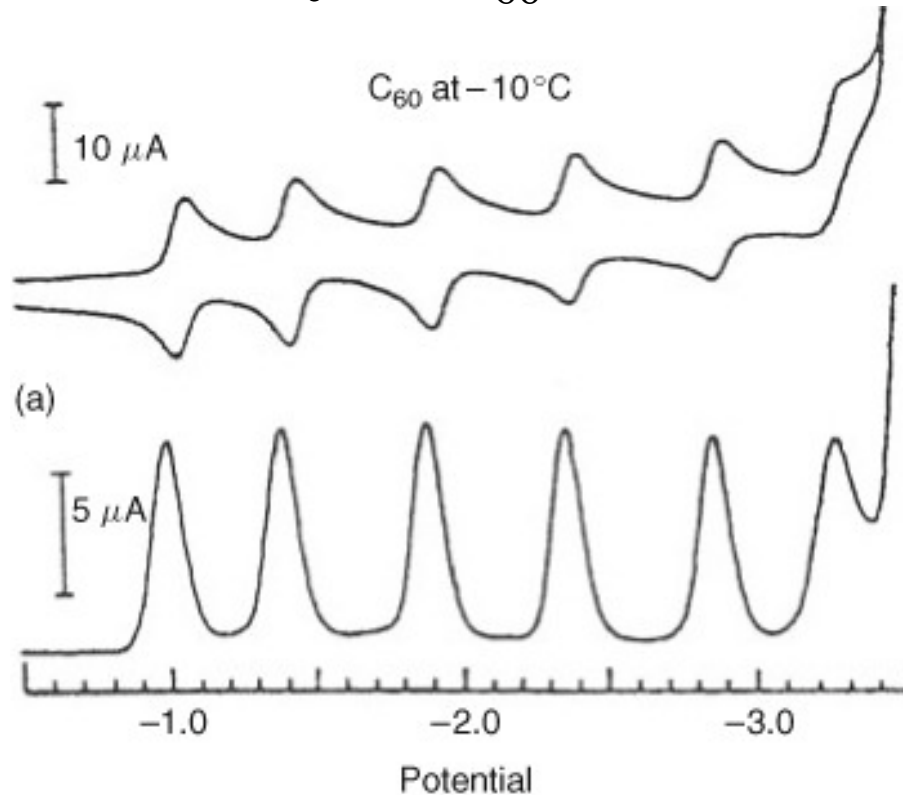
Record holder of **organic superconductors!**



Superconductors $(M^+)_3(C_{60}^{3-\bullet})$

Trialkali Salts of C_{60} .

Strong electron affinity of C_{60} ; Reducible upto a hexa-anion.



Cyclic voltammetry result

Superconductors $(M^+)_3(C_{60}^{3-\bullet})$

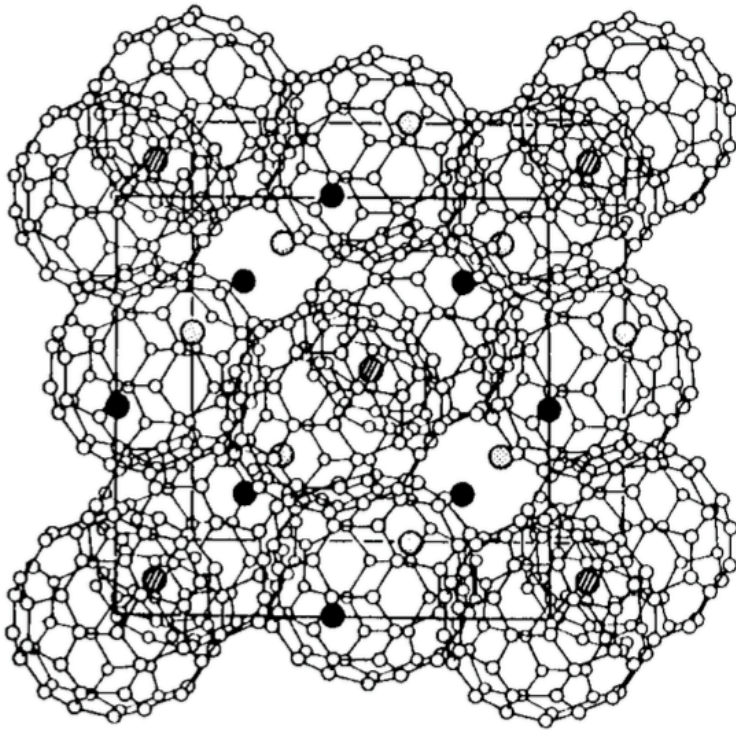


図 13 K_3C_{60} の格子モデル. K^+ イオンは格子間隙に充填される.

Crystal structure of K_3C_{60}

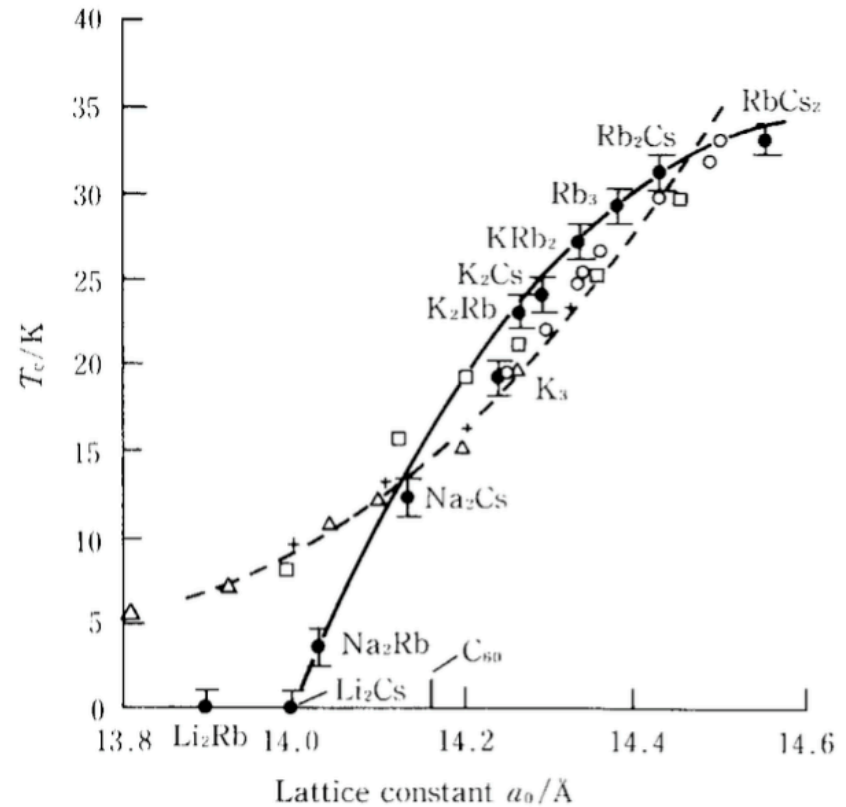


図 15 (アルカリ金属) $_3C_{60}$ の T_c と格子定数の相関関係²⁹⁾.

Relation between the cell parameter and T_c

Preparation: Vapor doping of K to a thin film of C_{60} , just like the dope methods for graphite, polyacetylene, etc.

01
Topics

新型有機薄膜太陽電池の開発に成功

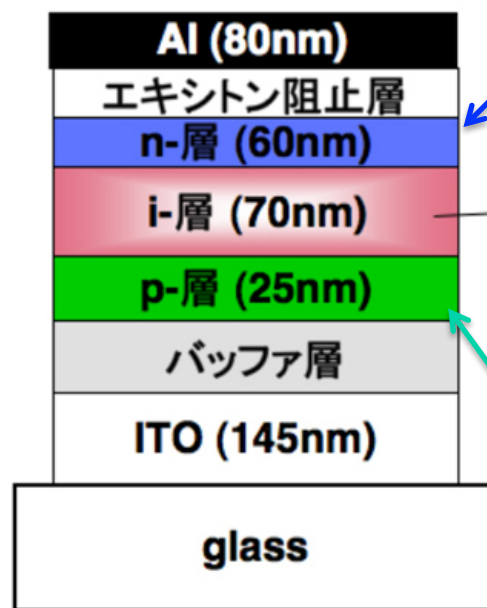
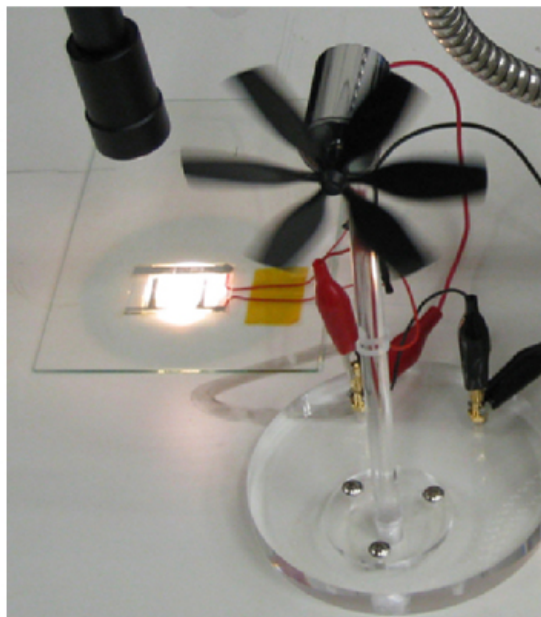
戦略的創造研究推進事業ERATO
「中村活性炭素クラスタープロジェクト」

JST NEWS

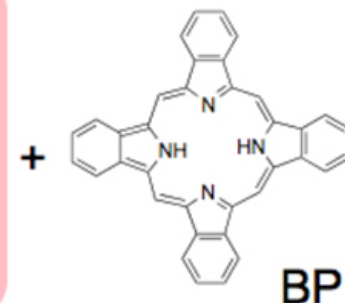
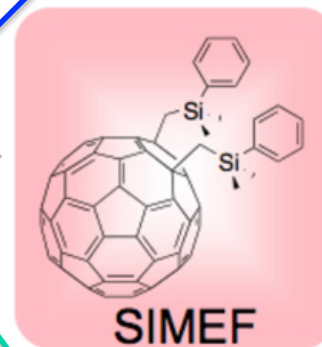
独立行政法人
JST 科学技術振興機構
Japan Science and Technology Agency

次世代太陽電池の高効率化に挑む!

- New-generation **solar cells** with a highest-level energy-transformation efficiency.
- Nice combination of novel electron acceptors and donors.



n-charge transport layer



p-charge transport layer

A fan works by these solar cells.

(Mitsubishi Chemicals)

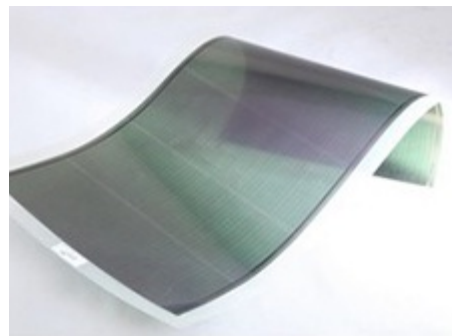
2014/03/25 11:06

三菱化学と大成建設、有機薄膜型太陽電池をビル用 外壁材に一体化

Organic thin-layer solar cells were applied to the outer wall of a building to verify social implementation. (Mitsubishi Chemicals and Taisei Corporation)



Solar cell panel

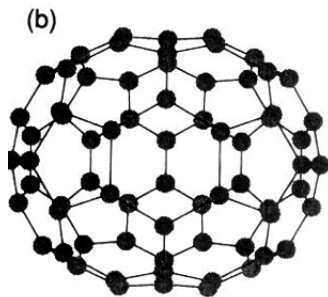
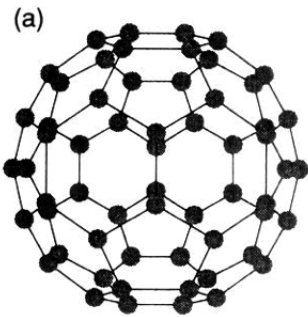


Thin layer solar cell



Demonstration building

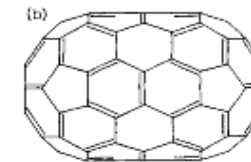
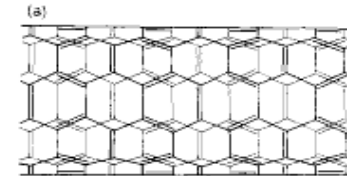
A football, C₆₀
A rugby ball, C₇₀



「線は帳面に引け」 by Euler
Number of edges =
number of corners + number of faces - 2

Every fullerene has
twelve pentagons.

Elongated fullerenes
give nanotubes.



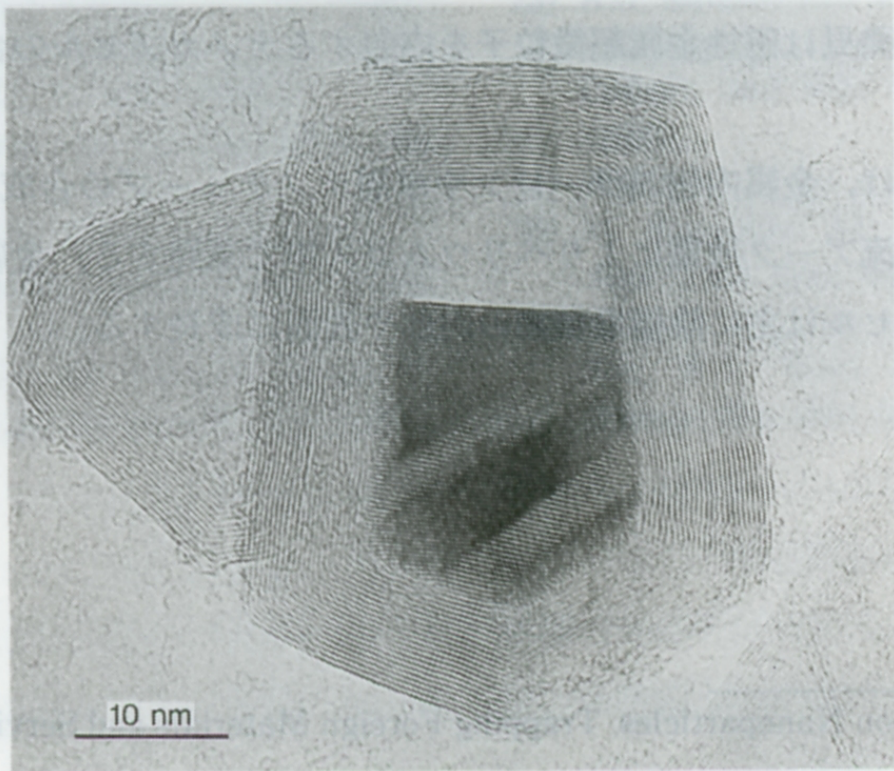


図 1 LaC₂ 単結晶を内包したナノカプセルの TEM 像.

A TEM image of a carbon nanocapsule involving a LaC₂ crystal.

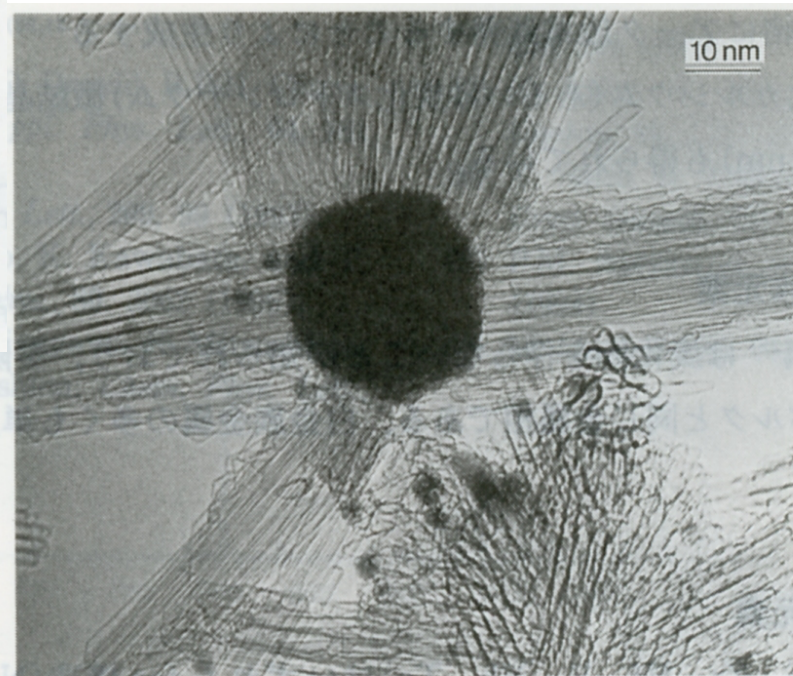
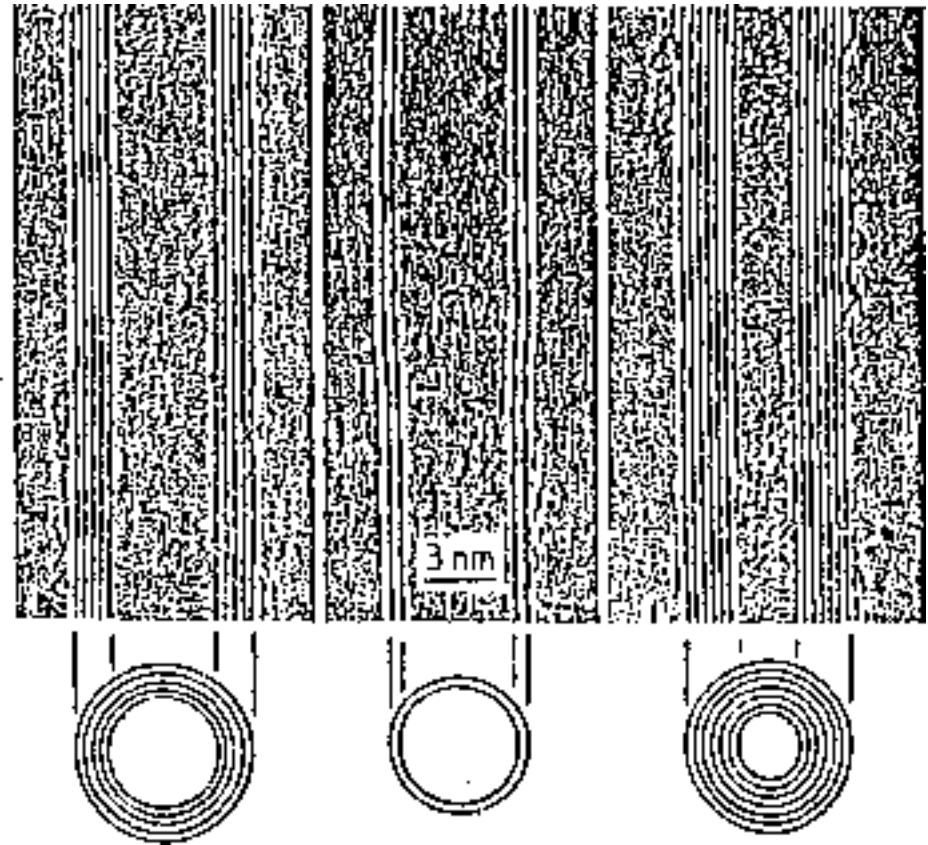
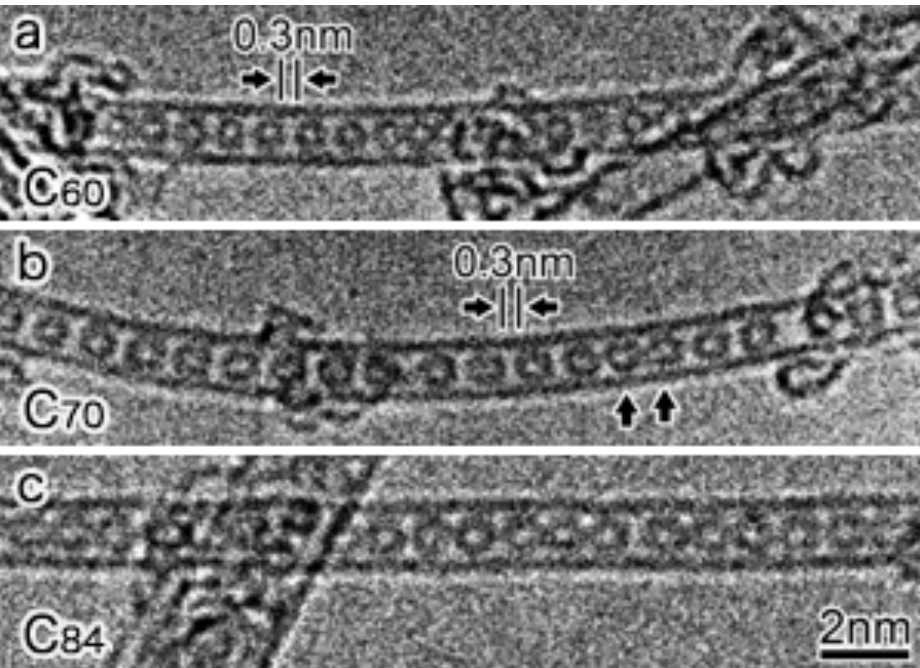


図 2 La 化合物の超微粒子から放射状に成長する単層ナノチューブの TEM 像.

A TEM image of a single-layer nanotube growing from lanthanum compounds.



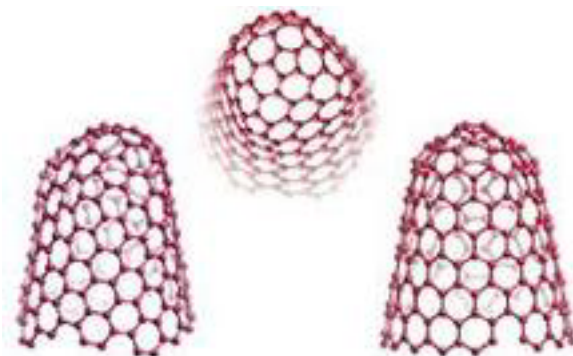
Nanotubes involving fullerenes.

Multi-layer nanotubes.

NECなど、カーボンナノチューブ電極採用の携帯機器向け燃料電池を開発

2001年8月30日

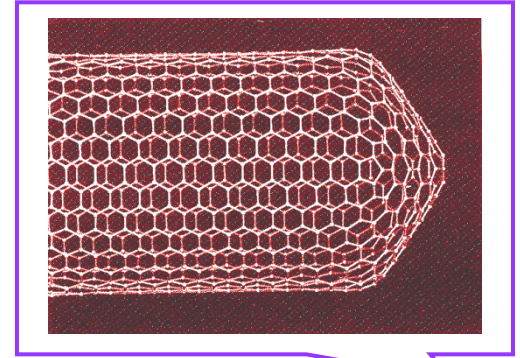
NEC corp. has developed a small fuel cell having a carbon-nanohorn electrodes suitable for a cellular phones. Their energy densities are higher than those of lithium-ion batteries.



Carbon nanohorns

Molecular wires (conducting leads)

carbon nanotubes with any lengths
a few nanometer diameter

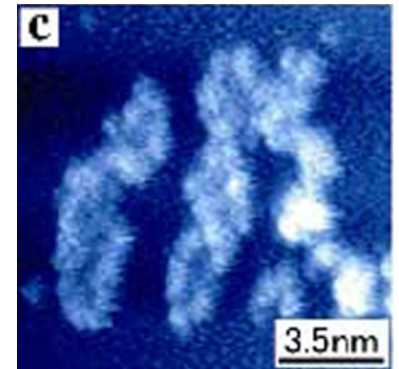


Someone says that DNA is conducting and applicable to molecular wires.



$$3.4 (\pm 0.2) \text{ nm} \times 10 = 34 \text{ nm}$$

An STM image of DNA double helices.



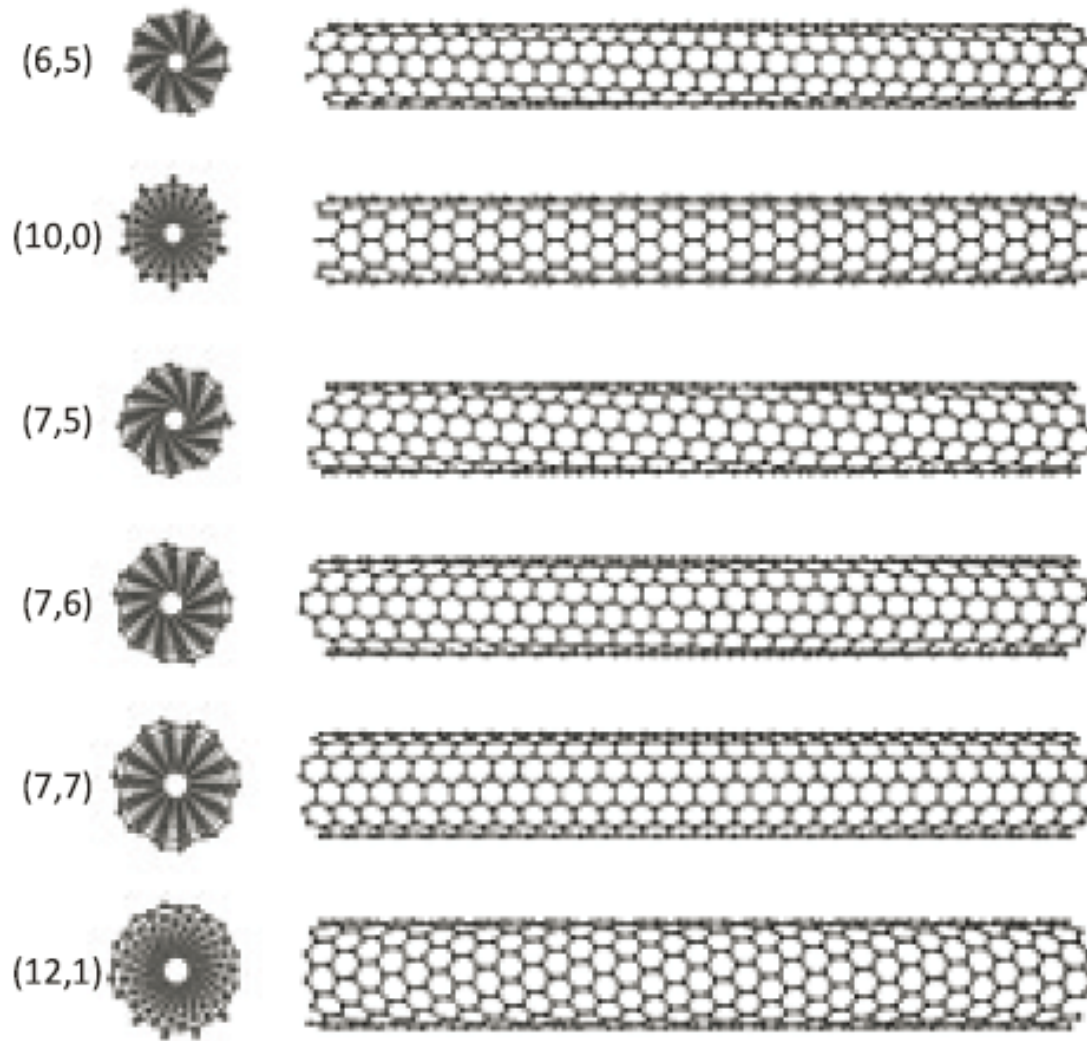
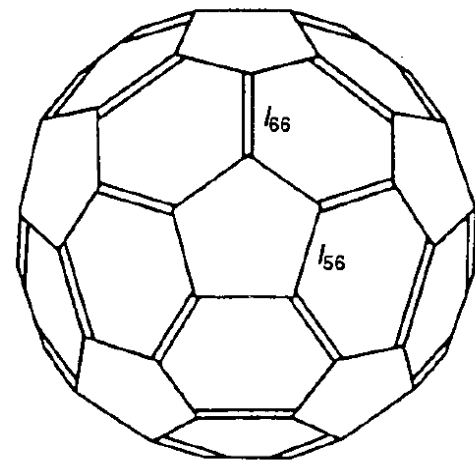


図3 カイラリティの異なる様々な SWNT の構造
(左) 断面図 (右) 側面図

Different conductivity dependent on the helix pitches.

シュレーゲル図を使って、30本の二重結合が互いに共役するようにケクレ構造を描くことができる。そのケクレ構造の数は、実に12,500もあると計算される^{3,11)}。このような数えあげにはさまざまなグラフ理論的手法が使われる。12,500のケクレ構造のなかで、 l_{56} と l_{66} に二重結合が描けるものがそれぞれ3500個と5500個あるので、この二種類の結合に対するポーリングの結合次数は、それぞれ7/25, 11/25となる³⁾。またヒュッケルの分子軌道計算からも、クールソンの結合次数はそれぞれ0.476, 0.601と計算される⁴⁾。実験結果とも合わせて、 C_{60} 分子の基底状態はすべての l_{66} に二重結合を描いたラジアレン構造(図4)でよく表すことができる。コラム p.31 に紹介したバックミンスターフラレン C_{60} 分子の正式な IUPAC 名は、このラジアレン構造に対して決められたものである。



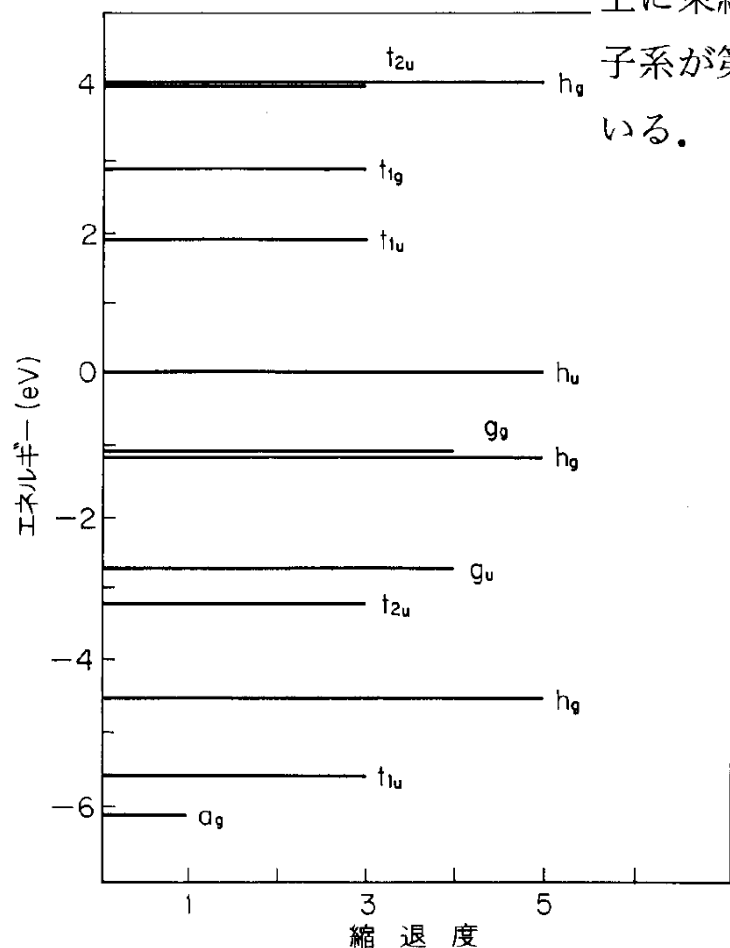
A canonical structure at the ground state. There are **12,500** Kékulé structures; **3500** have double 5-6 bonds and **5500** have double 6-6 bonds.

また、 C_{60} 分子は対称性が非常に高いため、縮退度の高い分子軌道がたくさん現れる。たとえば、 π 電子軌道を求める60行60列のヒュッケル分子軌道法の永年行列式は、非常に縮退度の高いものが多くなっている。とくにHOMO(最高被占軌道)は五重に、その次に高い被占軌道は九重に縮退している。全体で五重縮退の軌道は4組、四重縮退は3組、三重縮退は6組もある。

	結合次数		結合の長さ(Å)		
	ポーリング ³⁾	クールソン ⁴⁾	X線 ⁵⁾	NMR ⁶⁾	電子線 ⁷⁾
l_{56}	7/25	0.476	1.432	1.40	1.458
l_{66}	11/25	0.601	1.388	1.35	1.401

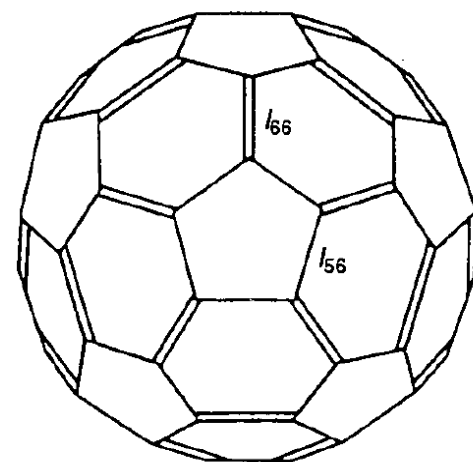
The spheric π -orbitals are described just similarly to the spheric harmonics Y_{lm} .

図1に筆者と押山⁵⁾による密度汎関数法に基づく局所密度近似を用いて得られた C_{60} の π 状態の分布を示す。これは、 C_{60} クラスターの光吸収や固体 C_{60} の輸送特性にかかわる電子状態が、おもに π 状態と考えられるためである。図からわかるように、最低エネルギー状態は全対称の a_g 状態、次の状態は原子の p 状態と同じ変換性をもつ t_{1u} 状態、三番目は d 状態と対応する h_u 状態という順で現れている。これは、 Y_{lm} で表現される球面上に束縛された電子系の一電子準位と同様な順に現れており、 C_{60} の π 電子系が第一近似としては球面上の電子系という見方ができることを示している。



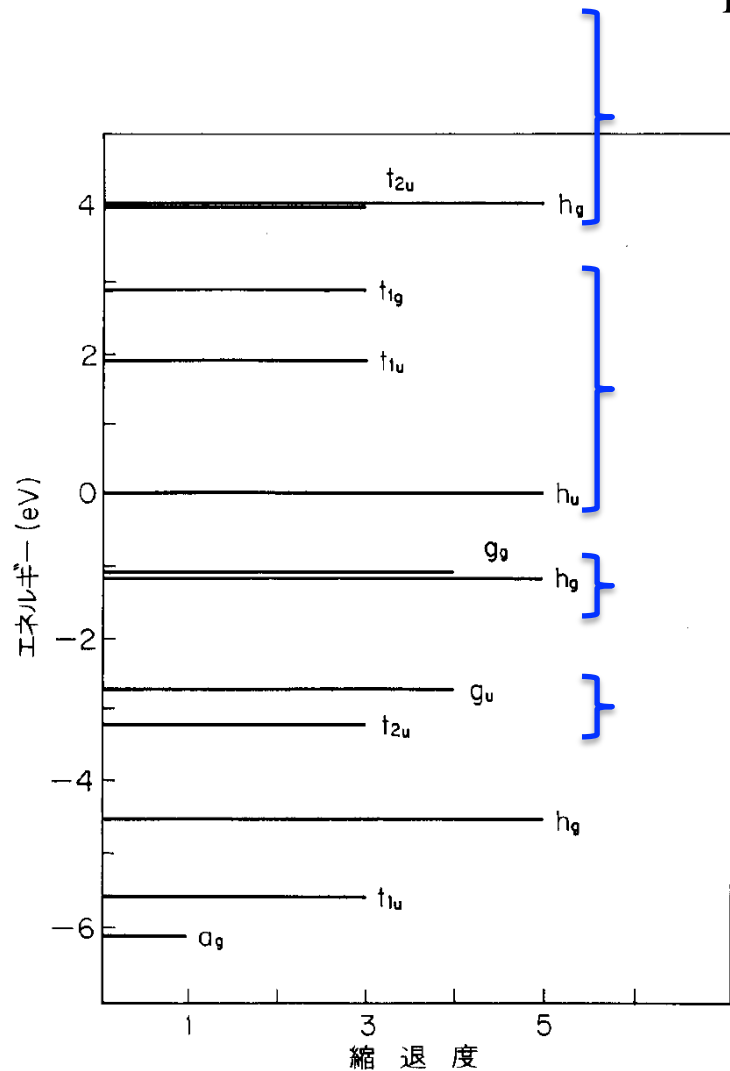
π orbital energy diagram.

◀ (The HOMO energy is located at the origin.)



The spheric π -orbitals are described just similarly to the **spheric harmonics** Y_{lm} in atomic orbitals.

But nature has never encountered atomic orbitals having g, h, or i symmetry.



i ($l = 6$)

h ($l = 5$); eleven-fold degenerate orbitals are split

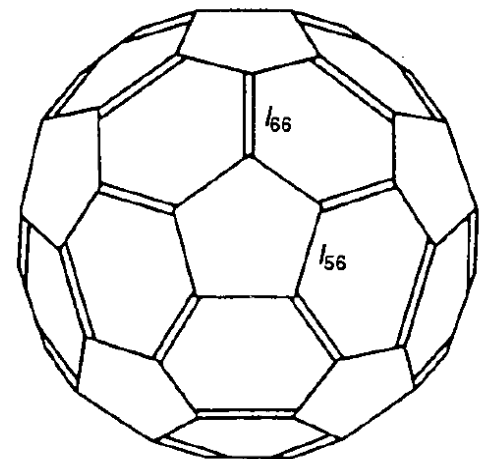
g ($l = 4$)

f ($l = 3$)

d ($l = 2$)

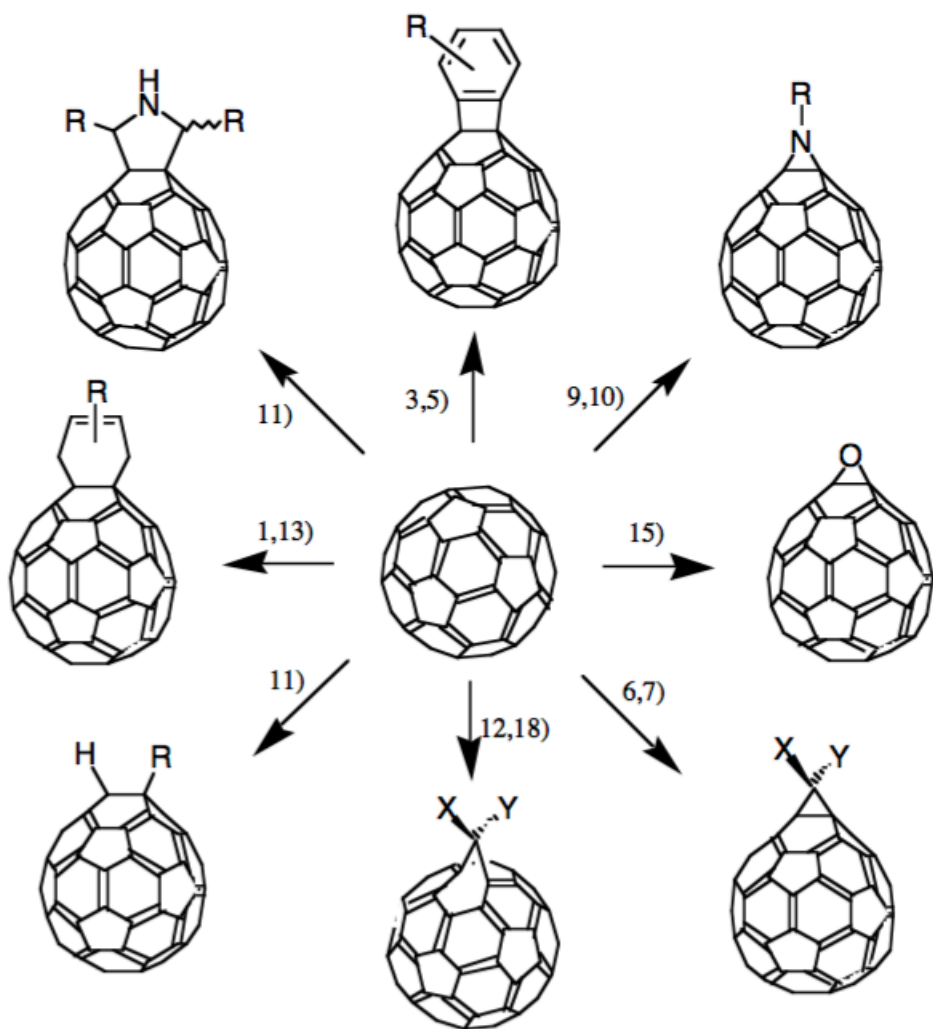
p ($l = 1$)

s ($l = 0$)



Ishida Lab.

Fullerene Chemistry



Addition reactions of C₆₀.

