法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-30

フラーレンおよびフラーレン誘導体ナノウィ スカーの結晶構造と分子ダイナミクスに関す る研究

MOTOHASHI, Satoru / 本橋, 覚

(発行年 / Year) 2007-03-24

(学位授与番号 / Degree Number) 32675甲第179号

(学位授与年月日 / Date of Granted) 2007-03-24

(学位名 / Degree Name) 博士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor) 法政大学 (Hosei University)

(URL)

https://doi.org/10.15002/00003812

フラーレンおよびフラーレン誘導体ナノウィスカーの 結晶構造と分子ダイナミクスに関する研究

本橋 覚

目次

第1章序論
1.1. はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
1.2. フラーレンについて ······1
1.3. C ₆₀ および C ₇₀ 結晶の構造 ······2
1.4. 溶媒蒸発法による C ₆₀ および C ₇₀ 単結晶の構造 ············2
1.5. フラーレン結晶の分子ダイナミクス ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
1.6. C ₆₀ ポリマーについて ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
1.7. フレロイドについて ······4
1.8. フラーレンナノウィスカー(F-NW)について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
1.9. F-NW の既往の研究と最近の話題 ·······················5
1.10. 本論文の目的と構成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
参考文献 ••••••••••••8

第2章 実験方法

2.1. 試料の合成方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26
2.1.1. 液-液界面析出法(LLIP 法)による F-NW の合成 ·········26
2.1.2. フレロイドの合成について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26
2.1.3. ポリマー化 C ₆₀ -NW 試料の合成について ············27
2.2. 試料の評価方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
2.2.1. 粉末 X 線回折測定 ······28
2.2.2. 固体 NMR 測定 ······28
2.2.3. NMR による緩和時間測定 ··················28
2.2.4. 化学シフトの異方性による緩和 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
2.2.5. F-NW の形態観察 ····································
2.2.6. F-NW の FT-IR スペクトル測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
2.2.7. その他の測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
参考文献

	第3章	C60-および C70)-NW 結晶構造	と分子ダイナミ	シス
--	-----	-------------	-----------	---------	----

3.1. 結果と考察 <c60-nw> ・・・</c60-nw>	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••42
3.1.1. C ₆₀ -NW(<i>m</i> -キシレン)試料	• • • • • • • • • • • • • • •	••••••42
3.1.2. C ₆₀ -NW(トルエン)試料	•••••	••••••45
3.2. 結果と考察 <c70-nw> ・・・</c70-nw>	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••46
3.2.1. C ₇₀ -NW(<i>m</i> -キシレン)試料	•••••	••••••46
3.2.2. C ₇₀ -NW(トルエン)試料	•••••	••••••47
3.3. C ₆₀ -、C ₇₀ -NW のまとめ ・・	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••48
参考文献	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	••••••50

第4章 フレロイド-ナノウィスカー

4.1.	結果と考察 <c<sub>61H₂-NW(<i>m</i>-キシレン)> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</c<sub>	83
4.2.	結果と考察 <c<sub>61 (C₆H₄OCH₃)₂-NW(<i>m</i>-キシレン)> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</c<sub>	85
4.3.	フレロイド-NW まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	85
参考	交献	87

第5章 ポリマー化フラーレン-ナノウィン 5.1. 結果と考察<"その場"UV 照射試料 5.2. 結果と考察<"成長後"UV 照射試料 5.3. まとめ 参考文献	スカー合成の試み -> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・103 -> ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・104 ・・・・・・・・・・・・
第6章 結論 •••••	

業績目録	•••••	 • • • • • •	• • • • • • •	• • • • • • • • • •	 ••••••125

謝辞	••••	•••••		
----	------	-------	--	--

第1章 序論

1.1.はじめに

C₆₀を始めとするフラーレン類の研究は、その大量合成法の確立とともに大きく進展し、C₆₀化合物における超伝導体、強磁性体の発見に伴い、電子物性、磁性等固体物性の研究が活発に行われるようになった。同時に様々な内包フラーレンやフラーレン誘導体の開発によりそれらの生化学的活性にも注目が集まり、現在では大きな研究分野へと発展しつつある。近年、直径サブミクロンオーダーの繊維状結晶であるフラーレンナノウィスカー(F-NW)の合成が報告され、その特異な形状から新たな機能性材料として期待され、活発に研究が行われている。

本章では、本研究に関連したフラーレン単体およびフラーレン結晶の構造、物性お よび分子ダイナミクス、フラーレンポリマーおよびフラーレン誘導体の一種であるフ レロイドの構造および F-NW に関する既往の研究・トレンドの趨勢について述べる。

1.2.フラーレンについて

フラーレン C₆₀ は 1985 年に H.W.Kroto と R.E.Smalley(米国ライス大学)により偶 然発見された図 1.1 に示す形状をした分子である。サクセス物語には何時も偶然の女 神が微笑むようである。彼らは星間炭素分子の起源を知る目的で、黒鉛のレーザー蒸 発実験を行ったところ、炭素プラズマが冷却されて生ずる炭素クラスター中に C₆₀ と C₇₀ の炭素が異常に多い事を質量分析計を用いて検出した[1]。彼らは C₆₀ の構造が切 頭 20 面体(12 面の五角形と 20 面の六角形で作られるサッカーボール構造)と推測し、 その形状の類似性からアメリカのドーム建築家 R.Buckminster Fuller に因んで、 Buckminsterfullerrene と名付けた。しかし、この方法で巨視的な量の C₆₀を得るの は困難であった。

この困難を全く異なった考えから出発して解決したのが Krätschmer(マックスプ ランク研究所)と Huffman(アリゾナ大)であった。彼らは 1983 年頃から星間物質と関 連した微粒子の研究の目的で、黒鉛棒の接触アーク放電により多量の煤を作る実験を

1

開始し、得られた物質について光吸収を観測し、紫外域に2つの吸収ピークがあるこ とを見出していた。しかし、その実体を覚ったのはSmalleyらの報告を知ってからで、 さらにその煤から赤色の C₆₀ と C₇₀ の混合物のベンゼン溶液を初めて抽出したのは 1990年の5月であった。そして9月には、そのX線回折パターン、赤外吸収スペク トル及び可視吸収スペクトルを示した[2]。この実験によりC₆₀を大量に合成する方法 が確立され、これ以降のフラーレン研究は大きく進展した。

1991年4月にはカリウムをドープした C₆₀薄膜が18K以下の温度で超伝導を示す という AT&T Bell 研究所の R.C.Hebard らのドラスティックな報告[3]によりフラー レンの研究は一段と加速し、現在に至っている。表 1.1 に C₆₀及び C₇₀分子の主な性 質についてまとめた。

<u>1.3.C60 および C70 結晶の構造</u>

昇華法または真空蒸着法により生成した C_{60} 結晶は van der waals 型引力による分子 性結晶であり、その構造は 260 K 以上では面心立方(fcc)格子(空間群 $Fm\overline{3}m$ 、格子定 数 a=14.154)をとる。この相では C_{60} 分子は結晶中で自由に等方的に回転しており 配向無秩序状態(orientationally disorder)にある。一方、260 K 以下で C_{60} 分子の回 転運動は等方的回転から一軸性回転へと変化し、結晶中の C_{60} 分子は配向無秩序な状 態から配向秩序(orientationally order)に変化すると同時に結晶構造は単純立方(sc) 格子(空間群 $Pa\overline{3}$ 、a=14.071)へと相転移することが報告されている。同様に C_{70} 結晶に関しても温度変化に伴う構造相転移が報告されている。表 1.2 に C_{60} 結晶およ び C_{70} 結晶の構造をまとめた。

<u>1.4.溶媒蒸発法による C₆₀ および C₇₀ 単結晶の構造</u>

フラーレン結晶には、精製単離の過程で使用した溶媒が残留し易く、溶液成長(溶 媒蒸発法により析出)させたフラーレン単結晶では、使用する溶媒に依存して多彩な 結晶構造をとることが報告されている[4-11]。これらの結晶は使用した溶媒分子を結

 $\mathbf{2}$

晶内に取り込んだ溶媒和化合物を形成していることが知られている。表 1.3 にこれま でに報告されている溶媒蒸発法による C₆₀単結晶の構造についてまとめた。多くの結 晶は六方晶もしくは単斜晶系をしており、C₆₀1分子に対して、2 つ以上の溶媒分子に より単位胞が形成されている。

1.5.フラーレン結晶の分子ダイナミクス[12]

図 1.2 に C₆₀結晶(多結晶試料)の¹³C-NMR スペクトルの温度変化を示す[13]。 室温から 193 K 付近まではでは、比較的シャープな一本のピークが確認できる。これ は、結晶中の C₆₀ 分子の回転運動により化学シフトの異方性が平均化され、溶液の NMR と同様、等価な C₆₀ 分子の炭素原子に起因する一本のピークが観測されたもの である。一方、100 K 付近では、C₆₀ 分子の回転運動の低下により、平均化が起こら ず、化学シフトの異方性による粉末パターンを示している。

図 1.3 に C₇₀結晶(多結晶試料)の¹³C-NMR スペクトルの温度変化を示す[14]。 340 Kのスペクトルは、C₇₀分子の等方的回転により、化学シフトの異方性は平均化 され、C₇₀分子の非等価な5つの炭素原子に起因する複数のシャープなピークからな っている。295 K~175 Kの温度範囲ではシャープなピークとブロードなピークが共 存した特徴的なスペクトルを示している。これは、C₇₀分子の長軸周りの回転が支配 的である事を意味している。さらに160 K以下の低温ではC₇₀分子の回転運動の凍結 により、化学シフトの異方性による粉末パターンを示している。このように、固体 NMR 分光法により結晶中のフラーレン分子の詳細な分子ダイナミクスに関する詳細 な情報を得ることが出来る。

<u>1.6.C₆₀ポリマーについて</u>

 C_{60} 個体は通常 van der waals 力で凝集した分子性結晶であり、 C_{60} 分子間に共有結 合は存在しない。 C_{60} ポリマーは、 C_{60} 分子の 電子による二重結合の一部が切れ、隣 接する C_{60} 分子間に架橋(共有結合)が生じた物質である。この C_{60} ポリマーは、 1997年に Rao ら[15]により C₆₀薄膜への光照射により初めて発見された。この時提 案された構造モデルと薄膜のラマンス散乱ペクトル及びIRスペクトルを図1.4、1.5、 1.6に記す。C₆₀ポリマーでは分子の対称性の低下に伴い、分子振動準位の縮退が解け ることにより、両スペクトルに多くの新しいピークが出現している。

ポリマー化の反応機構としては光環化付加反応(2+2)が提案されており、隣接する C₆₀分子の二重結合が平行でかつ 4.2 より近い距離にある時に光が照射されること により2+2の環化付加反応によって隣接分子を繋ぐ4員環が形成されるものである。 光環化付加反応が起こるためには、C₆₀分子が配向無秩序状態(260 K 以上)にある時に C₆₀の吸収端(729 nm)より短波長域の光を照射することが必要であるとされている。

その他 C₆₀ ポリマーの特徴についてまとめると次のようになる。 有機溶媒に不溶 である。 格子構造(fcc)の変化は伴わずに C₆₀ 分子間距離が約 0.1 短縮する。

*sp*³ 結合の出現により分子の対称性が低下する。 200 以上で加熱処理すること により元のモノマー構造に転移する。

C₆₀のポリマー化は、高温・高圧処理[16]、電荷移動[17]及び低エネルギーの電子線 照射[18]によっても形成されることが報告されている。また、固相反応以外にも溶液 中での光化学反応によっても形成[19-21]されることが報告されている。

1.7.フレロイドについて

フレロイドはフラーレン骨格への炭素原子の挿入反応により得られるフラーレン 誘導体のうち、図 1.7(a)に示す通り(5-6)開環構造をしているものの総称である。フレ ロイドは付加反応により合成されるフラーレン誘導体とは異なり、C₆₀ 骨格を形成す る全ての炭素原子が sp^2 結合から成り、C₆₀分子同様 60 電子系を保持した分子であ り、C₆₀と同様の反応性や物性の発現が期待されている。フレロイドは熱[22]、光[23]、 電気化学[24]、酸触媒[25]等により、(6-6)閉環構造をとる異性体であるメタノフーレ ン(図 1.7(b))との間で相互変換(ただし、C₆₁H₂(dihydrofulleroid)を除く)をすることが 知られている。

4

本実験で使用した $C_{61}H_2$ (dihydrofulleroid)及び $C_{61}(C_6H_4OCH_3)$ (4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)の分子構造を図 1.8 に、これまでに報告されている物性を表 1.4 に 示す。

<u>1.8.フラーレンナノウィスカー (F-NW) について</u>

ー般にウィスカーとは「猫のひげ」という意味であり、1574 年に L.Erker により 硫化鉱石より成長した「毛のようなもの」が観察されたのがウィスカー結晶の最初と いわれている。ウィスカー結晶の定義としては、一般には直径 0.1 µm から 数10 µm、長さ数10 µmから数百 µm 程度のものとされている。C₆₀を用いたウ ィスカーは1992年に吉田 [26]によりベンゼンとヘキサンの混合液より溶媒蒸発法に より合成されている。この結晶の直径は15 µm であり、長さは最大 7 mm 程度であ る。

一方、2002年1月に宮澤らにより液-液界面析出(LLIP)法により合成された C₆₀の 繊維状結晶[27]は直径ナノメートルオーダー、長さ数ミリ程度であり、通常の針状結 晶(ウィスカー)と区別するために"ナノ"ウィスカーと定義されている。

フラーレン"ナノ"ウィスカー(F-NW)はその形状の特異性からナノテクノロジー材 料等の用途に広く利用されることが期待され、現在精力的に研究が行われている。

1.9. F-NW の既往の研究と最近の話題

図 1.9 に C₆₀-NW の光学顕微鏡写真及び走査電子顕微鏡写真を示す。C₆₀-NW およ び C₇₀-NW[28]の構造モデルとして、[2+2]のシクロ付加反応によるポリマー化モデル が提案された。さらに C₇₀-NW の透過型電子顕微鏡観察により、薄層スタッキング構 造が提案された[29]。C₆₀-NW の力学的特性については、その場電子顕微鏡観察によ り、座屈強さ 38 nN、ヤング率 54 ± 3 GPa であると報告されている[30]。

フラーレン誘導体を用いた NW の合成については、現在、C₆₀[C(COOC₂H₅)₂][31,32] および、C₆₁H₂(本研究)[33]を用いて誘導体のみからなるナノウィスカーの合成が報告

 $\mathbf{5}$

されている。又、増野ら[34]により、図 1.10 に示す誘導体を用いた C₆₀-誘導体混合比 率 5~15 %程度の混合系 NW の合成が報告されている。

C₆₀-NW の耐熱特性については宮澤ら[35,36]により調べられた。C₆₀-NW は 300 で真空加熱することにより、フラーレン-シェル-チューブと呼ばれるチューブ状物質 が形成され、さらに 600 以上加熱することにより、アモルファス相へ構造変化し うることが報告されている。

2005 年に図 1.11 に示す C_{70} 単体からなる外径数 nm のフラーレンナノチューブ (F-NT)の合成 [37]、続いて C_{60} 単体による F-NT の合成が報告された[38]。これらは 溶媒としてピリジン溶液を用いてフラーレン-ピリジン付加体を形成した後に LLIP 法により F-NT を合成するもので、通常の F-NW の合成法とは異なっている。 C_{60} -NT は外径 300 nm 以上のもののみが確認されており、それ以下の径のものは確認されて いない。これらの結晶構造は六方晶系(a=15.4 、c=10.0)であり、 C_{60} -NW とは 異なるモデルが提案されている。

応用研究としては小川ら[39]による F-NW を用いた電界効果トランジスターの開発、F-NT を用いたナノメートルオーダーの可除去テンプレートの開発[40]、 光 cis-trans 異性化を起こす置換基を組み込んだフラーレン誘導体-NW による光応答 デバイスの開発[41]等が報告されている。

<u>1.10. 本論文の目的と構成</u>

上記のように、多様な用途での応用が期待される F-NW の可能性を探る上で F-NW の結晶構造および分子ダイナミクスの解明は必要不可欠であると考えられる。又、材料としての応用を考える際には結晶構造の安定性は重要な要素である。

本論文では一連の F-NW の結晶構造及び分子ダイナミクスを解明し、バルク結晶 との相違を明らかにするとともに、ウィスカーの結晶性の安定化を目的としたポリマ ー化 F-NW の合成の試みについて記述している。具体的には C₆₀、C₇₀、 C₆₁H₂(dihydrofulleroid)および C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂(4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)を

6

用いて LLIP 法により F-NW を合成し、それらの結晶構造および分子ダイナミクスを 電子顕微鏡観察、放射光を用いた粉末 X 線回折測定、広幅および固体高分解能 NMR 分光法を用いて調べた。さらに、ポリマー化 C₆₀-NW の合成を目的として C₆₀-NW へ の紫外線照射を行い、その構造について調べた。以下に本論文の構成について記述す る。

本論文は6章からなる。

第1章(本章)では本研究の背景について記述している。まず本研究で使用するフラ ーレンおよびフラーレン結晶の構造、物性および分子ダイナミクスについて述べ、 C₆₀ポリマーおよびフレロイドについて記述している。さらに本研究の背景となる F-NWの既往の研究と最近の話題について記述している。最後に、本研究の目的につ いて記述している。

第2章では第3、4、5章で記述する各種 F-NW 試料の合成法と、本研究で使用した主な実験装置および測定方法について記述している。

第3章では C₆₀-NW、C₇₀-NW の形態、結晶構造および分子ダイナミクスについて 粉末 X 線回折及び固体 NMR 分光法を用いて調べた結果について記述している。

第4章ではフラーレン誘導体である C₆₁H₂及び C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂を用いた NW の 合成結果とその結晶形態、構造および分子ダイナミクスについて調べた結果について 記述している。

第5章では紫外線照射によるポリマー化C₆₀-NWの合成の試みについて記述している。

第6章では、本研究で得た結果を総括して記述している。

7

参考文献

H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, *Nature*, <u>318</u>, 162 (1985).

(2) W. Kratschmer, Lowell D.Lamb, K.Fostiropoulos and Donald R.Huffman, *Nature*, <u>347</u>, 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)R.M.Fleming, A.R.Kortan, B.Hessen, T.Siegrist, F.A.Thiel, P.Marsh, R.C.Haddon, R.Tycko, G.Dabbagh, M.L.Kaplan and A.M.Mujsce, *Phys.Rev.B*, <u>44</u>, 888 (1991).

(5)M.Ramm,P.Luger,D.Zobel,W.Duczek and C.A.Boeyens, *Cryst.Res.Technol*, <u>31</u>, 43 (1996).

(6)F.Michaud,M.Barrio,S.Toscani,D.O.Lopez,J.Ll.Tamarit,V.Agafonov,H.Szwarc and R.Ceolin, *Phys.Rev.B*, <u>57</u>, 10351 (1998).

(7)C.Collins, J.Foulkes, A.D.Bond and J.Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, <u>1</u>, 5323 (1999).

(8)R.Ceolin,J.Ll.Tamarit,D.O.Lopez,M.Barrio,V.Agafonov,H.allouchi,F.Moussa and H.Szwarc, *Chem.Phys.Lett.*, <u>**314**</u>, 21 (1999).

(9)S.Ogawa,H.Furusawa,T.Watanabe and H.Yamamoto, *J.Phys.Chem.Solids*, <u>61</u>, 1047 (2000).

(10)S.Toscani, H.Allouchi, J.Ll.Tamarit, D.O.Lopez, M.Barrio, V.Agafonov, A.Rassat,

H.Szwarc and R.Ceolin, *Chem.Phys.Lett.*, <u>330</u>, 491 (2000).

(11)M.V.Korobov, E.B.Stukalin, A.L.Mirakyan, I.S.Neretin, Y.L.Slovokhotov, A.V.Dzy abchenko, A.I.Ancharov and B.P.Tolochko, *Carbon*, <u>41</u>, 2743 (2003).

(12)真庭豊、溝口憲治、久米潔、固体物理、29,839 (1994).

(13)R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming, R.C.Haddon, A.V.Makhija and S.M.Zahurak, *Phys. Rev. Lett.*, <u>67</u>, 1886 (1991).

(14)Y.Maniwa, A.POhi, K.Mizoguchi, K.Kume, K.Kikuchi, K.Saito, I.Ikemoto, K.Kikuchi and Y.Achiba, *J.Phys.Soc.Jpn.*, <u>62</u>, 1131 (1992).

- (15)A.M.Rao, P.C.Eklund, U.D.Venkateswaran, J.Tucker, M.A.Duncan,
- G.M.Bendele, P.W.Stephens, J.-L.Hodeau, L.Marques, M.Nunez-Regueiro,
- I.O.Bashin, E.G.Ponyatovsky and A.P.Morovsky, *Appl.Phys.A*, <u>64</u>, 231 (1997).
- (16)H.Yamawaki, M.Yoshida, Y.Kakudate, S.Usuba, H.Yokoi, S.Fujiwara, K.Aoki,
- R.Ruoff, R.Malhotra and D.Lorents, J.Phys. Chem., 97, 11161 (1993).
- (17)O.Chauvet, G.Oszlanyi, L.Forro, P.W.Stephenes, M.Tegze, G.Faigel and A.Janossy, *Phys.Rev.Lett.*, **72**, 2721 (1994).
- (18) P.W.Stephenes, G.Bortel, G.Faigel, M.Tegze, A.Janossy, S.Pecker, G.Oszlanyi and L.Forro, *Nature*, <u>370</u>, 636 (1994).
- (19)Y-P.Sun, and C.E.Bunker, *Nature*, <u>365</u>, 398 (1993).
- (20)Y-P.Sun, and C.E.Bunker, Chem.Mater., <u>6</u>, 578 (1994).
- (21)Y-P.Sun, B.Ma, C.E.Bunker and B.Liu, J.Am. Chem. Soc., <u>117</u>, 12705 (1995).
- (22)L.Issaca, A.Wehrsig and F.Diederich, Helv.Chim.Acta., <u>76</u>, 1231 (1993).
- (23)R.A.J.Janssen, J.C.Hummelen and F.Wudl, J.Am.Chem.Soc., <u>117</u>, 544 (1995).
- (24)M.Eiermann, F.Wudl, M.Prato and M.Maggini, J.Am.Chem.Soc., <u>116</u>, 8364 (1994).
- (25)R.Gonzales, J.C.Hummelen and F.Wudl, J.Org.Chem., <u>60</u>, 2618 (1995).
- (26)Y.Yoshida, Jpn.J.Appl.Phys., <u>31</u>, 505 (1992).
- (27)K.Miyazawa,Y.Kuwabara,A.Obayashi and M.Kuwabara, *J.Mater.Res.*, <u>17</u>, 83 (2002).
- (28)K.Miyazawa, J.Am. Ceram.Soc., <u>85</u>, 1297 (2002).

(29)K.Miyazawa, K.Hamamoto, S.Nagata and T.Suga, *J.Mater.Res.*, <u>18</u>, 1096 (2003).

(30)加藤良栄、安坂幸師、宮澤薫一、木塚徳志、日本物理学会講演概要集、第 61 巻 第 2 号 第 4 分冊、24aYF-2、p678 (2006).

(31)K.Miyazawa, T.Mashino and T.Suga, *J.Mater.Res.*, <u>18</u>, 2730 (2003).

(32)K.Miyazawa, T.Mashino and T.Suga, Trans.Mater.Res.Jpn., 29, 537 (2004).

(33)本橋覚、土田諭、緒方啓典、日本物理学会講演概要集、
第61巻第1号第4分冊、27pRC-14、p815 (2006).

(34) 増野匡彦、中村成夫、宮澤薫一、ユビキタス社会のためのナノマテリアル・プロ セス技術専門委員会 FNW 研究会講演資料集、P8 (2005).

(35)K.Miyazawa, C.Nishimura, M.Fujino, T.Suga and T.Yoshii, *Trans. Mater. Res. Jpn.*, **<u>29</u>**, 1965 (2004).

(36) M.Fujino, K.Miyazawaand T.Suga, Trans. Mater. Res. Jpn., 29, 1969 (2004).

(37)K.Miyazawa, T.Yoshii, M.Fujino and T.Suga, *J.Mater.Res.*, <u>20</u>, 688 (2005).

(38) J.Minato and K.Miyazawa, *Diamond & Related Materials*, <u>15</u>, 1151 (2006).

(39)K.Ogawa, T.Kato, A.Ikegami, H.Tsuji, N.Aoki and Y.Ochiai, *Appl.Phys.Lett.*, **88**, 112109 (2006).

(40) J.Minato and K.Miyazawa, *J.Mater.Res.*, <u>21</u>, 529 (2006).

(41) 増野匡彦、日本物理学会講演概要集、第 61 巻第 2 号 第 4 分冊、25pYB-5、 p695 (2006).

(42)A.N.Lommen, P.A.Heiney, G.B.M.Vaughan, Phys.Rev.B, <u>49</u>, 12572 (1994).

(43)A.B.Smith , R.M.Strongin, L.Brard, G.T.Furst and J.Romanow, J.Am. Chem.Soc., <u>115</u>, 5829 (1993).

(44)T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani and F.Wudl, J.Am. Chem. Soc., <u>114</u>, 7301 (1992).

(45)本橋覚、土田諭、緒方啓典、第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集、2P-15、p111 (2006)

10

C	
\cup 60	

性質				
分子量	720.66			
質量数	720			
分子構造	切頭二十面体(点群:ム)、直径 0.71 nm、外形 1.03 nm			
	C-C 結合距離(六員環)0.139 nm			
	C-C 結合距離(五員環)0.143 nm			
赤外吸収スペクトル cm ⁻¹	528、577、1183、1429			
(シリコン基板)				

C70

性質	測定値
分子量	840.77
質量数	840
分子構造	点群:D _{5h} 、長軸径 0.796 nm、短軸径 0.712 nm
	r1:0.1434 nm r2:0.1377 nm r3:0.1443 nm r4:0.1369 nm
	r5:0.1442 nm r6:0.1396 nm r7:0.1418 nm r8:0.1457 nm



表 1.2 C₆₀ および C₇₀ 結晶の構造.

C60 結晶

相	構造/空間群 格子定数	備考
fcc-C ₆₀	面心立方格子($Fm3m$)	260 K 以上
	<i>a</i> =14.154	
$sc-C_{60}$	単純立方格子(Pa3)	260 K 以下
	<i>a</i> =14.0708	

C₇₀結晶

相		構造/空間群 格子定数	備考
fcc-C ₇₀		面心立方格子(Fm3m)	430 K 以上
		<i>a</i> =14.976	高温相
rh-C ₇₀		菱面体格子($R\overline{3}m$)	300 K 以上
		<i>a</i> =10.129 、 c=27.852	中温相
mc(ABC)-	C_{70}	単純格子(C ₂ 、Cm、P ₂₁ 、Pm)	低温相(15 K)
		<i>a</i> =17.457 、 <i>b</i> =9.932 、 <i>c</i> =27.774	
		= =90 °, =89.48 °	

表 1.3 溶液蒸発法による C₆₀ (C₇₀)単結晶の結晶構造.

使用溶媒	結晶系 / 結晶形状、X 線回折測定法			
<i>n</i> -pentane	単斜晶系 <i>a</i> =10.14 <i>b</i> =10.08 <i>c</i> =16.5 =107.73 °、単結晶法	[4] / 1991 年		
<i>m</i> -xylene	六方晶系 a=23.694 c=10.046 、単結晶法	[5] / 1996 年		
1,2- dichloromethane	斜方晶系 <i>a</i> =10.065 <i>b</i> =31.34 <i>c</i> =10.059 / 針状結晶(十角形)、単結晶法			
CHBr ₃	六方晶系 a=10.226 c=10.208 、粉末法			
dichloromethane	六方晶系 a=9.88 c=16.134 、粉末法			
toluene	針状結晶(長さ 20 mm、直径 100 µm)	[9] / 2000 年		
<i>n</i> -hexane	斜方晶系 <i>a</i> =10.249 <i>b</i> =31.308 <i>c</i> =10.164 / 針状結晶(十角形)、 粉末法	[10] / 2000 年		
toluene	単斜晶系 a=17.03 b=10.344 c=11.16 =107.10 °、単結晶法	[11] / 2003 年		
PhI	単斜晶系 a=24.185 b=9.889 c=17.462 =113.724 °、単結晶法	[11] / 2003 年		
$\sigma \mathrm{C_6H_4Br_2}$	単斜晶系 a=12.946 b=30.496 c=13.253 =117.35 °、単結晶法	[11] / 2003 年		
m-C ₆ H ₄ Br ₂	単斜晶系 a=13.149 b=15.285 c=9.872 =91.59 °、単結晶法	[11] / 2003 年		
∂ xylene (C ₇₀)	三斜晶系 <i>a</i> =11.162 <i>b</i> =11.201 <i>c</i> =19.0 、 =89.46 ° =78.66 °、 =73.36 °、単結晶法	[11] / 2003 年		
C_6H_5Cl	単斜晶系 <i>a</i> =10.23 <i>b</i> =31.69 <i>c</i> =10.06 =93.2 °、粉末法	[11] / 2003 年		
<i>o</i> -xylene	単斜晶系 a=15.33 b=13.08 c=10.01 =99.4 °、粉末法	[11] / 2003 年		
<i>m</i> -xylene	六方晶系 a=23.786 c=10.15 、粉末法	[11] / 2003 年		
m-C ₆ H ₄ Cl ₂	六方晶系 a=23.8098 c=10.130 、粉末法	[11] / 2003 年		
C ₆ H ₃ Me ₃	六方晶系 a=23.742 c=10.167 、粉末法	[11] / 2003 年		

表 1.4 $C_{61}H_2$ (dihydrofulleroid)および $C_{61}(C_6H_4OCH_3)$

(4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)の物性.

$\mathbf{\Omega}$	T1	Г
\cup_{61}	П	L_2

	立方晶(Fm3)	290 K 以上
結晶系	a=14.19	
	立方晶(Pa3)	30 K
	a=14.06	文献[42]
可視-紫外 スペクトル	C61H2 7L01h 400.0 Wavelength (nm) 700.0 220.0 320.0 420.0 520.0 620.0 720.0 Wavelength (nm)	実線 C ₆₁ H ₂ メタノフラーレン 細点線 C ₆₁ H ₂ フレロイト [・] 太点線 C ₆₀ 文献[43]
IR 吸収 cm ⁻¹	1427,1229,1172,642,623,580,570,557,539,526,494	
¹ H-NMR	2.87,6.35 ppm(1:1ration)	文献[44]
¹³ C-NMR	38.4 ppm, 135.15~149.25 ppm [:] 30 本	

C₆₁(C₆H₄OCH₃)

結晶系	単斜晶系					立計[45]
	a=14.16	、b=10.21	、c=16.00	`	=93.09 °	大田V[49]



図 1.1 C₆₀分子の構造



(from TMS)

図 1.2 C₆₀ 固体の ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性(参考文献[13]).



図 1.3 C₇₀ 固体の ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性(参考文献[14]).



図 1.4 光照射による C₆₀ ポリマーの構造(参考文献[15]). (a) - 次元斜方晶ポリマー (b) 二次元立方晶ポリマー (c) 二次元菱面体ポリマー.



図 1.5 光照射 C₆₀ ポリマーのラマン散乱スペクトル(参考文献[15]). (a)固体 C₆₀ (b)ポリマー化 C₆₀ 薄膜 (c) 一次元斜方晶ポリマー (d)50%一次元斜方晶ポリマー及び 50%二次元立方晶ポリマー (e) 二次元菱面体ポリマー (f)C₆₀ 加熱・加圧(2Gpa/350)試料.



図 1.6 光照射 C₆₀ ポリマーの FT-IR スペクトル(参考文献[15]).
(a)固体 C₆₀ (b)ポリマー化 C₆₀ 薄膜 (c) 一次元斜方晶ポリマー
(d)50%一次元斜方晶ポリマー及び 50%二次元立方晶ポリマー
(e) 二次元菱面体ポリマー (f)C₆₀ 加熱・加圧(2Gpa/350).



図 1.7(a) フレロイド(C₆₁R₂)の構造.



図 1.7(b) メタノフラーレン(C₆₁R₂)の構造.





図 1.8 (a)C61H2(dihydrofulleroid)および (b) C₆₁(C₆H₄OCH₃)(4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)の分子構造.

(a)



図 1.9 C₆₀-NW の光学顕微鏡写真(a)および走査電子顕微鏡写真(b).



図 1.10 様々なフラーレン誘導体の分子構造.



図 1.11 C₇₀-NT(a)および C₆₀-NT(b)の透過型電子顕微鏡写真(参考文献[23,24]).

第2章 実験方法

<u>2.1.試料の合成方法</u>

<u>2.1.1.液-液界面析出法(LLIP法)による F-NW の合成</u>

F-NW 結晶の合成は液-液界面析出(LLIP)法を用いて行った。LLIP 法はサンプル瓶 中でフラーレン飽和溶液の上にアルコール(フラーレン貧溶媒)を静かに導入するこ とにより形成される液-液界面で結晶成長を行う方法である。図 2.1 に LLIP 法の概略 図を示す。具体的には容量約 15 m のサンプル瓶にフラーレン飽和溶液約 7 m を入 れ、その上に約 7 m のアルコールを静かにサンプル瓶の壁を伝わらせる要領で滴下 した後、溶媒の蒸発を防ぐためサンプル瓶に蓋をする。液-液界面形成後直ちに界面 では濁りが生じ結晶核の形成が起こる。核生成後、液-液界面で繊維状結晶(褐色)であ る F-NW が成長し沈澱する。

本研究では特に断りのない限り各種フラーレン飽和溶媒として *m*-キシレンを、貧 溶媒としてイソプロピルアルコール(IPA)を用いて合成を行った。結晶成長中サンプ ル瓶は可視光線下、5 の環境下に約48時間静置した。

2.1.2.フレロイドの合成について

《C₆₁H₂(dihydrofulleroid)の合成》

 $C_{61}H_2$ (dihydrofulleroid)の合成スキーム[1,2]を図 2.2 に示す。 C_{60} のトルエン溶液 に 1 当量のジアゾメタンのエーテル溶液を加え、常温で 1 時間攪拌することにより C_{60} のジアゾメタン付加物であるピラゾリンが得られる。さらに、ピラゾリンのトル エン溶液を 120 で 1 時間還流することによりピラゾリンの窒素が脱離し $C_{61}H_2$ を 得た(収率 40 %)。得られた $C_{61}H_2$ は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、 純度 99.95 %程度まで精製を行った。

 $(C_{61}(C_{6}H_{4}OCH_{3})_{2})_{2}$ (4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)の合成》

 $C_{61}(C_{6}H_{4}OCH_{3})_{2}$ の合成スキーム[3]を図 2.3 に示す。4,4・ジメトキシベンゾフェノ

ンのエタノール溶液にヒドラジンを加え 85 で 15 時間還流後、再結晶法により 4,4,-ジメトキシジフェニルヒドラジンを精製・析出させる(収率 96 %)。さらに、 4,4-ジメトキシジフェニルヒドラジンに3 当量の酸化水銀を加え酸化させ4,4-ジメト キシジフェニルジアゾメタンを得る(収率 57%)。C₆₀トルエン溶液に対して1 当量の 4,4-ジメトキシジフェニルジアゾメタンを加え、常温にて 24 時間反応を行うことに より C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂を得る(収率 20 %)。得られた C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂は HPLC を用 いて、純度 99.95 %程度まで精製を行った。

2.1.3.ポリマー化 Coo-NW 試料の合成について

本実験で使用した試料は、紫外線照射下で LLIP 法により結晶成長成を行った(以後この方法により得られた試料を「"その場"UV 照射試料」と呼ぶ。)。尚、比較のため、通常通り可視光線下での LLIP 法で成長を行った後、湿潤な状態で C60-NW へ紫 外線照射を行った試料(以下、「"成長後" UV 照射試料」と呼ぶ。)も用意した。

各合成法のスキームを以下に記す。

《" その場 " UV 照射試料》

4.5 m 入り石英セル内で C₆₀の *m*-キシレン飽和溶液と IPA を用いて液-液界面を形成し、その直後に図 2.4 に示す特性を持つ UV(400 W 高圧水銀ランプ:ハリソン東芝 ライティンング製)照射装置中に置き、UV 照射を行いながら 48 時間静置する。装置 の外観を図 2.5 に示す。UV 照射中、試料温度が 30 に保たれるよう温度制御を行 った。

《"成長後"UV 照射試料》

C₆₀の *m*-キシレン飽和溶液と IPA を用いて合成した C₆₀-NW 試料を湿潤な状態で
 4.5 m 入り石英セルに入れ、"その場" UV 照射試料と同一の条件で紫外線照射を行った。

27

2.2.試料の評価方法

2.2.1.粉末 X 線回折測定

得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折法により調べた。室温用測定試料は測定直前に溶液より取り出し、メノウ乳鉢で粉砕した後、湿潤な状態で測定用石英キャピラ リー(0.5 mm)に入れた後封管を行った。

又、低温用測定試料については、測定直前に溶液より取り出し、大気下にて一時間程 度乾燥させ、メノウ乳鉢で粉砕後石英キャピラリー(0.3 mm)に封管した。

測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF BL-1B)に設置 されている粉末 X 線回折装置(波長 =1.00)および法政大学マイクロ・ナノテク ノロジー研究センターに設置されている X 線回折装置(RIGAKU R-AXSIS RAPID) を用いて行った。各試料の詳細な測定条件は試料毎に第3章以降に記載する。

2.2.2.固体 NMR 測定

F-NW の ¹³C-CP/MAS NMR, ¹³C-hp-dec.MAS NMR、広幅 ¹³C-NMR および ¹H-NMR(スペクトル及びスピン・格子緩和時間(*T*₁))測定は AVANCE 300 WB(Bruker)(7.05 T)及びDSX 400 WB(Bruker)(9.39 T)を用いて行っ た。MAS NMR測定用試料は溶液より取り出した後、濾紙上で大気下にて約6時間 程度乾燥させた後、直径4mmのジルコニアローターに封入した。広幅¹³C-,¹H-NMR 用試料は溶液より湿潤な状態のまま取り出した後、液体窒素を用いて乾燥させた上で、 ヘリウムガスとともにガラス管に封管した。各サンプルの詳細な測定条件はサンプル 毎に第3章以降に記載する。

<u>2.2.3.NMR</u>による緩和時間測定

平衡状態にある物理系に摂動を与えた後、摂動を取り除くと、系は再び元の平衡状 態に戻る。しかしながら、瞬間的に平衡状態に戻るのではなく、条件の変化に応じた 平衡に達するまでには有限の時間を要する。これを系の緩和という。核スピンの集団 の緩和過程は NMR で観測でき、系を構成する分子の動的挙動(分子ダイナミクス)に 関係付けられ、物理的・化学的性質の詳細な究に用いられている。

図 2.6 に核スピンがエネルギーを吸収し、励起状態になった後、再びエネルギーを 放出して熱平衡状態に戻る様子を回転座標系で表した図を示す。試料が外部磁場 *B*₀ 中に置かれたとき、試料中の原子核の磁気モーメントは才差運動をしており、

xy 平面内の核磁気モーメントの回転運動の位相はランダムであり、xy 面内に磁化の 成分は現われない。また、z 軸方向には熱平衡状態における正味の巨視的磁化 M₀ が 現れている。ここで B₀に対して垂直方向に 90°パルスと呼ばれる振動磁場を照射す ることにより、核は同一位相で才差運動するように強いられ、磁化ベクトルは回転座 標系で y 軸方向に 90°だけ倒れ、xy 平面に *M_y*成分が現われると同時に磁化の縦成 分はゼロとなる。

90°パルス照射終了後、磁気モーメントは周囲の分子運動などの自由度(スピン系) ヘエネルギーを放出することにより、次第に熱平衡状態における z 軸方向の磁化 M₀ へと戻っていく。この過程の特性時間がスピン - 格子緩和時間(*T*₁)である。

一方、xy 平面上の磁化の xy 成分は局所磁場の影響により各々異なる角速度で才差 運動を行うため、xy 面内の核磁気モーメントの位相はランダムになっていき、平衡 状態に戻る過程で磁化 *M*y は零に減衰する。この過程の特性時間はスピン - スピン緩 和(*T*₂)として知られている。これらの緩和時間を解析することにより、局所磁場の 大きさと揺らぎに関する情報を得ることが出来る。

NMR における緩和の機構として、双極子 - 双極子緩和、四極子緩和、化学シフトの異方性による緩和、スカラー緩和、スピン - 回転緩和などが知られている。本研究で使用している C₆₀,C₇₀ 分子等の¹³C-NMR においては、 電子構造による大きな化学シフトの異方性をもち、分子中に水素原子を含まず回転運動をしていることから主たる緩和機構として化学シフトの異方性が考えられる。一方、¹H-NMR における主要な緩和機構は双極子相互作用による緩和である。次の節では化学シフトの異方性および双極子相互作用による緩和機構について記述する。

2.2.4.化学シフトの異方性による緩和

化学シフトに大きな異方性がある核種(¹⁹F、¹³C、遷移金属など)を持つ分子の NMR では、分子運動により化学シフトテンソルの主軸の磁場に対する方向が変動す ることにより核の位置に揺動磁場が生じる。この揺動磁場により化学シフトの異方性 による緩和は起こる。

化学シフトテンソルを $_{ij}(i,j=x,y,z)$ として、既約球面テンソルの成分を

$$A^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \not \pi (3\sigma_{zz} - \operatorname{Tr} \{\sigma\}) \cdot \cdot \cdot (2.1.a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \mp \gamma \hbar (\sigma_{xz} \pm i \sigma_{yz}) \cdot \cdot \cdot (2.1.b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} \not \hbar (\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm i 2 \sigma_{xy}) \cdot \cdot \cdot (2.1.c)$$

とし、スピン演算子の成分を

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{1}{6}} \{ 3B_z I_z - (B_x I_x + B_y I_y + B_z I_z) \} = \sqrt{\frac{2}{3}} \{ B_z I_z - \frac{1}{4} (B_+ I_- + B_- I_+) \} \cdot \cdot \cdot (2.2.a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \frac{1}{2} (B_z I_{\pm} + B_{\pm} I_z) \cdot \cdot \cdot (2.2.b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} B_{\pm} I_{\pm} \cdot \cdot \cdot (2.2.c)$$

$$B_{\pm} = B_x \pm iB_y \cdot \cdot \cdot (2.2.d)$$

 $B_i(i=x,y,z)$ は静磁場の x,y,z 軸方向の成分とすると、化学シフトハミルトニアンの異方 性部分は、

$$H_{1} = \hbar\{(\sigma_{xx} - \frac{1}{3}\operatorname{Tr}\{\sigma\})B_{x}I_{x} + \sigma_{xy}B_{x}I_{y} + \sigma_{xz}B_{x}I_{z} + \sigma_{yz}B_{y}I_{x} + (\sigma_{yy} - \frac{1}{3}\operatorname{Tr}\{\sigma\})B_{y}I_{y} + \sigma_{yz}B_{y}I_{z} + \sigma_{zx}B_{z}I_{x} + \sigma_{zy}B_{z}I_{y} + (\sigma_{zz} - \frac{1}{3}\operatorname{Tr}\{\sigma\})B_{z}I_{z}\}$$

$$\cdots (2.3)$$

$$= \sum_{q} (-1)^{q}A^{(q)}T^{(-q)}$$

と書くことができる。特に、静磁場の方向を z 軸に選ぶと、 $B_z=B_0, B_x=B_y=0$ なので、

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} B_0 I_z \cdot \cdot \cdot (2.4.a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} B_0 I_{\pm} \cdot \cdot \cdot (2.4.b)$$

$$T^{(\pm 2)} = 0 \cdot \cdot \cdot (2.4.c)$$
となり、(2.3)式 B_z=B₀,B_x=B_y=0 とした
 $H_1 \not \hbar B_0 (\sigma_{zz} - \frac{1}{3} \operatorname{Tr} \sigma) I_z + \not \hbar B_0 \sigma_{xz} I_x + \not \hbar B_0 \sigma_{yz} I_y \cdot \cdot \cdot (2.5)$

座標系を化学シフトテンソルの主軸系(*X,Y,2*)に選ぶと、化学シフトテンソルの主値を x, y, zとし、それらの平均値 $\frac{1}{3}$ Tr σ からのズレを、 $\delta_{Z} = \sigma_{Z} - \frac{1}{3}$ Tr σ , $\delta_{X} = -\frac{1}{2}(1-\eta)\delta_{Z}$, $\delta_{Y} = -\frac{1}{2}(1-\eta)\delta_{Z}$, · · · (2.6) を軸対称からのズレとすると、 $A^{(0)}(0) = \sqrt{\frac{3}{2}}\hbar\delta_{z}$ · · · (2.7.a)

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (\delta_X - \delta_Y) \cdot \cdot \cdot (2.7.c)$$

 $A^{(\pm 1)}(0) = 0 \cdot \cdot \cdot (2.7.b)$

となり、

になる。

$$H_{1} = \sum_{q} (-1)^{q} A^{(q)} T^{(-q)} = \gamma \hbar (\delta_{X} B_{X} I_{X} + \delta_{Y} B_{Y} I_{Y} + \delta_{Z} B_{Z} I_{Z}) \cdot \cdot \cdot (2.8)$$

と表される。ここで、 $B_{x}.B_{y},B_{z}$ は静磁場の主軸方向の成分である。 主軸系 $A^{(0)}(0)$ と実験室系 $A^{(q)}()$ がオイラー角 で結ばれているときには、

$$A^{(0)}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8}} \hbar \delta_z \left\{ (3\cos^2 \beta - 1) + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right\} \cdot \cdot \cdot (2.9.a)$$

$$A^{(\pm 1)}(\Omega) = \pm \frac{1}{2} \not \hbar \delta_z \{ 3\sin\beta\cos\beta - \eta\sin\beta\cos\beta\cos2\alpha \pm i\eta\sin\beta\sin2\alpha \} e^{\mp i\gamma} \cdot \cdot \cdot (2.9.b)$$

$$A^{(\pm 2)}(\Omega) = \gamma \hbar \delta_z \left\{ \frac{3}{4} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{4} \left(\cos^2 \beta \cos 2\alpha + \cos 2\alpha \right) \mp \frac{\eta}{2} i \cos \beta \sin 2\alpha \right\} e^{\mp 2i\gamma} \cdot \cdot \cdot (2.9.c)$$

また、二乗平均は

$$\overline{\left|A^{(q)}(\Omega)\right|^{2}} = \frac{1}{5} \sum_{k=-2}^{2} \left|A^{(k)}(0)\right|^{2} = \frac{3}{10} \gamma^{2} \hbar^{2} \delta_{z}^{2} (1 + \frac{\eta^{3}}{3}) \cdot \cdot (2.10)$$

したがって

$$J^{(q)}(\omega) = \frac{3}{10} \gamma^2 \hbar^2 \delta_z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \widetilde{J}(\omega) \cdot \cdot \cdot (2.11)$$

B=Izとすると、

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} (-1)J^{(1)}(\omega_I) \{ [T^{(-1)}, [T^{(-1)}, I_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] \}$$

ここで、(2.4)式を代入して交換括弧の計算を行い、化学シフト異方性相互作用による I_zの時間依存性は、

$$\frac{d < I_z >}{dt} = -\frac{3\gamma^2 B_0^2}{20} \delta_z^2 \left(1 + \frac{1}{3}\eta^2\right) \widetilde{J}(\omega_1) \left\{< I_z > - < \cdots >_0\right\} \cdot \cdot \cdot (2.12)$$

したがって

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \widetilde{J}(\omega_1) \cdot \cdot \cdot (2.13)$$

が得られる。

$$\frac{d < I_{+} >}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^{2}} \{ < J^{(0)}[T^{(0)}, [T^{(0)}, I_{+}]] - J^{(1)} \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_{+}]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_{+}]] \} > - < \cdots >_{0} \}$$
から、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \{ 4 \widetilde{J}(0) + 3 \widetilde{J}(\omega_1) \} \cdot \cdot (2.14)$$

と求める事ができる。

化学シフトテンソルが軸対称のときには、 $\delta_z = \frac{2}{3}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$ 、 =0 なので、

(2.13)、(2.14)式は

$$\frac{1}{T_{1}} = \frac{1}{15} \gamma^{2} B_{0}^{2} (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^{2} \widetilde{J}(\omega_{\parallel}) \cdot \cdot \cdot (2.15)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{90} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \{ 4 \widetilde{J}(0) + 3 \widetilde{J}(\omega_{\parallel}) \} \cdot \cdot \cdot (2.16)$$

と書くことができる。

(I:核スピン、:時期回転比、:遮蔽定数、Tr:トレース)

<u>2.2.5.F-NWの形態観察</u>

得られた試料の形態は実体顕微鏡観察、走査電子顕微鏡(SEM:HITACHI: S-900/S-4500)及び東京大学物性研究所物質設計評価施設電子顕微鏡室に設置されて いる透過型電子顕微鏡(TEM:JEOL:JEM-2010F)により行った。SEM 観察用試料は金 属プレート上に F-NW 分散液を直接滴下後乾燥させたものを用いた。TEM 観察用試 料は F-NW 分散液を TEM 観察用マイクログリッドに滴下後乾燥させたものを用いた。 TEM 観察に際に、電子線回折測定も同時に行い、結晶性の評価を行った。各試料の 観察条件の詳細は、試料毎に第3章以降に記載する。

2.2.6.F-NW の FT-IR スペクトル測定

C₆₀-NWの構造の同定を行うために法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究セン ターに設置されているフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR:SHIMADZU IRPrestige-21)を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。試料は溶液より取り出した 後大気下で3時間程度乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて KBr 単結晶とともに粉砕 し、ペレット状にしたものを測定試料とした。

2.2.7.その他の測定

その他の必要に応じて実施した測定については、各章毎に測定条件等を記載する。

参考文献

- (1)T.Suzuki, Q.Li, K.C.Khemani and F.Wudl, J.Am. Chem. Soc., <u>114</u>, 7301 (1992).
- (2)R.Arnz, J.W.M.Carneiro, W.Klug, H.Schmickler and E.Vogel, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., <u>30</u>, 683 (1991).
- (3)S.Shi, K.C.Khemani, Q.Li and F.wuld, J.Am.Chem.Soc., 114, 10656 (1992).



図 2.1 液-液界面析出法(LLIP法)の概略図.

(a)15m サンプル瓶にフラーレン飽和溶液を約7m 入れる.

(b) アルコール (貧溶媒) をピペットを用いて壁面を伝わらせながら静かに約 7m 程度滴下し、液-液界面を作成すると同時にサンプル瓶にふたをする.

(c)液-液界面形成と同時に界面で核生成が起こり、褐色に変化する。可視光下、5 で約 48 時間静置する.

(e) F-NW が沈殿している.



図 2.2 C₆₁H₂(dihydrofulleroid)の合成スキーム.



図 2.3 $C_{61}(C_6H_4OCH_3)_2(4,4$ -dimethoxydiphenylfulleroid)の合成スキーム.



図 2.4 実験に用いた高圧水銀灯の波長分布.

(400W、ハリソン東芝ラィティング製)



図 2.5 UV 照射装置の外観図.





図 2.6 スピン・格子緩和(T₁)とスピン・スピン緩和(T₂).

第3章 C₆₀-および C₇₀-NW の結晶構造と分子ダイナミクス <u>3.1.結果と考察<C₆₀-NW></u>

3.1.1.Coo-NW(*m*-キシレン)試料

C₆₀の *m*-キシレン飽和溶液を用いて合成された C₆₀-NW(*m*-キシレン)の光学顕微鏡 写真と SEM 写真をそれぞれ図 3.1、3.2 に示す。図 3.1 より繊維状結晶(褐色)と針状 結晶(黒色)が確認できる。さらに、繊維状結晶の SEM 写真より結晶は直径 300 nm 程度であることがわかる。

繊維状結晶と針状結晶は溶液中での沈澱速度の差を利用して容易に分離すること が可能である。本研究では両者を分離し、各々室温で粉末 X 線回折の測定を行った。 図 3.3 に繊維状結晶および針状結晶の X 線回折パターンを示す。両結晶の回折パター ンは一致しており、同一の結晶構造を持つことがわかった。

次に、得られたデータをもとに Ramm ら[1]の C₆₀単結晶の構造解析のデータを参 考にしてリートベルト法による結晶構造解析ソフト Rietan2000[2]を用いて C₆₀-NW の結晶構造の精密化を行った結果を図 3.4 に示す。図(a)は粉末 X 線回折パターンの 実験データ、図(b)は図 3.5 に示す構造モデルより計算した回折パターンのシミュレー ション結果である。C₆₀-NW(m-キシレン)の結晶系は六方晶系(空間群 *P*6₃)であり、格 子定数は $a=24.158(\pm 0.003)$ 、 $c=10.183(\pm 0.007)$ で最適化することができた。 図 3.5 に C₆₀-NW(m-キシレン)の構造モデルを示す。C₆₀-NW(m-キシレン)結晶では c軸方向に延びる C₆₀分子が作る隙間に、m-キシレン分子が取り込まれた溶媒和構造 をしている。

図 3.6 に 24 時間減圧(5×10⁻⁴ Torr)乾燥後の C₆₀-NW の粉末 X 線回折測定の結果を示す。C₆₀-NW 結晶内の *m*-キシレン分子は結晶内より離脱し、固体 C₆₀ と同じ面心立 方構造(*a*=14.154)に変化する事がわかる。

図 3.7 に室温における C₆₀-NW(*m*-キシレン)結晶の ¹³C-CP/MAS NMR スペクトル

を示す。図中143.8 ppmのピークは C₆₀であり、135.9、131.2、129.8、126.6 および 23.4 ppmのピークは *m*-キシレン由来のピークである。これは C₆₀-NW(*m*-キシレン)が *m*-キシレン分子を結晶中に取り込んでいることを示唆している。また、約30 ppm付近に炭素の *sp*³結合由来のピーク[3-5]は観測されておらず、当初提案されていた C₆₀-NW の構造モデルである[2+2]シクロ付加によるポリマー化構造の証拠は得ることができなかった。橘ら[6]によるラマンスペクトル測定においても同様にポリマー化の証拠は得られておらず、ポリマー化は TEM 観察および電子線回折測定時の電子線照射によるものであると考えられる。

図 3.8 に広幅 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性を示す。 293 K付近ではシャープで等方的なピークが得られているが約250 K以下でわずかに 非対称なスペクトルへと変化している。このことは固体 C₆₀ 同様にこの温度で C₆₀ 分 子の運動が自由回転から一軸性の拘束回転へと変化していることを示唆している[7]。 さらに、約120 K 以下で線幅は大きく広がり化学シフトの異方性による粉末パターン を示している。このことから、120 K 以下では結晶中の C₆₀ 分子の回転運動の周波数 が化学シフトの異方性による線幅(数十 KHz)以下に低下していることがわかる[8]。

図 3.9 に C₆₀-NW(*m*-キシレン)試料の ¹³C-NMR *T*₁ の温度依存性を示す。磁化の回 復曲線は 250 K 以上の温度では単一指数関数的であるが、250 K 以下の温度では 2 つ の指数関数の和で表すことができた。これは、250 K を境に C₆₀ 分子の回転運動が自 由回転から一軸性の拘束回転に変化していることと関連があると考えられる。その際、 250 K 以下の温度では長い緩和時間成分が化学シフト異方性による緩和機構による ものであると考えられる。化学シフト異方性による緩和機構による *T*₁(CSA)は

$$\frac{1}{T_1^{CSA}} = \left({}^{^{13}C} \gamma H_0 \right)^2 \left(\frac{3}{10} \right) \sigma_{long}^2 \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{lrans}^2}{\sigma_{long}^2} \right) \right] \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \cdot \cdot \cdot (3.1)$$

で与えられる[9]。ここで、 ${}^{13}C$ χ は ${}^{13}C$ 核の磁気回転比、 H_0 は外部磁場の大きさ、

τ は分子の再配向運動の相関時間、ω は共鳴角速度、 $\sigma_{long} = \frac{1}{3} (2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy})$ および $\sigma_{trans} \equiv \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ はそれぞれ化学シフトテンソルの縦成分および横成分の異方性を表 し、 C₆₀ 固体の場合、低温における¹³C-NMR の粉末パターンから、 $\sigma_{long} = -109.667 \, ppm, \quad \sigma_{trans} = 31 \, ppm$ であることが分かっている[10]。

さらに相関時間 r が(3.2)式のようなアレニウスの式

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \cdot \cdot (3.2)$$

(ここで、 τ_0 :無限大の温度における運動の相関時間、 E_a :運動の活性化エネルギー)

で表すことができると仮定すると、得られた T_1 の値から各温度における相関時間を 計算し、 C_{60} 分子の回転運動の E_a を見積もることができる。その結果、250 K 以下に おける C_{60} -NW(m-キシレン)中の C_{60} 分子の回転運動の活性化エネルギーは E_a =14.7 kJ/mol と求めることができた。この値は 280 K 以下での固体 C_{60} の E_a =24.1 kJ/mol[7]と比較して小さい。このことは C_{60} -NW(m-キシレン)では、結晶の m-キシレン分子の存在により、 C_{60} 分子間の相互作用が固体 C_{60} と比較して弱いこと を示唆している。

図 3.10 に C₆₀-NW(*m*·キシレン)の ¹H-NMR スペクトルの温度依存性を示す。室温 付近では 1.5 ppm および 6.5 ppm にそれぞれ *m*·キシレンの-CH₃基および-CH 基由 来のピークが見られる。170 K 以下で線幅が広がると同時に CH₃基(three spin 系)特 有のサテライトピークをもった線形に変化している。114 K における ¹H-NMR スペ クトルの二次モーメントの値は M₂7.82(G²)と見積もることができた。この値は CH₃基の運動が完全に凍結した場合に期待される *M*₂の値(32.7(G²))の約 1/4 である ことから、この温度において CH₃基の *C*₃軸周りの回転運動が起こっていることがわ かる。 図 3.11 に ¹H-NMR T_1 の温度依存性の結果を示す。緩和機構としては、分子運動に よる ¹H スピン間の双極子相互作用の揺らぎが考えられる。BPP 理論[11]の式により 緩和を支配する回転運動の E_a を 7.04 kJ/mol と見積ることができた。この値は典型 的な分子中の CH_3 基の C_3 軸周りの回転運動の E_a の値[12]とほぼ一致している。

図 3.12 に C₆₀-NW(*m*-キシレン)の FT-IR スペクトルを示す。前出の結果と同様に フラーレン由来の 4 つの鋭い F_{1u} 振動モードに起因するピーク(1429、1183、577、 528 cm⁻¹)[12]及び *m*-キシレン(769 cm⁻¹)に起因するピークのみが観測され、ポリマー 化に起因するピークは認められなかった。

図 3.13 に C₆₀-NW(*m*-キシレン)の TEM 像および電子線回折パターンの経時変化の 様子を示す。電子線(加速電圧 200 kV)照射開始後 5 分程度で観察されていた回折パタ ーンは次第に消え始め、約 9 分経過時には、回折パターンは消失する。試料がアモ ルファス化していることがわかる。

<u>3.1.2.C60-NW(トルエン)試料</u>

C₆₀のトルエン飽和溶液を用いて LLIP 法により結晶成長を行った試料の光学顕微 鏡写真および TEM 写真を図 3.14 に示す。光学顕微鏡像より試料中に繊維状結晶(褐 色)はほとんど確認することが出来ず、大部分が針状結晶(黒色)であることが分かった。 また、SEM 写真より繊維状結晶の直径が 5 µm 程度であることがわかる。

図 3.15 にこの結晶の室温における粉末 X 線回折パターンを示す。結晶構造は六方 晶系で、格子定数は *a*=24.117(±0.003) 、*c*= 17.883(±0.05) で最適化すること ができた。

図 3.16 および 3.17 にこの試料の室温における ¹³C-hp dec./MAS NMR スペクトル および広幅 ¹H-NMR スペクトルを示す。この試料についても結晶内にトルエン分子 が取り込まれた溶媒和構造を形成しており、さらに、炭素の *sp³*結合由来のピークも

観測されず、C₆₀分子のポリマー化を確認することはできなかった。

3.2.結果と考察<C70-NW>

<u>3.2.1.C70-NW(m-キシレン)試料</u>

C₇₀の m-キシレン飽和溶液を用いて合成された試料の光学顕微鏡写真および SEM 写真をそれぞれ図 3.18 および 3.19 に示す。図 3.18 より一部で褐色繊維状結晶が見 受けられるものの、大部分は黒色繊維状および針状結晶であることがわかる。図 3.19 より結晶の直径は約 500 nm 以上であることがわかる。

図 3.20 に C₇₀-NW(*m*·キシレン)の粉末 X 線回折測定結果と Boeyens ら[13]による C₇₀単結晶の構造精密化データを参考にして指数付けした X 腺回折パターンの結果を 示す。C₇₀-NW(*m*·キシレン)は斜方晶系であり、格子定数は *a*=31.025 (±0.031) 、 *b*=18.077 (±0.078) 、*c*=10.585 (±0.064) で最適化することができた。この値は Boeyens らの値と近く、C₇₀-NW(*m*·キシレン)も C₆₀-NW と同様に *m*·キシレンを結晶 内に取り込んだ溶媒和構造をしていることが示唆される。図 3.21 に C₇₀-NW(*m*·キシ レン)の減圧下(5×10⁻⁴ Torr)における X 線回折パターンの経時変化を示す。比較のた め、固体 C₇₀ 及び C₇₀-NW の X 線回折パターンについても示してある。減圧下 24 時間経過後の試料は、斜方晶構造から、固体 C₇₀ と同じ立方晶(*a*=14.976)へと 構造変化していることがわかる。

図 3.22 に C₇₀-NW(*m*+キシレン)の ¹³C-CP/MAS NMR スペクトルを示す。151.0、 148.6、148.0、146.1 及び 131.6 ppm のピークは C₇₀ 分子由来、4 つの 136.3、129.2、 128.1 及び 23.4 ppm のピークは *m*-キシレン由来のピークである。このことからも C₇₀-NW(*m*-キシレン)では溶媒和構造を形成していることがわかった。また、 C₆₀-NW(*m*-キシレン)と同様にフラーレン分子のポリマー化を示す炭素の *sp³* 結合由 来のピーク [3-5]も観測されず、ポリマー化の証拠は認められなかった。

図 3.23 に C₇₀-NW(*m*-キシレン)の 270 K から 170 K までの温度範囲における広幅

¹³C-NMR スペクトルの温度依存性を示す。線形に大きな変化は見られず、この温度 範囲では顕著な相転移は起こらないことを示唆している。これはこの温度範囲で複雑 な相転移を起こす固体 C₇₀[14]と明らかに異なる結果である。

図 3.24 に同じ温度範囲における ¹³C-NMR T_1 の温度依存性を示す。この温度範囲 において、 C_{70} 分子の回転運動は同一の活性化エネルギーで表され、 C_{70} 分子運動の変 化に伴う顕著な構造相転移は存在していないことが示唆される。化学シフトの異方性 による緩和機構を仮定して、270 K 以下における C_{70} 分子の回転運動の活性化エネル ギーを $E_a=13.7$ kJ/mol と見積もることができた。この値は 280 K 以下での固体 C_{70} の $E_a=22.0$ kJ/mol[13]と比較して小さく、結晶内の m-キシレン分子の存在により、 C_{70} 分子間の相互作用が固体 C_{70} と比較して小さいことを示唆している。

図 3.25 に C₇₀-NW (m-キシレン)の ¹H-NMR スペクトルの温度依存性を示す。室温 付近のスペクトルでは 1.5 および 7.5 ppm に m-キシレンの-CH₃基および-CH 基に帰 属されるピークが見られる。図 3.26 に ¹H-NMR T_1 の温度依存性を示す。C₆₀-NW (m-キシレン)と同様に m-キシレン分子のメチル基の C_3 軸周りの回転運動の E_a を 6.70 kJ/mol と見積もることができた。

図 3.27 に C₇₀-NW(*m*-キシレン)の TEM 像および電子線回折パターンの経時変化の 様子を示す。電子線(加速電圧 200 kV)照射により約3分程度で回折パターンは消え、 アモルファス化を起こすことがわかった。

図 3.28 に中空構造を形成している C₇₀-NW(*m*-キシレン)の TEM 像を示す。このように C₇₀-NW(*m*-キシレン)では一部で中空構造が形成されており、その内径は約 500 nm であることがわかった。*m*-キシレンと IPA を用いた通常の LLIP 法において も、フラーレン-ナノチューブ[15]の合成が可能であることがわかった。

<u>3.2.2.C70-結晶(トルエン)試料</u>

C₇₀ 飽和溶液としてトルエンを用いて LLIP 法により合成した試料の光学顕微鏡写

真を図 3.28 に示す。プレート状結晶のみが観測され繊維状結晶を確認することはで きなかった。図 3.29 にこの結晶の粉末 X 線回折パターンを示す。結晶系は斜方晶系 であり、格子定数は *a*=24.03(±0.02) 、*b*=23.59(±0.07) 、*c*=19.03(±0.09) で最適化することができた。

図 3.30 に ¹³C hp-dec. /MAS NMR スペクトルを示す。C₇₀ 分子及びトルエン分子に 由来するピークが確認され、溶媒和構造を形成していることがわかった。

<u>3.3.C60-、C70-NWのまとめ</u>

《C₆₀−NW**》**

C₆₀ 飽和溶液(使用溶媒:*m*-キシレンおよびトルエン)を用いて LLIP 法で作成した結 晶について形態、結晶構造および分子ダイナミクスについて調べた。その結果以下の 結果を得た。

(1)溶媒として *m*-キシレンを用いた方が NW の収率が高く、一本の結晶の平均直径も 小さい傾向があることがわかった。

(2)C₆₀-NW(*m*-キシレン)の室温における結晶構造は六方晶系(*P*6₃) *a*=24.158
 (±0.003) 、*c*=10.183(±0.007) であり、*c*軸(結晶成長軸)沿いに形成されるC₆₀
 分子間の隙間に、*m*-キシレン分子が取り込まれた溶媒和化合物を形成していることがわかった。

(3) C₆₀-NW(*m*-キシレン)は、室温減圧下で面心立方構造(*a*=14.154)へと構造変化
 することがわかった。

(4) C_{60} -NW(*m*-キシレン)は250 K付近で C_{60} 分子の回転運動の変化に伴う相転移を起 こすことがわかった。250 K以下では C_{60} 分子の回転は一軸性の回転運動となり、配 向秩序状態をとり、この状態における C_{60} -NW(*m*-キシレン)の C_{60} 分子の回転運動の 活性化エネルギーは¹³C-NMR *T*₁測定より *E*a=14.7 kJ/mol と見積もることができた。 この値は配向秩序状態(260 K 以下)の固体 C_{60} の *E*a=17.4 kJ/mol よりも小さく C_{60} -NW(*m*-キシレン)では固体 C_{60} と比較して C_{60} 分子間相互作用が小さいことが分

かった。

(5)¹H-NMR スペクトルおよび T_1 測定より、 C_{60} -NW(m-キシレン)中の *m*-キシレン分 子のメチル基は C_3 軸周りに回転しており、 E_a =7.04 kJ/mol と見積もることが出来た。

《C₇₀−NW**》**

C₇₀飽和溶液(使用溶媒:m-キシレンおよびトルエン)を用いて LLIP 法で作成した結 晶について形態、構造および分子ダイナミクスについて調べ、以下の結果を得た。 (1) 溶媒として、m-キシレンを用いた場合においてのみナノウィスカー結晶が析出し た。トルエンを用いた場合はプレート状結晶のみが析出した。

(2)C₇₀-NW(*m*-キシレン)の室温における結晶構造は斜方晶系であり、格子定数は
 a=31.025(±0.031)、*b*=18.077(±0.078)、*c*=10.585(±0.064)と決定することができた。C₆₀-NW(*m*-キシレン)同様、*m*-キシレン分子を結晶中に取り込んだ溶媒和
 化合物であることが¹³C-CP/MAS NMR 測定によりわかった。

(3) C₇₀-NW(*m*-キシレン)では一部で内径約 250 nm 程度の C₇₀-NT を形成しているこ とがわかった。

(4) C₇₀-NW(*m*-キシレン)は、減圧下で面心立方構造 *a*=14.976 へと構造変化することがわかった。

(5)¹³C-NMR スペクトルおよび T₁測定より C₇₀-NW は 270 K から 170 K の温度範囲で顕著な構造相転移は起こさないことがわかった。

(6)270 K から 170 K の温度範囲における C_{70} -NW(*m*-キシレン)内の C_{70} 分子の回転運動の活性化エネルギーは ¹³C-NMR *T*₁ 測定より *E*a=13.7 kJ/mol と見積もることができた。この値は配向秩序状態の固体 C_{70} の値 *E*a=22.0 kJ/mol よりも小さく固体 C_{70} に比べて C_{70} 分子間の相互作用が小さいことがわかった。

(7)¹H-NMR スペクトルおよび T_1 測定より、結晶内 mキシレンのメチル基は C_3 軸周 りに回転しており、活性化エネルギーは 6.70 kJ/mol と見積もることができた。

参考文献

- (1)M.Ramm,P.Luger,D.Zobel,W.Duczek and C.A.Boeyens, *Cryst.Res.Technol*, <u>31</u>, 43 (1996).
- (2) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, <u>198</u>, 321 (2000).
- (3)Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming, T.Siegrist, O.Zhou, R.C.Haddon, L.J.Rothberg,
 K.B.Lyons, H.L.Carter Jr., A.F.Hebard, R.Tycko, G.Dabbagh, J.J.Krajewski,
 G.A.Thomas and T.Yagi, *Science*, <u>264</u>, 1570 (1994).
- (4)H.Alloul, V.Brouet, E.Lafontaine, L.Malier and L.Forro, *Phys.Rev.Lett.*, <u>76</u>, 2922 (1996).
- (5)Y.Maniwa, M.Sato, K.Kume, M.E.Kozlov and M.Tokumoto, *Carbon*, <u>34</u>, 1287 (1996).
- (6)M.Tachibana, K.Kobayashi, T.Uchida, K.Kojima, M.Tanimura and K.Miyazawa, *Chem.Phys.Lett.*, <u>374</u>, 279 (2003).
- (7)P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie, W.J.Romanow, A.M.Denenstein, J.P.McCauley, Jr., A.B.Smith, III and D.E.Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).
- (8)R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming, R.C.Haddon, A.V.Makhija and S.M.Zahurak, *Phys.Rev.Lett.*, <u>67</u>, 1886 (1991).
- (9)N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound, *Phys.Rev.B*, 73, 679 (1948)

(10)P.S.Allen and A.Cowking, *J.Chem. Phys.*, <u>49</u>, 789 (1968).

- (11) A.Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Oxford Univ. Press, New York, 1961), Chap.8.
- (12) W. Kratschmer, Lowell D.Lamb, K.Fostiropoulos and Donald R.Huffman, *Nature*, <u>347</u>, 354 (1990).
- (13)J.C.A.Boeyens, M.Ramm, D.Zobel and P.Luger, *S.Afr:Tydskr:Chem.*, <u>50</u>, 28 (1997).

(14) Yutaka Maniwa, Atsushi Ohi, Kenji Mizoguchi, Kiyoshi Kume, Koichi Kikuchi, Kazuya Saito, Isao Ikemoto, Shinzu Suzuki and Yohji Achiba, *J.Phys. Soc.Jpn.* <u>62</u>, 1131 (1993).

(15)K.Miyazawa, T.Yoshii, M.Fujino and T.Suga, J.Mater.Res., 20, 688 (2005).



図 3.1 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の光学顕微鏡写真.



図 3.2 C₆₀-NW(*m*・キシレン)の SEM 写真.



図 3.3 C₆₀-NW(*m*-キシレン)針状結晶(a)と

繊維状結晶(b)の粉末 X 線回折プロファイル. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 10 分)



図 3.4 C₆₀-NW(m-キシレン)の 粉末 X 線回折パターン(実験データ)(a)とシミュレーション(b). (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 10 分).



図 3.5 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の構造モデル.

黒球は C₆₀ 分子の炭素原子を、灰色球は m-キシレンの炭素原子を表す.



図 3.6 室温減圧下(5×10⁻⁴Torr)での C₆₀-NW(m-キシレン)の

粉末 X 線回折パターンの経時変化.

(Rigaku R-Axis Rapid 室温、 =0.709 (MoK) 露光時間 30 分).



From TMS

図 3.7 C₆₀-NW(m・キシレン)の ¹³C-CP/MAS NMR スペクトル.

(Contact time=1 msec, Repetition time=30 sec,

MAS frequency:9 kHz、室温測定).



図 3.8 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性.



図 $3.9 C_{60}$ -NW(*m*-キシレン)の ¹³C-NMR *T*₁(75MHz)の温度依存性. Main relaxation mechanism of *T*₁(long)()、*T*₁(Short)()



From TMS

図 3.10 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹H-NMR スペクトルの温度依存性.



図 3.11 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の ¹H-NMR *T*₁の温度依存性.



図 3.12 C₆₀-NW(*m*-キシレン)の室温における FT-IR スペクトル(室温).



図 3.13 C₆₀-NW の TEM 写真と電子線回図パターン. (a)観測直後および(b)約 7 分経過時の TEM 写真および電子線回折パターン. 両図はそれぞれ異なる位置で観察を行った.



図 3.14 C₆₀-NW(トルエン)の光学顕微鏡写真(a)および SEM 写真(b).



図 3.15 C₆₀-NW(トルエン)の粉末 X 線回折パターン. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 5 分).



図 3.16 C₆₀-NW(トルエン)の ¹³C-hp dec./MAS NMR スペクトル(室温).



図 3.17 C₆₀-NW(トルエン)の ¹³C-hp dec NMR スペクトル(室温).


図 3.18 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の光学顕微鏡写真.



図 3.19 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の SEM 写真.



図 3.20 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の粉末 X 線回折パターン. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 2 分).



図 3.21 減圧下(5×10⁻⁴Torr) C₇₀-NW(*m*-キシレン)の

粉末 X 線回折パターンの経時変化. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 2 分).



図 3.22 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の ¹³C-CP/MAS NMR スペクトル. (Contact time=1 msec、Repetition time=30 sec、室温).



from TMS

図 3.23 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の 広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性.



図 3.24 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の ¹³C-NMR *T*₁(75MHz)の温度依存性. Main relaxation mechanism of *T*1(long)().



図 3.25 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹H-NMR スペクトルの温度依存性.



図 3.26 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の¹H-NMR *T*₁の温度依存性.



図 3.27 C₇₀-NW(*m*-キシレン)の TEM 写真および電子線回折パターンの経時変化. (a)測定直後。(b)約 3 分後.



図 3.28 C₇₀-NW(m-キシレン)の TEM 写真. ((a)オープンエンド (b)クローズエンド).



図 3.29 トルエン飽和溶液から LLIP 法により作成した C₇₀ 結晶の光学顕微鏡写真.



図 3.30 トルエン飽和溶液から LLIP 法により作成した

C₇₀結晶の室温における粉末 X 線回折プロファイル.(KEK-PF BL-1B)室温、 =1.00露光時間 5 分).



図 3.31 トルエン飽和溶液から LLIP 法により作成した C₇₀ 結晶の ¹³C-hp dec./MAS NMR (MAS frequency ; 9 kHz、室温)

第4章 フレロイド-ナノウィスカーの構造と分子ダイナミクス <u>4.1.結果と考察<C61H2-NW(*m*-キシレン)></u>

 $C_{61}H_2$ -NW(*m*-キシレン)の光学顕微鏡写真およびSEM写真をそれぞれ図 4.1 および 4.2 に示す。図 4.1 より繊維状結晶(褐色)と針状結晶(黒色)が同時に析出していることが確認できる。針状結晶は直径 0.1 mm 程度、長さは最大で 3 mm 程度のものが確認できる。図 4.2 の繊維状結晶の SEM 写真より繊維状結晶は外径 300 nm 程度であることがわかる。図 4.3 に $C_{61}H_2$ -NW(*m*-キシレン)の TEM 写真を示す。 $C_{61}H_2$ -NW(*m*-キシレン)は、その一部で内径 700 nm 程度の中空構造を形成していることがわかった。

図 4.4 に C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の粉末 X 線回折パターンを示す。 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の結晶構造は六方晶系(空間群:*P*6₃)であり格子定数 *a*=23.994(±0.004) 、*c*=10.203(±0.008) で最適化することができた。この値 は C₆₀-NW(*m*-キシレン)の格子定数(六方晶系 *a*=24.1575 、*c*=10.1833)と非常 に近い値である。

図 4.5 に室温から 100K までの温度範囲における C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の粉末 X 線回折プロファイルの温度依存性を示す。200 K ないし 150 K 以下で新しいピー クの出現が確認できる(図中、白丸及び黒丸)。さらに、回折位置より計算した格子 定数の温度依存性を図 4.6 に示す。250 K 付近に小さな変曲点があることがわかる。 これらの結果から、C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の C₆₁H₂分子の回転運動の様子が 250 K 及び 200 K ないし 150 K 付近で変化していることが示唆される。これらは、次に述 べる ¹³C-NMR より得られる情報からもさらに明らかになった。

図 4.7 に C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の室温における広幅 ¹³C-NMR スペクトルを示 す。137.2 ppm から 143.4 ppm の間に C₆₁H₂分子内の芳香環由来のピークが確認で きる。これらにはシャープなピークと粉末パターンが混在しており、結晶中で C₆₁H₂ 分子が異方的回転をしていることがわかる。また、21.2 ppm と 126.4 ppm 付近に *m*-キシレン由来のピークが見られ、*m*-キシレン溶媒を取り込んだ溶媒和構造を形成 していることがわかる。

図 4.8 に C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性を示 す。室温から 253 K付近までは C₆₁H₂の芳香環由来の 2本(143.4 ppm と 137.2 ppm) のピークが確認できるが、それ以下の温度では、143.3 ppm のピークがブロードニ ングを起こし、137.2 ppm のピークのみが確認できる。これは 253 K以上では分子 長軸の再配向運動[1,2]が起こっており、253 K以下の温度で分子長軸まわりの一軸 回転へ変化していることを示している。さらに、170 K以下では C₆₁H₂の芳香環由 来の全てのピークがブロードニングを起こし粉末パターンが出現する。これは C₆₁H₂分子の一軸回転運動の凍結によるものである。

また、*m*-キシレン由来のピーク(126.4 ppm、21.2 ppm)も 170 K 以下でブロード ニングを起こし、C₆₁H₂分子の回転運動の凍結に伴い*m*-キシレン分子の運動も大き く変化していることがわかる。

これらの C₆₁H₂分子の分子運動に起因する相転移は、粉末 X 線構造回折の結果と 一致する。C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)中の C₆₁H₂分子の分子ダイナミクスの様子を模 式的に図 4.9 に示す。

図 4.10 に C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の ¹³C-NMR *T*₁の温度依存性を示す。図より 250 K および 185 K を境に活性化エネルギーに変化が見られる。化学シフトの異方 性による緩和機構を仮定して C₆₁H₂分子の回転運動の *E*a は、室温から 250 K の温 度領域で *E*a=6.31 kJ/mol、250K から 185K の温度領域で *E*a=3.36 kJ/mol と見積 もることができる。

図 4.11 に C₆₁H₂-NW(*m*·キシレン)の広幅 ¹H-NMR スペクトルの温度依存性を示 す。170 K 以下の温度でブロードニングを起こし CH₃基特有のトリプレットが出現 している。これは C₆₁H₂分子の回転運動の凍結する温度と一致する。

図 4.12 に¹H-NMR の *T*₁の温度依存性を示す。185 K 以上では C₆₁H₂ の CH₂-基 と *m*-キシレンの CH₃-基間の間のスピン拡散により単一指数関数的であるが、185 K

84

以下の温度では分子運動の低下に伴いスピン拡散が起こりにくくなり、2 つの指数 関数の和として表される。

<u>4.2.結果と考察< C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂·NW(*m*・キシレン)></u>

 $C_{61}(C_{6}H_{4}OCH_{3})_{2}$ 飽和溶液として *m*-キシレンを用いて LLIP 法により合成した試 料の光学顕微鏡写真と SEM 写真をそれぞれ図 4.13、4.14 に示す。図 4.13 より針 状結晶(黒色)のみが析出していることがわかる。針状結晶の直径は約8 μ m であり、 長さは最大約 2 mm のものが認められる。図 4.14 から針状結晶以外に、プレート 状結晶も多数確認できる。

図 4.15 に針状およびプレート状結晶の混合よりなる C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂の粉末 X 線回折パターンを示す。結晶系は単斜晶であり *a*=14.16(±0.03) 、*b*=10.21 (±0.01) 、*c*=14.00(±0.01) 、 =104.69(±0.14) °で最適化することができ た。この値は固体 C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂と同形であり、今回の試料は溶媒和構造を形成 していないと考えられる。

4.3.フレロイド-NW まとめ

 $C_{61}H_2$ または $C_{61}(C_6H_4OCH_3)_2$ の *m*-キシレン飽和溶液を用いて LLIP 法により合成した試料の構造と分子ダイナミクスについて調べた結果を以下にまとめる。 (1) $C_{61}H_2$ -NW(*m*-キシレン)の合成に成功した。結晶の直径は 300 nm 程度であり、 長さは最大 1 mm 程度に到達するものが認められた。さらに、一部で中空構造をもつ結晶も生成していることがわかった。

(2) C₆₁H₂-NW の室温における結晶構造は六方晶系(*P*6₃)であり *a*=23.994
(±0.004) 、*c*=10.203(±0.008) で最適化することができた。結晶成長軸(*c*軸)
に沿って存在する C₆₁H₂ 分子間のすき間に *m*-キシレン分子が取り込まれた溶媒和
化合物を形成していることがわかった。

(3) C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)中のC₆₁H₂分子は250 Kで分子長軸の再配向運動から長

軸周りの一軸回転運動へと変化する。更に、185 K 以下の温度で C₆₁H₂分子の回転 運動は凍結することがわかった。さらに、C₆₁H₂-NW 内の *m*-キシレン分子の運動 は 185 K で擬等方的運動から拘束運動へ変化することがわかった。

(5)C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂を用いた LLIP 法による結晶成長を行った結果、直径 8 µm 以上の針状結晶およびプレート状結晶が得られた。これらの結晶構造は粉末 X 線回折より固体 C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂と同形であり、溶媒和構造を形成していないと考えられることがわかった。

(6)フラーレン誘導体による LLIP 法による結晶成長では置換基・溶媒および貧溶媒の組み合わせにより様々な結晶形態および構造をとり得ることがわかった。

<u>参考文献</u>

(1)L.Cristofolini, M.Ricco, G.Viola and E.Dalcanale, *Springer Series in Solid-State Science*, <u>117</u>, 354 (1993).

(2) M.Ricco, L.Cristofolini, G.Viola and E.Dalcanale and *J.Phys.Chem.Solids*, <u>54</u>, 1487 (1993).



図 4.1 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の光学顕微鏡写真.



図 4.2 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の SEM 写真.



図 4.3 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の TEM 写真.



図 4.4 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の粉末 X 線回折パターン. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 5 分).



図 4.5 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の粉末 X 線回折パターンの温度依存性 (KEK-PF BL-1B、 =1.00 露光時間 5 分)





図 4.6 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の格子定数の温度変化.

(a)*a* および *b* 軸、(b)*c* 軸.



図 4.7 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の室温における広幅 ¹³C-NMR スペクトル.



from TMS

図 4.8 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性.



C₆₁H₂の長軸の再配向運動

C₆₁H₂の長軸周りの 一軸性回転運動

C₆₁H₂の長軸周りの 一軸性回転運動の凍結

図 4.9 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)中の C₆₁H₂分子の分子ダイナミクスの模式図.



図 4.10 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の ¹³C-NMR *T*₁の温度依存性.



図 4.11 C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の広幅 ¹H-NMR スペクトルの温度依存性.



図 4.12 C₆₁H₂-NW(mキシレン)の ¹H-NMR $T_1(75$ MHz)の温度依存性. (Main relaxation mechanism of $T_1(long)()$ 、 $T_1(Short)()$).



図 4.13 C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂(*m*・キシレン)結晶の光学顕微鏡写真.



((a) 針状結晶、(b) プレート状結晶).



図 4.15 C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂(*m*・キシレン)結晶の粉末 X 線回折プロファイル. (KEK-PF BL-1B 室温、 =1.00 露光時間 10 分).

第5章 ポリマー化フラーレン-ナノウィスカー合成の試み 5.1. 結果と考察《"その場" UV 照射試料》

図 5.1 に UV 照射後の石英セルの様子を示す。褐色の析出物が確認できる。また、 図 5.2 に析出物の光学顕微鏡写真を示す。大部分が褐色繊維状結晶であり黒色針状結 晶はほとんど確認することができなかった。図 5.3 に繊維状結晶の SEM 写真を示す。 結晶の直径は約 500 nm 程度であり、長さは最大で数 µm に達している。UV 照射 を行わない試料と比較して、直径は大きく、長さは短くなっていることがわかる。 図 5.4 に同じ試料の TEM 写真を示す。"その場"UV 照射試料では一部に中空構造の ものが観察される。この中空構造は、長さ 2 µm 程度であり、他のウィスカーで観 察されている長い筒状のものとは異なる。

図 5.5 に"その場"UV 照射試料の粉末 X 線回折プロファイルを示す。六方晶構造 の結晶相とアモルファス相が混在していることがわかる。図 5.6 に電子線回折パター ンを示す。電子線回折パターンからも不均一構造をとることがわかる。

図 5.7 に "その場" UV 照射試料の FT-IR スペクトルを示す。固体 C₆₀ 及び UV 照 射を行わない C₆₀-NW(*m*-キシレン)と比較して、固体 C₆₀ 起因のピークが消えると同 時に多数のピークが出現しており、ピーク形状も非常に幅広いことがわかる。これら のピーク位置は Rao ら[1]により提案されている一次元斜方晶及び二次元正方晶ポリ マーの混合系が示す IR スペクトルのピーク位置(図 1.8(d)および図 5.7 内では 印で 示している。) に近いことがわかる。

図 5.8 に、"その場"UV 線照射試料の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性を示 す。ポリマー化を示す *sp³*起因の 30 ppm 付近の顕著なピークは 4.2 K でも確認でき なかった。しかし、室温でのスペクトルには C₆₀ 由来のシャープなピーク以外に、 140 ppm 付近にブロードな弱いピークが観察された。このピークは結晶の一部で C₆₀ 分子間に共有結合が生じた結果、C₆₀ 分子の回転運動が抑制された結果であると考え られる。

以上の結果から"その場"UV 照射試料では一部に結晶相(六方晶)とポリマー構造

103

をもつアモルファス相が混在した不均一構造をとることがわかった。

5.2. 結果と考察《"成長後" UV 照射試料》

図 5.9 に合成後の石英セルの様子を示す。褐色の析出物が確認できる。また、図 5.10 に析出物の SEM 写真を示す。直径は約 500 nm 程度であり、長さは最大で数 mm 程 度のものが確認された。これは C₆₀-NW(m-キシレン)とほぼ同様の形態と考えられる。 しかしながら、同時に直径 1~4 µm 程度の球形の結晶も多く確認できる。図 5.11 に同じ試料の TEM 写真を示す。"成長後"UV 照射試料では一部に内径 50 nm 程度 の中空構造をもつ物質が観察された。さらに、ウィスカー端部においては、ウィスカ ー構造が崩壊している様子も見受けられる(図 5.11(b))。これらの球形の物質は、紫外 線照射によりウィスカー構造の一部が壊れて形成されたものと考えられる。

図 5.12 に"成長後"UV 照射試料の粉末 X 線回折プロファイルを示す。六方晶を 有する結晶相とアモルファス相が混在していることが分かる。図 5.13 に電子線回折 パターンを示す。観察場所により六方晶を表す回折パターンとハローパターンが観測 され、六方晶結晶とアモルファス相からなる不均一な構造をとることがわかる。

図 5.14 に "成長後"UV 照射試料の FT-IR スペクトルを示す。"その場"UV 照射 試料と比較して、ポリマー構造に起因するピークは観察されず C₆₀ に起因するピーク が一部で確認される。

図 5.15 に"成長後"UV 照射試料の¹³C-hp.dec.MAS NMR スペクトルを示す。C₆₀ 及び、*m*-キシレン由来のピークは確認できるが、ポリマー化を示す *sp*³炭素起因の顕 著なピークは確認されなかった。図 5.16 に同じ試料の広幅¹³C-NMR スベクトルの温 度依存性を示す。低温においても *sp*³炭素に起因するピークは確認することが出来な かった。

"成長後"UV照射試料においては、FT-IRスペクトル、¹³C-NMRスペクトルとも にポリマー化を示す証拠は認められなかった。結晶構造は、六方晶とアモルファス相 が混在した不均一な構造をとることが分かった。

104
<u>5.3. まとめ</u>

紫外線照射によるポリマー化 C₆₀-NW の合成を二つの方法で試みた結果、以下の結論を得た。

(1)C₆₀-NW のポリマー化は"その場"UV 照射による方法により可能であり、"成長後"UV 照射法ではアモルファス相が生成するもののポリマー化は確認することができなかった。

(2)"その場"UV照射試料では、FT-IRスペクトルより一次元斜方晶及び二次元正方 晶ポリマーが形成されていることがわかった。

(3)"その場"UV照射試料の¹³C-NMR 測定より、ポリマー化の証拠となる *sp³*炭素 由来の顕著なピークを確認することが出来なかったものの、C₆₀ 由来の粉末パターン が確認された。これは C₆₀-NW 表面の一部で局所的にポリマー化が起きていることを 示唆している。

(4) "その場"UV 照射試料の粉末 X 線回折測定より、六方晶及びアモルファス相からなる不均一構造をとることがわかった。

<u>参考文献</u>

(1)A.M.Rao, P.C.Eklund, U.D.Venkateswaran, J.Tucker, M.A.Duncan,
G.M.Bendele, P.W.Stephens, J.-L.Hodeau, L.Marques, M.Nunez-Regueiro,
I.O.Bashin, E.G.Ponyatovsky and A.P.Morovsky, *Appl.Phys.A*, <u>64</u>, 231 (1997).



図 5.1 "その場" UV 照射試料.



図 5.2 "その場" UV 照射試料の光学顕微鏡写真.



図 5.3 "その場" UV 照射試料の SEM 写真.



図 5.4 "その場" UV 照射試料の TEM 写真.



図 5.5 "その場"UV 照射試料の X 線回折プロファイル. (a)C₆₀-NW(m-キシレン) (b) "その場"UV 照射試料 (c)固体 C₆₀. (Rigaku R-Axis Rapid 室温、 =0.709 (MoK) 露光時間 60 分).



図 5.6 異なる場所(a および b)で測定した "その場"UV 照射試料の電子線回折パターン.



図 5.7 "その場" UV 照射試料の FT-IR スペクトル(室温). (a)固体 C₆₀ (b)C₆₀-NW(m-キシレン) (c) "その場" UV 照射試料.



From TMS

図 5.8 "その場" UV 照射試料の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性.



図 5.9 "成長後" UV 照射試料.



図 5.10 "成長後" UV 照射試料の SEM 写真.



図 5.11 "成長後"UV 照射試料の TEM 写真. (a)中空構造、(b)ウィスカー構造の崩壊箇所.



図 5.12 "成長後"UV 照射試料の X 線回折プロファイル. (a)C₆₀-NW(m-キシレン) (b) "成長後"UV 照射試料 (c)固体 C₆₀. (Rigaku R-Axis Rapid 室温、 =0.709 (MoK) 露光時間 60 分).



図 5.13 異なる場所(a のよび b) C 創定した "成長後" UV 照射試料の電子線回折パターン.



Wavenumber cm⁻¹

図 5.14 "成長後" UV 照射試料の FT-IR スペクトル(室温).

(a)C₆₀-NW(b)"成長後"UV照射試料.





図 5.15 "成長後" UV 照射試料の室温での ¹³C-hp dec. NMR スペクトル.



図 5.16 "成長後" UV 照射試料の広幅 ¹³C-NMR スペクトルの温度依存性.

122

第6章 結論

本論文では C₆₀、C₇₀、C₆₁H₂フレロイド、C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂フレロイドを用いて LLIP 法により NW 結晶を合成し、その構造と安定性および分子ダイナミクスについて調 べた。さらに、F-NW の結晶構造の安定化を図ることを目的として紫外光照射による ポリマー化の可能性について調べた。本研究で得られた結果と結論を以下にまとめる。

(1) C_{60} -NW(*m*·キシレン)の室温における結晶構造は六方晶系(*P*6₃)であり、格子定数は *a*=24.158(±0.003) 、*c*= 10.183(±0.007) で最適化できる。 C_{60} -NW(*m*·キシレン)は *c* 軸に沿って発生する C_{60} 分子間の隙間に、*m*·キシレン分子が取り込まれた溶 媒和化合物を形成することがわかった。さらに ¹³C-CP/MAS NMR スペクトル測定よ リ、ポリマー構造は形成していないことが確認できた。また、¹³C-NMR *T*₁測定より 250 K 以下での C_{60} 分子の回転運動の活性化エネルギーを *E*a=14.7 kJ/mol と見積も ることができた。この値は配向秩序状態の固体 C_{60} の *E*a=17.4 kJ/mol よりも小さく、 C_{60} 分子間相互作用が固体 C_{60} に比べ、小さいことがわかった。

(2) C₇₀-NW(*m*-キシレン)の結晶構造は斜方晶系であり、室温における格子定数は *a*=31.025(±0.031)、*b*=18.077(±0.078)、*c*=10.585(±0.064) で最適化するこ とができた。¹³C-CP/MAS NMR スペクトルより C₇₀-NW(*m*-キシレン)もポリマー構 造は形成せず、溶媒和構造を形成していることがわかった。¹³C-NMR *T*₁ 測定より 170 K 以下での C₇₀分子の回転運動の活性化エネルギーを *E*a=13.7 kJ/mol と見積も ることができた。この値は配向秩序状態の固体 C₇₀分子の *E*a=22.0 kJ/mol よりも小 さく、C₆₀分子間の相互作用が小さいことがわかった。C₇₀-NW(*m*-キシレン)では、一 部で中空構造が形成されており、F-NT が形成されることがわかった。

(3)C₆₀-、C₇₀-NW いずれも結晶内に取り込まれている溶媒分子は、減圧下
 (5×10⁻⁴ Torr)で容易に離脱し、固体 C₆₀、C₇₀ と同等の立方晶系へと構造変化を起こ
 すことがわかった。

(4) C₆₁H₂(dihydrofulleroid)を用いて、C₆₁H₂-NW(*m*-キシレン)の合成に始めて成功し

123

た。室温における結晶構造は六方晶系($P6_3$)であり $a=23.994(\pm 0.004)$ 、c=10.203(±0.008) で最適化することができた。 C_{60} -NW(m-キシレン)同様にc軸に沿って発 生する $C_{61}H_2$ 分子間の隙間に、m-キシレン分子が取込まれた溶媒和構造を形成して いることがわかった。 $C_{61}H_2$ 分子の CH_2 基の影響により、分子間相互作用は C_{60} -NW (m-キシレン)よりも更に小さいことがわかった。また、一部で F-NT が形成されてい ることがわかった。

(5) C₆₁(C₆H₄OCH₃)₂ (4,4-dimethoxydiphenylfulleroid)を用いた LLIP 法による結晶 成長では、繊維状結晶を得ることはできず、外径 8 µm 程度の針状結晶とプレート 状結晶を得ることが出来た。

(6)C₆₀-NW のポリマー化は"その場"紫外線照射法による合成でのみ可能であることがわかった。

(7) 得られた C₆₀-NW ポリマーは、FT-IR スペクトルより一次元斜方晶及び二次元正 方晶ポリマーの混合相より形成されていることがわかった。その構造は六方晶相およ びアモルファス相が混在した不均一構造をとることがわかった。

<u>業績目録</u>

<論文リスト>

[1]"Structures and magnetic properties of high-temperature reaction products of cerium metal and C₆₀ solid," Y.Maruyama, S.Motohashi, K.Suzuki, S.Takagi and H.Ogata, *Solid State Commun.*,115(2000)463-466.

[2]"Unusual Magnetic Properties of High-Temperature Reaction Products of Cerium Metal and C₆₀ Solid,"

S.Motohashi, Y.Maruyama, K.Watanabe, K.Suzuki, S.Takagi and H.Ogata *Nanonetwork Materials*, 365-368(2001).

[3]"Possible competition of super conductivity and ferromagnetism in Ce_xC₆₀ compounds" Y.Maruyama ,S.Motohashi, N.Sakai, K.Watanabe, K.Suzuki, H.Ogata and Y.Kubozono, *Solid State Communications* Vol. 123, 229-233 (2002).
[4]"Competition of superconductivity and ferromagnetism in CexC₆₀ compounds" Y Maruyama ,S .Motohashi ,N .Sakai ,M .Tanaka ,H .Ogata and Y Kubozono , *Synthetic Metals* , Vol. 135 - 136 , 737 - 738 (2003).

<投稿中論文リスト>

[1]"Structural characterization and molecular dynamics of C₇₀-nanowhisker", Satoru Motohashi, Satoru Tsuchida and Hironori Ogata, *Solid State Commun.*

<投稿準備中論文リスト>

- [1]"Structural characterization and molecular dynamics of C₆₀-nanowhisker",
 Hironori Ogata, Satoru Motohashi and Satoru Tsuchida
- [2] Synthesis and structural characterization of polymerized C₆₀-nanowhiskers by irradiation of UV light", Satoru Motohashi and Hironori Ogata,

<口頭発表リスト>

[1]C₆₀ と Ce 金属との高温反応生成物の磁性、丸山有成、鈴木賢治、高木盛典、 本橋覚、緒方啓典、

第17回フラーレン総合シンポジウム(1999年8月、岐阜)

[2] セリウムと C₆₀ の高温反応生成物の示す異常な磁性、本橋覚、渡邉孝治郎、 鈴木賢治、高木盛典、緒方啓典、丸山有成

第20回フラーレン総合シンポジウム(2001年1月、岡崎)

[3]Unusual Magnetic Properties of High-Temperature Reaction Products of Cerium Metal and C60, S.Motohashi, Y.Maruyama, K.Watanabe, K.Suzuki, S.Takagi, H.Ogata,

International Symposium on Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related System, (January 2001, Kamakura, Japan)

[4]Ce 金属と C₆₀ 固体との高温反応生成物の異常な磁性、丸山有成、本橋覚、

渡辺孝治郎、鈴木賢治、高木成典、緒方啓典、久保園芳博、

日本物理学会 2001 年年次大会(2001 年 3 月、東京)

[5] Ce_xC₆₀ 化合物の電導性、酒井なつき、本橋覚、丸山有成、

第22回フラーレン総合シンポジウム(2002年1月、岡崎)

[6]Ce_xC₆₀ 錯体結晶の導電性、酒井なつき、本橋覚、丸山有成、緒方啓典、

第23回フラーレン総合シンポジウム(2002年7月、松島)

[7]フラーレンナノウィスカーの NMR()、本橋覚、土田諭、緒方啓典、

日本物理学会 2005 年年次大会(2004 年 3 月、柏)

[8]フラーレンナノウィスカーの NMR、土田諭、本橋覚、緒方啓典、

日本物理学会 2005 年年次大会(2004 年 3 月、柏)

[9]フラーレンナノウィスカーの構造()、土田諭、本橋覚、緒方啓典、

第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2005年1月、名古屋)

[10]フラーレンナノウィスカーの NMR()、土田諭、本橋覚、緒方啓典、

日本物理学会 2005 年秋季大会(2004 年 3 月、京都)

[11] 三元系 C60 化合物の構造と物性、何木隆史、本橋覚、緒方啓典、

- 第30回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2006年1月、名古屋)
- [12]フラーレン・ナノウィスカーの構造()、土田諭、本橋覚、緒方啓典、
- 第30回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2006年1月、名古屋)
- [13]フレロイドナノウィスカーの合成と構造、本橋覚、土田諭、緒方啓典、

第30回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2006年1月、名古屋)

[14]固体 NMR で見たフラーレンナノウィスカーの構造と分子ダイナミクス、

緒方啓典、本橋覚、土田諭、

電気学会 E 準部門 ユビキタス社会のためのナノマテリアル・プロセス技術調査専 門委員会 FNW 研究会(2005 年 12 月、東京)

- [15]フラーレンナノウィスカーの構造()、本橋覚、土田諭、緒方啓典、
- 日本物理学会 2006 年年次大会(2006 年 3 月、松山)

[16]フラーレンナノウィスカーの NMR()、緒方啓典、本橋覚、土田諭、

日本物理学会 2006 年年次大会(2006 年 3 月、松山)

[17]紫外線照射によるポリマー化フラーレンナノウィスカーの合成、本橋覚、 緒方啓典、

第31回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2006年7月、津)

- [18]フラーレン誘導体ナノウィスカーの合成と性質、緒方啓典、本橋覚、
- 第31回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2006年7月、津)

[19]フラーレンおよびフラーレン誘導体ナノウィスカーの構造と分子ダイナミクス、

本橋覚、緒方啓典、

電気学会 E 準部門 ユビキタス社会のためのナノマテリアル・プロセス技術調査専 門委員会 FNW 研究会(2006 年 8 月、つくば) [20]新規電荷移動型フレロイド化合物の構造と物性、岩瀬崇行、渡邉智博、相原康貴、 本橋覚、緒方啓典、

2006 分子構造総合討論会(2006 年 9 月、静岡)

[21]新規三元系フラーレン化合物の合成と構造及び物性評価、何木隆史、本橋覚、 緒方啓典、

2006 分子構造総合討論会(2006 年 9 月、静岡)

[22]フラーレンナノウィスカーおよびポリマーの構造と分子ダイナミクス、緒方啓典、 本橋覚

2006 分子構造総合討論会(2006 年 9 月、静岡)

[23]フラーレンナノウィスカーポリマーの合成と構造、本橋覚、緒方啓典、

2006 分子構造総合討論会(2006 年 9 月、静岡)

[24]ポリマー化フラーレンナノウィスカーの合成、本橋覚、緒方啓典、

日本物理学会 2006 年秋季大会(2006 年 9 月、千葉)

[25]ポリマー化フラーレンナノウィスカーの NMR、緒方啓典、本橋覚

日本物理学会 2006 年秋季大会(2006 年 9 月、千葉)

[26]電荷移動型 C₆₁H₂化合物の構造と物理的性質、岩瀬崇行、本橋覚、瀬戸志穂里、 相原康貴、緒方啓典、

第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2007 年 1 月、名古屋) [27](NaH)_xC₆₀ 化合物の構造と電子状態()、何木隆史、本橋覚、緒方啓典、 第 32 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(2007 年 1 月、名古屋)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご親切なご指導を賜りました法政大学工学部の 片岡洋右教授、緒方啓典助教授に深く感謝いたします。

法政大学工学部の守吉佑介教授、中村暢男教授、浜中廣見教授、千葉大学工学部の 落合勇一教授には本論文審査過程において貴重なご教示とご助言を頂きました。 心よ り感謝いたします。

法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センターの丸山有成教授には本研究を行 う上で多大なる御助言を頂きました。心より感謝いたします。

放射光粉末 X 線回折測定にご協力いただいた高エネルギー加速器研究機構の 澤博教授に感謝いたします。さらに、透過型電子顕微鏡を使用する機会を与えていた だき、使用方法をご教示して頂きました東京大学物性研究所の市原正樹氏に感謝いた します。

各種装置類の使用に際してご便宜を頂きました分子科学研究所分子スケールナノ サイエンス研究センターおよび法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センターの 皆様に感謝いたします。

法政大学工学部物質化学科凝縮系物理化学研究室の土田諭君、鳶田浩之君、 岩瀬崇行君、何木隆史君、宮崎尚久君、渡邊智博君、相原康貴君、鷹野大輔君、 瀬戸志穂里さん、濱田基宏君をはじめとする多くの皆様には様々な面でお世話になり ました。心より感謝いたします。

以上、本論文は、ここにお名前を挙げることのできなかった方を含めた数多くの皆 様の、有形無形のご指導ならびにご配慮のもとに成し得たものです。改めて、皆様に 深く感謝いたします。

最後に、長い学生生活を物心両面に支えてくれた両親と祖母 鈴木よ祢子に感謝い たします。

129