

## 液-液界面結晶析出法による フラーレン・ナノウィスカーの結晶構造解析

(法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター<sup>1</sup>, 法政大学生命科学部<sup>2</sup>)

○大波 英幸<sup>1</sup>, 緒方 啓典<sup>1,2</sup>

### 1. はじめに

C<sub>60</sub>をはじめとするフラーレン類は、C<sub>60</sub>化合物における超伝導体、強磁性体の発見などによりその特異な物性に多くの関心が集まり、固体物性に関する多くの研究がなされてきた。近年、数十から数百 nm 程度のスケールで構造制御されたフラーレンおよびフラーレン誘導体分子のマイクロ・ナノ結晶、ウィスカー状結晶、チューブ状結晶がフラーレン分子の良溶媒と貧溶媒を利用した液-液界面析出法、再沈法などの各種液相成長法によって容易に生成することが報告されている。これら結晶は、その特異な形態から新たな機能性材料として期待され現在盛んに研究されているものの、その生成機構、詳細な結晶構造およびバルク結晶との差異等の情報は十分に明らかにされていない。これら情報は、精密な物性制御、形態制御を行い各種デバイスへ応用する際に必要不可欠である。

今回、液-液界面結晶析出法により作成した C<sub>60</sub> ナノウィスカー結晶 (C<sub>60</sub>-NWs) について、シンクロトロン軌道放射光による粉末 X 線回折法を用いて Rietveld 解析により結晶構造を調べた結果について報告する。

### 2. 実験方法

サンプル瓶に C<sub>60</sub> の *m*-キシレン飽和溶液を入れ、その上からイソプロピルアルコールを静かに滴下し液-液界面を形成させた。サンプル瓶は可視光下 5 °C の環境下に約 48 時間静置した後、底に沈殿した試料を取り出し実験に用いた。

測定試料は測定直前に溶液より取り出し、メノウ乳鉢で粉碎した後、湿潤な状態で測定用石英キャピラリーに入れ、乾燥後封管した。粉末 X 線回折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-8B) に設置されている放射光粉末 X 線回折装置 (測定波長  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ) を用いて 120 K で行った。得られた粉末 X 線回折プロファイルより RIETAN-2000 program[1]を用いて Rietveld 解析を行った。

試料の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) S-4500 (HITACHI) により行った。<sup>13</sup>C-NMR 測定は DSX 400 WB (Bruker) (9.39 T) を用いて行った。

### 3. 結果および考察

得られた試料の SEM 観察より 300 nm 程度の直径をもつウィスカー状結晶であることがわかった。C<sub>60</sub> の *m*-キシレン溶液から溶媒をゆっくり蒸発させることによって得たバルクの単結晶の結晶系は既に六方晶系 (空間群 *P6<sub>3</sub>*) であることが知られており、Fig.1 に示す *a-b* 面に平行な位置および *c* 軸に沿った位置に発生する C<sub>60</sub> 分子間の隙間に、*m*-キシレン分子が取り込

まれた溶媒和構造をとることが報告されている[2]. 得られた  $C_{60}$ -NWs の  $^{13}C$ -NMR スペクトルより,  $C_{60}$  由来および  $m$ -キシレン由来のピークがみられ,  $C_{60}$ -NWs が  $m$ -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確認された[3].

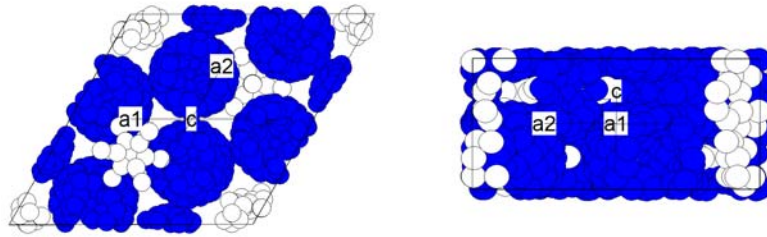


Fig.1  $C_{60}$ - $m$ -キシレン結晶の溶媒和構造

$C_{60}$ -NWs の 120 K における粉末 X 線回折プロファイルについて Rietveld 解析結果を Fig. 2 に示す. 結晶系は六方晶系 (空間群  $P6_3$ ) で, 格子定数は  $a = 23.739(5)$  Å,  $c = 10.054(3)$  Å で最適化できた. Rietveld 解析は, 結晶系を六方晶系 ( $P6_3$ ) と見なし解析を行った後,  $C_{60}$ -NWs の粉碎により生じる立方晶 ( $Pa-3$ ) 相が少量含まれることを考慮し混合相として解析した. この解析において  $R$  因子  $R_{wp}$  は 7.99 %,  $S$  値は 9.78 であった.  $c$  軸周りにらせん状に配置した  $m$ -キシレンについて, その占有率が低いとき, 即ち欠陥がある場合に解析結果は良好で, このとき占有率は 0.63 であった.

今回、液-液界面結晶析出法により作成した  $C_{60}$ -NWs の結晶構造は, バルク単結晶の結晶構造とは異なり, 主に  $6_3$  らせん軸上の溶媒和分子に欠損が存在する不均一構造であることを示唆する結果が得られた. 詳細な解析結果については当日報告を行う.

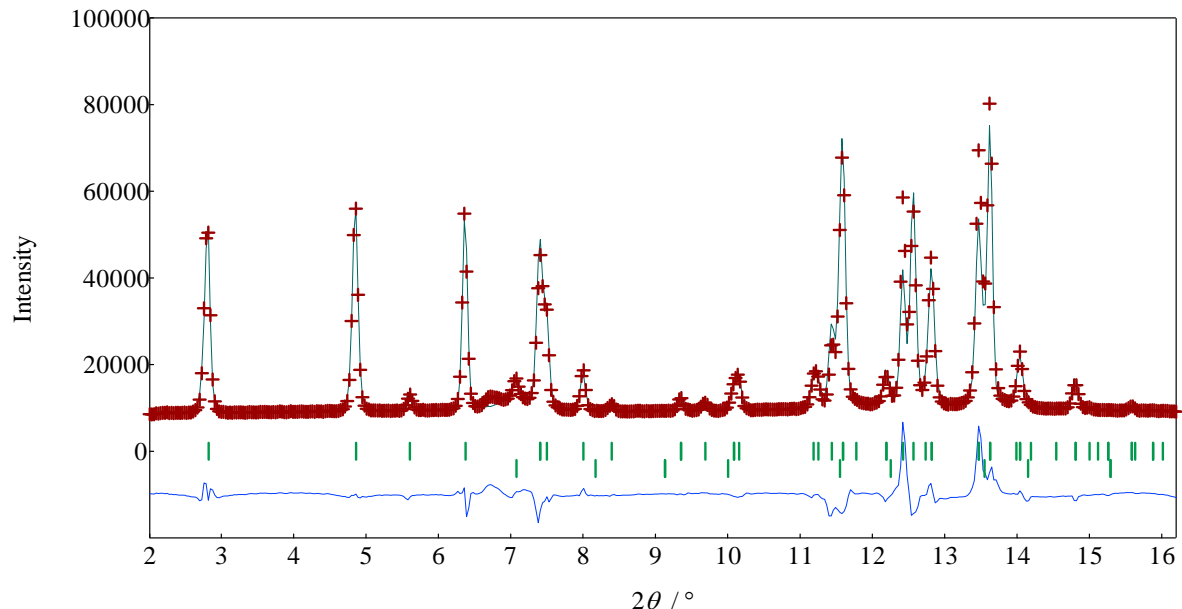


Fig.2  $C_{60}$ -NWs の粉末 X 線回折プロファイルと Rietveld 解析結果

#### 文献

- [1] F. Izumi *et al.*, *Mater. Sci Forum*, **321-324** (2000) 198.
- [2] M. Ramm *et al.*, *Cryst. Res. Technol.*, **31** (1996) 43.
- [3] H. Ogata *et al.*, *J. Physics, Conf. Ser.*, **159** (2009) 012015.