

3P003

## フラーレンナノウイスカーおよびポリマーの構造と分子ダイナミクス

(法政大・工) ○緒方啓典、本橋覚

### はじめに

近年、フラーレン分子の飽和溶液を用いた液-液界面析出法によりフラーレンナノウイスカー(FNW)と呼ばれる繊維状結晶が生成することが宮澤らにより発見され、その特異な形状からナノテクノロジー等の応用分野における新材料としての可能性が期待されている。フラーレンナノウイスカー固有の結晶構造および諸物性を解明し、バルク結晶との違いを明らかにすることは生成機構の解明、応用開発を行う上でも大変重要である。本研究では、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  ナノウイスカー( $C_{60}$ -,  $C_{70}$ -NW)および  $C_{61}H_2$  ナノウイスカー( $C_{61}H_2$ -NW) について、粉末X線回折、 $^{13}C$ -および  $^1H$ -NMR の測定結果から結晶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報告する。

### 実験方法

本研究で用いた試料は、 $C_{60}$  ( $C_{70}$  or  $C_{61}H_2$ ) の *m*-xylene 飽和溶液とイソプロピルアルコールを用いて照射射下における液-液界面析出法によって合成された。得られた試料の形態を光学顕微鏡観察及びSEM観察により行った。試料育成後、測定直前に溶液から試料を取り出し、粉碎後直ちにキャピラリーまたはガラス管に封管し、測定用試料とした。粉末X線回折実験は KEK-PF, BL-1B において行った ( $\lambda=1.000 \text{ \AA}$ 、室温)。 $^{13}C$ -CP/MAS NMR 及び広幅  $^{13}C$ -、 $^1H$ -NMR (スペクトルおよびスピン-格子緩和時間) 測定は測定磁場 7.05 T (AVANCE300WB) 及び 9.39 T (DSX400WB) で行った。

### 結果及び考察

図1に得られた $C_{60}$ -NW 試料の光学顕微鏡写真およびSEM写真を示す。得られた試料には褐色の繊維状結晶と黒色のブロック結晶が混在していることが分かった。二種類の結晶は溶液中で沈降速度の違いを利用して分離することが出来た。図2にこれらの結晶((a) $C_{60}$  ブロック結晶および(b) $C_{60}$  繊維状結晶)の粉末X線回折パターンを示す。二種類の結晶は同形であり、六方晶(空間群:  $P6_3$ 、格子定数  $a=23.732 \text{ \AA}$ ,  $c=10.126 \text{ \AA}$ )で指数付けすることが出来た。リートベルト解析により求めた  $C_{60}$ -NW の結晶構造を図3に示す。 $C_{60}$ -NW では結晶中に溶媒分子である *m*-xylene を取り込んだ溶媒和構造をとることが分かった。同様の結果は  $C_{60}$ -NW の  $^{13}C$ -CP/MAS NMR スペクトルからも得られた。

図4に  $C_{60}$ -NW 試料の広幅  $^{13}C$ -NMR スペクトルの温度依存性を示す。室温付近ではシャープで等方的なスペクトルが得られているが、250 K 以下で非対称なスペクトルに変化して行く。このことは、250 K 付近でバルクの  $C_{60}$  固体同様、構造相転移を起こし、 $C_{60}$  分子の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を示唆している。さらに 250 K 以下の温度領域での  $^{13}C$ -スピン-格子緩和時間測定より、 $C_{60}$ -NW 中の  $C_{60}$  分子の回転運動の活性化エネルギーは 14.7 kJ/mol と見積もることができた。この値はバルクの  $C_{60}$  固体における低温相の活性化エネルギーの値(17.4 kJ/mol)よりわずかに小さい値となっている。このことは、 $C_{60}$ -NW ではバルクの  $C_{60}$  固体に比べ  $C_{60}$  分子間の相互作用が弱いことを示唆しており、結晶内に *m*-xylene 分子を取り込んでいるという結果と矛盾しない。 $C_{70}$ -NW および  $C_{61}H_2$ -NW に関する詳細な結果については当日報告する。

図1 C<sub>60</sub>-NW 試料の(a)光学顕微鏡および(b)SEM写真

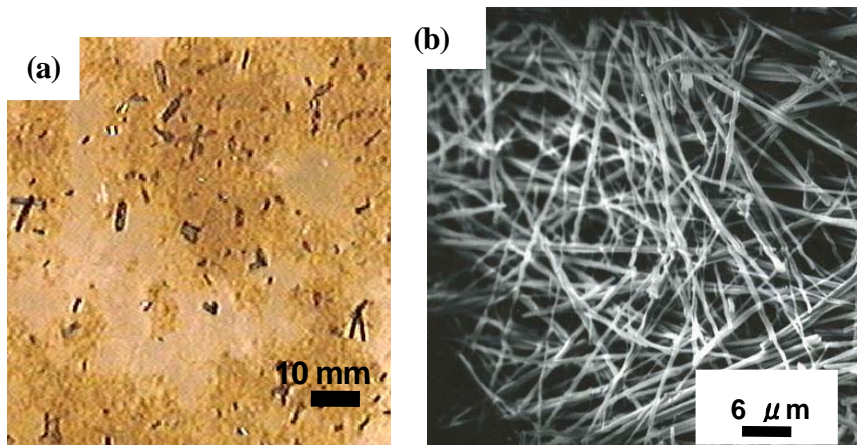


図2. C<sub>60</sub>-NW試料(a)黒色ブロック結晶及び(b)褐色繊維状結晶の粉末X線回折パターン

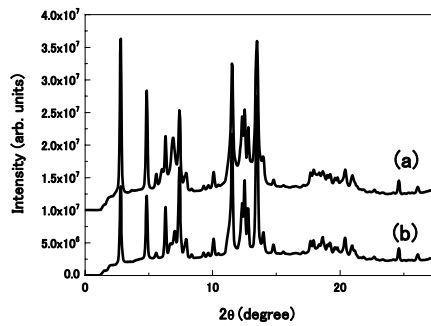


図3. C<sub>60</sub>-NW(*m*-xylene)の結晶構造

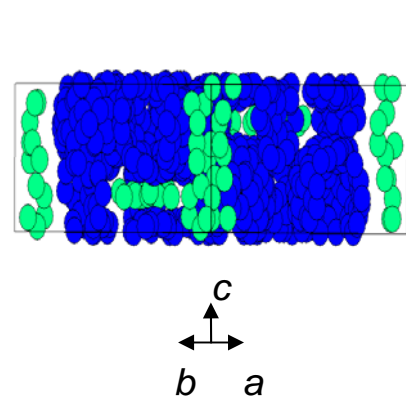
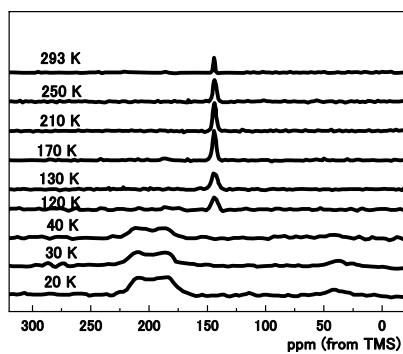


図4. C<sub>60</sub>-NWの広幅<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの温度依存性の温度依存性



参考文献

[1] K. Miyazawa et al., *J. Mater. Res.*, **17**, 83 (2002)