

実施課題番号：2005B0857

実施課題名：

“新規ナノカーボン材料、金属内包フラーレン及び金属内包フラーレン・ピーポットの構造研究”

実験責任者所属機関及び氏名：名古屋大学大学院理学研究科 篠原久典

使用ビームライン：BL02B2

はじめに

新規ナノカーボン材料、金属内包フラーレン¹⁾及び金属内包フラーレンをカーボンナノチューブに内包させたピーポット²⁾は、FETなどの電子デバイス³⁾やMRIの造影剤⁴⁾などの広範囲な応用の可能性から、現在、ナノサイエンス・ナノテクノロジーのトップランナーとしての地位を占め、高い注目を集めている。その構造情報、例えば、金属内包フラーレンの分子内の原子配列、カーボンナノチューブの直径、ナノチューブに内包された際の金属内包フラーレン分子の間隔などは、新たな材料の創生と応用研究における機能理解のために重要である。

本研究では、新規ナノカーボン材料、金属内包フラーレン・ピーポットの構造をSPring-8で得られる世界最高性能の放射光X線により解明することを目的とした。我々が創生した、金属内包フラーレン・ピーポットの構造研究は、これまで、その生成量の少なさから、電子顕微鏡観察²⁾など微量試料の超高真空化での局所構造の観測しか行われていない。応用の可能性が高まるにつれ、大気中のバルクに対する構造の温度変化などの情報の重要性が高まってきた。今回、 μ グラムオーダーの高純度な金属内包フラーレン・ピーポットの放射光X線回折実験を行った。金属内包フラーレン・ピーポットのX線回折による研究は世界的に見てもはじめての試みである。このX線回折実験の結果について報告する。

実験結果

金属内包フラーレン・ピーポットのX線回折実験は、SPring-8のBL02B2にて行った。低角の回折線まで測定することを目的として、入射X線の波長は、BL02B2としては長めの1Åとした。試料として、Single Wall Carbon nanotube (SWNT)にDy@C₈₂,Gd@C₈₂,Er@C₈₂を内包させた金属内包フラーレン・ピーポットを用いた。また、比較のために空のSWNTとC₆₀を内包させたC₆₀ピーポット(C₆₀)@SWNTも同一の条件で回折データを測定した。得られた回折パターンを図1に示す。回折パターンの $2\theta = 3^\circ \sim 17^\circ$ の範囲を示した。SWNTのX線測定など⁵⁾で知られているように、この角度領域に、カーボンナノチューブに由来する回折線が得られる。一見してわかるように、SWNT、(C₆₀)@SWNT、(Er@C₈₂)@SWNTの回折ピーク位置はほぼ同じである。回折ピーク位置は、SWNTの直径の情報を表しており、これらの物質のSWNTの直径は、ほぼ等しいことがわかる。一方、ピークの強度関係に着目すると、それぞれで大幅に異なっていることがわかる。これは、SWNT内の電子密度が異なっていること、すなわちナノチューブ内に入っている物質の違いに起因している。また、(C₆₀)@SWNT、(Er@C₈₂)@SWNTについては図中の矢印で示したところに、空のSWNTにはないピークが

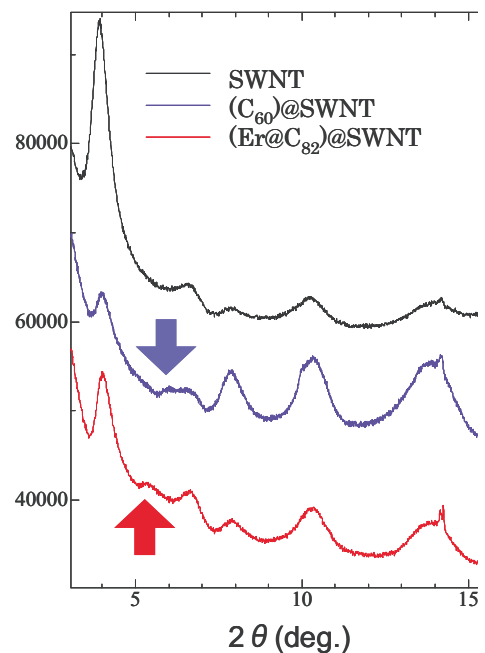


図1

見られる。これは、SWNT に内包された、1 次元結晶としての C_{60} 、 $Er@C_{82}$ のピークである。このピークの位置は、 $Er@C_{82}$ のほうが C_{60} より低角側にシフトしており、 $Er@C_{82}$ の分子サイズが C_{60} より大きいことと矛盾しない。大気中での測定であり、厳密にはバンドルを形成する SWNT の隙間に取り込まれた窒素や水などの影響も考慮する必要があるが、金属内包フラーレン・ピーポット回折データは SWNT や C_{60} ピーポットとは、異なることが明らかになった。

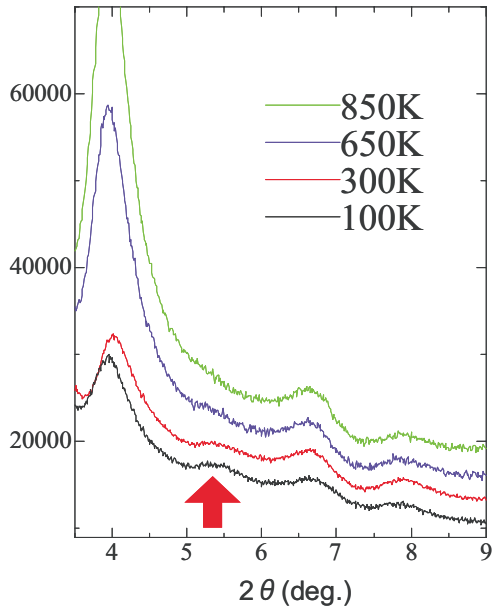


図 2

さらに、温度を変化における ($Er@C_{82}$) @SWNT の構造変化を調べるため、100K~950K までの温度変化回折データ測定を行った。得られた回折パターンを図 2 に示す。100K、300K、650K、850K のデータを示した。この図から、 $Er@C_{82}$ の 1 次元結晶を示すピークの強度が温度の上昇に伴い、減衰して行くことがわかる。850K では、このピークはほぼ消失した。このことは、SWNT 内部で 1 次元結晶として周期的に配列していた $Er@C_{82}$ が、温度上昇によりその周期性を徐々に失っていく様子を示していると考えられる。さらに温度上昇に伴い、ピーク位置がシフトしていくことやピークの強度関係が変化することも観測された。これは、 $Er@C_{82}$ の周期性の変化に伴い、チューブの外径等も変化していることを示していると考えられる。

おわりに

SPring-8 における X 線回折データ測定により、高純度に生成した μ グラムオーダーの金属内包フラーレン・ピーポットの試料から、空の SWNT や C_{60} ピーポットとは、明らかに異なる回折パターンを得られることがわかった。さらに、BL02B2 に設置された温度制御装置を用いて 90K~950K の幅広い温度範囲で、データの精度を落とすことなくデータ収集が行えることも判明した。2 日間という限られたマシンタイム時間で、微量試料からこれだけの構造情報を含んだデータを容易に得られることは、SPring-8 を X 線回折実験が金属内包フラーレン・ピーポットの新しい迅速な構造評価法となりうることを示したと考えている。今後、得られたデータから、カーボンナノチューブの直径、内包されたフラーレン分子の分子間距離、ナノチューブ内でのフラーレン分子の向き（配向）や金属原子位置などの構造情報を引き出すことにより、構造を制御した金属内包フラーレン・ピーポットの作成や温度変化に伴う特性変化の理解に有益な知見がえられることが期待される。

引用文献

- 1) H.Shinohara, Rep.Prog.Phys. 63, 843 (2000).
- 2) K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Iijima Phys. Rev. Lett., 85, 5384 (2000).
- 3) T. Shimada et al., Appl. Phys. Lett.,81, 4067(2002)
- 4) M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa and H. Shinohara., Bioconjugate Chem. 12, 510 (2001).
- 5) Maniwa Y. et al., Physical Review B64 (2001) 241402