

新博士紹介

1. 氏名 川田 肇 (筑波大学大学院
工学研究科物理工学専攻*)
2. 論文提出大学 筑波大学
3. 学位の種類 博士 (工学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 X線回折による高次フラレーンの構造物
性の研究
6. アブストラクト

金属内包フラレーン La@C_{82} が精製されて以来、様々な実験が行われているが未だ金属原子が炭素ケージに内包されているという直接的な証拠はない。そこで我々は放射光 X 線回折実験により、La 原子の位置および結晶構造の決定を行った。実験にはイメージングプレートを用いて微量粉末試料からの極めて微弱な信号を検出し、信頼性の高い回折データを得ることに成功した。これらのデータ解析の結果、 La@C_{82} は溶媒分子の CS_2 と安定な分子間結晶を構成し、室温で格子定数が $a = 25.72 \text{ \AA}$ の体心立方格子 (空間群 $I\bar{4}3d$) を組むことが明らかとなった。また X 線回折の強度解析により、La は C_{82} ケージの中心から変位した位置に存在することがわかる。一方 La@C_{82} の ESR の実験結果から La が La^{3+} になっていることを考慮すると、 La@C_{82} は電気双極子モーメントを持っていると考えられる。そして解析結果はこの双極子モーメントは結晶の $\langle 111 \rangle$ 軸方向に配向していることを示唆している。

一方金属の内包されていない空の C_{82} は、溶媒分子のトルエン C_7H_8 と安定な分子間結晶を構成し、10回対称を示す極めて特異な単斜晶系の双晶構造を組むことを実験室系 X 線を用いたプリセッション写真撮影により明らかにした。この双晶構造は単斜晶系のほぼ等体積の10個のドメインが (100) 面を双晶面として連なって形成していることが判明した。格子定数は室温で $a = 18.355$, $b = 11.355$, $c = 11.410 \text{ \AA}$, $\beta = 108.07^\circ$ と求まった。また C_{76} も同様な単斜晶構造を組み、以前に

報告されている C_{60} -, C_{70} -n ペンタン化合物とともに、「単位胞に関する相似性」($a : b : c \equiv \tau : 1 : 1$, $\beta \equiv 108^\circ$; $\tau = 1.618 \dots$ 黄金比) を見出した。また X 線回折パターンの強度解析により結晶構造 (空間群 $P2_1$, $z = 2$) を決定した。各分子位置は次の通りである:

$$\text{C}_{82} : \quad x = 0.28, \quad y = 0, \quad z = 0.14,$$

$$\text{C}_7\text{H}_8 : \quad x = 0.11, \quad y = 0.44, \quad z = 0.57.$$

ここで C_{82} の分子の形状は、内径 3.95 \AA 、外径 4.45 \AA の球殻で近似した。この構造は「剛体球のパッキングモデル」で説明できる。すなわち純粋に球だけを充填して得られる安定な fcc 格子において、溶媒分子が侵入すると fcc の (001) 面上の分子が [110] 方向に周期の半分だけ2枚おきに変位し、これにより単斜晶系が実現する。実際 C_{76} について試料の温度を上げると、約 100°C 以上で溶媒分子のトルエンが結晶中から抜け出し、fcc 構造になることを見出した。つまり純粋な C_{76} は fcc 構造を組み、格子定数は室温で 15.475 \AA であることがわかった。

この fcc 構造を持つ C_{76} 結晶を 7K まで徐冷したが、回折パターンの変化は観測されなかった。従って分子の回転凍結による長距離の配向秩序は存在しないものと結論できる。しかし、7K まで分子が回転しているとは考えにくいから、 C_{76} 分子は fcc の格子点でランダムに配向していると推論される。その証拠に回折ピークの半値幅は温度下降に伴い連続的に増加している。これは C_{76} がランダムに配向しているため、格子定数に分布を持つからであると考えられる。また格子定数の温度変化より C_{76} の熱膨張率は $2.3 \times 10^{-5} [\text{K}^{-1}]$ と求まったが、これは C_{60} に比べて約 1.8 倍大きい値である。

* 1995年4月より

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設

(受付番号 95019)