

単層カーボンナノチューブ内フラーレン結晶の分子配向転移

真庭 豊^{a,b}、片浦弘道^a、久保園芳博^{b,c}、児玉健^a、阿部真利^a、吉良弘^a、宇高彰子^a、鈴木信三^a、阿知波洋次^a、松田和之^a、加藤健一^c、高田昌樹^c

^a 東京都立大学理学研究科、^bCREST、^c岡山大学理学部、^d高輝度光科学研究センター

背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、2 層から数層の CNT を入れ子状に配置した多層 CNT (MWNT) として発見された。その後、1 層のみからなる単層カーボンナノチューブ (SWNT) の存在が明らかになった。CNT はその特異な電子状態、構造、機械的性質などのため、広範な応用が期待される戦略物質のひとつである。また、極めてポーラスな物質であり、この空間内に物質を閉じ込め、新規物質系を作ることができる。このようなナノ空間に閉じ込められた物質系ではバルクな (3 次元) 系では起こらない興味深い現象が期待される。本研究では、SWNT 内の空洞内に形成されたフラーレン分子の一次元配列 (結晶) におけるフラーレン分子の配向の相転移を調べたので報告する。また、配向をミクロな視点から理解するイジングモデルによる考察を提案する。フラーレンを内包した SWNT は“ピーポッド”と呼ばれている。

Maniwa らは、前課題において、C70 ピーポッドの X 線回折実験を行った[1]。SWNT 内でラグビーボール状の C70 分子は、その長軸をチューブ軸に平行或いは垂直にして並ぶ傾向があることを確認した。また、分子間距離の温度依存性から、バルク結晶のように配向の相転移を示さないことを明らかにした。本実験では、金属内包フラーレン、Gd@C82 および Dy@C82、のピーポッドについて X 線回折実験を行った。これらの金属内包フラーレンでは、電気および磁気双極子モーメントを有している点において、C70 ピーポッドと異なっている。また、フラーレン内の金属原子の運動の自由度も指摘されており、これらの理由のために、C60、C70 ピーポッドとは異なった振る舞いや、新

機能の発現が期待できる。

実験

実験は BL02B2 の精密粉末 X 線解析のビームラインで行った。窒素吹き付け装置を用いて、100 K から 999 K の温度領域、波長 $\lambda = 0.100$ nm において行った。試料は、吸着ガスを脱着するために、真空中 $\sim$ 800K で加熱後、石英のキャピラリー内に封入された[1, 2]。

高品質の空の SWNT、同一の SWNT に Gd@C82 および Dy@C82 を内包したピーポッドについて測定した。図 1 に C60, C70, M@C82 フラーレン (M は Gd, Dy など)、SWNT および C60-ピーポッドの模式図を示す。

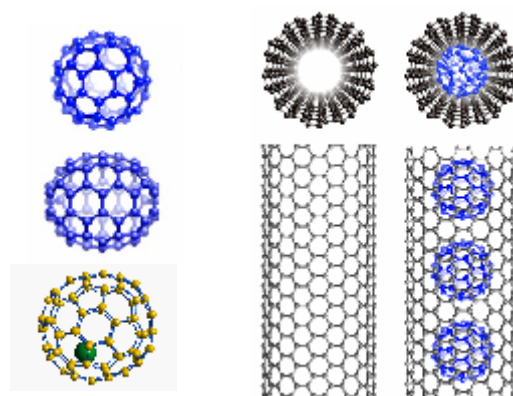


図1 (左上より) C60, C70, M@C82 フラーレン、(真中) SWNT、および (右) C60-ピーポッドの模式図。

結果、および、考察

図 2 に、Dy@C82-ピーポッドの X 線回折パターンの温度依存性を示す。矢印で示した付近のピークは、SWNT 内 Dy@C82 の 1 次元結晶に由来するピークである。温度上昇により、ピーク全体が低角側に移動し、平均分子間距離が大きくなっている

ことがわかる。しかし、さらに注意深く温度変化を追うと、低温のピークには低角側に肩があることがわかる。C70 ピーボット同様に、熱膨張率の異なる複数の配列があることが示唆される。Gd@C82 についても類似した振る舞いを見出した。

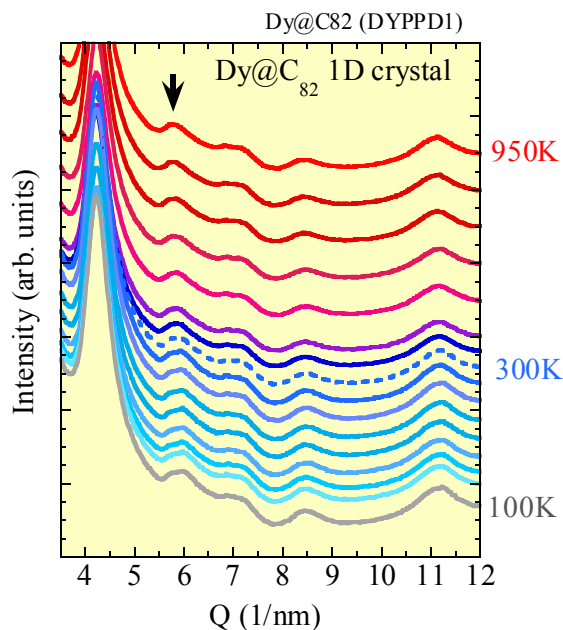


図2 Dy@C82 ピーボットの X 線回折パターンの温度変化

配向のイジングモデル

将来金属内包フラーレンのピーボットへの拡張、適用を念頭に、C70 の配向を記述するイジングモデルを考察した[3]。C70 の向きを記述する変数を σ とし、standing のとき $\sigma = 1$ 、lying のとき $\sigma = -1$ とし、SWNT の壁との相互作用を含んだ最近接間分子同士の相互作用を図3のように定義する。1次元配列についてのハミルトニアンを書くと、

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} \frac{-(J_1 + J_2 - 2J_3)}{4} \sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2} (J_1 - J_2) \sum_i \sigma_i + \frac{J_1 + J_2 + 2J_3}{4} N$$

$$\equiv -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H_e \sum_i \sigma_i + \text{constant}$$

となり、 $S=1/2$ のスピン系における磁場中のイジングモデルに等価となることがわかった。この解は良く知られていて、lying の分子数を計算でき、熱膨張を知ることができる。これを使って、C70 ピーボットの実験データを解析したところ、良く

再現できることがわかった。このイジングモデルは、反強磁性的なオーダーも可能であることを予言した。

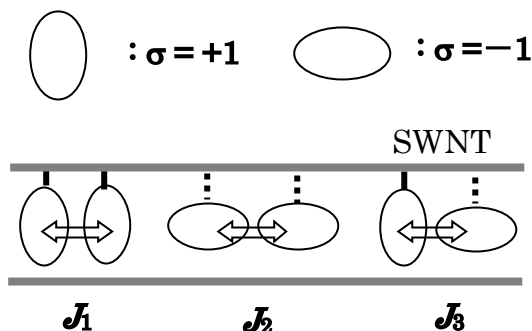


図3 フラーレンの配向の変数 σ と最近接間相互作用の定義。

今後の課題

本研究では、SWNT 内の Gd@C82 および Dy@C82 の1次元結晶において、分子配向が温度によりどのように変化するかを調べることができた。データは十分に解析されていないが、室温より高温側で分子回転が特に顕著になることがわかった。高温の磁化率や電気伝導度に与える効果が興味深く、今後の課題としたい。また、配向を記述するミクロスコピックなモデルを初めて提案した。今後、Gd@C82 および Dy@C82 のピーボットを含むいろいろな内包系へ適用し、新しい相や機能の予想を行いたいと考えている。

参考文献

- [1] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Fujiwara, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and H. Suematsu; J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) pp45-48.
- [2] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara and H. Suematsu; Phys. Rev. B **64** (2001) 241402(R).

発表論文

- [3] Y. Maniwa, et. al., 投稿中。