

■ 遷移金属とフラーレンの 非平衡混合により誘導される 新規ポリマー状 C₆₀ 基化合物

■ 境 誠司・楯本 洋・鳴海一雅 ■
■ 境 誠司・楯本 洋・鳴海一雅 ■

Evolution of New C₆₀-based Polymeric Compounds by Forced Atomistic Mixing

Seiji SAKAI, Hiroshi NARAMOTO and Kazumasa NARUMI
Research Group for Design of New Materials with Energy Beams

We investigate the structure evolution in the co-evaporated mixture films between Co and C₆₀, where such the mixture films can be used as a starting material for the transformation to other useful carbon allotropes combined with the spontaneous structure formation from the non-equilibrium mixing states. From the systematic Raman analysis, EXAFS analysis and positron lifetime measurements, it is revealed the formation of a new typed polymeric C₆₀-based compounds in which a cobalt atom bridges between C₆₀ molecules.

1. はじめに

1990年代にフラーレンの大量合成法が確立されて以降、大気中で安定、且つ、ユニークな分子形状に起因する特有な電子状態、振動状態を有するフラーレン分子を物質を構成する基本単位、即ち、超原子として扱った新しい物質群に関する研究が世界的に盛んである。中でも、数10Kまでの転移温度を示す超伝導の発現により注目されたアルカリ金属/アルカリ土類金属ドープ C₆₀膜に代表される“金属・フラーレン複合物質系”は、金属原子との間の電子授受や結合形成、分子への歪蓄積により誘起される多様な物性や構造形成の自由度から、特に興味ある系と言える。しかし、従来の金属・フラーレン複合物質の研究では、フラーレン結晶という鑄型に内在する自由体積（格子間サイト）に対して熱拡散により金属原子を挿入して生成される熱平衡状態に近い複合物質に研究対象が限定されてき

た。このような従来のアプローチでは、凝集エネルギーが大きく熱的ドーピングが不可能な遷移金属、貴金属との複合物質の作製や、更には、フラーレン分子と金属原子が互いに反応しながらビルトアップした非平衡・準平衡物質への展開は困難であり、フラーレンに潜在する多様性を十分に発揮せしめたとは言い難い。これに対して、我々の研究グループでは、非平衡条件下で実現される金属・C₆₀複合物質として、特に、炭素に対して非固溶もしくは固溶度が小さな遷移金属とC₆₀を強制的に混ぜ合わせた混合物に着目して研究を行っている。このような遷移金属とC₆₀の混合物では、混合物の非平衡混合状態からの緩和過程で生じる自己集散的な高次組織形成¹⁾や遷移金属の触媒効果によるC₆₀の他の有用炭素系物質への同素体変換^{1,2)}等の効果が期待でき、それらを活用することで、所望の機能要素とそのミクロな空間配置を同時に制御したビルトアップ型ナノ機能材料が得られる。上記や更なる応用の

可能性を追求するためには、基礎的知見として、混合物に固有な微視的構造、基礎特性を把握することが不可欠であり、本稿では、特に、初期の研究でナノダイヤモンド、炭素ナノチューブの生成が見いだされた²⁾ Co-C₆₀混合物について、本研究で初めて明らかになった金属原子に架橋された型のポリマー状C₆₀基物質の生成について最新の研究成果を紹介したい。

2. 実験の概略

本研究では、CoとC₆₀の両物質を超高真空中(10⁻⁷ Pa)で蒸発させて、室温に保持した基板(MgO単結晶)上に同時に堆積させることで均質な混合物薄膜(膜厚:100-1000nm)を作製した(図1)。混合物のCo濃度、x(x:C₆₀分子当りのCo原子数)は、両物質の堆積速度を変化することでx=1-1000の範囲で調製可能である。xが60以下のCo_xC₆₀混合物は大気中で多量の酸素、水を吸蔵して最大200%までの体積膨脹を生じ、電気伝導性や金属光沢を消失する等の著しい状態変化を生じる³⁾ので、本稿では作製した状態の試料の構造を議論する目的から、成膜した混合物膜の表面を金等の金属保護膜(数10nm厚)で覆った後、大気中に取り出して測定を行った試料に関する結果を示す。主な実験として、顕微ラマン分光(レーザー波長:488nm)でC₆₀の分子内振動モードを観察した³⁾。また、Co原子周辺の短範囲秩序を放射光XAFS(X線吸収微細構造)測定⁴⁾で、混合膜中の自由体積の変化を低速陽電子ビーム法による陽電子消滅寿命測定⁵⁾で調べた。

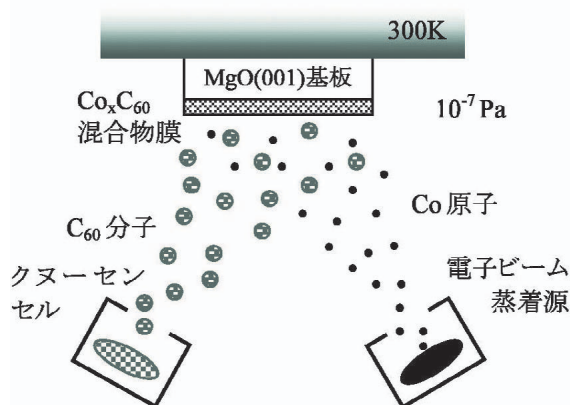


図1 C₆₀混合物膜作製法の模式図

3. 新規ポリマー状C₆₀基化合物の発見

初めに、Co_xC₆₀混合物膜は、膜中のCo濃度について3領域(領域I~III)に区分できる³⁾。

I. Co希薄領域(x < 5):

Co_xC₆₀化合物相(C₆₀基相)が生成する。

C₆₀基相は、x=5で飽和組成(Co₅C₆₀)に達する。

II. Co中濃度域(5 < x < 40):

飽和組成のC₆₀基相(Co₅C₆₀)中に余剰Co原子が析出して、Coクラスター、ナノ粒子が形成される。

III. Co高濃度域(40 < x):

Co粒子間が連結して、Co結晶が母相になる。

最近の研究により、領域Iで形成されるC₆₀基相が、これまでに知られていない金属原子(ここでは、Co原子)に架橋された型のポリマー状C₆₀基化合物であることが明らかになった。以下、これに関する実験結果を紹介する。

図2に、純粋なC₆₀多結晶膜(以下、純C₆₀膜)とCo_xC₆₀混合物膜(x=2.2, 4.7, 11)のラマンスペクトルを示す。図の波数領域には大多数のC₆₀の分子内振動モードが分布しており、純C₆₀膜には、C₆₀のラマン活性モード(C₆₀分子の対称性により各々5重に縮重したH_g(n)モード(n=3-8)と縮重の無いA_g(n)モード(n=1, 2))に対応する8本のピークのみが観測される。混合物膜についても、各ラマン活性モードに対応するピークが観測されるが、H_gモードはxの増加に伴うブロード化

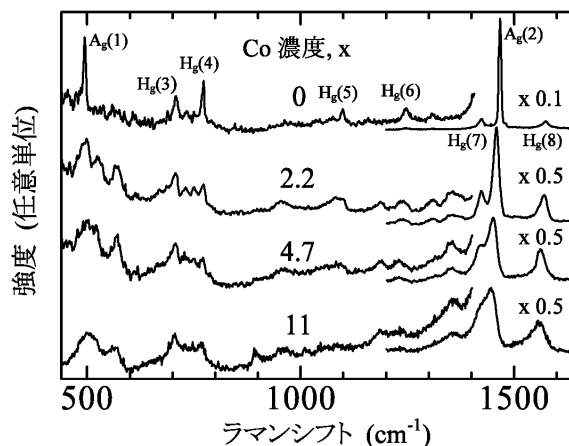


図2 純C₆₀膜、Co_xC₆₀混合物膜のラマンスペクトル例
図中心部の数字はCo濃度、xを表す。

が顕著であり、特に $H_g(5)$ や $H_g(6)$ ピークの形状は明らかに単一成分では説明できないことから、 C_{60} 分子の対称性が低下して H_g モードの縮重が解けたことが伺える。一方、無縮重の A_g ピークは、ブロード化の程度は H_g ピークより少ないが、 x の増大と共にピーク強度が著しく減少した。 $A_g(1)$ 、 $A_g(2)$ モードは、各々、 C_{60} 分子の全体及び 5 員環部分の動径方向への等方的伸縮運動であるので、これらの減衰は、高対称な振動モードを強く乱す局所的結合の付加を示唆する。 C_{60} 基相に於ける C_{60} 分子の対称性低下を示す最も直接的な証拠は、 520cm^{-1} 、 570cm^{-1} 、 1185cm^{-1} 近辺の比較的強いピークの出現である。これらは、 C_{60} 分子の IR (赤外) 活性な $F_{1u}(n)$ モード ($n=1, 2, 3$) に起因するピークであり、このような IR 活性モードの活性化は、 C_{60} 分子の反転対称性が消失していることを意味する。その他、 C_{60} 混合物膜にのみ見られる多数のピークも対称性の低下に起因して活性化したラマン不活性な振動モードに対応できる。ここで、 F_{1u} モードの活性化や H_g モードの縮重の解除、 $650\text{-}800\text{cm}^{-1}$ 間のブロードな構造 (図 2 参照) 等の特徴は、隣接する C_{60} 分子間が C-C 共有結合により直接的に連結した一連の C_{60} ポリマーに関する報告^{6,7)} と類似である。また、高波数領域 (約 1400cm^{-1} 以上) の $A_g(2)$ 、 $H_g(7)$ 、 $H_g(8)$ ピークの各ピーク位置は x の増加に比例して低波数側にシフトした。この低波数シフトは、Co 原子から C_{60} 分子の反結合性 π 軌道への電子移動による分子内の炭素間結合の軟化により説明でき、 $A_g(2)$ ピークのシフト量 ($4\text{ cm}^{-1}/\text{Co 原子}$) から、アルカリ金属ドープ C_{60} 膜⁷⁾ の類推として Co 原子当たり約 0.7 電子の電子移動が推測される。ここで、上記の x に依存する各ピークのピーク位置やピーク幅の変化は、 x が 5 を越えると何れも飽和することから、 C_{60} 基相は $x=5$ で飽和組成 (Co_5C_{60}) に達することが分かる。以上から、 C_{60} 基相は、 C_{60} 分子と C_{60} 分子当たり 5 個以内の Co 原子から成り、 C_{60} 分子は Co 原子と相互作用しながら C_{60} 結晶とは異なるポリマー状物質を形成していることが結論できる。

それでは、 C_{60} 基相中の Co 原子はポリマー状物質の形成に如何なる寄与をしているのであろうか? この点について、図 3 に $x=2.9$ の試料 (膜厚 700nm) について測定した Co-K 吸収端 XAFS から抽出した EXAFS 振動成分をフーリエ変換して得た動径構造関数(a)と図 3 挿入図のように Co 原子が C_{60} 間を架橋するように結合

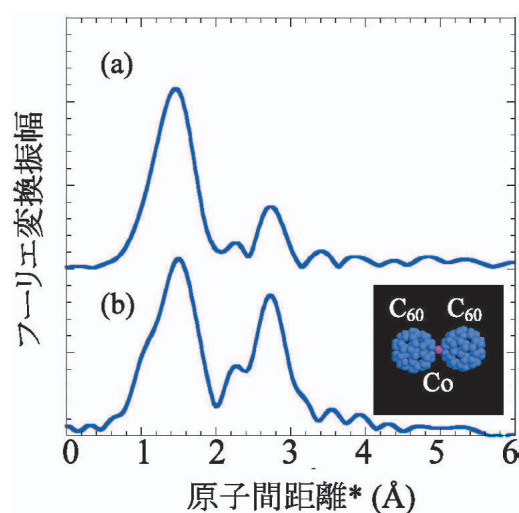


図 3 (a) $x=2.9$ C_{60} 混合物膜の動径構造関数及び (b)挿入図の架橋モデルから計算した動径構造関数⁴⁾ 位相シフトは考慮していない

したモデル構造を基に計算した動径構造関数(b)を示す。モデル構造(b)は、少なくとも第 3 近接位置までの試料(a)のスペクトルを良く再現し(a)の最近接ピークから、 C_{60} 基相中の Co 原子は C_{60} 分子の C 原子と 5-6 配位で結合 (結合距離 $1.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$) していることが分かった。仮に(b)のような Co 原子による C_{60} 分子間の架橋が C_{60} 基相の形成に於ける本質的な現象であれば、架橋構造の形成により、 C_{60} 分子間の平均自由体積の大きさは最密充填構造の C_{60} 結晶の格子間サイトの値 (八面体サイトで 4.2 \AA 径) より増大する筈である。

この点について、低速陽電子ビーム法を用いて混合物膜中の陽電子消滅寿命を測定することで分子間の自由体積のサイズ変化を調べた。図 4 に純粋な C_{60} 多結晶膜 (純 C_{60} 膜) と混合物膜 (共に膜厚 500nm 以上) の平均陽電子消滅寿命の組成依存性を示す。ここで、図の濃度領域の混合物膜は、混合物全体が C_{60} 基相 ($x < 5$) 若しくは C_{60} 基相中に少量の Co クラスターが析出した状態 ($x > 5$) であり、測定された寿命値は C_{60} 基相での寿命と見なすことができる。各試料の寿命値は単成分で解析でき、純 C_{60} 膜での寿命値 (362ps) は C_{60} 結晶の寿命 (八面体サイトで優先消滅) の報告値⁸⁾ と良く一致した。 C_{60} 基相での寿命値は、 $x=2.1$ の試料で 406ps と純 C_{60} 膜より 10% 以上大きく、 $x < 5$ の範囲で x の増加と共に増大した後、 C_{60} 基相が飽和組成に達す

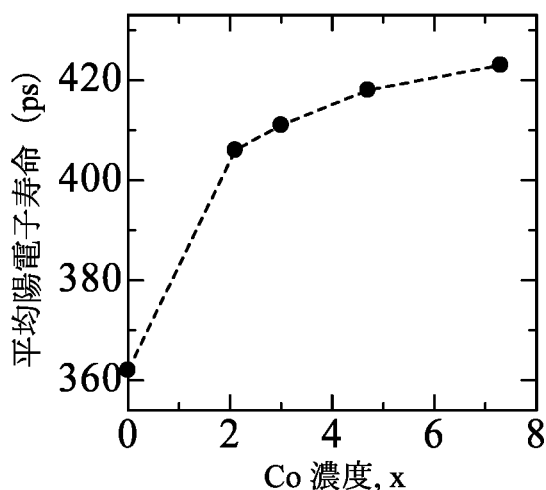


図4 C_{60} 混合物膜の平均陽電子消滅寿命の 濃度依存性 [5]

る $x > 5$ で飽和した。これらの結果は、Co 原子により C_{60} 分子間の自由体積径が拡大することを明示しており、既知の C_{60} ポリマーや金属原子が C_{60} 結晶の格子間位置を占有することが知られているアルカリ金属ドーピング C_{60} 膜について、体積の減少により寿命が減少することは対照的である。ここで、 C_{60} 結晶では格子の熱膨張による自由体積（八面体サイト）径の変化と同程度の割合で寿命値が変化することを考慮すると、 C_{60} 分子当たり 1 個の Co 原子が架橋を形成することで C_{60} 分子間の平均自由体積径は 5 %程度増加し、 C_{60} 基相、飽和組成 (Co_5C_{60}) での平均自由体積径は純粋な C_{60} 結晶の八面体サイト径より 20%程度大きい (約 5 Å 径) ことが推測される。また、混合物膜の体積膨張率の測定から、これと量的に対応する試料体積の変化が生じることが分かった³⁾。

以上の結果から、 Co_xC_{60} 混合物膜中の C_{60} 基相は、既知の C_{60} ポリマーとは異なり、金属原子が C_{60} 分子間を架橋した新しい型のポリマー状 C_{60} 基化合物 (図 5) であることが明らかになり、これは、非平衡条件下での物質混合によって初めて実現された新規物質状態であると言える。Co- C_{60} 間の詳細な結合状態の解明は今後の課題であるが、架橋構造の起源として π -d 混成による共有結合性の寄与が推測される。近年、慶応大学の茅、中嶋⁹⁾らは、不活性ガス中で合成した孤立クラスターとして、遷移金属が C_{60} 分子間を架橋したダンベル

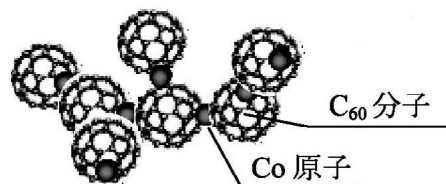


図5 原子が架橋したポリマー状 C_{60} 基化合物の模式図

構造を基本単位とするポリマー状クラスターの生成を報告しており、本研究のポリマー状 C_{60} 基化合物との関連が考えられる。

4. まとめと今後の展開

本研究で、非平衡条件下での物質混合による実現される新規物質状態として、Co 原子が C_{60} 分子間を架橋するように結合したポリマー状 C_{60} 基化合物の生成を明らかにした。この新規 C_{60} 基物質の物性の探査は端緒にすぎたばかりであるが、電気伝導性として乱れた半導体であること、水の触媒的作用により体積が倍増してナノポラス状になり、多量の酸素や水素を吸蔵すること等が明らかになりつつある³⁾。さらに、混合物膜の Co 濃度等を調整することで C_{60} 基相中に Co クラスターやナノ粒子を高密度に分散することも見いだされており、今後は、炭素系ナノ材料作成の為の出発物質として用途に加えて、混合物の特性をより積極的に活用した応用の可能性を追求したい。

参考文献

- 1) J. Vacik, H. Naramoto and K. Narumi, J. Chem. Phys., **114**, 9115 (2001).
- 2) V. Lavrentiev, H. Abe, S. Yamamoto, H. Naramoto and K. Narumi, Surf. Interface Anal., **35**, 36 (2003).
- 3) S. Sakai, H. Naramoto, Y. Xu, V. Lavrentiev and K. Narumi, J. Phys. Cond. Matt., submitted.
- 4) 原研 物質科学研究部 矢板 毅、馬場祐治らとの共同研究。
- 5) 原研 先端基礎研究センター 陽電子ビーム表面研究グループ 前川雅樹、河裾厚男らとの共同研

- 究。
- 6) 篠原久典、齊藤弥八 フラーレンの化学と物理 名古屋大学出版会 (1997) 等を参照。
- 7) M. S. Dresselhaus, G. D. Dresselhaus and P. C. Eklund, *J. Raman Spectroscopy*, **27**, 351 (1996)
- and references therein.
- 8) Y. C. Jean, X. Lu, Y. Lou, A. Bharathi, C. S. Sundar and Y. Lyu, *Phys. Rev. B*, **45**, 12126 (1992).
- 9) A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A*,

