

氏名(本籍)	かわ だ はじめ 川 田 肇 (東京都)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第1,379号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	X線回折による高次フラーレンの構造物性の研究
主査	筑波大学教授 理学博士 大嶋 建一
副査	筑波大学教授 理学博士 大成 誠之助
副査	筑波大学教授 理学博士 植 寛 素
副査	筑波大学教授 理学博士 中尾 憲 司
副査	東京大学教授 理学博士 藤井 保彦

論 文 の 要 旨

金属内包フラーレン $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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。これらデータ解析の結果、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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 $I43d$) 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り、 La^{3+} になっていることを考慮すると、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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」($a:b:c \doteq \tau:1:1$, $\beta \doteq 108^\circ$; $\tau = 1.618 \cdots$ 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。この構造は「剛体球のパッキングモデル」で説明できる。すなわち純粹に球だけを充填

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 C₇₆ 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 C₇₆ は fcc 構造を組み、格子定数は室温で 15.475 Å であることがわかった。

この fcc 構造をもつ C₇₆ 結晶を 7 K 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、7 K まで分子が回転しているとは考えにくいので、C₇₆ 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 C₇₆ 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。

審 査 の 要 旨

著者は高次フラーレンの結晶構造、分子構造の決定および構造相転移の有無と物性の関連性を調べるため、C₇₆ と C₈₂ について X 線回折実験を行った。その結果、C₇₆ および C₈₂ の結晶構造、分子構造の決定を行い、さらに構造相転移に関する知見を得た。このことは、今後のフラーレンの構造から物性の理解と理論的考察に多いに役立つと思われる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。