

## 論文内容の要旨

論文題目 「非金属内包フラーレンの合成・単離と超伝導」

氏名 : 伊藤 清太郎

### 1 研究背景

$C_{60}$  の最大の特徴の 1 つは、原子を内包できることである。これまでに La などの金属や、希ガスが内包されることが報告されている。特に  $C_{60}$  に内包される希ガス原子や窒素原子は電荷の移動がなく、分子間力によりケージの中心に存在すると考えられている。そのためこれらの内包フラーレンは  $C_{60}$  とほぼ同じ物性を持つのでラベリングやトレーサーとしての応用が考えられている。また窒素内包フラーレンは原子 1 つが結合をつくることなくケージ内で安定に存在しているために、これら原子の持つ不対電子も同様にケージ内で安定に存在している。これは極めて興味深い性質であり、量子コンピュータへの応用等が考えられる。

また  $C_{60}$  は、アルカリ金属をドープすることにより超伝導となることが知られている。例えば  $RbCs_2C_{60}$  で 33 K の最大転移温度を示す[1]。しかし、 $C_{60}$  にドープするアルカリ金属の組み合わせは限られており、これまでほぼ全ての組み合わせについて超伝導探索が行われてきた。しかし希ガスや窒素内包フラーレンを用いることで、ドープ原子ではなくケージのアレンジという新しい形でフラーレンの超伝導を探ることが可能となる。これらの内包フラーレンはケージ内に別の原子が入っているために分子振動に変化が現れる。また内包させる原子を変えることで内包原子のサイズや質量を系統的に変化させ、ケージの振動が超伝導に与える効果を探ることができると期待される。このように内包フラーレンはフラーレンの超伝導機構の解明という面において興味深い物質である。

しかしこれら内包フラーレンには収率の低さ・分離の困難さという問題がある。希ガス内包フ

ラーレンは  $C_{60}$  と希ガスに高温・高圧をかけることで合成されるがその収率は触媒として KCN を用いても最大 1 %程度である[2]。またこの合成方式では 1 度に数 10 mg の合成が限界である。窒素内包フラーレンはグロー放電法によって合成されるが、収率は  $10^{-5}$  と更に低い[3]。これら内包フラーレンの分離は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって行われているが、 $C_{60}$  との保持時間の差がほとんどないため分離にはかなりの時間が必要となる。以上の理由により内包フラーレンは興味深い物性を期待されながら、mg 量を必要とする物性の研究はあまり行われていない。

## 2 実験と考察

### ① 内包フラーレンの合成

従来は希ガスと  $C_{60}$  を Cu 管に封入したものに水熱合成装置で  $650^{\circ}\text{C} \cdot 3500$  気圧をかけて希ガス内包フラーレンを合成していた。しかしこの装置の欠点は合成できる試料の少なさにあり、1 度に数 10 mg 程度の試料の合成しかできない。希ガス内包フラーレンの各種研究には mg オーダーの試料が必要となるが、収率の低さのため試料の大量合成が必要である。そこで本研究ではガス圧を用いた希ガス内包フラーレンの合成を目指した。使用した合成装置は熱間等方圧加圧装置(HIP)で、試料室の容積が大きい最大で約 3 g の試料を 1 度に合成することが可能である。この HIP を用いて  $C_{60}$  と KCN の混合粉末に  $650^{\circ}\text{C} \cdot 400$  MPa の圧力をかけたところ、圧力媒体である Ar が  $C_{60}$  へ内包されたことを確認した。ガス圧法による希ガス内包フラーレンの合成に成功したのは我々が初めてである。 $C_{60}$  とともに Kr を銅管に封入して合成することで  $\text{Kr}@C_{60}$  の合成にも成功した。

窒素内包フラーレンは希ガス内包フラーレンとは異なるグロー放電法で合成される。しかし窒素内包フラーレンの収率は希ガス内包フラーレンよりも 2 桁以上も低く、物性測定に向けて大きな障害となっている。しかしその合成条件の最適化は未だ行われていない。そこで本研究では大型で大量合成が可能なグロー放電装置を自作し、合成温度・合成時の窒素圧力・放電電圧の 3 種のパラメーターについて最適化を行った(図 1)。合成温度に関しては  $650^{\circ}\text{C}$  で収率の最大値をとった。 $650^{\circ}\text{C}$  は  $C_{60}$  が壊れる温度として知られており、炭素原子間の結合の切断しやすい状況が窒素原子の内包に関与している

ことが考えられる。圧力・電圧における最適化数値の絶対値は、合成装置の形状に依存するため固定されない。しかし両者とも傾向として放電現象が発生しなくなる限界の圧力・電圧において最大の収率を示した。高エネルギーの窒素原子は  $C_{60}$  のケージを通過する可能性もあり、そのエネルギーが低いほどケージ内にとどまる可能性が高いため以上の結果となったと考えられる。

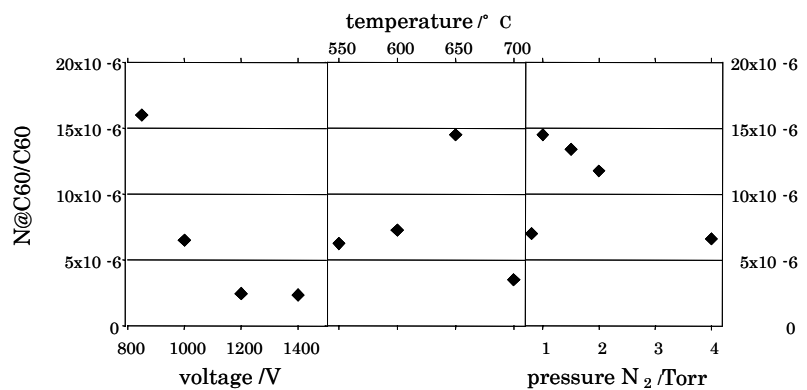


図 1 N@ $C_{60}$  の合成温度・窒素圧力・放電電圧に対する合成収率(収率計算は窒素原子上不対電子の EPR スペクトルの面積比較にて行った。)

## ② HPLC による分離

合成した内包フラーレンの分離・精製は HPLC にて行った。希ガス・窒素内包フラーレンは、 $C_{60}$  との保持時間にほとんど差がないがわずかに長い。そこで  $C_{60}$  のピークの後ろ半分のみ分取し、濃縮後に再び HPLC でピークの後ろ半分を分取するという作業を繰り返すことによって内包フラーレンの濃縮を行った。図 2 は窒素内包フラーレンにおける①10 回分離と、②18 回分離後のそれぞれの HPLC チャートである。①では  $C_{60}$  のピークのみしか観測できなかったが、②では窒素内包フラーレンのピークのみが単離されている。カラムは当グループの研究により、フラーレンの分離に用いるカラムの中でもっとも分離係数が大きい Buckyprep を使用した[4]。分離の困難さから通常に分取用 HPLC では物性測定に必要な 1 mg 程度の試料を単離するには時間がかかりすぎる。しかし今回は大量分離が可能な大容量の HPLC システムを採用して分離を行った。その結果、約 1 mg の希ガス内包フラーレンの単離に成功した。

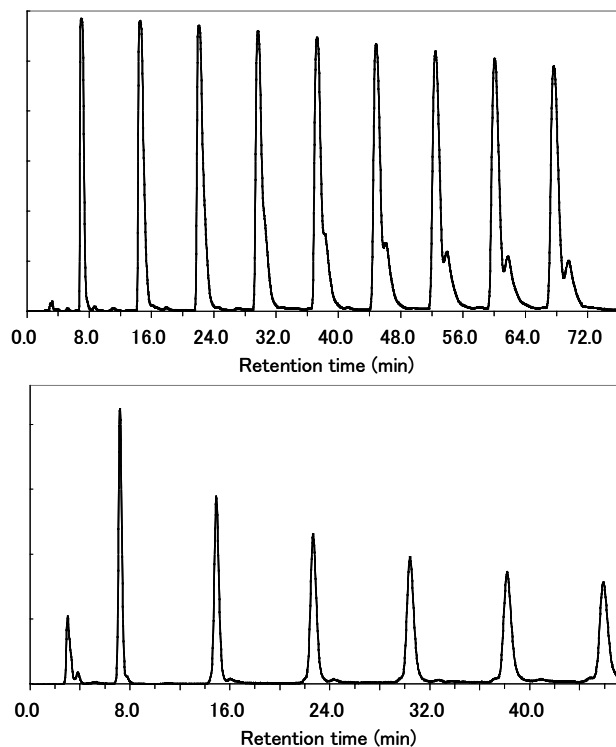


図 2 窒素内包フラーレン分離の HPLC チャート(上)10 回分離後 (下)18 回分離後

## ③ 内包フラーレンの物性

### 1: 内包性の確認

$C_{60}$  は全ての炭素原子が等価であるため  $^{13}C$ -NMR では 1 本のピークのみが観測される。今回測定した  $Ar@C_{60}$  でも観測されたピークは 1 本のみであった。これは  $Ar@C_{60}$  においても  $C_{60}$  の対称性が低下していない(内包原子が中心に存在する)証拠である。また  $Ar@C_{60}$  のピークは  $C_{60}$  と比較してわずかにシフトしていることも確認できた。これは内包原子とケージとの間に影響がないわけではなく、相互作用を持つことを示すものである。

### 2: 分子内振動

原子が内包されることで超伝導転移温度に影響を及ぼす可能性のある要素として分子振動が挙げられる。そこで Raman スペクトルを用いて  $C_{60}$  と  $Ar@C_{60}$  の分子振動の変化を比較した(表)。約  $600\text{ cm}^{-1}$  を境に低波数側では正に、高波数側では負にシフトしていることがわかる。アルカリ金属をドーピングした  $Ar@C_{60}$  の超伝導転移温度の上昇・低下

によって、どちらの振動が超伝導に対して支配的であるかがわかる。

mode	wave number / $\text{cm}^{-1}$		shift / $\text{cm}^{-1}$
	$C_{60}$	$Ar@C_{60}$	
Hg(1)	277.2	279.6	2.4
Hg(2)	436.8	439.2	2.4
Ag(1)	500.9	501.4	0.5
Hg(3)			
Hg(4)	777.2	776.7	-0.5
Hg(5)	1105.0	1104.1	-1.0
Hg(6)	1255.5	1251.6	-3.9
Hg(7)			
Ag(1)	1472.4	1471.0	-1.4
Hg(8)	1578.5	1577.0	-1.5

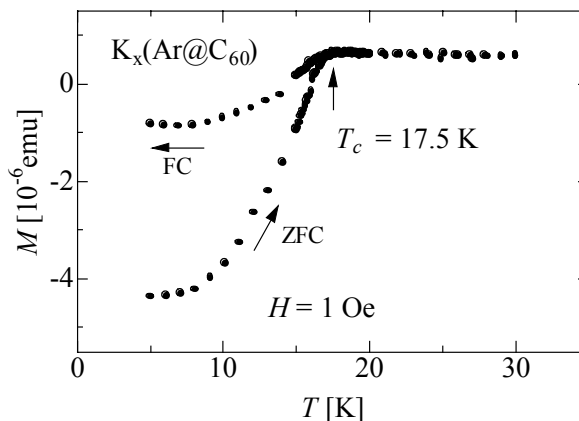
表  $C_{60}$ ,  $Ar@C_{60}$  の Raman スペクトル

### 3 : N@C<sub>60</sub>の電子状態

これまでに N@C<sub>60</sub> について約 20 μg の単離に成功している。この試料を用いて UV の測定を行ったところ、C<sub>60</sub> とは大きく異なる形状のスペクトルが得られた。特に 345nm に特徴的なスペクトルが存在し、窒素原子の吸収波長と一致している。これまでその収率の低さから実験データは ESR や MS のみが報告されている N@C<sub>60</sub> であるが、今回 UV にて初めてその特異な物性を示した。

#### ④ 超伝導

単離に成功した Ar@C<sub>60</sub> に金属 K をドーピングし、磁化測定により超伝導転移温度測定を行ったところ (図 3) 17.5 K という結果を得た。これはフラーレン類で C<sub>60</sub> 以外初の超伝導体である。また同様の条件下で C<sub>60</sub> の転移温度を測定すると 19.2 K であることから転移温度の低下は 1.7 K である。この変化量は全体の 10 % 程度であるが Raman による波数変化は数%程度でしかなく、分子内振動ではこの変化を説明しきれない。また、<sup>12</sup>C を <sup>13</sup>C に置き



換えた同位体効果による転移温度変化に関する研究も C<sub>60</sub> についてこれまで行われているが、この変化を説明できるほど十分ではない[5]。希ガス内包による超伝導への効果を解明するには、更に多数の希ガス内包フラーレンの研究が必要である。

### 3 まとめ

これまで希ガス内包フラーレンは 1 度に合成できる量に限界があったが、今回の研究で 3 g の合成が可能な HIP での合成に初めて成功した。これにより希ガス内包フラーレンの大量合成が可能となり超伝導を初めとする物性研究への足がかりとなった。窒素内包フラーレンに関してはこれまで知られていたグロー放電合成法において合成条件の最適化に成功した。合成に成功した試料の単離は HPLC にて行い、これまで Ar@C<sub>60</sub>, Kr@C<sub>60</sub>, N@C<sub>60</sub> の単離に成功した。Ar@C<sub>60</sub> に関しては初の単離成功例である。単離に成功した試料について様々な物性測定を試みた。N@C<sub>60</sub> については UV で内包されている窒素原子からのものと思われるスペクトルを観察できた。希ガス内包フラーレンについては超伝導転移温度測定を行った。K ドープ Ar@C<sub>60</sub> の転移温度は 17.5 K であり、これは C<sub>60</sub> の転移温度と比較すると 1.7 K も低く、単純な同位体効果としては説明しきれない。今後の他の内包フラーレンのカリウムドーピング試料の超伝導転移温度・Raman スペクトルの測定が待たれる。

### 4 参考文献

- [1] Tanigaki, K. *et al. Nature* **352**, 222-223 (1991)
- [2] R. J. Cross et al., *J. Org. Chem.* **68**, 8281-8283 (2003)
- [3] B. Pietzak et al., *Chem. Phys. Lett.* **279** (1997) 259-263
- [4] T. Suetauna et al., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanotubes* **10**, 15-21 (2002)
- [5] C.-C. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3141 (1992)