

## 論文審査の結果の要旨

氏名 伊藤清太郎

本論文は、題目「非金属内包フラーレンの合成・単離と超伝導」に表現されるように、希ガス原子と窒素原子という2種類の非金属原子をケージに内包させた  $C_{60}$  フラーレンに関する研究である。内包フラーレンの大量合成・分離に成功し、その構造を同定するとともに、キャリアドーピングにより超伝導を実現した。論文は全2章からなる。

第1章では希ガス内包フラーレンの研究が述べられている。章はそれぞれ①背景・目的、②合成、③分離、④物性の4項目に分けて述べられている。第1の項目ではまず、フラーレンの超伝導物性と、転移温度に対する従来のアプローチ法の限界の存在とその理由を述べており、それを克服する新しいアプローチとして希ガス内包フラーレンの利用を提案している。さらに、希ガス内包フラーレンの合成と分離の問題について触れ、研究の進展にはこの2問題の解決が不可欠であることを強調している。

第2の項目では、HIP(Hot Isostatic Pressing)を用いたガス圧合成により Kr 内包フラーレンと Ar 内包フラーレンの合成に成功したことを報告している。従来の研究では低合成収率と合成量の少なさゆえに、物性研究に必要な1mg程度の試料を手にすることは不可能であった。HIPを用いることで一度に数gの試料を合成することが可能となり、合成収率の低さを合成量の多さでカバーできるようになった。

第3の項目では分離の問題を検討している。希ガス内包フラーレンは空の  $C_{60}$  とほぼ同じ物性を持つため、HPLC(High Performance Liquid Chromatography)の分離においてもピークの保持時間がほぼ同じである。そのため分離は非常に多大な時間と労力を伴うものとなる。この問題の解決策として「繰り返し濃縮」と「大規模な分離システム」の2つを採用したことを述べている。MALDI-TOF-MS ピークの分子量の一致と同位体分布の理論値との一致から Kr 内包フラーレン・Ar 内包フラーレンの単離を確認した。単離量はそれぞれ1mg, 0.6mg程度である。Ar 内包フラーレンの単離は世界初である。

第4の項目では単離に成功した希ガス内包フラーレンの物性測定の結果について報告している。 $^{13}C$ -NMR と Kr-EXAFS の結果より内包原子がケージ内中心にあることが示された。 $C_{60}$  の超伝導において高対称性が有利に働いていることを考えるなら、この事実は超伝導発現にとって有利に働くはずである。Raman 測定ではケージの振動モードの周波数がシフトしていることを見出した。

次にカリウムをドーピングすることにより、超伝導を発現させた。Ar 内包フラーレンの超伝導転移温度は17.5 Kであり、内包されていないものと比較すると1.7K程度転移温度が低下することが観測された。これは Raman 測定の振動モードのシフトから予想されるも

のよりもはるかに大きく、格子の寄与だけでは説明できない。以上の結果より、内包原子によって超伝導転移温度の制御が可能となったことを強調している。

第 2 章では窒素内包フラーレンの研究に関して述べられている。章はそれぞれ①背景・目的、②合成、③分離、④物性の 4 項目に分けて述べられている。第 1 の項目では窒素内包フラーレンの特異な電子状態と期待される物性について述べている。また、希ガス内包フラーレン同様に合成・分離について課題があることについても触れている。

第 2 の項目では合成問題について述べている。現在知られる 2 つの合成法について触れ、そのうち大量合成が可能なグロー放電法を採用した。合成温度・圧力・放電電圧の 3 種類のパラメーターについて合成条件最適化を行い、高い合成収率での合成が可能となった。

第 3 の項目では分離の問題について検討している。窒素内包フラーレンの分離問題は希ガス内包フラーレンにおける問題と同質のものであり、希ガス内包フラーレン分離システムを窒素内包フラーレン分離についても採用することにより単離が可能になった。

第 4 の項目では窒素内包フラーレンの物性について述べている。特に溶液の色の相違について注目している。通常の  $C_{60}$  toluene 溶液は紫色を示すが、窒素内包フラーレン溶液は茶色を示す。これは UV-vis 測定結果にも現れており、大きく異なったスペクトルを示す。このことは窒素内包フラーレンのポリマー化の可能性を示す。

なお本論文は高木英典、Nita Dragoie との共同研究であるが論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、非金属内包フラーレンの大量合成・分離の途を拓き、初めての内包フラーレン超伝導体の合成に成功した。フラーレン科学ひいては物質科学の発展に寄与するところ大であり、本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。