

C<sub>60</sub> フラーレンへの非金属原子内包効果

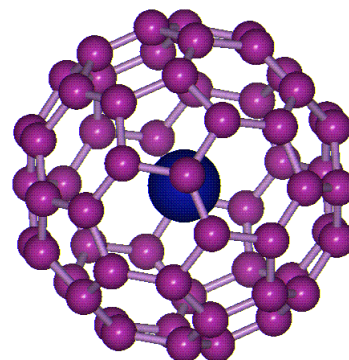
物質系専攻 56150 八木ヶ谷 謙一

指導教員：高木 英典（教授）

キーワード：フラーレン、分子性結晶、X線回折、熱分析、光電子分光

## &lt;序論&gt;

C<sub>60</sub> 分子は直径約 4 の内部空間に様々な原子を取り込むことができる。この新奇分子は内包フラーレンと呼ばれ、X@C<sub>60</sub> (Xは内包原子)と表記される。内包される原子としては希ガス原子(He, Ne, Ar, Kr, Xe)と窒素原子などが知られている。内包された原子はC<sub>60</sub> ケージの中心に存在し、ケージと内包原子の間には電子の授受は無い。そのため、内包された原子はC<sub>60</sub> の物性にほとんど影響を与えないと考えられていた。

図1 X@C<sub>60</sub> の分子構造。

しかし近年、希ガス原子内包に伴うC<sub>60</sub> 分子の物性(分子振動数、<sup>13</sup>C-NMR の chemical shift)およびC<sub>60</sub> の金属化合物における超伝

導転移温度の変化が報告された[1]。内包原子がC<sub>60</sub> ケージに与えた影響がどのように超伝導転移温度の変化につながっているのかを解明するには、超伝導体の母体となるC<sub>60</sub> 結晶の物性への原子内包効果について理解する必要がある。

また、窒素原子内包フラーレン(N@C<sub>60</sub>)については、窒素原子の持つ孤立電子スピンによる磁性発現などの内包効果が期待されている。しかし、N@C<sub>60</sub> の収率は著しく低く、このため内包窒素の状態に関する情報も電子スピン共鳴(ESR)によるものに限られている。

## &lt;目的&gt;

本研究では、希ガス内包フラーレンおよび窒素原子内包フラーレンを合成しその内包効果を明らかにすることを目的とした。希ガス原子内包フラーレンについては主にC<sub>60</sub> 結晶への内包効果を調べ、C<sub>60</sub> 分子およびC<sub>60</sub> 化合物への原子内包効果との関連性を解明することを目的とした。また、N@C<sub>60</sub> については内包された窒素原子と孤立した窒素原子の違いを明らかにすることを目的とする。これはC<sub>60</sub> への原子内包効果の機構解明の手がかりとなると考えられる。

## &lt;実験方法&gt;

(1) **合成・分離**：窒素内包フラーレンは、自作のグロー放電装置で生成した窒素プラズマ中(~1 hPa)でC<sub>60</sub> を650°Cに加熱、昇華させることで合成した。希ガス内包フラーレン(Ar@C<sub>60</sub>, Kr@C<sub>60</sub>)は、高圧(~400 MPa)希ガス雰囲気下でC<sub>60</sub> を650°Cに加熱することで合成した。合成後の試料は不純物として多量のC<sub>60</sub> が存在しているので高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離を行った。窒素内包フラーレンは濃縮のみを行い、希ガス内包フラーレンは単離まで行った。

(2) **光電子分光 (N@C<sub>60</sub>)**：光電子分光測定においては、N 1s と 2p の間の交換相互作用による N 1s ピークの分裂を観測対象とした。ピークの分裂幅から交換相互作用の大きさを計算し、窒素原子の波動関数の広がりを見積もることが出来る。N@C<sub>60</sub> は非常に量が少なく、測定には高輝度を必要とするので SPring-8 (BL17SU)の軟 X 線光電子分光装置を用いた。サンプルは In 板および Ag テープ

上にマウントした。

(3) X線回折 (Ar@C<sub>60</sub>) : 原子内包に伴う C<sub>60</sub> 結晶の格子定数の温度依存性を X 線回折により求めた。測定は SPring-8 (BL02B2) で行い、試料には標準試料として Si を混合した。格子定数は X 線回折の測定結果を Rietveld 解析を行って求めた。

(4) DSC 測定 (Ar@C<sub>60</sub>, Kr@C<sub>60</sub>) : C<sub>60</sub> の結晶構造には高温相と低温相が存在し、C<sub>60</sub> の回転凍結に伴う構造相転移は一次相転移である。この潜熱を示差走査熱量計(DSC 法)で測定することで転移温度(T<sub>c</sub>)を求めた。測定は窒素ガスフロー中に行い、昇温・降温は 10 K/min で行った。

### <結果・考察>

(1) 窒素内包フラーレン : ESR 測定により窒素が原子状態で C<sub>60</sub> 分子中に内包されていること、すなわち N@C<sub>60</sub> の生成を確認した。N@C<sub>60</sub> の光電子分光測定結果を図 2 に示す。N 1s の束縛エネルギーは約 410 eV であるが、その付近の拡大図を見ても N 1s に相当するピークは観測されなかった。C<sub>60</sub> 分子中で N 1s の束縛エネルギーそのものが変化した、あるいは C<sub>60</sub> が絶縁体であるのでチャージアップによるピークの移動が起きた、とも考えられるが、単純に N@C<sub>60</sub> の含有量が測定限界を下回っていた可能性もある。測定を可能にするには、サンプルと金属粉との混合によるチャージアップの解消および大量の N@C<sub>60</sub> を得られる効率的な合成方法の開発が必要である。

(2) 希ガス内包フラーレン : 図 4 に C<sub>60</sub> および Ar@C<sub>60</sub> の格子定数の温度依存性を示す。260 K 付近の格子定数の不連続な変化は C<sub>60</sub> の構造相転移に伴うもので、Ar@C<sub>60</sub> も同様の相転移を示すことがわかる。

より詳細な T<sub>c</sub> に対する原子内包効果を観測するために、相転移に伴う潜熱を DSC によって測定した(図 5)。C<sub>60</sub> の T<sub>c</sub> は 257 K で、希ガス原子の内包に伴って T<sub>c</sub> が低下している。この T<sub>c</sub> の低下は Ar 原子内包の効果 (1.2 K) よりも、原子番号の大きい Kr 原子内包の効果(6.0 K)の方が大きく、系統性がある。T<sub>c</sub> は π 電子による C<sub>60</sub> 分子間のクーロン反発が大きいほど高くなる。したがって希ガス原子内包による T<sub>c</sub> の低下という実験事実は、π 電子密度の減少および格子定数の増加を示唆している。

実際、図 4 の T<sub>c</sub> 付近では Ar@C<sub>60</sub> の格子定数は C<sub>60</sub> のそれより大きい。また、π 電子密度については熱膨張係数から示唆される。熱膨張係数に関する考察を以下に述べる。

T<sub>c</sub> 以下の格子定数の温度依存性から求めた 150 K における体積熱膨張係数は、希ガス原子内包に伴い  $4.51 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  から  $5.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  に増加した。この比は 1.29 であった。一方、C<sub>60</sub> 分子間のポテンシャルに Morse ポテンシャルを適用すると、熱膨張係数はデバイ温度の 3 乗に反比例、すなわち分子量の 3/2 乗に比例する。よって分子量比から求めた熱膨張係数の比は  $(760 / 720)^{3/2} = 1.08$  となり、

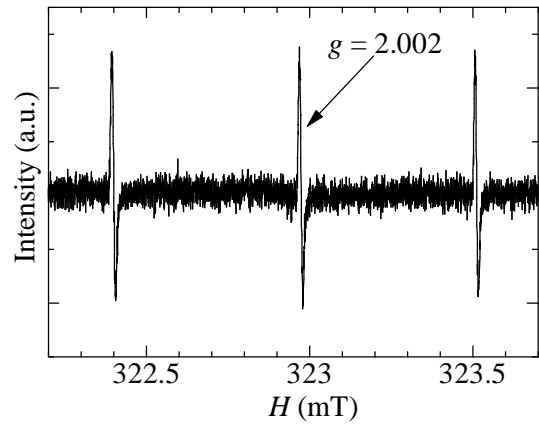


図 2 N@C<sub>60</sub> の ESR 測定結果。

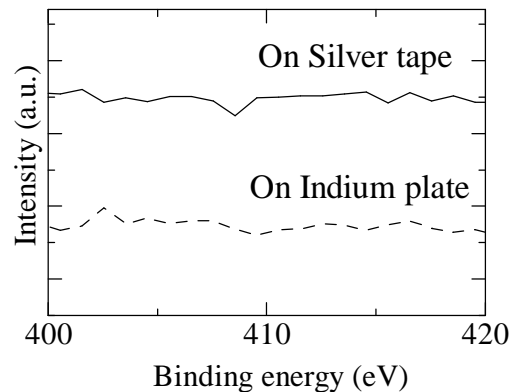


図 3 N@C<sub>60</sub> の光電子分光スペクトル。実線は銀テープ、破線は In 板上にマウントしたサンプル。

実際の熱膨張係数の増加は分子量増加だけでは説明できない。分子量以外で熱膨張係数を決定する要素としては格子点への束縛の強さがあり、束縛が強いほど熱膨張係数は小さい。つまり Ar@C<sub>60</sub> の方が束縛が弱いということになる。その理由としてはπ電子雲同士のクーロン反発の減少がある。クーロン相互作用は長距離まで及ぶので、斥力中のクーロン反発成分の減少は格子点への分子の束縛を弱める効果がある。クーロン反発の減少は、希ガス原子内包に伴う C<sub>60</sub> ケージ上のπ電子密度の減少によるものと考えられる。

次に、低温での Ar@C<sub>60</sub> の格子定数について考察する。T<sub>c</sub> 以下の格子定数の温度依存性から、内包に伴って絶対零度における格子定数が減少することが予測される。これは実効的に原子内包に伴って分子半径が小さくなっていることを示唆している。この結果は上に述べたπ電子の密度低下とも矛盾しない。

この結果について興味深いのは Ar@C<sub>60</sub> の超伝導化合物との関連性である。C<sub>60</sub> 化合物の超伝導転移温度は Ar 原子内包に伴って低下する。この転移温度の低下は分子量増加による同位体効果や分子振動数の変化からは説明できず、状態密度の減少、すなわち格子定数の減少が原因ではないかと考えられている。Ar 内包に伴う低温での分子半径の減少は、この予測を支持するものである。超伝導体にはアルカリ金属をドーピングするので単純に比較はできないが、分子半径が小さくなっていれば格子定数の減少は起こりうる。

#### <まとめ>

窒素内包フラーレンの光電子分光測定を行った。窒素由来のピークを確認できなかったが、問題点に対する改善策を見出した。

希ガス原子内包に伴う C<sub>60</sub> 結晶の構造相転移温度および熱膨張係数の変化を観測した。これらの物性変化をもとに考察し、C<sub>60</sub> 分子への原子内包効果との関連性を示した。また、低温での Ar 原子内包に伴う格子定数の変化から、原子内包に伴う C<sub>60</sub> 化合物の超伝導転移温度変化への格子定数変化の寄与を支持する結果を得た。

#### <参考文献>

- [1] 横山泰典、東京大学 新領域創成科学研究科 修士論文(2005)
- [2] K. Prassides *et al.*, *Carbon*, **30**, 1277 (1992)

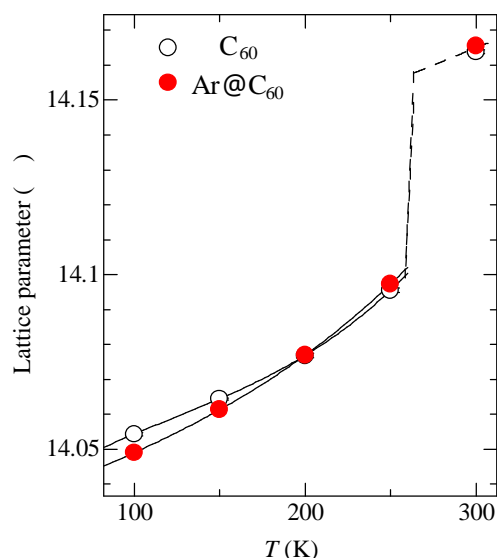


図4 C<sub>60</sub>および Ar@C<sub>60</sub> の各温度での格子定数。実線は近似曲線。破線は C<sub>60</sub> の格子定数の温度依存性[2]。

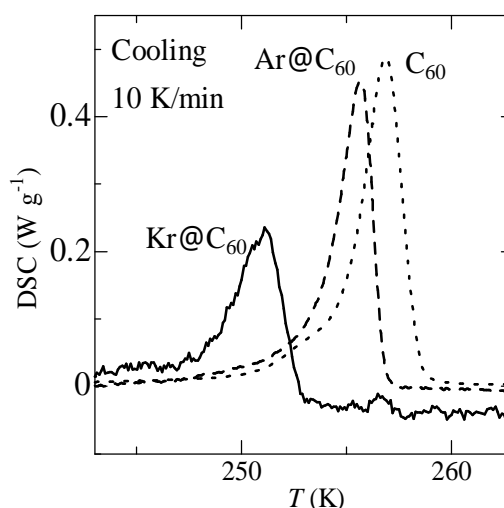


図5 C<sub>60</sub>および希ガス内包フラーレンの構造相転移に伴う潜熱のDSC測定結果。