

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

C_{60} フラーレンへの非金属原子内包効果

2007年1月30日提出

指導教員：高木 英典 教授

野原 実 助教授



56150：八木ヶ谷 謙一

1	序論	3
1.1	フラーレン	3
(1)	歴史的経緯	3
(2)	C ₆₀ 分子	4
(3)	固体 C ₆₀	6
1.2	内包フラーレン	7
(1)	金属内包フラーレン	7
(2)	非金属原子内包フラーレン	9
(3)	非金属原子内包フラーレン研究の問題点	15
2	目的	16
3	窒素内包フラーレン	18
3.1	合成	18
(1)	自作グロー放電装置による N@C ₆₀ の合成	18
(2)	N@C ₆₀ 合成の ESR による確認、定量	19
3.2	HPLC を用いた分離	20
(1)	第一段階	21
(2)	第二段階	21
3.3	X 線光電子分光による内包窒素原子の状態観測	22
(1)	実験の意義	22
(2)	実験装置および測定条件	23
(3)	測定結果	26
3.4	考察	27
4	希ガス内包フラーレン	29
4.1	合成	29
4.2	HPLC による分離	30
(1)	第一段階	30
(2)	第二段階	30
4.3	熱測定による構造相転移温度変化の観測	32
(1)	実験の意義	32
(2)	実験装置および測定条件	32
(3)	測定結果	33

4.4	放射光 XRD を用いた格子定数の温度依存性測定	34
(1)	実験の意義	34
(2)	実験装置および測定条件	34
(3)	測定結果	35
4.5	考察	40
(1)	構造相転移温度	40
(2)	熱膨張係数	41
(3)	低温での格子定数	43
5	総括	44
	謝辞	46
	参考文献	48

1 序論

本研究では C_{60} フラーレンに内包された非金属原子が C_{60} フラーレンに及ぼす効果を研究対象としている。そこで、序論に置いてはまず C_{60} 研究の歴史および諸性質について述べる。その後、内包フラーレン、特に非金属内包フラーレンに関する研究状況について述べる。

1.1 フラーレン

(1) 歴史的経緯

C_{60} は 1985 年に Sussex 大学の Kroto と Rice 大学の Smalley との共同実験において発見された[1]。Kroto は直鎖状ポリインなどの星間分子を研究していた分光学者であった。Kroto は Smalley らが開発したレーザー蒸発クラスター分子線・飛行時間質量分析装置を用いて、実験室で非常に長い直鎖状ポリインを生成したいと考えていたが、その際に C_{60} の分子量 720 に相当する強いシグナルを観測したのである。彼らはそこから C_{60} 分子がサッカーボール構造をしているという仮設に辿り着いた。

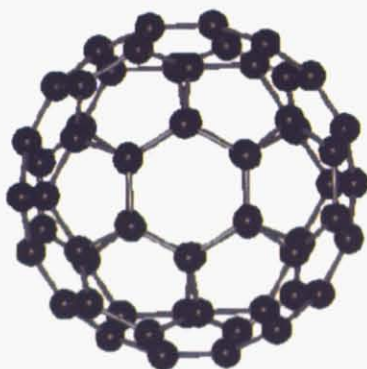


図 1-1 C_{60} フラーレンの分子構造。

サッカーボール型の C_{60} 分子の構造自体は、1970 年の時点で豊橋科学技術大学の大澤映二により超芳香族性を持つ炭素分子として、理論的にその存在が予言されていた[2]。また、1973 年には旧ソビエトの研究グループが、初めて C_{60} の Hückel 分子軌道計算を行い、 C_{60} が大きな HOMO-LUMO ギャップを持つことを示している[3]。

レーザー蒸発を用いた合成では極微量の C_{60} しか得ることができなかつたので研究はなかなか進まなかったが、1990 年に Max Planck 研究所の Wolfgang Krätschmer が希ガス雰囲気中でグラファイトに高電流を通じて抵抗加熱を行うことで 10%程度の収率で C_{60} を合成できることを発見した[4]。この際には C_{74} , C_{80} , C_{82} といった高次フラーレンも発見された。また、これらのフラーレン類はベンゼンやトルエンなどの有機溶媒に溶けることが分かり、容易に純度の高い試料を得ることができるようになった。その結果、 C_{60} の研究は急激に活発になっていった。

(2) C₆₀分子

a) 構造

C₆₀ フラーレンは5員環が12個、6員環が20個集まった切頭20面体の各頂点に炭素原子が配置した構造の球状分子で、前述のようにサッカーボールと同じ構造をもつ(図1-1)。Eulerの多面体に関する公式によると5員環と6員環からなる多面体では5員環の数は常に12となる。6員環が0個の場合、5員環12個の正12面体のC₂₀となり、6員環の数の増加とともに炭素の数が増え、それとともに異性体の数も増加していく。6員環が20個のC₆₀では1790個の異性体が可能であるが、実際のC₆₀はサッカーボール構造しか観測されない。これは5員環同士が隣接するとその部分の曲率が大きくなり、炭素原子の電子状態に負荷がかかりすぎるため、5員環同士は隣接できないという経験則IPR(孤立5員環則)が働くためである[5]。このIPRを満たす最小のフルーレンがサッカーボール構造のC₆₀で、C₇₀以上の高次フルーレンも現在このIPRを満たすものしか発見されていない。またC₆₀より小さいフルーレンは幾何学的にどこかで5員環同士が隣接してしまうために不安定となり現在まで発見されていない。

またC₆₀のサッカーボール構造の点群はI_hで非常に対称性が高く、すべての炭素原子が等価であるため、炭素原子が60個もあるにもかかわらず¹³C-NMRではたった1本のピークしか現れない(図1-2)[6]。

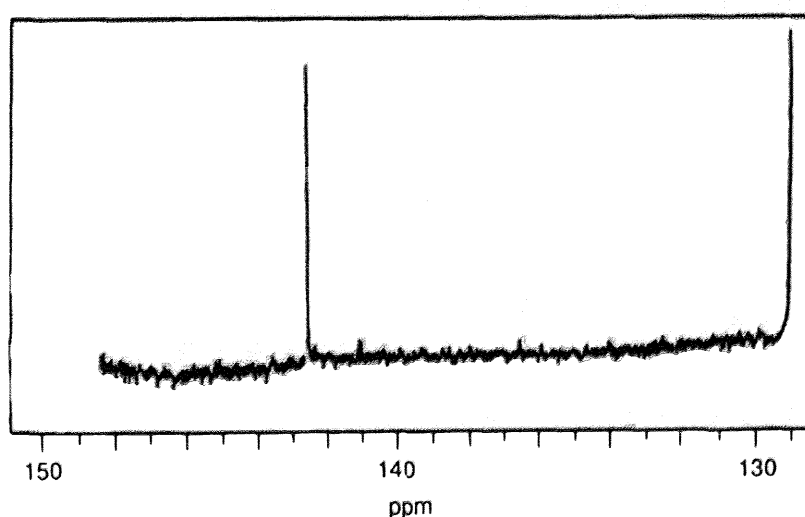


図 1-2 C₆₀の¹³C-NMR スペクトル[6]。

b) 分子振動

C₆₀には全部で174の振動の自由度がある。C₆₀が切頭二十面体のI_h対称性を持つならば多くの縮重した振動モードが存在し、結局、C₆₀では46個の振動モードが存在することになる。46個の分子内振動モードは以下の対称性に分類される[7]。

$$\Gamma(C_{60}) = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u \quad \text{式 1-1}$$

このうち一次の赤外活性なモードは4つの F_{1u} モードであり、Raman 活性なモードは2つの A_g モードと8つの H_g モードの合計 10 モードである(図 1-3)。

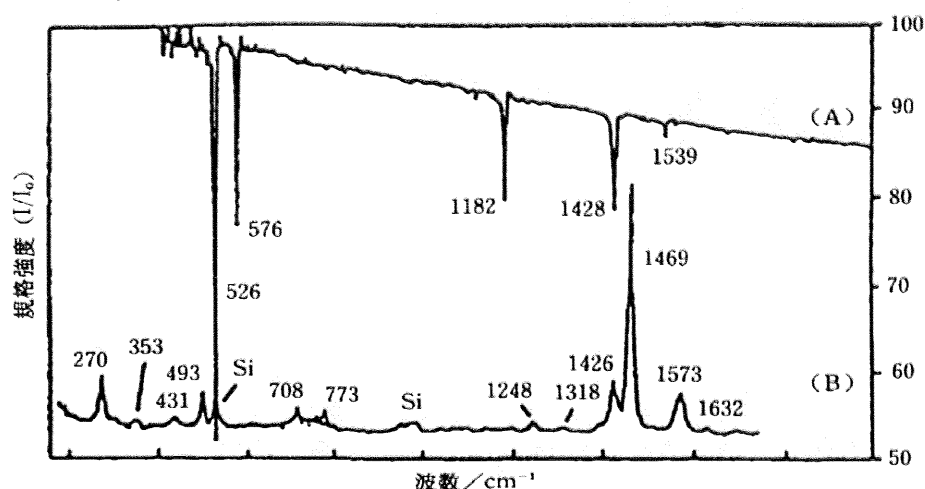


図 1-3 C_{60} の(A)IR[4]と(B)Raman スペクトル[8]。

c) 電子状態

C_{60} は 12 個の 5 員環と 20 個の 6 員環からなるサッカーボール構造なので、各炭素原子は 1 つの 5 員環と 2 つの 6 員環の結合点にある。6 員環をなす角度は 120° の sp^2 混成軌道間の角度であり、5 員環をなす角度 108° は、 sp^3 混成軌道間の $109^\circ 28'$ に非常に近い。 C_{60} の炭素原子の多くは、 sp^2 混成軌道に近い電子配置を持ち $sp^{2.28}$ である[9]。よって C_{60} は分子全体に π 共役が広がった分子として捉えることができるが、実際には完全に π 電子が非局在化しているわけではなく、5 員環と 6 員環の間の結合 (5-6 結合) よりも 6 員環と 6 員環の間の結合 (6-6 結合) の間にある電子の密度のほうが高い。そのため C_{60} 分子は 6-6 結合の方に付加反応などが生じやすくなっている。また、 C_{60} 分子の分子軌道の最も大きな特徴は、 C_{60} 分子の持つ I_h という非常に高い対称性に由来した多くの縮退軌道の存在である。下に示すように、HOMO は 5 重、LUMO は 3 重に縮退している。

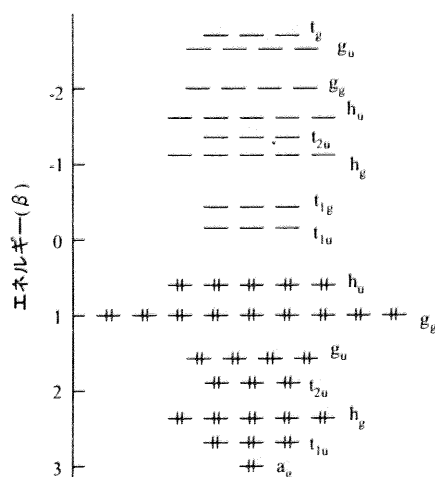


図 1-4 Hückel 近似で求めた C_{60} の分子軌道[10]。

(3) 固体 C_{60}

a) 結晶構造

固体 C_{60} フラーレンは室温、大気圧下においては面心立方構造(fcc 構造)をとり、空間群は $Fm-3m$ である(高温相)[11]。この相では、 C_{60} 分子は結晶中で等方的に自由回転しているため、X線回折では単位格子内の4つの C_{60} 分子はどれも直径0.71 nmの球殻に見え、等価になる(^{13}C の固体 NMR の吸収線幅から見積もられた回転の相関時間は 10 ps のオーダーである[12])。この C_{60} 分子の運動は連続的にまわる回転拡散である[13]。

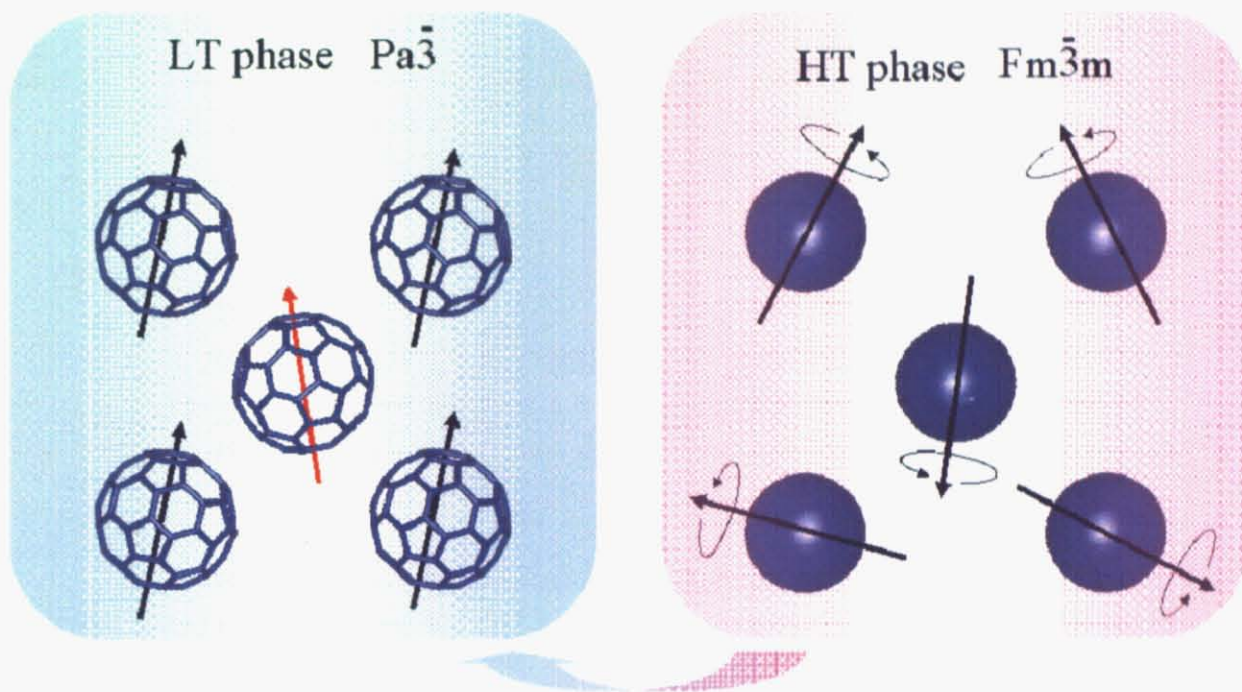


図 1-5 C_{60} 分子の回転凍結に伴う構造相転移の模式図。

しかし実際には C_{60} 分子自体は完全な球体ではなく、電子密度分布は一様ではない。そのため、隣接する C_{60} 分子同士の相対的な方位によって、互いの電子雲のクーロンポテンシャルが異なる。このポテンシャルには多くの極小方位が存在し、自由に回転するためにはポテンシャル障壁($E = 35$ meV)を越える必要がある。温度を下げると(< 260 K)、 C_{60} 分子はこのポテンシャル障壁を越えて自由に回転することが出来なくなり、特定の方位に固定されてしまう。分子の回転が止まると、 C_{60} 分子を球殻とはみなせなくなる。すなわち、 C_{60} 分子の重心は fcc の格子点上にあるが、4つの分子の方位は互いに対称性で規定され、もはや等価ではなくなる。対称性の低下により、結晶構造は単純立方構造(sc 構造)、空間群は $Pa-3$ となる(低温相)。この相転移は一次相転移である。

b) 電子構造

固相においても C_{60} の分子軌道は自由分子の場合の C_{60} の分子軌道とほとんど変わらない。また、分子性結晶であるので分子間の電子雲の重なりも小さく、バンド構造も C_{60} の分子軌道を強く反映している[14]。そのため、バンドが重ならず、HOMO-LUMO ギャップが空いたま

まで半導体となる。このバンドの重なり的小ささと、 C_{60} 分子の分子軌道の縮重度の高さとの相乗効果によって、各バンドが高い状態密度を持つ。

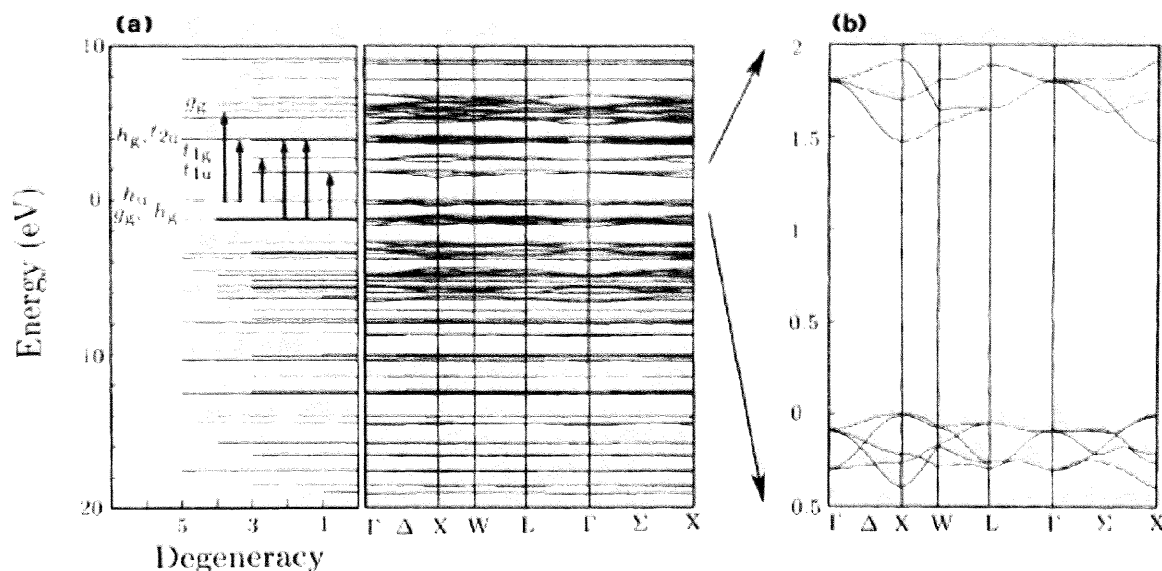


図 1-6 (a)孤立した C_{60} のエネルギー準位(左)と fcc 構造の C_{60} 結晶のバンド構造(右)。
矢印は 6 eV 以下の光学許容遷移を示す。(b)エネルギーギャップ付近の拡大図[14]。

1.2 内包フラーレン

前節までに、 C_{60} フラーレンの基本性質について述べてきた。基本的な性質が調べられた後の C_{60} に関する研究としては、置換基による分子修飾や固体 C_{60} への金属ドーピングなどが行われてきた。内包フラーレンの研究はこれらの研究とは対を成すアプローチである。すなわち、 C_{60} の外側からのアプローチに対して内側からのアプローチである。

C_{60} フラーレンの内側には直径約 4 Å の真空空間が存在する。この真空空間に原子や分子を内包させたフラーレン化合物を総称して内包フラーレンと呼ぶ。(内包フラーレンの表記として内包原子を X としたとき、 $X@C_n$ という表記法を用いる。)内包される原子・分子としては、金属原子、希ガス原子[15,16,17]、N[18]、P 原子[19]、水素分子[20]などが挙げられる。

この節では原子内包フラーレンについて述べる。原子内包フラーレンは内包原子によって金属内包フラーレンおよび非金属原子内包フラーレンに分類される。

(1) 金属内包フラーレン

よく知られているのが 1~3 個の金属原子を内包させた金属内包フラーレンである。一般的なフラーレンの合成法はレーザー蒸発法とアーク放電法が知られているが、これらの合成法の炭素供給源である炭素棒等に金属を一定の割合で混合させて合成を行うことで金属内包フラーレンは合成される。

金属内包フラーレンの大きな特徴は、主に C_{60} よりも大きな高次フラーレンに内包されるということである。 C_{74} , C_{80} , C_{82} といった大きなケージを持つフラーレンに金属原子は内包され

る。 C_{60} に金属原子が内包されるという報告は非常に少ない。

また金属内包フラーレンは内包された金属原子からフラーレンのケージへ電荷の移動が起こる。そのため例えば $Y@C_{82}$ の場合は、 $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$ という状態で安定に存在することになる。電荷の移動した金属内包フラーレンは、電荷を変化させた場合ケージの電荷のみが変化していき、中心金属の電荷はほとんど変化しないことが観測されている。これは金属内包フラーレンを、内包原子を原子核・フラーレンケージを電子殻に見立てた超原子と考えることができる。また金属内包フラーレンはこの電荷移動の結果、もう1つの重要な特徴を示す。内包原子とフラーレンケージの間でクーロン相互作用が生じるために、内包原子がケージ内中心でなく、ケージ側に偏った位置に安定に存在するという点である。図1-7は *ab initio* 理論計算から得た $Y@C_{82}$ の分子構造である。内包された Y 原子がケージに偏っていることがわかる。

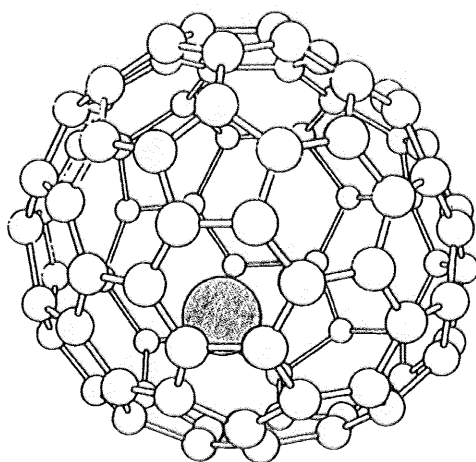


図 1-7 $Y@C_{82}$ の分子構造[21]。

金属内包フラーレンは内包される原子が豊富であり、内包する数も単数のみでなく複数名も可能であること、更に主に高次フラーレンに内包されるために多数の異性体が存在することからその研究分野がかなり広い。更に MRI の造影剤としての有用性やドラッグデリバリーシステムへの応用など今後大きな発展が期待される分野である。

(2) 非金属原子内包フラーレン

フラーレンに内包される非金属原子としては、He, Ne, Ar, Kr, Xe 原子などの希ガス原子と N, P 原子が知られている。以降で詳細を述べる。



図 1-8 非金属内包フラーレンの分子構造。

a) 希ガス内包フラーレン

希ガス内包フラーレンは、高圧(~1000 atm)の希ガス雰囲気下でフラーレンを加熱することで得られる[15]。この時、希ガス原子は C_{60} に選択的に内包されることが知られている。希ガス原子は化学反応性をほとんど持たないことから、加熱によってフラーレンの炭素原子間の結合が一時的に切断されることで穴が開き、そこに希ガスが衝突することで内包されと考えられている。また、金属内包フラーレンとは異なり、ケージとの電子の授受は無い。そのため、ケージと内包された希ガス原子との間に働く相互作用は van der Waals 相互作用が支配的である。そのため、内包原子がケージ中心に存在し、希ガス原子内包に伴う C_{60} ケージの対称性の低下は無い。すなわち、希ガス原子内包に伴う C_{60} フラーレンの物性の変化はほとんど無いと考えられていた。

しかし近年、希ガス原子の内包効果に関する発見がいくつかなされた。

i) ^{13}C -NMR の chemical shift

chemical shift は対象原子の結合状態や電子密度の分布などによって変化する。すなわち、希ガス原子の内包に伴う chemical shift の変化は C_{60} ケージの炭素原子間の結合状態が内包原子によって影響を受けていることを示している。

ii) 分子振動数の変化

分子振動数は、振動している原子の受けるポテンシャルの曲率によって決まる。ケージ上の炭素原子のポテンシャルが変化した原因としては、動径方向の内包原子-炭素原子間の van der Waals 相互作用および内包原子の外殻電子によるケージ上の電子密度(結合状態)が変化したことが候補として挙げられる。

表 1-1 C_{60} に対する希ガス原子内包に伴う ^{13}C -NMR の chemical shift[22,23,24]。

	Shift / ppm
C_{60}	143.23
$\text{Ar}@C_{60}$	+0.17
$\text{Kr}@C_{60}$	+0.39
$\text{Xe}@C_{60}$	+0.96

表 1-2 C_{60} に対する Ar および Kr 原子内包に伴う IR および Raman 活性な分子振動数変化[25]。

	C_{60}	Shift	
		$\text{Ar}@C_{60}$	$\text{Kr}@C_{60}$
Raman			
$H_g(1)$	277.2	2.5	3.4
$H_g(2)$	436.5	3.7	4.5
$A_g(1)$	500.8	0.4	0.1
$H_g(3)$	(711)		
$H_g(4)$	777.0	-0.5	-1.9
$H_g(5)$	1104.6	-1.3	-3.1
$H_g(6)$	1252.5	-2.3	-3.0
$H_g(7)$	1427.6	-2.4	-3.4
$A_g(2)$	1472.4	-1.6	-2.9
$H_g(8)$	1577.4	-1.9	-3.3
IR			
$F_{1u}(1)$	526.2	2.0	1.4
$F_{1u}(2)$	575.8	0.8	0.1
$F_{1u}(3)$	1182.3	-0.6	-1.3
$F_{1u}(4)$	1428.7	-0.6	-0.9

iii) 超伝導転移温度の変化[25]

^{13}C -NMR の chemical shift 変化および IR、Raman スペクトルの分振動数変化はいずれも内包された希ガス原子が C_{60} 分子に与えた影響である。固体 C_{60} に与えた影響として現在までに観

測されているのは超伝導転移温度の変化である。まず、 C_{60} 化合物の超伝導について説明する。

fcc 構造の C_{60} 結晶には半径 1~2 Å の空隙が存在し、他の原子、分子を容易に取り込むことが出来る。固体 C_{60} が半導体であるので、金属イオンを挿入して電子を与えると金属化し、金属の種類によっては超伝導(第二種、BCS)を示す。 C_{60} 化合物の超伝導転移温度は比較的高く、アルカリ金属と C_{60} の化合物では 33 K[26]に達する。これは、銅酸化物高温超伝導体、 MgB_2 [27] に次ぐ値である。 C_{60} 化合物の超伝導体がこのような高い転移温度を示すことは、BCS 超伝導体の転移温度の式(式 1-2)から理解できる。

$$T_c = 1.14(\hbar\omega/k_B)\exp(-1/N(E_F)V) \quad \text{式 1-2}$$

(ω : デバイ振動数、 $N(E_F)$: フェルミ面での状態密度、 V : 励起を媒介とした電子-電子間の相互作用の強さ)

すなわち

1. 軽い炭素原子が、強い共有結合によって結びついているために高いデバイ振動数を持つ。
2. C_{60} の 3 重に縮重した LUMO に起因して、伝導帯の状態密度が高い。

の 2 点が C_{60} 超伝導体の高い超伝導転移温度の起源である。

希ガス原子の内包に伴う転移温度の変化は、 C_{60} の化合物の転移温度のおよそ 10 % である。この値は希ガス原子内包による分子量増加から見積もられる同位体効果よりも大きく、分子振動数の変化を考慮しても説明出来ない。また、状態密度に関しては現在のところ測定されていない。

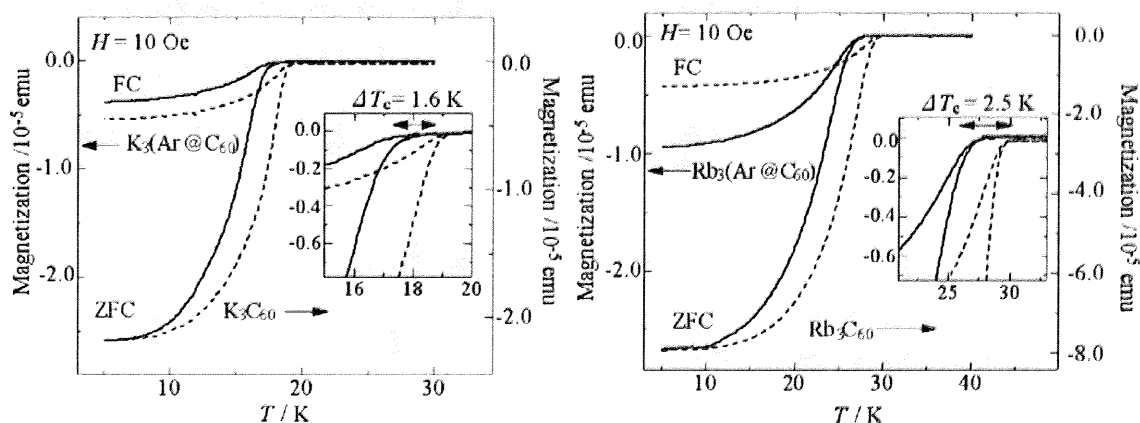


図 1-9 アルカリ金属をドーピングした C_{60} および $Ar@C_{60}$ の磁化率測定。

上図は K ドープ、下図は Rb ドープ[25]。

これらが現在までに確認された希ガス原子の内包効果である。 C_{60} 分子そのものに対する内包の効果に対して、超伝導転移温度という固体 C_{60} のパラメータの変化は非常に大きい。このことから、ドーピングしていない固体 C_{60} の物性への内包効果についても興味をもたれているが現在のところ報告は無い。

b) 窒素内包フラーレン

希ガス原子以外の非金属内包原子としては、窒素およびリン原子が知られているが、ここでは窒素原子に特化して述べる。また、窒素原子は高次フラーレン($C_n: n>60$)にも内包されるが、本研究では C_{60} の内包フラーレンのみを扱う。

窒素原子内包フラーレンは原子状窒素(イオンビーム[28]あるいはグロー放電[29]を用いる)を C_{60} に接触させることで合成する。合成経路としては、希ガス内包フラーレンと同様のプロセスと、 C_{60} ケージと一度結合を作ってから内包されるプロセスの2つが候補に挙げられているが結論は出ていない。

窒素原子内包フラーレンが希ガス内包フラーレンと異なっている点としては、

- i) 窒素原子は希ガス原子とは異なり非常に不安定である。
- ii) 閉殻構造の希ガス原子に対して、窒素原子は三重に縮退した $2p$ が半分占有されているため、 $S=3/2$ のスピンモーメントを持つ。

が挙げられる。

希ガス原子とは異なり、窒素原子は非常に化学反応性に富んでいるので、大気中では窒素分子 N_2 , NO_x や有機化合物として存在する。原子状の窒素を観測できるのは、プラズマ中などの特別な条件下のみである。そのような不安定な窒素原子が炭素原子で構成されたフラーレンケージに内包され、ケージと化学反応を起こさずにいるというのは非常に驚くべきことである。内包されているのが窒素原子であることは、電子スピンの観測から示されている。通常、窒素原子が他の原子と結合を作ると、最外殻の $2p$ 軌道の3電子が結合に寄与するため、電子スピンが消失してしまう。しかし、内包された窒素原子とケージとの間には化学結合が存在しないので電子スピンがそのまま残っている。この電子スピンの観測には電子スピン共鳴(Electron spin resonance: 以下 ESR)が用いられた。図 1-10 に $N@C_{60}$ の ESR スペクトルを示す。3本および2本のピークは、それぞれ ^{14}N , ^{15}N の核スピン量子数 $I=1, 1/2$ に相当する超微細分裂の結果である。ESR スペクトルを解析すると、 g 値の値($g=2.002$)から軌道角運動量の影響がほとんど無い、すなわち $2p$ が半閉殻であることが示される。これがケージとの結合が無いことの根拠である。この ESR スペクトルの最も大きな特徴は、他に例の無いほどのピークの線幅の狭さである。ESR ピークの線幅は緩和時間の逆数に比例しており、内包された窒素原子の緩和時間が非常に長いことを示している。内包された窒素原子の電子スピンがケージと強く相互作用せず、またケージが外部の影響を遮蔽していることがこのような以上に長い緩和時間を持つ原因である。

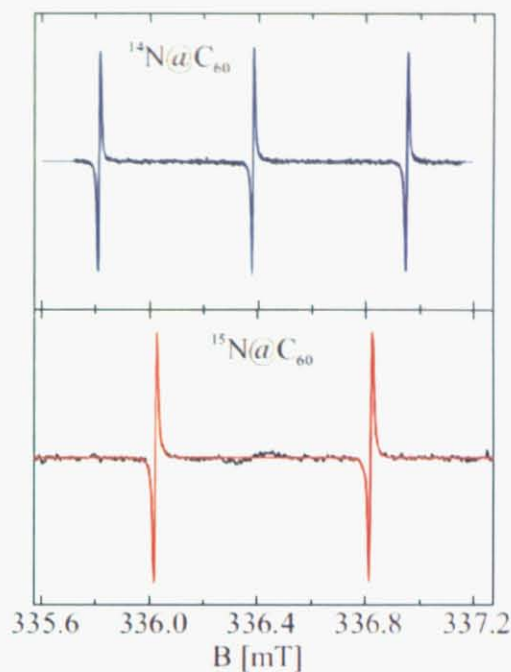


図 1-10 N@C_{60} の ESR スペクトル。上図は ^{14}N 、下図は ^{15}N の内包フラーレン[28]。

上記の結果は内包された窒素原子が、孤立した窒素原子と同じであることを示しているが、そうではない点も観測されている。例えば、原子核上での電子の存在確率の指標となる超微細構造定数が、フラーレンケージに内包されることで孤立した窒素原子の値である 0.38 mT[30]から 0.57 mT [31]に増加する。このことから、ケージに内包されることで窒素原子の原子軌道の広がりが抑えられていることが推測される。しかし、その定量的な評価はなされていない。

N@C_{60} の応用および物性としては以下のようなものが期待される。

a) 磁性

N@C_{60} は $S = 3/2$ のスピンモーメントを持つ分子磁石と考えることが出来る。この分子が結晶となったときにどのような磁性を示すのかということは非常に興味深い。また、強磁性転移を示すことで知られる TDAE- C_{60} (TDAE: tetrakis-dimethyl-aminoethylene 図 1-11)[32]の C_{60} を N@C_{60} で置き換えることによる磁性の増強も魅力的である。

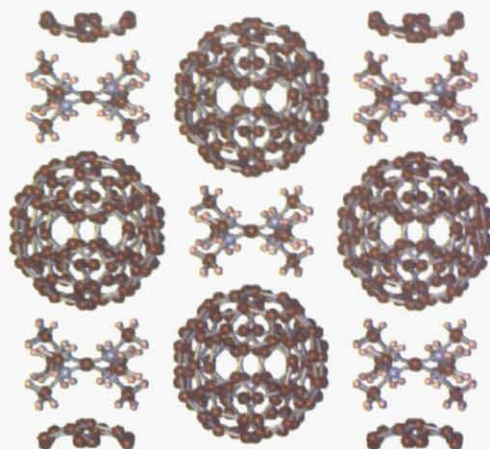


図 1-11 TDAE-C₆₀ の結晶構造。

b) 超伝導

希ガス内包フラーレンの項で触れたように C₆₀ のアルカリ金属化合物は比較的高い温度で超伝導転移を示す。この C₆₀ にスピンを持っている窒素原子を挿入すると磁性をもった超伝導体の合成が可能と考えられている。

c) 量子コンピュータ

N@C₆₀ の持つ電子スピンの最大の特徴はケージによるシールドのおかげで非常に長い緩和時間を持つことである。この特徴を生かせるのが量子コンピュータの q-bit としての応用である。q-bit となるものは、計算終了まで現在の状態を維持しなければいけない。これはすなわち緩和時間が十分に長くなくてはならないということである。試算によれば、N@C₆₀ の緩和時間はこの条件をクリアしており、応用可能と考えられている[33]。また、C₆₀ の化学反応はよく研究されており、モジュールとして配列させるのも可能である。

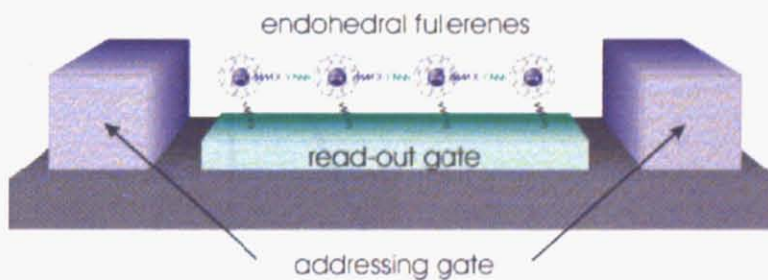


図 1-12 N@C₆₀ を用いた量子コンピュータの模式図[34]。

(3) 非金属原子内包フラーレン研究の問題点

今まで述べてきたように希ガス内包フラーレンおよび窒素原子内包フラーレンは、非常に多くの研究の余地がある分野である。しかし、その研究はあまり進んでいない。その理由は多量の試料を得ることが困難であるからである。

a) 合成

希ガス内包フラーレンの合成には、高温($\sim 650^{\circ}\text{C}$)高压($\sim 1000\text{ atm}$)という過酷な条件が必要で、そのためには大がかりな装置を必要とする。収率についてはこの合成条件下でさえ、触媒としての KCN を用いても、1%程度である[35]。

窒素内包フラーレンの合成法には、窒素原子の供給源としてイオンビームまたはグロー放電を用いる。イオンビームを用いる方法は収率が比較的高い($10^{-4}\sim 10^{-5}$)が、大きな装置が必要なのに加えて一度に合成に用いる C_{60} の量が少ない($\sim 1\text{ mg}$)。一方、グロー放電装置では、大量の C_{60} (100 mg)を原料として用いることが出来るが収率が低い($10^{-5}\sim 10^{-6}$)。

b) 分離

合成の項でも書いたとおり、非金属内包フラーレンは非常に収率が低い。この収率の低さから出てくる問題が分離である。非金属原子が C_{60} 分子へ内包されても化学的な特徴がほとんど変化しない。そのため、 C_{60} と非金属内包フラーレンの分離には多大な困難を伴う。フラーレン類の分離によく使われるのが高速液体クロマトグラフィー(High Performance Liquid Chromatography: HPLC)であり、非金属内包フラーレンの分離にも用いることが出来る。ただし、最も分離効率のよいカラム(Bucky-prep)を用いても分離係数は 1.02~1.04 程度にしかならない(移動相:トルエン)。これは C_{60} がカラムを 1 h で通過したときに非金属内包フラーレンが 1~2 min 後に出てくることを意味している(図 1-13 参照)。また、通過に時間をかけるほど、同じ溶質でも通過時間にばらつきが生じてしまう。その結果、下図のように混在領域が大きくなって、分離が困難になる。

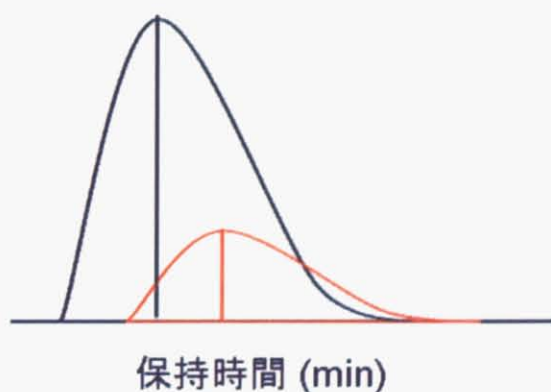


図 1-13 カラムを用いた非金属原子内包フラーレン分離の模式図。

縦軸はその時間に流出する溶質の量。

2 目的

C₆₀ 研究において、C₆₀ 分子への化学修飾や C₆₀ 結晶中の空隙への原子・分子ドーピングの効果と同様に、C₆₀ 分子の内部真空空間へ挿入された原子・分子が C₆₀ 分子および結晶にどのような影響を及ぼすかは非常に興味深い。

金属原子の内包は、内包された金属原子からケージへの電荷の移動が起き、またそれに伴うケージの対称性の変化を伴う。そのため、分子および結晶の性質は化学修飾したかのように大きく変化する。一方、非金属原子の内包は電荷移動および対称性の変化を伴わないので、空の C₆₀ の性質を残したまま、その物性をソフトに変化させることが出来ると考えられる。

本研究では、C₆₀ に内包する非金属原子として窒素原子および希ガス原子(Ar, Kr)を採択し、原子内包効果の観測および機構解明を目的とした。それぞれの内包フラーレンごとの詳細な目的を以下に述べる。

窒素内包フラーレン：窒素原子は化学的に不安定であり、プラズマ中などの特殊な条件下でないと存在しない。そのような窒素原子が C₆₀ 分子中で安定に存在するのは驚くべきことである。この内包された窒素原子は van der Waals 相互作用などによって分子および結晶に影響を与えると考えられる。さらに、結晶に金属原子をドーピングしてケージ上に孤立電子を存在させたり、磁性原子を挿入したりすることによる新たな物性の開拓も興味深い。しかし、それらの物性の観測には mg オーダーの純粋な窒素原子内包フラーレン(N@C₆₀)が必要である。これは合成と分離にかかる時間を考えると実現は難しい。そのため、今のところ内包の効果は報告されておらず、内包された窒素原子に関しても ESR から得られる情報がほとんどである。

そこで本研究では、C₆₀ ケージへの窒素原子内包の効果を考えるための手段として、X 線光電子分光を用いて内包窒素原子の波動関数の状態を明らかにすることを目的とした。その結果から内包窒素原子がケージに与える影響に関して考察できる。また、X 線光電子分光は N@C₆₀ を単離する必要が無く、少量の試料でも高輝度の X 線を用いれば測定の実現可能性が高い。

希ガス内包フラーレン：C₆₀ フラーレンへの希ガス原子の内包効果の特徴は希ガス原子という安定な分子を内包している点である。希ガス原子は閉殻構造をとっており、ケージとの反応は起こらないと考えてよい。すなわち電荷の移動を伴わない、純粋な原子内包効果のモデルケースと考えることが出来る。また、内包できる希ガス原子は He, Ne, Ar, Kr, Xe の 5 種類であり、内包原子を変えることで系統的な変化を起こすことが期待される。

希ガス原子の内包に伴って、C₆₀ 分子(分子振動数、¹³C-NMR)および C₆₀ のアルカリ金属化合物(超伝導転移温度)への内包効果が既に報告されている。内包された原子が C₆₀ ケージに与えた影響がどのように C₆₀ 化合物の超伝導転移温度の変化につながっていくかについて興味

がもたれている。その機構の解明には C_{60} の超伝導体の様々な物性測定が必要であるが、純粋な試料を作るのが難しく、精密な測定ができないのが現状である。また、内包原子が C_{60} に与えた影響がどのように超伝導転移温度の変化をもたらしているかを理解するには、超伝導体の母体である C_{60} 結晶の物性を理解する必要がある。

本研究では、純粋な C_{60} 結晶に対する希ガス原子内包効果を観測し、 C_{60} 分子への内包効果および希ガス内包に伴う超伝導転移温度の変化との関連性を明らかにすることを目的とする。

3 窒素内包フラーレン

3.1 合成

(1) 自作グロー放電装置による $N@C_{60}$ の合成

序論で述べたとおり $N@C_{60}$ の合成方法には2通りあり、一つはイオンビーム、もう一つはグロー放電を用いる方法である。本研究で用いたのはグロー放電法である。その理由を以下で解説する。

$N@C_{60}$ は分離が困難であるが、本研究では単離を目的としていない。すなわち、収率が低くても最終的に $N@C_{60}$ をより多く得られる方法が望ましい。序論でも述べた収率および一度に合成に用いる試料量を考えると、グロー放電法はイオンビーム法の10倍程度の量を一度に合成することができる。また、グロー放電法の利点として、装置の構成が比較的単純で自作が容易に出来ることも挙げられる。

グロー放電装置の電極およびその他の金属部分にはSUSを用い、中央部分は石英管を用いた。陰極は内部が空洞になっていて、別のSUS管を通して冷却水を流せるようにした(図3-1)。

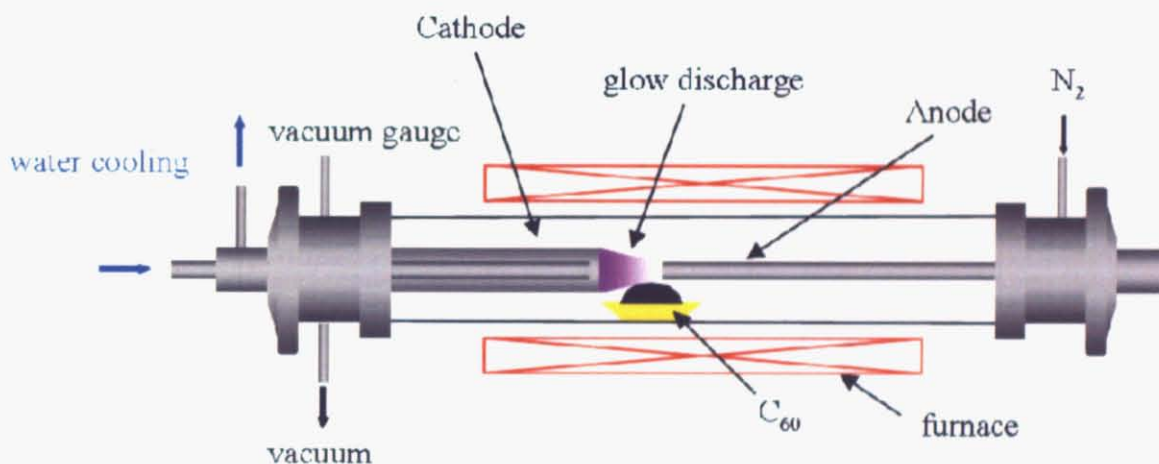


図 3-1 グロー放電装置模式図。

ロータリーポンプによって内部を1 Torr に引きながら原料としての N_2 ガスをフローさせ、電極間に約0.5 kV の電圧をかけてグロー放電を発生させた。グロー放電中の窒素プラズマと反応しやすいように放電の真下にアルミナポートに乗せた C_{60} をセットし、電気炉を用いて650°C に加熱した。昇華した C_{60} は、予め内部に冷却水を流してある陰極に体積していく。反応時間は仕込んだ試料が昇華しおわる程度(〜5 h)とした。

反応後の試料はスパーテルを用いて削り取り、トルエンに入れて超音波洗浄器で粉碎し、トルエンに可溶性成分のみを抽出した。

(2) N@C₆₀ 合成の ESR による確認、定量

トルエン溶液の中に N@C₆₀ が存在していることは、ESR を用いて確認した。図 3-2 に ESR のスペクトルを示す。スペクトルが ¹⁴N の核スピン量子数 $I=1$ による超微細構造分裂を起こし三本に分裂している。また、ほぼ 2 に近い g 値の値、室温にもかかわらず非常に鋭いピークであることなどから N@C₆₀ の合成に成功したと判断した。中央のピークの低磁場側にブロードなピークが存在し、不純物の存在を示唆している。この不純物はトルエンに可溶であることから、フラレーン類であることが推測され、以降の HPLC による分離で除去できると考えた。

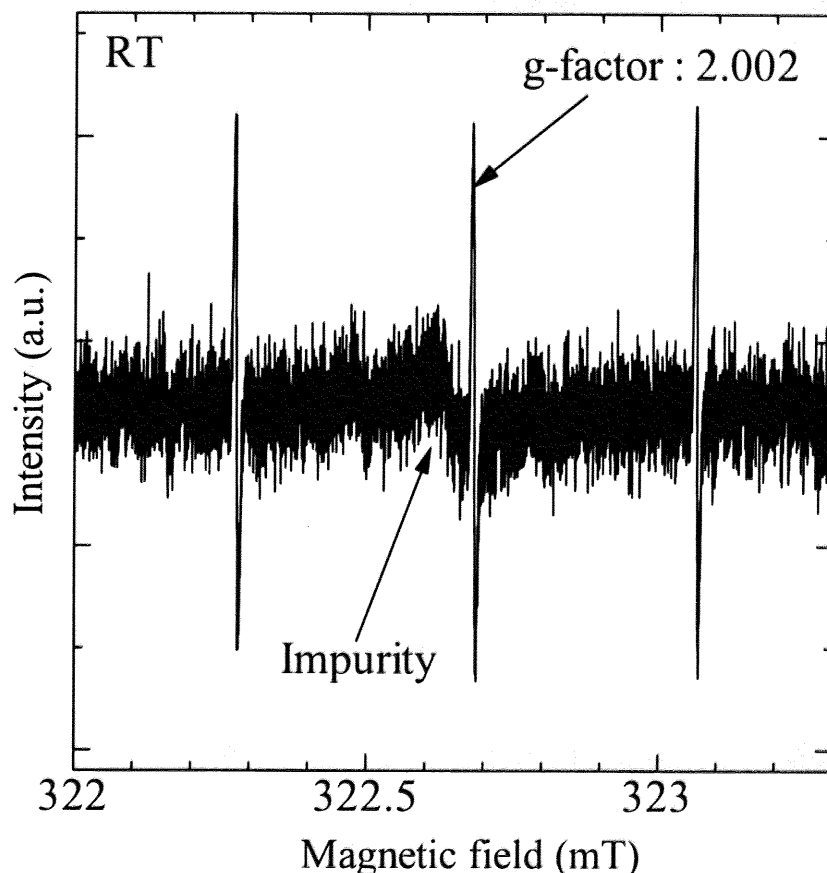


図 3-2 合成直後試料のトルエン溶液の ESR スペクトル。

ESR は電子スピンの共鳴吸収を観測するので、その吸収量は電子スピンの数に比例する。予め濃度の分かっている標準試料を用いれば、試料中の電子スピンの数、すなわち N@C₆₀ の含有量を求めることが出来る。

標準試料としては、1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (以下 DPPH) および Mn²⁺/MgO を用いた。Mn²⁺/MgO は測定装置に備え付けられている。まず、濃度既知の DPPH のトルエン溶液を用意して、Mn²⁺/MgO と共に測定した。(図 4-3)

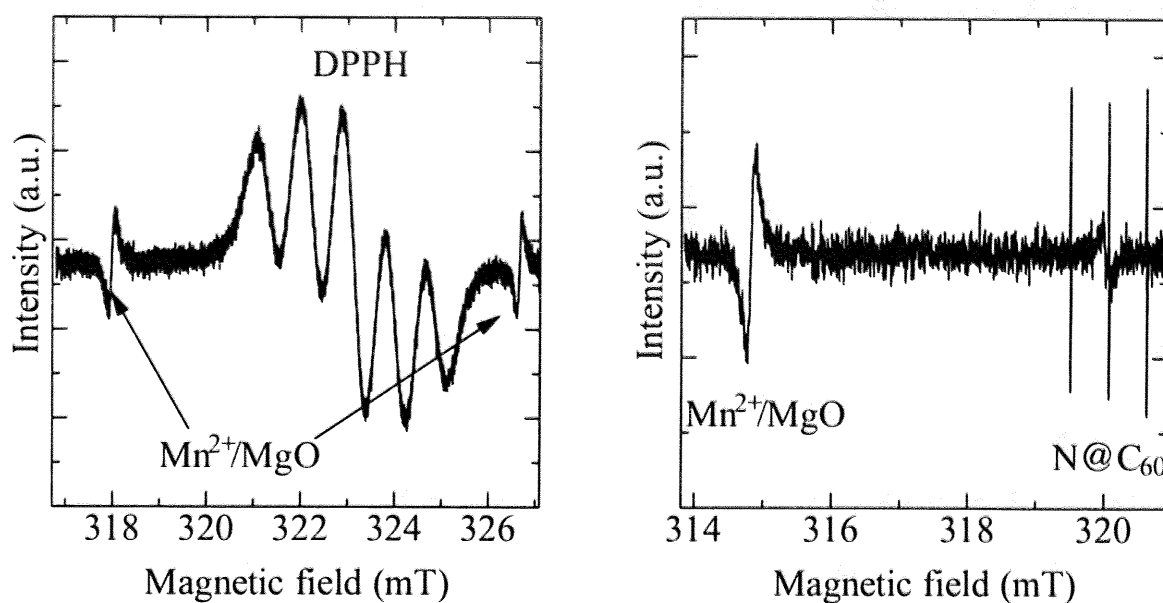


図 3-3 左 : DPPH のトルエン溶液および $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ の ESR スペクトル。
右 : 合成した N@C_{60} のトルエン溶液および $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ の ESR スペクトル

ESR のスペクトルは 1 次微分型として測定されているので総吸収量を求めるにはピークを二回積分すればよい。また、一つの窒素原子が持つ不対電子は 3 つなので 3 分裂したピークのうち一つについて行えば原子数が求められる。同様に DPPH は不対電子が一つなのでピーク全てから計算を行った。 Mn^{2+} は強度補正のために用いた。すなわち、 N@C_{60} および DPPH の測定において Mn^{2+} の総量は変わらないとして計算を行った。

ピーク強度から計算した結果、 N@C_{60} は約 1 μg 合成されたことが確認された。

3.2 HPLC を用いた分離

序論でも述べたとおり、Bucky-prep カラムを用いても一度の HPLC プロセスでは N@C_{60} と C_{60} の分離は出来ない。そこで C_{60} のみを段階的に取り除いていく方法をとる。

HPLC におけるチャートの模式図を図 3-4 に示す。縦軸は流れ出る溶質の量を表す。このピークが C_{60} のものとする、 N@C_{60} のピークがわずかに右側に出ることが知られている。つまり、 C_{60} ピークの前半部分には N@C_{60} はほとんど存在しない。そこで、ピークの後半部分のみを回収すれば、 C_{60} のみが除去できる。このプロセスを繰り返すことで、 N@C_{60} を濃縮することが出来る。

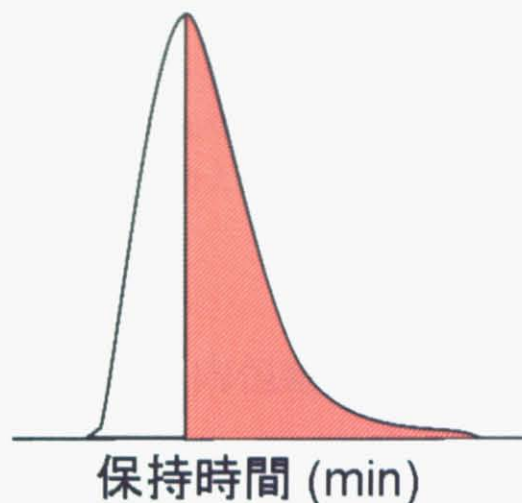


図 3-4 HPLC チャートの模式図。塗りつぶした部分のみを回収する。

N@C₆₀ の分離は 2 つの段階に分けて行った。

(1) 第一段階

HPLC : 島津製作所 HPLC(SCL-10A, LC-10AT, LC-8A, SPD-10A, FRC-10A)

カラム : Nacalai tesque Cosmosil Buckyprep Waters(28×250 mm)

分離の初期ではサンプルのトルエン溶液の量が 2 l 程度にもなり、現実的な時間で分離を進めるためには一度に多量の試料をインジェクトする必要がある。そのため、第一段階での HPLC にはポンプの送液量が多いものを選択した。また、カラムも比較的内径が大きく内容量の大きいカラムを選択した。移動相にはトルエンを用い、送液量は 25 ml/min で行った。サンプルは一度に 18 ml をインジェクトした。また、保持時間を長くするために、HPLC 内で溶液を循環させてカラムを何度も通過させるリサイクル法を用いた。分離後の回収した部分をロータリーエバポレータを用いて濃縮しさらに分離を行った。

分離を繰り返し、サンプルのトルエン溶液の量が 50 ml 程度になったところで第二段階へと進んだ。

(2) 第二段階

HPLC : JASCO GULLIVER 1500 series MD-1515, PU-1586, AS-1550, HU-1592-02, CO-2065,
および ADVANTEC 製 SF-3120

カラム : Nacalai tesque Cosmosil Buckyprep Waters (20×250 mm)

サンプルの量が減ったので一回のインジェクト量を抑えて分離を行った。第二段階で用いた HPLC は送液量が少ないが、カラムの温度調整が可能で分離の精度が高い。また、コンピュータによる制御も可能である。カラムは第一段階よりも細いものを用いて、理論段数を増やした。移動相はトルエンを用い、送液量は 10 ml/min で行った。また、第一段階と同様にリ

サイクル法および分離後の濃縮を行った。

N@C_{60} の合成量が $1\text{ }\mu\text{g}$ 以下と少ないので単離してしまうと粉末化が難しい。濃縮は C_{60} と N@C_{60} の混合試料の量が、X 線光電子分光測定での測定が可能と思われる 1 mg になった時点で終了した。分離による N@C_{60} の損失を考えると、最終的に N@C_{60} の C_{60} に対する割合は 10^{-4} のオーダーになっている。

3.3 X 線光電子分光による内包窒素原子の状態観測

(1) 実験の意義

本研究において行ったのは内包窒素原子の内殻 $1s$ 軌道の電子を対象とした光電子分光測定である。この項では $\text{N } 1s$ の光電子分光測定から得られる結果およびその結果から得られる情報について説明する。

C_{60} に内包された窒素が原子として存在していれば、 N 原子の最外殻の 3 重縮退した $2p$ 軌道を 3 電子が占有していて $S=3/2$ の状態になっている。この様な磁性原子に対して内殻電子の光電子分光測定を行うとピークの分裂が起こる。このピークの分裂は交換分裂と呼ばれる。

交換分裂：内殻電子が励起されると、その内殻の軌道には空孔が出来る。この状況は、実効的に内殻もスピンを持っているとみなすことが出来る。そのため、このスピンと外殻の孤立電子スピンの間の交換相互作用により、光電子放出後の終状態はいくつかの状態に分裂する。光電子スペクトルは始状態と終状態のエネルギー差を観測するので、ピークが分裂する。

孤立窒素原子に関して、Hartree-Fock レベルで求めた電子間相互作用パラメータから予測される光電子スペクトルを図 3-5 に示す。(計算は理化学研究所・播磨研究所 連携研究 量子材料研究グループ量子電子材料研究チームの田口氏に行っていた。)約 5 eV のスペクトルの分裂が予測された。この窒素原子の光電子スペクトルに関しては現在までに測定例は無い。

C_{60} に内包された窒素原子と、ケージとの間には電子の授受はないと考えられているが、孤立した窒素原子とまったく同じ状態ではないことが示唆されている。この孤立窒素原子との違いを交換分裂から見積もることが出来る。すなわち、電子間相互作用パラメータが実験結果を再現するような値を求めることで、波動関数の拡がり进行评估する。この波動関数の状態から、窒素原子とケージの間の相互作用について考察することが出来ると考えられる。

また、窒素原子の交換分裂の観測は光電子分光の研究においても興味深い。固体中の遷移金属の $3s$ 光電子スペクトルの分裂は、交換分裂だけでは説明できないことが知られている [36]。このようなケースに対して、本研究で扱う C_{60} に内包された窒素原子はシンプルな交換

分裂のモデルと見る事ができる。

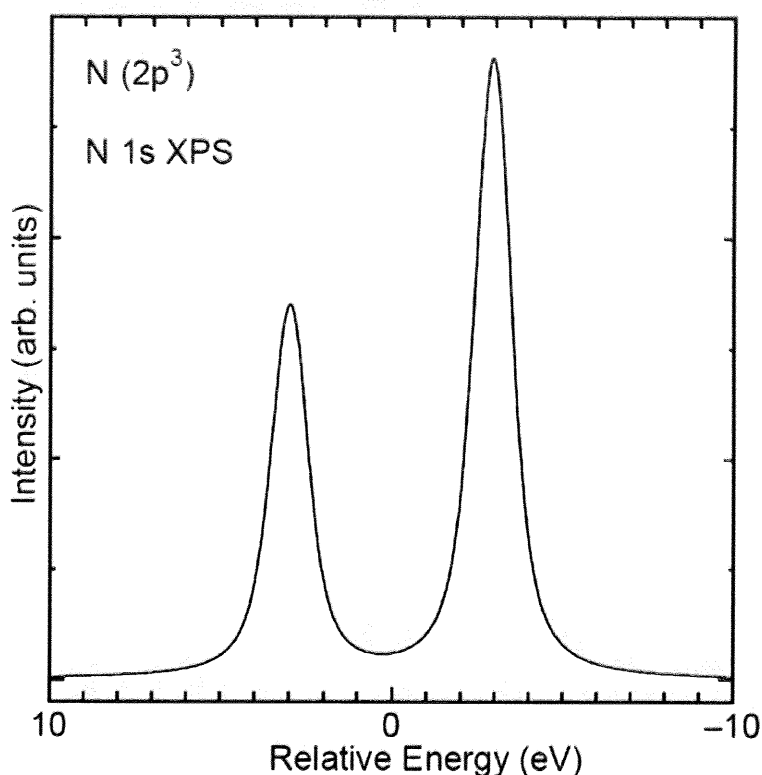


図 3-5 予測される窒素原子の 1s の光電子スペクトル。

(2) 実験装置および測定条件

N@C₆₀ の収量が非常に少ないので、光電子分光には高輝度な X 線を必要とする。そこで本研究では、SPring-8 の BL17SU の固体光電子分光装置を用いた(図 3-6)。SPring-8 で得られる単位時間当たりの X 線の光子数は通常の X 線管で得られるものの 10⁸ 倍にもなる(図 3-7)。

粉末試料を測定に用いたのだが、その測定試料の粉末化にはいくつか工夫を施した。C₆₀ の結晶には大きな空隙が存在する。そのため、溶液試料を粉末化すると結晶中に溶媒分子が残留することが知られている。この溶媒分子を除去するため、粉末化は 150℃ に熱したスライドガラス上にトルエン溶液を滴下し、粉末化したら更に滴下するという作業を繰り返した。スライドガラス上に広げることで効率よく溶媒が蒸発する。さらにこのスライドガラスをバキュームオープンに入れ、ロータリーポンプで吸引(~10 Torr)しながら 120℃ に加熱して残留溶媒を取り除いた。

粉末状態の試料を測定装置内にセットするために、粉末試料のマウントには Ag テープおよび In 板を用いた。In 板は表面を 40 μm のラッピングフィルムで研磨してから用いた。両者とも粉末をこすってつけた。また、位置を合わせるために、蛍光粉末を塗布した銀テープも共に入れた(図 3-8)。

測定は室温で行い、X 線の波長は 1000 eV、分解能は 320 meV に設定した。また、予め Au

のフェルミ準位 E_F を測定し、結合エネルギーの補正を行った(図 3-9)。

高輝度の X 線を得るため、入射光のスリットは内部の真空度が 1×10^{-6} Pa を超えない範囲で出来るだけ大きくした。

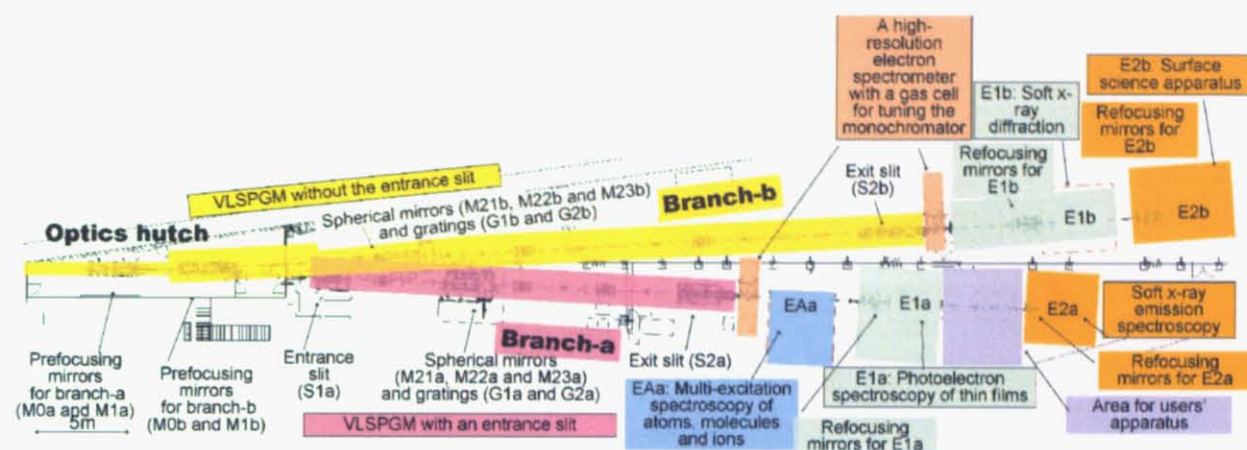


図 3-6 BL17SU の各部説明[37]。今回使用したのは E1a の光電子スペクトル装置。

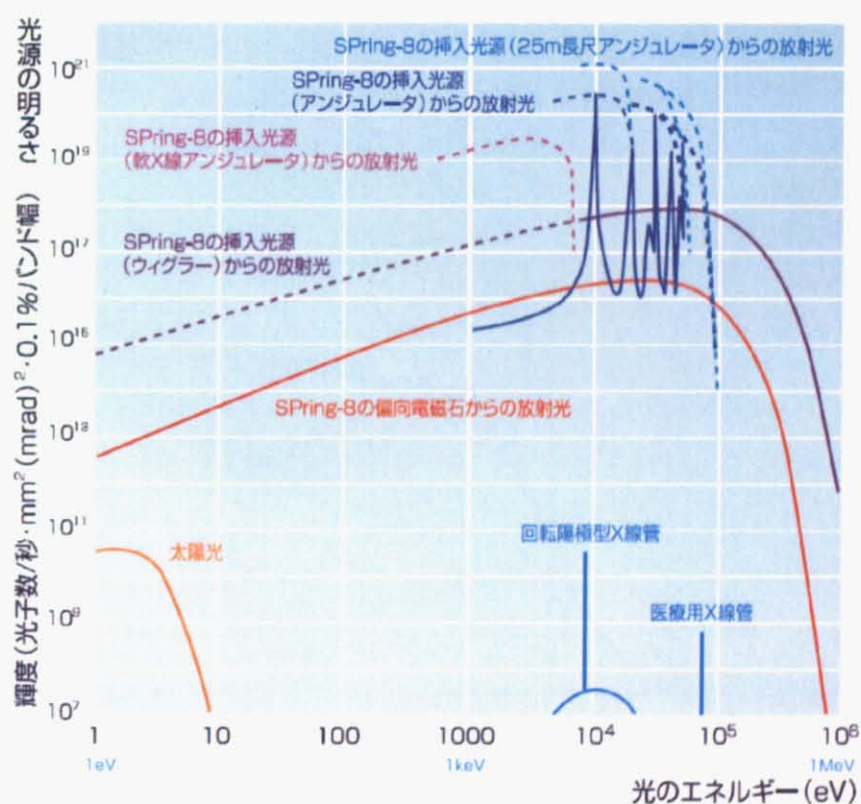


図 3-7 装置ごとの得られる X 線の光子数とエネルギーの相関図。

(提供：(財) 高輝度光科学研究センター)。

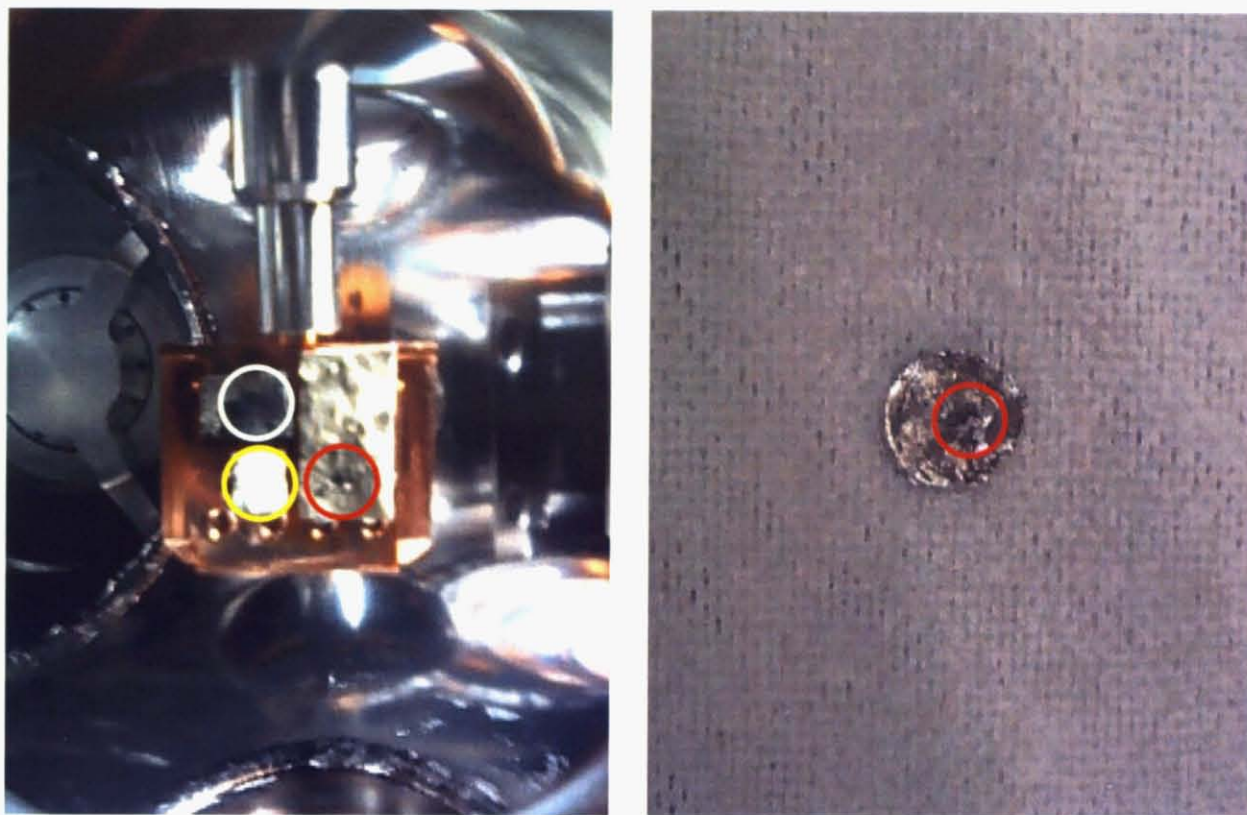


図 3-8 右：銀テープ 左：In 板上にマウントした $N@C_{60}$ 。
赤丸： $N@C_{60}$ 白丸： C_{60} 黄丸：蛍光粉末。

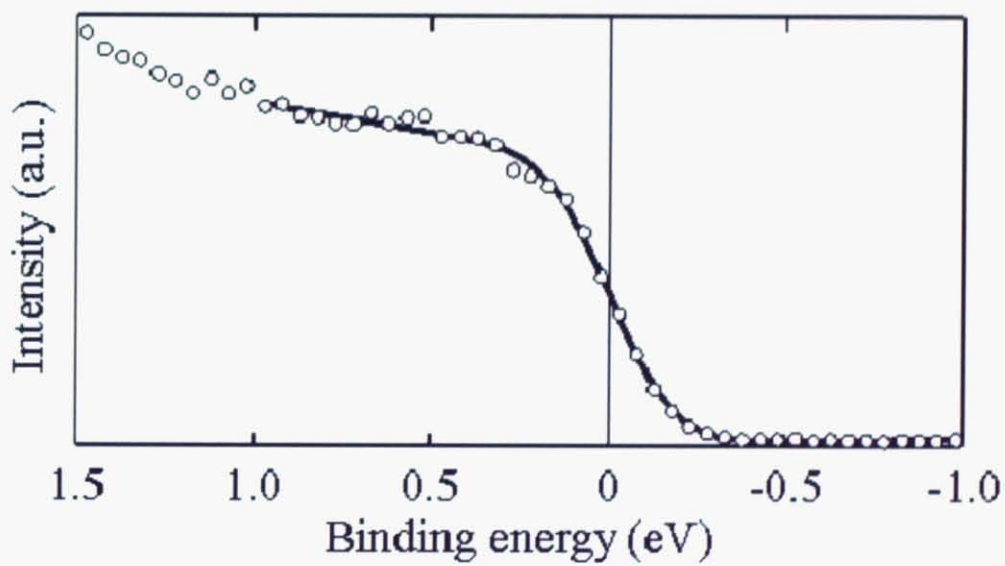


図 3-9 Au の光電子分光スペクトル。 E_F を 0 とした。実線は近似曲線。

(3) 測定結果

N@C₆₀の測定に先駆けて、試料をマウントした銀テープおよびIn板のブランクテストを行った(図3-10)。N 1s 付近のノイズレベルはIn板の方が銀テープよりも小さかった。これは、このエネルギー帯がAg 3dより深く、Ag 3dの影響を受けるためである。一方、In板の光電子スペクトルには吸着窒素分子の1sのピークが存在している。このN₂の吸着量を減らすため、研磨からマウントを出来るだけ速く行った。

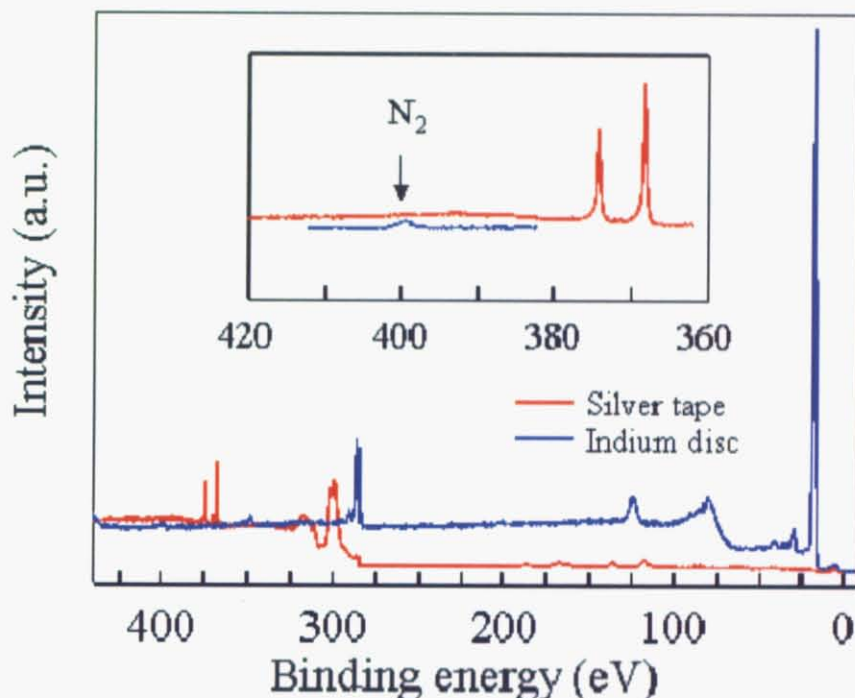


図 3-10 銀テープおよびインジウム板のブランクテスト結果。

挿入図は N 1s 付近の拡大図。拡大図中の銀テープのピークは Ag 3d。

まず、窒素分子の吸着が確認されなかった銀テープ上の試料の測定を行った。蛍光粉末によりおおまかな測定位置を決めた後、C 1s のピークが確認できる位置を試料位置として、N 1s 付近の測定を行った。その中の2例を図3-11に示す。どちらも N 1s に相当するピークは観測されなかった。また、赤の測定位置では C 1s のピークは、高結合エネルギー側にシフトしていた。この測定位置では Ag 3d に相当するピークは非常に小さくなっており、粉末試料が厚くマウントされていることを示している。これは、このピークシフトがチャージアップによるものであることを示している。すなわち、金属との接触がよくないために帯電してしまったと考えられる。

チャージアップ：光電子が放出された後に電子が速やかに試料に補給されず、正に帯電してしまう現象で試料が絶縁体の場合におきる。ピークが高結合エネルギー側へシフトする。

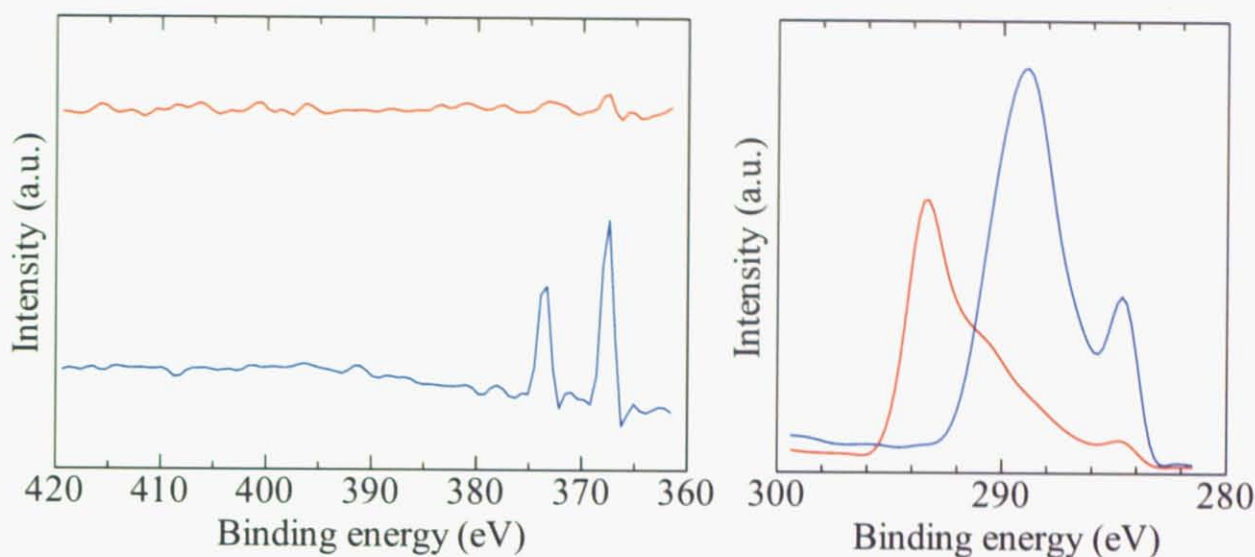


図 3-11 銀テープ上の N@C_{60} の光電子スペクトル。左は $\text{N } 1s$ および $\text{Ag } 3d$ 付近、右は $\text{C } 1s$ 。
同色のデータは同じ測定位置。

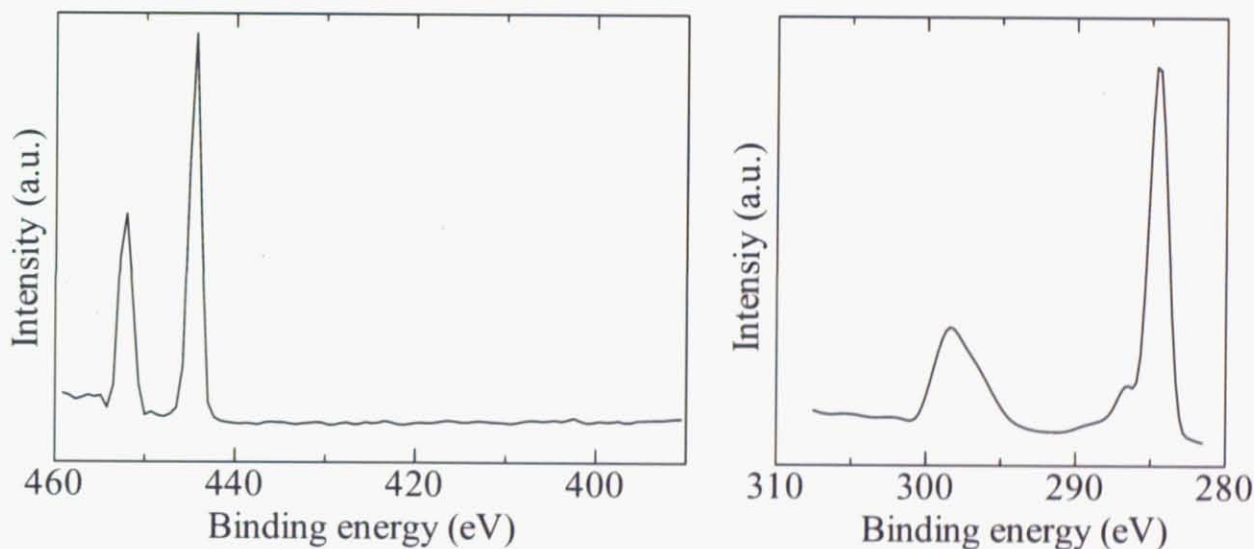


図 3-12 In 板上の N@C_{60} の光電子スペクトル。左は $\text{N } 1s$ および $\text{In } 3d$ 付近、右は $\text{C } 1s$ 。

In 板でも同様に $\text{N } 1s$ のピークは観測されなかった(図 3-12)。また、同様の $\text{C } 1s$ のピークシフトがあり、チャージアップが起きていることが確認された。

3.4 考察

本研究の目的であった X 線光電子分光の $\text{N } 1s$ ピークの分裂を観測することが出来なかった。その原因としては、試料中の N@C_{60} の量が少なかったと考えられる。 $\text{C } 1s$ のピークから、現在の試料中の N@C_{60} の含有量でノイズレベルを超える $\text{N } 1s$ のピークを観測するのに必要な露光時間を計算したところ $10^2 \sim 10^3 \text{ h}$ であることがわかった。この条件を実現するのは非常に難しい。少量の N@C_{60} で光電子スペクトルを観測するために高輝度の X 線を用いたのだが、

その高輝度の X 線によって試料がダメージを受けると考えられる。それほどの長時間測定では試料が変質してしまう可能性がある。短い時間で測定できるように、より多くの N@C₆₀ が必要である。そのためには新たな合成方法および分離方法の開発が不可欠である。

次に、仮に大量の N@C₆₀ を得ることができた場合の光電子分光測定の方法について考察する。この測定における最大の問題はチャージアップの問題である。出来るだけチャージアップを防ぐためには、より金属との接触をよくする必要がある。そのためには金属粉との混合などを行う必要がある。

4 希ガス内包フラーレン

4.1 合成

希ガス内包フラーレンの合成には 650°C の高温と 100 MPa 以上の高圧希ガス雰囲気を実現する必要がある。この条件を満たすために、従来は水熱合成装置を用いていた。これは、銅管中に C_{60} を入れ 3 atm の希ガスを封入して口を閉じたものを水熱合成装置によって加熱・加圧を行うものであった。この方法は高温・高圧の条件を満たすことが出来るが、ある問題点がある。それは一度に合成できる試料の量である。水熱合成装置はそれほど大きな装置では無いので使用する銅管も大きく出来ず、試料の量が 10 mg 程度に限られてしまう。仮に 1 mg の希ガス内包フラーレンを得るためには数百回の合成をしなければならず、これは現実的には不可能である。

この問題点を解決するために用いたのが熱間等方圧加圧装置(Hot Isostatic Pressing : HIP 神戸製鋼製 HHP100)である。この装置は内部空間が広く、一度に 3 g もの試料を仕込むことが出来る。また、この装置はガスを圧縮・加熱することで高圧状態を実現するのだが、この圧力媒体としてのガスに Ar ガスを用いているので $\text{Ar}@\text{C}_{60}$ を合成する場合は銅管の封じ切りに失敗して加圧中に銅管が破れてしまう心配も無い。 $\text{Kr}@\text{C}_{60}$ は、過去に研究室において同様の方法で合成されたものを用いた。



図 4-1 HIP(東京大学 地震研究所)

合成に用いた試料は C_{60} に KCN を質量比 10 : 3 で混合したものを用いた。KCN には収率を向上させる働きがあることが知られている。また、希ガス原子が C_{60} に内包される反応は両者の衝突回数、すなわち C_{60} の表面積が大きい方が有利であると考えられるので、乳鉢を用いてアセトンで湿式混合を行って粉末の粒径を小さくした。

混合・粉碎した試料を HIP 内に入れて合成を行った。合成は 400 MPa の Ar ガス雰囲気下で 650 °C に加熱し、合成時間は 22 h とした。

合成後の試料に含まれる成分のうち KCN および分解した C_{60} はトルエンに不溶であるので、可溶性成分のみをトルエンで抽出した。トルエン抽出した試料には希ガス内包フラーレン (~0.1 %) 以外に C_{60} (~99 %) と酸化物およびダイマー (~1 %) が含まれる。これらは窒素内包フラーレンの場合と同様に HPLC プロセスによって除去することが出来る。

次に分離を行うが、希ガス内包フラーレンは窒素原子内包フラーレンのように分離前に存在を確認することが出来ないため、合成できたものとして実験を進めた。

4.2 HPLC による分離

(1) 第一段階

第一段階の分離は窒素内包フラーレンと同様なので割愛する。

(2) 第二段階

第二段階についても HPLC およびカラムについては同様である。しかし、希ガス内包フラーレンについては単離まで行った。Ar@ C_{60} 分離の第二段階 1 回目における HPLC チャートを図 4-2 左に示す。メインピークである C_{60} の後半部分には Ar@ C_{60} のものと思われるピークが重なっている。また、不純物として $C_{60}O$ が残っていることが確認できる。物質の同定は保持時間比から行った。

さらに分離を進め、 C_{60} および $C_{60}O$ を取り除き Ar@ C_{60} を単離した(図 4-2 右)。単離した成分が Ar@ C_{60} であることを確認するために、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法を用いた飛行時間型質量分析測定(MALDI TOF-MS 測定)を行った。測定装置は、Applied Biosystems 製 Voyager-DETM STR を使い、試料にはマトリックスとして 9-ニトロアントラセンを混合した。測定結果を見ると m/z 760 にメインピークがあり、これは Ar@ C_{60} の分子量と一致する。また、ピークの微細構造は炭素原子の同位体存在比を考慮した Ar@ C_{60} の分子量分布とよい一致を示す。また、 m/z 720 および m/z 736 にもピークが存在し、これも同様の微細構造を示している。この 2 つのピークはそれぞれ C_{60} と $C_{60}O$ に対応している。これらを取り除くため、もう一度 HPLC による分離を行い、単離終了とした。

Kr@ C_{60} はすでに単離されており、念のため一度 HPLC による分離を行った。Ar@ C_{60} は 0.4 mg、Kr@ C_{60} は 0.05 mg の試料を得た。

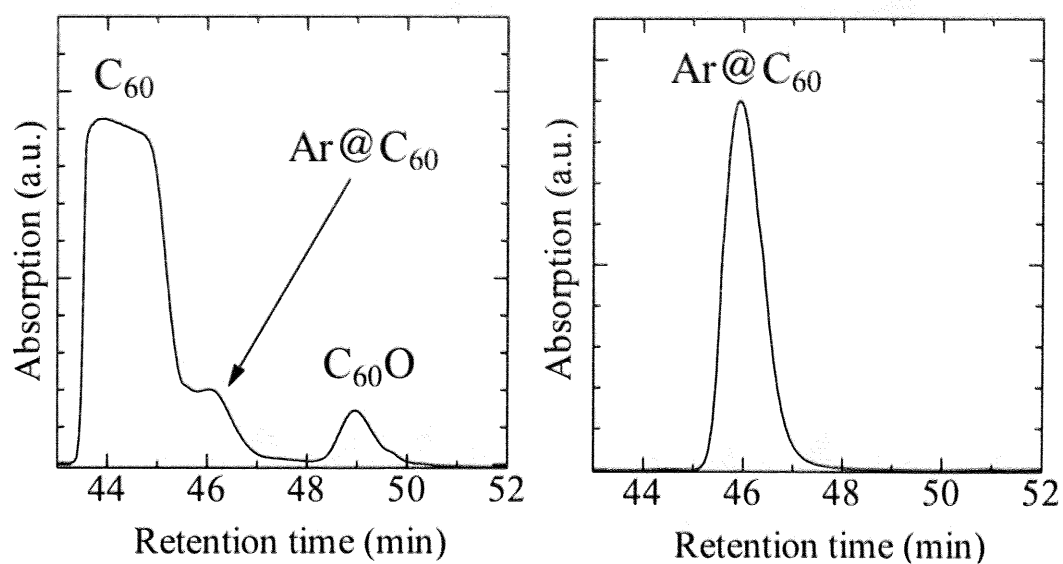


図 4-2 左は第二段階 1 回目、右は 8 回目における HPLC チャート。
ディテクターに UV/vis 吸光度測定器を使用しているので縦軸は吸光度。

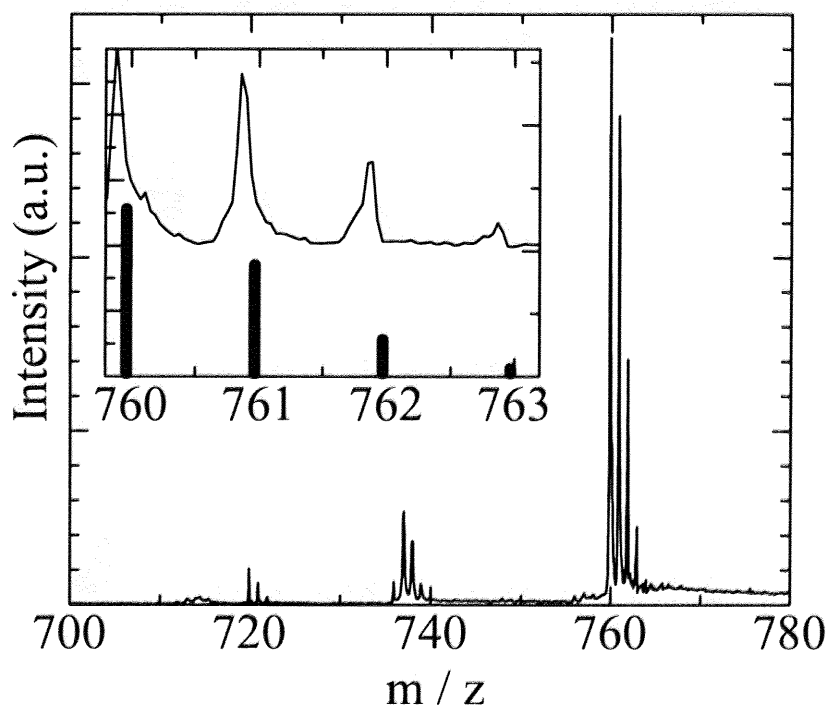


図 4-3 単離した Ar@C_{60} の MALDI TOF-MS 測定結果。
挿入図は m/z 760 付近の拡大図と予想される分子量分布。

4.3 熱測定による構造相転移温度変化の観測

(1) 実験の意義

C₆₀ 結晶に特有な現象として結晶中での C₆₀ 分子回転凍結に伴う構造相転移がある。

高温領域では C₆₀ はおおそ球とみなせる。これは分子が結晶中で高速で回転しているためである。しかし、実際には C₆₀ ケージ上での電子密度分布にはばらつきがある。すなわち、原子上および結合手上では電子密度は高く、5 員環や 6 員環の中心では電子密度は低い。当然、電子密度の高い部分と低い部分が向き合った場合がクーロン反発を最も小さくすることができるため、エネルギー的に安定である。高温では分子間距離が長いので、この影響は無視できる。しかし、温度を下げていくと分子間距離が縮まり、上に述べたような方向に分子が固定される。分子回転が凍結すると、fcc では等価だった 4 つの点が等価では無くなり、結晶構造が bcc に変化する。この相転移は一次の相転移であり、7.5 kJ/mol の潜熱が発生する。

以上に述べた C₆₀ の構造相転移の機構から、希ガス原子内包に伴う構造相転移温度の変化の測定から、転移温度付近の格子定数および分子間のクーロン反発に関する情報が得られると期待される。

転移点においては結晶構造の変化に伴って様々な物性(格子定数、分子振動数、電気抵抗など)が不連続に変化する。これらの物性の測定を行って転移温度を測定することも出来る。しかし、より簡単に転移温度を求める方法として潜熱を測定をする方法がある。また、熱測定は連続的に温度変化を行うため、微小な転移温度の変化も観測できると考えた。

(2) 実験装置および測定条件

本実験では示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)を用いた熱測定により構造相転移温度を測定した。温度を変化させることにより、物質に起こる何らかの物性変化を検出して分析を行う方法を『熱分析』と総称するが、示差走査熱量計では熱の出入りの量を測定することができる。示差走査熱量計は、試料と熱特性が既知である標準物質を温度可変炉にいれ、その雰囲気温度を一定速度で上昇もしくは下降させながら、両者の温度を測り、温度差が生じないようにヒーター電流を制御し、試料に供給する熱量速度を記録することにより、定量性を向上させ、温度変化域や昇温速度、降温速度を幅広く変化できるようにし、高い熱量感度の分析を可能としたものである。

測定には粉末化した試料を用いた。試料中の残留溶媒分子は構造相転移温度を変化させてしまうので、粉末化は窒素内包フラーレンの項と同様に行い溶媒分子を除去した。

Ar@C₆₀ および Kr@C₆₀ の収量が非常に少ないために、通常の熱電対を使用した DSC では潜熱の測定は非常に困難である。しかし、半導体 DSC センサーを備えた NETZSCH 製の DSC 204 F1 Phoenix は検出感度が 0.1 μW と非常に高くこの測定を可能にした。

試料はアルミパンに乗せて測定を行った。接触面積を大きくするため、アルミのふたをしてプレスした。測定は窒素ガスフロー中で行い、温度範囲は -50°C から 110°C までにした。

温度変化は 10 K/min で行い、 -50°C および 110°C では 10 分間温度をキープして温度を安定させた。

(3) 測定結果

測定は昇温および降温について 2 回ずつ行ったが、どちらのデータも再現性のよい結果が得られた。これは残留溶媒が存在しなかったことを意味する。もし残留溶媒が存在していたとすれば、昇温の過程で溶媒が蒸発し転移温度が変化してしまうからである。

C_{60} および希ガス内包フラーレンの DSC 測定結果の中で降温過程における潜熱の測定結果を図 4-4 に示す。また、昇温および降温過程における転移温度の平均値を構造相転移温度とした結果を表 4-1 に示す。希ガス原子の内包に伴って C_{60} 結晶の構造相転移温度が低下している。また、その転移温度の低下は Ar 原子内包の効果よりも、より原子番号の大きい Kr 原子内包の効果の方が大きく、系統性がある。

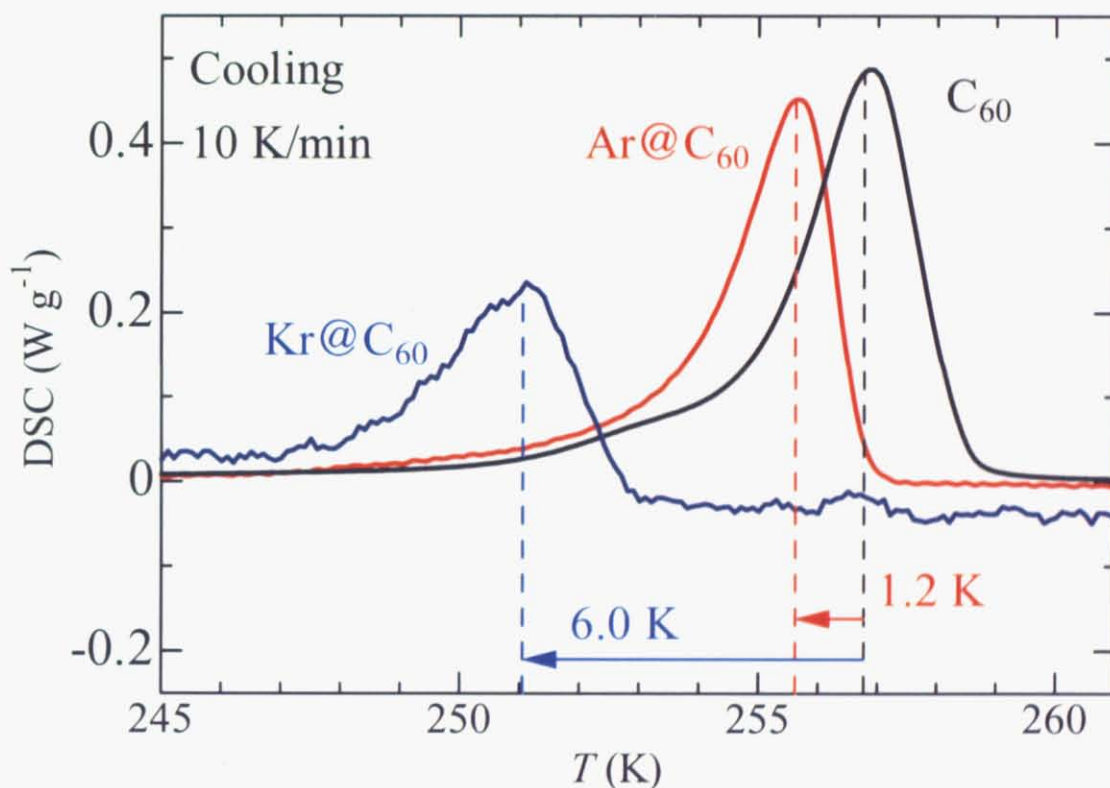


図 4-4 C_{60} および希ガス内包フラーレンの DSC 測定による転移温度変化。

表 4-1 C_{60} および希ガス内包フラーレンの DSC 測定による転移温度変化。

T_c は相転移温度で ΔT_c は C_{60} の T_c との差。

	T_c (K)	ΔT_c (K)
C_{60}	258.48	
$\text{Ar}@\text{C}_{60}$	256.95	1.53
$\text{Kr}@\text{C}_{60}$	252.61	5.87

4.4 放射光 XRD を用いた格子定数の温度依存性測定

(1) 実験の意義

絶対零度における C_{60} 結晶の格子定数は分子半径と分子間の van der Waals 相互作用および電子間のクーロン反発によって決定される。また、有限温度においては分子間振動が熱励起されることで格子定数が温度上昇に伴って増大する。過去の実験から、希ガス原子内包に伴う C_{60} ケージ上の電子密度分布の変化が示唆されており、分子半径および π 電子密度への内包効果の存在が予想される。また、分子量の増加に伴って分子間振動数の変化が起きることは明らかで、その影響として格子定数の温度依存性が変化することが推測される。

本研究においては、低温における格子定数の温度依存性を測定する。ここで言う低温とは C_{60} の構造相転移温度以下の温度である。希ガス原子内包に伴う低温における格子定数の温度依存性の変化およびその変化から予想される絶対零度での格子定数の違いを考察し、 C_{60} 結晶における内包効果に関する知見を得ることができる。

本研究においては、 C_{60} および $Ar@C_{60}$ の粉末 X 線回折を行った。 $Kr@C_{60}$ は試料の量が少なく、実験が困難であると考えられたので測定を行わなかった。

(2) 実験装置および測定条件

希ガス内包フラーレンの収量は非常に少なく、通常の特異 X 線を用いた X 線回折装置では十分な回折強度を得られない。そこで高輝度の X 線として SPring-8 の放射光 X 線を用いた。具体的には BL02B2(図 4-5)に設置されている X 線回折装置で測定を行った。検出器部分にはデバイシェラー光学系、イメージングプレート(IP)を用いた(図 4-6)。

粉末試料中の残留溶媒は格子定数に変化をもたらしてしまう。そのため、試料の粉末化は窒素内包フラーレンの試料と同様の方法に行い溶媒を除去した。また、希ガス原子内包に伴う格子定数の変化を精密に測定するために、内部標準試料として Si を混合した。Si の格子定数は各温度での格子定数の補正および X 線の波長の較正に利用した。

試料をキャピラリーに入れ、ゴニオメータにセットして測定を行った。測定中はキャピラリーを回転させて、方向による依存性を平均化した。温度調整は窒素吹きつけで行い、100~300K まで 50 K おきの測定を行った。

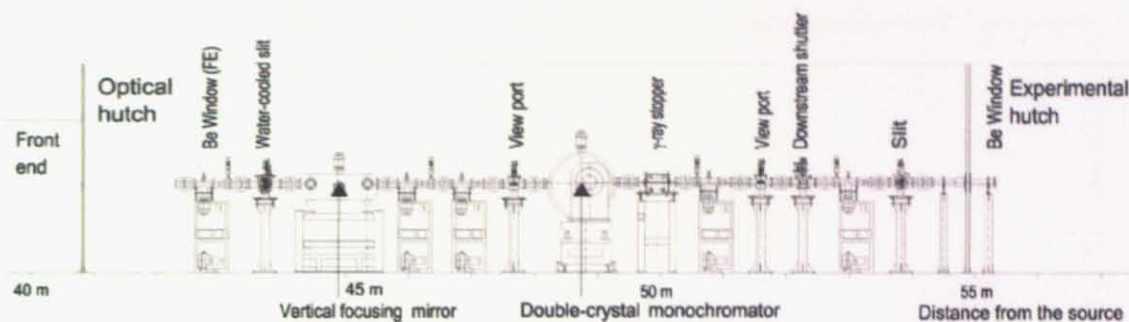


図 4-5 BL02B2 の光学系(提供：(財) 高輝度光科学研究センター)。

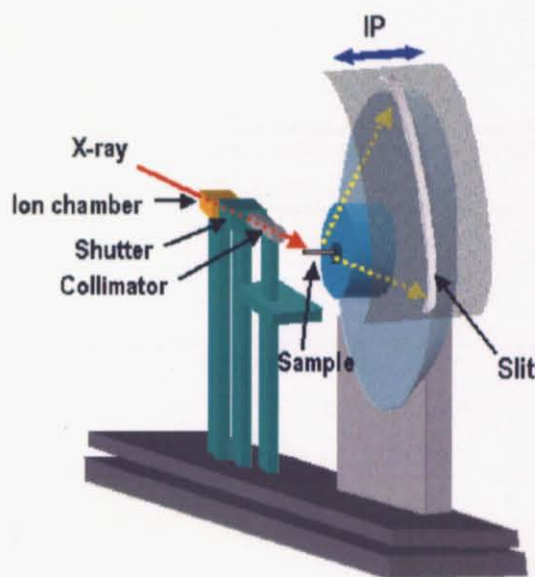


図 4-6 デバイシェラーカメラの模式図(提供：(財) 高輝度光科学研究センター)。

(3) 測定結果

a) 回折パターン

室温および 100 K における X 線回折の結果を図 4-7 および 4-8 に示す。Ar@C₆₀ と C₆₀ の回折パターンの共通点および相違点を挙げる。

C₆₀ の室温と 100 K の回折パターンを比較すると室温では存在しなかったピークが 100 K では存在している。これは fcc 構造から sc 構造への構造相転移に伴って消滅則が変化したためである。この構造相転移に伴う消滅側の変化は Ar@C₆₀ の結果にも同様に観測される。

一方、同じ温度での C₆₀ および Ar@C₆₀ の回折パターンを比較すると、ピークの強度比がまったく異なる。中でも顕著なのが C₆₀ には存在していないピークが Ar@C₆₀ には存在している(例：(200)ピーク@ 2θ ~ 8°)。このピークは fcc の消滅側においても存在が許されるピークである。しかし、C₆₀ が球殻状の電子密度分布を持っているために構造因子が 0 になってしまいピークが消滅する。一方、Ar@C₆₀ は C₆₀ 分子の中心に Ar 原子が存在し、球殻の中心部分にも電子密度が存在する。そのため、構造因子が 0 にはならずピークが存在する。

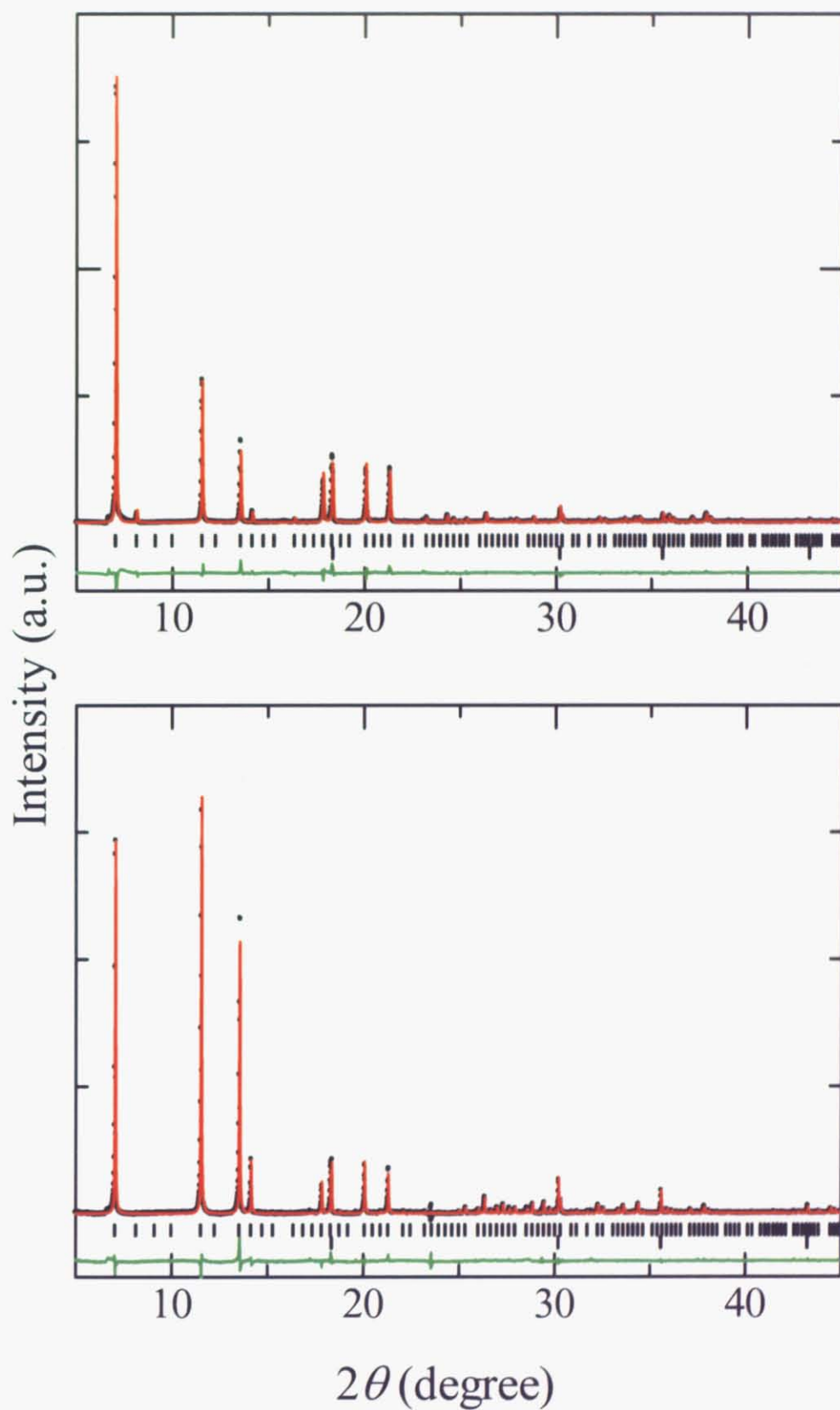


図 4-7 RT における X 線回折測定結果。上が Ar@C₆₀、下が C₆₀。

黒点：測定値 赤い線：Rietveld 解析結果

黒棒：ピーク位置(上が試料、下が Si) 緑：測定値と解析結果の差

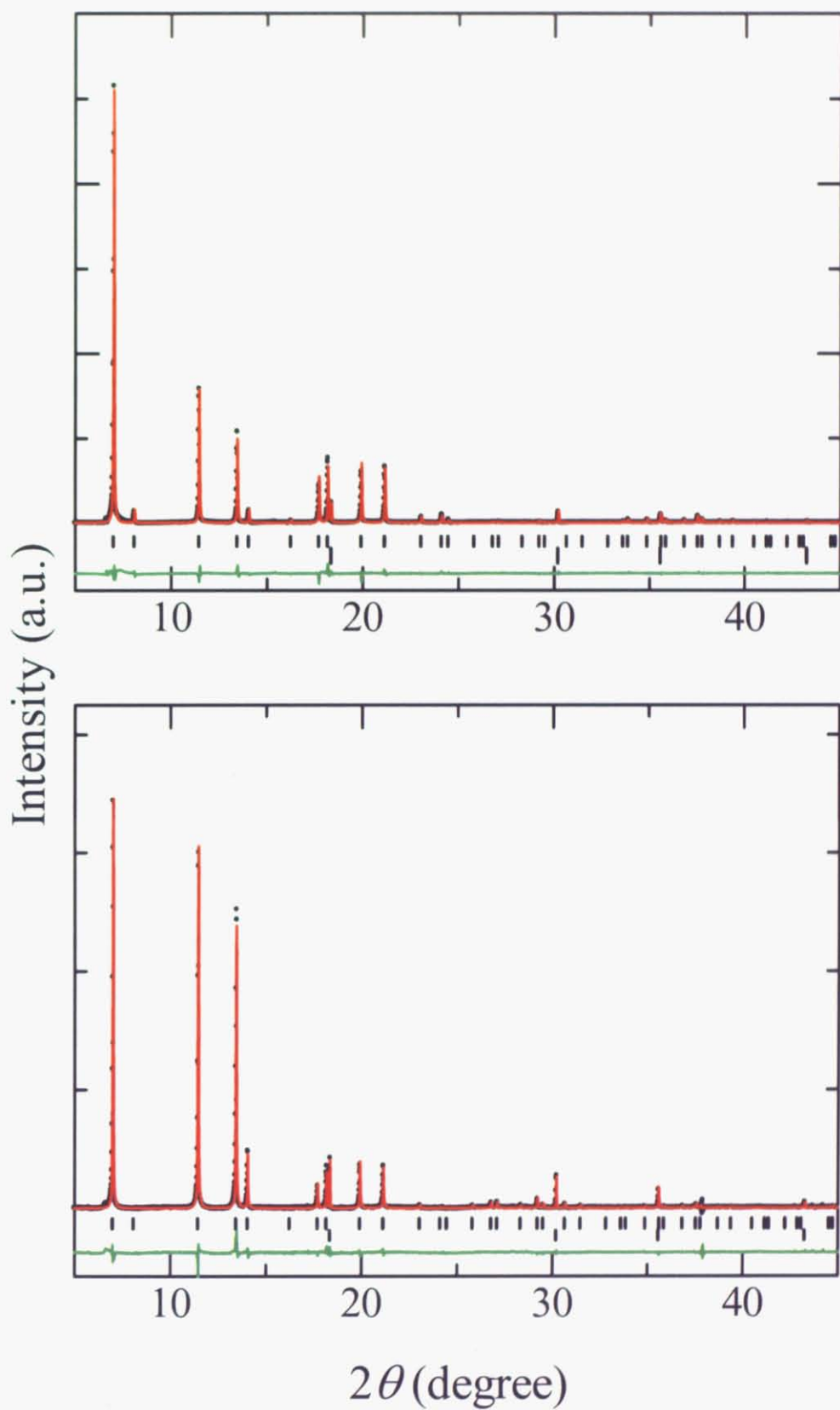


図 4-8 100 K における X 線回折測定結果。上は Ar@C₆₀、下は C₆₀。

黒点：測定値 赤い線：Rietveld 解析結果

黒棒：ピーク位置(上が試料、下が Si) 緑：測定値と解析結果の差

b) 格子定数

各温度、各試料の回折パターンのプロファイルに対して Rietveld 解析を行うことによって格子定数を求めた。

Rietveld 解析: 単結晶では 3 次元的な回折データが得られるが、粉末では 1 次元に縮重し、回折線の重なりを生ずるので解析は複雑になる。Rietveld 法は近似構造が得られている結晶で構造を精密化できる。粉末回折パターンの全体のプロファイルを計算によるものと最小 2 乗法によりフィッティングさせる。各回折線の積分強度は構造モデルから計算する。そのプロファイルは、実験に使われる光源、光学系と試料の影響を表わすプロファイル関数を用いて近似する。そのうえでフィッティングによりプロファイルの形に関するパラメータ、格子定数とともに原子位置と温度因子の構造パラメータを最適化する。

測定結果を表 4-2 および図 4-9 に示す。図 4-9 は表 4-2 に示した結果をプロットしたもので、曲線は C_{60} および $Ar@C_{60}$ それぞれについての多項式近似曲線である。格子定数の測定結果から、室温においては $Ar@C_{60}$ の格子定数は C_{60} のそれよりも大きいものに対して、低温 (< 200 K) では格子定数の大小関係が逆転している。これは温度上昇に伴う格子定数の増加すなわち熱膨張率が $Ar@C_{60}$ の方が大きいことを示している。そこで、両者の体積熱膨張係数を比較する。等方性結晶の体積熱膨張係数 β は

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{l^3} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{l^3} \frac{dV}{dl} \frac{dl}{dT} = \frac{1}{l^3} 3l^2 \frac{dl}{dT} = 3 \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} = 3\alpha \quad \text{式 4-1}$$

(V : 単位胞の体積、 T : 温度、 l : 格子定数、 α : 線熱膨張係数)

と表すことが出来る。この式から、格子定数の温度依存性プロットの近似曲線を用いて体積熱膨張係数を計算した。その結果 150 K における C_{60} の体積熱膨張係数は $4.50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であるのに対して、同様に計算した $Ar@C_{60}$ の体積熱膨張係数は $6.85 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ となった。この体積熱膨張係数の比は、1.29 であった。

表 4-2 各温度における C_{60} および $Ar@C_{60}$ の格子定数。

温度 (K)	格子定数 (Å)	
	C_{60}	$Ar@C_{60}$
100	14.0543	14.0490
150	14.0644	14.0613
200	14.0768	14.0769
250	14.0955	14.0973
300	14.1638	14.1656

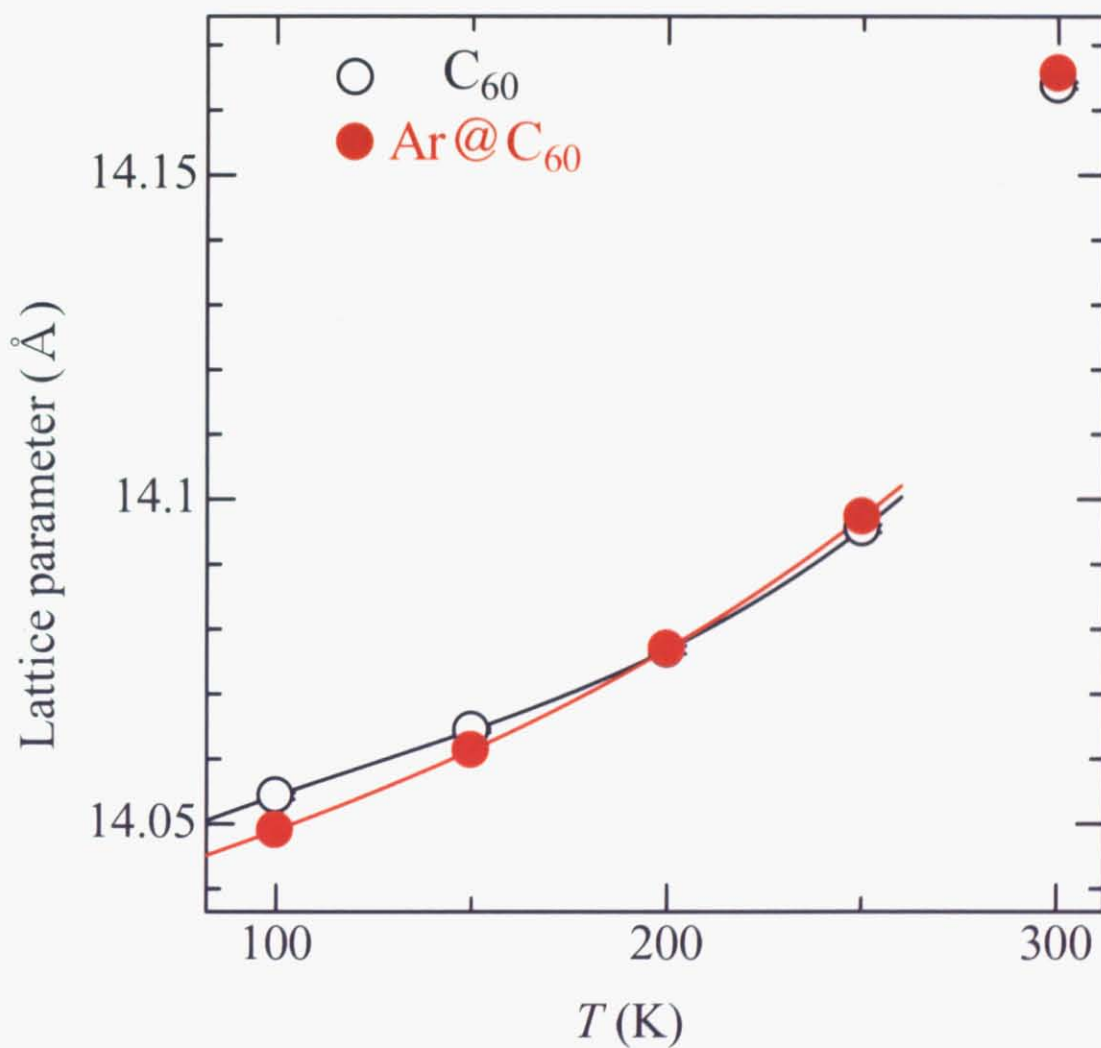


図 4-9 各温度における C_{60} および $Ar@C_{60}$ の格子定数。
曲線は測定値に対する近似曲線。

4.5 考察

C_{60} および希ガス原子内包フラーレンの構造相転移温度および格子定数の温度依存性の測定結果から希ガス原子の内包効果に関する考察を行う。

(1) 構造相転移温度

まず、この構造相転移の機構から構造相転移温度を変化させる要因について考察する。この構造相転移は結晶中の C_{60} 分子の回転凍結に伴うものである。よってこの回転凍結について考える。前述の通り、 C_{60} 分子は完全な球体ではなく C_{60} ケージ上の電子密度分布も一様ではない。すなわち、原子および結合手上では電子密度が高く、5 員環および 6 員環の中心部分では電子密度が低い。分子回転が凍結して分子の方向が固定されたときには、この電子密度の高い部分と低い部分が向き合うのが静電エネルギー的に最も安定であり、逆に電子密度が高い部分同士、特に隣り合う C_{60} 分子の π 電子同士が向き合うのは非常に不安定である。そのため、分子は前者の方位を選択的にとる。しかし温度が高く、分子間の距離すなわち格子定数が十分に大きく、 π 電子同士のクーロン反発を無視出来る場合には分子は自由に回転することが出来る。

上述の分子回転に関する解釈から構造相転移温度を決定する要素として、格子定数および π 電子密度が考えられる。希ガス原子の内包に伴って C_{60} の構造相転移温度が低下していることから、

- a) 転移温度前後での格子定数の増加
- b) π 電子密度の減少

が示唆される。

実際、X 線回折パターンに対する Rietveld 解析により求めた格子定数を比較すると、Ar 原子の内包に伴って、250 K では 14.0955 Å から 14.0973 Å に、300 K においては 14.1638 Å から 14.1656 Å に格子定数がそれぞれ増加している。この格子定数の増加がどのような内包効果によるものかについての考察は次項の熱膨張係数に関する考察と合わせて行う。

π 電子密度の減少については、 ^{13}C -NMR 測定や分子振動数測定などから示唆されているケージ上の電子密度分布の変化の一つであると考えられる。また、別の考察を以降で行う。

(2) 熱膨張係数

格子定数の温度依存性から、希ガス原子内包に伴って転移温度以下の熱膨張係数が増加していることが明らかになった。この熱膨張係数について考察する。

まず、熱膨張係数を決定するパラメータを理解するために、熱膨張係数の式を導く。

結晶中の分子間の非対称なポテンシャルとして、Morse ポテンシャルを用いる。

$$U(r) = D[\exp\{-2a(r-r_0)\} - 2\exp\{-a(r-r_0)\}] \quad \text{式 4-2}$$

(r : 分子間距離、 D : ポテンシャルの深さ、 r_0 : ポテンシャルが最小となる距離、 a : ポテンシャルの狭さ)

第1項が斥力項、第2項が引力項を示す。

Morse ポテンシャルでは振動子の振動数が、式 4-2 中の D 、 a により次のように表されることが知られている。

$$\nu = \left(\frac{a}{\pi}\right)\left(\frac{D}{2\mu}\right)^{1/2} \quad \text{式 4-3}$$

(ν : Morse 振動子の振動数、 μ : 振動子の換算質量)

Morse ポテンシャルでは振動数が ν で主量子数が m の状態にある振動エネルギー E_m は

$$E_m = h\nu\left(m + \frac{1}{2}\right) - \left\{\frac{(h\nu)^2}{4D}\right\}\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{式 4-4}$$

平均分子間距離 $\langle r_m \rangle$ は

$$\langle r_m \rangle = r_0 + \left(\frac{h\nu}{2D}\right)\left(m + \frac{3}{4}\right) \quad \text{式 4-5}$$

で表される。式 4-4、4-5 とも、2 項目が非調和部分の寄与である。

温度 T における分子間距離について統計力学的な平均値は、 r_m の主量子数 m の励起準位のエネルギーの重み付け平均を取って

$$\bar{r} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \langle r_m \rangle \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)} = r_0 + \left(\frac{3h\nu}{8aD}\right) + \left(\frac{h\nu}{2aD}\right) \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad \text{式 4-6}$$

となる。第1項は Morse ポテンシャルの極小位置、第2項は零点振動による極小位置からのずれ、第3項は振動数に比例する熱振動による平均原子間距離のずれをそれぞれ表している。この中で、熱膨張に関係している項は、温度の関数である第3項のみである。

振動数分布を考え、 $3N$ 個の Morse 振動子に対して振動数分布の重み付け平均を取り、積分変数の置き換えをして、原子間距離の増加分の平均 $\langle \Delta r \rangle$ を求めると

$$\langle \overline{\Delta r} \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{2aD} \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right\}^{-1} f(\nu) d\nu = \frac{3k_B T}{2aD} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \text{式 4-7}$$

(ν_D : デバイ振動数、 θ_D : デバイ温度、 $f(\nu)$: 分布関数、 $x = h\nu_D/k_B T$)

3N 個の Morse 振動子より成る結晶の線熱膨張係数は r_n を分子間距離として

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\langle \overline{\Delta r} \rangle}{r_n} = \frac{3k_B T}{2ar_n D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \text{式 4-8}$$

線熱膨張係数 α は式 4-8 を T で微分して

$$\alpha(T) = \frac{d}{dT} \left(\frac{\langle \overline{\Delta r} \rangle}{r_n} \right) = \frac{3k_B}{2ar_n D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{3k_B}{2ar_n D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 g(\theta_D) \quad \text{式 4-9}$$

を得る。

式 4-9 から、分子量変化に伴う熱膨張係数の比は

$$\frac{\alpha_1(T)}{\alpha_2(T)} = \left(\frac{\theta_{D2}}{\theta_{D1}} \right)^3 \left(\frac{g(\theta_{D1})}{g(\theta_{D2})} \right) \quad \text{式 4-10}$$

と表せる。

デバイ温度は分子量の 1/2 乗に比例することを考慮し、 C_{60} への希ガス内包に伴う熱膨張係数の変化は表 4-3 のようになる。

表 4-3 希ガス原子内包に伴う熱膨張係数の変化の実験および計算結果。

計算は分子量の変化のみを考慮した。

T (K)	α (K^{-1}) 実験結果		$\alpha_{Ar@C_{60}} / \alpha_{C_{60}}$ 実験結果	$\alpha_{Ar@C_{60}} / \alpha_{C_{60}}$ 計算結果
	C_{60}	$Ar@C_{60}$		
100	1.46×10^{-5}	1.59×10^{-5}	1.08	1.0009
150	1.50×10^{-5}	1.95×10^{-5}	1.29	1.0005
200	2.11×10^{-5}	2.52×10^{-5}	1.19	1.0004
250	3.29×10^{-5}	3.31×10^{-5}	1.00	1.0003

250 K は転移温度直前なので除外すると、実験結果から得られた比は計算結果から得られた比よりも大きく、希ガス原子内包に伴う熱膨張係数の増加を分子量増加だけでは説明できない。

分子量以外の熱膨張係数を決定するパラメータは、分子間距離すなわち格子定数を除外すると(格子定数の変化はおよそ 10^{-4} のオーダー)、ポテンシャルのパラメータの a および D が残り、熱膨張係数の変化はこれらのパラメータの変化によるものである。

次にこれらのパラメータの変化の原因について考察する。 a および D について定量的に評価することは難しいので、定性的な考察を行う。

熱膨張係数の式においては、 a および D は $a \times D$ の形で存在する。 a がポテンシャルの狭さ、 D がポテンシャルの深さを表していることを考慮すると、 $a \times D$ は「最安定分子間距離への分子の束縛の強さを表すパラメータ」とみなすことが出来る。 $a \times D$ が熱膨張係数の式の分母に存在することから、熱膨張係数は最安定点への分子の束縛が強いほど小さくなる。実験結果では、Ar 原子内包に伴って熱膨張係数が増加しており、これは Ar@C₆₀ の方が最安定点への束縛が弱い、つまり、Ar 原子の内包に伴う

- a) 分子間の van der Waals 相互作用による引力の減少
- b) C₆₀ 分子の π 電子雲間のクーロン反発の増加

を示唆している。

(3) 低温での格子定数

構造相転移温度以下の格子定数の温度依存性から、希ガス原子内包に伴って絶対零度でにおける格子定数が減少することが予測される。絶対零度では、有限温度での振動励起に伴う熱膨張がないので、ポテンシャルの最安定な距離に分子は存在する。この距離が、希ガス原子内包に伴って減少するという事は、実効的に分子半径が小さくなっていることを示唆している。前項で述べたように、Ar 原子の内包に伴い引力の減少、あるいは斥力の増加が示唆されており、もし分子半径が変化していなければ絶対零度での格子定数は C₆₀ よりも大きくなり、結果と矛盾する。両者を矛盾無く説明するとすれば、Ar 原子の内包に伴って分子半径(π 電子雲の広がり)が収縮した結果、誘起される双極子モーメントが小さくなり、van der Waals 相互作用が減少した、となる。また、 π 電子雲の広がり収縮は π 電子密度の減少とも捕らえることが出来、相転移温度の低下とも矛盾しない。この分子半径の減少が、希ガス原子内包に伴う C₆₀ 結晶の物性に大きな影響を与えていると考えられる。

また、この結果について興味深いのは Ar@C₆₀ の超伝導化合物との関連性である。C₆₀ 化合物の超伝導転移温度は、Ar 原子の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減少からは説明できず、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。希ガス原子内包に伴う C₆₀ 分子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。

5 総括

C₆₀ フラーレンは直径 4 Å の内部空間に様々な原子・分子を取り込むことが出来る。この原子・分子の内包は、C₆₀ 分子への化学修飾や C₆₀ 結晶の金属ドーピングのように、C₆₀ の物性に变化を与える。例えば、希ガス原子の内包に伴う ¹³C-NMR の chemical shift、IR および Raman スペクトルの振動数、そして C₆₀ 化合物の超伝導転移温度の変化である。原子内包に伴う物性変化の特徴は、C₆₀ 分子の対称性が変化しないと言う点である。これは、内包原子から C₆₀ ケージへの電子の移動が無いことによる。そのため、内包原子と C₆₀ ケージの間の相互作用は van der Waals 相互作用によるものだと考えられているが、どのように原子内包効果が発現しているかについては明らかになっていなかった。

本研究ではこの C₆₀ 分子への原子内包効果の機構解明を目的として、窒素原子および希ガス原子内包フラーレンを用いた。

窒素原子内包フラーレンの最大の特徴は内包された窒素原子が $S=3/2$ の孤立電子スピンを持っていることである。この電子スピンの存在により、窒素原子内包フラーレンには磁性発現や量子コンピュータへの応用などの様々な興味がもたれている。本研究では、この電子スピンを利用して原子内包効果の研究を行った。具体的には、内包窒素原子の 2p の電子スピンによる 1s の光電子分光スペクトルの分裂を観測し、その分裂幅から電子間相互作用パラメータおよび波動関数の拡がりに関する評価を試みた。

そのために、グロー放電によって生成した窒素プラズマと C₆₀ 粉末を用いて窒素原子内包フラーレンを合成した。この反応は非常に収率が低く ($\sim 10^{-6}$)、合成後の試料には大量の未反応の C₆₀ が存在するので、HPLC による分離・濃縮(100 倍)を行った。こうして得た試料の光電子分光スペクトルを測定した。試料の量が少ないので、高輝度の X 線を得るために測定は SPring-8 において行った。しかし、測定された光電子分光スペクトルには N 1s に相当するピークは観測されなかった。これは、本研究で合成された窒素原子内包フラーレンの量では少なすぎるためと考えられる。より効率的な合成方法および分離方法の開発が望まれる。また、C₆₀ は絶縁体であるのでチャージアップが観測されており、その解消も今後の研究課題であるといえる。

希ガス内包フラーレンについては上で述べたように既にいくつかの内包効果が確認されている。しかし、C₆₀ 分子への希ガス原子内包効果が、どのように C₆₀ 超伝導化合物の転移温度の変化をもたらすかについては解明されていない。その理解には、この超伝導体の母体である C₆₀ 結晶の物性を明らかにすることが不可欠であると考えた。具体的には、希ガス原子内包に伴って、C₆₀ 結晶中の C₆₀ 分子の回転凍結に伴う構造相転移の転移温度がどのように変化するかを DSC により観測し、また、格子定数の温度依存性の変化を XRD を用いて測定した。

これらの実験のために、C₆₀ を高圧希ガス雰囲気下で加熱することで希ガス内包フラーレンを合成し、HPLC を用いた分離工程を通して単離を行った。得られた試料に対して DSC 測定

を行ったところ、内包する希ガス原子の原子番号の増加にしたがって転移温度が低くなることを発見した。 C_{60} の構造相転移温度は、 C_{60} ケージ上の電子密度および格子定数によって決まることを考慮すると、希ガス原子内包に伴って転移温度付近での格子定数の増加、または π 電子密度の減少が示唆される。一方、格子定数の温度依存性の測定結果からは、希ガス原子内包に伴って、熱膨張係数が増加することが明らかになった。その増加率($\sim 10\%$)は、内包された希ガス原子分の分子量増加から計算される値(0.01%)よりも大きい。これは、分子間の相互作用の変化が起きたことを示唆している。例えば、分子間の引力項である van der Waals 相互作用の減少は実験事実と合致する。van der Waals 相互作用が誘起双極子同士の相互作用であることを考慮すると、van der Waals 相互作用の減少は分子半径の減少を示唆している。この事実は、希ガス原子内包に伴って、低温での格子定数が減少していることから支持される。また、この分子半径の減少は、希ガス原子内包に伴う超伝導転移温度の減少とも矛盾しない。分子半径が減少することで格子定数が小さくなり、超伝導体の状態密度が減少したと考えることが出来る。

以上のように、窒素原子および希ガス原子内包フラーレンの内包効果に関する研究を行った。窒素原子内包フラーレンについては、内包効果の確認は出来なかったが今後の実験をするうえでの指針となったと考えている。また、希ガス内包フラーレンについては、希ガス原子内包に伴う C_{60} 結晶の物性変化を観測し、 C_{60} 分子および超伝導体への希ガス原子内包効果との関連性を解明する一助になった。

謝辞

修士課程の2年間、本当にたくさんの方にお世話になりました。

高木先生はお忙しい中、空いた時間に相談に乗っていただき、また、各地の実験施設利用を利用できるようにしていただきました。本研究の成果は高木先生のご協力の賜物です。本当にありがとうございました。

助教授の野原先生には、実験に関するアドバイスや文書の書き方など様々な点で勉強になりました。グループミーティングに参加させていただいたことも貴重な体験でした。とても感謝しています。

助手の中村さん、高山さん、元助手の笹川さん、金さんはテーマが異なっていたのでなかなか研究を通しての交流はありませんでしたが、会食やミーティングを通して様々な点を学ばせていただきました。本当にありがとうございました。

実験および解析に協力していただいた KEK PF の垣内さん、SPRING-8 の石田さんにも非常にお世話になりました。本研究をこのようにまとめることが出来たのもご協力の賜物です。本当にありがとうございます。

同じフラーレングループで研究をした田中君にもお世話になりました。まるでそこに誰かがいるかのように話しながら実験をする姿は今でも忘れることが出来ません。本当にありがとうございました。また、今は理研で働いておられる伊藤さんには、研究室を離れてからも何度か助けていただきました。ありがとうございました。

秘書の布野さん、清田さん、八島さん、元秘書の長島さんには、手続きなどの手伝いをしただけだったり、体を気遣っていただくなど研究室での生活ではお世話になりっぱなしでした。いくら感謝しても感謝しきれません。

同室で過ごした小林君、根本君にはいろいろと助けてもらいました。部屋の住人である小林君、根本君には生活の糧を安く譲っていただきました。おかげさまで充実した食生活が送れました。

諸先輩方にも非常にお世話になりました。特に高島さんには喫煙所や食事に連れて行っていただき、貴重なお話を賜りました。Sur.片山さんは、しぶしぶコーヒーをくれました。お二人には感謝しています。

最もお世話になったのは、同学年の M2 の方々かもしれません。栗山君は中身はどうでもさわやかっぱく振舞うことの大切さを教えていただきました。芝山君には、お酒の席での高

度な芸を見せていただき、感動しました。ポッキー。富田君はこの研究室には珍しく非常に真面目な方で、私もやらなきゃいけないなと感じさせてもらいました。ピョン君には、何度もかわいい彼氏を見せていただき、和みました。松本君には同じ就職組という立場で相談に乗っていただきました。m9。矢島君には、いろいろ突っ込んでいただきまして、多少耐性がついた気がします。どうみてもよい友人です。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162, (1985)
- [2] 大澤映二, 化学, **25**, 850 (1970).
- [3] D.A. Bochvar, and E.G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **209**, 610 (1973).
- [4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- [5] H. Kroto, *Nature*, **329**, 529 (1987).
- [6] R. Taylor, J.P. Hare, A. Abdul-Sada and H.W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423 (1990).
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic Press, New York (1996), Chap. 11.
- [8] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, and I.J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993).
- [9] R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 127 (1992).
- [10] R.C. Haddon, L.E. Brus and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 459 (1996).
- [11] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T. Matsuo, *Proc. R. Soc. Lond., A* **442**, 129 (1993).
- [12] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Giarum, D.C. Douglass and A.M. Muzicek, *J. Phys. Chem.*, **95**, 518 (1991).
- [13] D. A. Neumann, J. R. D. Copley, R. L. Cappelletti, W. A. Kamitakahara, R. M. Lindstrom, K. M. Creegan, D. M. Cox, W. J. Romanow, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., N. C. Maliszewskyj, J. E. Fischer and A. B. Smith, III, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3808 (1991).
- [14] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2637 (1991).
- [15] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **259**, 1248 (1993)
- [16] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **271**, 1693 (1996).
- [17] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2193 (1994).
- [18] T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. -M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1075-1078 (1996).
- [19] J. A. Larsson, J.C. Greer, W. Harneit, A. Weidinger, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7849-7854 (2002)
- [20] Y. Murata, M. Murata and K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7152-7153 (2003)
- [21] S. Nagase and K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 57 (1993).
- [22] 伊藤清太郎氏博士論文 2005.
- [23] K. Yamamoto, M. Saunders, A. Khong, R. J. Cross, M. Grayson, M. L. Gross, A. F. Benedetto, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1591 (1999).

-
- [24] M. S. Syamala, R.J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6216-6219 (2002).
- [25] 横山泰典氏修士論文 2005.
- [26] K. Tanigaki, T.W. Ebbeson, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, *Nature*, **352**, 222 (1991).
- [27] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature*, **410**, 63-64 (2001).
- [28] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak, T. A. Murphy, *Appl. Phys. A* **66**, 287-292 (1998).
- [29] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 259-263 (1997).
- [30] M.A. Heald and R. Beringer, *Phys. Rev.*, **96**, 645 (1954).
- [31] K. Lips, M. Waiblinger, B. Pietzak, and A. Weidinger, *phys. stat. sol.*, **177**, 82 (2000).
- [32] K. Mizoguchi, M. Machino, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzu, D. Mihailovic, *Phys. Rev. B*, **63**, 040417(R) (2001).
- [33] W. Harneit, *Phys. Rev. A*, **65**, 032322 (2002).
- [34] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter and J. Twamley, *phys. stat. sol. (b)* **233**, No. 3, 453-461 (2002).
- [35] R. J. Cross, A. Khong and M. Saunders, *J. Org. Chem.*, **68**, 8281-8283 (2003).
- [36] S.-J. Oh, G.-H Gweon and J.-G. Park, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2850 (1992).
- [37] H. Ohashi, Y. Senba, H. Kishimoto, T. Miura, E. Ishiguro, T. Takeuchi, M. Oura, K. Shirasawa, T. Tanaka, M. Takeuchi, K. Takeshita, S. Goto, S. Takahashi, H. Aoyagi, M. Sano, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, S. Taniguchi, Y. Asano, Y. Harada, T. Tokushima, K. Horiba, H. Kitamura, Tetsuya Ishikawa and Shik Shin, #DP-022, *The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) 2006*, at EXCO in Daegu (Korea).