

# 分子内包 C<sub>60</sub> およびその誘導体の構造と超伝導

課題番号：2006B1696

ビームライン：BL02B2

良知 健 東北大学 (D2)

(共同研究者) 谷垣 勝己<sup>a</sup>, 高田 昌樹<sup>b</sup>, 加藤 健一<sup>c</sup>, 熊代 良太郎<sup>a</sup>, 小松 直也<sup>a</sup>, 大坂 恵一<sup>b</sup>,  
大橋 弘孝<sup>a</sup>, 廣芝 伸哉<sup>a</sup>, 渡辺 麻子<sup>a</sup>, 宮田 直樹<sup>a</sup>, 成田 清嗣<sup>a</sup>, 西野 琢也<sup>a</sup>, 澤 博<sup>d</sup>

<sup>a</sup>東北大学, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>理化学研究所, <sup>d</sup>高エネルギー加速器研究機構

本研究では、C<sub>60</sub>超伝導体の超伝導機構に介在するフォノンに関して、対称性の低い分子を内包するC<sub>60</sub>を適用して詳細に検討をする。C<sub>60</sub>系超伝導体の超伝導臨界温度T<sub>c</sub>を、これまでの研究のようにC<sub>60</sub>の電子状態の変調の観点から探求するのではなく、内包分子を用いてフォノンを高精度に操作する事でC<sub>60</sub>超伝導に及ぼすフォノンの影響を研究する。この目的のために、最近の合成技術により著しく進歩したC<sub>60</sub>の内部に水素分子(H<sub>2</sub>)を内包する”分子内包C<sub>60</sub>“を適用した。本研究では、分子内包フラーレンH<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>およびそれを用いて合成される超伝導体の構造をX線回折実験から精密に決定することを目的として研究を行う。このようなC<sub>60</sub>の内部に対称性の劣る分子を内包させることによりフォノンの対称性ならびに周波数を高精度に制御した場合に変化する超伝導臨界温度T<sub>c</sub>との関係を調べる新しい試みの研究である。

## 背景と研究目的：

C<sub>60</sub>超伝導体は、1992年のベル研究所においてK<sub>3</sub>C<sub>60</sub>(T<sub>c</sub>=19.5K)に対して発見されて以来、アルカリ金属ならびにアルカリ土類金属に関しては多くの詳細な研究が系統的に行われてきた。その結果、1価のアルカリ金属 (Na,K,Rb,Cs) が関係する第1伝導バンド関連の物質に関しては、C<sub>60</sub>が3価の価電子状態である面心立方 (fcc) 晶系の結晶相が金属相であり、超伝導を示すことなど種々の関係が明白にされている。C<sub>60</sub>分子の電子構造においては、空準位t<sub>1u</sub> が三重に縮退している為、3個の電子を受容すればバンドが半分埋まった状態となり、金属及び超伝導の挙動を示すようになる。さらにC<sub>60</sub>自体のイント

ラフォノンが高い周波数を有し超伝導臨界温度 (T<sub>c</sub>) に対して優位に働くことが分かっている。これまで、C<sub>60</sub>固体に対して、様々な金属をインターカレートすることにより、種々の超伝導体を実現されてきた。これは金属をドーピングすることにより、状態密度を変化させ、超伝導状態を発現させるというアプローチである。このアプ

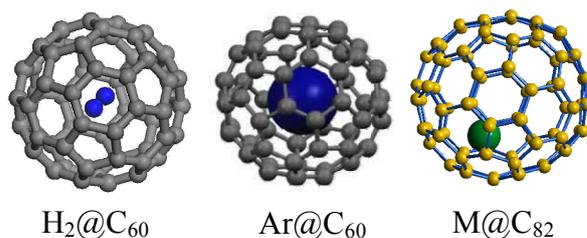


Fig1. 内包フラーレン

ローチとは別に、 $C_{60}$ そのものに対して修飾をほどこしたり、分子を内部に内包させたりすることによりフォノンを変調させた超伝導研究もこれまでにいくつかの物質に対して研究が行われている。

本研究では、 $C_{60}$ 超伝導体の超伝導機構に介在するフォノンに関して、対称性の低い分子を内包する $C_{60}$ を適用して詳細に検討する。本研究では、分子内包フラーレン $H_2@C_{60}$ [fig. 1]および合成される超伝導体の構造をX線回折実験から精密に決定することを目的として研究を行った。 $C_{60}$ 系超伝導体の超伝導臨界温度 $T_c$ を、これまでの研究のように $C_{60}$ の電子状態の変調の観点から探求するのではなく、内包分子を用いてフォノンを高精度に操作する事で $C_{60}$ 超伝導に及ぼすフォノンの影響を研究する。この目的のために、最近の合成技術により著しく進歩した $C_{60}$ の内部に水素分子( $H_2$ )を内包する”分子内包 $C_{60}$ “を適用して研究する。このような $C_{60}$ の内部に対称性の劣る分子を内包させることによりフォノンの対称性ならびに周波数を高精度に制御した場合に変化する超伝導臨界温度 $T_c$ との関係を調べる新しい試みの研究である。

$C_{60}$ 物質で観測される超伝導は、 $C_{60}$ の高い対称性と強い相関がある。 $C_{60}$ の内部に水素分子を含む $H_2@C_{60}$ は、結晶における $C_{60}$ の対称性 ( $C_3$ 対称性が存在するが、 $C_2$ 対称性は無い) と水素分子の対称性 ( $C_2$ 回転軸を有するが、 $C_3$ 回転軸は存在しない)、ならびにその回転運動の独立性のために、フォノンは階層構造を有している。

我々は、クラスタ内フォノンモードに大きな違いを示す $H_2@C_{60}$ 固体を利用して、 $K_3(H_2@C_{60})$ 超伝導体を合成し、その観測される超伝導臨界温度を精密に測定することにより、 $C_{60}$ 超伝導体におけるフォノンの介在を詳細に議論した。類似の実験系として最近 $Ar@C_{60}$ が東京大学の高木グループにより報告されているが、この物質の場合には化学合成ができないために得られる量が少なく、重要なフォノンに関する

実験をすることが困難であった。また $Ar$ の対称性は球対称であるので、対称性の問題を議論することはできない。いずれにしても、 $H_2@C_{60}$ と $Ar@C_{60}$ を比較研究する事は極めて重要であると考えられる。 $C_{60}$ の電子状態を変化させる研究は、合成に用いる金属を変化させることで達成できる。しかし、これまでフォノンを変化させるためにフラーレン骨格を $C_{60}$ 以外のものに変化させた研究はあるが、いずれも $C_{60}$ からの対称性の低下ならびに分子間距離の増加などにより、超伝導は発現しなかった経緯がある。しかし $C_{60}$ の内部に分子を含む分子内包 $C_{60}$ は、アルカリ金属と組み合わせることで超伝導を発現する事がわかった。従って、分子内包フラーレンを適用した研究は、 $C_{60}$ 超伝導体において初めてフォノンを変調させる研究に発展する可能性を有している意義のある研究と考えられる。

#### 実験：

超伝導実験は、SPring-8での実験に先立ち、MPMS(QD社製)を用いて行った。

粉末X線回折実験はBL02B2に設置された、標準的な多結晶用の装置レイアウトである、 $2\theta$ 軸にカメラ半径278mmの湾曲型カメラを搭載した構成で行った。調整した結晶試料をヘリウム雰囲気下でガラスキャピラリに封入し、X線回折測定に用いた。測定温度領域は室温から

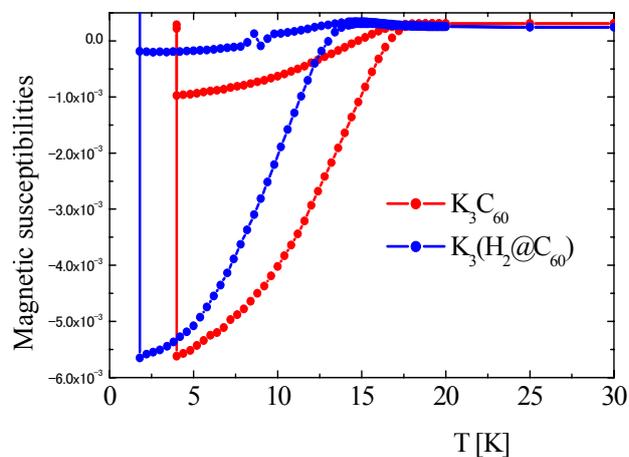


Fig. 2  $K_3C_{60}$  および  $K_3(H_2@C_{60})$  の超伝導

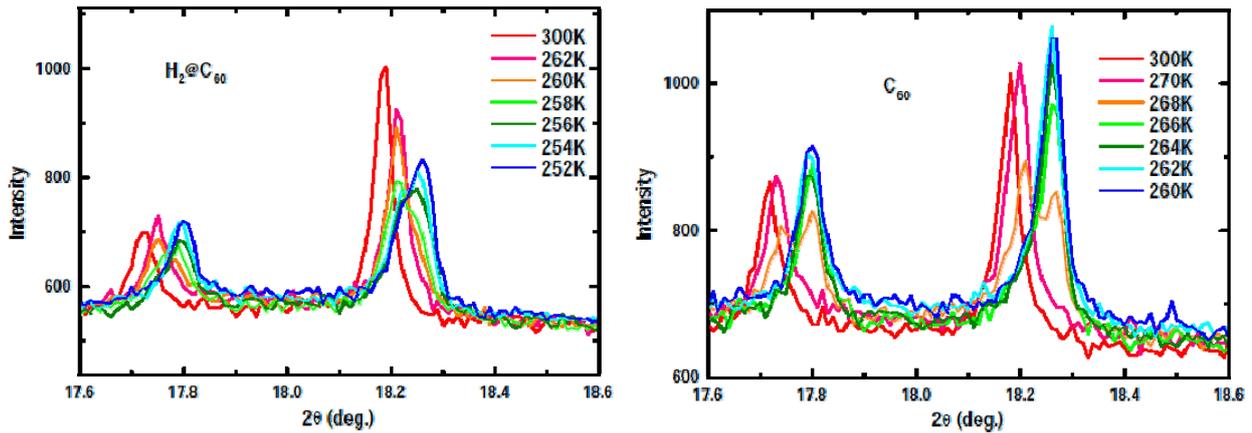


Fig.3 H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>(左)および C<sub>60</sub>(右)の  $\theta=17.6-18.6$  にみられる回折スペクトルの 252-300K での温度変化

N<sub>2</sub> 温度に加え、He 吹き付け装置を用いてさらに低温領域での測定も行った。測定実験に用いた X 線の波長は 1.0 Å である。実験は室温および He の吹き付けを用いた低温条件下で行った。

#### 結果および考察：

C<sub>60</sub> および H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> に K をドーピングした超伝導体、K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> ならびに K<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>) の磁化率測定の結果を Fig.2 に示す。K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> については以前の報告のとおり、19.3K で超伝導を示すことを始めに確認した。一方の、C<sub>60</sub> 内部に水素分子を内包した K ドーピング超伝導体、K<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>) の T<sub>C</sub> は、それより 4K ほど低い 15.5K と得られた。高木グループの報告によれば、同じように K をドーピングしたアルゴン内包フラーレン K<sub>3</sub>(Ar@C<sub>60</sub>) の T<sub>C</sub> は 17.5K であった。従って分子を C<sub>60</sub> 内部に内包させた場合、分子の対称性に関わらず、超伝導転移温度は減少するという結果が得られたことになる。ただし、ここで用いた H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> は、純度が 80% であり、これは残りの 20% が水素の内包されていない C<sub>60</sub> 分子であることを意味している。したがって、この“不純物”としての C<sub>60</sub> の影響が何らかの形で現れたとも考えることができ、この結果が内包フラーレン自体の物性を反映した結果であるのかは現在のところ定かではない。また、試料の結晶性、ならびに溶

媒の効果についても、今後検討する必要があると考えている。

分子を内包したことによる T<sub>C</sub> のこのような大きな変化を受けて、次に我々は結晶構造の観点から本物質について検討するために、SPring-8 の BL02B2 において粉末 X 線回折実験を行った。

Fig.3 は  $2\theta=17.6-18.6^\circ$  に見られる 2 つのピークの、C<sub>60</sub> の秩序-無秩序転移温度前後での温度依存性を示したものである。C<sub>60</sub> はおよそ 260K で回転秩序-無秩序転移を起こし低温側での Pa-3 から高温側での Fm3-m へと結晶構造が変化する。今回の実験でも、Fig.3 右図にみられるように、相転移温度をまたいで、格子定数が不連続に増大しているのがわかる。また、こ

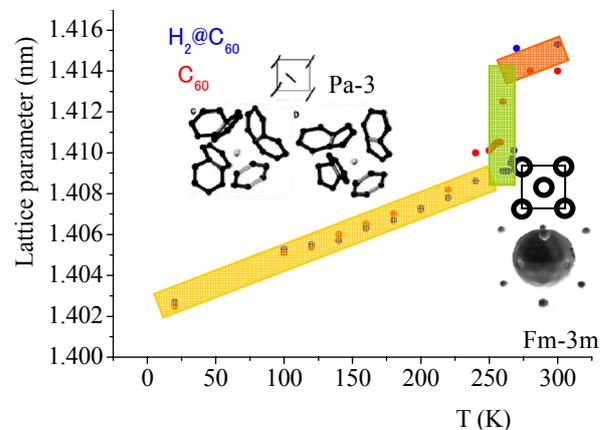


Fig.4 H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> および C<sub>60</sub> の格子定数の温度変化

の相転移に対応して 268K のスペクトルではダブルレットのピークが観測されている。 $H_2@C_{60}$  についても同様の実験を行った結果、ここでも格子定数の増大が見られたが、ダブルレットのピークから見積もられる相転移温度は、 $C_{60}$  と比較して 10K 程度も低いものであった。

次に各測定温度で得られたスペクトルからリートベルト解析により格子定数を求めた。その結果を Fig.4 に示す。上述したように、両物質の格子定数は 260K 付近の相転移に伴い、不連続な変化を示す。現在のところ解析精度にまだ大きな問題があり、誤差が大きいと考えられるが、図より  $C_{60}$  および水素を内部に内包した  $H_2@C_{60}$  の格子定数にはそれほど大きな違いが見られないという結果が得られた。このことから、本物質系において  $H_2$  は結晶構造に関してあまり大きな影響を及ぼさないことが示唆される。Fig.5 および Fig.6 に  $C_{60}$  および水素を内部に内包した  $H_2@C_{60}$  のリートベルト解析の結果を示

してある。 $C_{60}$  に対してはどちらの場合もシミュレーションの結果とほぼ一致していることが分かる。その一方で、 $H_2@C_{60}$  ならびに  $H_2@C_{60}$  に K をドープした超伝導体  $K_3(H_2@C_{60})$  では残差が大きく、実験結果を再現しきれていない。この点については水素の  $C_{60}$  分子内における位置が正確に求められていないことに起因していると考えられ、今後更なる実験および解析が必要であると考えている。

### 今後の課題：

本研究では、低い対称性を有する分子として水素を  $C_{60}$  内部に内包した物質を用い、超伝導ならびに構造に関する研究を行った。今後はさらに、水素以外に重水素  $D_2$  および窒素  $N_2$  を適用して、 $C_{60}$  骨格と内包される分子との相互作用を変化させることによりフォノンの対称性ならびに周波数を微妙に変化させることを試み

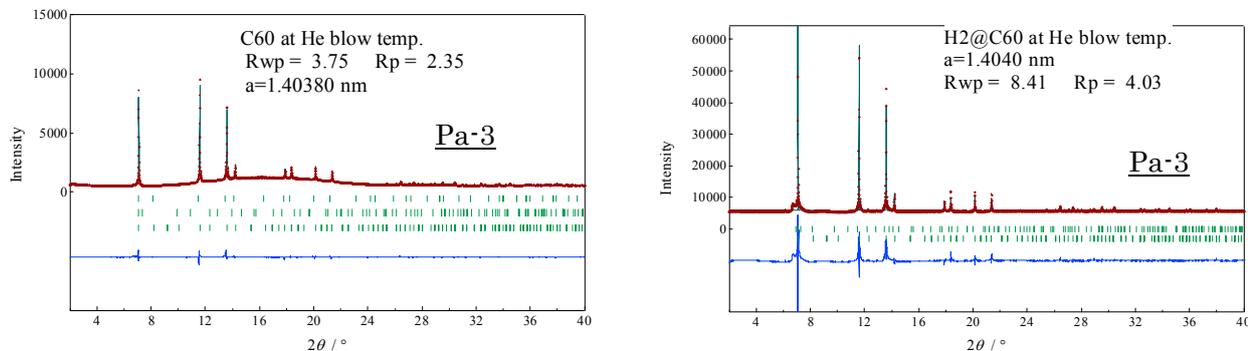


Fig.5 He 吹き付け温度における  $H_2@C_{60}$ (左)および  $C_{60}$ (右)の X 線回折スペクトル

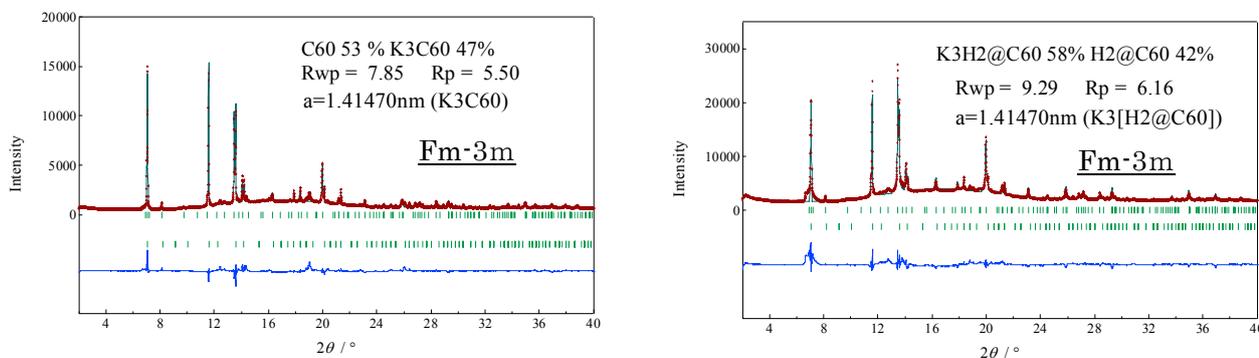


Fig.6 室温における  $K_3(H_2@C_{60})$ (左)および  $K_3C_{60}$ (右)の X 線回折スペクトル

る。これら一連の物質で得られた結果から、本研究で得られた水素内包フラーレンの結果を含め、分子内包フラーレンのフォノンについての知見が得られものと期待している。

## 学会発表

### 1. Physical Properties of H<sub>2</sub> Endohedral C<sub>60</sub>

K. Tanigaki, T. Rachi, R. Kumashiro, Y. Murata, K. Komatsu, T. Kakiuchi, H. Sawa, Y. Kohama, S. Izumisawa, H. Kawaji and T. Atake

211th Electrochemical Society Meeting  
(Chicago, USA, May, 2007)

口頭発表

### 2. Molecular Endohedral C<sub>60</sub> and Related Materials

K. Tanigaki, T. Rachi, T. Kakiuchi, H. Sawa, Y. Kohama, S. Izumisawa, T. Atake, Y. Murata and K. Komatsu

14th International Symposium on Intercalation Compounds (Seoul, Korea, June, 2007)

口頭発表

### 3. H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> の極低温熱容量,

小濱芳允, 良知健, 泉沢悟, 川路均, 村田靖次郎, 小松紘一, 阿竹徹, 谷垣勝己

日本物理学会 2007 年春季大会 (2007 年 3 月)

口頭発表