# 光電子分光法から見た フラーレンの電子状態

# 愛媛大学大学院理工学研究科 **日野照純**

2006.5.29

愛媛大学大学院理工学研究科 の用化学コース応用化学セミナー

## C60の存在を 確認した論文

-LETTERS TO NATURE-

### C60: Buckminsterfullerene

H. W. Kroto\*, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells', graphite has been vaporized by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atoms furcture might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 37 faces, 12 of which are pentagonal and 20 becapanal. This object is commonly encountered as the football shown in Fig. 1. The Comolecule which results when a carbon atom is placed at each vertex of this structure has all valences satisfied by two single bonds and one double bond, has many resonance structures, and appears to

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The Commolecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure. Formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



graphite fused six-membered ring structure. We believe that the distribution in Fig. 3 is fairly representative of the nascent distribution of larger ring fragments. When these horting clusters are left in contact with high-density helium, the clusters equilibrate by two- and three-body collisions towards the most stable species, which appears to be a unique cluster containing 60 in the property of the contact with high density helium, the clusters equilibrate by two- smith the contact with high-density helium, the clusters equilibrate the contact with the contact with high-density helium high-density helium, the clusters equilibrate the contact with the contact with high-density helium, the clusters equilibrate the contact with the contact wit

When one thinks in terms of the many fused-ring isomers with unsatisfied valences at the edges that would naturally arise

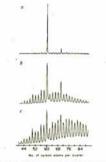


Fig. 3. Three-of-flight mass spectra of carbon classims proposed by linear vagoritation of graphic and model of a supermark hand locations was effected by direct cosp-about excellation with at addition in the case of a feative collision occurring in the uppermanents. In c., the effective belowin feetings were the against surger belowed by the contract of the companies of the contract of the

# 今日の話

- 1. 背景
- 2. 光電子分光法とは 原理と分かることなど
- 3. C60のスペクトル
- 4. 炭素数が多いフラーレン
- 5. フラーレンとの錯体
- 6. 内包フラーレン
- 7. 今後の展望

\_

## C60の存在は 1971年に予言されていた

### 上栄モノグラフ 2

### 芳 香 族 性

吉田善一・大沢映二 共著



なければならないだろう。三角面からなる正多面体として正四面体(148)の次に大きな正二十面体((125)、(145)2の12個の頭点を切り落として正 五角形を出すと truncated icosahedrane とでも呼ぶべき三十二面体(150)が得られる\*\*。正五角形の間には規則正しく正大角形がうずまっている。これらの成分多角形は一見あまり曲がっているようでもないし、また90本の後をすべて等長に定めることもできるはずだから。(150)の60個 頭点全部に 5炉 炭素を入れた  $C_{18}H_{18}$  分子はあながも非現実的とばかりは 宣い切れないであろう。





- \*1 T<sub>d</sub> 対称群に属する。 IUPAC 名は heptacyclo (5.5.0.0<sup>2,12</sup>, 01,5.0<sup>4,10</sup>, 06,6, 05,11) dodecane.
- dodecane \*\* たとえば R. B. Woodword(文献 19)のp. 106)や J. E. Baldwin, 後者は1970年 のアメリッ化学会年会で中間発表を行なっている[J. E. Baldwin, F. El-Barkawi, 159th ACS National Meeting, 石油化学部門溝積基号 23, Houston, Texas
- 1970年2月入

  \*1 これはサッカー公式ボールの表面模様である。手許にあればながめてみるとはっきりする。

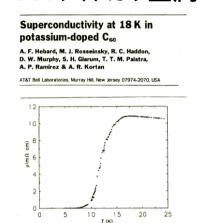


- ■特異的な形
  - □籠状
- ■芳香族性
  - □ ベンゼンの類

反応性?

- 錯体の特異的物性
  - □ 金属·超伝導性、磁性

C60アルカリ金属錯体

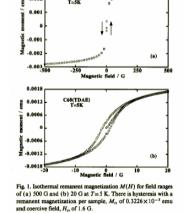


NATURE · VOL 350 · 18 APRIL 1991

- アルカリ金属ドープにより絶 緑体から金属に転移
- K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>は18Kで超伝導体
- Cs<sub>2</sub>RbC<sub>60</sub>では33K
- 有機物系の超伝導体より 格段に高いT。

5

TDAE-C60錯体の強磁性

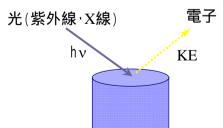


Tetradimethylaminoethylene

- 有機磁性体
  - □転移温度16K

光電子分光法とは?

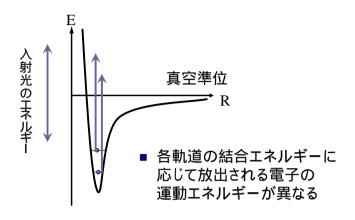
■ 原理はEinsteinの光電効果(1905)



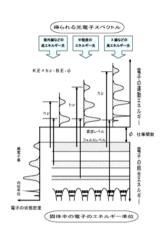
KE = h v – BE BE は電子の結合 エネルギー

A. Suzuki et al. / Chemical Physics Letters 223 (1994) 517-520

## 自由原子・分子からの光電子放出



# 固体からの光電子放出



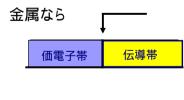
原則的には 気体からの 光電子放出と同じ

ただし、 エネルギーの基準点は Fermi Level

10



- Fermi Level
  - □ 電子を見いだす確率が 1/2







# 固体からの光電子分光で分かること

- ■電子状態 内殻準位の結合エネルギー 価電子帯の電子の状態密度
- さらに...

金属・半導体の判定

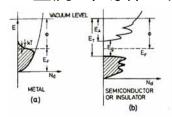


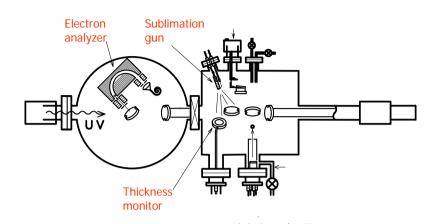
Fig. 1.9a and b. Density of occupied and empty states in (a) a metal and (b) in a semiconductor or insulator. Also, definition of the Fermi level  $E_p$ , the work function  $\phi$ , the electron affinity  $E_n$ , the photoelectric threshold  $E_p$ , and the fundamental gap  $E_q$ . For a metal  $E_n$  and

# 測定は

- 研究室に設置の 紫外·X線光電子分光装置
- 分子研シンクロトロン放射光に設置の 紫外·X線光電子分光装置
- いずれも原則的には同じ
  - □光源 + 電子エネルギー分光器
  - □試料作成用真空槽

13

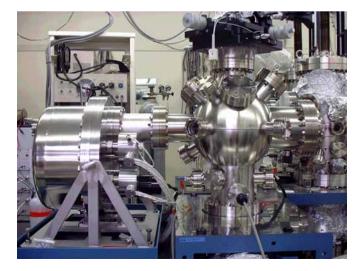
# 光電子分光装置の概要



清浄表面が必要、 超高真空~10<sup>-7</sup>Pa以下の真空度

1 /

# 装置外観





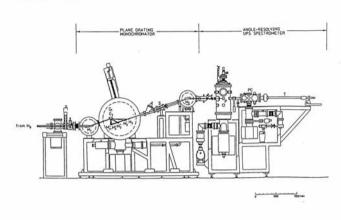
## BL8B2, UVSOR, IMS





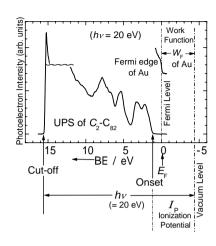
### シンクロトロンに設置した分光器







## 紫外光電子スペクトルの見方



まず、金のスペクトルを測定して Fermi levelを決める

次に試料を蒸着して測定

18



## 光電子スペクトルが測定された フラーレン・金属内包フラーレン

- フラーレン
- 金属内包フラーレン
  - $\label{eq:continuous_continuous$
  - $\square$  Tm@C<sub>82</sub>, Ca@C<sub>82</sub>, Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>\*, Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>,
  - $\Box \text{ Ti}_2@\text{C}_{84}, \text{ Tb}@\text{C}_{82}, \text{ Pr}@\text{C}_{82}, \text{ Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82},$
  - $\Box Lu_2C_2@C_{82}$ ,  $Er@C_{82}$ ,  $Er_2@C_{82}$ ,  $Er_2C_2@C_{82}$

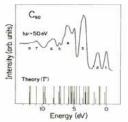


# C60のスペクトル



### PHYSICAL REVIEW LETTERS

VOLUME 66, NUMBER 13



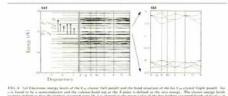


FIG. 2. High-resolution EDC showing seventeen resolvable experimental features in the photoemission spectrum of  $C_{60}$ . The theoretical lines show the electron levels at the point  $\Gamma$  of the Brillouin zone. Their height is proportional to the degeneracy.

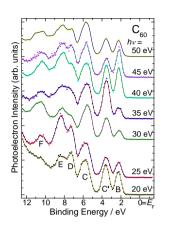
 $HOMO : h_{ij}$ 

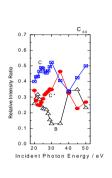
2nd HOMO :  $g_g + h_g$ 

強度比は 5 : 9 のはず

21

### 励起光のエネルギーによるスペクトル強度変化



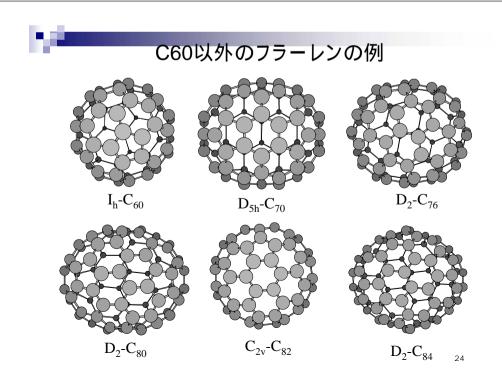


原因 軌道の対称性? 他のフラーレンにも 観測された

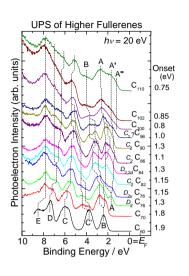
電子散乱による!

22

# 炭素数の多いフラーレン (高次フラーレン)



## 高次フラーレンのスペクトル



## スペクトルは複雑化 オンセットは段階的に変化 何か良い解釈法はないか?

Fullerene	& Pseudo Atom Model					
	Onset / eV	1 = 4	1 = 5	1=6	1.=7	1 = 8
C60	1.9	18	10			
Cro	1.8	18	20			
C76 C76 C80 C82 C84 C96 C90	1.3	18	22	4		
Cre	1.15	18	22	6		
C80	~1"	18	22	8		
C <sub>82</sub>	1.15	18	22	10		
C <sub>84</sub>	1.3	18	22	12		
C <sub>86</sub>	1.1	18	22	14		
C90	1.3	18	22	18		
C36	1.0	18	22	24		
C100	0.8	18	22	26	2	
C102	0.85	18	22	26	4	
C110	0.75	18	22	26	12	
	1.3	1	4.	85	÷	
C <sub>130</sub>	?	18	22	26	30	2

occupied in the subshells denoted by the azynuthal quantum number /

Highest occupied pseudo-π subshell Dote 5.5 zation

6.5 60 70 80 90 100 110

Number of Carbon

O: Onset

そこそこ、疑似原子モデ ルでイオン化エネルギー の飛びは説明できそう

もっと炭素数が大きなフ ラーレンなら、グラファイト を同じ?

26

25

# フラーレンとの錯体

# C60へのアルカリ金属ドース

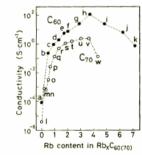


Fig. 1. Change of the conductivity of a C40 (filled circles) and a C<sub>10</sub> film (open circles) upon the Rb-doping. The Rb content (x) on the abscissa was calculated on an assumption that the Rb atoms are uniformly distributed in the film and may be overestimated about 20%. For details, see text.

ドース量につれて伝導度が変化

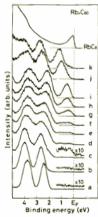


Fig. 2. Photoemission spectra in the vicinity of the Fermi level of Rb,  $C_{60}$  measured at  $\hbar\omega = 20$  eV. The Rb content increases from spectrum a (pure C<sub>80</sub>) to spectrum k. The small letters on the spectra correspond to those in the conductivity curve in fig. 1. Inserted is the photoemission spectrum of Rb-graphite-intercalation compound (RbC<sub>8</sub>) for comparison.

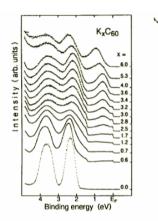
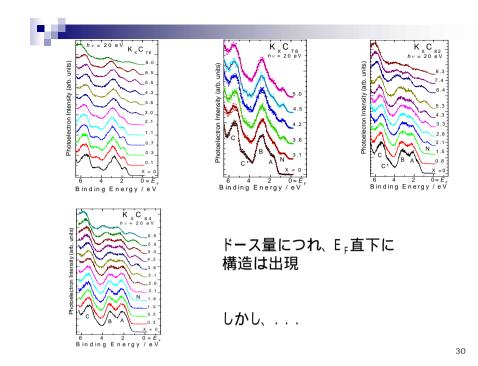


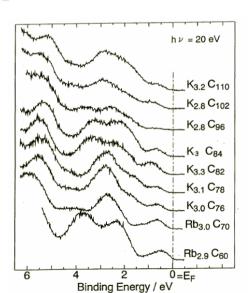
Fig. 1 Photoemission spectra of K<sub>x</sub>Cso measured with energy resolution of 35 meV at 40 K, except for that of x=0.0 which was recorded at room temperature.

より高分解能な測定 フェルミエッジが観察 金属的!

他の高次フラーレンでも 金属にならないか?

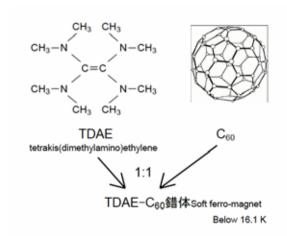


29



どの高次フラーレンも フェルミエッジはない 半導体的!

# C60とTDAE錯体



試料依存性 強磁性の発現が ないことあり

研究者により 磁性の解釈 まちまち









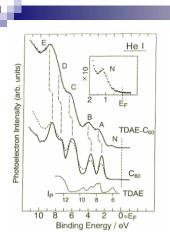
C60の電子間での 相互作用必要 磁性が出るには スピンの強度に 違いが必要



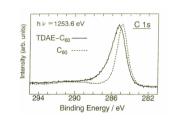
しかし、 錯体の固体状態では ESR signalが観測されない

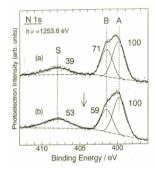
33

35



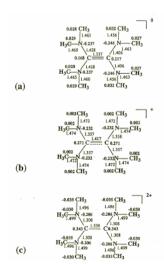
電子移動量は 1個/C60





窒素原子には 2種の結合状態

34



TDAE<sup>0</sup>, TDAE<sup>+</sup>, TDAE<sup>2+</sup> 分子内の窒素の電荷密度は同じ

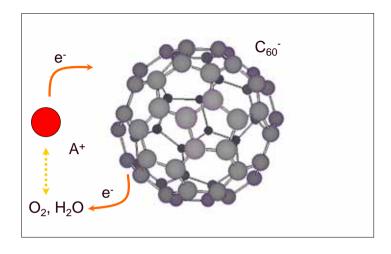


2種の結合状態を満足するには TDAE<sup>0</sup> と TEAE<sup>2+</sup> 共存

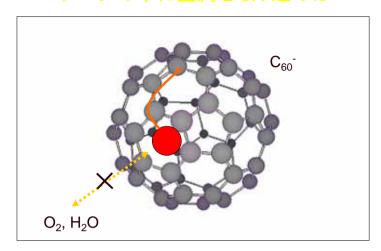


内包フラーレン

## フラーレン錯体は大気に不安定



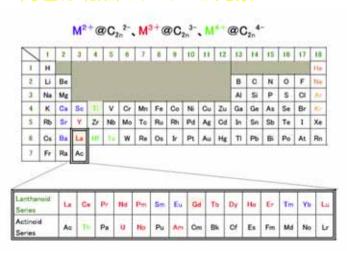
## ケージの中に金属を取り込めは



金属内包フラーレン

37

# 内包が報告されている元素



元素はC<sub>82</sub>ケージに内包されることが多い

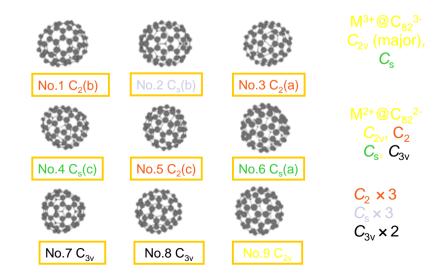


Sc@C<sub>82</sub>



\_a@C<sub>82</sub>

# 孤立五員環則 (IPR)を満足する C<sub>82</sub> ケージ



30

# IPR (Isolated Pentagon Rule)則

炭素原子を籠状に並べるとC<sub>60</sub>以外にも他の形がある 五員環12個を配置すれば閉鎖空間を作ることができる

### その際に、

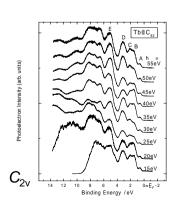
五員環は隣り合わないことがエネルギー的に有利

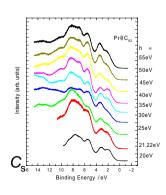
# 電子状態からみたM@C82の問題点

- 電子構造を決めているものは何か? □ケージ構造か? 内包原子種か?
- 色々なケージを持ったフラーレンの測定
- 異なる原子を内包したフラーレンの測定

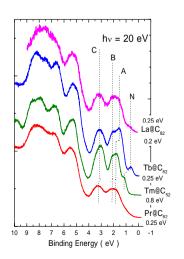
# 異なるケージを持った M<sup>3+</sup>@C<sub>82</sub><sup>3-</sup>

同じ原子を内包していてケージが異なるものは まだ測定できていない









 $C_{2v}$  ケージを持つ金属内包フラーレンのスペクトル

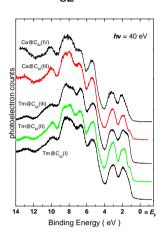
例外はPr@C<sub>82</sub> (Cs)

ケージが同じなら、原則的に同じスペクトルを与える

違いはフェルミレベル直下に

Pr@C<sub>82</sub>は他と大き〈異なる 原因は内包金属? or ケージ構造





ケージが同じ、内包金属が異なる系の比較

 $\begin{array}{l} \text{Tm}@C_{82} \text{ (I),(II), (III)} \\ \text{symmetry : } C_{\text{s}}, C_{2}, C_{2\text{v}} \\ \text{Ca}@C82 \text{ (III), (IV)} \\ \text{symmetry : } C_{2}, \text{ not specified} \end{array}$ 

Tm@C<sub>82</sub> (II) と Ca@C<sub>82</sub> (III) 同じスペクトル

金属に依らずにケージ構造が電子構造を主に決定 45

# 多原子内包フラーレン

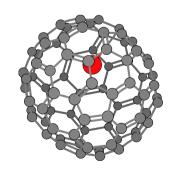
46

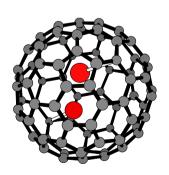
# Multiple atoms in C<sub>82</sub>

- Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> (3種異性体), Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(III),
- $\blacksquare$  (LuC)<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>, Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>
- Reference :  $Sc_2C_2@C_{82}$  ( $Sc_2@C_{84}$ )

# P/A

## フラーレンのサイズと内包原子のサイズ

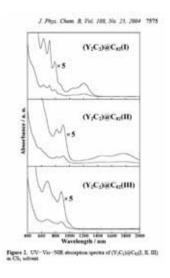


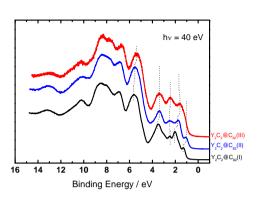


ケージの直径は ~ 1 nm 内包(金属)原子の直径 ~ 0.35 nm

原子1個なら相互作用は少ない 多原子では相互作用大

# $Y_2C_2@C_{82}$ の3種異性体: (I) $C_s(6)$ , (II) $C_{2v}(9)$ , (III) $C_{3v}(8?)$





価電子帯上部(電子系)の構造が 顕著に異なる

### Y原子が取り込まれた内包フラーレンには、 炭素原子を含んでいないY。@Cgっもある

(YC)<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> (III)と Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>の ケージ構造は同じ(C<sub>3v</sub> 対称)

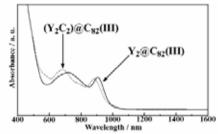
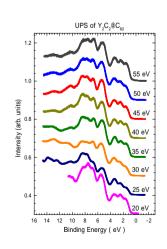


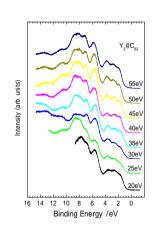
Figure 4. UV-Vis-NIR absorption spectra of  $(Y_2C_2)@C_{12}(III)$  and  $Y_2@C_{12}(III)$  in  $CS_2$  solvent.

(YC)<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> と Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> の吸収スペクトルは類似同じ電子構造?

50

### 一見両者の光電子スペクトルは同じように見える!

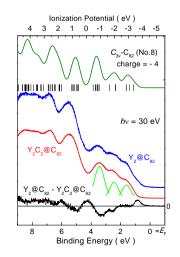




51

本当に同じ? 炭素原子内包の効果は?





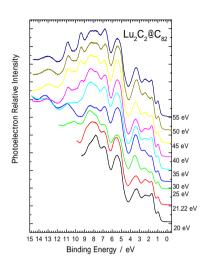
差スペクトルは  $Y_2$ @ $C_{82}$ 上2 個余分に電子が存在することを示唆

 $(YC)_2^{4+}@C_{82}^{4-} \ge Y^{3+}_2@C_{82}^{6-}$ 

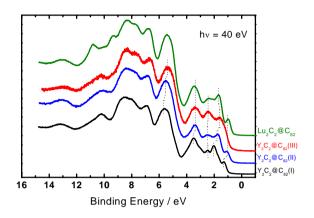
単原子内包フラーレンと同様に ケージ構造が電子状態を決定

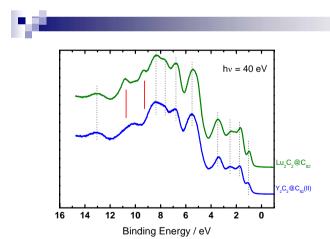


# この結論の補強は Lu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>でも観測



3つの $Y_2C_2@C_{82}$ と $Lu_2C_2@C_{82}$ スペクトルの比較,



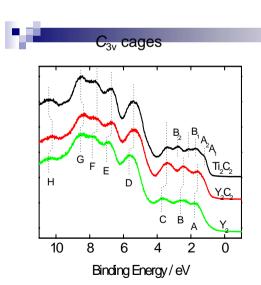


9.2 と 10.8 eV の構造は Luの4f<sub>5/2</sub> と 5f<sub>7/2</sub>由来 (lit. Lu金属の4f<sub>5/2</sub> と 5f<sub>7/2</sub> の結合エネルギー は 7.5 と8.9 eV)

53

Lu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> と Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> (II)はほとんど同じ電子状態 内包原子の種類は、電子状態に影響を与えないように見える

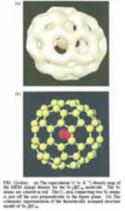
55



おなじ C<sub>3v</sub> (8) 構造の (TiC)<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> と  $(YC)_2@C_{82}$  OUPSI同じではない!

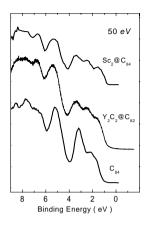
考えられる原因 酸化数 個々の原子による影響

# Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> について



ていた

Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> は D<sub>2d</sub> 対称といわれ しかし、



Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>の (YC)<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> UPSは似ている. NMR からは C<sub>3</sub>-(ScC)。@C<sub>8</sub> のほうが妥当

# Summary of M<sub>n</sub>@C<sub>82</sub>

- ■電子状態の依存性は
  - □Cage 構造 (σ-electron region)
  - □内包金属の酸化状態 (upper valence  $\pi$ -band region)
- 内包金属とケージ感の強い相互作用の 可能性あり
- UPS は検討用の有力な手段

# multiple atoms in C<sub>78</sub> cage

Restricted to  $(TiC)_2@C_{78}$  (used to be  $Ti_2@C_{80}$ ),  $La_2@C_{78}$ 



When it was synthesized, (TiC)<sub>2</sub>@C<sub>78</sub> was thought to be Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>.

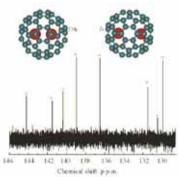
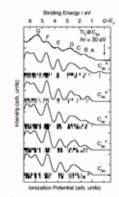
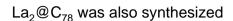


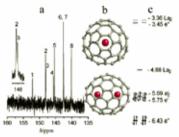
Figure 3. <sup>15</sup>C NMR spectrum and structures of two Ti<sub>17</sub>SC<sub>60</sub> momen

UPS と理論計算の対照はTi<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>でも、 ある程度説明可能

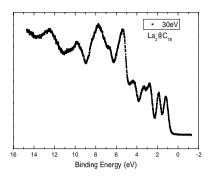
しかし、構造に関してD<sub>3h</sub> - (TiC)<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>で はないかとの疑義が出された







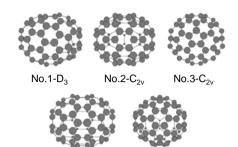
(a) <sup>10</sup>C NMR (125.78 MHz) spectrum of La<sub>2</sub>@C<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>O lary as lock solvent, Cr<sub>2</sub>(scac<sub>2</sub>), as reluxant), inset shows the expended numbers 2 and 3. (b) Two views of the optimized structure of s. (c) The orbital levels in eV of La<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>.



D<sub>3h</sub> 対称

# IPR satisfying C<sub>78</sub> cages

No.5-D<sub>3h</sub>

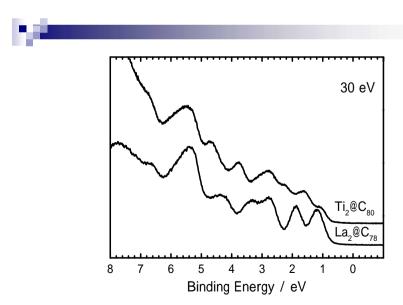


No.4-D<sub>3b</sub>

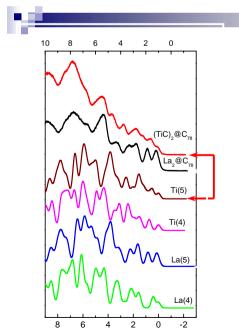
問題点

D<sub>3h</sub> 構造は2個ある  $(TiC)_2@C_{78} \ge La@C_{78} I$ 同じ構造か否か?

61

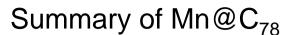


Indication of different cage? The UPS are quite different!



La<sub>2</sub> and (TiC)<sub>2</sub>を内包させた2 種の $D_{3h}$  cage の LDA-DFT 計算

どちらも *D*<sub>3*h*</sub> (5) cage がUPS を再現

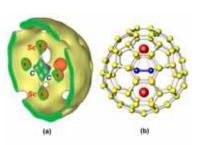


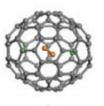
- 原則的に cage 構造が電子状態を支配
- 内包金属種が電子状態を支配する場合もあ る
- Cageが小さいことが原因かも

(MC)<sub>2</sub>がケージに内包される場合の 構造についての指針

X線構造解析









Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>

La<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>

内部は複数原子にとって狭すぎる 電子状態に大きな変化をもたらす要因か?

(as for the effect of entrapped atoms to the electronic structure of the cage)

- Mono metal atom encapsulated fullerenes
  - □ Cage dominate the electronic structure
  - □ Entrapped species have few influence
  - weak interaction between the cage and entrapped
- Multiple atoms encapsulated fullerenes
  - ☐ Fullerenes with metals of the same oxidation state and the same cage give analogous electronic structure
  - $\Box$  Upper  $\pi$ -valence band depends on different oxidation states of entrapped species
  - ☐ Strong interaction is expected thanks to narrow inner space of fullerenes

# Co-worker

- 都立大グループ(試料合成)
  - □菊地耕一、阿知波洋二、兒玉 健
- 名古屋大グループ(試料合成)
  - □篠原久典、岡崎俊也
- 分子研グループ(測定)
  - □長谷川真史、宮崎降文、吉村大介
- 千葉大グループ
  - □岩崎賢太郎、高橋啓明、海下一徳、
  - □宮崎竹馬、鰐田憲彦、加藤真之