

多周波 EPR による研究

(分子研¹・都立大院理²・阪市大院理³) ○松岡秀人¹、尾澤紀生²、兒玉健²、西川浩之²、池本勲²、菊地耕一²、古川貢¹、佐藤和信³、塩見大輔³、工位武治³、加藤立久¹

【序論】

これまで、様々な金属内包フラーレンの生成・単離、およびその電子・分子構造の解明を目的とした研究が多くなされてきた。本研究では、 $S = 7/2$ を有する Eu^{2+} イオンを内包した $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ および $\text{Eu}@\text{C}_{74}$ の生成・単離を行い、多周波 (X, W-band) EPR による研究を行った。

【実験】

X-band EPR 測定は BRUKER 社製 ESR 分光器(ESP300E)を用いて行った。また、スイッチングタイプのデュアルモードキャビティを用いることにより、マイクロ波振動磁場 $\mathbf{B}_1$ を静磁場 $\mathbf{B}_0$ に対して垂直に照射する通常の垂直励起 EPR 測定に加え、平行に照射する平行励起 EPR 測定も行った。輻射場のモードを変えた測定を行うことにより、禁制遷移の帰属が可能になるだけでなく、ゼロ磁場分裂定数の大きさに関する情報も得ることができる。また、W-band CW-EPR の測定は BRUKER 社製 ESR 分光器(E680)を用いて行った。

【結果】

C_{82} ケージには対称性の異なるいくつかの異性体が存在するが、本研究で生成・単離された $\text{Eu}@\text{C}_{82}$ は C_s , C_2 , C_{2v} 対称性を有する 3 つの異性体である。以下では、それぞれ Sample 1, 2, 3 とする。一方、 C_{74} ケージには孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule : IPR) を唯一満たすケージとして D_{3h} 対称性のものしか存在しない。以下では、 $\text{Eu}@\text{C}_{74}$ を Sample 4 とする。

本研究ではまず、Sample 1, 2, 3, 4 に対し通常の垂直励起 X-band EPR 測定を ($\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{B}_1$) を 1.5K で行った。Fig.1a には、Sample 1 に対して観測されたスペクトルを示す。Sample 1 と同様にすべての Sample に対し、低磁場側 (100~200 mT 付近) で強いシグナルが観測された。これらのシグナルは、X-band マイクロ波周波数 ($\nu \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$) に匹敵するゼロ磁場分裂定数を有する高スピン系によく見られるものであり、波動関数の mixing により生じる禁制遷移と帰属される。この帰属の妥当性は、禁制遷移の遷移強度のみを増大させる平行励起 EPR 測定 ($\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{B}_1$) により確か

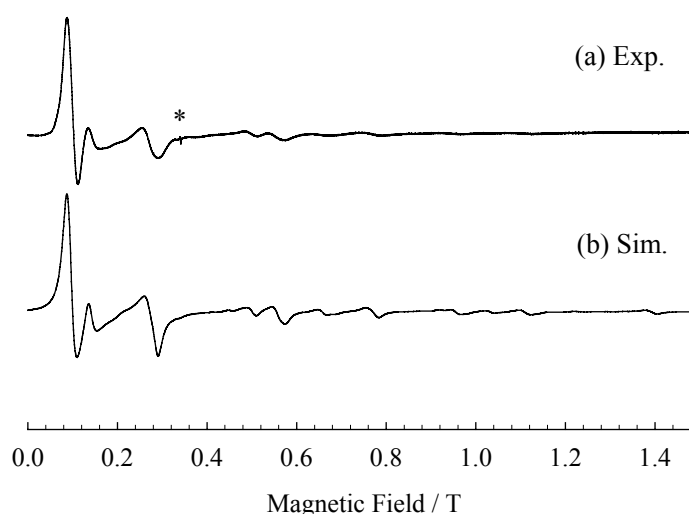


Fig.1 Sample 1 の垂直励起 X-band EPR スペクトル; 1.5 K, 9.5714 GHz. *印は impurity.

めることができた。また、低磁場側において、このような禁制遷移が観測されることから、ゼロ磁場分裂定数の大きさは X-band マイクロ波周波数 ($\nu \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$) 以下であることが明らかとなった。より詳細な解析を行うため、本研究ではさらに W-band EPR スペクトル測定を行った。Fig. 2a には、Sample 1 に対し 20K で観測された W-band EPR スペクトルを示す。X-band スペクトルとは異なり、 $g \sim 2$ 付近に強いシグナルを示す Symmetrical なスペクトルを与えた。

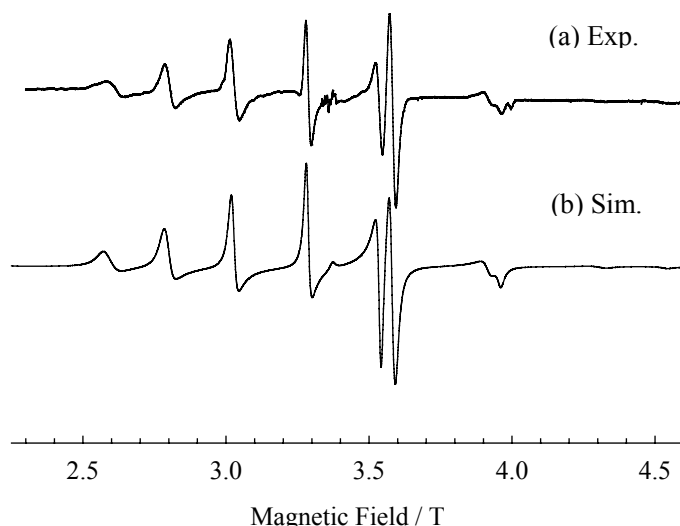


Fig.2 Sample 1 の W-band EPR スペクトル; 20 K, 93.8668 GHz.

スペクトル解析は、高次の微細構造項まで考慮したスピンハミルトニアンを用い、hybrid-eigenfield 法を基にしたスペクトルシミュレーション法により行った。得られたシミュレーションスペクトルはどれも実測をよく再現した。Sample 1 に対して得られた垂直励起 X-band スペクトルおよび W-band スペクトルのシミュレーションをそれぞれ Fig.1b と 2b に示す。また、Sample 1 から 4 に対して決定された g , b_2^0 , b_2^2 値を Table に示す。 b_2^0 の符号は W-band スペクトルの温度変化を解析することにより決定した。 D_{3h} 対称性を有する C_{74} ケージ内で、 Eu^{2+} イオンが中心の 3 回回転軸上に存在する場合、Sample 4 に対して $b_2^2 = 0$ が得られる。しかし、実際に得られた値は $b_2^2 \neq 0$ であることから、 Eu^{2+} イオンは $\text{Eu}@C_{74}$ のケージ内で中心 (3 回回転軸) からはずれた位置に存在すると結論付けられる。一方、Sample 1 から 3 では、3 回以上の回転軸は存在しないため b_2^2 は有限の値を持つと期待され、実際に $b_2^2 \neq 0$ の実験結果が得られた。また、最も対称性の低い Sample 1 に対し非常に小さな b_2^2 値が得られ、また Sample 2 に対しては他の $\text{Eu}@C_{82}$ 異性体に比べて一桁大きな b_2^2 値が得られたことは、ゼロ磁場分裂定数は中心金属近傍ケージとの相互作用によって決定されることを推定させる。実際、半経験的な Superposition Model によりこのことは確かめられ、実測のゼロ磁場分裂定数をよく説明することができた。

Table Sample 1 から 4 に対して決定されたスピンハミルトニアンパラメータ

	Sample 1 C_s	Sample 2 C_2	Sample 3 C_{2v}	Sample 4 $D_{3h} (C_{2v})$
g_x	1.9950	1.9919	1.9925	1.9938
g_y	1.9930	1.9928	1.9921	1.9891
g_z	1.9946	1.9933	1.9939	1.9883
b_2^0 / cm^{-1}	0.2918	0.2915	0.2724	0.1279
b_2^2 / cm^{-1}	0.0074	0.0605	0.0041	0.0422

ただし、 $b_2^0 = D, b_2^2 = 3E$