4Ca04

## ランタノイドーC<sub>60</sub>クラスターの光イオン化分光

## (慶大理工) 〇鈴村淳一・細谷夏樹・中嶋敦

【序】C<sub>60</sub>分子は縮重した分子軌道と比較的大きい電子親和力を有するため、金属原子と結合し、 容易に電荷移動型錯体を形成することが知られている。この高い電子受容性はC<sub>60</sub>を含む錯体に 新奇な電子物性を発現させる。例えば、アルカリ金属をドープしたC<sub>60</sub>化合物が超伝導性を示す ことは、この電子受容性の制御に基づくものと考えられる。一方、ランタノイド金属は錯体中で 多価正イオンとなり、内側にある4f軌道が不完全充填であることが磁気的・分光学的性質に大き な役割を果たし、ランタノイド金属が永久磁石や発光材料に応用されているという背景を与えて いる。

本研究では、 $C_{60}$ とランタノイド金属との相互作用や電荷移動についての知見を得るために、 ランタノイド金属原子(Ln=Pr, Ho, Tb, Tm, Eu, Yb) m個と $C_{60}$ からなるクラスター( $Ln_mC_{60}$ ) およびクラスター酸化物( $Ln_mO_nC_{60}$ )を気相中で生成し、中性クラスターの光イオン化分光法に より各クラスターの電子構造について、 $C_{60}$ 分子軌道の Jahn-Teller 分裂を交えながら検討した。 その結果、Ln 金属元素のとりうる酸化数の違いによってクラスターの電子状態が異なることを明 らかにした。また、クラスター酸化物を生成することで $C_{60}$ へ移動する電子の数を変化し得るこ とを明らかにした。

【実験方法】 気相中でランタノイド (Ln) 金属試料棒 (Ln=Pr, Ho, Tb, Tm, Eu, Yb) と、粉末か ら棒状に圧縮成型した C<sub>60</sub> 棒を、Nd<sup>3+</sup>: YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) を用いて蒸発し、 ヘリウムキャリアガスで冷却・押し流すことによって Ln<sub>m</sub>C<sub>60</sub>、Ln<sub>m</sub>O<sub>n</sub>C<sub>60</sub> クラスターを生成した [1]。生成したクラスターをイオン化レーザー (ArF エキシマーレーザー、または波長可変の OPO レーザー) を用いてイオン化し、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを得た。中性 Ln<sub>m</sub>C<sub>60</sub>、 Ln<sub>m</sub>O<sub>n</sub>C<sub>60</sub> クラスターのイオン化効率を波長可変の OPO レーザーを用いて測定した。

【結果及び考察】 中性 Ln<sub>m</sub>C<sub>60</sub> クラスターのイオン化効率曲線(*m*=1~4)を Fig. 1 に示す。矢印 で示される曲線の立ち上がりがクラスターのイオン化エネルギー(以後、*E<sub>i</sub>*(*m*)と略記)に相当 する。

Fig. 1 から明らかなように、  $Pr_mC_{60}$  および  $Ho_mC_{60}$  クラスター ではイオン化エネルギーの偶奇性 が観測された。即ち Tb<sub>m</sub>C<sub>60</sub> および Tm<sub>m</sub>C<sub>60</sub> クラスターの場合と比べ、  $E_i(2) \ge E_i(3)$ の差が大きい。また、 Eu<sub>m</sub>C<sub>60</sub> クラスターの場合のみ E<sub>i</sub> (2)<E;(3)となった。このようなイ オン化エネルギーのサイズ依存性 は、Fig.2に示される C<sub>60</sub>分子軌道 の Jahn-Teller 分裂[2]を考慮するこ とにより、解釈することができる。 中性 C<sub>60</sub> 分子は、最高非占有軌 道(HOMO)に相当する5重縮重 の hu 軌道と、最低占有軌道 (LUMO) に相当する 3 重縮重の t<sub>11</sub>軌道、第二LUMOに相当する3 重縮重の t<sub>1g</sub> 軌道を有する(Fig. 2(a))。また C<sub>60</sub> が LUMO に電子を



Fig. 1 中性Ln<sub>m</sub>C<sub>60</sub>クラスターのイオン化効率曲線

受容すると Jahn-Teller 効果により、電子数とスピン 状態に応じて Fig. 2(b)~(d)に示すように軌道が分裂 することが理論計算により明らかにされている[2]。

 $Pr_mC_{60}$  および  $Ho_mC_{60}$  クラスターでは、Pr, Ho 原 子がクラスター中で+3 価の状態をとり、 $C_{60}^{3m-}$ は Fig. 2(d)で示される 4 重項  $C_{60}^{3-}$ 型の分子軌道をと ると考えられる。即ち、m=1, 2 では、Pr, Ho 原子か ら供与される 3 個または 6 個の電子が 3 重縮重の LUMO  $t_{1u}$ 軌道を占有するのに対し、m=3, 4 では、9 個または 12 個の電子が第二 LUMO  $t_{1g}$ 軌道まで占有 するためにイオン化エネルギーの偶奇性が観測さ れたと考えられる。



一方、Tb<sub>m</sub>C<sub>60</sub> および Tm<sub>m</sub>C<sub>60</sub> クラスターでは、Tb, Tm 原子がクラスター中で+3 価の状態をと り、C<sub>60</sub><sup>3m-</sup>は Fig. 2(c)に示される 2 重項 C<sub>60</sub><sup>3-</sup>型の分子軌道をとると考えられる。そして、金属 から供与される電子が縮重の解けた分子軌道を占有していくため、イオン化エネルギーの偶奇性 は観測されなかったと考えられる。

 $Eu_mC_{60}$ クラスターでは、Eu 原子が錯体中で+2 価の状態をとる場合もあるということと、以前 行われた  $Eu_mC_{60}$ 負イオンの光電子分光において、光電子スペクトル中に  $C_{60}$ 空軌道由来の約 (2m+1)電子分に相当するピークが観測された[3]ことを考え併せると、Eu がクラスター中でも+2 価の状態をとり、 $C_{60}^{2m-}$ は Fig. 2(b)に示される 1 重項  $C_{60}^{2-}$ 型の分子軌道をとると考えられる。 m=1, 2 では、2 個または 4 個の電子が縮重の解けた分子軌道を占有していくが、m=3 では 6 個 の電子が Eu から供与されるため  $t_{1u}$ 軌道が閉殻となり、3 重縮重の状態に戻って安定化する。従 って、 $Eu_mC_{60}$ においてイオン化エネルギーの逆転 ( $E_i$ [2]< $E_i$ [3])が観測されたものと考えられる。

Yb<sub>m</sub>C<sub>60</sub>クラスターでは、Yb 原子も Eu 原子と同様に錯体中で+2 価の状態もとることが知られているが、Yb がクラスター中で+2 価の状態をとる、という解釈ではイオン化エネルギーの振る舞いをうまく説明することができない。C<sub>60</sub>-Yb クラスターでは、Yb 原子が+2 価の状態と+3 価の状態が混合している可能性があると考えられる。

Fig. 3 に Ho<sub>3</sub>C<sub>60</sub> および Ho<sub>3</sub>O<sub>1</sub>C<sub>60</sub> クラスターのイオ ン化効率曲線(4.80~5.55 eV)を示す。いずれのクラ スターについても、曲線中に2箇所の立ち上がりが観 測された。Ho<sub>3</sub>C<sub>60</sub> クラスターの場合、3 重縮重の t<sub>1u</sub>, t<sub>1g</sub> 軌道をそれぞれ3個,6個の電子が占有する。そして、 t<sub>1g</sub> 軌道からの第一イオン化が、黒塗り矢印で示される 立ち上がりに相当し、t<sub>1u</sub> 軌道からの第二イオン化が、 白抜き矢印で示される立ち上がりに相当する。一方 Ho<sub>3</sub>O<sub>1</sub>C<sub>60</sub> クラスターでは、O原子がクラスター中で -2価となっていると考えられる。つまり、t<sub>1u</sub>, t<sub>1g</sub> 軌 道をそれぞれ1個,6個の電子が占有するため、Ho<sub>3</sub>C<sub>60</sub> クラスターの場合とほぼ等しいエネルギーのところ に2箇所の立ち上がりが観測されたと考えられる。こ のように、クラスター酸化物を生成することでC<sub>60</sub>へ 移動する電子の数を変化し得ることがわかった。



S. Nagao, Y. Negishi, A. Kato, Y. Nakamura, A. Nakajima, and K. Kaya, J. Chem. Phys. **117**, 3169(2002).
W. H. Green, Jr., S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, and B. C. Titeca, J. Chem. Phys. **100**, 14892(1996).

[3] 鈴村淳一, 長尾諭, 中嶋敦, 茅幸二, 化学反応討論会(新潟) 要旨集, p83 (2002)