

エルビウムカーバイド内包フラーレン(Er_2C_2)@ C_{82} の蛍光特性

(名大院理¹, 産総研ナノカーボン², 名大高等研究院³, CREST/JST⁴)

伊藤靖浩¹, 赤地祐彦¹, 岡崎俊哉², 篠原久典^{1,3,4}

【序論】炭素原子のみでできた球殻分子であるフラーレンには、様々な金属原子を内包することが可能である[1]。特に3族元素であるランタノイド金属は効率よく内包させることができる。ランタノイド金属は磁気物性および光物性において大変興味深い性質を持っており、ランタノイド金属内包フラーレンも同様の性質を持ち合わせている。本研究はランタノイド金属の1つであるエルビウムを内包したフラーレン $\text{Er}_2@C_{82}$ およびエルビウムカーバイド・フラーレン (Er_2C_2)@ C_{82} の光物性について報告する。エルビウム内包フラーレンは現在までに”唯一”蛍光が観測されている金属内包フラーレンであり、大変興味深い。現在までにDingらによるエルビウム内包フラーレンの蛍光特性についての報告があるが[2]、異性体(図1)の単離が完全ではないために、詳細な光物性が十分に得られていない。本研究では異性体を完全に分離した $\text{Er}_2@C_{82}$ および(Er_2C_2)@ C_{82} の蛍光測定を行い、炭素ケージおよび内包されている炭素分子の蛍光特性への影響について考察したので報告する。

【実験】エルビウム 0.8%含有カーボンロッド(東洋炭素社製)を陽極に用いた直流アーク放電により、金属内包フラーレンを含むススを得た。有機溶媒によりススから金属内包フラーレンを抽出した後、フラーレン専用カラム(ナカライテスク社製)を用いた多段階高速液体クロマトグラフィー法により金属内包フラーレン $\text{Er}_2@C_{82}$ および(Er_2C_2)@ C_{82} を単離した。純度はLD-TOFマス測定およびUV/vis/NIR吸収測定により確認した。蛍光測定は二硫化炭素溶液中、室温にて行った。励起光源はXeランプ、検出器はInGaAs検出器を用いた(島津製作所社製:RF-NIR-1)。

【結果および考察】図2に $\text{Er}_2@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)および(Er_2C_2)@ $\text{C}_{82}-C_{3v}$ (No.8)のUV/vis/NIR吸収スペクトルを示す。金属内包フラーレンの吸

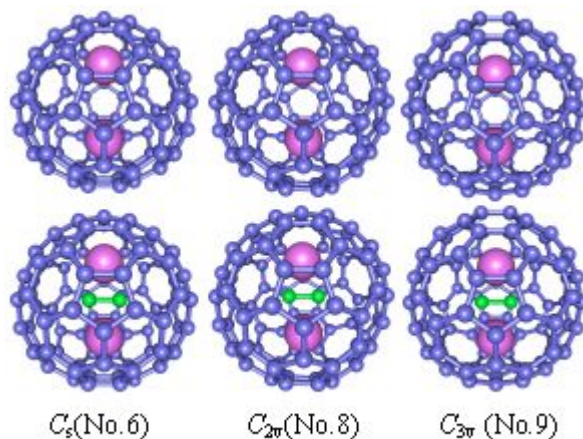


図1 $\text{Er}_2@C_{82}$ および(Er_2C_2)@ C_{82} の異性体

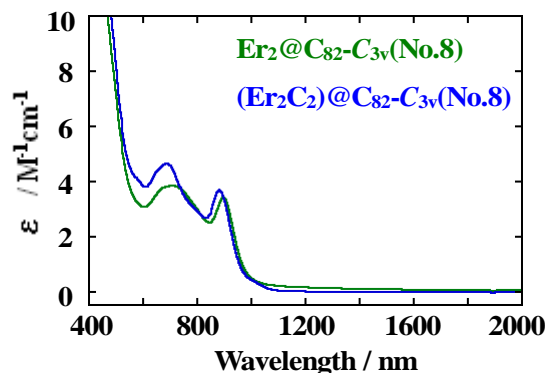


図2 $\text{Er}_2@C_{82}$ および(Er_2C_2)@ $\text{C}_{82}-C_{3v}$ (No.8)の吸収スペクトル

収は炭素ケージの π 遷移に起因するため、炭素ケージの対称性および電荷状態が同じ場合、図2の様に非常に良く似たスペクトルを示す。また、 C_2 分子が内包されることによりスペクトルが全体的に低波長側にシフトしていることから、内包された C_2 分子はフラーレン全体の安定性に寄与していることが考えられる。さらに、エルビウム原子に由来する吸収(900 nm 付近および1500 nm 付近)は観測されなかったことから、直接エルビウム原子を励起していない。図3に $(Er_2C_2)@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)の励起スペクトル(蛍光波長:1520 nm)と吸収スペクトルを示す。図3より2つのスペクトルは非常に類似していることがわかった。このことから、まず C_{82} 炭素ケージが励起され、内包されたエルビウム原子にエネルギーが遷移し、発光するという緩和過程が考えられる。

図4に $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)および $(Er_2C_2)@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)の蛍光スペクトルを示す。1500 nm 付近の蛍光はエルビウム原子の $^4I_{13/2}$ $^4I_{15/2}$ に由来する蛍光である。 C_2 分子を内包した $(Er_2C_2)@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)が $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)よりも約50~100倍強いという結果を得た。また、他の異性体(C_8 (No.6)および C_{2v} (No.9))に関しても、 C_2 分子を内包した $(Er_2C_2)@C_{82}$ の方が蛍光強度が強いという結果を得た。このことから、内包された C_2 分子がエルビウム内包フラーレンの蛍光特性に大きな影響を与えていると考えられる。

エルビウム原子のf軌道による $^4I_{13/2}$ $^4I_{15/2}$ 遷移は、禁制遷移である。エルビウム原子が蛍光を発するためには配位子場効果によりエルビウム原子の対称性を崩さなければならない。 $(Er_2C_2)@C_{82}$ の場合、 C_{82} 炭素ケージ内に内包されたエルビウム原子のすぐ近くに C_2 分子が存在するため、 C_2 分子からの配位子場効果により対称性が崩れ、蛍光を発するようになったと考えられる。一方、 $Er_2@C_{82}$ の場合はエルビウム原子の対称性は保たれている。このことから、エルビウム原子は C_{82} 炭素ケージから配位子場を乱すほどの影響を受けていないことが示唆される。

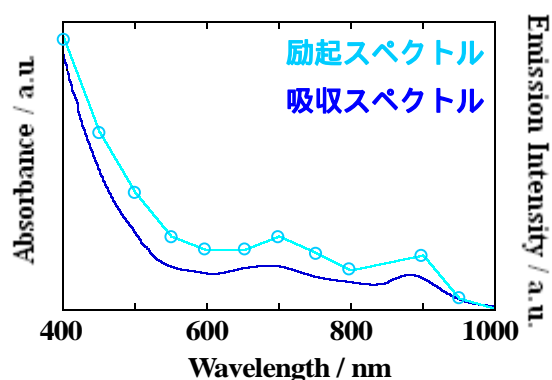


図3 $(Er_2C_2)@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)の励起スペクトルおよび吸収スペクトル

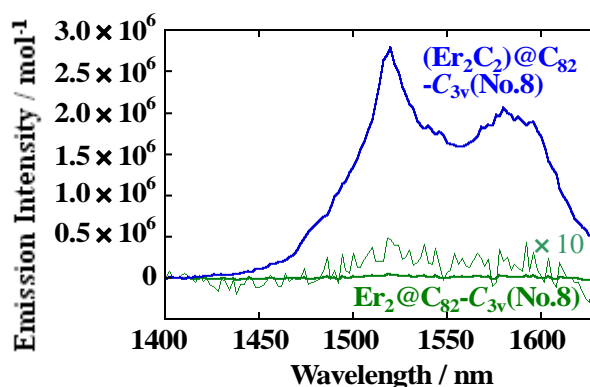


図2 $Er_2@C_{82}$ および $(Er_2C_2)@C_{82}-C_{3v}$ (No.8)の蛍光スペクトル

[1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).

[2] X. Ding *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 72-78 (1997).