

令和元年5月28日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05477

研究課題名(和文) クラスタ-内包フラーレンの電子状態解析と高圧導電性の評価

研究課題名(英文) Electronic structure analysis and high-pressure conductivity measurement of cluster encapsulated fullerenes

研究代表者

宮崎 隆文 (MIYAZAKI, Takafumi)

岡山大学・安全衛生推進機構・教授

研究者番号：70260156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：フラーレンは籠状炭素化合物であり、その内部に単金属や複数原子(クラスタ-)を内包する。この内包原子からフラーレンへの電子移動が起こり、フラーレンの電子構造が変化する。本報告において、密度汎関数計算と組み合わせた紫外光電子分光スペクトル(UPS)解析からクラスタ-の幾何構造やフラーレンの電子構造に関する重要な事項を明らかにした。また、高圧電気伝導度測定法を開発・実証研究を行い、半導体的な内包フラーレンを加圧することにより金属的な電導性への転移を実験的に確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属およびクラスタ-分子を内包したフラーレンにおいて、紫外光電子分光法と密度汎関数による理論計算を組み合わせた電子状態解析を通して内包種とフラーレンの複雑な電子相関とその多様性の一端が明らかになったことにより、内包フラーレンに対する分子エレクトロニクスの構成材料としての可能性を示した。また、微小試料の高圧電導性評価方法の開発を通して、関連する導電性物質の物性研究に新たな知見を加えた。

研究成果の概要(英文)：Fullerene often encapsulate mono-metal atom and multiple atoms (cluster) in carbon cage. The entrapped atom(s) donate electrons to the fullerene cages which induces the change of their electronic structure. In this report, ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) analysis combined with theoretical calculation solved one of the main issues for the structure of entrapped cluster and their electronic structure of endohedral fullerenes. High-pressure conductive measuring method and the empirical study was carried, and it was experimentally confirmed that an endohedral fullerene with a semiconductor at ambient pressure changes to metallic conductivity under high-pressure.

研究分野：物性化学

キーワード：内包フラーレン 電子状態 光電子スペクトル 高圧電気伝導度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

籠状炭素化合物であるフラ-レンは籠の内部にいろいろな異種元素を内包することが報告された。元素としての炭素は電子受容性と電子供与性の両方を持ち合わせており、グラファイトやフラ-レンなど炭素化合物は近接した元素との間で電子を享受することも知られている。我々は、孤立分子としてのフラ-レン類を分子エレクトロニクスへの応用するため、内包フラ-レンの光電子スペクトルを測定して電子状態解析から内包された原子(団)の幾何構造や内包原子(団)からケージへの電荷移動(量)について検討してきた。

2. 研究の目的

本研究では、炭素化合物である内包フラ-レンのケージサイズや内包する原子(団)がフラ-レンの電子状態に及ぼす影響を明らかにする。その具体的な研究目的には内包フラ-レンの価電子帯構造や内包種とフラ-レン間の電子移動及びその電荷移動量、内包フラ-レンに高圧力を加えて分子間距離を変化させて準安定状態を作り、分子間の電子移動やエネルギー移動の誘起あるいはケージ構造の変化による電導性の変化を評価する。

3. 研究の方法

フラ-レンケージに単原子または複数の原子(団)が内包されている $M@C_{82}$, $M_2@C_{82}$, $M_2C_2@C_{82}$, $M_3C_2@C_{82}$ ($M=Sc, Nd, Gd, Er, Lu$ など) および $Li@C_{60}$ の光電子スペクトルを測定して電子構造を調べる。光電子スペクトル測定は高分解能光電子分光装置(現有設備)を使用して、内包金属種の 3p や 4d などの内殻準位の結合エネルギーのシフト量から酸化状態を調べ、内包種からケージへの電荷移動量を見積もる。また、ケージ構造(対称性)および電荷移動量、炭素原子の同時内包によって価電子帯上部の結合や結合に由来する電子構造に与える影響を明らかにする。

4. 研究成果

$Ce_2@C_{80}$ と $La_2@C_{80}$ の紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、これらのスペクトルの立ち上がり母体の C_{80} よりも小さい $0.8 \sim 0.9 eV$ であったことから電導性においては半導体的な性質であることが分かった。構造最適化から密度汎関数計算を行った結果、 $C_{80}-D_{3d}$ から合成したシュミレーションスペクトルが最も実測 UPS を再現することができ、今回測定した $Ce_2@C_{80}$ と $La_2@C_{80}$ は D_{3d} 対称であることが分かった。金属内包フラ-レン $Sc_3C_2@C_{80}$ の半金属的なふるまいをする起源を明らかにするために、UPS 測定により電子状態を調べた。密度汎関数計算による定量的な電子状態解析により Sc_3C_2 クラスタには 2 つの構造が存在することを明らかにした。金属 ($M=Lu, Er, Y, Tm$) やクラスタ分子 (Lu_2C_2, Sc_3N_2 など) を内包したフラ-レンの UPS 測定を行った。密度汎関数に基づく理論計算からシュミレーションスペクトル(SS)を合成して、実測 UPS と比較することにより、内包された金属の酸化数及びクラスタ分子の幾何構造について検証した。単金属を内包した金属内包フラ-レン ($M@C_n$) の場合、 Lu^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} , Tm^{3+} となり、フラ-レンケージには 3 電子移動して C_n^{3-} となった。一方、金属 2 個を内包した $M_2@C_n$ では内包された金属間に 2 電子が共有された結果、フラ-レンケージには 4 電子移動して C_n^{4-} となることが分かった。 $Lu_2C_2@C_n$ ($n=76 \sim 90$) では、内包された Lu_2C_2 クラスタは $C=C$ の結合軸に対して垂直に配位した四面体構造をしており、 n 数が大きくなるに従って、二面角が大きくなり、 $n > 84$ では平面構造になることが推定された。金属やクラスタを内包したフラ-レンは空のフラ-レンと比べてバンドギャップは小さくなるが、いずれも半導体的(バンドギャップ $\neq 0$) であることが分かった。そこで、 $Sc_3N@C_{80}$ に高圧を印加して物理的に分子間距離を縮めて電気抵抗の温度依存性を測定した結果、約 9 GPa では金属的な伝導性を示すことが分かった。その他、高圧条件下での伝導性評価実験として炭素化合物 ($Ca_{0.5}Sr_{0.5}C_6$) や超伝導物質 ($Ag_xBi_{2-x}Se_3$, $(NH_3)_yNa_xFeSe$,) の高圧伝導度測定を行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

1. Preparation and characterization of a new metal-intercalated graphite superconductor, Yang, X., Taguchi, T., Wang, Y., He, T., Uchiyama, T., Takai, A., Zhi, L., Miyazaki, T., Goto, H., Eguchi, R., Ishii, H., Liao, Y. F., Yamaoka, H. and Kubozono, Y., Materials Research Express, Vol 6, No. 1 (2019) p.016003. (査読有)
2. Pressure-induced superconductivity in $Ag_xBi_{2-x}Se_3$, Tong He, Xiaofan Yang, Takahiro Terao, Takaki Uchiyama, Teppei Ueno, Kaya Kobayashi, Jun Akimitsu, Takafumi Miyazaki, Takumi Nishioka, Koji Kimura, Kouichi Hayashi, Naohisa Hoppo, Hitoshi Yamaoka, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao, Hiromi Ota, Hidenori Goto, and Yoshihiro Kubozono, Physical Review B, Vol. 97, (2018) pp. 014503-1-8. (査読有)
3. Pressure dependence of superconductivity in low- and high-Tc phases of $(NH_3)_yNa_xFeSe$, Takahiro Terao, Xiaofan Yang, Xiao Miao, Lu Zheng, Hidenori Goto, Takafumi Miyazaki, Hitoshi Yamaoka, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao, and Yoshihiro Kubozono, Physical Review B, Vol. 97 (2018) pp. 094505-1-7. (査読有)
4. Preparation of new superconductors by metal doping of two-dimensional layered

- materials using ethylenediamine, Xiao Miao, Takahiro Terao, Xiaofan Yang, Saki Nishiyama, Takafumi Miyazaki, Hidenori Goto, Yoshihiro Iwasa, Yoshihiro Kubozono, Physical Review B, Vol. 96 (2017) pp. 014502-1-6. (査読有)
- Preparation and characterization of a new graphite superconductor: $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{C}_6$, Saki Nishiyama, Hidenori Fujita, Masatoshi Hoshi, Xiao Miao, Takahiro Terao, Takafumi Miyazaki, Hidenori Goto, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu, Hitoshi Yamaoka, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao and Yoshihiro Kubozono, Scientific Reports, Vol. 7 (2017) pp. 7436-7446. (査読有)
 - Photoemission study of $\text{Li}@\text{C}_{60}$, Hajime Yagi, Naoko Ogasawara, Masashi Zenki, Takafumi Miyazaki, Shojun Hino, Chemical Physics Letters, Vol. 651, (2016) pp. 124-126. (査読有)
 - Ultraviolet photoelectron spectra of $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$, Hajime Yagi, Takafumi Miyazaki, Sosuke Okita, Takeyuki Zaima, Haruya Okimoto, Noriko Izumi, Yusuke Nakanishi, Hisanori Shinohara, Shojun Hino, Chemical Physics Letters, Vol. 634 (2015) pp. 98-100. (査読有)
 - Ultraviolet Photoelectron spectra of $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ and $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, Takafumi Miyazaki, Sosuke Okita, Tomona Ohta, Hajime Yagi, Ryohei Sumii, Haruya Okimoto, Yasuhiro Ito, Hisanori Shinohara, Shojun Hino, Chemical Physics, Vol. 447 (2015) pp. 71-75. (査読有)

〔学会発表 (国際会議)〕 (計 4 件)

- Photoelectron Spectra of Lutetium Encapsulated Fullerenes (II), T. MIYAZAKI, T. WAKITA, T. YOKOYA, H. SHINOHARA and S. HINO, The 22nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, (2019) P09.
- Photoelectron Spectra of Lutetium Encapsulated Fullerenes, T. MIYAZAKI, T. WAKITA, T. YOKOYA, H. SHINOHARA and S. HINO, The 22nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (2018) P06.
- Electronic structures of novel endohedral fullerene materials, Takafumi Miyazaki, International Conference on Chemistry and Materials Science 2017 (2017) R5-01
- Electronic and geometric structure of cluster entrapped fullerenes, Takafumi Miyazaki, Hisanori Shinohara and Shojun Hino, The 12th Japan-China Joint Symposium (2016) TB17.

〔学会発表 (国内会議)〕 (計 17 件)

- 高圧電導度測定と新たな物性発現を目指して - 超高压技術と物性化学 - (岡山大理界面) 宮崎隆文, 愛媛大学理工系研究会 2017, 2017/11
- Structure and transport properties of metal-doped Bi_2Se_3 topological insulators under high pressure (RIIS/Okayama Univ., RLSS/Okayama Univ., RIKENB, NSRRC) Tong He, Takahiro Terao, Hidenori Goto, Takafumi Miyazaki, Teppei Ueno, Kaya Kobayashi, Jun Akimitsu, Hitoshi Yamaoka, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao, Yoshihiro Kubozono, 日本物理学会, 2017/09
- Physical properties of binary-elements intercalated-graphite, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_y$ (RIIS/Okayama Univ., RLSS/Okayama Univ., RIKENB, NSRRC) Xiaofan Yang, Takahiro Terao, Xiao Miao, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Takafumi Miyazaki, Hitoshi Yamaoka, Hirofumi Ishii, Yen-Fa Liao, Yoshihiro Kubozono, 日本物理学会, 2017/09
- 液体アンモニアにより作製した金属ドーパルコゲナイドの高圧超伝導特性(岡山大基礎研, 岡山大理界面, 理研, NSRRC) 寺尾貴博, 久保園芳博, Xiaofan Yang, Xiao Miao, 後藤秀徳, 宮崎隆文, 山岡人志, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 日本物理学会, 2017/09
- アミンを使って合成した金属ドーパ $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の特性 (岡山大基礎研, 岡山大理界面, 理研, NSRRC) 久保園芳博, Xiao Miao, 寺尾貴博, Xiaofan Yang, 後藤秀徳, 宮崎隆文, 山岡人志, 石井啓文, Yen-Fa Liao, 日本物理学会, 2017/09
- ルテチウム内包フラーレンの電子構造と電荷移動 (岡山大理界面, 名大院理, 愛媛大院理工) 宮崎隆文, 脇田高德, 横谷尚睦, 篠原久典, 日野照純, 日本物理学会, 2017/09
- 高圧での炭素系超伝導物質の構造と特性(岡大基礎研, 理研, NSRRC)久保園芳博, 西山佐希, 寺尾貴博, Miao Xiao, 宮崎隆文, 後藤秀徳, 山岡人志, 石井啓文, Liao Yen-Fa, 日本物理学会, 20170317-0320
- 高圧での炭素系超伝導物質の構造と特性(岡大基礎研, 理研, NSRRC)久保園芳博, 西山佐希, 寺尾貴博, Miao Xiao, 宮崎隆文, 後藤秀徳, 山岡人志, 石井啓文, Liao Yen-F, 日本物理学会, 2017/03
- $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ の圧力下での超伝導特性 (岡山大基礎研, 理研, NSRRC) 寺尾貴博, 西山佐希, Miao Xiao, 宮崎隆文, 後藤秀徳, 久保園芳博, 山岡人志, 石井啓文, Liao Yen-Fa, 日本物理学会, 2017/03
- $(\text{NH}_3)_y\text{Na}_x\text{FeSe}$ の高圧超伝導特性 (岡山大院自然, 岡山大基礎研, 岡山大理界面, 大阪大院基礎研) 寺尾貴博, Lu Zheng, Xiao Miao, 上杉英里, 宮崎隆文, 後藤秀徳, 江口律子, 加賀山朋子, 清水克哉, 久保園芳博, 日本物理学会, 2016/09

11. Lu 内包フラ - レンの紫外光電子スペクトル, (岡大理界面, 分子研, 名大院理, 愛媛大院理工) 宮崎隆文, K. Rasika, 篠原久典, 日野照純, 日本物理学会, 2016/09
12. 多核原子内包フラ - レン - 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (XII) - (岡山大理, 愛媛大院理工, 名大院理) 宮崎隆文, 高住 岳, 八木 創, 篠原久典, 日野照純, 分子科学会, 2016/09
13. 金属内包フラ - レンの密度汎関数による分子軌道計算 (愛媛大院理工, 岡山大理, 名大院理) 村上眞子, 宮崎隆文, 八木 創, 篠原久典, 日野照純, 日本化学会中国四国支部大会, 2015/11
14. スピントロスオーバーを示す Fe 系錯体の光電子スペクトル (愛媛大院理工, 岡山大理, 熊本大院理) 田中省吾, 八木 創, 宮崎隆文, 速水真也, 日野照純, 日本化学会中国四国支部大会, 2015/11
15. 多核原子内包フラ - レン - 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (XII) - (愛媛大院理工, 名大院理) 宮崎隆文, 高住 岳, 八木 創, 篠原久典, 日野照純, 分子科学討論会, 2015/09
16. $M_2@C_{82}(M= Y, Lu, Er, Tm)$ の紫外光電子スペクトルと電子構造 (愛媛大院理工, 名大院理) 宮崎隆文, 高住 岳, 八木 創, 篠原久典, 日野照純, 日本物理学会, 2015/09
17. $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ と $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の電子構造 (岡山大理, 愛媛大院理工, 名大院理) 宮崎隆文, 高住 岳, 八木 創, 篠原久典, 日野照純, フラ - レン・ナノチュ - プ・グラフェン学会, 2015/09

〔図書〕(計 1 件)

1. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials, Basics and Applications, Y. Kubozono, R. Eguchi, F. Matsui, H. Goto, T. Wakita, K. Terashima, T. Yokoya, S. Okada, M. Maruyama, T. Miyazaki, S. Hino, K. Kobayashi, K. Horigane, R. Horie, J. Akimitsu, H. Okamoto, S. Hamao, T. Mikami, Y. Shimo, Y. Hayashi, H. Yamada, K. Akaike and K. Kanai, Springer Nature Singapore Ltd., Library of Congress Control Number: 2019930441 (2019) pp. 121-148, Total Pages 332.