

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006 - 2008  
 課題番号：18350068  
 研究課題名（和文） フラーレン内包多原子クラスターが  
 フラーレンケージに与える電子物性変化の解明  
 研究課題名（英文） The electronic structure of endohedral fullerenes

研究代表者  
 日野 照純（HINO SHOJUN）  
 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
 研究者番号：10105827

## 研究成果の概要：

Y2C2@C82, La2@C78 など一連の多原子内包フルーレンの紫外光電子スペクトル（UPS）を測定した。その結果、3つの構造異性体がある Y2C2@C82 では、内包されている Y2C2 クラスターの酸化状態は同じであっても、 $\pi$  電子状態は大きく異なっていることが判明した。また、これら構造異性体の中で一番対称性の高い C2v 対称の Y2C2@C82 (III) の内包原子団は理論計算と UPS の比較から 4 面体構造をなしていることが明らかとなった。また、C82 ケージに内包されている M2C2 (M=Er, Lu, Ti, etc) でも、Y2C2@C82 と同じケージの対称性を持つ場合にはほぼ同様の電子状態をもっていることが明らかとなった。一方、C78 ケージに関して、La2 や Ti2C2 といった原子団はいずれも同じ D3h 対称の C78 ケージに内包されるが、これらの内包フルーレンが与えるスペクトルは大きく異なっており、La2@C78 と Ti2C2@C78 の電子状態には顕著な相違があることが判明した。この原因を理論計算から検討したところ、Ti 原子とケージおよび内包されている炭素原子との間に軌道混成が起これ、C78 ケージの電子状態に影響を与えていることが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2007年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的性質、電子状態、光電子分光、フルーレン、有機導電体

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、フルーレンや金属内包フルーレンの電子状態研究を長らく

行ってきたおり、これらフルーレンの電子状態と電気伝導性との関係を明かにしてきた。本研究を開始する少し前から、フルーレンケージ内に複数個

の原子(クラスター)が内包されるフラーレンが単離されるようになった。単原子が内包される場合、フラーレンケージ内には十分なスペースがあり、金属内包フラーレンの電子状態はほとんど、フラーレンのケージ構造に依存していることが明らかになっていった。しかし、クラスターを内包するには十分なスペースをもっていない場合には、内包によりフラーレンケージにどのような電子状態変化が惹起されるかは、興味がある問題点であった。

## 2. 研究の目的

ケージ内に多原子が内包されているフラーレン(原子クラスター内包フラーレン)では、内包原子とケージの相互作用が単原子内包フラーレンとは大きく異なっている可能性が示唆されている。超高分解能光電子分光法を用いてこれら原子クラスター内包フラーレンの電子状態を明らかにし、フラーレンにおける内包原子団とケージの相互作用を解明し、内包原子団がフラーレンの電子物性にどのような影響をもたらすかを明らかにすることが主たる目的であった。

## 3. 研究の方法

一連の原子クラスター内包フラーレンの光電子スペクトルを測定し、ケージを構成するフラーレンの対称性やケージ構造、内包原子団の酸化数などと電子状態の関係を明らかにする。また、Hartree-Fock 近似や局所場近似などを利用した密度汎関数法などの理論計算を用いてフラーレンの分子軌道をもとにして得られたシミュレーションスペクトルと、測定された紫外光電子スペクトル(UPS)とを比較検討して、フラーレンケージや内包原子団の構造を推測する。

## 4. 研究成果

現在論文として執筆中もものもあるので、主としてこれまでに発行された3つのY2C2@C82構造異性体およびLa2@C78およびTi2C2@C78の結果を中心に記載する。

### 【Y2C2@C82】

これまで同じケージ対称性をもつY2@C82とY2C2@C82のUPSの測

定はなされており、両者の電子状態は非常に似ているものであり、また、M3N@82(Mは金属を意味する)などのUPSもほぼ同様であることから、同じ対称性を持つ内包フラーレンは類似した電子状態をもつのではないかと考えられていた。そこで、この仮説を検証するために異なるケージの対称性を持つC82ケージにY2C2クラスターが内包された3種の構造異性体Y2C2@C82(I)、(II)および(III)のUPSの測定を試みた。得られたUPSを図1に示す。

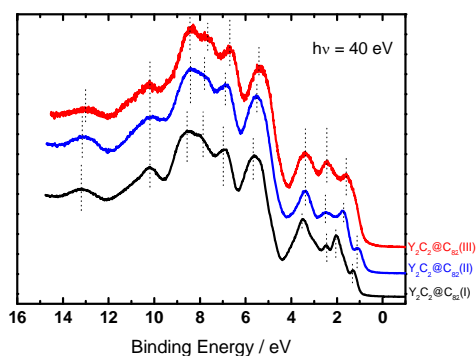


図1 3種の構造異性体Y2C2@C82の紫外光電子スペクトル

結合エネルギーの大きな主としてσ電子による構造はいずれの内包フラーレンでも同様であるが、結合エネルギーの小さなπ電子による構造はそれぞれに大きく異なっている。

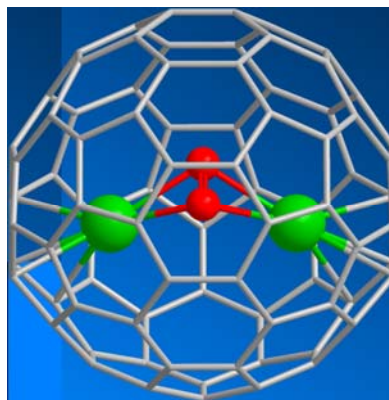


図2 計算により得られたY2C2@C82の最適化構造(赤球は内包された炭素原子、緑球は内包されたイットリウム原子)

このことは、内包フラーレンの電子状態は、主としてケージ構造が決定していることを示唆している。また、これら 3 種の異性体のうちで対称性が一番高い Y2C2@C82 (II) の *ab initio* による計算を行い、一番安定な構造を求め、その構造を用いて得られたシミュレーションスペクトルを比べてみたところ、両者に一致が見られた。この計算で得られた構造を図 2 に示す。内包原子団は平面ではなく、扁平な 4 面体構造をとっている。

他の原子団が C82 ケージに内包されたフラーレンについての測定も行ったところ、これまでに M2C2 クラスタが内包された場合、ケージの対称性が同じであれば内包フラーレンは同じような電子状態を持つことが明らかになった。

### 【La2@C78 と Ti2C2@C78】

これらの 2 つのフラーレンは同じ D3h 対称のケージ構造をもっていることが NMR などから明らかとなっている。両者が同じ対称性をもっているところから、同じ電子状態を持つものと予想したが、実際に UPS を測定してみたところ、全く類似性のないものが測定された(図 3)。

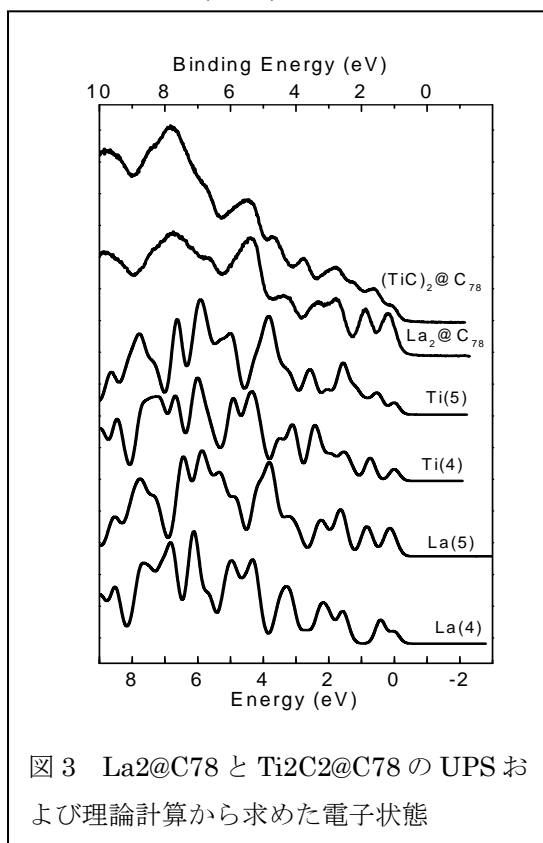


図 3 La2@C78 と Ti2C2@C78 の UPS および理論計算から求めた電子状態

この原因を探るために、理論計算を行った。実測の UPS を良く再現するケージ構造はところ、いずれの内包フラーレンも同じ D3h 対称構造を持つものであり、NMR の結果と矛盾しないものであった。同一のケージ構造を持つにもかかわらず、電子状態が異なる原因を検討するために、内包フラーレンの波動関数分布を検討した。その結果、HOMO はどちらのフラーレンでもほぼ同様な分布をしているのに対して、HOMO-1 では波動関数の分布の仕方が大きく異なっていることが明らかとなった(図 4)。Ti2C2@C78 の HOMO-1 は、フラーレンケージ上だけではなく、内包されている Ti 原子のほうにも波動関数が広がっており、炭素原子とチタン原子間に混成軌道を形成していることが伺える。このため、フラーレンケージの電子状態が大きな摂動を受けている様子が明らかとなった。この波動関数の分布の相違が La2@C78 と Ti2C2@C78 の電子状態の相違を生み出しているものと考えられる。

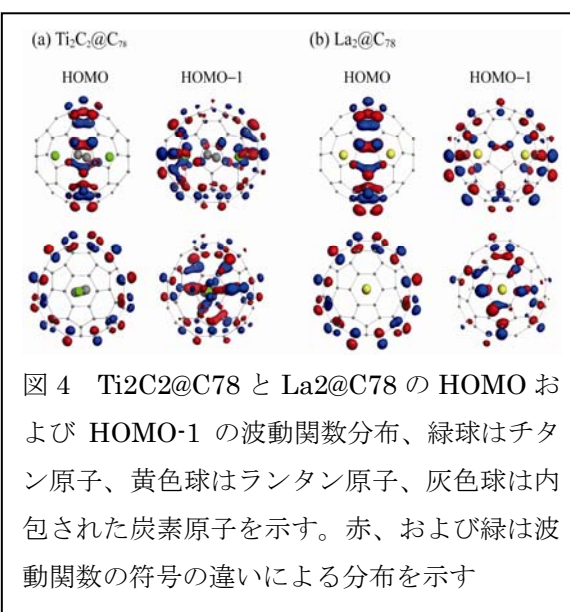


図 4 Ti2C2@C78 と La2@C78 の HOMO および HOMO-1 の波動関数分布、緑球はチタン原子、黄色球はランタン原子、灰色球は内包された炭素原子を示す。赤、および緑は波動関数の符号の違いによる分布を示す

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Shojun Hino, Takafumi Miyazaki, Yusuke Aoki, Norihiko Wanita, Masayuki Kato, Ryohei Sumii, Takao Akachi, Takeshi Inoue, Yasuhiro Ito, Toshiki

- Sugai, Hisanori Shinohara, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press(2009). 査読有り
- Yohei Ohta, Ryoji Mitsuhashi, Rhyo Nouchi, Akihiko Fujiwara, Shojun Hino, Yoshihiro Kubozono, Appl. Phys. Lett., 94, 043107-1-3 (2009). 査読有り
  - Shojun Hino, Masayuki Kato, Daisuke Yoshimura, Hiroe Moribe, Hisashi Umemoto, Yasuhitro Ito, Toshiki Sugai, Hisanori Shinohara, Minoru Otani, Yoshihide Yoshimoto, Susumu Okada, Phys. Rev. B 75, 125418-1-5 (2007). 査読有り
  - Sugiura K.-I., Kato A., Iwasaki K., Miyasaka, H., Yamashita M., Hino S., Arnold D. P., Chem. Commun. 2007, No.20, 2046-2047. 査読有り
  - S. Hino, J. Low Temperature Physics. 142, 127-132 (2006). 査読有り
  - H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y.Kubozono, Y. Sako, Y. Takaguchi, A. Fijiwara, Y. Iwasa, S. Hino, Appl. Phys. Letts. 88, 173509-1-3 (2006). 査読有り

[学会発表] (計 2 2 件)

- 宮崎隆文, 青木雄祐, 徳本頌治, 隅井良平, 沖本治哉, 梅本久, 赤池祐彦, 伊藤靖浩, 篠原久典, 日野照純,  $\text{Lu}_2@C_{80}$ と $\text{Lu}_2C_2@C_{80}$ の紫外光電子スペクトル, 日本物理学会 (2009.3.27, 東京)
- 宮崎隆文, 青木雄祐, 徳本頌治, 隅井良平, 沖本治哉, 梅本久, 伊藤靖浩, 篠原久典, 日野照純,  $\text{Sc}_2C_2@C_{82}(\text{II})$ の紫外光電子スペクトル, フラーレン・ナノチューブ学会 (2009.3.3, 名古屋)
- 宮崎隆文, 青木雄祐, 徳本頌治, 隅井良平, 沖本治哉, 梅本久, 赤池祐彦, 伊藤靖浩, 篠原久典, 日野照純, 多核原子内包フラーレンー紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (V), 分子科学討論会 (2008.9.27, 福岡)
- 宮崎隆文, 隅井良平, 梅本久, 沖本治哉, 菅井俊樹, 篠原久典, 日野照純, ルテチウム内包フラーレンにおける内包原子からケージへの電子移動, 日本物理学会 (2008.9.22, 盛岡)
- 宮崎隆文, 青木雄祐, 徳本頌治, 隅井良平, 沖本治哉, 梅本久, 赤池祐彦, 伊藤靖浩, 篠原久典, 日野照純,  $M_2@C_{80}$  ( $M=\text{La, Ce, Lu, LuC}$ ) の紫外光電子分光, フラーレン・ナノチューブ学会 (2008.8.27, 東京)
- 宮崎隆文, 隅井良平, 梅本久, 沖本治哉, 菅井俊樹, 篠原久典, 日野照純, Lu内包

- フラーレンにおける電荷移動量の推定フラーレン・ナノチューブ学会 (2008.3.4, 名古屋)
- 日野照純, 内包原子団とフラーレンケージの相互作用, 特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」シンポジウム (2008.1.7, 東京)
  - 日野照純, 内包金属はフラーレンケージにどの電子状態にどのような影響を与えるか? UVSORユーザーズミーティング, (2007.11.15, 岡崎)
  - Shojun Hino, Interaction between encapsulated atoms and fullerene cages, The 9th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Beijing, 2007.10.28.
  - 日野照純, 宮崎隆文, 隅井良平, 伊藤靖浩, 梅本久, 沖本治哉, 菅井俊樹, 篠原久典, Luクラスター内包フラーレンの電子状態, 日本物理学会 (2007.9.23, 札幌)
  - 宮崎隆文, 日野照純, 加藤真之, 隅井良平, 梅本久, 沖本治哉, 伊藤靖浩, 菅井俊樹, 篠原久典, 多核原子内包フラーレンー紫外光電子スペクトルと構造・電子状態(IV) ー, 分子科学討論会 (2007.9.20, 仙台)
  - S. Hino, M. Kato, M. Otani, Y. Yoshimoto, S. Okada, T. Miyazaki, R. Sumii, D. Yoshimura, H. Horibe, H. Umemoto, Y. Ito, T. Sugai, H. Shinohara, How the encapsulated atoms affect the electronic structure of the fullerene cage? 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Berlin, 2007.8.2
  - 宮崎隆文, 加藤真之, 古川浩之介, 隅井良平, 梅本久, 沖本治哉, 菅井俊樹, 篠原久典, 日野照純, Luクラスター内包フラーレンの光電子分光, フラーレン・ナノチューブ学会 (2007.7.11, 福岡)
  - 日野照純, フラーレンの光電子分光, 15年, UVSOR研究会「有機薄膜の放射光利用研究」(2007.3.22, 岡崎)
  - 宮崎隆文, 日野照純, 加藤真之, 古川浩之介, 隅井良平, 梅本久, 沖本治哉, 菅井俊樹, 篠原久典,  $\text{Lu}_2@C_{82}(\text{II})$ の紫外光電子スペクトル, 日本物理学会 (2007.3.21, 鹿児島)
  - 長野高之, 太田洋平, 川崎菜穂子, 野内亮, 久保園芳博, 藤原明比古, 日野照純, フラーレン・ナノチューブ学会 (2007.2.14, 名古屋)
  - 川崎菜穂子, 長野高之, 久保園芳博, 高口豊, 藤原明比古, 日野照純, フラロデンドロンのLB膜を用いた電界効果トランジスタの製作, フラーレン・ナ

- ノチューブ学会 (2007.2.13、名古屋)
18. 宮崎隆文、日野照純、加藤真之、古川浩之介、隅井良平、梅本久、沖本治哉、菅井俊樹、篠原久典、Lu<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(II)の紫外光電子分光、フラーレン・ナノチューブ学会 (2007.2.15、名古屋)
  19. 日野照純、フラーレンケージと内包金属クラスターの相互作用、特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」シンポジウム、(2007.1.12、札幌)
  20. 日野照純、加藤真之、古川浩之介、宮崎隆文、隅井良平、吉村大介、伊藤靖浩、菅井俊樹、篠原久典、Er<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(III)とEr<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(III)の紫外光電子スペクトル、日本物理学会 (2006.9.24、千葉)
  21. 日野照純、加藤真之、古川浩之介、宮崎隆文、隅井良平、吉村大介、伊藤靖浩、菅井俊樹、篠原久典、多核原子内包フラーレン-紫外光電子スペクトルと構造と電子状態(III)、分子構造総合討論会 (2006.9.22、静岡)
  22. 日野照純、加藤真之、古川浩之介、宮崎隆文、隅井良平、吉村大介、伊藤靖浩、菅井俊樹、篠原久典、Er内包C<sub>82</sub>の紫外光電子分光、フラーレン・ナノチューブ学会 (2006.7.14、津)

[図書] (計2件)

1. 日野照純、「有機物質の導電性と電子状態」有機エレクトロニクスの展開の1章、情報機構、東京、2007年
2. S. Hino, "Electronic Structure of Encapsulated Fullerenes" in Handbook of Nanophysics edited by K. D. Sattler, Taylor and Francis Books Inc. in press.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

**日野 照純 (HINO SHOJUN)**  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：10105827

### (2) 研究分担者

**宮崎 隆文 (MIYAZAKI TAKAFUMI)**  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：70260156

**久保園芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)**  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：80221935

### (3) 連携研究者

なし