

解説

フラーレン類の光電子分光

日野 照純

千葉大学工学部*

Photoelectron Spectroscopy of Fullerenes

Shojun HINO

Department of Image Science, Faculty of Engineering, Chiba University

Ultraviolet photoelectron spectra of fullerenes have been reviewed. The photoelectron spectra of C_{60} are well reproduced by the calculated electronic structure of C_{60} . The photoelectron spectra of higher fullerenes as well as C_{60} show strong intensity oscillation in accordance with the incident photon energy change. This might be due to the interference of the wave functions of out-going photoelectrons with and without crossing the fullerene cage wall. Electron transfer from either the substrates or doped alkali and alkali earth metals has been observed in C_{60} . This electron transfer makes C_{60} metallic and the spectral onset of doped C_{60} crosses the Fermi level. The photoelectron onset energy of pristine fullerenes is below the Fermi level ranging from 0.8 to 1.9 eV. There are sudden jumps in their onset energy, which can be interpreted by a pseudo-atom model. Potassium dosing to higher fullerenes brings a new structure between the band derived from the highest occupied molecular orbital and the Fermi level. As the spectral edges of the new structure do not cross the Fermi level, potassium dosed higher fullerenes are not metallic but semiconductive. Difference spectrum of metal fullerene, LaC_{82} , and empty fullerene, C_{82} , indicates three electron transfer from the lanthanum atom to the fullerene cage. Although LaC_{82} is an open shell molecule, its solid is not metallic, which can be understood in terms of aggregation of the molecules. A_1C_{60} (A =alkali metal) has several phases including a conductive polymer phase and an insulating dimer phase. The photoelectron spectra clearly show the difference of the density of states at the Fermi level among these phase. From the photoelectron spectrum of a complex between tetrakis-(dimethylamino)ethylene and C_{60} , one electron transfer per molecular pair has been confirmed.

1. はじめに

Krätschmer と Huffmann¹⁾によって C_{60} を代表とするフラーレンの大量合成法が確立されて以来、フラーレンの研究は一挙に進展した²⁾。光電

子分光の分野も例外でなく、最初の C_{60} の光電子スペクトルが、Lichtengerger ら³⁾によりに報告された。さらに、 C_{60} のアルカリ金属錯体が金属的電気伝導性や超伝導性を示すとの報告⁴⁾と相前後して、ミネソタ大学のグループ⁵⁻⁷⁾やベル研の

* 千葉大学工学部

〒263 千葉市稲毛区弥生町 1-33

TEL 043-290-3481 FAX 043-290-3481

e-mail hino@tcom.tech.chiba-u.ac.jp

グループ^{8,9)}及び我が国の高橋らのグループ^{10,11)}によってC₆₀やそのアルカリ金属ドープ錯体の紫外光電子スペクトルの測定がなされた。超伝導ばかりでなく、C₆₀とテトラキスジメチルアミノエチレン(TDAE)錯体が16 Kにおいてソフトフェロマグネチックを示したり¹²⁾、C₆₀がポリマーとなり金属的な性質を示す¹³⁾など物性的に興味ある性質がフラレンには存在することも明らかとなった。さらに、生成量は非常に少ないが炭素原子数が60より多い高次フラレン¹⁴⁾と呼ばれるものや、金属原子を含む金属フラレン¹⁵⁾などが存在することも明らかとなった。構成原子が炭素原子ばかりであり、その原子数の増減や構造の変化に応じて電子状態が変化すると考えられる高次フラレンや、金属がフラレンの電子構造に影響を与えると考えられる金属フラレンは、物性に携わる研究者にとって非常に興味を持たれる系である。特に、これらフラレンは、超高真空下での実験(ベーク)に耐えない有機系の物質とは異なり、比較的高温でも安定であり、光電子分光を用いた研究に非常に適していたため、数多くの光電子分光関係の報告がなされることとなった。

本報では、C₆₀の光電子分光の研究をレビューし、さらに我々がこれまでに行ってきた高次フラレンとそのアルカリ金属錯体の光電子スペクトルについて述べる。また、金属フラレン、C₆₀ポリマー及びC₆₀TDAE錯体の光電子スペクトルについてもふれる。

2. C₆₀

2.1 C₆₀の電子状態と光電子スペクトル

フラレンは炭素同士の6員環及び5員環の結合から成り立っており、その電子状態は6員環部分がグラファイトにみられるsp²混成結合的であり、5員環部分がダイヤモンドの結合であるsp³混成結合的であるとされる。フラレンは籠型の形状を形成するために12個の5員環が

必要であるが、5員環を形成する炭素原子であっても必ず6員環の構成原子であるので、フラレンはどちらかといえばsp²混成的な性質を持った電子より成り立っていると考えたほうが妥当である。すなわち、C₆₀の240個の価電子のうちで180個がσ電子的であり60個がπ電子的であると考えられる。ベンゼンの電子状態から予想されるように、フラレンの骨格を形成する疑似σ電子の結合エネルギーは疑似π電子のものよりも一般的には高い。

C₆₀の電子状態の理論計算は、斉藤と押山によるC₆₀単体と固体のバンド計算¹⁶⁾を始めとしていくつかなされてお¹⁷⁻¹⁹⁾、実際に測定された光電子スペクトルを考える上で良い指針である。図1に斉藤らによって求められた状態密度²⁰⁾とWeaverらの光電子スペクトル(励起エネルギー65 eV)⁵⁾及び逆光電子分光スペクトル²¹⁾の結果を示す。フェルミレベル付近で両者は非常によい一致を見せており、理論計算は特に疑似π電子のエネルギーを記述する上で有力な手段であるといえる。Wertheimは最高被占軌道(HOMO)バ

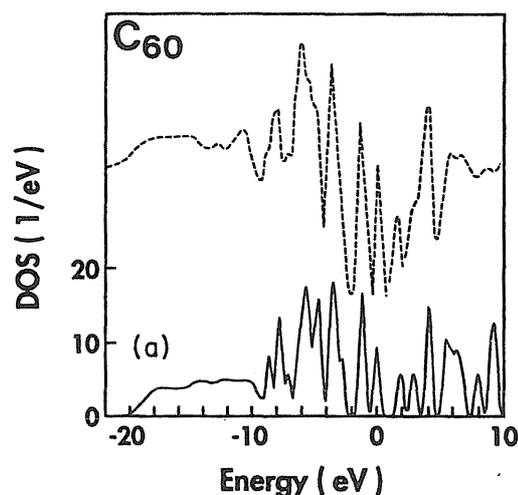


Figure 1. Calculated density of states per molecule of C₆₀ obtained by the Gaussian broadening (solid line) from ref. 16 and 20. The broken lines indicate the experimental results. The part below zero energy (Fermi level) is obtained from the photoelectron spectra reported in ref. 5 and 21 and the part above zero is from the inverse photoemission spectra in ref. 21.

ンドの C_{60} 固体中での分散は 0.8 eV であるとしている²²⁾が、この値はこれまでに提案されている種々の理論計算により求められた HOMO バンドの分散のいわば中間的なものであり、各計算方法で得られる結果の傾向を考慮すれば、現在提唱されている理論計算は十分に C_{60} の光電子スペクトルを説明できるといえる。また、分散が無機固体に比べて小さいことは、 C_{60} 分子間の相互作用が小さいことを示している。

2.2 C_{60} の光電子スペクトルの励起波長依存性

C_{60} の第1 (HOMO) バンドは5重に縮退 (対称性 h_u) した分子軌道からなり、第2 (HOMO-1) バンドは4重縮退 (g_g) 軌道と5重縮退 (h_g) 軌道からなっている¹⁶⁾。理論から導かれる HOMO 及び HOMO-1 バンドの状態密度の強度比は、 $5:9$ であるのに対して、図1に示す光電子スペクトルでは両者はそのような強度比では観測されない。Weaver らによって、シンクロトロン放射光を用いて測定された C_{60} の光電子スペクトル^{5,6)}の各バンドの強度が励起光のエネルギーによって顕著に変化する (強度振動) ことが指摘された。図2に C_{60} の光電子スペクトルの励起波長依存性⁶⁾を示す。注目すべきことは、励起光の

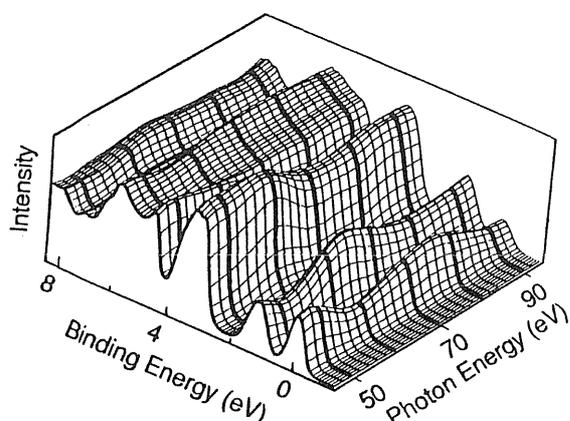


Figure 2. Intensity oscillation of the photoelectron spectra of solid C_{60} as a function of incident photon energy. The spectra are not referred by the Fermi level but the peak position of the first (HOMO) band. Quoted from Ref. 6.

エネルギーが 140 eV と大きくても、強度振動が観測されることである。

光電子放出過程は現象論的には

$$\langle \Phi_i | m_{if} | \Phi_f \psi \rangle$$

と記述できる。ここで、 Φ_i と Φ_f はそれぞれ系の始状態と終状態を記述する波動関数、 m_{if} は光電子遷移のマトリックスエレメント (一般的にはダイポール er)、 ψ は放出される電子の波動関数である。一般に 100 eV 以上の運動エネルギーを持つ光電子は、固体内にあってもほぼ自由電子のように振る舞うことが期待されるので、 Φ_i や Φ_f と ψ の間に相関はないと考えられている。しかし、実験結果は HOMO バンドの強度が強いところは HOMO-1 バンドの強度が弱く、 Φ_i や Φ_f と ψ の間に何らかの相関が存在している可能性を示唆している。そこで両バンドの軌道の対称性の違いに注目した Weaver らは、始状態の軌道 Φ_i の対称性が強度振動を引き起こす原因であると説明した^{5,6)}。しかし、この励起光のエネルギーに依存する光電子スペクトルの強度変化は、後で述べるもっと対称性の低い高次フラーレンでも観測されることから、対称性の違いは強度振動の原因とはなり得ないと考えられるようになった。また、このような強度振動は波動関数が固体全体に広がってバンドを形成する固体に特有な現象であるとも考えられた。ところが、 C_{60} 気体のシンクロトロンを用いた光電子スペクトルが測定され (図3)、気体の C_{60} であっても固体の C_{60} と同様な強度振動が観測されることが明らかとなった²³⁾。この実験結果は、フラーレン分子自体に光電子生成の強度振動を引き起こす原因が存在することを意味する。

C_{60} に特有なのはケージ型の中空構造である。光励起によって C_{60} から生成した光電子は等方的に放出されるので、ケージの外側と内側に放出される光電子が生じることになる。そこで、Beck-

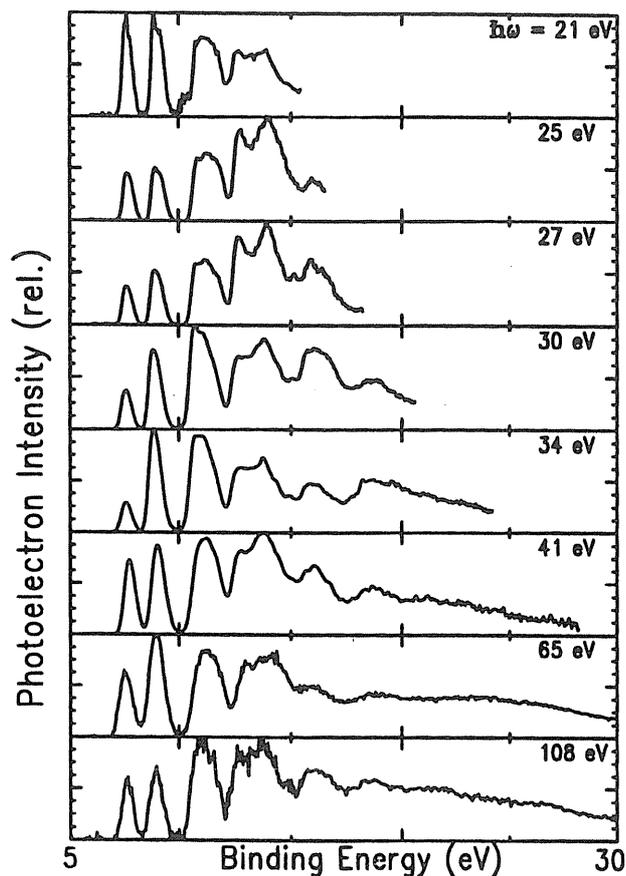


Figure 3. Intensity oscillation of the photoelectron spectra of molecular C_{60} as a function of incident photon energy. The spectra are referred by the vacuum level. Quoted from ref. 23.

erら²⁴⁾はフラーレンの形態が強度振動の原因と考へて、フラーレンケージの内側・ケージ上・ケージの外側に適当なポテンシャルを仮定し、光電子の波動関数の重なり合いを考慮した光電子生成断面積の波長依存性の理論計算を行った。その結果、図4に示すように、光電子生成断面積に極小を持つ結果が得られた。現在のところ、強度振動の原因として、この波動関数の重なりによる説が最有力である。

2.3 C_{60} への電子移動

C_{60} ・アルカリ金属錯体などにおける超伝導の発現は、電子受容性の強い C_{60} にアルカリ金属から電子が移りフェルミレベル付近に状態密度が存在するようになることと密接な関係があると考え

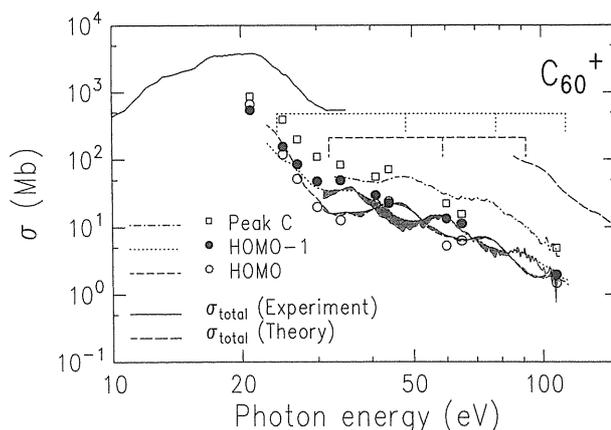


Figure 4. Photoelectron generation cross section of the first three bands of C_{60} quoted from ref. 24. Squares and circles are obtained from molecular C_{60} (ref. 23) and dashed, dotted and dashed-dotted lines are from solid C_{60} (ref. 6). The bar diagram indicates the minimum positions of the partial cross section obtained by the calculation considering the potential at the wall of the C_{60} cage.

られている。しかし、 C_{60} への電子移動が起こったからといって、必ずしも C_{60} が金属的になるわけではない。金属的か否かを決定するのはフェルミレベル付近の状態密度であるから、これを直接的に観測できる光電子分光法は非常に有効な方法である。実際に光電子分光法を用いた C_{60} への電子移動の研究の流れは、 C_{60} にアルカリ金属などをドーブする実験の方が、 C_{60} と基板との相互作用の研究よりは先であったが、ここでは理解を深めるために、順序を逆に記すことにする。

2.3.1 試料蒸着基板と C_{60} の相互作用

筆者たちがフラーレンの UPS の論文を発表してからしばらくして、ある研究者の方から「自分たちも C_{60} の蒸着膜を作って UPS の測定を試みたが、論文などに発表されているような 0-4 eV の間に観測されるはっきりした 2 本の特徴的なスペクトルが観測できない。なぜだろうか？」という質問を受けた。蒸着膜の作成法をうかがったところ、 10^{-6} Torr 程度の高真空中で蒸着を行ったとのことであった。論文に発表されている C_{60} の光電子スペクトルは、そのほとんどが超高

真空中で清浄な基板上に蒸着されたものについて測定されたものである。筆者はこの質問を受けて同様な条件で蒸着し測定してみたところ、それまでに報告されているスペクトルとは大きく異なったメリハリのないスペクトルが得られた。

ヘリウムの共鳴線もしくはエネルギーが20 eV程度の励起光で得られるスペクトルでは、基板が清浄で理想的な測定条件ならば、HOMOバンドとHOMO-1バンドのピークの高さはHOMOバンドの方がわずかに高い。蒸着時の真空度が低く、基板の清浄度に多少問題がある場合、この関係は逆転することが経験的にわかっている。そこで、同じ超高真空下でも清浄度の劣る基板に蒸着したC₆₀についてスペクトルを測ってみたところ、蒸着直後ではHOMOバンドとHOMO-1バンドの強度はほとんど同じであるが時間の経過につれて、HOMOバンドの強度が減少し相対的にHOMO-1バンドの強度が増加することが分かった(図5)。この結果から、C₆₀の基板上への吸着の様子は基板の清浄度に関わっており、清浄度が悪い場合、C₆₀は基板上を移動して会合体を作り、得られる光電子スペクトルは基板と会合したC₆₀の混ざったものとなるということが示唆される。(ちなみに、金基板上にC₆₀粉末を塗布した試料でも、蒸着膜と余り変わらないスペクトルを得ることができる。)

一般に光電子分光用に作成されるC₆₀蒸着膜は厚さ20-50 nm前後であり、このような膜厚では数十層のC₆₀が積層されるだけである。基板とC₆₀の相互作用が弱ければ、STMの測定結果からも裏付けられている²⁵⁾ように、C₆₀は基板上を移動して容易に島状構造を形成する。一方、基板が清浄な場合は、C₆₀の第1層と基板は強い相互作用を持ち、C₆₀は移動できない。基板が金・銀や銅といった金属である場合、C₆₀と基板金属は強い相互作用を持ち、金属からC₆₀に電子の移動が起こり、表面に金属・C₆₀錯体を形成する²⁶⁻²⁷⁾。この錯体は表面にしか存在せず、その光電子スペ

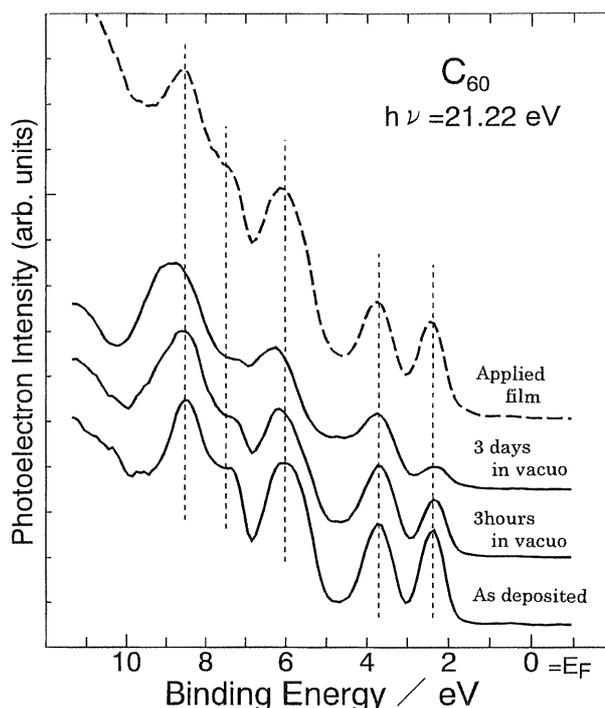


Figure 5. Spectral degradation of the C₆₀ evaporated film due to poor surface cleanness of the gold substrate (solid lines). The spectrum obtained from the C₆₀ powder applied specimen (dashed line) gives essentially the same one as obtained from a non-degraded or a slightly degraded C₆₀ evaporated film.

クトルはフェルミレベルを横切り、金属的である。このような代表例として、図6に銀(111)面上に逐次蒸着されたC₆₀の光電子スペクトルを示す²⁷⁾。この金属とC₆₀との錯体は加熱してもなかなか表面から脱離せず、両者間の相互作用はC₆₀同士のものより強いと考えられる。また、C₆₀の膜厚が厚くなるとC₆₀に起因するピークは高結合エネルギー側にシフトし、30層以上ではC₆₀バルクのスペクトルとなる。この結果は、金属界面とC₆₀との間でバンドベンディングが長距離にわたって存在していることを示唆している。

2.3.2 C₆₀とアルカリ金属・アルカリ土類金属・3価金属の錯体

C₆₀とカリウムの錯体が金属的導電性や超伝導性を示したことから、アルカリ金属(主としてカリウム)をC₆₀にドーピングした場合、どのように電子状態が変化するかについての研究は、理

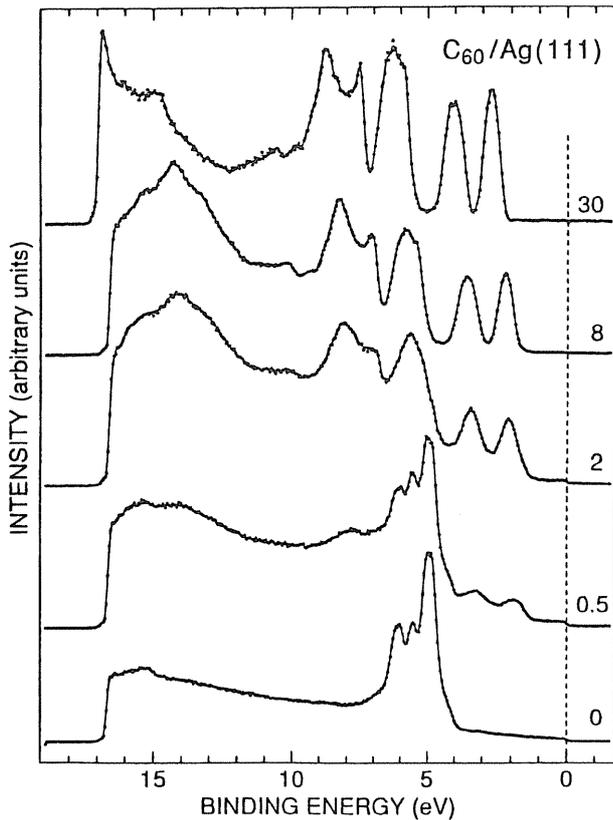


Figure 6. Photoelectron spectra of successively deposited C_{60} onto the clean Ag(111) surface quoted from ref. 27. Numerics beside each spectrum indicates C_{60} coverage in mono-layer scale.

論²⁸⁻³¹)と紫外光電子分光^{7-11,32-38})やX線光電子分光³⁹)測定の方から広く行われた。図7にChenらによって発表された、 C_{60} 上にカリウムを逐次蒸着した際のスペクトル変化を示す(励起エネルギー110 eV)⁹)。ドーピングの初期においては光電子スペクトル自体に顕著な変化はなく、HOMOとHOMO-1バンドの間にある谷の深さがドーピング量の増加につれて浅くなっていく傾向が見えるだけである。図7からはハッキリとは読みとりにくいですが、ドーピングの初期にはスペクトル全体が高結合エネルギー側にシフトする^{34,38})。カリウム・ C_{60} 系には K_1C_{60} 、 K_3C_{60} 、 K_4C_{60} 及び K_6C_{60} の4つの相が存在しており⁴⁰)、ドーピングの初期の試料は不均一で半導体的である C_{60} の部分と金属的である C_{60} アルカリ金属錯体が混在している。そのため、試料のフェルミレベルは微量の金属的な錯体に支配され、ピークがシフトしたものとわれ

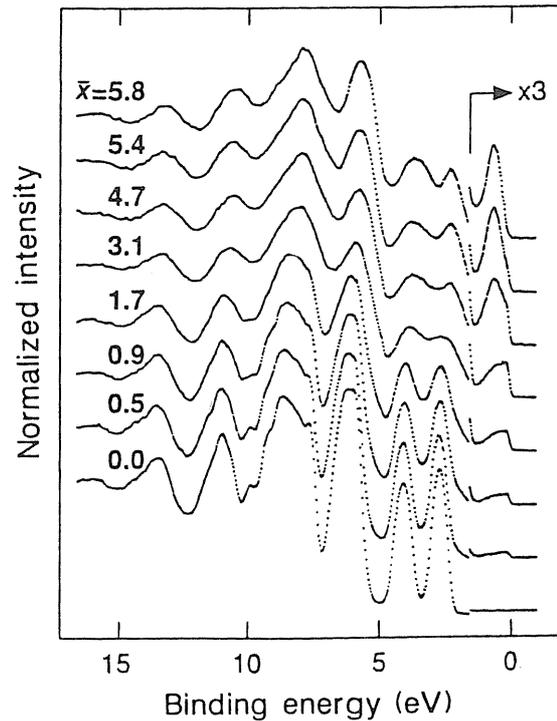


Figure 7. Photoelectron spectra of K_xC_{60} quoted from ref. 9. A new structure grows as the potassium dosage increase. Fermi edge is clearly observed at low potassium dosage.

る。このシフトはドーピングが進むにつれて解消するが、オーバードーピング時にはスペクトル全体が再び高結合エネルギー側にシフトする。

また、ドーピングによりHOMOバンドとフェルミレベルの間に新しいピークが生成し、その強度はドーピング量に応じて増加する。真空紫外光領域での $K4s$ 電子の光電子生成衝突断面積はかなり小さいので、このドーピングによって生じた新しいピークは、 $K4s$ 電子ではなく、 C_{60} 上に存在する電子によるものと考えられる。すなわち、電子供与性の強いカリウムの $4s$ レベルから電子受容性の強い C_{60} のLUMOへの電子移動に対応する。ドーピング量が増えれば次々に C_{60} へ電子が移り、結果として新たなピークの強度が増加する。この新しいピークについて注目すべきことは、 K_3C_{60} に近い組成比を持った試料の場合、そのスペクトル端がフェルミレベルを横切り、クリアなフェルミエッジを形成する金属であり、 K_6C_{60} に近い組成比を持つ試料ではスペクトル端とフェルミレベルの間

に約0.1 eVのエネルギーギャップが存在する半導体である点である。このような実験は広く行われており^{7-9,34,36,38)}, K_4C_{60} の相も K_6C_{60} ほどではないが, フェルミレベルとスペクトル端にギャップがある半導体的性質を持つことが明らかにされた。この結果は, K_xC_{60} 系の電気伝導度の測定結果と対応している^{35,41)}。

C_{60} にルビジウムをドーブした場合も, カリウムドーブと同様に金属的な伝導特性や超伝導を示し⁴⁾, ルビジウム逐次ドーブ時の光電子スペクトルの変化もカリウムドーブのものと同様であった¹⁰⁾。一方, カリウムよりもイオン半径の小さなアルカリ金属(リチウムやナトリウム)をドーパントに用いた錯体では, 電気伝導度の最大値がカリウムドーブ錯体よりも1ないし2桁ほど低く, 超伝導は観測されていない^{35,42,43)}。 Na_xC_{60} は光電子スペクトルの開始点がほとんどフェルミレベルであり^{32,33)}, 逆光電子スペクトル³³⁾と重ねてみると(図8), フェルミレベルにギャップが開いている半導体である。また, リチウムやナトリウムをドーブした系では, カリウムドーブの場合と異なり, アルカリ金属の比率(x)が2まではフェルミレベルから1.1 eVにピークを持つバンド(図8でピークA)がドーブ量に応じて増加し, xが2を越えると0.6 eVのバンド(ピークB)が成長する。これはカリウムなどの比較的イオン半径の大きな原子は C_{60} のfcc構造中の八面体及び4面体分子間空間に同じように入り込んでゆくのに対して, イオン半径の小さなリチウムやナトリウムでは, x=2になるまでは優先的に体積の小さな4面体分子間空間に入り込むためと説明されている⁴³⁾。しかし, C_{60} のLUMOバンドに電子が移動する過程で, 単純なイオンの入る場所の違いだけがLUMO(三重縮重)の縮重の解け方を決めるとは考えにくい。この問題については, 電子相関や試料の表面に特有な電子状態に由来するなどの考え方が示されているが³³⁾, 現在のところこれらの系が金属的でな

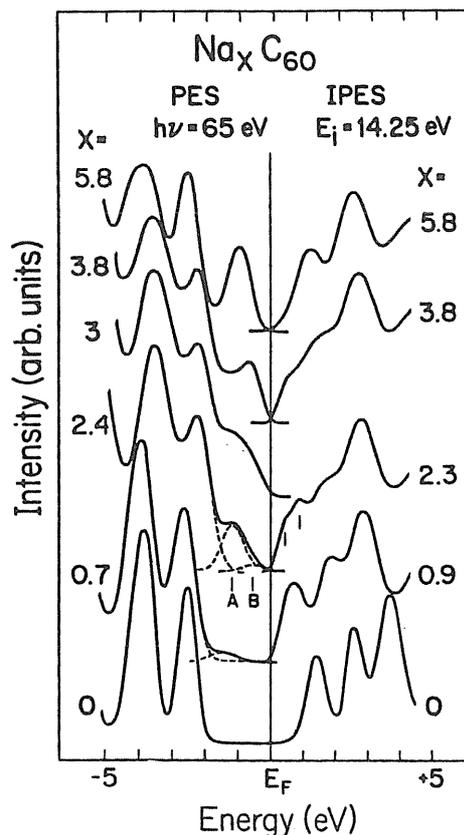


Figure 8. Photoemission and inverse photoemission spectra of Na_xC_{60} quoted from ref. 33. Two structures due to dosing are observed at the low sodium dosage. A gap at the Fermi level is discernible in all spectra.

い原因は明らかでない。

アルカリ金属に引き続いて, アルカリ土類金属のカルシウム C_{60} の錯体が金属的伝導性及び超伝導性を示すという報告⁴⁴⁾がなされ, これと相前後して, Chenらは一連のアルカリ土類金属(Mg, Ba, Sr)を C_{60} にドーブした際の光電子スペクトル変化を測定し, マグネシウムドーブ錯体では半導体的であり, 他のバリウムやストロンチウム錯体では金属的であるとの結果を得た⁴⁵⁾。これら重たいアルカリ土類金属と C_{60} の錯体の系では, ドーパントをただ単に蒸着しても C_{60} 薄膜中への分散が遅く, また表面に出来る Ba_xC_{60} などの相がアルカリ土類金属の内部への侵入を妨げるため, ドーパントと C_{60} の重量比だけでは被測定物の組成を推定できない。同様な現象はカルシウムについても観測され⁴⁶⁾, 図9に示すように

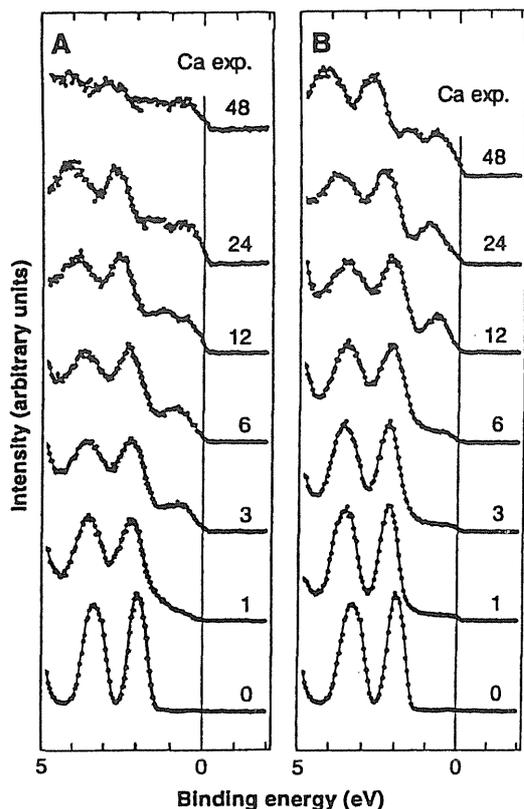


Figure 9. Upper valence band photoelectron spectra of calcium doped C_{60} quoted from ref. 46. Left side spectra are obtained just after calcium dosing, and right side ones are obtained after annealing at 425 K. Numerics beside the spectra indicate dosing time in min. Annealing is inevitable to obtain due spectra.

試料の調製後アニールしドーパントを内部に拡散させることが必要不可欠であることが明らかとなった。図9のアニール後のスペクトルに注目してみると、カルシウムの蒸着時間が1-3分まではスペクトル開始点がフェルミレベルを横切り金属的であるのに対して、6-12分のものではフェルミレベル付近の状態密度が乏しく半導体的である。この半導体的な性質は、 C_{60} のLUMOがカルシウムから移ってきた電子に完全に満たされ、閉殻構造をとったためと思われる（組成的には Ca_3C_{60} に対応、アルカリ金属ドーブでは A_6C_{60} に相当）。 C_{60} 中にはまだアルカリ土類金属を受け入れることの出来る分子間空間があるため、さらにドーブし C_{60} のLUMO+1へ電子を移動させることが可能であり、48分ドーブした試料で

は再びスペクトルがフェルミレベルを横切る金属的な電子状態が観測される。先に述べたような理由により、はっきりした組成は明確でないが、このスペクトルを与える試料の組成比は超伝導を示す $Ca_5C_{60}^{44)}$ のものに近いと思われる。

最近高橋らにより、スカンジウムなどの三価金属を C_{60} にドーブする実験が報告されている⁴⁷⁾。三価金属はアルカリ金属やアルカリ土類金属に比べて電子供与性が小さく反応性に乏しいので、実際測定している試料が錯体のものであるのか、 C_{60} の電子構造とそこに蒸着された金属薄膜の電子構造を重ね合わせただけのものであるのか不明である。また、 C_{60} 上にアルミニウムを蒸着した実験⁴⁸⁾と余り整合性がないことなどから、3価金属ドーブについては、さらに検討することが必要であろう。

3. 高次フラレン

C_{60} を分離抽出するためにグラファイトを燃やして作られる煤中には、 C_{70} や C_{84} といった炭素数が60以上の炭素同素体が存在する^{14,49)}。これら同素体は、炭素数が2つずつ増加していく偶数個の炭素数からなることが質量分析の結果から示され、また籠状の形態を持つことがNMRなどの結果から推定されており、高次フラレンと呼ばれている⁵⁰⁻⁵²⁾。現在、吸収スペクトルが測定できるほどの量を分離可能な高次フラレンの炭素数は120ほどである⁵³⁾。いくつかの例外はあるが、一般に炭素数が多いフラレンほど煤中に含まれる量は少なく、単離は困難である。また、炭素数が多いほど高温にしないと昇華しない。ところが、フラレンは高温に加熱すると、昇華するだけでなく分解もする。これらの要因のために、高次フラレンの光電子スペクトル測定実験は、炭素数の増加につれて指数関数的に難しくなる。現在、我々のグループは炭素数が110のフラレンの光電子スペクトルの測定に成功しているが、試料量の関係で追試が出来ない段階である。ここ

では、我々の測定してきた高次フラレン及びそのカリウムドープ錯体の研究結果を中心に述べることにする。

3.1 電子状態と光電子スペクトル

ある炭素数の高次フラレンは、必ずしも1種類しか存在しないわけではなく、いくつかの構造異性体からなっている^{54,55}。高次フラレンの研究の初期にあっては、炭素数の違いだけで議論されることがほとんどであったが、最近では、NMRの長時間積算によりある程度高次フラレンの構造もしくは対称性について推定できるようになった^{14,51,54}。1次元NMRで構造が一意的に決まったものは、 C_{70} ⁵⁶、 C_{76} ⁵⁰、 C_{78} ^{51,54}などであり、 C_{70} に次いで煤中の存在量が多い C_{84} はいくつかの同じ対称性に属する構造異性体の可能性があったため、理論計算からいくつかの構造が提唱された⁵⁷⁻⁶⁰。それ以外の高次フラレンでも、構造決定に関する情報は C_{84} と同程度かそれ以下であり、NMRの測定が困難であるために対称性すら明らかに出来ない場合が多々ある。

高次フラレンがいくつかの構造異性体の混合物であることは、構造異性体の混合物のUPSを測定して、電子状態の理論計算と比較して、構造を決定しようとする場合に大きな問題となる。しかし、分子の対称性を非常に高く設定した場合と低い対称性を仮定した場合では、電子状態に大きな違いが存在することが、高次フラレンの電子状態の計算の結果明らかとなった⁵⁹⁻⁶³。このため、光電子スペクトルと電子状態の理論計算の比較により、ある程度高次フラレンの構造を推定することが可能である。構造異性体の混合物を用いて構造が推定される例として、図10に C_{78} のUPSを示す⁶⁴。このスペクトルの測定に用いた C_{78} はNMRや高速液体クロマトグラムの結果から C_{2v} 対称のもの2種(C'_{2v} 、 C_{2v})と D_3 対称のもの1種の組成比5:2:2の混合物である⁵¹。このスペクトルは対称 C'_{2v} で計算された状態密度

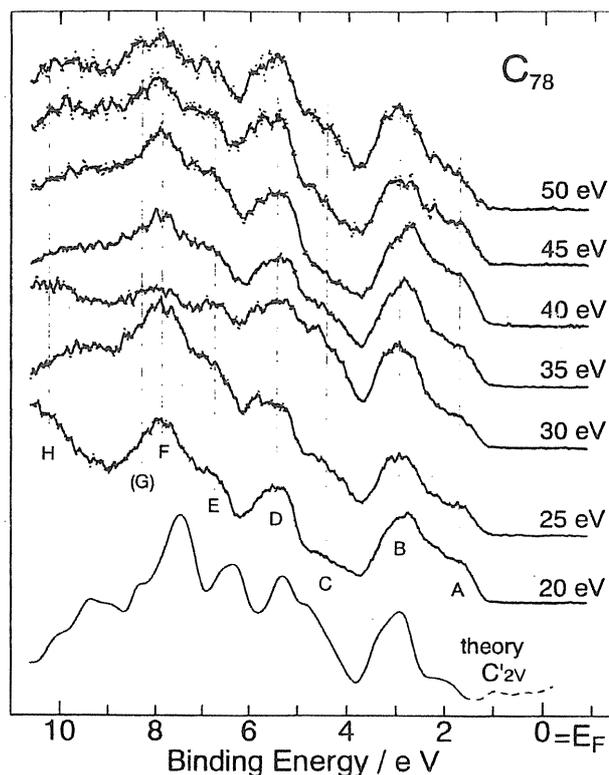


Figure 10. Photoelectron spectra of a two C_{2v} and one D_3 symmetry C_{78} mixture quoted from ref. 64. Theoretically calculated density of state (ref. 61) is also shown for comparison.

と特に低結合エネルギー領域で良い対応をしていることから、主成分は C'_{2v} 対称のものであると推定された。これはNMRの結果とも対応している^{14,51,54}。同様な構造についての推論は、NMRの測定結果のない C_{96} についても行われ、 C_{96} の対称性は C_1 もしくは C_2 であろうと推定されている^{62,64}。

3.2 疑似原子モデル

表1にこれまでに我々が測定してきた、フラレンの光電子スペクトルの開始点を示す^{10,64-70}。スペクトルの開始点はHOMOのエネルギーと対応づけられる量である。フラレンのHOMOは、先に述べたように疑似 π 電子によって出来ており、これらの π 電子はベンゼン環上の π 電子のようにフラレンケージ上に共役系を形成していると考えられる。一般にポリエンに代表され

Table 1. The onset energies of the photoelectron spectra of fullerenes.

fullerene	onset energy	symmetry
C ₆₀	1.9 eV	I _h
C ₇₀	1.8 eV	D _{5h}
C ₇₆	1.3 eV	D ₂
C ₇₈	1.15 eV	C _{2v} (×2), D ₃
C ₈₂	1.15 eV	C ₂ , C _{3v}
C ₈₄	1.3 eV	D ₂ , D _{2d} (2:1)
C ₈₆	1.1 eV	mainly C ₂
C ₉₀	1.3 eV	mainly C ₂
C ₉₆	1.0 eV	unknown (C ₁ ?)
C ₁₁₀	~0.8 eV	unknown

る π 電子共役系では、共役系を形成する原子数が多いほど HOMO のエネルギーは低下する。これをフラレンについて当てはめてみれば、対称性の違いによるエネルギー準位の縮重は考慮すべきであるが、原則的には構成炭素原子数が増えれば HOMO のエネルギー（すなわち光電子スペクトルの開始点）は単調に減少すべきであると思われる。しかし、光電子スペクトルの開始点にはそのような傾向はみられず、原子数が10違う C₆₀ と C₇₀ とではほとんど同じであり、たった6しか原子数が変わらない C₇₀ と C₇₆ では0.5 eV も異なっている。C₇₆ から C₉₆ のフラレンにあっては多少の違いはあるが、ほとんど1.2 eV 前後の値に収まっており、C₁₁₀ では C₉₆ よりも0.2 eV 小さな値となっている。このようにある炭素原子数を境にして HOMO のエネルギーが変化することは、フラレンを普通の π 電子共役系として捉えては理解出来ない。

このような開始点のトビは、疑似原子モデルを用いると理解しやすい。疑似原子モデルは、フラレンが球形の分子であることから、フラレンをさながら原子のようなものとしてとらえ、フラレン分子内の電子は球面調和関数で記述できるとする考え方である。この考え方では、フラレン分子中の電子を σ 電子な性格を持つものと π 電子な性格を持つものとに分け、それぞれの電子

Table 2. The number of pseudo π electrons occupied in the subshells denoted by the azimuthal quantum number, ℓ .

fullerenes	$\ell=4$	$\ell=5$	$\ell=6$	$\ell=7$
C ₆₀	18	10		
C ₇₀	18	20		
C ₇₆	18	22	4	
C ₇₈	18	22	6	
C ₈₂	18	22	10	
C ₈₄	18	22	12	
C ₈₆	18	22	14	
C ₉₀	18	22	18	
C ₉₆	18	22	24	
C ₁₁₀	18	22	26	12

が球面調和関数の方位量子数 ℓ に応じたサブシェルに分配する¹⁸⁾。表2に各フラレンの方位量子数 ℓ によって記述されるサブシェルに入る π 電子の数を示す。C₆₀ についていえば、10個の電子が最外殻の $\ell=5$ のサブシェルに入り、そのすぐ内側の $\ell=4$ サブシェルに18個の電子が存在することになる。これは電子状態の計算の HOMO が h_u 軌道 (5重縮重)、HOMO-1 が h_g (5重縮重) と g_g 軌道 (4重縮重) という結果と非常によく一致している¹⁶⁾。また、最外殻を形成する ℓ の値を見てみると、C₇₀ までは $\ell=5$ であるが、C₇₆ から C₉₆ までは $\ell=6$ 、C₁₁₀ では $\ell=7$ となっている。すなわち、同じ ℓ に属するフラレンにおいて HOMO のエネルギーに大きな違いはなく、最外殻の ℓ が異なったフラレン間の HOMO の値にはトビが生じていることは、疑似原子モデルを用いるとすっきりと説明できる。

この疑似原子モデルを用いて、これまでに我々が測定してきた高次フラレンの励起エネルギー20 eVにおける光電子スペクトル^{10,64-70)}を検討してみる(図11)。非常に高い対称性を持った C₆₀ の HOMO バンド(図中で B と表記)と HOMO-1 バンド(C')が、C₇₀ になると対称性が崩れてピークが分離し、また $\ell=5$ に10個の電子が追加されたことにより B の強度が C' に比べて強くな

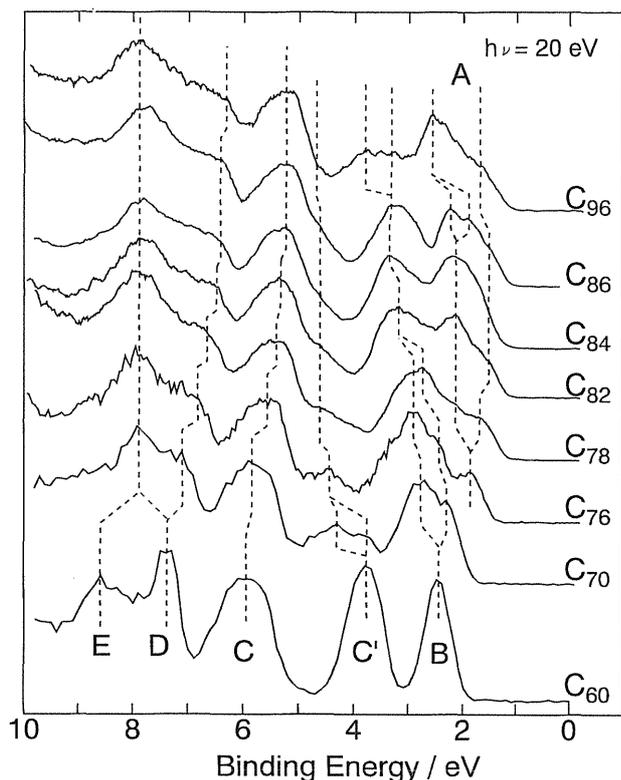


Figure 11. Photoelectron spectra of fullerenes. Dashed lines indicate the shift of peak positions sorted by the pseudo atom model.

る。C₇₆では新たに $l=6$ のサブシェルに電子が4個入り、これまでのHOMOバンド(B)ではなく新たな準位のバンド(A)ができる。このAバンドはフラーレンの炭素原子数が増えるにつれてその強度が強くなっていく。それと同時にBバンドは、高結合エネルギー側にシフトしていく。これは原子番号の増加により電子の結合エネルギー準位が深くなっていくことと同様であると考えられる。バンドCとDは π 電子と σ 電子とが混ざってできていると考えられ、バンドEはほとんど σ 電子によるものと考えられる¹⁸⁾。C, C'及びDバンドは炭素原子数の増加につれてそのピーク位置が6 eV付近へと収斂する傾向を見せる。これは炭素数が増加したフラーレンでは、浅い σ 電子と深い π 電子の区別が付きにくくなっていくことに対応していると思われる。一方、バンドEはほとんどその位置が変化せず、スペクトルの形状もほぼ同様であることから、炭素間

の骨格となる σ 結合はいずれのフラーレンでもほとんど同じであることを示唆している。

3.3 光電子スペクトルの励起波長依存性

高次フラーレンでもC₆₀と同じように励起光のエネルギーを変えるとスペクトルの各バンドの強度が変化する現象が観測される。その例として図12にC₈₆とC₉₀の光電子スペクトルから得られた最初の3つのバンド(A, B, C)のスペクトル強度の励起波長依存性を示す⁶⁸⁾。いずれのフラーレンも、第1(A), 第2(B)バンドの強度は他の高次フラーレンと同じような強度振動を示し、励起エネルギーが20 eVや40 eVではバンドAとBとの強度はほぼ同じであり、30 eVや50 eVではバンドBの強度がAよりも強い。ここで測定されたC₈₆やC₉₀の分子構造はC₂対称を持つ

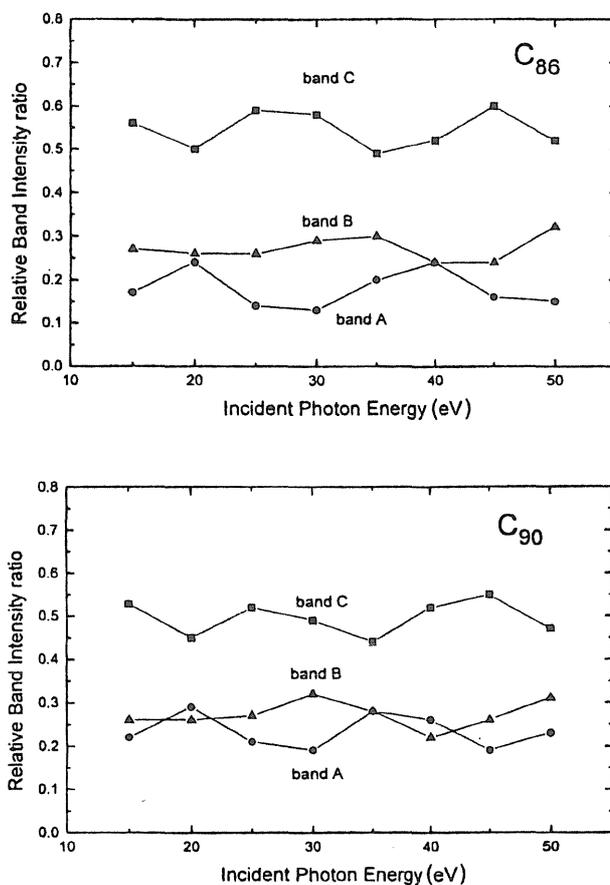


Figure 12. The relative intensity of the first three bands of C₈₆ and C₉₀ as a function of the incident photon energy quoted from ref. 68.

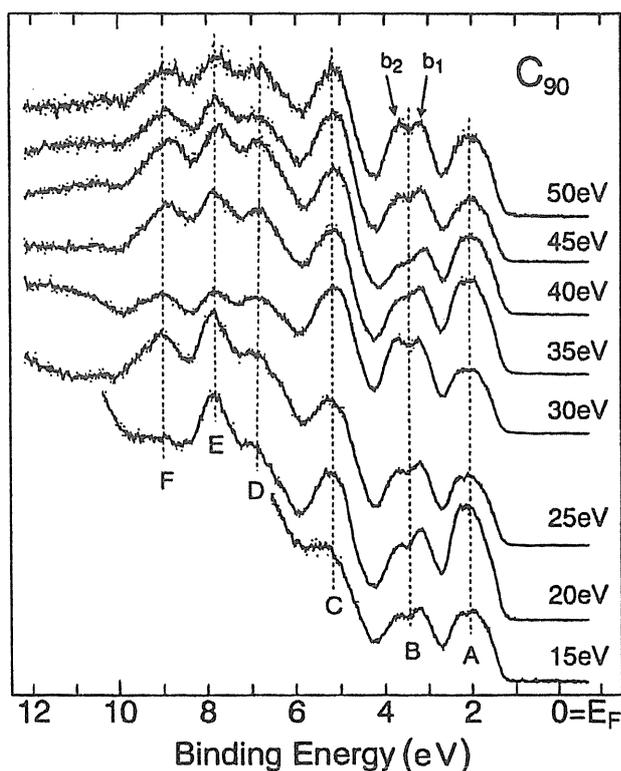


Figure 13. Photoelectron spectra of C_2 - C_{90} obtained by the incident photon energy described at the side of each spectrum. The intensity oscillation is also observed in the sub peaks of band B. From ref. 68.

ことが NMR の結果から明らかになっており^{53,68)}, gerade や ungerade といった対称要素を持たない。そのため, C_{60} で観測された強度振動の原因と提案された各分子軌道の対称性の違い^{5,6)}では, これらのフラーレンの光電子スペクトルの強度振動を説明することはできない。

疑似原子モデルをこれらの高次フラーレンに適用して, 現象論的にスペクトルの強度変化を検討してみることにする。疑似原子モデルでは, バンド A は $l=6$, バンド B は $l=5$ のサブシェルに帰属されるので, それぞれのサブシェルの光電子生成量子効率が異なる励起エネルギー依存性を持つと考えれば, いずれの高次フラーレンでもある特定の励起エネルギーのときスペクトル強度が強くなることを統一的に説明できる。ただし, それだけでは C_{90} の 2 つに分裂して観測される B バンドの小さな励起エネルギーの変化に応じた強度

振動は説明できないので (図13), おそらく, 高次フラーレンにおいても, 先に述べた C_{60} の光電子スペクトルの励起波長依存性の原因と同様な, 個々の分子軌道自体が光電子生成量子収率の励起エネルギー依存性を持っていると考えるのが妥当であろう。

3.4 アルカリ金属ドーブ

高次フラーレンのアルカリ金属ドーブ体が, C_{60} の場合と同じように金属的な導電性や超伝導性を示すかは否かは, 物性を研究する者にとって非常に興味ある研究課題である。 C_{60} アルカリ金属系でも, また C_{60} のネットワークが無限に広がったと考えられるグラファイトアルカリ金属層間化合物でも超伝導が観測されているので, ある特定の高次フラーレンとアルカリ金属との錯体が金属的な導電性や超伝導性を示すようなことがあれば, 高次フラーレンの研究が一挙に進む可能性もある。

フラーレンの蒸着膜にアルカリ金属をドーブしていくと, $10^{10} \Omega$ 程度であった試料の抵抗値がドーブ量に応じて 3-4 桁程度低下する^{35,65,66,69,70)}。更にドーブが進むと抵抗値は上昇する傾向を示す。抵抗値が増大し始めてから, さらにドーブをすると再び抵抗が下がり始めたりすることも観測される⁷⁰⁾。高次フラーレンにアルカリ金属を逐次ドーブした際の光電子スペクトル変化は, C_{60} の場合とほぼ同様であり, ドープ前のスペクトルの開始点とフェルミレベルの間にアルカリ金属から移動した電子による新たなバンドの生成がみられ, このバンドがドーブ量の増加につれて成長する。この新しいバンドの開始点はドーブ量につれて一旦はフェルミレベルに近づくが, その後フェルミレベルから離れてしまう。これはドーブされた系のバンドギャップがドーブ量によって変化することを意味する。これ以外の変化としては, ドープ量の増加につれてスペクトルがシャープでなくなっていく現象が観測される。これは比較的炭

素数の小さなフラーレンの場合には余り顕著ではないが、 C_{96} の場合には⁶⁴⁾、本来の価電子帯による構造がほとんどなくなっていってしまうほどである。(C_{110} についてのプレリミナリーな結果では、ドーピングが進行すると元のスペクトルとはまるで異なったものになるという結果も得られている。) このことは高次フラーレンの場合、ドーピングが進行するとフラーレンの骨格が壊れてしまう可能性をも示唆していると思われる。

図14に我々がこれまでに測定してきたフラーレンにアルカリ金属(カリウム・ルビジウム)をドーピングした際、最初に抵抗値が低くなったドーピング状態の光電子スペクトルを示す^{10,64-67,69)}。 C_{60} 錯体では、前述のように、スペクトルはフェルミレベルを横切り、この系が金属的な伝導性を示すことを示している。しかし、高次フラーレン錯体ではそのスペクトルエッジがフェルミレベルを横切ることはない。一番フェルミレベルに近いものは C_{70} 錯体で、その開始点はちょうどフェルミレベルであり、その他の高次フラーレン錯体ではフェ

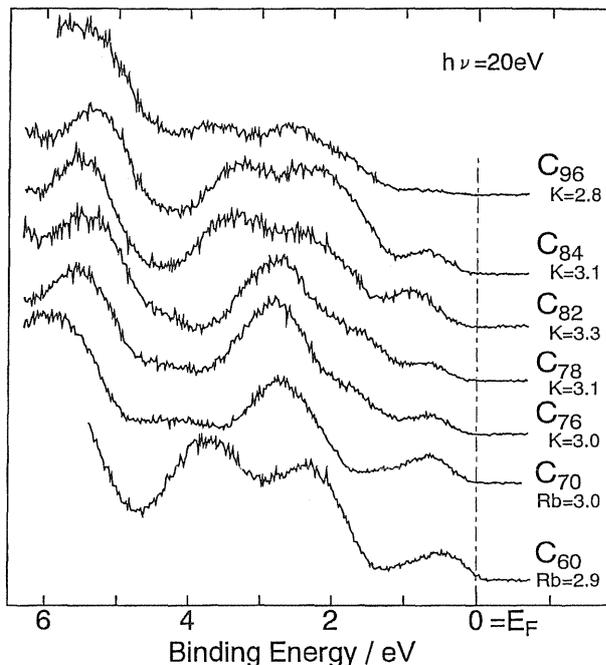


Figure 14. Photoelectron spectra of alkali metal dosed fullerenes. The spectra were recorded at the dosage at which the conductivity of the films reached the first maximum in the successive dosing.

ルミレベル下0.1ないし0.2 eVである。すなわち、現在のところ光電子スペクトルが測定された高次フラーレン・アルカリ金属錯体は半導体的であるといえる。ただ、非常に大きな高次フラーレンでは高ドーピングによって全く異なった電子状態が生成することも考えられるため、高次フラーレンに全く金属的性質や超伝導性が期待できないわけではない。

4. 金属フラーレン

Chaiらによりグラファイトに La_2O_3 を入れて加熱したところ、La原子が含まれているフラーレン (LaC_{82}) が得られたという報告がなされた¹⁵⁾。彼らはLa原子がフラーレンのケージの内部に取り込まれているものであると主張し、そのような分子の表記方法を $La@C_{82}$ とするようにと提唱した¹⁵⁾。このような金属原子を含むフラーレンは金属フラーレン (metallofullerene) と呼ばれ、金属原子の存在位置に関する議論を呼び起こした⁷¹⁾。これは、金属的な性質を示すフラーレン・アルカリ金属錯体が大気中で不安定であり、もし金属がフラーレンケージ内に取り込まれていれば、大気中でも安定で金属的あるいは超伝導といった性質を示すフラーレンの錯体が得られる可能性があるためである。

電子分光の分野で最初の金属フラーレンの報告は、Weaverらのフラーレンやランタン金属フラーレンが含まれている試料(金属フラーレンの主成分はおそらく LaC_{82}) のXPSであった⁷²⁾。WeaverらはLa3d電子の化学シフトから、金属フラーレンに含まれるLa原子の反応性が通常のLa金属と異なることを見だし、La原子はフラーレンケージの外側ではなく内側に取り込まれている可能性を示唆した。しかし、この報告は測定された試料が混合物であったため、金属原子の存在位置について断定することには難があった。筆者のグループによって始めて測定された、単離 LaC_{82} の励起エネルギー20 eVの光電子スペクト

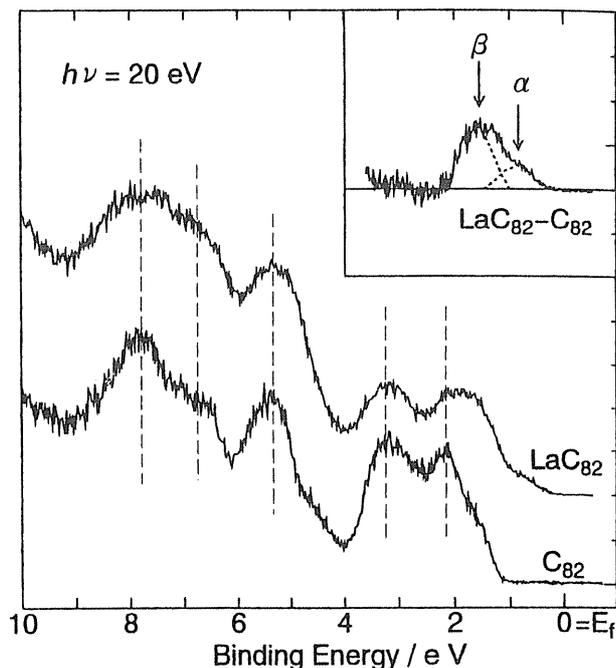


Figure 15. The photoelectron spectra of C_{82} and LaC_{82} (ref. 73). The inset is the difference spectra between the two obtained by subtraction of the normalized spectra. Normalization is carried out at the 3.3 eV peak.

ルを図15に示す⁷³⁾。 LaC_{82} のスペクトルは空のフラレーン C_{82} のものと非常によく似ており、両者の電子状態はほとんど同様であることから、La原子がフラレーンの炭素骨格の一部を形成している可能性は排除できる。両者のスペクトルで大きく異なっているのは、フェルミレベルから2 eVの間である。両者の差スペクトルより0.9 eV (図中で α)と1.6 eV (β)に構造があることが分かる。励起光が20 eVの場合、 α と β の強度比が1:2となっているところから、La原子から C_{82} に3個の電子が移動しており、ESRの実験⁷⁴⁾や理論計算⁷⁵⁾との比較から、金属原子はフラレーンケージ内に内包されている可能性が強いと結論された。さらに、Poirierらによっても $La@C_{82}$ について同様な報告がなされ、La原子がフラレーンに加わることによってフラレーンの電子状態はフェルミレベル以下8 eV程度にまでその影響が及んでいることが指摘された⁷⁶⁾。

$La@C_{82}$ のスペクトルで特徴的なことは、金属原子から3個電子を受け取った C_{82} の電子状態が

開殻であるにも関わらず、スペクトル端がフェルミレベルを横切らず(開始点は0.2 eV)金属的でないことである。一般にナトリウムなどの開殻原子からなる固体はバンドギャップを持たない金属であることを考えると、 $La@C_{82}$ は特異的な存在であるといえる。この原因を考えるためには、金属フラレーンの構造、特に金属原子の位置を知る必要がある。金属原子をケージ内に1個しか含まないフラレーン(単核金属フラレーン)の理論計算⁷⁵⁻⁷⁷⁾やX線結晶解析⁷⁸⁾によれば、金属原子はフラレーンケージの中心ではなくフラレーンケージに近いところに位置しており、大きな双極子モーメントを持っていると考えられている。固体を形成する際に、単核金属フラレーンはその双極子モーメントを互いに打ち消すような向きに配列し⁷⁹⁾、閉殻構造がとれるダイマーなどを形成するため、開殻構造分子であるにも関わらずバンドギャップを持つ半導体になるものと思われる。

金属フラレーンには、単核金属フラレーンばかりでなく、複数個の金属原子が含まれる複核金属フラレーンも存在することが報告されている⁸⁰⁾。 $La@C_{82}$ は非常に困難ではあるが昇華させて蒸着膜を得ることができ、筆者らやPoirierらの報告は蒸着膜について測定されたものである。筆者らは他の単核・複核金属フラレーン(Y_2C_{90} , La_2C_{80} , GdC_{82})の光電子スペクトルの測定も試みた。その結果、複核金属フラレーンは加熱しても昇華せず長時間700°C以上に加熱すると分解してしまうことが判明した。 GdC_{82} でも状況は同じであり、通常の光電子分光用の試料作成法では信頼できる測定に供する試料は作成できず、紫外光電子スペクトルの測定は困難と思われた。ところが、 GdC_{82} を溶液にして基板に滴下し溶媒を蒸発させた試料を超高真空槽内で2-400°Cに加熱し表面の清浄化を行って測定したところ、フラレーン類に特徴的なスペクトルが得られた⁸¹⁾。 GdC_{82} と C_{82} の差スペクトルも、 $La@C_{82}$ と同様に3個の電子が金属から C_{82} に移動していることを示唆し

ており、ランタノイド金属が含まれた金属フラーレンの電子状態は類似であると考えられる。ところで、永瀬らの理論計算によれば⁷¹⁾、金属が La から Gd に変わると C_{82} に移る電子量は約 1 電子ほど減るとされているので、この点でまだ実験結果と理論計算の対応は良くない。スカンジウムが内包されたフラーレンでは電子移動量が $Gd@C_{82}$ よりもさらに少ないとされているので⁷¹⁾、今後 ScC_{82} などの光電子分光を行い理論計算との対応を考える必要がある。

複核金属フラーレン La_2C_{80} についても、 GdC_{82} と同様にして溶液をドライアップする方法で薄膜を作り、超高真空槽内で加熱して表面を清浄化して光電子スペクトルを測定したが、そのスペクトルはアモルファスカーボンのものでほとんど同じであり、フラーレンに特有な構造があるスペクトルとはならなかった⁸¹⁾。このことから考えて、複核金属フラーレンの性質は単核のものとは異なっている可能性もあると思われる。高橋らによって 700°C に加熱し蒸着し作成されたとされる Sc_2C_{84} 蒸着膜の XPS と UPS の結果が報告されている⁸²⁾。我々も高橋らが得たものとほぼ同様な Y_2C_{90} と La_2C_{80} のスペクトルを得ているが、この温度で昇華してくるものはフラーレンの分解物である可能性が高く、被測定試料の信頼性に問題があり、再検討が必要である。

5. 最近のトピックス

5.1 C_{60} ポリマー

C_{60} は色々な手段によって、 C_{60} 中の 2 重結合がほどけて隣の C_{60} と結合を作りポリマーとなる¹³⁾。特にアルカリ金属と反応させて得られる A_1C_{60} ($A=K, Rb, Cs$) は温度によって C_{60} 間の結合が切れたりつながったりして、色々な相を作る⁸³⁾。低温 (A が Cs の場合 $\leq 150\text{ K}$, Rb の場合 $\leq 125\text{ K}$) では、3次元の導電性の相 (おそらくは simple cubic) を形成し、低温から室温付近では導電性のポリマー相 (orthorhombic) と絶縁

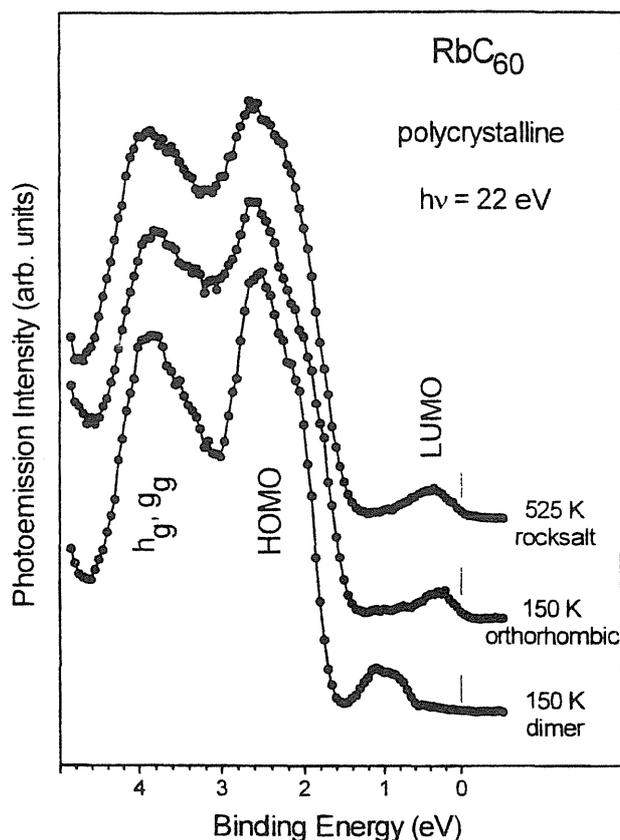


Figure 16. Photoemission spectra of upper valence band of Rb_1C_{60} (ref. 84). Their crystal structures or a molecular form and measured temperature are described at the side of each spectrum. The dimer spectrum shows a clear band gap at the Fermi level, while the other two do not.

体 (半導体) のダイマー相、そして 400 K 付近以上の高温領域では再び導電性の fcc の岩塩 (rock-salt) 型構造をとる。試料の相が変わることによって金属的になったり、半導体的になるという現象は、フェルミ端付近の光電子スペクトルを測定すれば明らかになる。図16に Poirier らによって測定された Rb_1C_{60} のスペクトルを示す⁸⁴⁾。岩塩相と orthorhombic 相のスペクトルでは、第1バンド (アルカリ金属から C_{60} の LUMO に電子移動して生成したバンド) が明らかにフェルミレベルを横切り、これらが金属的な導電性を示すことを裏付けている。一方、ダイマー相では第1バンドの開始点が約 0.6 eV と深く、この相の性質が半導体的であることを示す結果となっている。また、このダイマー相に光を照射することにより

フェルミレベルと第1バンドとの間に新しいバンドが成長することから、光によってもダイマー相はポリマー相に変化することが明らかになった。我々も等モル量のセシウムと C_{60} を反応させて得られた Cs_1C_{60} について測定を行ったところ、Poirier の結果と同様にフェルミレベルを横切る電子移動に起因する新しいバンドの生成を確認した。しかし、我々が得たスペクトルは C_{60} にアルカリ金属ドーピングを行った初期段階のように、スペクトル全体が高結合エネルギー側に 0.4 eV シフトし、各バンド幅も Poirier らが報告しているものよりも幾分広いものであった⁸⁵⁾。Poirier らの実験結果は非常にきれいなものであるが、測定した試料が C_{60} の蒸着膜上に Rb を蒸着し Rb_xC_{60} ($0.2 < x < 1$) を作り、その後余分な C_{60} を加熱して昇華させたものであるので、果たして本当に Rb_1C_{60} の組成比なのかは疑問であり、更に検討が必要であろう。

5.2 C_{60} TDAE 錯体

C_{60} と非常に強い電子供与体であるテトラキスジメチルアミノエチレン (TDAE) の1対1電荷移動型錯体は、16 K で強磁性を示し¹²⁾、有機磁性体の一つとして、磁性を中心に多くの報告がなされた⁸⁶⁻⁸⁸⁾。この錯体は C_{60} を溶かしたトルエンなどの溶液に、常温で液体である TDAE を注入して合成されるので、 C_{60} アルカリ金属系の実験のように *in situ* の測定はできない。また、大気に触れるとこの錯体は分解してしまうので、試料の取り扱いには注意が必要である。筆者のグループでは、測定用試料の調製を光電子分光器に取り付けたグローブボックス内で行うことでこの問題を解決して、 C_{60} TDAE 錯体の光電子スペクトルを測定することに成功した⁸⁹⁾。図17に C_{60} TDAE 錯体の光電子スペクトルを示す。この試料は溶液を介して作成されており、また加熱して表面の汚染を取り除くことができないため(加熱すると TDAE の蒸気圧が高く錯体は分解してし

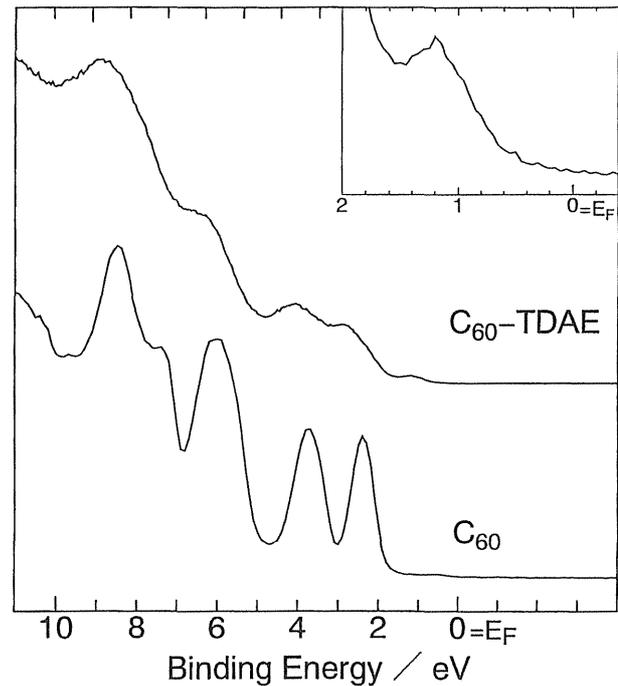


Figure 17. HeI photoelectron spectra of C_{60} and C_{60} TDAE complex (ref. 89). The inset spectrum is an expansion at the top valence band region. A new peak due to the electron transfer from TDAE to C_{60} is formed at 1.2 eV .

まう)、スペクトルは C_{60} のものと比べてメリハリが失われているが、 C_{60} の特徴的な構造がはっきりと観測され、 C_{60} の電子状態が錯体となっても保存されていることがうかがえる。 1.2 eV に C_{60} では観測されなかったピークが存在し、その開始点は 0.5 eV であるところから、この物質が半導体的な電子状態を持つことが明らかとなった。また、 1.2 eV にピークを持つバンドの強度比と HOMO バンドの強度比の比較から、TDAE から C_{60} に1個の電子が移動していることが示された。この結果は、田中らの計算結果ともよく対応しており、この移動した電子が強磁性の発現に大きな役割をしていることが推測される⁹⁰⁾。

6. 終わりに

以上 C_{60} の大量合成の報告から始まったフラーレンの光電子分光について駆け足で振り返ってみ

たが、フラーレンは C_{60} や C_{70} といった代表的なものを除いては、分離精製できる量が非常に少なく、測定用試料に作成することが困難であるケースが多い。また、物性的におもしろいものは、熱力学的に不安定で通常のルーチンで測定できるようなものはなくなりつつある。まだまだ電子構造の方面から興味あるフラーレン類は存在しているので、これら物質の電子分光という研究分野は存在するであろうが、今後の実験は非常に困難を極めるであろう。従って、努力の割に成果が少なくなっていくように思われる。さらなる測定努力をもたらすようなインパクトのある物性の発見がなされ、これからのフラーレンの光電子分光に大きなモチベーションを与えることを願ってやまない。

文献

- 1) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature* **347**, 354 (1990).
- 2) たとえば、「 C_{60} ・フラーレンの化学」, 「化学」編集部編, 化学同人, 1993年刊, 「フラーレンとその化合物」, 斎藤・谷垣・寿栄松編, 日本物理学会, 1995年刊.
- 3) D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman and L. D. Lamb: *Chem. Phys. Letters* **176**, 203 (1991).
- 4) K_3C_{60} では A. F. Hebard et al.: *Nature* **350**, (600) 1991.
 Rb_3C_{60} では M. J. Rosseinsky et al.: *Phys. Rev. Letters* **66**, 2830 (1991); K. Holczer et al.: *Science* **252**, 1154 (1991).
 $Cs_2Rb_1C_{60}$ では K. Tanigaki et al.: *Nature* **352**, 222 (1991).
- 5) J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Knoll, N. Troullier, R. E. Haufler and R. E. Smalley: *Phys. Rev. Letters* **66**, 1741 (1991).
- 6) P. J. Benning, D. M. Poirier, N. Troullier, J. L. Martins, J. H. Weaver, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: *Phys. Rev.* **B44**, 1962 (1991).
- 7) P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: *Science* **252**, 1417 (1991).
- 8) G. K. Wertheim, J. E. Rowe, D. N. E. Buchanan, E. E. Chaban, A. F. Hebard, A. R. Kortan, A. V. Makhija and R. C. Haddon: *Science* **252**, 1419 (1991).
- 9) C. T. Chen, L. H. Tjeng, P. Rudolf, G. Meigs, J. E. Rowe, J. Chen, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, A. R. McGhie, W. J. Romanov and E. E. Plummer, *Nature* **352**, 603 (1991).
- 10) T. Takahashi, T. Morikawa, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Fujimoto, S. Hino, K. Seki, H. Katayama-Yoshida, H. Inokuchi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: *Physica* **C190**, 205 (1992).
- 11) T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: *Phys. Rev. Letters* **68**, 1232 (1992).
- 12) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruener and J. D. Thompson: *Science* **253**, 301 (253).
- 13) C_{60} ポリマーは、光重合・高温高圧処理・アルカリ金属との反応などの方法によって合成される。光重合関係では, A. M. Rao et al.: *Science* **259**, 955 (1993). 高温高圧処理では, Y. Iwasa et al.: *Science* **264**, 1570 (1994). アルカリ金属との反応では, O. Charvet et al.: *Phys. Rev. Letters* **72**, 2721 (1994), P. W. Stephens et al.: *Nature* **370**, 636 (1994), S. Pekker et al.: *Science* **265**, 1077 (1994).
- 14) F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Arvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani and A. Koch: *Science* **252**, 548 (1992).
- 15) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. Haufler, L. F. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- 16) S. Saito and A. Oshiyama: *Phys. Rev. Letters* **66**, 2637 (1991).
- 17) W. Y. Chiang, M.-Z. Huang, Y.-N. Xu, W. G. Hartner and F. T. Chang: *Phys. Rev. Letters* **67**, 2045 (1991).
- 18) J. L. Martins, N. Troullier and J. H. Weaver: *Chem. Phys. Letters* **180**, 457 (1991), N. Troullier and J. L. Martins: *Phys. Rev.* **B46**, 1754 (1992).
- 19) 上記以外には例えば以下のようなものがある
Q.-M. Zhang, J.-Y. Yi and J. Bernholc: *Phys. Rev. Letters* **66**, 2633 (1991). J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, D. W. Brenner, R. C. Mowrey and C. T. White: *Phys. Rev.* **B43**, 14281 (1991). Z. Shuai and J. L. Brédas: *Phys. Rev.* **B46**, 16135 (1992).
- 20) S. Saito and A. Oshiyama: *Phys. Rev.* **B44**, 11532 (1991).
- 21) M. B. Jost, N. Troullier, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: *Phys. Rev.* **B44**, 1966 (1991).
- 22) G. K. Wertheim: *Phys. Rev.* **B51**, 10248 (1995).
- 23) T. Liebsch, O. Plotzke, R. Hentges, A. Hempelmann, U. Hergenbahn, F. Heiser, J. Vieffhaus, U. Becker and Y. Xu: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, in press. S. Krummacher, M. Biermann, M. Neeb, A. Liebsch and W. Eberhardt: *Phys. Rev.* **B48**, 8424 (1993).
- 24) Y. B. Xu, M. Q. Tan and U. Becker: pre-print and

- private communication.
- 25) E. I. Altman and R. J. Colton: *Surf. Sci.* **295**, 13 (1993). U. D. Schwarz, W. Allers, G. Gensterblum, J.-J. Pireaux and R. Wiesendanger: *Phys. Rev.* **B52**, 5967 (1995) 及びその中の引用文献.
 - 26) A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, A. Nilsson and N. Mårtensson: *Phys. Rev.* **B49**, 10717 (1994).
 - 27) G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan: *Phys. Rev.* **B50**, 11070 (1994).
 - 28) S. Saito and A. Oshiyama: *Phys. Rev.* **B44**, 11536 (1991).
 - 29) J. L. Martins and N. Troullier: *Phys. Rev.* **B46**, 1766 (1992).
 - 30) M.-Z. Huang, Y.-N. Xu and F. T. Chang: *J. Chem. Phys.* **96**, 1648 (1992).
 - 31) D. Östling and A. Rosén: *Chem. Phys. Letters* **202**, 389 (1993).
 - 32) G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan and J. E. Rowe: *Chem. Phys. Letters* **202**, 320 (1993).
 - 33) C. Gu, F. Stepniak, D. M. Poirier, M. B. Jost, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. L. Martins, J. H. Weaver, J. Fure and R. E. Smalley: *Phys. Rev.* **B45**, 6348 (1993).
 - 34) G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan: *Phys. Rev.* **B47**, 12912 (1993).
 - 35) F. Stepniak, P. J. Benning, D. M. Poirier, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: *Phys. Rev.* **B47**, 13843 (1993).
 - 36) P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B48**, 1899 (1993).
 - 37) P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson N. Mårtensson and O. Gunnarsson: *Phys. Rev.* **B48**, 18296 (1993).
 - 38) T. Morikawa and T. Takahashi: *Solid State Commun.* **87**, 1017 (1993).
 - 39) 例えば, D. M. Poirier, T. R. Ohno, G. H. Knoll, P. J. Benning, F. Stepniak and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B47**, 9870 (1993). D. M. Poirier and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B47**, 10959 (1993).
 - 40) いろいろなアルカリ金属についてさまざまな報告があるが, D. M. Poirier, D. W. Owens and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B51**, 1830 (1995) 及びその中の引用文献.
 - 41) G. P. Kochanski, A. F. Hebard, R. C. Haddon and A. T. Fiory: *Science* **255**, 184 (1992).
 - 42) R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh and F. A. Thiel: *Nature* **350**, 320 (1991).
 - 43) M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh and S. E. Barret: *Nature* **356**, 416 (1992).
 - 44) A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel and R. C. Haddon: *Nature* **355**, 529 (1992).
 - 45) Y. Chen, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: *Phys. Rev.* **B45**, 8845 (1992).
 - 46) G. K. Wertheim, D. N. Buchanan and J. E. Rowe: *Science* **258**, 1638 (1992).
 - 47) 高橋 隆, 第10回フラーレン総合シンポジウム, 豊橋, 1996. 1. 10-11. 隅谷宗太, 赤木 修, 横谷尚睦, 高橋 隆, 日本物理学会第51年会, 金沢, 1996. 3. 31-4. 3.
 - 48) D. W. Owens, C. M. Aldao, D. M. Poirier and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B51**, 17068 (1995).
 - 49) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto and Y. Achiba: *Chem. Phys. Letters* **188**, 177 (1992).
 - 50) R. Ettl, I. Chao, F. Diederich and R. L. Whetten: *Nature* **353**, 149 (1991).
 - 51) K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho and Y. Achiba: *Nature* **357**, 142 (1992).
 - 52) R. Taylor, G. L. Langley, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1043 (1992).
 - 53) 菊地耕一, 私信.
 - 54) F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao and M. M. Alvarez: *Science* **254**, 1768 (1991).
 - 55) Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake and M. Kainosho: "Science and Technology of Fullerene Materials," ed. by P. Berner et al. Material Research Society, Symposium November 28-December 2, 1994, Boston.
 - 56) H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Haffman, D. R. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma and R. L. Whetten: *J. Phys. Chem.* **94**, 9630 (1990).
 - 57) D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler: *J. Chem. Phys.* **96**, 7603 (1992).
 - 58) B. L. Zhang, C. Z. Wang and K. M. Ho: *J. Chem. Phys.* **96**, 7183 (1992).
 - 59) X.-Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang and K. M. Ho: *Phys. Rev. Letters* **69**, 69 (1992).
 - 60) S. Saito, S. Sawada and N. Hamada: *Phys. Rev.* **B45**, 13845 (1992).
 - 61) X.-Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang and K. M. Ho: *Chem. Phys. Letters* **200**, 35 (1992).
 - 62) X. Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang and K. M. Ho: *Chem. Phys. Letters* **214**, 193 (1994).
 - 63) X. Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang and K. M. Ho: *Chem. Phys. Letters* **217**, 199 (1994).
 - 64) S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, T. Miyazaki, K. Kikuchi and Y. Achiba: *Chem. Phys. Letters* **230**, 165 (1994).
 - 65) S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K.

- Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: Chem. Phys. Letters **190**, 169 (1992).
- 66) S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: Chem. Phys. Letters **197**, 38 (1992).
- 67) S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Iwasaki, K. Yakushi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: Phys. Rev. **B48**, 8418 (1993).
- 68) S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, T. Miyazaki, K. Kikuchi and Y. Achiba: Phys. Rev. **B53**, 7496 (1996).
- 69) T. Takahashi, T. Morikawa, S. Sato, H. Katayama-Yoshida, A. Yuyama, K. Seki, H. Fujimoto, S. Hino, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto and Y. Achiba: Physica **C185-189**, 417 (1991).
- 70) 日野照純, 未発表.
- 71) S. Nagase, K. Kobayashi and K. Akasaka: "Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials", Edited by K. M. Kadish and R. S. Ruoff: The Electrochemical Society Inc., Pennington, 1995 p747及びその中の引用文献. R. H. Michel, D. Fucks, R. D. Beck and M. M. Kappes: "The International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, IWEPNM 95", Edited by H. Kuzumany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth: World Scientific, Singapore, (1995), p. 89.
- 72) J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Knoll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer and R. E. Smalley: Chem. Phys. Letters **190**, 460 (1992).
- 73) S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi and Y. Achiba: Phys. Rev. Letters **71**, 4261 (1993).
- 74) R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune and C. S. Yannoni: Nature **355**, 239 (1992).
- 75) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato and Y. Achiba: Chem. Phys. Letters **201**, 475 (1993).
- 76) D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laarsonen, M. Parrinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi and Y. Achiba: Phys. Rev. **B49**, 17403 (1994).
- 77) S. Nagase and K. Kobayashi: Chem Phys. Letters **214**, 57 (1993).
- 78) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara: Nature **377**, 46 (1995).
- 79) H. Suematsu, Y. Murakami, H. Kawata, Y. Fujii, N. Hamaya, O. Shimomura, K. Kikuchi, Y. Achiba and I. Ikemoto: Mat. Res.Soc. Symp. Proc. **349**, 213 (1994).
- 80) La₂C₈₀については, M. M. Alvarez et al.: J. Phys. Chem. **95**, 10561 (1991), M. M. Ross et al.: J. Phys. Chem. **96**, 5231 (1992) など. Y₂C₈₂については, H. Shinohara et al.: J. Phys. Chem. **96**, 3571 (1992). Scが複数個はいったものは, H. Shinohara et al.: Nature **357**, 52 (1992), C. S. Yannoni et al.: Science **256**, 1191 (1992), H. Shinohara et al.: J. Phys. Chem. **97**, 4259 (1993) など.
- 81) S. Hino, K. Iwasaki, K. Umishita, T. Miyazaki, K. Kikuchi and Y. Achiba: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., in press.
- 82) T. Takahashi, A. Ito, M. Inakuma and H. Shinohara: Phys. Rev. **B52**, 13812 (1995).
- 83) M. Kosaka, K. Tanigaki, T. Tanaka, T. Atake, A. Lappas and K. Prassides: Phys. Rev. **B51**, 12018 (1995) 及びその中の引用文献.
- 84) D. M. Poirier, C. G. Olson and J. H. Weaver: Phys. Rev. **B52**, R11662 (1995).
- 85) 海下一徳, 岩崎賢太郎, 日野照純, 小坂真由美, 谷垣勝己: 日本物理学会第51回年会, 1996年, 金沢.
- 86) K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara and T. Yamabe: Phys. Rev. **B47**, 7554 (1993).
- 87) A. Suzuki, T. Suzuki, R. J. Whitehead and Y. Maruyama: Chem. Phys. Letters **223**, 517 (1994).
- 88) A. Lappas, K. Prassides, K. Vavakis, D. Arcon, R. Blinc, P. Cevc, A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gygax and A. Schenk: Science **267**, 1799 (1995).
- 89) 日野照純, 海下一徳, 岩崎賢太郎, 田中一義, 佐藤徹, 山邊時雄, 吉沢一成, 岡原賢二: 1995年分子構造総合討論会, 仙台 (東北大学).
- 90) K. Yamaguchi, S. Hayashi, M. Okamura, M. Nakano and W. Mori: Chem. Phys. Letters **226**, 372 (1994).

きいワード

アルカリ金属ドーブ

C_{60} は fcc 構造をとるため、単格子中では4個の C_{60} に囲まれた4面体分子間空間 (tetrahedral interstitial site) と6個の C_{60} に囲まれた (octahedral interstitial site) が存在する。 C_{60} 1分子あたりでは、2個の t-site と1個の o-site が存在している。アルカリ金属をドーブすると、アルカリ金属はこの空間に入り込み、電子を C_{60} に受け渡す。電子の付加によって母体となる分子の電子状態が変化しないとするリジッドバンドモデルの立場で考えれば、LUMO バンド

(t_{1u} 対称) に電子が6個入る場合以外は必ずバンドギャップのない金属的な性質を示すことになる。現実には、超伝導となるアルカリ金属 (A) の比率が A_3C_{60} の場合だけが、金属的であり A_1C_{60} の一部を除いてこれらは全て半導体的である。 A_3C_{60} では o-site と t-site 全てにアルカリ金属が1個ずつ入るといわれている。またアルカリ金属の種類によって、電荷移動量が変わるといわれている。 A_3C_{60} の超伝導転移温度は、ドーブされる金属の種類によって変わり、一般に錯体の単格子が長いほど高い。

一口メモ

ス ス キ

中秋の名月の夜、御供として欠くことの出来ないものはイースト菌で作った自家製のふかしまんじゅうと15本のススキであり、滝平二郎のきりえに出てくる風物詩が浮かびます。

イネ科のススキは太古の時代から深いつながりがありまして、万葉集に登場したり、良質の屋根ふき材料 (俗にカヤと呼ばれています) として利用されています。一方ではススキは罪けがれを払うものとして神事にも使われます。ススキの語源はすすくと立つ木 (草) の意ではないかといわれていますが、定かではないそうです。穂は尾花と呼ばれていまして、秋風にゆれる穂を獣の尾に見立てたのでしょう。

秋が深まるにつれて、尾が立って、一様に白くなり、やがてわたげのついた種子がすき通った青空に舞い上がっていく風景は冬の近づきを感じます。

(K. Ohshima)

