

## 新博士紹介

1. 氏名 光本竜一 (現: 昭和電工(株)総合研究所)
2. 論文提出大学 名古屋大学大学院
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 1998年3月
5. 題目 Electronic and Geometrical structures of Higher Fullerenes and Fluorinated Fullerenes Studied by Spectroscopic Methods using Synchrotron Radiation

### 6. アブストラクト

C<sub>60</sub>を始めとするフラーレン類は近年様々な研究が行われており、なかでも一連のフラーレンについて安定な構造の炭素数依存に着目した理論計算が行われているが、これらと比較対照できる実験の報告は少ない。また高次フラーレンは炭素数が同じでも異なる構造異性体を持ち得ることが知られており、問題を複雑にしているが、最近では高速液体クロマトグラフィーの発達により構造異性体の分離が行われるようになった。またフラーレンをフッ素化することによって得られるフッ素化フラーレンは二次電池の陽極材料としての応用が最近注目されている。そこで一連の高次フラーレンとフッ素化フラーレンについて高エネルギー分光法を用いた測定を行い、主に電子構造に関する情報を得た。詳細は次の通りである。

(1) 一連の高次フラーレン C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>88</sub>, C<sub>90</sub>, C<sub>92</sub>, C<sub>94</sub>, C<sub>96</sub> 及び C<sub>100</sub>, さらに金属内包フラーレン Ca@C<sub>82</sub> の軟 X 線吸収 (NEXAFS) 分光測定を行った。図 1 に、これらのスペクトルを、C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub> のものやグラファイトのものと併せて示す。また異性体分離したフラーレンである (1) C<sub>2v</sub> 対称性を持つ C<sub>78</sub>, (2) D<sub>2</sub> 及び D<sub>2d</sub> 対称性を持つ C<sub>84</sub> の混合物, (3) C<sub>2</sub> 対称性を持つ C<sub>90</sub> の各試料についても NEXAFS 測定を行った。

NEXAFS 分光は空準位の電子構造に関する情報を与える。得られたスペクトルは報告されている電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトルや ab initio 計算による空準位電子密度 (DOUS) と比較した。C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub> 及び C<sub>84</sub> を対象とした以前の EELS の報告では、炭素数増加に伴い、 $\pi^*$ 領域の構造の幅の広がりやスペクトルの立ち上がり位置の低エネルギーへの単調なシフトがみられ、これらは  $\pi$  共役系の拡大とフラーレンの殻の対称性の低下によるものと示唆されていた。これとは対照的に今回の一連の炭素数依存 NEXAFS スペクトルには鋭い構造も見られ、複雑な立ち上がり位置のシフトを示した。

この結果と比較するためにそれぞれの炭素数について可能性の高い構造異性体を選び、半経験的分子軌道計算を用いて LUMO エネルギーを計算し、炭素数増加における LUMO のエネルギーシフトのシミュレーションを行った。実測と理論計算におけるエネルギーシフトの傾向はよい一致を示し、計算における構造異性体の選択が適当であるこ

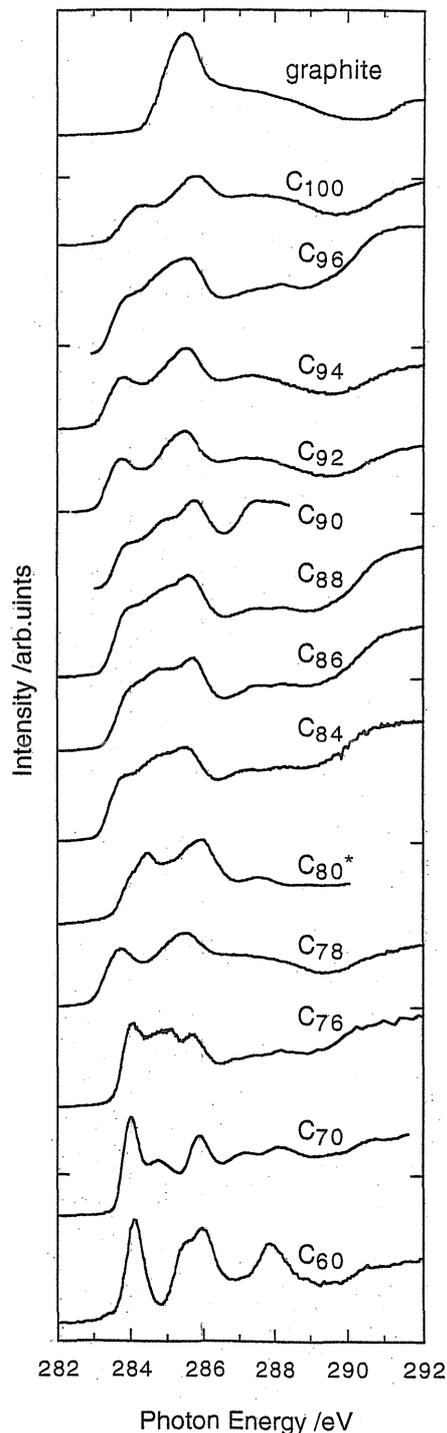


Figure 1. C K-edge NEXAFS spectra of higher fullerenes up to C<sub>100</sub> in the  $\pi^*$  excitation region compared with that of graphite. The spectrum of C<sub>80</sub> is by other workers (T. R. Cummins *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 261, 228 (1991)). The samples are mixtures of geometrical isomers, and the spectra of isomer-separated specimen of C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, and C<sub>90</sub> (not shown) are somewhat different from those with in this figure, showing sharper features. Note that the spectrum of C<sub>100</sub> is still significantly different from that of graphite. The low energy onset shifts to lower energy with number of C atoms  $n$  up to C<sub>78</sub>, and then show a rather complex dependence on  $n$ .

とを示した。この LUMO エネルギーの増加を示した異性体については、六員環の周りの曲率の度合いを示す Hexagon Index を用いてその特異性の説明を試みた。2次元  $\pi$  共役系の極限とみなせるグラファイトと  $C_{100}$  のスペクトルを比較すると、図 1 に見られるように、その違いは特に  $\pi^*$  領域において大きく、フラレンに特有な五員環構造と  $\pi^*$  軌道へのその影響の重要性を示した。

異性体分離した試料のスペクトルは  $\pi^*$  領域において微妙に異なる特徴を示し、構造異性体間での電子構造の違いを示した。ab initio 計算による  $C_{84}$  の複数の構造異性体についての DOUS はそれぞれ大きく異なる構造を持ち、やはり構造異性体間における電子構造の違いを示すことが知られており、NEXAFS 測定から構造異性体を区別することができると考えられる。一方 ab initio 計算による DOUS と実測の NEXAFS スペクトルとの比較はよい一致を示さなかった。この原因としてスペクトルを変調する内殻励起子効果の影響が考えられる。

(2) NEXAFS 分光及び紫外光電子分光 (UPS) を用いて  $C_{60}F_x$  及び  $C_{70}F_x$  の化学結合と電子構造を調べた。UPS は価電子準位の電子構造についての情報を与える。フラレンのスペクトルとの比較から、NEXAFS でみた空準位においてはフッ素化による  $\pi^*$  領域の強度減少と  $\sigma^*$  領域における構造変化がみられた。また価電子準位については、図 2 に  $C_{60}F_{48}$  のスペクトルを  $C_{60}$  のものや、飽和長鎖パーフルオロアルカン  $n-C_{24}F_{50}$  のものと比較して示す。これから分かるように、フラレンの  $\pi$  軌道からの寄与による構造の強度減少と高結合エネルギーへのシフト、さらに  $F_{2p}$  軌道からの寄与による特徴的なピークがみられた。これらの変化はフッ素化により二重結合が減少したため  $\pi$  共役系が縮小したことで、フッ素原子が結合して C-F 共有結合が生成したことに対応する。

フッ素数の異なる試料についての測定では、空準位及び価電子準位ともに電子構造がフッ素数に依存することを示した。また測定の殆どで用いた 1 気圧のフッ素ガスとの直接反応から得られるフッ素化フラレンはフッ素数にややばらつきを持つが、これに対して  $MnF_3$  を用いた合成法による、フッ素数にばらつきのない  $C_{60}F_{36}$  試料の測定も行った。また空準位については DV-X $\alpha$  法により得られた電子密度と比較することにより  $C_{2p}$  軌道からのスペクトルへの寄与を、価電子準位については半経験的分子軌道計算により得られた電子密度と比較することにより  $\pi$  軌道と  $F_{2p}$  軌道のスペクトルへの寄与を議論した。

さらにこれらの結果と XPS 測定の結果とを合わせて、内殻から空準位の広範囲に亘る気体及び固体の  $C_{60}F_x$  の電子エネルギーダイアグラムを作成し、 $C_{60}$  のフッ素化による電子構造の変化を議論した。 $C_{60}F_{48}$  の LUMO 及びフェ

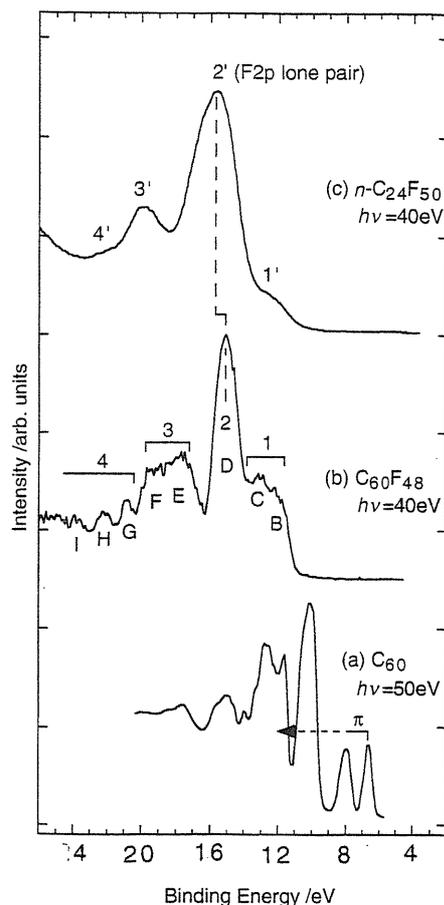


Figure 2. UPS spectra of fluorinated fullerene  $C_{60}F_{48}$  compared with those of  $C_{60}$  and a perfluoroalkane  $n-C_{24}F_{50}$ . The peaks in the spectrum of  $C_{60}$  in the topmost  $\pi$  region almost disappear in the spectrum of  $C_{60}F_{48}$ , but closer inspection (not shown) revealed that there is still a weak feature A around 9 eV, corresponding to the remaining  $\pi$  features. The sharp peak D is due to the emission from  $F_{2p}$  lone pair orbitals, which is also seen in the spectrum of  $n-C_{24}F_{50}$ .

ルミ準位は真空準位基準でそれぞれ  $-5.0$  eV,  $-5.4$  eV と得られ、高フッ素濃度  $C_{60}F_x$  は強力な電子受容体であることが分かった。

さらに  $C_{60}H_{36}$  の理論計算の報告にならって比較的安定と思われる  $C_{60}F_{36}$  の 4 つの構造異性体について半経験的分子軌道計算を行い、それぞれ特徴的な構造を持つ電子スペクトルシミュレーションの結果を得た。これらと真空紫外領域まで含む  $C_{60}F_x$  の電子吸収スペクトルの測定との比較から、 $C_{60}F_{36}$  の異性体の安定性を議論した。

以上の 2 つの研究により、フラレン関連化合物の電子構造について詳細な情報が得られ、これらの系の理解を一段と深めることができた。

(受付番号 98041)