

氏名 兒 玉 健

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第190号

学位授与の日付 平成8年3月21日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 フラーレンのラジカルイオンの分光学的研究

論文審査委員 主査 教授 北川 禎三

教授 花崎 一郎

助教授 宮島 清一

助教授 加藤 立久

教授 篠原 久典（名古屋大学）

論文内容の要旨

C_{60} の構造は、 I_h 点群に属する。 I_h 点群は正20面体が属する点群であり、 C_{60} の示す性質は、この高い対称性を反映して独特である。高い対称性は分子軌道にも反映して、例えば、最高被占軌道(HOMO)は5重に縮退しており、また、最低空軌道(LUMO)は3重に縮退している。 C_{60}^- では1個の余分な電子が3重に縮退したLUMOに入る。この時、電子状態は3重に縮退することになるが、ヤーン・テラー効果により、 I_h 構造は安定でなくなり、より対称性の低い構造へ変化する。この効果を含めた C_{60}^- の電子状態・分子構造を分光学的手法を用いて明らかにすることを目的とし、一つは、気相における孤立状態での C_{60}^- に対して、もう一つは、 C_{60}^- を含む塩の単結晶中(結晶場のはっきり規定された状態)での C_{60}^- に対して分光測定を行った。

C_{60}^- に関するこれまでの分光研究というのは、すべて凝縮相中のものであり、孤立状態での研究例はない。 C_{60}^- に本来的に備わっている性質を明らかにするためには、気相の実験は、必要不可欠であると考えられ、 C_{60}^- の気相における吸収スペクトルを共鳴多光子電子脱離(REMPED)法を用いて測定することを試みた。以下にREMPED法の説明をする。 C_{60} の電子親和力は約 21400cm^{-1} と報告されている。この電子親和力は C_{60}^- の電子基底状態から第1電子励起状態への励起エネルギー約 9300cm^{-1} の2倍よりも大きな値である。したがって、近赤外領域のレーザー光により C_{60}^- を励起すると3光子を吸収することにより電子が脱離する過程が起こると考えられる。また、励起光のエネルギーが第一電子励起状態への励起エネルギーに適合すれば、共鳴効果により電子脱離の効率が增大することが予想される。ここで共鳴中間状態からの電子脱離の効率が励起波長によらないという仮定をおけば、電子が脱離する3光子過程の効率を支配するのは第1段目の第1電子励起状態への共鳴過程であり、従って電子の脱離した中性の C_{60} をモニターすることにより得られる3光子過程の効率は、結果として C_{60}^- の第1電子励起状態への吸収の効率を見ていることになる。実際に得られたREMPEDスペクトルは、期待されたように近赤外領域に立ち上がりを持つバンドを有した。しかしながら、残念なことに今回の実験条件において得られた C_{60}^- のビームの温度が高かったために非常にブロードなスペクトルとなってしまい詳細な分光学的知見を得るには至らなかった。将来的には、ビームの温度を下げることにより、鋭いスペクトルが得られるようになれば、 C_{60}^- におけるヤーン・テラー効果などについて解明することができるようになるだろうと期待される。REMPED法が気相のアニオン種に対する分光手段として有効であることを次の2例について示した。第1の例として、 C_{60}^- の場合と同様にし

て C_{70}^- のREMPEDスペクトルを測定した。その結果、1300nm近辺にブロードなバンドが得られた。このバンドはこれまでに電気還元法、マトリックス法などを用いた凝縮相の実験においても報告されている。このバンドの帰属に関しては、基底電子状態が 2A_1 か、それとも、 2E_1 であるかによって議論が分かれていた。電子状態計算においては、二つの状態のエネルギーが近接しているため、どちらが基底電子状態であるかはっきりしたことが分からない。基底電子状態が 2A_1 であるとした場合は、この近赤外領域のバンドが許容遷移であるためには、溶媒、あるいは、カウンターカチオンといった外場の影響による分子構造の歪みを考える必要がある。しかし、今回の気相の実験においてこのバンドが確認されたこと

から外場の影響によるものではないと考えられる。一方、基底電子状態は 2E_1 であるとするれば、そのような外場の影響を考えなくても近赤外領域に許容遷移が存在することを説明できる。第2の例として、レーザー蒸発法により C_{70} からフラグメンテーションを起こして生成した質量数720アニオン(実験式では C_{60}^-)に適用した。先に得られた C_{60}^- のREMPEDスペクトルと比較して、その分子構造を対称性の高い I_h 構造と予想した。

以上は気相における孤立状態の C_{60}^- について実験であったが、次の C_{60}^- を含んだ塩の単結晶 $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}][X]_x$ ($X=Cl, Br, I$)に関する実験について述べる。単結晶を用いることは、はっきりと規定された結晶場中での C_{60}^- の分子構造・電子構造を研究する点で有用である。単結晶は電気還元的手法を用いて作成した。得られた単結晶をX線構造解析したところ、ハロゲン元素の種類に関わらず結晶の構造は同じ $I4/m$ であった。 C_{60} は、結晶中の4回対称性を持つ位置にあるのだが、 C_{60} 自体は4回対称要素を持たない。したがって、この結晶中における C_{60}^- には C_2 軸に関して互いに90度回転した2種類の配向が存在することが分かった。一方、極低温(約4 K)におけるESRにおいて、2本のピークが見られた。この2本のピークは、二つのg因子テンソルに由来するものであることが、XバンドとQバンドの実験結果より分かった。そこで、サファイアのロッドを用いてセルを自作し、単結晶であることを利用して極低温における角度変化ESR測定を行い、2種類のESR信号それぞれについてg因子テンソルの主値と主軸方向を決定した。その結果、二つのg因子テンソルは、主値が互いに等しい長軸方向に伸びた回転楕円体であり、長軸同士が直交していることが分かった。温度変化ESR測定の結果、2本のピークが温度が上がるに連れて平均化されていき約80 Kで1本のピークになることが確認された。このことから、二つのg因子テンソルの間の平均化を生じるような何らかの機構が存在することが推測された。分子全体の回転がこの機構に相当しないことは、約80 Kにおける回転の速さが二つのg因子テンソルの異方性を平均化するに足るほど速くないという他のグループの ${}^{13}C$ -NMRの結果から結論された。代わりに一つの配向において二つの歪み構造が存在し、そのそれぞれの歪み構造に二つのg因子テンソルがそれぞれ対応していると考えることにより、ESRの温度変化とX線構造解析の結果を無理なく同時に説明することができることを示した。g因子テンソルの主値についての定性的な考察からは、歪み構造についての推測をすることができた。また、この結晶をKBrに分散したものの吸収スペクトルや蛍光スペクトルの振動構造解析の結果も併せて構造について議論した。

審査結果の要旨

本論文はフラーレンのラジカルアニオン(C_{60}^-)を分光学的に研究したもので、2章からなる。第一章は気相 C_{60}^- の電子吸収スペクトルを、第二章は結晶中における C_{60}^- の分子歪みを明らかにせんとするものである。フラーレンについてはこの数年間に非常に多くの研究論文が発表されているが、本論文では申請者の研究が国際的な大きな流れの中のどこに位置し、自分の研究のどこが国際的に見て新しい寄与であるか、自分の新規な方法の限界がどこにあり、今後何が解明されるべきかがしっかり述べられている。

第一章では、共鳴多光子電子脱離(REMPED)法という新しいレーザー分光法を導入し、 C_{60}^- の第一励起電子状態への遷移による吸収スペクトルを決めようとした。銅ブロックに吸着した C_{60} にレーザー光を照射して C_{60}^- 、 C_{60} 、 C_{60}^+ を気相に脱離させ、その内 C_{60}^- のみを選別して、それに波長可変な近赤外光を照射する。そして、多光子過程で $C_{60}^- \rightarrow C_{60}^+ + e^-$ の反応の起こる確率を照射レーザー光の波長の関数として調べる。その反応が1光子遷移の起こしやすさに比例して起こるとしたときには、上記の反応の起こる確率を波長に対してプロットしたものが電子吸収スペクトルと同じ形になるであろうと考えた。実際に期待通り電子スペクトルを反映した。当時、国際的にも新しいデータとして学会に寄与した。残念なことにピークが十分にシャープでなく、そのスペクトルから孤立 C_{60}^- 分子の歪みを論ずるには到らなかった。シャープでない原因が温度が高いためと説明したが、それ以外の可能性も実験的に否定されてはいない。

第二章では C_{60}^- を含む塩をつくり、その単結晶を成長させ、X線結晶解析を行ったところ、 C_{60}^- の配向が2種ありそれがランダムに分布していることがわかった。単結晶のESR、近赤外吸収スペクトルを温度を変えて測定した。ESRは低温になるにしたがってバンド幅が狭くなり、極低温では2本に分裂した。単結晶ESRの実験よりgテンソル楕円体の長軸が直交する2種の分子形が共存することがわかった。その2種はX線結晶解析から明らかになった2種の配向とは別個のものであることを実験的に示し、全てを満足に説明する構造モデルを提出した。それは C_{60}^- 分子にヤーンテラー歪みが生じて2種の分子形ができ、それらのESRgテンソルの長軸が直交するような構造歪みではあるがX線結晶解析的には区別されないという新しいモデルで、申請者の科学的創造性がうかがえる興味深いものでもある。ヤーンテラー歪みを説明するための振動分光学的な実験が十分されていない点で、新しい構造モデルが完全に証明されているとは言えない面もあるが、与えられた期間内に新規な実験を企画、実行し、ユニークな説明をした点は高く評価され、学位論文としては十分であることに全委員の意見が一致した。

また、口述試験では3時間30分かけ申請者の研究について質疑応答を行った。申請者は論文内容を非常にわかりやすく説明し、発表能力は十分高いことがわかった。論文の第一章、第二章各々について、十分に時間をかけ、問題となるところを議論した。申請者が自分の方法の新規性と情報の重要さ、そして限界をよくわきまえていることが質疑応答より明らかになった。また本論文の関連分野についてもよく勉強しており、特に群論に関しては詳しかった。論文は日本語で書かれているが、英語のAbstractは非常にわかりやすく書かれており、英語力に関して十分であると判断した。公開論文発表会では発表も非常にわかりやすく、会場での質問にも的確に答えた。このあとに開催した第2回審査委員会に

において全員一致で合格と結論した。