

電子分光法を用いたフラーレンネットワーク構造と 電子状態の相関性探求

千葉大学工学部 日野照純

標題の研究テーマのもとで、行った研究の成果は以下の4つに大別できる。

1. 光電子分光法によるCa@C₈₂の電子状態とケージ構造の相関性探求、
2. MWNTからのフィールドエミッションによる放出電子の運動エネルギー分布、
3. 光電子分光法による1次元直鎖状炭素モデル化合物の鎖長と安定性の検討、
4. 高分解能光電子分光器の設置に依るより高精度電子構造解明。

以下各々の成果について簡単に述べる。

1. 光電子分光法によるCa@C₈₂の電子状態とケージ構造の相関性探求

Ca@C₈₂には4つのアイソマー(I-IV)が存在することが吸収スペクトルなどから示唆されていた。本研究ではアイソマーIIIおよびIVの光電子スペクトルを測定することに成功した(図1)。これらのスペクトルでは結合エネルギーの大きな領域は非常によく似ているが、フェルミレベル近傍の書として電子の寄与による部分は微妙に異なっている。これらスペクトルを*ab initio*計算によって求められたC₈₂の9つのアイソマーのイオン化ポテンシャルから推定される理論スペクトルと比較検討の結果、アイソマーIIIはC₂対称であることを明らかにした。

一方、アイソマーIVのスペクトルは理論計算から求めたC_s対称の理論スペクトルによってそこそこ再現されていた関係で、アイソマーIVのケージの対称性はC_sであると推測された。しかし、NMRなどの実験結果はC_{2v}対称を支持しており、推論が正しくない結果となった。これは、光電子スペクトルの分解能の低さと計算精度に依るものであったため、実験精度を上げる目的で後に述べる高分解能電子分光器を設置する必要性が認識された。

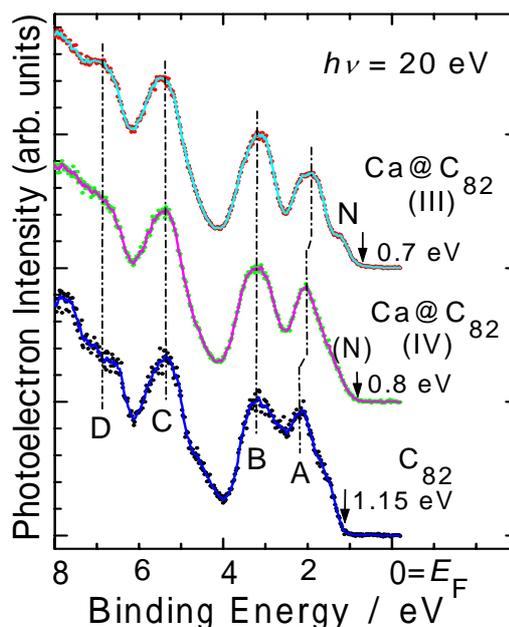


図1 Ca@C₈₂のアイソマー(III)および(IV)の励起エネルギー20 eVにおけるスペクトル

2. MWNTからのフィールドエミッションによる放出電子の運動エネルギー分布

個々のナノチューブ (NT) の電子状態を測定することは、トンネル分光などにより行われているが、NT 全体としての電子状態を把握することは非常に困難である。そこで、NT 全体の価電子のエネルギー状態を反映するものとして、電界によって NT から放出される電子の運動エネルギー分布から NT の電子状態を推定しようと試みた。

図2にMWNTから放出された電子の運動エネルギー分布を示す。印加電圧が高くなるにつれてより深い準位から電子が放出されることが明らかになった。またフェルミレベルよりも高い順位からも電子が放出されていることから、電子を放出しているNTの先端は温度が上昇している可能性があることが示唆された。

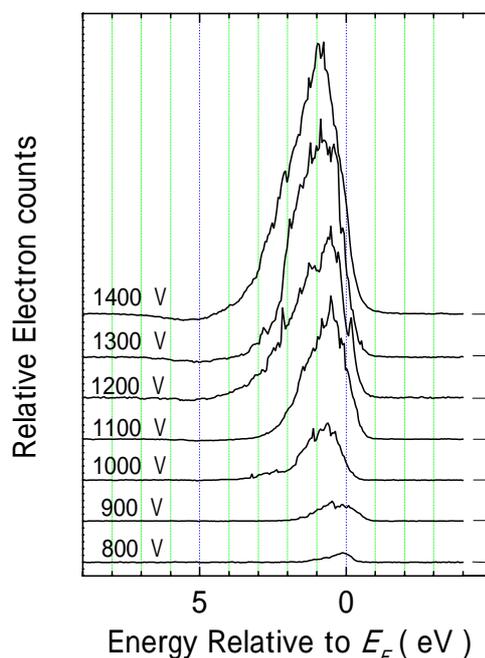


図2 MWNTからの電界放出された電子の運動エネルギー分布

3. 光電子分光法による1次元直鎖状炭素モデル化合物の鎖長と安定性の検討

ダイヤモンド・グラファイト・アモルファスカーボン・フラーレン・ナノチューブに続く炭素の新しい形態として直鎖状の炭素原子鎖を持つカルピンが提唱されている。カルピンは不安定であるため、多量に入手することが困難であり、その研究はあまり多くなされていない。そこで、カルピンの炭素直鎖部分を有するモデル化合物について、それらの光電子スペクトルを測定し、鎖長と電子状態の相関性について検討した。

その結果、直鎖部分が2重結合ばかりから構成されるもの (cumulene type) では、鎖長が長くなるにつれて HOMO 準位は上昇することが明らかになった (図3)。これはカルピン鎖の伸張による不安定性を裏付けるものと考えられる。3重結合と単結合が交互に並んだ直鎖からなるもの (polyynes type) について

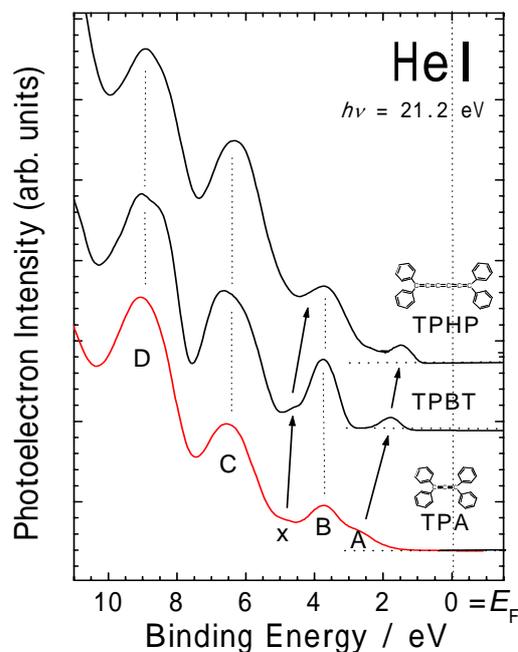


図3 cumulene type 1次元直鎖状炭素分子の光電子スペクトル

も検討を行ったところ、こちらも cumulene type とほど同様の傾向を示した。しかし、炭素数の同じものを比べると polyynes type の HOMO のイオン化ポテンシャルの方が cumulene type のものより低い傾向にあることが明かとなった。

4 . 高分解能光電子分光器の設置に依るより高精度電子構造解明

1 . で述べたように、ネットワーク構造と電子状態の相関性を検討する上で、光電子スペクトルの低分解能は大きな問題となるところから、新しい光電子分光器の設置を計画し、新装置の設計・製作・組み立てを行った。現時点で電子エネルギー分析器とそれを設置する超高真空槽の完成を見ている。この真空槽は高分解能測定に向けて磁気遮蔽を高めた設計としたため、地磁気などの外部磁場を約 300 分の 1 以下に減衰させることが可能となった。Xe5p の光電子スペクトルを測定し分解能のテストを行ったところ、電子エネルギー分析器内のパスエネルギーを 2 eV とした場合に、4 meV の半値幅を持ったスペクトルが測定できた。これは、Xe ガスのドップラー幅と He 光源の自然幅を考慮すると 2 meV の分解能が達成できたことに対応する。現在、固体の光電子分光測定を行う際に大きな要素となる電子の Fermi-Dirac 分布幅を減少させるための低温測定の準備を進めている段階である。