

報告番号 ※ 甲 第 号

主 論 文 の 要 旨

論文題目

Synthesis and synchrotron radiation X-ray structural analysis
of Tm-metallofullerene single crystals
(ツリウム金属内包フラーレンの単結晶作製と放射光 X 線構造
解析)

氏 名

佐道 祐貴

論 文 内 容 の 要 旨

球殻状の炭素骨格を持つフラーレンは内部に様々な原子や分子を内包知ることが可能である。特に金属原子が内包された金属内包フラーレンは、特異な蛍光や電気伝導性など、様々な物性の発現が期待されている。この金属内包フラーレンの電子状態はその内包構造に強く依存するため、この内包構造を解明することは金属内包フラーレンの物性の理解に必要不可欠である。現在までの報告では、金属原子が一つだけ内包された金属内包フラーレンでは内包金属原子が一か所に留まる。これに対し、金属原子が二つ内包された場合では、内包原子は複数の場所を占有することが報告されている。このような内包構造の多様性がなぜ発生するかを解明するためには、同種の金属原子で構成された異なる分子が、それぞれある同じフラーレンに内包された時の内包構造を比較することが有効である。本研究では、 $C_{82}(C_5(6))$ に Tm, Tm_2 , Tm_2C_2 の三種を内包した金属内包フラーレン、 $Tm@C_{82}(C_5(6))$, $Tm_2@C_{82}(C_5(6))$, $Tm_2C_2@C_{82}(C_5(6))$ の単結晶 X 線構造解析を行った。

金属内包フラーレンは Ni(OEP)と錯体を形成することで高品質な単結晶が得られるという報告がなされている。一方でこの単結晶中で金属内包フラーレンは回転しやすく、複数の安定な方向を向くディスオーダー構造をとる。このため、金属内包フラーレンの詳細な内包構造の解明は困難であった。そこで本研究では(1)Ni(OEP)を二つ配位させた新規錯体単結晶の創製(2)大型放射光施設 SPring-8 での X 線回折測定(3)マキシマムエントロピー法(MEM)を用いた詳細な電子密度分布解析 (4) 従来の手法よりも拡張した構造評価法、の 4 つを用いることで上記三種の金属内包フラーレンの詳細な構造解析を行った。

解明された $\text{Tm}_2\text{@C}_{82}(\text{C}_s(6))$, $\text{Tm}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}(\text{C}_s(6))$ 分子構造では、内包金属はそれぞれ一か所に留まっていた。またこの三種の金属内包フラーレンの内包金属原子は C_{82} フラーレンのミラー面上に存在していた。DFT 計算でも実験で得られた構造が最も安定で、ほかの構造は取りえないことが示唆された。フラーレンは対称性が高いものが多く、その内部に等価点を多く有している。現在までの研究結果では、この等価点をホッピングするようにして内包金属は複数の位置を占有していた。これに対し、今回の外殻フラーレンはミラー面しか持たず、対称性が低いため一か所しか安定点が存在しない。この結果から内包金属の安定位置が外殻フラーレンの対称性に大きく依存することが分かった。また $\text{Tm}_2\text{@C}_{82}$ と $\text{Tm}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ の外殻フラーレンに対する内包金属の相対位置はほとんど一致していることが分かった。また、 $\text{Tm}\text{@C}_{82}$ の内包金属位置は他の二つの金属内包フラーレンの内包金属のうち、一方の金属とほぼ一致していた。この結果は、内包金属の安定位置が内包金属の個数や C_2 分子の有無に左右されないことを強く示している。

さらに C_2 分子の二つの C 原子もそれぞれ一か所しか占有していないことが分かった。現在までの研究では、外殻フラーレンの対称性にしがたって、ある等価点で占有率が高くなるラチェット回転をしていることが示唆されている。一方で今回の系では外殻フラーレンはミラー面しか持たないため、一か所しか占有していないことが示唆されている。

また、 $\text{Ni}(\text{OEP})$ に対する金属内包フラーレンの相対的な向きについても解明した。まず、 $\text{Tm}\text{@C}_{82}(\text{I})$ に $\text{Ni}(\text{OEP})$ が一つ配位した結晶と二つ配位した結晶の電子密度を比較すると、二つ配位したものでは金属内包フラーレンの電子密度の濃淡がはっきりしていることが分かった。この結果は $\text{Ni}(\text{OEP})$ が金属内包フラーレンのディスオーダー構造を制御していることを示している。また、 $\text{Tm}\text{@C}_{82}(\text{C}_s(6))$, $\text{Tm}_2\text{@C}_{82}(\text{C}_s(6))$, $\text{Tm}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}(\text{C}_s(6))$ の $\text{Ni}(\text{OEP})$ に対する相対的な向きを比較すると、どの金属内包フラーレンも同じ方向を向いていることが判明した。さらに詳細を調べた結果、金属内包フラーレンの内包金属は $\text{Ni}(\text{OEP})$ の Ni 原子と反発し、N 原子と引き合うことが判明した。また、 $\text{Ni}(\text{OEP})$ の Ni 原子はフラーレンの五員環上の炭素と配位結合していることが示唆された。内包金属の位置は外殻フラーレンの構造に強く依存しているため、この結果は金属内包フラーレンが外場に与える影響は外殻フラーレンの構造に強く依存することを示している。

本研究によって、金属内包フラーレンの内包構造およびその外場への影響は外殻フラーレンの構造に大きく依存することが分かった。