

フラーレン-アルカリ金属複合クラスターの物性

東京工業大学 理学部 物理学科
矢部 文彦、斎藤 晋

1 はじめに

有限個の原子からなるクラスター相の研究は、1980年代に大きな進展があった。これは、各種元素のクラスターをビームとして生成する実験技術の進歩と、第一原理計算による構造と物性の予測という理論研究手法の進歩によるところが大きい。サッカーボール構造を取る C_{60} をはじめとするフラーレン系も、クラスタービームの質量スペクトルに見いだされた明瞭なピークから提案されたものであった [1]。そして、1990年の C_{60} の大量合成によるその存在の確立と固体 C_{60} の発見 [2] 以降、フラーレン系の固体相の物性研究も精力的に行われてきた。その中でも、アルカリドーピング固体 C_{60} が高温超伝導を示す [3] ことから、フラーレンとアルカリ金属原子との化合物系は、多くの研究者の注目を集めてきた。

他方、 C_{60} のみならず C_{70} 、 C_{84} 等の各種フラーレンの大量合成も進み、それらをクラスタービーム源として用いる可能性がでてきたことから、フラーレンビームの研究も新段階を迎えつつある。特に興味深い研究としては、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンを数個～数百個の金属原子が取り囲んだ複合クラスタービームの実験がある [4,5]。中でも、Na をはじめとするアルカリ金属と C_{60} との複合系では、アルカリ金属原子数の偶奇に対応して収量の多少が観測されている。これは、価電子系の殻構造が安定性を支配している Na クラスターと同様の現象であり [6]、 $C_{60}Na_N$ 等の複合クラスターでも価電子系の殻構造が重要であることを示唆するものと考えられている。この収量の偶奇の振動に加えて $C_{60}Na_{21}^+$ と $C_{60}Na_{71}^+$ にかなり顕著なピークも観測されている [4]。

Na クラスターでは、イオンコアを1個の正電荷球で置き換え、そのポテンシャルの中に相互作用する価電子系が束縛されているという、球形ジェリウム模型に基づいて電子系の殻構造が議論され、収量や分極率、イオン化エネルギー等のサイズ依存性が定量的に理解されてきた [6]。すなわち、球対称ポテンシャル中の少数フェルミ粒子系である価電子系は、

S、P、D 等、角運動量 l で分類できる電子構造(殻構造)を持つ。そして、2S、2P が閉殻となる Na_{20} 、 Na_{40} 等で他のサイズのクラスターと比較してかなり安定となり、質量スペクトルのピークとして観測される。また、前述の原子数(価電子数)の偶奇による収量の多少の振動は、イオンコアのポテンシャルの球対称からのずれにより各 l 状態の $2l+1$ 重の縮重が微小に分裂し、その分裂したレベルを電子がスピン対をなして占有することに起因しているものと考えられている。

興味深いことに、 C_{60} でも σ 電子系、 π 電子系それぞれが角運動量で規定される電子状態を取ることが、第一原理計算から示されている [7]。特に、 π 電子系では、1S~1H に対応する状態に 60 個の電子がすべて順に収容されている。 C_{60}Na_N においては、この π 電子系が Na の価電子系と複合量子系を構成する可能性が考えられる。

本研究では、次節で導入する 2 重のジェリウム球殻を用いたモデルでフラレーン-アルカリ金属化合物クラスターの電子構造の決定を試みた。まず、 $\text{C}_{60}\text{Na}_N^{(+)}$ 系では、閉殻電子構造を取るクラスターサイズの探索結果と系のエネルギーのサイズ依存性の計算結果とを、実験による $\text{C}_{60}\text{Na}_N^+$ の質量スペクトルのピーク位置と比較した。さらに、 C_{84}Na_N 系についても、同様な研究を行い、質量スペクトルの特徴の予測も試みた。 C_{84} は、 C_{60} 、 C_{70} に次いで多量に合成されるフラレーンであり、 C_{84}Na_N に関しても近い将来の実験が期待されるからである。

2 フラレーン-アルカリ金属化合物クラスター

2.1 C_{60}Na_N

2.1.1 Jellium 殻モデル

C_{60} 分子は図 1(a) に示すように、サッカーボール構造をとっている。正 5 角形と正 6 角形の面がそれぞれ 6 枚、12 枚ずつからなり、かなり球形に近い形状をしている。また、60 個の炭素原子はすべて同等である。この C_{60} にジェリウム背景モデルを導入すると図 1(b) のような球殻で表されるモデルになる。ジェリウムの電荷密度は次式で与えられる。

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_1, & R - R_1 \leq r \leq R + R_1 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

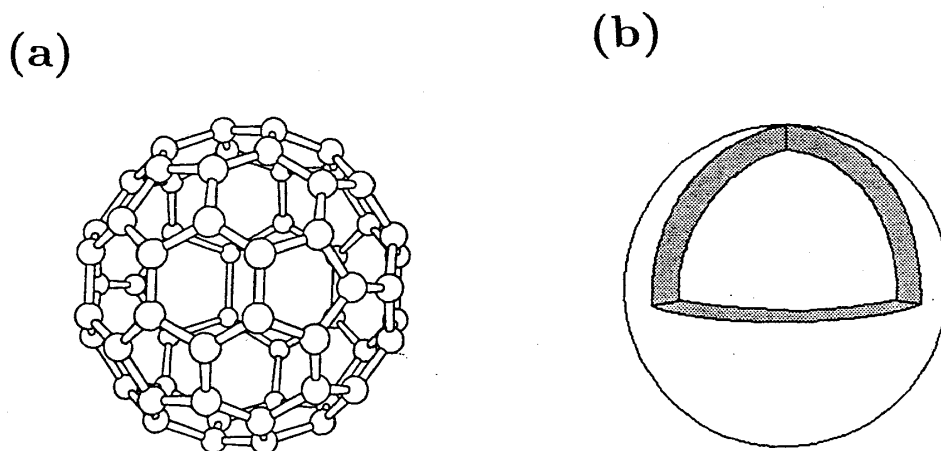


図 1: C₆₀の (a) 分子の構造と (b) ジェリウム球殻模型

ただし

$$\frac{4}{3}\pi\{(R + R_1)^3 - (R - R_1)^3\}\rho_1 = 60 \quad (2)$$

である。球殻の内径、外径をそれぞれ $R - R_1, R + R_1$ とおいた。ここで R および R_1 の値をどのようにとるかということが問題になってくる訳であるが、同様の模型が A. Rubio らによってすでに提示されており [8], 今回はそれにならって $R = 6.64$ a.u., $2R_1 = 1$ a.u. とした。

取り扱う C₆₀Na_N⁺ は C₆₀ のまわりをナトリウム原子で覆ったクラスターである。ここでもナトリウムクラスターの場合と同様にナトリウムのイオン核をジェリウムで置き換えてしまう。その密度は、Na クラスターで一般的に用いられる値 $r_s = 4.00$ a.u. とした。

2.1.2 実験事実

C₆₀Na_N⁺ の質量スペクトルの特徴は、以下の通りである。まず、 $N = 35$ 以前とその以降ではグラフの大まかな様子が全く異なる。 $N = 35$ 以前では、 N が奇数のところで収量が極大値を示し、偶数で極小値を示す、いわゆる偶奇効果がはっきりと出ているのに対し、 $x = 35$ 以降ではほんのわずかしき見ることができない。さらに $N = 21, 71$ でかなり明確なピークを示す。このことから C₆₀Na₂₁⁺, C₆₀Na₇₁⁺ といったクラスターが他の C₆₀Na_N⁺ に比べて安定であることが分かる。

2.1.3 計算結果

Wigner の内挿式 [9] を相関エネルギー(ポテンシャル)に用いた密度汎関数法 [10] による電子構造計算の結果、ジェリウム球殻模型では、 C_{60}^+ の電子構造は次のようになる。

$$C_{60}^+ : (1S)^2 (1P)^6 (1D)^{10} (1F)^{14} (1G)^{18} (1H)^9$$

22 個の電子を収容できる 1H 軌道は、部分的にのみ占有されており、この C_{60}^+ を Na が取り囲むと、かなりの数の電子を受け取ることが期待される。

次に、 $C_{60}Na_N^+$ の電子構造を見てみる。今回計算したクラスターの中で閉殻構造をとるものの内、 N が最大のものは $C_{60}Na_{93}^+$ であり電子構造は以下のようになる。

$$C_{60}Na_{93}^+ : (1S)^2 (1P)^6 (1D)^{10} (1F)^{14} (1G)^{18} (2S)^2 (2P)^6 (2D)^{10} \\ (2F)^{14} (2G)^{18} (1H)^{22} (3S)^2 (3P)^6 (2H)^{22}$$

これをナトリウムクラスターの場合 [6] と比較すると、2S, 3S 軌道がかなり遅れて現れていることがわかる。当然ながら、ジェリウム球殻模型では中心 ($r = 0$) には正電荷は存在しない。従って原子軌道の中で唯一原点で存在確率が 0 にならない s 軌道は存在しにくくなる。よってその分エネルギーが高くなり s 軌道の現れるのが遅れるという訳である。

図 2 (a) は $C_{60}Na_N^+$ について、ナトリウムの 1 価電子あたりの全エネルギーをナトリウムの粒子数に対してプロットしたものである。注意すべき点として、 $C_{60}Na_N^+$ の安定性を見るために縦軸を $C_{60}Na_N^+$ の全エネルギーを $N + 60$ で割ったものでなく、 $C_{60}Na_N^+$ の全エネルギーから C_{60}^+ の全エネルギーをひいたものを N で割ったものとしてとっていることである。この図から、 $N = 15, 21, 31, 45, 63, 65$ でグラフの 1 階微分が不連続になっていることがわかる。これは同時にそれぞれ 2S, 2P, 2D, 2F, 2G, 3S の軌道が満たされ閉殻構造をとったところに対応している。それらに続く閉殻構造は $N = 71, 93$ において、それぞれ 3P, 2H の軌道が満たされて出現する。ただし、 $N = 71, 93$ ではほとんどグラフはなめらかになっているように見える。

中性の場合、すなわち $C_{60}Na_N$ についても同様の計算をした結果を図 2 (b) に示す。グラフ全体の概要は、 $C_{60}Na_N^+$ の場合とほとんど変わらない。 $N = 14, 20, 30, 44, 62, 64$ でエネルギー的にも安定な閉殻構造をとる。(中性なので価電子数が $C_{60}Na_N^+$ に比べて、同じ N の値で 1 だけ大きいので

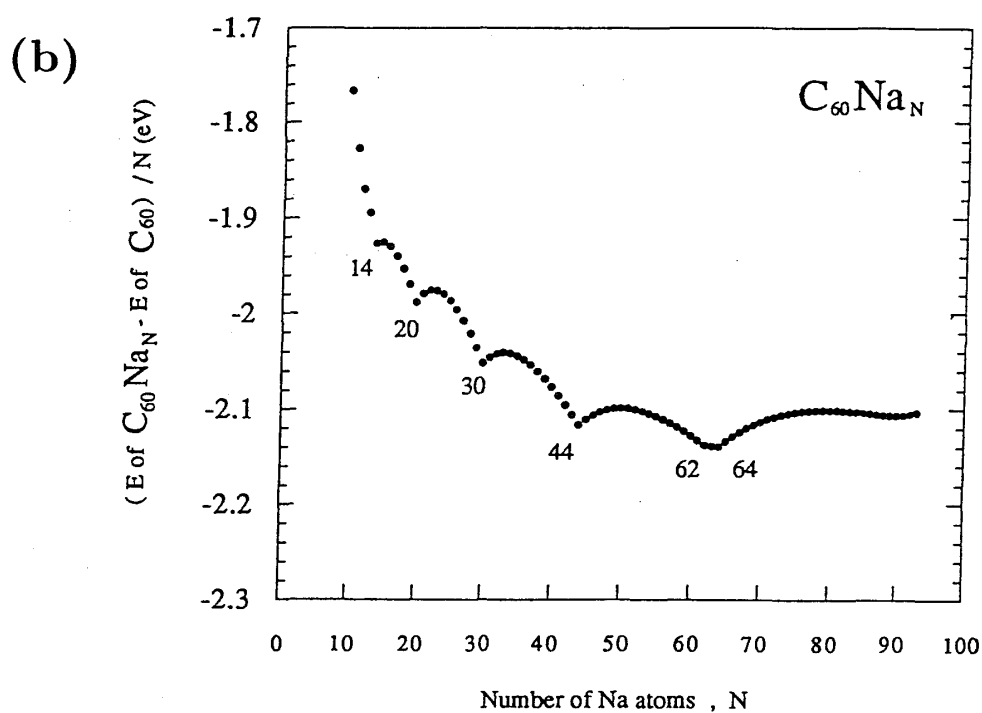
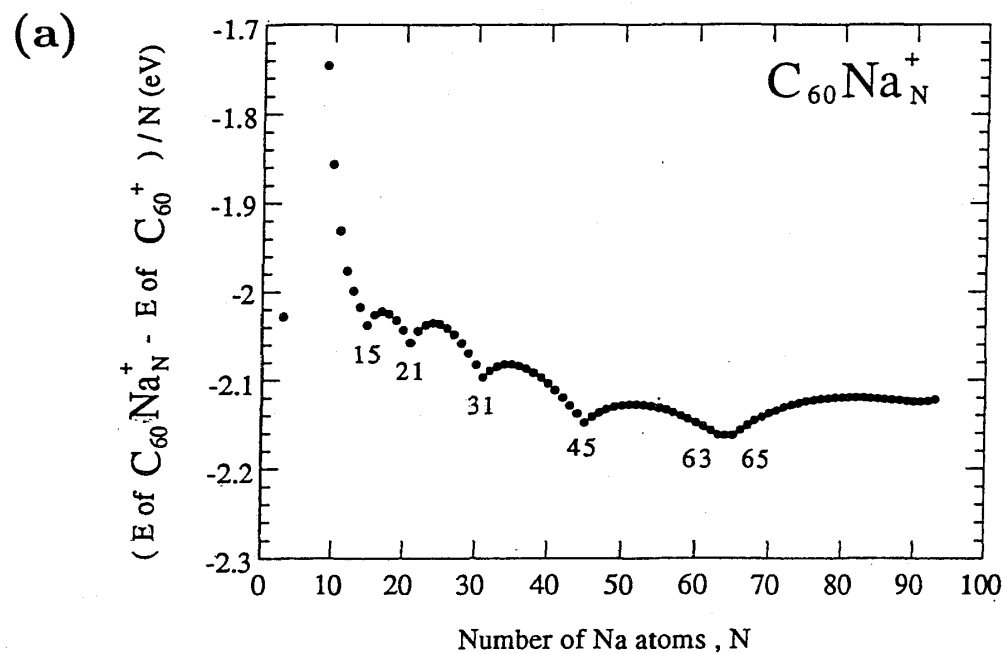


図 2: (a) $C_{60}Na_N^+$ と (b) $C_{60}Na_N$ のナトリウムの 1 価電子あたりの全エネルギー

閉殻となる N が 1 だけ小さくなる。) 他方, $N = 70, 92$ については閉殻ではあるが、際だった安定性は見えない。

ここで $C_{60}Na_N^+$ についての計算結果を実験結果と比較してみる。 $N = 21$ については質量スペクトルにピークが見られ計算結果と非常によくあっていることがわかる。また $N = 15, 31$ についても $N = 21$ ほど明確でないにせよ、ピークがみられ計算結果とよくあっていることがわかる。一方で $N = 45, 63, 65$ に関しては、質量スペクトルでは目立った様子は見られない。さらに $N = 71$ については質量スペクトルではかなりはっきりとしたピークが見られるものの、計算結果ではそれほどの安定性を見せてはいない。以下少し計算結果と実験結果の一致しない個所がある理由について考えてみる。

まず、今回使った Jellium 殻模型ではナトリウムの正電荷密度は一定にして計算したわけであるが実際には、 C_{60} の付近でナトリウムは強くひきつけられているはずであるから、ナトリウムの Jellium 殻の正電荷密度を殻の内側と外側で比較すると、内側のほうが外側に比べて密になっているはずである。よってナトリウムの電荷密度について内側のほうが密になるように勾配をつけた模型を使えば、さらに正確な結果が得られるはずである。

また $N = 71$ に関しては 3P 軌道が完全に占有され閉殻構造をとったことは先に述べた。これはナトリウムに関して 2 番目の p 軌道が満たされたことを意味している。(1P は C_{60} の π 電子に依るものである。) これをナトリウムクラスターの場合と比較すると、2 番目の p 軌道が満たされるのは $N = 40$ にあたっている。 Na_N の質量スペクトルでは $N = 40$ は非常に明確なピークとなっている。他方、ジェリウム球模型では、 $N = 34$ の方が明確な安定性を示し、やはり実験からのずれが現れている。こうしたことから考えると、2 番目の p 軌道が閉殻となったクラスターについては計算結果よりも実際にはより安定となる傾向があると考えられる。先に提案した模型、すなわちナトリウムの Jellium 殻の正電荷密度に勾配をつけた模型のもとではこうした点が改善されることが期待される。

次ぎに C_{60} の存在が、ナトリウムの価電子の電子配置にどの程度影響しているかを調べるため、ナトリウム部分の正電荷分布は前と同じにしたまま C_{60} の Jellium 球殻を抜き取った模型を用いて $C_{60}Na_{21}^+$ について計算を行ってみた。

これまで見てきたように、2 重ジェリウム球殻模型では $C_{60}Na_{21}^+$ は閉殻構造をとっており、その電子配置は次のようになっていた。

$$\text{C}_{60}\text{Na}_{21}^+ : (1\text{S})^2 (1\text{P})^6 (1\text{D})^{10} (1\text{F})^{14} (1\text{G})^{18} (2\text{S})^2 (2\text{P})^6 (1\text{H})^{22}$$

このうち C_{60} による電子配置を除くと、 $(2\text{S})^2 (2\text{P})^6$ がナトリウムの価電子によってできた軌道である。一方 C_{60} の Jellium 殻を抜き取った模型、 $(\text{C}_{60})\text{Na}_{21}^+$ の電子配置は次のようになる。(ここでは C_{60} についたカッコは、 C_{60} のポテンシャル及び電子系の存在を考えないことを意味する。)

$$(\text{C}_{60})\text{Na}_{21}^+ : (1\text{S})^2 (1\text{P})^6 (1\text{D})^{10} (1\text{F})^2$$

1F 軌道には電子数は全部で 14 個まではいることができるが、この場合 2 個だけしか入らず、したがって閉殻にはならない。よってこの模型の下では $(\text{C}_{60})\text{Na}_{21}^+$ は特に安定なクラスターとはならない。

つまり C_{60} をナトリウムの価電子系には影響を与えない、単にナトリウムがはりつくための土台と考えた時には、 $\text{C}_{60}\text{Na}_{21}^+$ は閉殻構造をとらなくなり安定でなくなる。 C_{60} の π 電子系とナトリウムの価電子系両方を考慮に入れた系を考えることで初めて、 $\text{C}_{60}\text{Na}_{21}^+$ は安定になり質量スペクトルの結果を説明できることになる。

2.2 C_{84}Na_N

2.2.1 Jellium 殻模型

C_{84} は、 C_{60} よりも一回り大きなフラレンである(図 3)。この C_{84} と Na との複合系 $\text{C}_{84}\text{Na}_N^+$ について、 $\text{C}_{60}\text{Na}_N^+$ 同様の 2 重ジェリウム球殻模型を用いてその安定性の予見を試みた。

前述の R, R_1 は次のようにして求めた。まず C_{60} の 60 個の原子配置を、結合の長さから正確に決めた。C-C 結合には 2 つの 6 角形を共有するものと、6 角形と 5 角形を共有するものと 2 種類あるが、電子線回折の実験結果から前者を $1.401\text{\AA}$ 、後者を $1.458\text{\AA}$ ととった [11]。原子配置を決めた後、 C_{60} を球で近似し Jellium 殻の厚さを前と同じに 1 a.u. にとって、前節で使った模型とは別の C_{60} の Jellium 殻模型を考える。(前節では $R = 6.64$ a.u. であったが、この模型では $R = 6.73$ a.u. になる。)ここから Jellium 殻の厚さと正電荷密度を一定に保って半径を大きくしていく。Jellium の総電荷量が 84 に等しくなったときの半径が求める C_{84} の半径である。決定した値は $R = 7.97$ a.u. , $2R_1 = 1$ a.u. である。

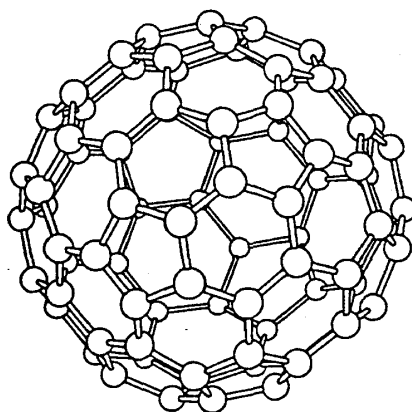


図 3: $C_{84}(D_{2d})$ の構造。球に近いこの異性体は、すでにマクロな量の単離がなされている。

2.2.2 計算結果

図 4(a), (b) に $C_{84}Na_N^+$ のナトリウム 1 価電子あたりの全エネルギーと、全エネルギーの 2 階差分をそれぞれ示す。(ここでは期待される $C_{84}Na_N^+$ の質量スペクトルの様子について興味があるので、 $C_{84}Na_N$ より $C_{84}Na_N^+$ の方を中心にして議論を進める。) まず図 4 についてであるが、縦軸は $C_{60}Na_N^+$ のときと同様に、 C_{84}^+ との全エネルギー差をナトリウムの価電子数で割ったものである。これから $N = 15, 17, 23, 33, 47, 65, 89, 95$ のところで 1 階微分が不連続になっていることが分かる。これはそれぞれ、1I, 2S, 2P, 2D, 2F, 2G, 2H および 3S, 3P 軌道が閉殻構造をとったところに対応している。2H および 3S と書いたのは、この過程では 2H 軌道が先に埋まっていくのであるが、途中で 3S 軌道が現れ 2H よりも先に埋まってしまうため、はっきりと区別できないためである。

$C_{60}Na_N^+$ と比べて見るとまず気づくのが、閉殻構造をとるすべての状態でエネルギー的かなり安定であることである。これは図 4(b) の全エネルギーの 2 階差分からより明瞭に見て取れる。このことから予想される質量スペクトルを考えてみると次のようになる。 $C_{60}Na_N^+$ との比較で考えると、2P 軌道が閉殻となった $C_{60}Na_{21}^+$ に対応する $C_{84}Na_{23}^+$, また 3P 軌道が閉殻となった $C_{60}Na_{71}^+$ に対応する $C_{84}Na_{95}^+$ のところで明確なピークが得ら

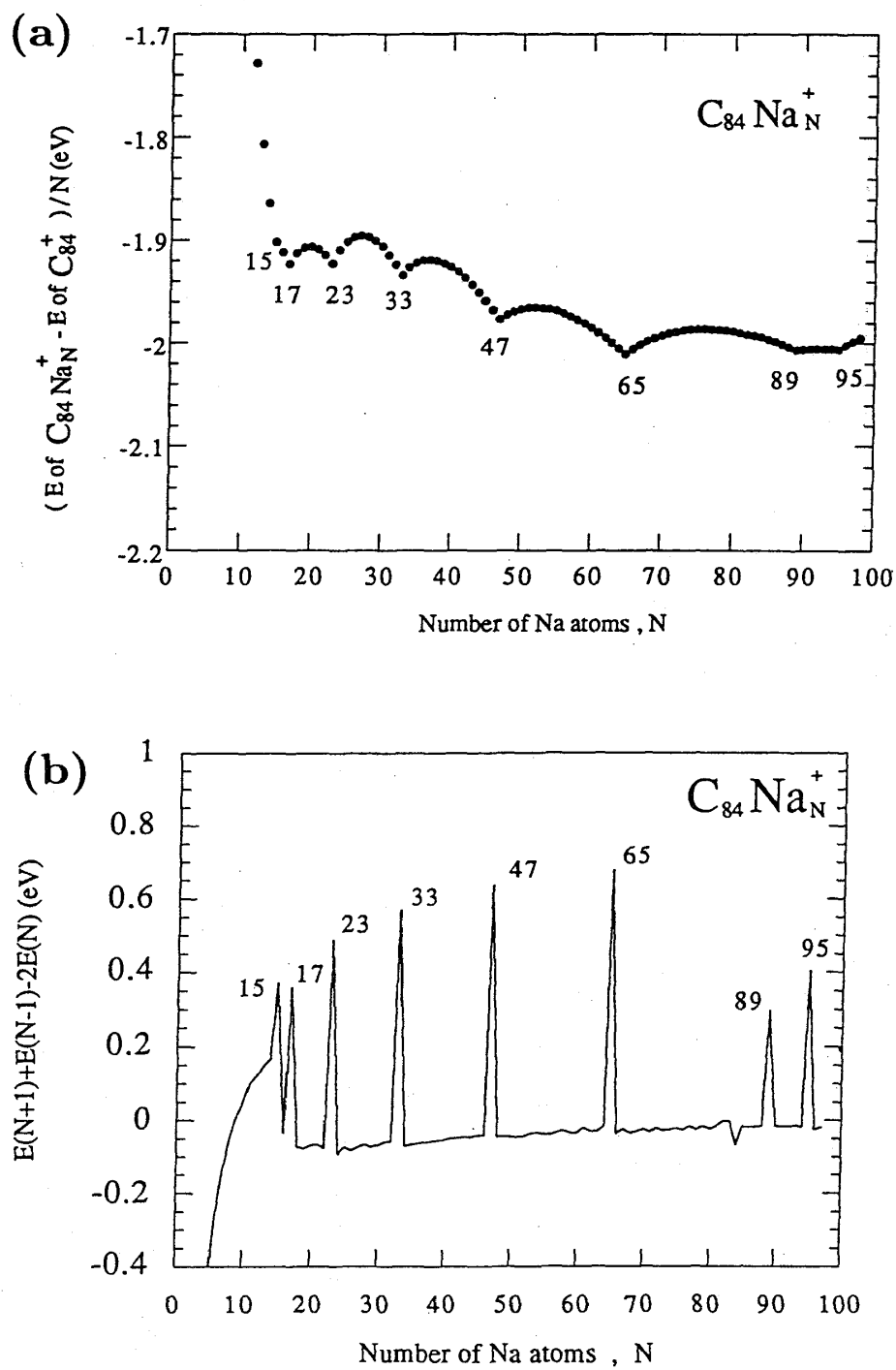


図 4: $C_{84}Na_N^+$ のナトリウム 1 価電子あたりの (a) 全エネルギーと (b) その 2 階差分。

れそうである。特に $C_{84}Na_{95}^+$ は、ナトリウムクラスターや $C_{60}Na_N^+$ において明確なピークが得られてきた、ナトリウムの価電子の 2 番目の p 軌道が閉殻となるクラスターである。計算結果ですでにかなりの安定性を示していることから、実験では非常に明確なピークが出てくるかもしれない。さらに大きなフラーレンを中心においた場合、より Na 原子数の多いところまで閉殻系の安定性が際だってくるのか、今後の興味深い課題である。

3 まとめ

今回我々は、フラーレン-アルカリ金属化合物クラスター $C_{60}Na_N^+$, $C_{84}Na_N^+$ の電子構造を計算し、前者については質量スペクトルとの整合性を、後者については期待される質量スペクトルの様子について議論した。計算にあたっては、金属クラスターにおいて非常に有用な模型であったジェリウム球模型を応用したジェリウム球殻模型を適用した。

その結果、 $C_{60}Na_N^+$ に関しては $C_{60}Na_{21}^+$ の質量スペクトルに見られるピークは、閉殻電子構造によるものであることが判明した。やはりピークを示す $C_{60}Na_{71}^+$ についても、閉殻電子構造をとるクラスターとなっていることが分かった。ただし、エネルギーの安定性は、 $C_{60}Na_{21}^+$ ほどには明確とはならなかった。この様な、2 番目の p 軌道が閉殻となったクラスターの安定性が計算では現れにくいという傾向は、ナトリウムクラスターでもある程度見られたことであり、ジェリウムの電荷密度に勾配をつけた模型を導入することでこの問題が改善されることが期待できる。また C_{60} がナトリウムの価電子系に与える影響を無視して行った計算では、 $C_{60}Na_{21}^+$ は閉殻構造をとらず安定とはならないという結果となった。フラーレン-アルカリ金属化合物クラスターを考える際にはナトリウムの価電子系だけを考えるのではなく、 C_{60} の π 電子とナトリウムの価電子からなる複合量子系として考えなくてはいけないことも明確となった。

$C_{84}Na_N^+$ に関しては、 $C_{60}Na_N^+$ と比べて電子系のレベルの出現する順番に変化が現れることが判明した。さらに、計算結果からは $C_{84}Na_{23}^+$, $C_{84}Na_{95}^+$ で質量スペクトルにピークが現れると予想される。特に後者についてはかなりはっきりした形で現れてくるものと期待される。

本研究の一部は、文部省科学研究費創成的基礎研究「表面・界面－異なる対称性の接点の物性」による援助の下に行われた。

参考文献

- [1] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. H. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990)
- [3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991); K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, *Nature* **352**, 222 (1991)
- [4] T.P.Martin, N.Malinowski, U.Näher and H.Schaber, *J. Chem. Phys.* **99**, 4210 (1993)
- [5] U. Zimmermann, N. Malinowski, U. Näher, S. Frank, and T. P. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3542 (1994)
- [6] W.A.de Heer, W.D.Knight, M.Y.Chou and M.L.Cohen, in *Solid State Physics*, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull (Academic, New York, 1987), Vol.40, p.93
- [7] S.Saito and A.Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991)
- [8] A.Rubio, J.A.Alonso, J.M.López and M.J.Stott, *Phys. Rev. B*, **49**, 17397 (1994)
- [9] E.P.Wigner, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 678 (1938)
- [10] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [11] K.Hedberg, L.Hedberg, D.S.Bethune, C.A.Brown, H.C.Dorn, R.D. Johnson and M.de Vries, *Science*, **254**, 410 (1991)