

金属内包フラーレンの L_{III} edge での高分解能共鳴非弾性散乱

High-resolution inelastic x-ray scattering of metallofullerenes at L_{III} edge

山岡人志¹、杉山博行²、久保園芳博^{2,3}、野内 亮³、
増成宏介²、Aurel Mihai Vlaicu⁴、大橋浩史⁵、坂倉周介⁵、伊藤嘉昭⁵
Hitoshi Yamaoka¹、Hiroyuki Sugiyama²、Yoshihiro Kubozono^{2,3}、Ryo Nouchi³、
Hirosuke Masunari²、Aurel Mihai Vlaicu⁴、Hirofumi Oohashi⁵、Shusuke Sakakura⁵、Yoshiaki Ito⁵

¹理研播磨研、²岡山大理、³CREST-JST、⁴物材研はりまオフィス、⁵京大化研

¹Harima Institute, RIKEN, ²Okayama University,

³CREST, Japan Science and Technology Corporation, c/o Okayama University,

⁴Harima Office, National Institute for Materials Science, ⁵Institute of Chemical Research, Kyoto University

金属内包フラーレン Pr@C₈₂ の Pr L_{III} 吸収端付近での共鳴非弾性 X 線散乱測定 (RIXS)、および
蛍光吸収分光測定を行うことに初めて成功した。比較のために、酸化物 Pr₂O₃ に対しても、同様の測
定が行われた。特に、ラマン散乱の領域で、フラーレンに特徴的な振る舞いが観測された。

We report the first RIXS experiment for Pr@C₈₂ together with partial fluorescence yield (PFY) measurement performed at the SPring-8 BL15XU beamline by using a high-resolution double crystal spectrometer. The PFY spectrum gives the high-resolution XAS. The same experiment for Pr₂O₃ was also performed for comparison. We measured Pr $L\alpha_1$ and $L\alpha_2$ in the RIXS as a function of incident photon energies. The results of the RIXS spectra of Pr@C₈₂ are very different compared to Pr₂O₃ especially in the Raman region under the absorption edge.

目的と背景

フラーレン内部に原子を内包させたフラーレンには 2 種類あり、ひとつは、希ガス分子を内包させた分子内包フラーレン、他方は、金属を内包させた金属内包フラーレンである。ここでターゲットとしている金属内包フラーレンでは、金属とフラーレンとの間に強い相互作用が起こり、ケージ中央ではなく、ゲージ近傍に位置することが知られている。ここでは、この

金属内包フラーレンの電荷および電子状態を、高分解能の発光分光を通して、従来の吸収分光よりもより精密に調べることを目的としている。金属内包フラーレンのナノ・ピーポットでは、フラーレンとカーボンナノチューブ (CNT) との間に電荷移動が起こり、CNT の電子物性や電子輸送特性が劇的に変化する。金属内包フラーレンは、このような応用もあるが、ここでは、最初の段階の実験として、金属内包

フラーレンそのものの電荷と電子状態を正確に調べようとしている。ここで用いている測定法は、入射光のエネルギーが X 線領域にあるため、本質的にバルク敏感な測定となり、同じく高エネルギーの入射光を利用した光電子分光と相補的な役割を果たすと期待されている。

実験

実験は、高分解能 2 結晶分光器を使って行われた。Fig. 1 に測定系の概略図を示す。分光結晶は、Ge 111 で、(+, +) 配置をとることにより分解能をあげている。

測定は、Pr@C₈₂ に内包された、Pr をターゲットとして、Pr の L_{III} 吸収端付近のエネルギーで行われた。Pr L α 線の測定を行い、アナライザーを Pr L α 線のピーク位置に合わせた状態で、入射エネルギー依存性の測定（partial fluorescence yields, PFY）を行った。これにより高分解能の吸収スペクトルに相当するものが得られる。さらに、吸収端付近で、入射エネルギーを変えながら、Pr L α 線の測定を行った（Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS）。特に、吸収端より下の入射エネルギーの領域では、Raman 散乱を測定することができ、これにより、価数や電子状態の情報を得ることができる。比較のために、酸化物 Pr₂O₃ に対しても、同様の測定が行われた。

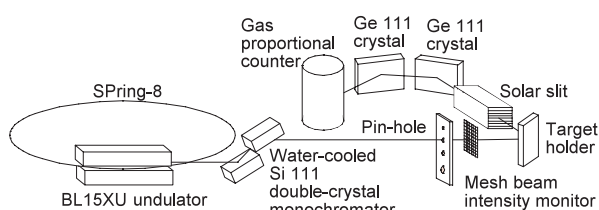


Fig.1 測定系の概略図

結果

Fig. 2 と Fig. 3 に測定結果を示す。Fig. 2 は、Pr@C₈₂ と Pr₂O₃ に対する PFY の測定結果である。Pr₂O₃ は、通常 3 価とされている。しかし、微量であるが、3 価以外の価数の存在もあることがこれからわかる。Pr@C₈₂ に関しても、主に 3 価であることがわかるが、それ以外（2 価）もまざっていることが示唆されている。Fig. 3 は、Pr@C₈₂ と Pr₂O₃ に対する RIXS スペクトルを示している。Transfer energy は、入射エネルギーから発光のエネルギーを引いたものである。このエネルギーに対して、ピーク位置が動かないものはラマン散乱（非弾性散乱）によるもの、比例して動くものは、通常の蛍光（fluorescence）となる。吸収端のエネルギー（約 5964 eV）付近から下の入射エネルギーで、Raman 散乱の成分が顕著に見えているがわかる。吸収端より上では、Transfer energy とともに蛍光のエネルギー位置がシフトしていつているのが見える。Pr@C₈₂ と Pr₂O₃ とを比べた時、特に、吸収端から下のラマン散乱の領域で顕著な違いが見えている。

今後の課題

Pr@C₈₂ に関しては、結晶構造解析や光電子分光の測定結果がまだない。特に、今後、光電子

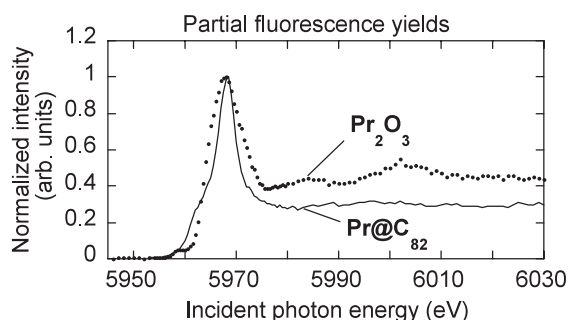


Fig.2 Pr@C₈₂ と Pr₂O₃ に対する PFY の測定結果。

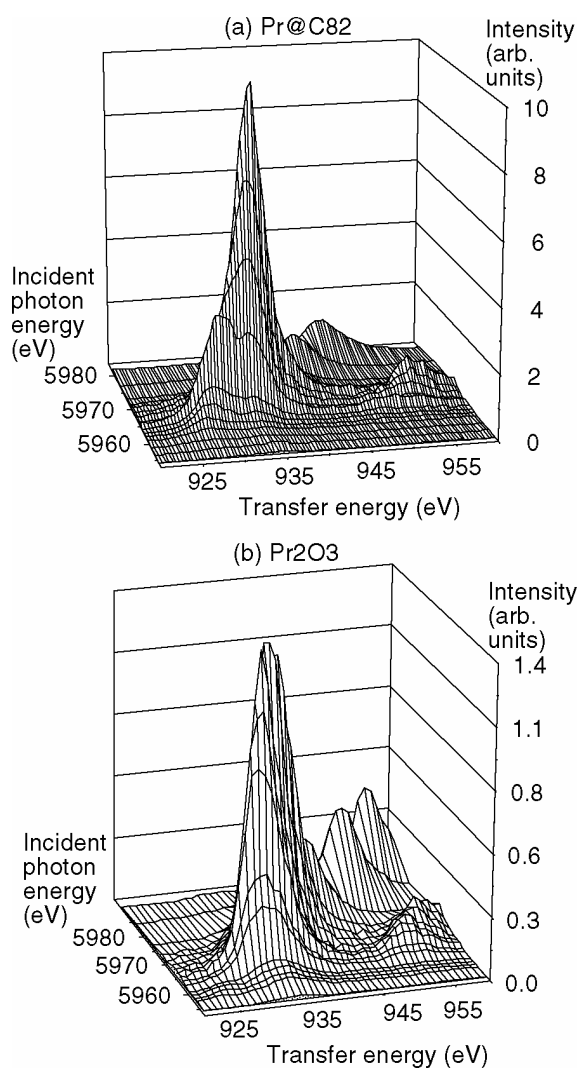


Fig.3 Pr@C₈₂ と Pr₂O₃ に対する RIXS の測定結果。

分光も行いながら、電子状態を議論していくようにすべきだろう。また、この PFY と RIXS の測定を他の金属内包フラーレンにも適用して、調べていくべきだと思う。

研究発表状況

- [1] 山岡人志、杉山博之、久保園芳博、野内亮、増成宏介、Aurel Mihai Vlaicu、大橋裕史、板倉周介、伊藤嘉昭、第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2005 年 7 月 25ー27 日、京都大学（ポスター発表）

キーワード

ナノ材料、金属内包フラーレン、共鳴非弾性 X 線散乱、価数揺動