

**多核原子内包フラーレン**  
**- 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態(IV) -**

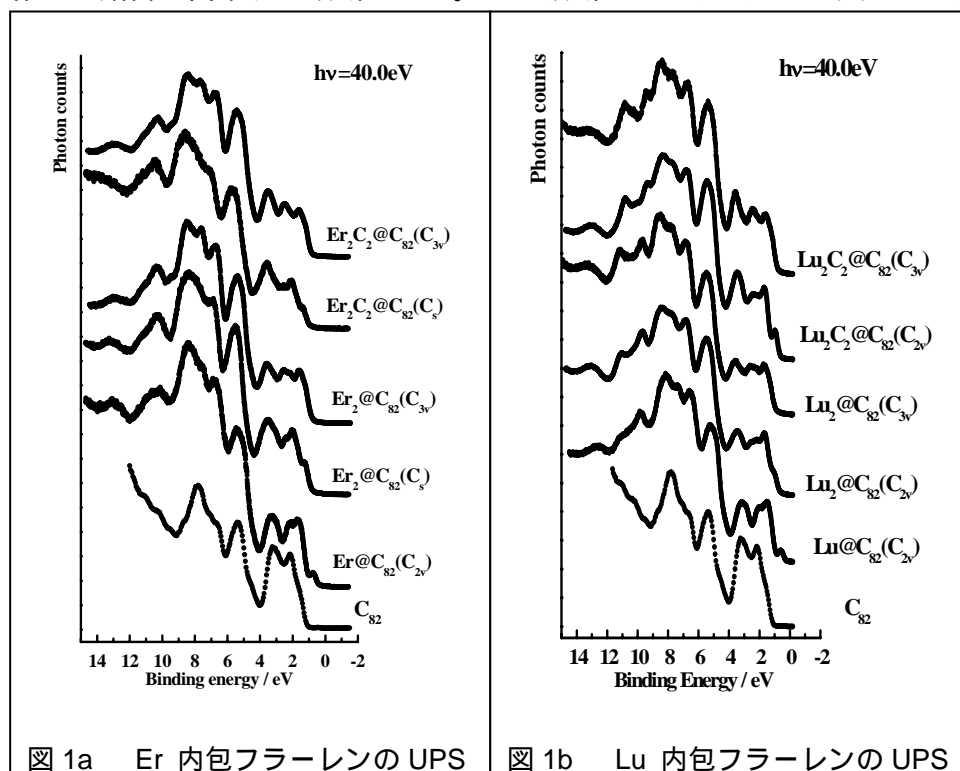
[a]愛媛大院理工, [b]千葉大院自然, [c]分子研, [d]名大国際研, [e]名大院理

日野照純<sup>a)</sup>・ 宮崎隆文<sup>a)</sup>・加藤真之<sup>b)</sup>・隅井良平<sup>c),d)</sup>・

梅本 久<sup>e)</sup>・沖本治哉<sup>e)</sup>・伊藤靖浩<sup>e)</sup>・菅井俊樹<sup>e)</sup>・篠原久典<sup>e)</sup>

近年、フラーレンケージ内に複数個の原子が内包されているフラーレンが数多く単離されるようになってきた。これまでに我々は、 $Y_2@C_{82}$ (III)、 $Er_2@C_{82}$ (III)、 $Lu_2@C_{82}$ (II)などの2個の金属原子が内包されたフラーレンや2個の金属原子と2個の炭素原子が $C_{82}$ ケージに内包された $Y_2C_2@C_{82}$ (III)、 $Er_2C_2@C_{82}$ (III)、 $Lu_2C_2@C_{82}$ (III)の紫外光電子スペクトル(UPS)を測定してきた。その結果、金属原子などを内包した構造が違うフラーレン間では電子状態に大きな違いがあること、内包金属種が異なってもケージの対称性が同じであれば類似の電子構造を持つこと、金属内包フラーレンのUPSスペクトルでも空のフラーレン同様、励起光のエネルギーに応じて強度振動することなどを、明らかにしてきた。本講演では、既発表の上記内包フラーレンのUPS<sup>1)</sup>を、対称性の異なる $C_{82}$ ケージにLu、 $Lu_2$ 、 $Lu_2C_2$ やEr、 $Er_2$ 、 $Er_2C_2$ などを内包したUPSと比較し、多核原子内包フラーレンの電子状態の研究について報告する。

$C_{82}$ のフラーレンケージにはIPRを満足する9個の構造異性体が知られている。図1-aは $C_s$ 、 $C_{2v}$ 、 $C_{3v}$ 対称の $C_{82}$ ケージにそれぞれEr、 $Er_2$ 、 $Er_2C_2$ が内包されたフラーレン、図1-bはそれらのケージにLu、 $Lu_2$ 、 $Lu_2C_2$ が内包されたフラーレンの光電子スペクトルを示す。これらのスペクトルで5eVより深い部分はフラーレンケージを構成している炭素原子骨格を作る結合に由来する領域である。この領域のスペクトルには大きな差がないため、骨格を



形成する電子状態はいずれのフラーレンでも同様であることが分かる。一方、5 eVより浅い領域は電子に由来する領域であり、それぞれのスペクトル間には顕著な違いが見られる。表1に示すようにスペクトル開始点(Sp)は $Lu@C_{82}(C_{2v})$ の0.23 eVから

図 1a Er 内包フラーレンの UPS

図 1b Lu 内包フラーレンの UPS

$\text{Er}_2\text{C}_2@C_{82}(C_s)$  の 0.92 eV と様々である。また、この領域のスペクトルの形状は互いに異なっているが、良く検討すると同じケージの対称性を持つものは内包されている原子種に依らず類似のスペクトルを与えていることが分かる。すなわち、複数個原子が内包されたフラーレンでも、電子構造は内包原子には依存せず、ケージ構造に大きく依存している。

Er ( $C_{2v}$ )	Er <sub>2</sub> ( $C_s$ )	Er <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )	Er <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ( $C_s$ )	Er <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )	Lu ( $C_{2v}$ )	Lu <sub>2</sub> ( $C_{2v}$ )	Lu <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )	Lu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ( $C_{2v}$ )	Lu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ( $C_{3v}$ )
0.38eV	0.84eV	0.81eV	0.92eV	0.85eV	0.23eV	0.60eV	0.61eV	0.87eV	0.80eV

表  $C_{82}$  ケージに内包される原子種とその対称性によるスペクトル開始点 (Sp) の相違

同じケージ構造中に 2 個の金属原子だけが内包されたフラーレンと金属原子と炭素原子がそれぞれ 2 個内包されたフラーレンでは、これまでに  $C_{3v}$  ケージ構造をとる  $Y_2@C_{82}(III)$  と  $Y_2C_2@C_{82}(III)$  の差スペクトルから炭素原子が内包された場合にはケージへ移動する電子量が少ないこと<sup>2)</sup>が見積もられている。同様な差スペクトルを  $C_s$  対称の  $Er_2@C_{82}(I)$  と  $Er_2C_2@C_{82}(I)$  および  $C_{2v}$  対称の  $Lu_2@C_{82}(III)$  と  $Lu_2C_2@C_{82}(III)$  についても得た (図 2)。 $Er_2@C_{82}(I) - Er_2C_2@C_{82}(I)$  の差スペクトルでは内包原子からケージ上へ移動する電子量に有意な違いが見られ、炭素原子が内包された場合には移動量が少ないと考えられる。しかし、 $Lu_2C_{82}(II) - Lu_2C_2C_{82}(II)$  の差スペクトルでは、顕著な電子移動と見なせるような構造は観測できなかった。この結果は、Lu 内包フラーレンでは炭素原子の有無はケージに移動する電子量と関連していないようにも思われる。しかし、図 1 の Lu 内包フラーレンの Lu4f に起因する 9.5 eV と 11.0 eV 付近の構造が炭素原子を内包しているフラーレンの方が低結合エネルギー側に存在することなどから、炭素原子を内包している方が金属原子上の電子は多く存在していると考えられ、C の有無により移動電子量には相違があるものと思われる。 $Lu_2C_{82}(II) - Lu_2C_2C_{82}(II)$  の差スペクトルに電子移動に依る顕著な構造が見いだされなかった原因として、内包されている原子の電子構造 (Eu:  $4f^{12}6s^2$ , Lu:  $4f^{14}5d^16s^2$ ) やケージの対称性などが考えられるが、まだ確かなことは判明していない。

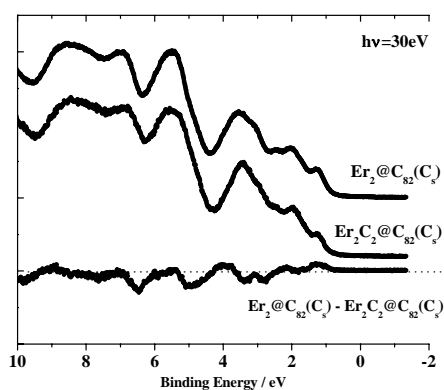


図 2a  $Er_2@C_{82}$ ,  $Er_2C_2@C_{82}$  とその差スペクトル

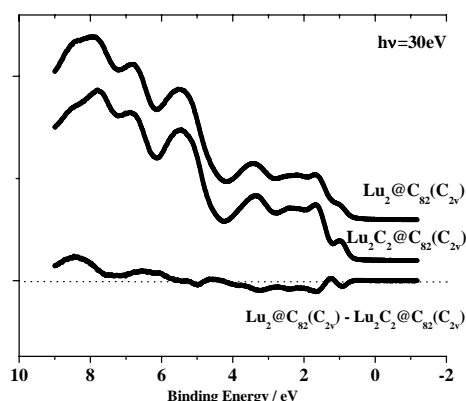


図 2a  $Lu_2@C_{82}$ ,  $Lu_2C_2@C_{82}$  とその差スペクトル

- 1) S. Hino et al., 分子構造総合討論会 2006 要旨集, 3B12.
- 2) S. Hino et al., Phys. Rev. B **72**, 195424 (2005).