

Tm 内包フラーレンの光電子スペクトル

(愛媛大院理工¹・名大院理²) ○徳本 頌治¹、八木 創¹、宮崎 隆文¹
 泉 乃理子²、篠原 久典²、日野 照純¹

【序】 我々はこれまでに様々な内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) の測定を行い、それらの電子状態について研究を行ってきた。価電子帯上部の電子構造は、主に内包された原子種やクラスター分子からの電子移動などにより影響を受けたフラーレンケージの電子状態を反映している。しかし、内包された原子種に由来する電子構造は、フラーレンケージの炭素の原子数が内包原子よりも多いため、一、二の例外を除いて測定されていなかった。ところが、最近 Lu を内包した金属内包フラーレンの UPS に Lu4f 準位が、また X 線光電子スペクトル (XPS) に Lu3d 準位が観測され、内包された Lu 原子の酸化状態を実験的に決定することが可能となった。今回、Tm 原子を内包した $\text{Tm}_2@C_{82}$ の UPS と XPS の測定をすることができたのでこの結果について報告する。なお、NMR 構造解析から今回測定した $\text{Tm}_2@C_{82}$ の対称性は C_{3v} (82 : 8) であることが明らかとなっている。

【実験】 $\text{Tm}_2@C_{82}$ の UPS ($h\nu = 20\sim 60\text{eV}$) の測定は、分子科学研究所 (UVSOR) のビームライン BL8B2 にて、また XPS ($\text{MgK}\alpha = 1253.6\text{eV}$) は、当研究室に設置されている SIENTA SES100 エネルギー分析器を備えた光電子スペクトル測定装置にて行った。測定用試料は金蒸着薄膜上にフラーレン試料を真空蒸着 ($\sim 10^{-6}\text{Pa}$) したものである。

【結果・考察】 図 1 に励起光のエネルギーを 20~60eV まで変化させた UPS を示す。 $\text{Tm}_2@C_{82}$ のスペクトルの立ち上がり E_{Onset} は 0.88 eV であった。B.E. < 4.5 eV 領域には π 電子に由来する 3 つの大きな構造が観測され、B.E. > 4.5 eV の主として σ 電子に由来する領域には 6 ヶの大きな構造が観測される。これらの構造は励起光のエネルギーを変化させるとその強度が振動する。これはフラーレン類に特徴的なものである。

図 2 にいくつかの C_{82} ケージ内包フラーレンの UPS を示す。 C_{82} ケージの骨格を形成する σ 結合に由来する B.E. > 4.5 eV の領域では、 $\text{Tm}_2@C_{82}$ と他の内包フラーレンの UPS は概ね一致している。一方、 π 結合に由来する B.E. < 4.5 eV の領域では、同じ対称性を有している $C_{3v}\text{-Er}_2@C_{82}$ や $C_{3v}\text{-Lu}_2@C_{82}$ とは非常によく似ているが、対称性の異なっ

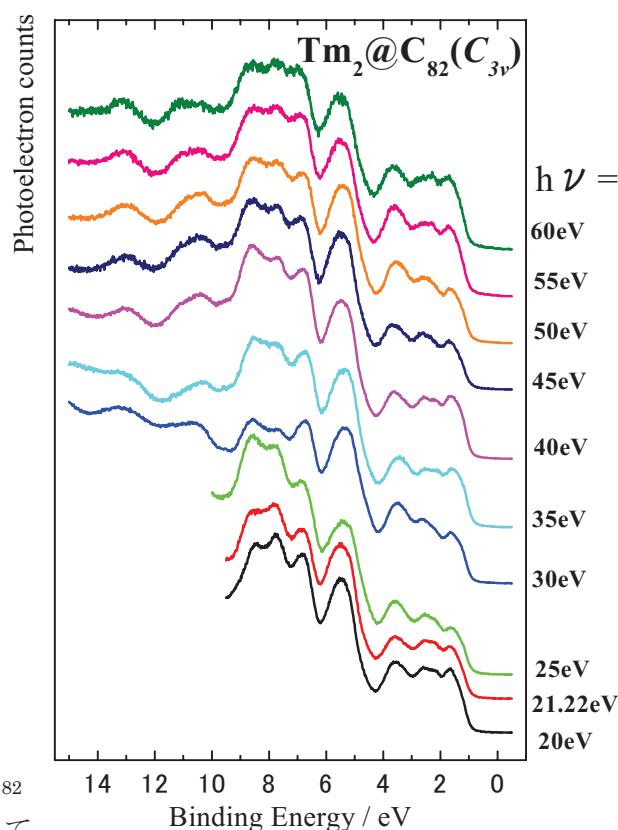


図1 $\text{Tm}_2@C_{82}$ の紫外光電子スペクトル

いるフラーレンの UPS とは明らかに異なっている。これは「内包フラーレン $M_2@C_{82}$ において対称性が同じである場合、類似した電子状態を持つこと」という経験則がこの系でも成立していることを意味している。

図3には $Tm_2@C_{82}$ の Tm4d XPS を示す。参照スペクトルとして Tm_2O_3 (Tm4d=177.3eV: +3 価) [1]、 $TmTe$ (Tm4d=172.5eV, 178.6eV: +2 価) [2]、 $TmSe$ (Tm4d=172.0eV, 177.6eV: +2 価と +3 価の混合原子価) [2]も図中に示す。 $Tm_2@C_{82}$ の Tm4d は 177.8eV にのみ観測され、+3 価の原子価をとると考えられる。すなわち $Tm_2@C_{82}$ 内の Tm が +3 価であることからフラーレンの電子配置は $Tm_2^{6+}@C_{82}^{6-}$ であることを意味する。これは 1 個の Ca や Tm を内包した内包 C_{82} 中の Ca と Tm は +2 価[3]であることを考えると注目すべき結果である。

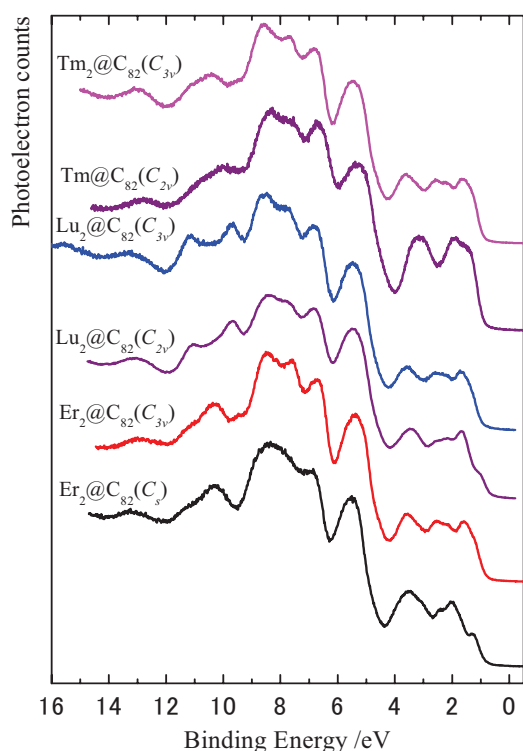


図2 $Er_2@C_{82}$, $Lu_2@C_{82}$, $Tm@C_{82}$ および $Tm_2@C_{82}$ の紫外光電子スペクトル

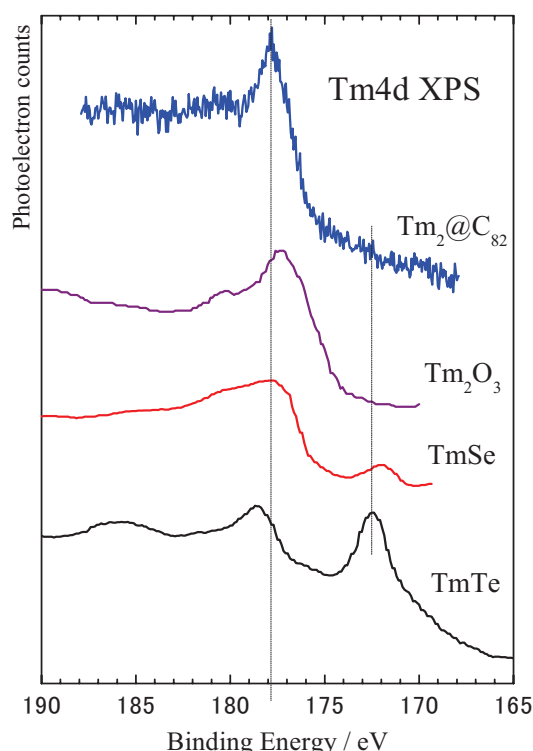


図3 $Tm_2@C_{82}$ 、 Tm_2O_3 、 $TmSe$ および $TmTe$ の Tm4d における X 線光電子スペクトル

[1] H. Ogasawara et al., Physical Review B 50, 12332 (1994).

[2] K.G. Nath et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91 369-375 (1998).

[3] T. Pichler et al., Physical Review Letters, 3026-3029 (1997).