

金属内包フラーレン $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の光電子スペクトル

(愛媛大院¹、分子科学研究所²、名古屋大院³)

○日石孝宏¹、清野友真¹、八木創¹、宮崎隆文¹、西龍彦²、篠原久典³、日野照純¹

Photoelectron spectra of endohedral fullerene $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$

(Ehime Univ.¹, Institute Molecular Science², Nagoya Univ.³)

○T.Hinoishi¹, Y.Seino¹, H.Yagi¹, T.Miyazaki¹, T.Nishi², H.Shinohara³, S.Hino¹

【序】 フラーレンケージ内に金属原子（団）やクラスターを内包することにより、フラーレンの電子状態は影響を受ける。特に、内包原子に金属原子が含まれる場合には内包種からケージへの電子移動が起こり、フラーレンの電子状態は大きく変化する。本発表では、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の紫外光電子スペクトル（UPS）と X 線光電子スペクトル（XPS）を報告し、他の内包フラーレンの光電子スペクトルと比較することで $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の電子状態や内包種からケージへの電子移動の様子等を明らかにする。

【実験】 光電子分光測定用の試料は、超高真空下で金基板上に真空蒸着した。UPS 測定は分子科学研究所 UVSOR の BL8B($h\nu = 20\sim 60$ eV)にて行った。XPS は当研究室の電子エネルギー分析装置 SCIENTA SES 100 (励起光は $\text{MgK}\alpha$ 線、 $h\nu = 1253.6$ eV)で測定した。

【結果と考察】 図1に励起光のエネルギーを変化させて測定した $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS ($h\nu = 20$ eV ~ 60 eV) を示す。結合エネルギー (BE) < 5 eV に観測される構造 a \sim d は主に π 電子由来で、BE > 5 eV の構造 e \sim i は主にフラーレン骨格の σ 電子由来である。また励起光のエネルギー変化に伴い、フラーレン特有の強度振動と呼ばれる各ピークの強度変化が観測される。

図2に $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の $h\nu = 21.22$ eV の UPS を、 I_h 対称をとる $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ 、 $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ [1] の UPS と併せて示す。 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS は $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ 、 $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS と良く似ている。内包フラーレンには、ケージ構造が同じで内包原子（団）からケージへの電子移動量が同じであれば、類似の電子構造をとるという経験則がある。この経験則が適応できるとすれば、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ も $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ や $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ と同じ I_h 対称をもつと考えられる。また $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ [2] や $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ [1] に内包された金属原子は +3 価をとるとされているので、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の内包 Er の酸化状態も +3 価であると考えられる。

図3に $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の Er4d の XPS を金属 Er[3]、 Er_2O_3 [4] の Er4d の XPS と併せて示す。それぞれの Er4d_{5/2} の結合エネルギーも図中に示す。化学シフトや UPS の結果、及び他の $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ の M が +3 価をとることを考慮すると Er は +3 価をとっていると考えられる。ただ、内包 Er の結

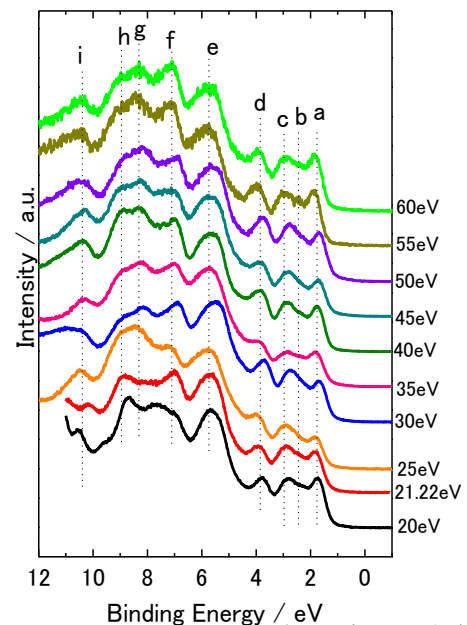


Fig.1 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS の励起光エネルギー依存性

合エネルギーは Er_2O_3 のものよりも小さいことから、 $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ 中の Er の電子密度は Er_2O_3 のものより高いと思われる。このことや、次に示す $\text{N}1s$ の XPS の結果は、内包された金属原子からの電子移動を理解する上で有力な手がかりとなり得る。

図 4 に $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ と $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ の $\text{N}1s$ の XPS を示す。 $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ の $\text{N}1s$ の結合エネルギーは、 $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ のものより大きい。これは、 $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ の N 上の電子密度が $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ のものよりも高いことを意味する。 Gd と Er 原子間で異なっている性質の一つにイオン半径がある ($\text{Gd}^{3+} : 1.80 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{3+} : 1.75 \text{ \AA}$) [5]。イオン半径が短ければ窒素原子との距離が短くなるため、金属原子の波動関数と窒素原子の波動関数が相互作用しやすい。すなわち、両者の波動関数の重なり合いにより、一端窒素へと移動した電子の一部が金属原子へと back donation が起こっているものと考えられる[6]。この back donation の大きさは、原子間距離の短い Er-N の方が Gd-N よりも大きいので、 $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ の窒素原子上の電子密度が小さいものと推測される。この back donation の存在は、 $\text{Er}4d$ の結合エネルギーの化学シフトの説明にも適用可能であると思われる。

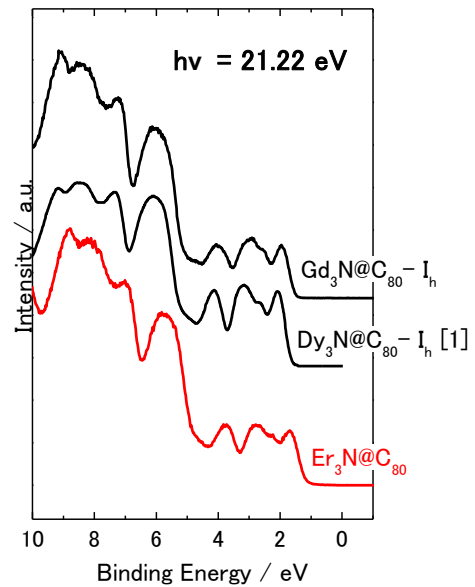


Fig.2 I_h - C_{80} ケージ内包フラーレンの UPS

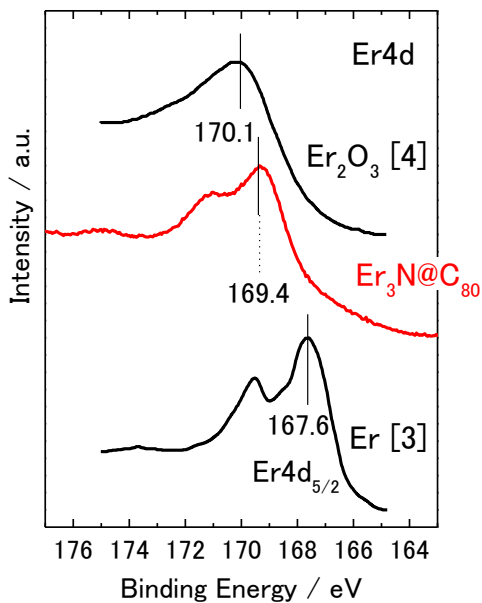


Fig.3 $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ 、 Er metal と Er_2O_3 の $\text{Er}4d$ XPS

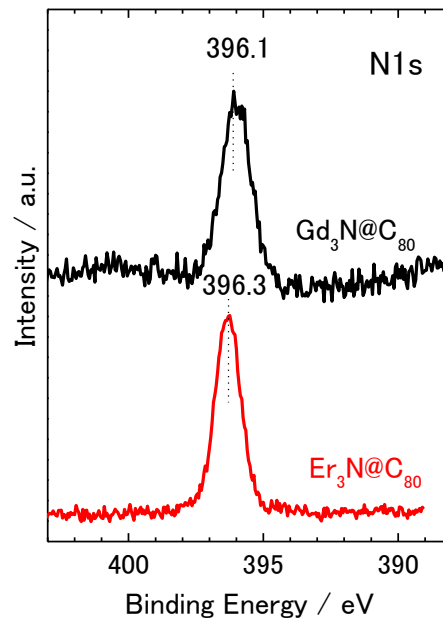


Fig.4 $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}$ と $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ の $\text{N}1s$ XPS

[1] H. Shiozawa, et al, Phys. Rev. B 72, 195409-1~195409-5 (2005)

[2] S. Stevenson, et al, Chem. Commun. , 2814 – 2815 (2004)

[3] K. Hafidi, et al, Appl. Surf. Sci. 108 (1997) 251

[4] S. Kennou, et al, Appl. Surf. Sci. 102 (1996) 142

[5] Slater JC, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3199 – 3204

[6] S. Hino et al. Chem. Phys. 421 (2013) 39-43.