

(千葉大工・千葉大院自然) 岩崎賢太郎・鰐田憲彦・日野照純

(分子研・名大国際研) 吉村大介

(都立大院理) 尾澤紀生・兒玉健・坂口幸一・西川浩之・池本勲・菊地耕一

[序]

C₈₂ のフラーレンケージに金属原子が 1 個内包された金属原子内包フラーレン (M@C₈₂ と記す) は、その分子構造や電子状態について、実験と理論の両面から系統的な研究が進みつつある。分子構造については NMR や粉末 X 線回折結果の MEM-Rietveld 解析などにより、電子状態については、電子エネルギー損失分光や光電子分光などによって実験的な研究が進められるとともに、理論計算によって裏付けがなされている。

M@C₈₂ 系では、2 族原子の Ca、3 族原子の Sc が内包されたものや、ランタノイド系原子の La, Gd, Tb 原子が内包されたものについて、紫外光電子スペクトル (UPS) の結果がこれまでに報告されている。スペクトルの立ち上がり位置 (onset) や蒸着時の試料の昇華温度と C₈₂ ケージの価数との間に経験的な関係が成立しつつある。

今回、Tm 原子が 1 個内包された C₈₂ の UPS を分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) BL8B2 で測定したので、その結果について報告する。

[実験]

Tm 含有炭素ロッドをアーク放電して得られたススからフラーレン成分を抽出し、HPLC によって Tm@C₈₂ 成分を分離精製した。Tm@C₈₂ には 3 つの異性体が存在することが判明したので、それぞれ(I)(II)(III)として単離[1]し測定に用いた。超高真空中で金を蒸着した Mo 基板上に、超高真空中で試料を蒸着したものを大気にさらすことなく測定に供した。それぞれの異性体試料の測定前に新たな金の蒸着を用意し、フェルミレベルの校正を行った。試料の蒸着温度は、いずれの異性体の場合も大きな違いはなく、Ca@C₈₂ の場合と同等であった。

[結果および考察]

図 1 に 3 つの異性体のスペクトルを並べて示す。異性体(I)(II)(III)いずれの場合においても、フェルミレベルから 6 eV の領域には、**A-D** の 4 個の構造が観測された。これは、これまでに測定を行った 1 個の金属原子が C₈₂ ケージに内包されたフラーレンの UPS の典型的な結果である。また、これらの構造の強度は、他の金属原子内包フラーレンと同様、励起エネルギーの変化に伴って振動しており、この強度振動の傾向 (図 2 に異性体(II)を示す。) も、他の金属原子内包フラーレンのものとよく似ている。なお、フェルミレベルから 6 eV 以上深いエネルギー領域では、異性体間でスペクトルに差は観察されなかった。また、これまでに報告されている M@C₈₂ 系のスペクトルとも大きな差はなかった。内包される金属の種類やケージ構造によって影響を受けるのが、フェルミレベルから 6 eV の領域であることは、これまでの研究結果と矛盾しない。

スペクトルの立ち上がり位置は、約 0.9 (I), 0.8 (II), 0.9 (III) eV であり、C₈₂ ケージが 2 価である Ca@C₈₂ の場合とほぼ同じであり、3 価である La@C₈₂ の場合[2]の約 0.25 eV とは異なっ

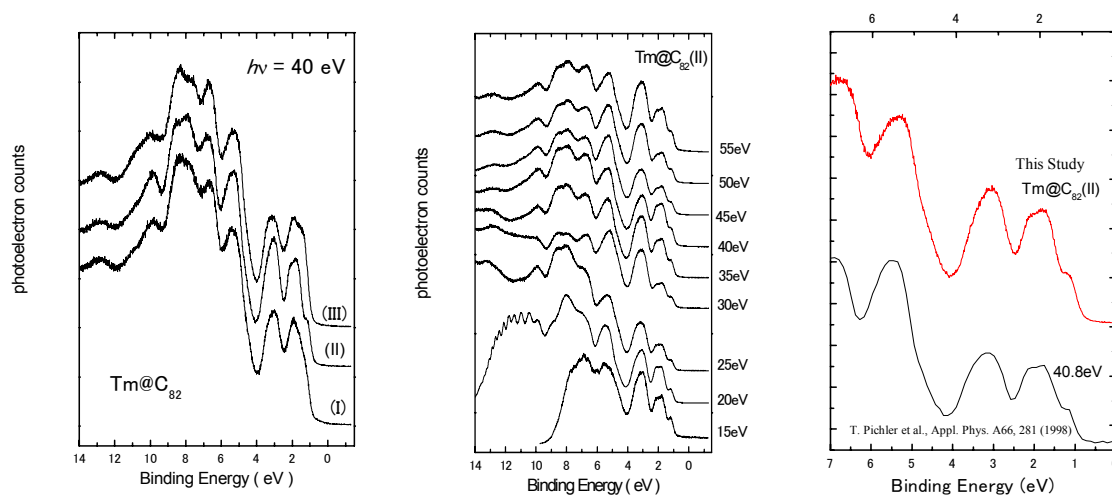
ていた。これより、 Tm@C_{82} の C_{82} ケージは、(I)(II)(III)のいずれの場合も 2 価であると考えられる。

また、 Tm@C_{82} (II) のスペクトルの形状は、 Ca@C_{82} (III) のもの[3]とよく似ていた。これは、 Tm@C_{82} (II) と Ca@C_{82} (III) の NMR や吸収スペクトルが酷似している[1]ことと適合し、両者のケージ構造が同一であることを強力に示唆している。NMR の結果からは、 Tm@C_{82} (II) が C_2 の対称性を有する構造であることが明らかになっており、 Ca@C_{82} (III) の UPS の研究[3]より、 Ca@C_{82} (III) が C_2 ケージ構造を有している、と結論づけたこととも適合する。つまり、NMR・吸収スペクトル・UPS の類似性などから、 Tm@C_{82} (II) と Ca@C_{82} (III) は C_2 の対称性を有する構造であると結論づけられる。

なお、この Tm@C_{82} (II) の UPS は、ドイツの研究グループによって報告されている $\text{C}_{3v}\text{-Tm@C}_{82}$ の価電子帯の光電子スペクトル[4]と非常によく似ており、対称性とスペクトルとの対応に矛盾をきたしている様に捉えてしまうおそれがあるが、ドイツの研究グループが用いたと考えられる $\text{C}_{3v}\text{-Tm@C}_{82}$ 試料の吸収スペクトル[5]は、 Tm@C_{82} (II) のものと一致している。つまり、ドイツのグループが測定に用いた試料は Tm@C_{82} (II) と同一であると考えられ、ドイツのグループの C_{3v} という構造推定[6]の誤りが誤解を招く要因となっている。

次に、 Tm@C_{82} (I) のスペクトルの形状は、 Ca@C_{82} (IV) のもの[3]と似ていた。これは、UPS の研究で、 Ca@C_{82} (IV) が C_s の対称性を有する構造であると推定したことと、NMR の結果からは、 Tm@C_{82} (I) が C_s の対称性である[1]とされたことに矛盾しない。

Tm@C_{82} (III) については現在検討中である。



[1] T. Kodama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1452-1455 (2002).

[2] S. Hino *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4261 (1993).

[3] S. Hino *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 65-71 (2001).

[4] T. Pichler *et al.*, *Appl. Phys.* **A66**, 281-285 (1998).

[5] L. Dunsch *et al.*, *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, 1997; vol. 4, pp 523-536.

[6] U. kirbach, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 2380 (1996).