





















高次フラーレンのスペクトル



25



フラーレンとの錯体



そこそこ、疑似原子モデ ルでイオン化エネルギー の飛びは説明できそう

もっと炭素数が大きなフ ラーレンなら、グラファイト を同じ?

26

C60へのアルカリ金属ドース



Fig. 1. Change of the conductivity of a C_{40} (filled circles) and a C_{50} film (open circles) upon the Rb-doping. The Rb content (x) on the abscissa was calculated on an assumption that the Rb atoms are uniformly distributed in the film and may be overestimated about 20%. For details, see text.





Fig. 2. Photoemission spectra in the vicinity of the Fermi level of Rb₂C₄₀ measured at $\hbar\omega$ =20 eV. The Rb content increases from spectrum a (pure C₄₀) to spectrum k. The small letters on the spectra correspond to those in the conductivity curve in fig. 1. Inserted is the photoemission spectrum of Rb-graphite-intercalation compound (RbC₆) for comparison.



Fig. 1 Photoemission spectra of K_C60 measured with energy resolution of 35 meV at 40 K, except for that of x=0.0 which was recorded at room temperature.

より高分解能な測定 フェルミエッジが観察 金属的!

他の高次フラーレンでも 金属にならないか?



ドース量につれ、E_r直下に

K C 82

Binding Energy / eV



どの高次フラーレンも フェルミエッジはない 半導体的!



Below 16.1 K

29



(c)





IPR (Isolated Pentagon Rule)則

炭素原子を籠状に並べるとC₆₀以外にも他の形がある 五員環12個を配置すれば閉鎖空間を作ることができる

その際に、 五員環は隣り合わないことがエネルギー的に有利

電子状態からみたM@C₈₂の問題点

- 電子構造を決めているものは何か? □ケージ構造か? 内包原子種か?
- 色々なケージを持ったフラーレンの測定
- 異なる原子を内包したフラーレンの測定

異なるケージを持った M³⁺@C₈₂³⁻

同じ原子を内包していてケージが異なるものは まだ測定できていない





C_{2v} ケージを持つ金属内包フ ラーレンのスペクトル 例外はPr@C₈₂ (Cs)

ケージが同じなら、原則的に同じスペ クトルを与える 違いはフェルミレベル直下に

 $Pr@C_{82}$ は他と大き〈異なる 原因は内包金属? or ケージ構造

41



47

Reference : Sc₂C₂@C₈₂ (Sc₂@C₈₄)

ケージの直径は ~1 nm 内包(金属)原子の直径 ~0.35 nm

原子1個なら相互作用は少ない

多原子では相互作用大







multiple atoms in C78 cage

Restricted to

 $(\text{TiC})_2@\text{C}_{78}~~(\text{used to be }\text{Ti}_2@\text{C}_{80}),$ $\text{La}_2@\text{C}_{78}$



UPS と理論計算の対照はTi₂@C₈₀でも、 ある程度説明可能

しかし、構造に関してD_{3h} - (TiC)₂@C₇₈ で はないかとの疑義が出された



Fig. 3. Simulated spectra of various locals $C_{\rm enc}$ tegrsfuer with the observed photochrons spectrum obtained using 30.4° photos mergy. The energy levels ackalated by FMD (MOPAC) are indicated by hars. These energy levels ackalated by FMD (MOPAC) are indicated by the observed spectrum $(C_{\rm enc} + (E-157) \times 0.61, \frac{C_{\rm enc}}{12.3}) \times 0.61, \frac{C_{\rm enc}}{12.3}) \times 0.61, \frac{C_{\rm enc}}{12.4} = (E-2307) \times 0.61, \frac{C_{\rm enc}}{12.4} = (E-2307)$



Summary of Mn@C₇₈

- 原則的に cage 構造が電子状態を支配
- ■内包金属種が電子状態を支配する場合もある
- Cageが小さいことが原因かも





Summary

(as for the effect of entrapped atoms to the electronic structure of the cage)

- Mono metal atom encapsulated fullerenes
 - $\hfill\square$ Cage dominate the electronic structure
 - □ Entrapped species have few influence
 - weak interaction between the cage and entrapped atom
- Multiple atoms encapsulated fullerenes
 - Fullerenes with metals of the same oxidation state and the same cage give analogous electronic structure
 - Upper π-valence band depends on different oxidation states of entrapped species
 - Strong interaction is expected thanks to narrow inner space of fullerenes

Co-worker

- ■都立大グループ(試料合成)
 □菊地耕一、阿知波洋二、兒玉 健
- 名古屋大グループ(試料合成)
 篠原久典、岡崎俊也
- 分子研グループ(測定)
 長谷川真史、宮崎隆文、吉村大介
- 千葉大グループ □ 岩崎賢太郎、高橋啓明、海下一徳、

 - □ 宮崎竹馬、 鰐田憲彦、 加藤真之