

---

超高分解能光電子分光法を用いた有機超伝導体  
相転移前後におけるスピン相関状態の解明

---

課題番号 14540529

平成14年度～平成15年度科学研究費補助金基盤研究(C)(2)研究成果報告書

平成16年5月

研究代表者 日野 照純  
(千葉大学工学部)

## はじめに

文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)(2)による研究「超高分解能光電子分光法を用いた有機超伝導体相転移前後におけるスピン相関状態の解明」(研究代表者:日野照純、課題番号:14540529)は2002, 2003(平成14, 15)年度の2年間にかけて研究費が交付されて、研究が行われたものである。本研究は、これまでの科学研究費補助金などで設置された超高分解能を持つ光電子分光器の特性を最大限引き出して、有機超伝導体の超伝導相転移前後におけるスピン相関に基づく微小な電子状態変化を観測することにより電子スピン間の微妙な相関により超伝導体・絶縁体・反強磁性絶縁体などの種々の相への相転移を行う有機物導電体のよりよい理解を得るために企画されたものである。有機物による超伝導は、酸化物高温超伝導体が100K以上で相転移を示すことが発見されて以来、どちらかと言えばLittleらによって提案された室温以上でも超伝導性を示す有機物質の開発は余り盛んではなくなって来つつあるが、BCS理論を超える新しい超伝導体の開発の意味でも有機物質系の超伝導の発現機構について直接に関与する電子スピン相関を実験的にとらえることは、重要な問題と認識していた。

ところが、電子スピン相関をとらえようとして、実際に研究を始めてみると、いろいろと思わぬ状況に直面し必ずしも所期に期待したような成果を得ることは難しかったが、本研究を行っている途中でいろいろと有用な知見を得ることができ、結果として満足のいくものであったといえる。本報告では、研究の背景、研究経過及び研究成果を記す。

本研究の研究者は、いずれも千葉大学工学部に所属する日野照純と岩崎賢太郎であり、日野が研究代表者ではあるが、研究分担者である岩崎賢太郎とが密接に連携して研究を遂行した。

本研究の研究経費等については表に示すとおりである。平成14年度の研究経費は主として、有機物質を超高真空槽内へ導入することを容易ならしめる付帯的超高真空槽の製作に当てられた。また同年度内に超高分解能光電子分光装置内の試料保持部が分光器の性能を十分に発揮できるほど冷却できないことが判明したため、平成15年度の研究経費では試料部分の熱シールド性を高めるための部品の設計・製作に相当部分が充当された。

平成14, 15年度文部科学省科学研究費補助金 一般研究 (C)(2)

---

課題番号 14540529

研究課題 超高分解能光電子分光法を用いた有機超伝導体相転移  
前後におけるスピン相関状態の解明

研究組織

研究代表者 日野 照純  
研究分担者 岩崎 賢太郎

研究経費

平成14年度 2,900千円  
平成15年度 800千円  
計 3,700千円

---

なお巻末に、当該研究期間に報告された論文や学会発表等の予稿を収録する。

2004年5月28日  
文部科学省科学研究費 一般研究 (C)(2)  
研究代表者 日野 照純

## 目次

はじめに	1
研究目的	3
研究経過と研究成果	6
報告目録	8
別刷・予稿原稿	巻末

## 1. 研究目的

### 1. 1 本研究の背景

アルカリ金属と錯体をつくり超伝導を示す C60 や、アニオンとの錯化合物が超伝導を示す ET などは、分子周辺の環境がほんの少し変化するだけで、超伝導相ばかりでなく「反強磁性的絶縁体」・「金属」・「常磁性絶縁体」・「常磁性金属」などの相をつくる。これらの変化は、電子間相互作用 (U) や電子格子相互作用 (S) の大きさと密接に関係がある。

比較的大きな分子である C60 の U は、0.4 - 0.8eV 程度、S は 0.4eV 前後ではないかと思われており、超伝導に大きな影響を与える Hubbard バンドのバンド幅 (W) は 0.4eV 程度と見つかっている。一方、ET 系では置換基によって多少変動はするが、U としては 0.6eV、S の上限としては C60 と同様な値、W は C60 のものよりは狭い、と考えられている。これらの値を知ることが超伝導性物質開発のためには重要な意味を持っているが、これらの正確な値はいずれも未だ不明である。

超伝導を形成するためには、U - S が負となること (電子間に引力が働く) が必要条件であるが、実験的に U - S の値を求めることが困難であるため、これまでは、実際に数多くの錯化合物を作り、その導電特性を測定して超伝導体形成の可能性の有無を検討してきた。U - S 値を実験的に求める有力な手段は光電子分光法であるが、従来は、電子エネルギー分析器の分解能が充分でなく、U - S 値を精度良く測定することは現実的に困難であった。

### 1. 2 本研究によって何を明らかにするのか

本研究では、超高分解能を有する電子エネルギー分析器を駆使し、有機超伝導体の超伝導転移前後の光電子スペクトルの測定を通じて、種々の有機超伝導体における U - S の大きさの違いを明らかにし、超伝導相転移を支配する U - S の大きさを実験的に求めることを目的とする。

### 1. 3 本研究の特色・独創的な点・予想される結果と意義

U の大きさを見積もる方法としては、分子上の電荷分布を仮定した理論計算以外の実験的な方法として cyclotron 共鳴を用いたもの (PRL. 68, 2500 (1992)) があるが、この方法では電子の有効質量の増加から U を見積もっているため、2 次的な情報である。超高分解能光電子分光法を有機超伝導体の系に適用し、U - S が直接求めることにより、有機超伝導体の物理化学的な理解が進むばかりでなく、今後さらに高い相転移温度を持つ有機超伝導体の開発について有用

な指針を与えることが可能となる。さらに、本研究で実測する  $U - S$  は、分子エレクトロニクス・分子ナノテクノロジーの開発の面でも極めて重要な物理量であり、単に超伝導や磁性物質の新開発にとどまらない新たな研究分野を開く鍵ともなりうる。この見地からも早急に実施する必要がある研究である。

## 2. 研究経過と研究成果

### 2. 1 装置関係の改良について

本研究課題を申請した段階である2001(平成13)年10月の段階では、超高分解能光電子分光器の性能を固体試料に対して十分に発揮できる、試料冷却機構は設置されていなかったため、申請では低温冷凍機を購入するという予定であった。しかし、配分された研究費では冷凍機を購入することが不可能であったため、冷凍機は他の研究費目から支出することとし、本科学研究費では、有機物を超高真空光電子分光装置に導入する上で有効な被排気体積が小さく素早く超高真空に到達可能な超高真空槽と試料移送機構を設置することとした。これらの設置は2002年度中に完成し、実際に有機試料を測定するための試料ディスクはどの程度まで冷却することが可能かを調べてみた。10 Kまで冷却可能なダイキン工業社製汎用極低温冷凍機 V204SC を冷却源として、試料保持用支柱部と試料用ディスクの温度の冷凍機運転開始時からの時間変化を図1に示す。支柱部はおよそ200分で15 Kまで冷却されたが、試料部は40 K程度までしか冷却されなかった(但し、試料温度測定用の熱電対は、支柱部から浮いているため熱流入などがあり、実際の温度はこれよりも低いものと考えられる)。これでは、有機超伝導体の相転移温度よりも遙かに高い温度にしか到達できないため、2003年度の研究費で、試料保持部の熱シ

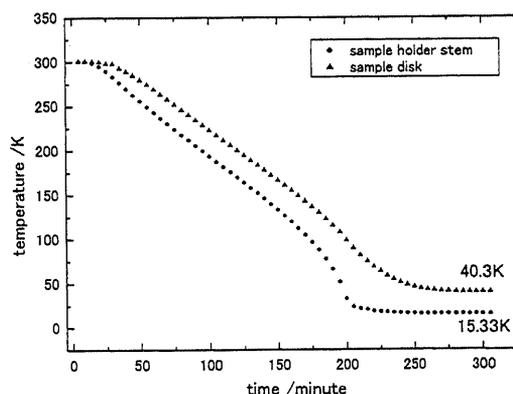


図1 改造以前のサンプルホルダー冷却時の温度変化

ールドの設計・製作を行い、試料ディスク部をより低温に冷却可能となるような試みを行った。熱シールドを装着することにより、支柱部の温度は150分で10 K以下にまで冷却されたが、相変わらず、試料ディスクの温度は40 K程度までしか冷却去らなかつた。これは試料ディスク周辺にまで熱シールドが施されていないため、冷凍機からの熱（低温）導入は効率よく行われてはいるが、試料ディスク部には周辺からの熱輻射が大きく、十分に冷却することができない状況にあることを示唆している。現在、試料ディスク部の熱シールドの設計中であり、この完成をみるにより相転移前後のスペクトルの測定が可能になると思われる。

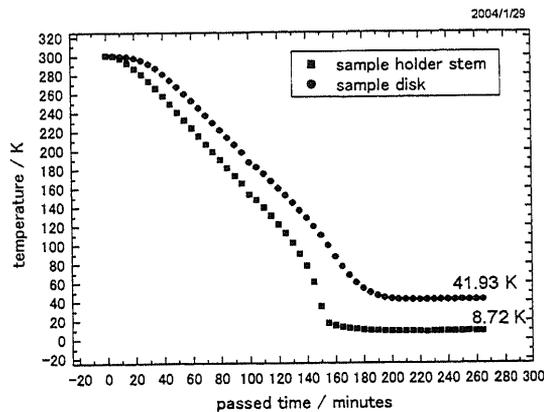


図2 熱シールド設置後のサンプルホルダー冷却時の温度変化

## 2. 2 既存の装置を用いての光電子スペクトル測定

装置の改良は設計製作と時間がかかるため、その間に種々の電子スピン状態が関与する一連の有機物質群の光電子スペクトルを行った。測定された試料は分子導線として期待がされている直鎖状炭素分子カルビンのモデル化合物と、フラーレンケージに原子が内包され内包された原子からケージに電子が移動することにより特に価電子帯の上部電子構造が大きく変化する金属内包フラーレンである。以下に本研究で測定した試料を記す。

### カルビンモデル化合物

- テトラフェニルアレン
- テトラフェニルブタトリエン
- テトラフェニルヘキサペンタエン
- ビスビフェニルブタトリエン
- ビストリメチルシリルブタジイン
- ジフェニルブタジイン
- ビスジ tert ブチルフェニルブタジイン
- ビスジ tert ブチルフェニルオクタテトライン

## フラーレン

Ti<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>

Ti<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> (2つのアイソマー)

Tb@C<sub>82</sub>

Tm@C<sub>82</sub> (3つのアイソマー)

Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>

これらの結果については巻末にまとめた、論文誌等に記してあるのでここでは割愛する。

### 2. 3 今後の展望

本研究は分子性導体やフラーレンなどの物性に大きな影響を与える電子スピン状態に起因する微小な電子状態変化を明らかにしようとするものであり、次々と新しい分子性導体が開発されまた新たなフラーレンが次々と合成・単離されてそれらの新規な物性が明らかになっていく現状を鑑みれば、この研究に終わりはなく、今後も研究を継続していく必要がある。現に、同様な研究は現在も継続中であり、論文を書くのが実験よりも大きく遅れたいる傾向が見られている。本研究で取り上げた紫外光電子分光に携わっている国内の研究室はおよそ10-20研究室とみらるが、国内の放射光設備には必ず光電子分光装置が備えられており、通常の光電子分光測定に関しては比較的一般的な手法となりつつある。しかし、通常の光電子分光法で得られる分解能は100meV程度と他の分光法に比べて非常に劣っているものであったため、微小なエネルギー変化を測定することは困難であった。しかし、本研究もその一つであるが、最近では2meVを着るような超高分解能の光電子スペクトルの測定も可能となり、新たな有力な研究手段となりつつある。特に我々の研究グループは長年有機物質の光電子分光に特化した研究を行っており、長年の測定上のノウハウの蓄積があり、今後ともこれら物質群について有用な電子状態の報告を行うことができるものと確信している。

## 報告目録

### 論文

1. Electronic structures of carbyne model compounds,  
S. Hino, Y. Okada, K. Iwasaki, M. Kijima, H. Shirakawa,  
Surface Rev. Letts. 9, (2002)1263 - 1267 .
2. Electronic structures of cumulene type carbyne model compounds:  
a typical example of one-dimensional quantum well.  
S. Hino, Y. Okada, K. Iwasaki, M. Kijima, H. Shirakawa,  
Chem. Phys. Letts. 372, (2003) 59 - 65.
3. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of two titanium metal atoms  
encapsulated metallofullerenes,  $Ti_2@C_{80}$  and  $Ti_2@C_{84}$ ,  
S. Hino, K. Iwasaki, N. Wanita, D. Yoshimura, B. Cao, T. Okazaki,  
H. Shinohara,  
Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 12 (2004).
4. Ultraviolet Photoelectron Spectra of  $Ti_2@C_{80}$ ,  
K. Iwasaki, S. Hino, D. Yoshimura, B.-P. Cao, T. Okazaki,  
H. Shinohara, Submitted Chem. Phys. Letts.

### 学会発表

1. Ultraviolet Photoelectron Spectra of Two Ti metal Atoms  
Encapsulated Metaoofullerenes, S. Hino, T. Miyazaki,  
K. Iwasaki, D. Yoshimura, B.-P. Cao, T. Okazaki, H. Shinohara,  
The Electrochemical Society's 201st Meeting, May 12 - 17, 2002,  
Marriot Hotel, Philadelphia, U. S. A.
2.  $Ti_2@C_{80}$ の紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純・吉村大介・バオペンツァオ・  
岡崎俊也・篠原久典、  
第23回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、  
ホテル松島大観荘（松島町）、2002年7月17-19日 2P54
3.  $Ti_2@C_{84}$ 紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純・吉村大介・バオペンツァオ・  
岡崎俊也・篠原久典、日本物理学会2002年秋季大会、

- 2002年9月6-9日、中部大学(春日井市)、6pSE-1
4. Ti原子を2個内包した高次フラーレンの紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純・吉村大介・バオペンツァオ・  
岡崎俊也・篠原久典、分子構造総合討論会、神戸国際会議場(神戸市)  
2002年10月1-4日、2P054
  5. Tb@C82の紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・日野照純・吉村大介・バオペンツァオ・岡崎俊也・  
篠原久典、日本物理学会第58回年次大会、東北大学(仙台市)、  
2003年3月28-31日、29pZB-1
  6. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of two titanium metal  
atoms encapsulated metallofullerenes, Ti2@C80 and Ti2@C84,  
6th International Workshop in Russia Fullerenes and Atomic  
Clusters, June 30 - July 4, 2003,  
Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia
  7. Tb@C82の紫外光電子スペクトルと電子状態  
岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純・吉村大介・岡崎俊也・篠原久典、  
第25回フラーレンナノチューブ記念シンポジウム、淡路夢舞台国際  
会議場、2003年7月23-25日、1P-22.
  8. Ti2@C84の紫外光電子スペクトルと電子状態  
鰐田憲彦・岩崎賢太郎・吉村大介・岡崎俊也・篠原久典・日野照純、  
第25回フラーレンナノチューブ記念シンポジウム、淡路夢舞台国際  
会議場、2003年7月23-25日、1P-27.
  9. 3種類のTm@C82アイソマーの紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・鰐田憲彦・日野照純・吉村大介・小澤紀生・児玉健・  
坂口幸一・西川浩之・池本勲・菊地耕一、  
日本物理学会2003年秋季大会、岡山大学、  
2003年9月20-23日、21pXF7
  10. Tm@C82(I)(II)(III)の紫外光電子スペクトル  
岩崎賢太郎・鰐田憲彦・日野照純・吉村大介・小澤紀生・児玉健・  
坂口幸一・西川浩之・池本勲・菊地耕一、  
分子構造総合討論会、京都テルサ、2003年9月24-27日、1Pa114
  11. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Tm@C82,  
N. Wanita, K. Iwasaki, S. Hino, D. Yoshimura, N. Ozawa,  
T. Kodama, K. Sakaguchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi,  
第26回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、岡崎コンフェレ  
ンスセンター、2004年1月7-9日 P-12

12. 複核イットリウム原子内包金属フラーレンの紫外光電子スペクトル、  
日野照純、鱒田憲彦、加藤真之、岩崎賢太郎、吉村大介、井上崇、  
岡崎俊也、篠原久典、日本物理学会第59回年次大会、九州大学箱崎  
キャンパス、2004年3月27-30日、28aWN-1
13. Ultraviolet Photoelectron Spectra of Three Tm@C82 Isomers,  
S. Hino, N. Wanita, K. Iwasaki, D. Yoshimura, N. Ozawa,  
T. Kodama, K. Sakaguchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi,  
The Electrochemical Society's 205th Meeting, May 9 - 13, 2004,  
Marriot Hotel River Center, San Antonio, U. S. A.

Ultraviolet Photoelectron Spectra of  $\text{Ti}_2@C_{80}$ .

Kentaro Iwasaki <sup>a,b</sup>, Shojun Hino <sup>a,b</sup>, Daisuke Yoshimura <sup>c,d</sup>

Baopeng Cao <sup>e</sup>, Toshiya Okazaki <sup>e</sup>, Hisanori Shinohara <sup>e,f</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Engineering,  
Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522 Japan

<sup>b</sup> Graduate School of Science and Technology,  
Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522 Japan

<sup>c</sup> Institute for Molecular Science,  
Okazaki, Japan 444-8585

<sup>d</sup> Research Center for Materials Science,  
Nagoya University, Chikusa-ku, 464-8602 Nagoya Japan

<sup>e</sup> Department of Chemistry and Institute for Advanced Research, Faculty of  
Science,  
Nagoya University, Chikusa-ku, 464-8602 Nagoya Japan

<sup>f</sup> CREST, Japan Science and Technology Corporation, c/o Department of  
Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

(Received Oct. 9, 2003)

**Abstract:** Ultraviolet photoelectron spectra (UPS) of metallofullerene  $\text{Ti}_2@C_{80}$  were measured using a synchrotron orbital radiation light source. The band intensity of the  $\text{Ti}_2@C_{80}$  spectra was found to be dependent of the incident photon energy, which was similarly observed for other fullerenes. The spectral onset energy was 0.8 eV below the Fermi level, and was comparable to that of  $\text{Ca}@C_{82}$ , but smaller than that of empty  $C_{80}$ . Using comparisons between UPS and molecular orbital calculations, the number of electrons transferred from the titanium atom to  $C_{80}$  was estimated.

## 1. Introduction

Encapsulation of one or more metal atoms inside hollow fullerene cages has attracted much attention in the development of novel spherical molecules with unique and unexpected properties compared to empty fullerenes. To date, several metals, including Group 3 (M = Sc [1], Y, La, and lanthanide), Group 2 (M = Ca [2], Sr [3], Ba [3]), and Group 4 atoms (M = Zr [4], Hf [5]) have been successfully encapsulated in fullerene cages. However, because of the challenges in producing samples in macroscopic quantities, investigations of the solid-state properties of metallofullerenes have progressed slowly, except in the case of C<sub>82</sub>-based mono-metal atom encapsulated metallofullerenes. To date, only a few studies have reported on the solid-state electronic properties of C<sub>80</sub> or C<sub>84</sub> fullerenes containing two metal atoms. To the best of our knowledge, solid-state properties of Group 4 atoms encapsulated in C<sub>82</sub> fullerenes have not been reported, and hence, we decided to undertake investigations of two titanium atoms encapsulated in C<sub>80</sub> in comparison with other metallofullerenes.

Among the many issues that concern endohedral metallofullerenes, the most serious and basic issue involves the position of the metal atom(s) and the number of electrons transferred from the metal atom(s) to the fullerene cage. The endohedral molecular structures of the metallofullerenes were systematically determined using a combination of the maximum entropy method (MEM) and Rietveld refinement of synchrotron powder diffraction data [6, 7]. In addition

to the combination MEM-Rietveld method, ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) in conjunction with the calculated electronic structure, have been found to be highly effective in revealing the molecular structures of higher fullerenes [8-10] and the redox states of the fullerene cage [11, 12] of the metallofullerenes.

NMR studies of the recently isolated  $\text{Ti}_2@C_{80}$  [13] have confirmed that the metallofullerene exists as a mixture of two isomers. Furthermore, the number of peaks in the electron energy loss spectrum indicated identical oxidation states for the encapsulated titanium atoms in the two isomers; however, the actual oxidation state is yet unclear. Herein, we report the UPS of  $\text{Ti}_2@C_{80}$ , and its comparison to the theoretically calculated spectra to estimate the number of electrons transferred from the metal atoms to the fullerene cage.

## 2. Experimental

Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> was isolated using high performance liquid chromatography (HPLC) from a solution of carbon soot prepared by arc-heating a Ti/C composite rod. Details of the production and separation are reported elsewhere [13]. The isolated material was obtained as a mixture of  $D_{5h}$  and  $I_h$  symmetric C<sub>80</sub> cages, and using NMR studies, the abundance ratio was determined as  $D_{5h}:I_h = 3:1$ . It was impossible to separate these two isomers [13]. Actual samples for measurement were prepared by sublimation from a resistively-heated quartz crucible onto an *in-situ* gold-coated molybdenum disk in an ultrahigh vacuum chamber, attached to the spectrometer at beam line BL8B2 of Ultraviolet Synchrotron Orbital Radiation facility (UVSOR), Institute for Molecular Science. The resolution of the spectrometer (VG ARUPS10) was 100 meV. The energy of the spectrometer was calibrated using the Fermi level ( $E_F$ ) of gold deposited before the measurement. The sublimation temperature was significantly lower than that of La@C<sub>82</sub>, and was almost equal to that of Ca@C<sub>82</sub>. Ionization potentials ( $I_p$ ) were calculated using the GAUSSIAN 98 program [14]. Theoretical values for  $I_p$  were broadened by convolution with a 0.7-eV full-width at half-maximum Gaussian.

### 3. Results and Discussion

As shown in the UPS of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  (Figure 1), spectra were plotted as a function of binding energy relative to  $E_F$ . The incident photon energies used to obtain the spectra are indicated beside each spectrum. Spectral onset was around 0.8 eV, and the approximate positions of the distinct structures are marked with dotted lines. There are seven distinct structures (labeled as *A-G*) within this binding energy region. The onset position and labeled structures will be discussed later. For smaller excitation energies of 15 and 20 eV, superposition of scattered secondary electrons over primary photoelectrons may have a significant effect, and thus the exact positions and intensities of the peaks of only the higher energy spectra were examined. Although structure *D* was dominant in the 35-eV spectrum, it was not as distinct in the other spectra; in particular, it was similar to other structures in the 45-eV spectrum. This behavior, in which the structures typically exhibit changes in spectral intensities depending on changes in excitation energies, has commonly been observed in the UPS of fullerenes reported to date, and is attributable to the cage structure [12, 15-19]. Furthermore, changes in the peak positions of each structure were observed, with differences apparent for structure *B*.

The UPS of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  and empty  $C_{80}$  [20] are shown in Figure 2. The onset position of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  was slightly smaller than that of empty  $C_{80}$ , similar to that of  $\text{Ca}@C_{82}$  (UPS not shown) [11], and larger than that of  $\text{La}@C_{82}$  (UPS not shown) [16]. The smaller onset position of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  compared to empty  $C_{80}$  is

attributable to electron transfer from the encapsulated metal atom to the carbon cage. In the case of  $\text{La}@C_{82}$ , the three transferred electrons occupy the LUMO and LUMO+1 of  $C_{82}$ , and accordingly, the partially occupied LUMO+1 should result in a small onset energy. In contrast, in the case of  $\text{Ca}@C_{82}$ , the two transferred electrons occupy the LUMO of  $C_{82}$ . Since the onset energy of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  was comparable to that of  $\text{Ca}@C_{82}$ , an even number of electrons may be assumed to have transferred from the metal atoms to the cage, and spin-spin interactions may be assumed to be absent from  $\text{Ti}_2@C_{80}$ .

Characteristics of the spectra at binding energies below 6 eV can be attributed to  $\pi$ -electrons, and above 6 eV to  $\sigma$ -electrons, which are responsible for the bond-formation of the skeletal C-C cage structure of the fullerenes. Above 6 eV, the spectra were nearly identical (not shown in the figures), indicating that the skeletal  $\sigma$ -electronic structure was not significantly affected by the metal species which appeared to function as an electron donor. In contrast, the  $\pi$ -electron regions of the  $\text{Ti}_2@C_{80}$  spectra were distinctively different to those of other metallofullerenes, indicating differences in the  $\pi$ -electronic structures. Although the  $\text{Ti}_2@C_{80}$  spectra showed seven structures (as described above), the spectrum of  $C_{80}$  or  $\text{Ca}@C_{82}$  showed only four distinct structures in this energy region. Similar to the absorption spectrum, the photoelectron spectrum of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  was more complicated than that of empty  $C_{80}$  [21] or other metallofullerenes reported to date. Possible explanations of the differences include the type and number of metal atoms, and the size of the

fullerene cage (including the difference in the number of carbon atoms). It is also important to note that the sample used in this study consisted of a mixture of two isomers.

Molecular orbital calculations were undertaken, and the resulting simulated spectra of various ionized states (0, -2, -4, -6 and -8) of  $C_{80}$  together with the observed photoelectron spectrum produced by 30 eV photons are shown in Figure 3. For these calculations, odd ionization states were ignored because the oxidation state of the encapsulated two titanium atoms should be equal. Moreover, in the case of mixed valence, the materials must be in separate individual valence states. Calculated  $I_p$  were broadened by convolution with a Gaussian and are indicated by bars in Figure 3. The energies of these were offset to obtain a good fit with the observed spectrum. Since the measured sample consisted of a mixture of  $D_{5h}$  and  $I_h$  isomers with an abundance ratio of 3:1, the simulated spectra were calculated as the summation of three  $D_{5h}$  and one  $I_h$  spectra. For each simulated spectrum, the upper and lower bars correspond to  $D_{5h}$  and  $I_h$ , respectively. Although differences between the simulated spectra in the energy region of 3.5 to 6.5 eV were minimal, the spectra were distinctly different at energies lower than 3.5 eV. The simulated spectra showed good correlation to those of structures *E-G*. Of the simulated spectra, only the  $C_{80}^{4-}$  spectrum reproduced the structure of features *A-D*, suggesting that the titanium atoms provide a total of four electrons to the cage (two electrons from each atom).

Figure 4 shows the calculated heat of formation energies of ionized  $C_{80}$  for each isomer that satisfies the isolated pentagon rule. Although this may appear to give an indication of the stability of both ionization states and isomers, the plot is only valid across a series of isomers in the same ionization state. Therefore, for doubly ionized metallofullerenes,  $C_{2v}$  and  $D_{5h}$  cage structures are energetically stable, whereas for quadruply ionized metallofullerenes,  $D_{5h}$  and  $I_h$  structures are stable. As electron energy loss spectroscopy [13] indicates that the oxidation state of each encapsulated titanium atom is less than +2, only doubly and quadruply ionized states were considered in these calculations. The experimental observation of a mixture of  $D_{5h}$  and  $I_h$  isomers provided further evidence for the transfer of four electrons from the metal atoms to the carbon cage.

Lastly, we would like to explain the complicated shapes of the UPS of  $Ti_2@C_{80}$ , in comparison to the calculated spectra. As shown in Figure 1, the experimental spectra exhibited seven distinct features (*A-G*) in the energy region shown. The corresponding  $I_p$  for structures *E-G* are shown as bars in the calculated spectra for each of the ionized states of the  $D_{5h}$  and  $I_h$  structures. In the corresponding energy region (3.5 - 6 eV) for these three structures, only one structure was observed in the UPS of  $Ca@C_{82}$  and  $C_{82}$ . In the energy region corresponding to structures *A-D* (0 - 3.5 eV), the density of the bars in the calculated spectra varied with ionization state and molecular structure. Although the calculated spectrum of  $C_{80}^{-4}$  reproduced the four structures *A-D*

very well, the calculated spectrum of  $D_{5h}\text{-C}_{80}^{-4}$  and  $I_h\text{-C}_{80}^{-4}$  only exhibited three structures (spectra not shown in figures), similar to the UPS of  $\text{Ca}@C_{82}$ .

At the moment, it is possible to conclude about the origin of the complicated shape of the photoelectron spectra of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  as follows. It is attributed mainly to the electronic structure, which originates from  $C_{80}$  cage structure symmetrically lower than that of  $C_{82}$ , and to a lesser degree, to the mixture of isomers. The other possibilities like that the metal atoms are encapsulated as carbide [22] in the carbon are studied further now.

### **Acknowledgements**

This study was a joint research program of UVSOR, Institute for Molecular Science. S.H. & K.I. thank to the financial support from a Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas of Molecular Conductors (No. 15073203) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan. This work was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (Nos. 11165208, 11740312, 14540529 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan. This work was partly supported by the Special Research Project of Graduate School of Science and Technology, Chiba University. H.S. thanks the CREST Program on Novel Carbon Nanotubes by JST.

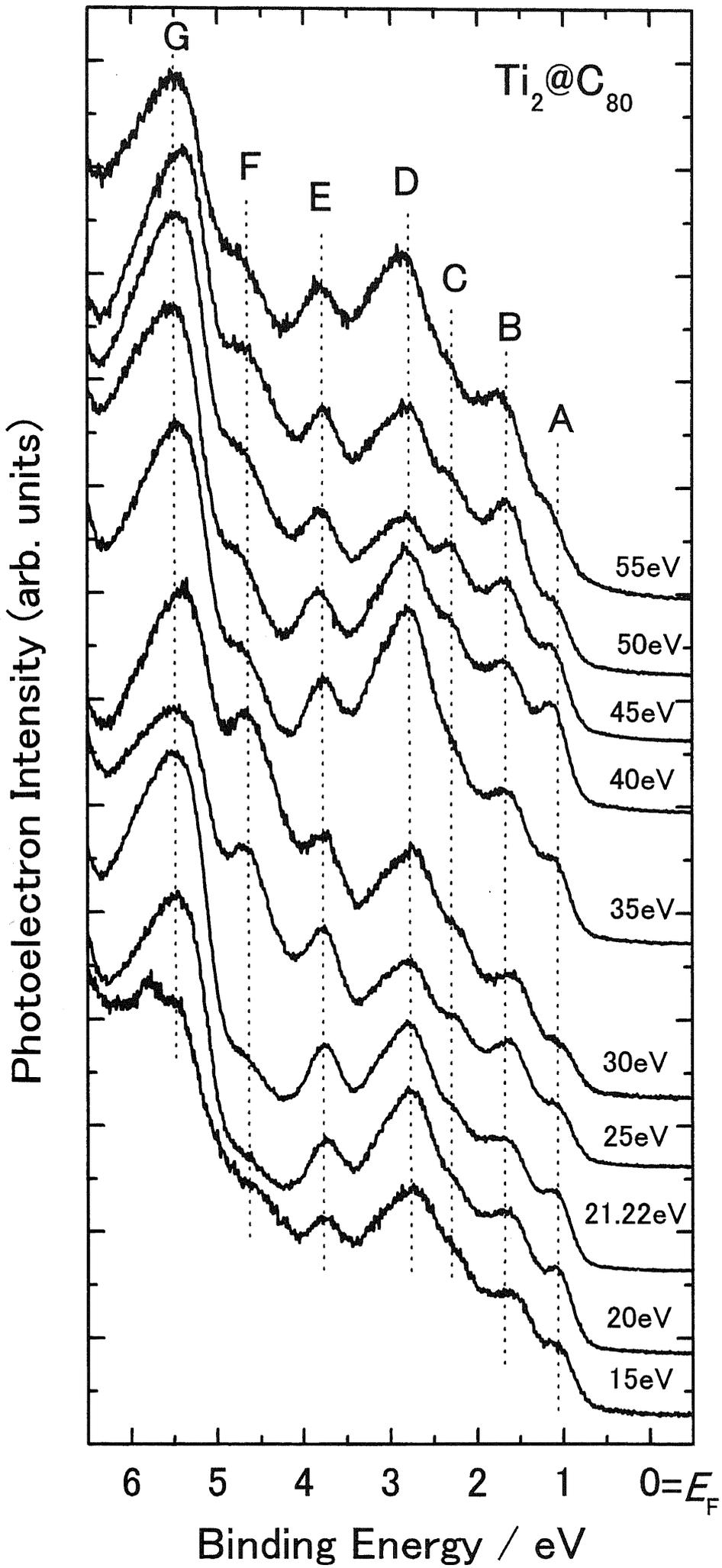
## References

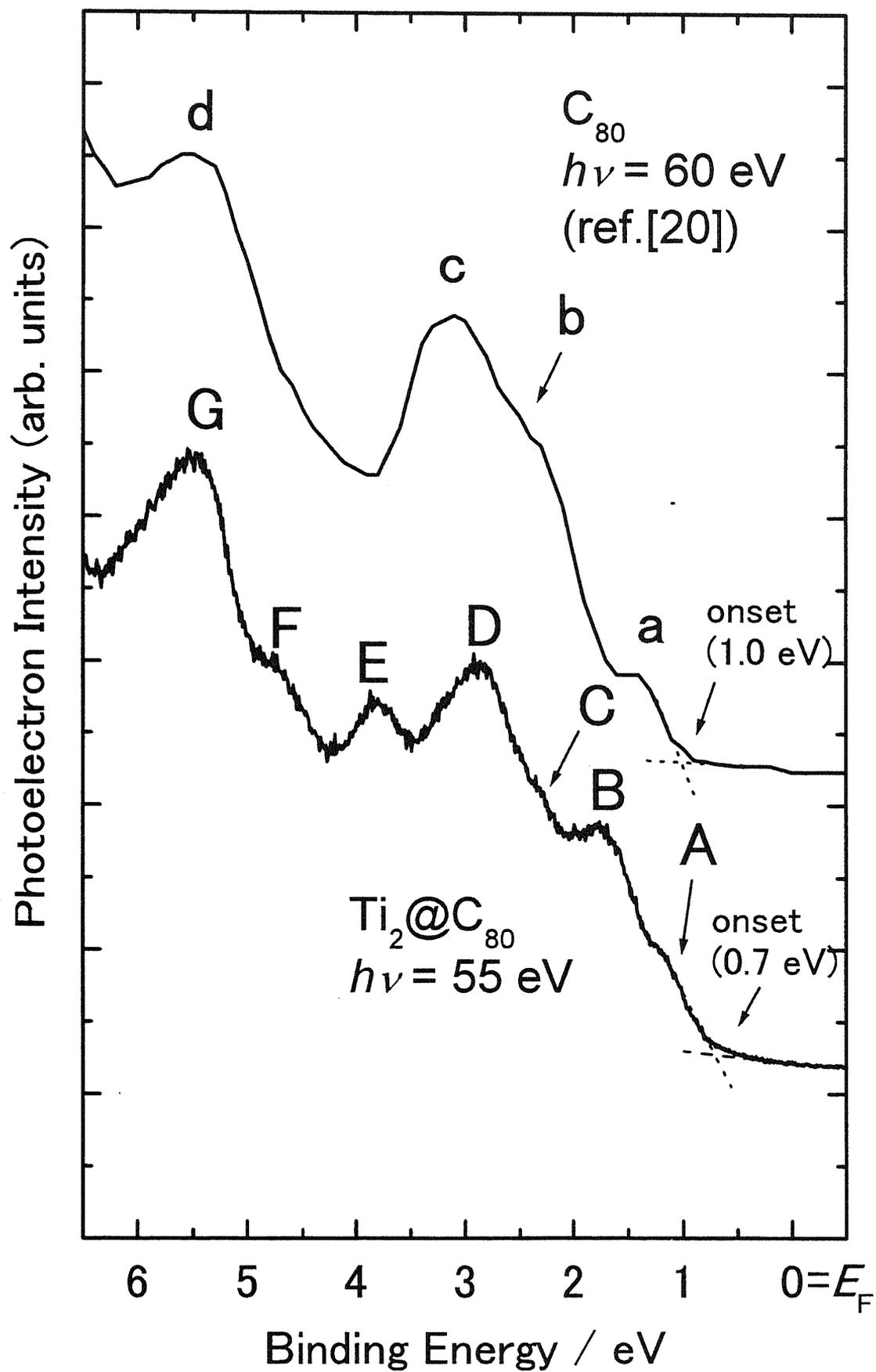
- [1] H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato, Y. Saito, *Nature (London)* 357 (1992) 52.
- [2] Z. Xu, T. Nakane, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11309
- [3] T.J.S. Dennis, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* 278 (1997) 107.
- [4] K. Sueki, K. Kikuchi, K. Akiyama, T. Sawa, M. Katada, S. Ambe, F. Ambe, H. Nakahara, *Chem. Phys. Lett.* 33 (1999) 140-144.
- [5] K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, Y. Takigawa, H. Nakahara, I. Ikemoto, M. Katada, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 490-496.
- [6] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara, *Nature (London)* 377 (1995) 46.
- [7] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Inakuma, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* 298 (1998) 79.
- [8] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 38.
- [9] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, T. Miyazaki, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 165-170.
- [10] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Kamiya, H. Inokuchi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 169.
- [11] S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, M. Aoki, K. Kobayashi, S. Nagase, T.J.S. Dennis, T. Nakane, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001) 65-71.
- [12] K. Iwasaki, K. Umishita, S. Hino, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Shinohara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 340 (2000) 643-648.
- [13] B.-P. Cao, M. Hasegawa, K. Okada, T. Tomiyama, T. Okazaki, K. Suenaga, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9679-9680.
- [14] M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [15] K. Iwasaki, K. Umishita, S. Hino, T. Miyamae, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5044.

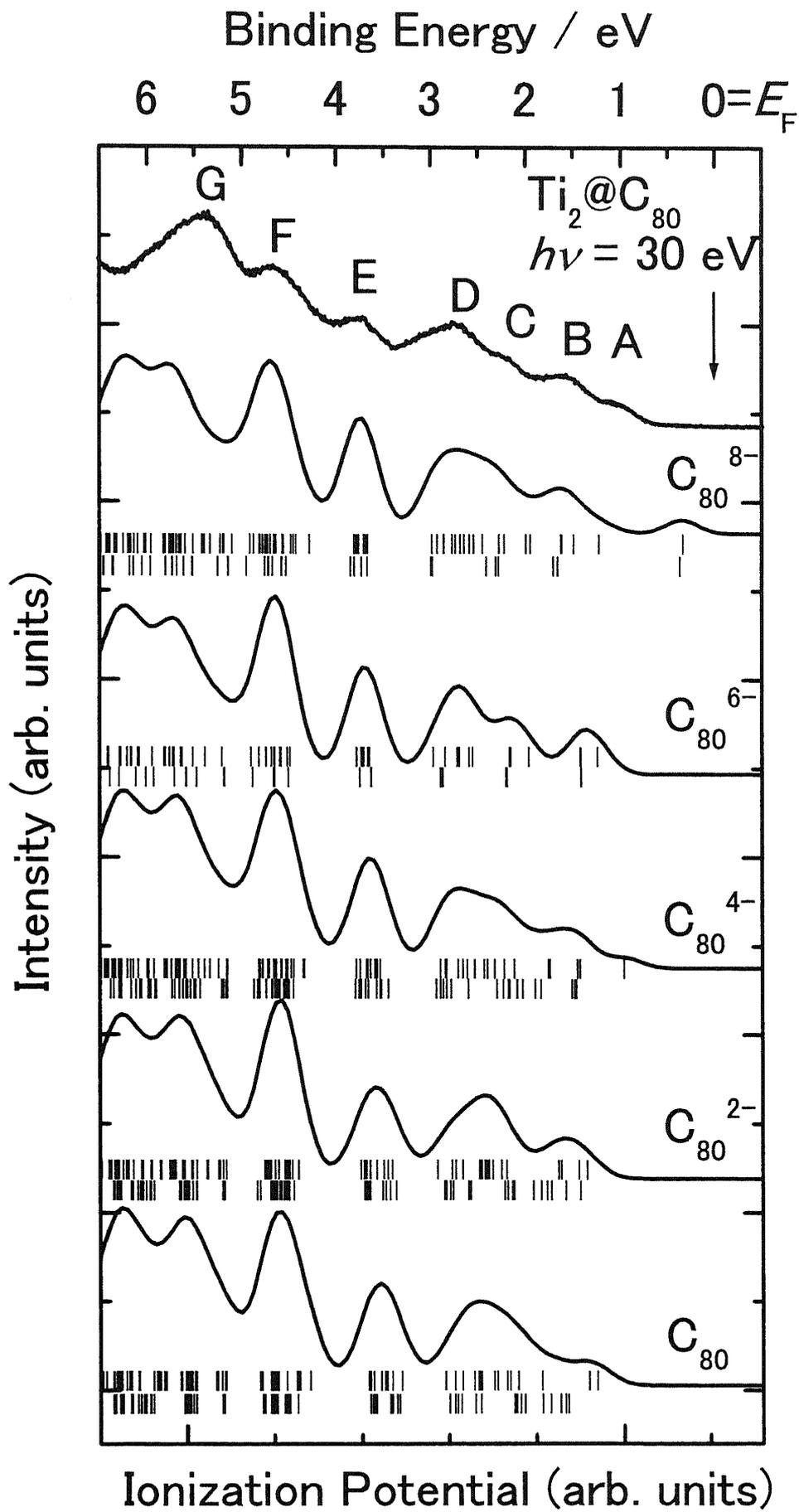
- [16] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4261-4263.
- [17] S. Hino, K. Matsumoto, S. Hasegawa, K. Iwasaki, K. Yakushi, T. Morikawa, T. Takahashi, K. Seki, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8418-8423.
- [18] S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, T. Miyazaki, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7496-7499.
- [19] S. Hino, K. Umishita, K. Iwasaki, T. Miyamae, M. Inakuma, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 145-151.
- [20] T.R. Cummins, M. Bürk, M. Schmidt, J.F. Armbruster, D. Fuchs, P. Adelman, S. Schuppler, R.H. Michel, M.M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 228-233.
- [21] C-R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Comm.* (2000) 557-558.
- [22] C-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), 397-399.

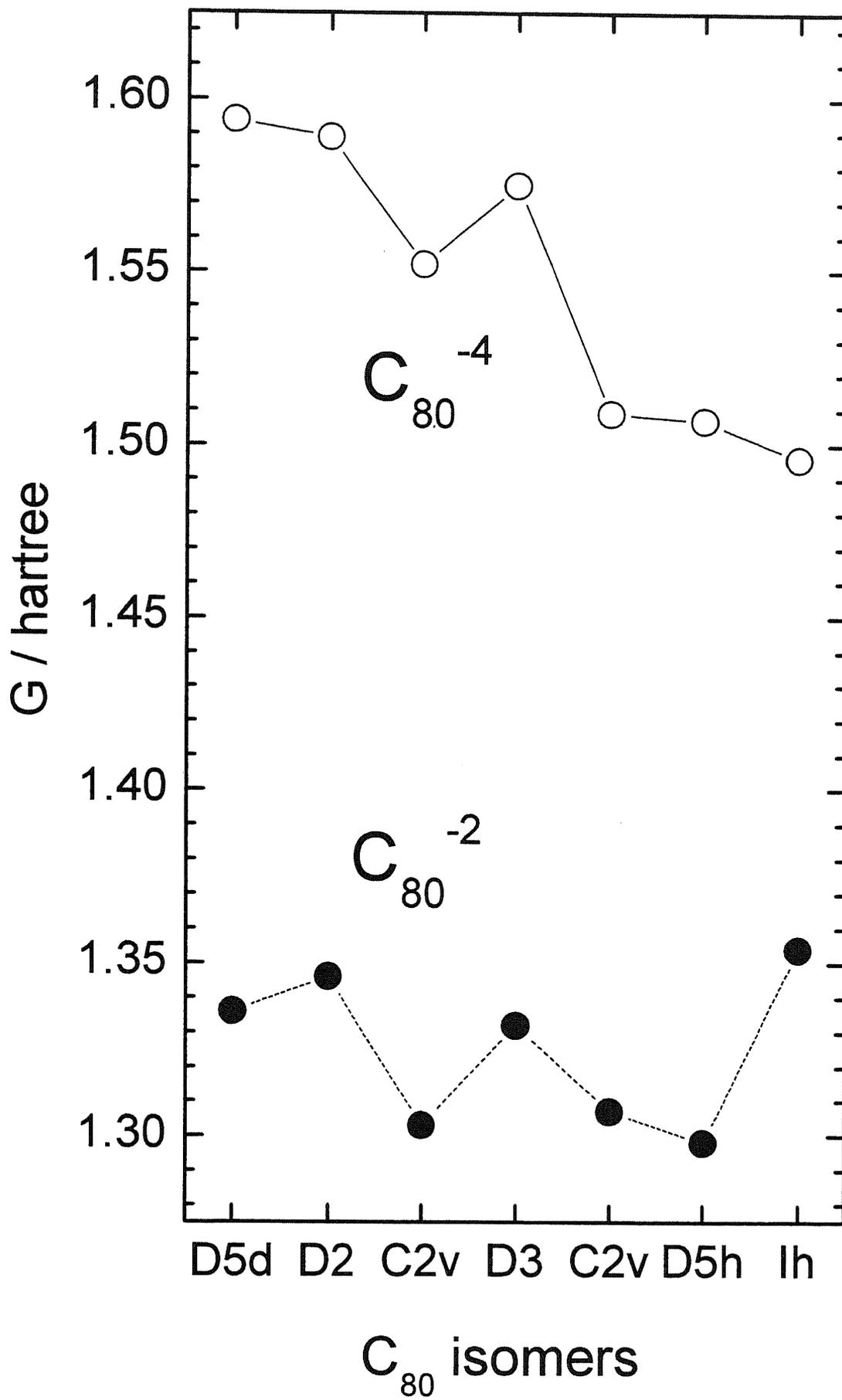
## Figure captions

- Fig. 1. The incident photon energy dependence of the ultraviolet photoelectron spectra (UPS) of  $\text{Ti}_2@C_{80}$ . Approximate peak positions are indicated by broken lines.
- Fig. 2. The ultraviolet photoelectron spectra (UPS) of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  and empty  $C_{80}$ . (ref. [20]).
- Fig. 3. Calculated values of  $I_p$  of various ionized  $C_{80}$  together with the observed photoelectron spectrum obtained using 30 eV photon energy. Calculated values of  $I_p$  are indicated by bars, which were broadened using 0.7 eV FWHM Gaussian functions and adjusted to the energy scale to attain a good fit with the observed spectrum. Since the measured sample consisted of a mixture of  $D_{5h}$  and  $I_h$  isomers with an abundance ratio of 3:1, the simulated spectra were obtained as the summation of three  $D_{5h}$  and one  $I_h$  spectra. For each simulated spectrum, the upper and lower bars correspond to  $D_{5h}$  and  $I_h$ , respectively.
- Fig.4. Energies of the  $C_{80}^{-2}$  (solid circle and dotted line) and  $C_{80}^{-4}$  (open circle and solid line) isomers that satisfy the isolated pentagon rule.









## Ultraviolet Photoelectron Spectra of Two Ti Atoms Encapsulated Metallofullerenes

Shojun Hino, Takema Miyazaki and Kentaro Iwasaki,  
Faculty of Engineering, Chiba University  
Inage-Ku, Chiba 263-8522 Japan  
Daisuke Yoshimura

Institute for Molecular Science,  
Okazaki 444-8585 Japan

Baopeng Cao, Toshiya Okazaki and Hisanori Shinohara  
Graduate School of Science, Nagoya University  
Chikusa-Ku, Nagoya, 464-8602 Japan

Fullerenes are able to accommodate metal atoms inside their cage, and encapsulation of the metal atoms induces electron transfer from the metal atoms to the cage. Determination of the amounts of transferred electrons is one of the important issues concerning with the science of metallofullerenes. Recently two Ti atoms encapsulated metallofullerenes  $Ti_2@C_{80}$  [1] and  $Ti_2@C_{84}$  [2] have been isolated. Since Ti is a group IV element, an estimation of the amounts of transferred electrons from its chemical nature is difficult. Therefore, experimental and theoretical determination of the amounts of transferred electrons is strongly desired from a view point of both scientifically and implicational purposes. Photoelectron spectroscopy is one of methods to estimate the amounts of transferred electrons.

We have succeeded to measure ultraviolet photoelectron spectra (UPS) of  $Ti_2@C_{80}$ . The spectra have been measured at BL8B2 of Ultraviolet Synchrotron Orbital Radiation (UVSOR) Facility at Institute for Molecular Science. The specimen for the measurement was a vacuum deposited  $Ti_2@C_{80}$  film sublimed from a quartz crucible. Sublimation temperature of  $Ti_2@C_{80}$  was around 450 C. Thickness of the deposited film was about 12 nm.

The UPS of  $Ti_2@C_{80}$  are shown in the figure. The spectra are referred to the Fermi level ( $E_F$ ) of the spectrometer and plotted as a function of binding energy. Spectral onset is about 0.7 eV below the  $E_F$ , which indicates semi-conductive nature of  $Ti_2@C_{80}$ . There are 7 distinct structures in this spectral region. Their intensity changes when the incident photon energy is tuned. This is a characteristic behavior for the photoelectron spectra of fullerenes and this finding is another evidence that  $C_{80}$  containing two Ti metal atoms has a cage structure. It should be noted that a structure located at about 2.4 eV is clearly observed only in the spectra obtained with 45 eV and a structure at about 4.6 eV is clearly observed only when the specimen was irradiated with 25 -30 eV photon.

Present specimen of  $Ti_2@C_{80}$  is a mixture of isomers having symmetry of  $I_h$  and  $D_{5h}$ . The ratio of  $I_h$  to  $D_{5h}$  is 1 : 3. Because of this we cannot distinguish the contribution of each isomer from the whole spectra. Molecular orbital (MO) calculation is under the way to distinguish the origin of each structure. At the conference assignment of the spectra will be presented.

We are planning to measure the UPS of another Two Ti metal atom encapsulated metallofullerene  $Ti_2@C_{84}$ . Its result will also be presented at the conference.

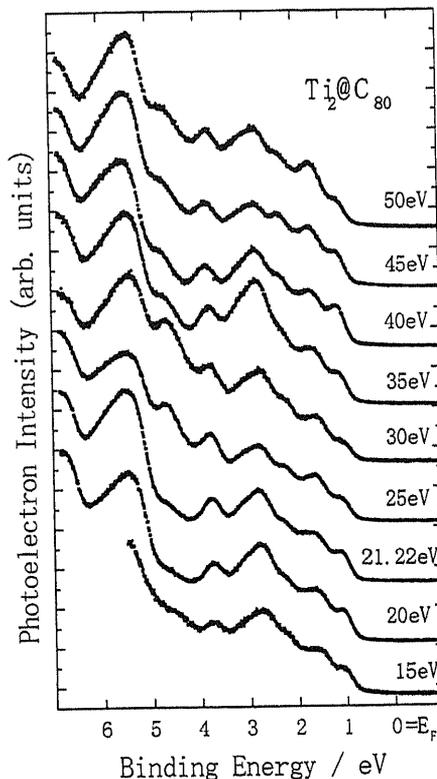


Figure Ultraviolet photoelectron spectra of  $Ti_2@C_{80}$ .

### References

- 1) B.-P. Cao, M. Hasegawa, K. Okada, T. Tomiyama, To Okazaki, K. Suenaga, H. Shinohara, J. Am. Chem. Soc. 123, 9679 (2001).
- 2) B.-P. Cao et al. private communication and to be published.

## Ultraviolet photoelectron spectra of $\text{Ti}_2@C_{80}$ .

K. Iwasaki<sup>1</sup>, T. Miyazaki<sup>1</sup>, S. Hino<sup>1</sup>, D. Yoshimura<sup>2</sup>, B.-P. Cao<sup>3</sup>, T. Okazaki<sup>3</sup>, H. Shinohara<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Fac. of Engineering and Grad. School of Sci. & Tech., Chiba University*

*Chiba 263-8522, JAPAN*

<sup>2</sup> *Institute for Molecular Science*

*Okazaki 444-8585, JAPAN*

<sup>3</sup> *Department of chemistry, Nagoya University*

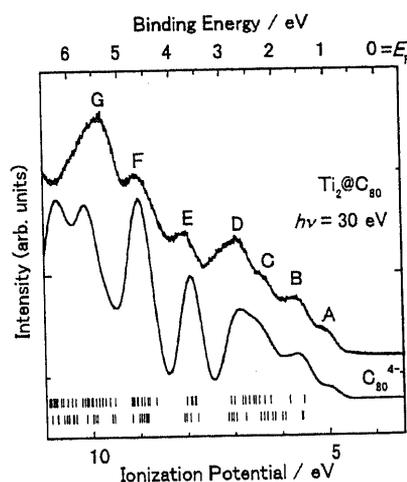
*Nagoya 464-8602, JAPAN*

Electronic structures of metallofullerenes, encapsulated group 2 or 3 atom, were well studied. Here we report the valence band electronic structure of Ti-metallofullerene.

The production and separation procedure of the  $\text{Ti}_2@C_{80}$  was reported elsewhere [1]. The isolated material is the mixture of  $D_{5h}$  and  $I_h$  symmetric  $C_{80}$  cages. The abundance ratio has already been understood by the NMR study that  $D_{5h} : I_h = 3:1$ . The specimen for the measurement was prepared by the sublimation from a resistively heated quartz crucible to the in-situ gold-coated molybdenum disk in the ultrahigh vacuum chamber attached to the spectrometer at beam line BL8B2 of Ultraviolet Synchrotron Orbital Radiation facility (UVSOR), Institute for Molecular Science. The energy of the spectrometer was calibrated by the Fermi level ( $E_F$ ) of gold deposited before the measurement. The sublimation temperature was much lower than that of  $\text{La}@C_{82}$ . This may suggest that the condition of intermolecular interaction is considerably different among the metallofullerenes.

The UPS of  $\text{Ti}_2@C_{80}$  shows 7 distinct structures in the region between the Fermi level and 6 eV below while empty  $C_{80}$  or other metallofullerenes reported so far show 3-4 structures. From the spectra alone, it is not clear whether the origin of this difference is the kind of atom, the number of atom, or the mixture of two isomers. Upon the incident-photon energy change, the intensity of each structure changes. This behavior is common with the fullerenes studied so far and the evidence of cage structure.

To estimate the amount of the charge transfer from titanium atom to the cage, we did the molecular orbital calculation of  $C_{80}^{-2}$ ,  $C_{80}^{-4}$ ,  $C_{80}^{-6}$ , and  $C_{80}^{-8}$  having symmetry of  $D_{5h}$  and  $I_h$ . The calculated ionization potentials are broadened with gaussian function of 0.7 eV width. Because the measured sample is mixture of two isomers ( $D_{5h} : I_h = 3:1$ ),  $D_{5h}$  component are multiplied by 3, and it added to  $I_h$  component. From the comparison between the UPS and the calculated spectra,  $C_{80}^{-4}$  is very close to the UPS. Therefore it is highly plausible that two titanium atoms provide totally 4 electrons to the cage, and each titanium atom gives two electrons.



### References:

- [1] B.-P. Cao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9679-9680.
- [2] T.R. Cummins *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 228-233.

Corresponding: [iwasaki@image.tp.chiba-u.ac.jp](mailto:iwasaki@image.tp.chiba-u.ac.jp)

千葉大工・

岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純

分子研・名大院理

吉村大介・バオペンツァオ・岡崎俊也・篠原久典

Ultraviolet photoelectron spectra of Ti<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>.

Chiba Univ., Inst. Mol. Sci., Nagoya Univ.,

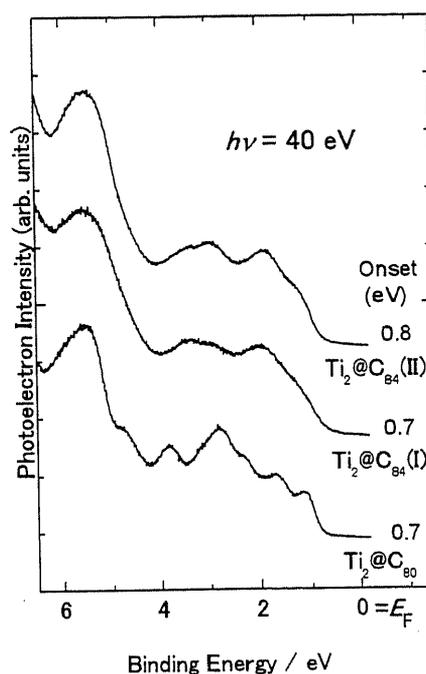
K. Iwasaki, T. Miyazaki, S. Hino, D. Yoshimura, B.-P. Cao, T. Okazaki, H. Shinohara

2個のTi原子が内包されるフラーレンには、Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>とTi<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>が存在することが報告されている[1]。春の年次大会ではTi<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の紫外光電子スペクトルについて報告した。今回はTi<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>の結果について報告する。単離された2種の異性体（以降、type (I),(II)と記す）の紫外光電子スペクトル(UPS)を、分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)BL-8B2で測定した。超高真空中で金を蒸着したMo基板上に試料を蒸着したものを測定に供した。

Ti<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>のUPSは、type (I)(II)とともに、フェルミレベルから6 eVの領域にA-Eの5個の構造が観測された。これは、1個の金属原子がC<sub>82</sub>に内包されたフラーレンの場合とよく似ている。Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の場合では、同じエネルギー領域に7個の構造が観察されていた。この違いは、内包金属原子の数や種類によるものではなく、Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の場合では、測定に供した試料が2種類の異性体の混合物であったためであると考えられる。

これらの構造の強度は、他の金属原子内包フラーレンの場合と同様に、励起エネルギーの変化に伴って変化しており、被測定物がかご型構造を有しているものと推論できる。また、この強度変化の傾向も、他の金属原子内包フラーレンのものとよく似ている。

スペクトルの立ち上がり位置は異性体間で大きな差はなく、Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>やCa@C<sub>82</sub>(III, IV)と同様のフェルミレベル下約0.8 eVである。金属原子が内包されていないC<sub>84</sub>のonsetは、約1.3 eVであり[2]、1.0 eV付近の構造は、Ti原子が内包されたために新たに現れた構造であると考えられる。



[1] B.-P. Cao et al., JACS 123, 9679 (2001).

[2] S. Hino et al., CPL 190, 169 (1992).

## Ti 原子を 2 個内包した高次フラーレンの紫外光電子スペクトル

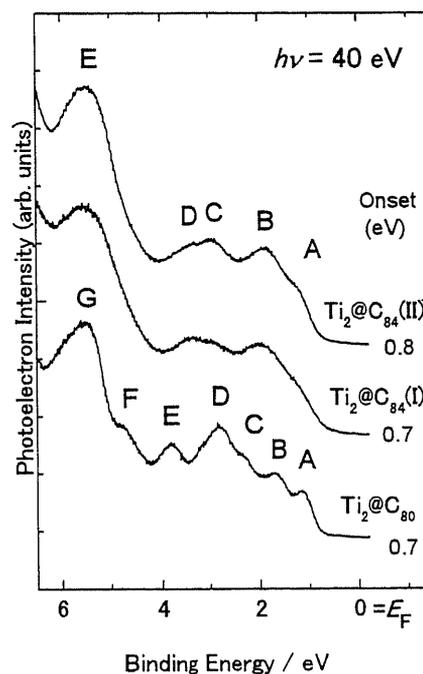
(千葉大工) 岩崎賢太郎・宮崎竹馬・日野照純  
 (分子研) 吉村大介  
 (名大院理) バオペンツァオ・岡崎俊也・篠原久典

2 族や 3 族の原子が内包されたフラーレンについては研究が進みつつあるが、Ti 原子が内包されたものについての研究例はほとんどない。2 個の Ti 原子が内包されるフラーレンには、 $Ti_2@C_{80}$  と  $Ti_2@C_{84}$  が存在することが報告されている[1]。それらの紫外光電子スペクトル (UPS) を、分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) BL-8B2 で測定した結果について報告する。 $Ti_2@C_{80}$  は、分子構造と成分比が判明している 2 種の異性体の混合物 ( $D_{5h}:I_h=3:1$ ) を、 $Ti_2@C_{84}$  は、単離された 2 種の異性体 (以降、type (I),(II) と記す) を試料とし、超高真空中で金を蒸着した Mo 基板上に試料を蒸着したものを測定に供した。

$Ti_2@C_{80}$  のスペクトルでは、フェルミレベルから 6 eV の領域に、A-G の 7 個の構造が観測されたが、 $Ti_2@C_{84}$  では type (I)(II) にともに、同じエネルギー領域に A-E の 5 個の構造しか観測されなかった。これまでに測定を行ってきた 1 個の金属原子が  $C_{82}$  ケージに内包されたフラーレンでは、この領域に観察された構造はせいぜい 5 個であったので、 $Ti_2@C_{80}$  は特異的であるといえる。この原因は、内包される金属の種類や数によるものではなく、測定に供した  $Ti_2@C_{80}$  試料が異性体の混合物であることと、 $C_{80}$  ケージの特異性にあると考えられる。なお、スペクトルに現れている構造の強度は、入射光のエネルギーによって変化したので、測定に供した試料がかご型構造を保持しており、真空蒸着による試料の変質がなかったものと推察できる。

スペクトルの立ち上がり位置 (onset) は、 $Ti_2@C_{80}$ ・ $Ti_2@C_{84}$ (I)(II) のいずれも、 $Ca@C_{82}$ (III)(IV) と同様のフェルミレベル下約 0.7 eV 程度である。金属原子が内包されていない  $C_{80}$  や  $C_{84}$  の onset は、約 1.3 eV であり[2,3]、1.0 eV 付近の構造は、Ti 原子が内包されたために新たに現れた構造であると考えられる。

内包されている金属原子からフラーレンケージへの電子移動量を見積もるために、UPS を分子軌道計算によりシミュレートしたところ、 $Ti_2@C_{80}$  の UPS は、 $C_{80}^{-4}$  の計算結果と極めて良い対応が認められた。2 個の Ti 原子はそれぞれ +2 価をとっていると考えられる。



- [1] B.-P. Cao *et al.*, JACS 123, 9679 (2001).  
 [2] T.R. Cummins *et al.*, CPL 261, 228 (1996).  
 [3] S. Hino *et al.*, CPL 190, 169 (1992).

千葉大工 岩崎賢太郎・日野照純  
 分子研・名大物質科学国際研 吉村大介  
 名大院理 岡崎俊也・篠原久典

Ultraviolet photoelectron spectra of Tb@C<sub>82</sub>.

Chiba Univ., Inst. Mol. Sci., Nagoya Univ.,

K. Iwasaki, D. Yoshimura, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Hino

Tb 原子の内包されたフラーレンが、Tb/Ni/C ロッドを用いたアーク放電によって比較的高収率で得られることが報告されている[1]。5種の異性体の存在が確認されている Tb@C<sub>82</sub> のうち、メジャーアイソマーである Tb@C<sub>82</sub>(I) の紫外光電子スペクトル (UPS) を、分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) BL-8B2 で測定した結果について報告する。超高真空中で金を蒸着した Mo 基板の上に試料を蒸着したものを測定に供した。試料の昇華温度は、Ca@C<sub>82</sub> や Ti<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> などに比べて高く、La@C<sub>82</sub> と同程度であった。

フェルミレベルから 6 eV の領域には、A-E の 5 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 C<sub>82</sub> 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も、他の金属原子内包フラーレンのものとよく似ている。

測定を行ったエネルギー領域におけるスペクトルの形状は、特に、La@C<sub>82</sub> の UPS [2] と極めてよく似ており、スペクトルの立ち上がり位置も約 0.25 eV であり、La@C<sub>82</sub> の場合とほぼ同じであった。これは、Tb@C<sub>82</sub>(I) の吸収スペクトルが La@C<sub>82</sub> のものとよく似ていることとよく対応している。これらのことは、Tb@C<sub>82</sub>(I) が、Tb<sup>+3</sup>@C<sub>82</sub><sup>-3</sup> であること的有力な証拠と考えられる。

[1] Z. Shi, T. Okazaki, T. Shimada, T. Sugai, K. Suenaga, H. Shinohara, *JCP B* in press.

[2] S. Hino *et al.*, *PRL* **71**, 4261 (1993).

