

愛媛大院理工¹、分子研²、名大院理³○ 宮崎隆文¹、青木雄祐¹、徳本頌治¹、隅井良平²、沖本治哉³、梅本 久³、赤池祐彦³、伊藤靖浩³、篠原久典³、日野照純¹

我々はこれまでに、 $M@C_{82}$, $M_2@C_{82}$, $M_2C_2@C_{82}$ ($M= Y, La, Er, Lu, \text{etc}$) などの金属内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を測定してきた。 C_{82} ケージ構造には孤立5員環則 (IPR) を満足する9つの異性体があり、それらの電子状態は内包金属種よりもケージ構造に大きく依存していることが明らかになってきた^{1, 2)}。また、同じ対称性を持つ $Ti_2C_2@C_{78}$ と $La_2@C_{78}$ では、Ti原子の特性によると考えられる電子構造変化のため、同じ対称性にもかかわらず電子状態が大きく異なることを明らかにしてきた³⁾。今回は、 C_{80} 金属内包フラーレン $Ce_2@C_{80}$, $La_2@C_{80}$, $Lu_2@C_{80}$, $Lu_2C_2@C_{80}$ の紫外光電子スペクトル (UPS) について報告する。

図 1 に $Ce_2@C_{80}$, $La_2@C_{80}$, $Lu_2@C_{80}$, $Lu_2C_2@C_{80}$ の 20~60 eV の光励起による光電子スペクトルを示す。いずれのフラーレンにも、フラーレンに特有な励起エネルギー変化による UPS の強度振動が観測される。これらのスペクトル中でも 0~5 eV の範囲は π 電子によるものであり、5 eV より深い領域は主として σ 電子によるものである。

C_{80} のフラーレンには IPR を満足する 7 個の構造異性体 (I_h , D_{5d} , D_{5h} , D_3 , D_2 , C_{2v} , C'_v) が存在する。NMR 構造解析によると今回報告する $Ce_2@C_{80}$ と $La_2@C_{80}$ は C_{2v} 対称、 $Lu_2@C_{80}$ と $Lu_2C_2@C_{80}$ は I_h 対称であると推定されている。

図 2 に $h\nu = 40$ eV で測定した C_{80} , $Ce_2@C_{80}$, $La_2@C_{80}$, $Lu_2@C_{80}$, $Lu_2C_2@C_{80}$ の UPS を示す。 C_{80} のスペクトル開始点は 0.94 eV (励起光: 60 eV) であるが、金属内包フラーレンの開始点は $La_2@C_{80}$ (0.75eV)、 $Ce_2@C_{80}$ (0.83eV)、 $Lu_2@C_{80}$ (0.60 eV)、 $Lu_2C_2@C_{80}$ (0.71eV) であり、金属等が内包されることにより開始点はよ

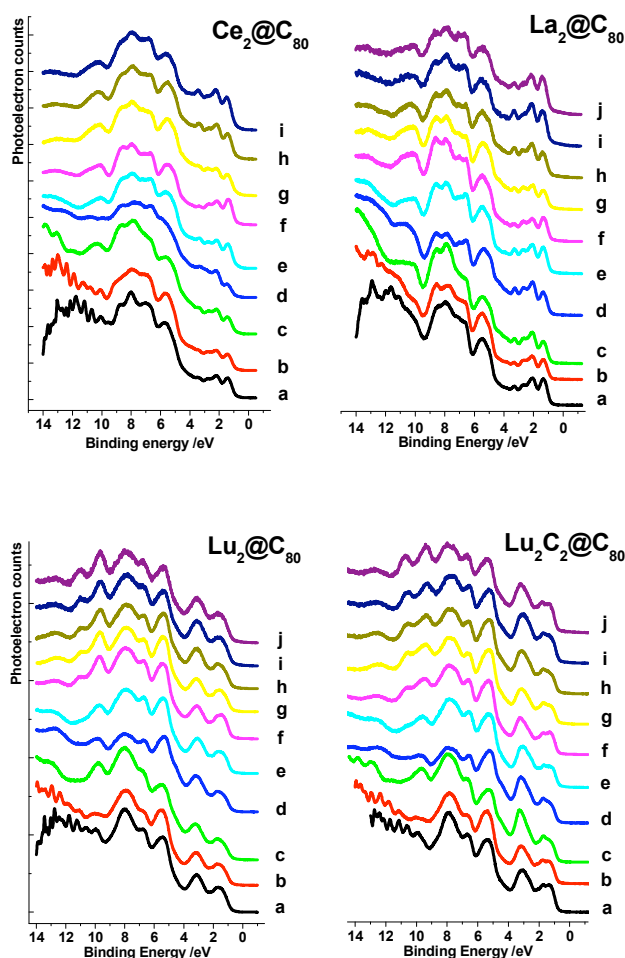


図 1. $Ce_2@C_{80}$, $La_2@C_{80}$, $Lu_2@C_{80}$, $Lu_2C_2@C_{80}$ の UPS の励起光依存性 ($h\nu= 20\text{eV}$ (a), 21.22eV (b), 25eV (c), 30eV (d), 35eV (e), 40eV (f), 45eV (g), 50eV (h), 55eV (i), 60eV (j)).

り低い結合エネルギーへシフトする。また、内包種により同じケージの対称性を持っていても開始点が異なっている。これは内包種からケージへの電子移動の様子や内包原子種の電子準位に関連しているものと思われる。金属内包 C_{80} フラーレンの π 電子に由来する構造は、空の C_{80} のものと比べて複雑である。これら UPS を比較すると、同じ C_{2v} 対称である $La_2@C_{80}$ と $Ce_2@C_{80}$ の UPS の π 電子部分は非常によく似ているのに対して、対称性の異なる $Lu_2@C_{80}$ や $Lu_2C_2@C_{80}$ の UPS とは類似性がない。ここでも、「同じケージ構造を持つ内包フラーレンの π 電子状態は内包種には大きく依存しない」経験則が成り立っている。

ところが、同じ I_h 対称性である $Lu_2@C_{80}$ と $Lu_2C_2@C_{80}$ の UPS を比べると、両者の π 電子領域は $La_2@C_{80}$ と $Ce_2@C_{80}$ のときほどは良く似ていない。同じ C_{3v} 対称性を持った $Y_2@C_{82}$ と $Y_2C_2@C_{82}$ の場合には UPS がよく似ており、差スペクトルを取ることによって電子移動量を見積もれた場合⁴⁾ とは大差である。これは Y 内包フラーレンの HPLC での単離の様子とランタノイド内包フラーレンの単離の様子では、両者間に差がある⁵⁾ ことから、ケージへの電子移動の様子に相違があることが原因と推測される。

また、Lu 原子を内包した C_{80} にも $Lu4f_{7/2}$ と $Lu4f_{5/2}$ と考えられる構造が 9.5eV～11.0eV に観測されている。これらのピーク位置を他の Lu 内包フラーレンとあわせて表 1 に示す。ケージ内に炭素原子が内包されているものの結合エネルギーは内包されていないもの比べて 0.2～0.4eV 程小さくなっている。これは炭素原子を内包することにより電子移動に起因する Lu 原子上の電子密度の低下が制限されていることに対応しているので、内包 C_2 と Lu 原子間には何らかの相互作用(軌道の混成やバックドネーションなど)が存在していると考えられる。この点を解明するために内包された Lu と C_2 との相互作用をも考慮した理論計算が望まれる。

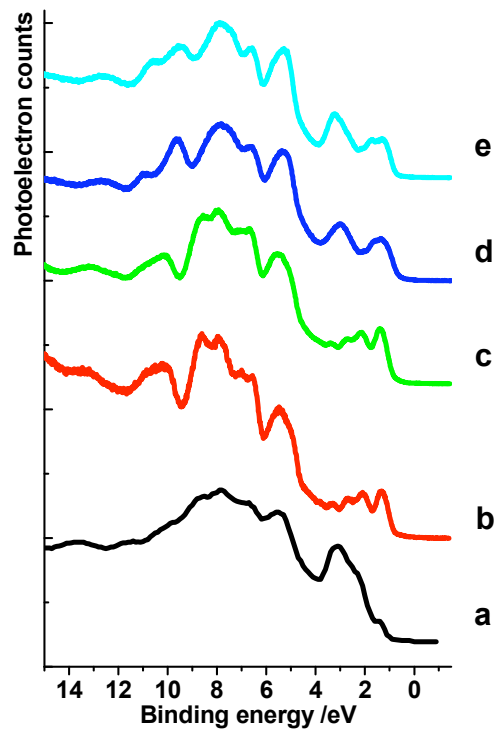


図 2. $h\nu = 40\text{eV}$ の光励起における a) C_{80} 、b) $La_2@C_{80}$ 、c) $Ce_2@C_{80}$ 、d) $Lu_2@C_{80}$ 、e) $Lu_2C_2@C_{80}$ の UPS.

[参考文献]

1. 宮崎他、分子科学会2007要旨集、4B13.
2. 日野他、分子構造総合討論会2006要旨集、3B12.
3. S. Hino et al. PRB 72 (2005) 195424.
4. S. Hino et al. PRB 75 (2007) 125418.
5. 井上崇、私信.

表 1. UPS Lu4f の結合エネルギー値

	Lu4f _{7/2}	Lu4f _{5/2}
Lu@C ₈₂	9.8eV	11.1eV
Lu ₂ @C ₈₂	9.7eV	11.1eV
Lu ₂ C ₂ @C ₈₂	9.3eV	10.8eV
Lu ₂ @C ₈₀	9.6eV	11.0eV
Lu ₂ C ₂ @C ₈₀	9.5eV	10.6eV