

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (VI) —

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

これまでに、フラーレンケージ内に複数個の原子が内包されている内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) の測定を行い、これらの電子状態を明らかにするとともにケージ構造や内包原子数、内包原子の価数などについて検討してきた。その結果、 C_{82} ケージ内包フラーレン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]。今回の報告では、新たに測定した $Sc_2C_2@C_{82}$ (II) と $Tm_2C_2@C_{82}$ (III) の UPS について発表し、これまでに測定されているこれらと同じ対称性を有する他の内包 C_{82} フラーレン $M@C_{82}$ 、 $M_2@C_{82}$ 、 $M_2C_2@C_{82}$ ($M= Y, Sc, Er, Lu, Tm$) との電子状態の比較を行う。

図 1 には $Sc_2C_2@C_{82}$ (II) とこれと同一の対称性を有する $Lu_2@C_{82}$ (II)、 $Lu_2C_2@C_{82}$ (II)、 $Y_2C_2@C_{82}$ (II) の UPS を示す。図 2 には $Tm_2C_2@C_{82}$ (III) とこれと同一の対称性を有する $Er_2C_2@C_{82}$ (III)、 $Y_2C_2@C_{82}$ (III)、 $Lu_2C_2@C_{82}$ (III) の UPS を示す。なお、NMR の構造解析から $Sc_2C_2@C_{82}$ (II) の対称性は C_{2v} (82: 9)、 $Tm_2C_2@C_{82}$ (III) は C_{3v} (82: 8) であると決定されている。

これらの紫外光電子スペクトルで結合エネルギー (E_b) が 4.5 eV 以上の領域は主としてフラーレンケージ骨格の σ 結合に由来する。図 1 および 2 でも示されているが、この結合エネルギー領域の UPS は、内包原子種や C_{82} の対称性にかかわらず、フラーレンケージ構造が保持されていれば、ほとんど同じである。一方、 $E_b < 4.5$ eV 領域にはフラーレンケージの π 電子に由来する構造が観測される。 C_{2v} ケージをとる $Sc_2C_2@C_{82}$ (II) のこの領域の UPS には 4 つの構造 (A–D: ピーク位置を図中に点線で示す) がある。これらの構造は、 $C_{2v}-Lu_2@C_{82}$ 、 $C_{2v}-Lu_2C_2@C_{82}$ 、 $C_{2v}-Y_2C_2@C_{82}$ の UPS と比べて、スペクトル強度やピーク位置の点で互いに良く似ている。また、 C_{3v} ケージをとる内包フラーレン $Tm_2C_2@C_{82}$ の $E_b < 4.5$ eV 領域の UPS には 3 つの構造 (A'–C': 図中に点線で示す) があり、これらは同じ C_{3v} 対称性をとる $C_{3v}-Y_2C_2@C_{82}$ 、 $C_{3v}-Er_2C_2@C_{82}$ 、 $C_{3v}-Lu_2C_2@C_{82}$ の UPS と互いに良く似ている。

Sc や Tm は単原子だけでも C_{82} ケージに内包され、同じ C_{2v} 対称をとる $C_{2v}-Sc@C_{82}$ や $C_{2v}-Tm@C_{82}$ を形成する。これら 2 つの内包フラーレンの UPS 形状は異なっており、

これは内包原子の電子配置 (Sc: $[\text{Ar}]3d^14s^2$ および Tm: $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$) に由来した電荷移動の違いによるものと解明されている。また、フラーレンケージに内包されたこれら原子の価数は+2 価であり、 $(\text{M})^{2+}@\text{C}^{2-}$ の電子配置をとる。ケージ内にこれら Sc や Tm が複数個内包された場合、一つだけ内包されたときと同じように内包原子の価数は+2 であろうと予想された。しかし、先に述べたように、今回得られた $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ と $\text{Tm}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の UPS は内包原子の価数が+3 である $\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ や $\text{M}_2@\text{C}_{82}$ のものと類似しているという実験結果は、内包原子団の価数は+6 ($(\text{MC})^{6+}@\text{C}^{6-}$) と考えた方が、妥当であることを示唆している。フラーレンは内包原子から電子を受け取ることが知られており、常識的には、フラーレンケージが受け取る電子数は少ない方がエネルギー的に安定と思われるが、現実には、複数個の原子を内包することにより単原子を内包した場合よりも多くの電子がケージに移動している。即ち、内包原子クラスターとケージの相互作用は、単原子が内包された際の原子とケージ間の相互作用よりも非常に大きいことを示唆している。この現象の解明のために、今後の理論面からのアプローチを待ちたい。

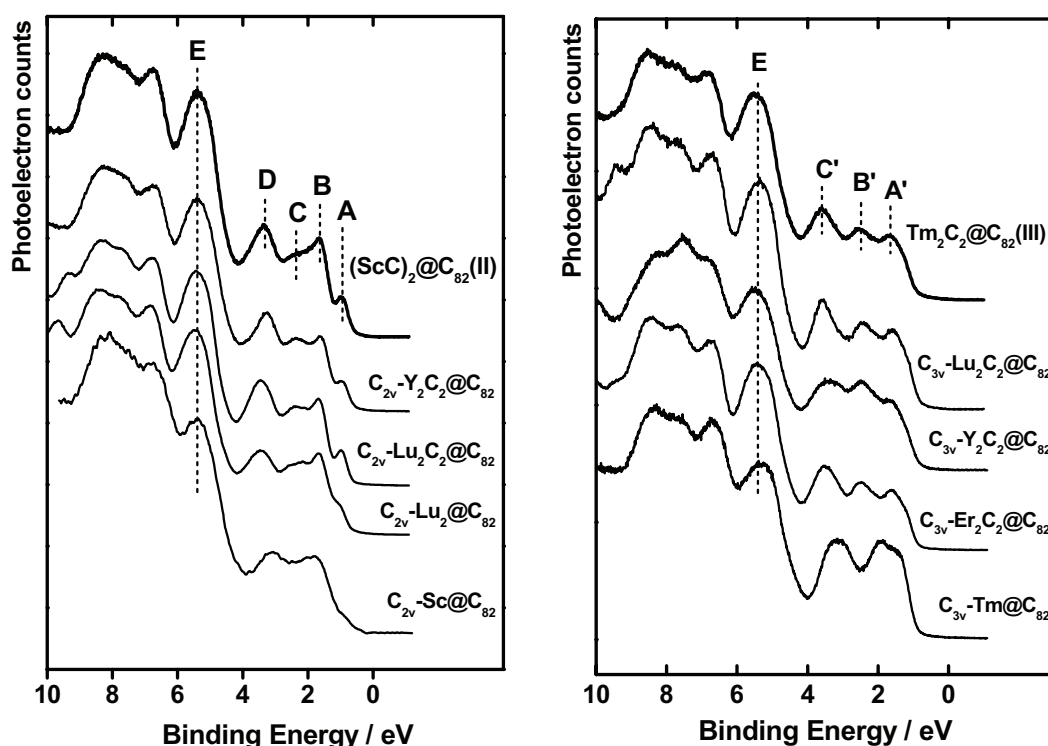


図 1. $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{II})$ と $\text{C}_{2v}\text{-M}_2@\text{C}_{82}$ 、 $\text{C}_{2v}\text{-M}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の UPS

図 2. $\text{Tm}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{C}_{3v}\text{-M}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ の UPS

[参考文献]

[1] 宮崎 他, 分子科学会要旨集, 4B13(2007), 4B08(2008). [2] S. Hino et al., BCSJ, in press.