

炭素原子から成るカゴ状分子フラーレンは C_{60} が代表的であるが他にも C_{78} や C_{82} などの高次フラーレンも存在する。特に C_{82} ケージのフラーレンにはその内部に原子やクラスターを取り込んだ内包フラーレンが多く見出されている。これまで我々は様々な原子種やクラスターをフラーレンケージに取り込んだ金属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、金属内包フラーレンの電子状態を明らかにしてきた。その結果、内包原子(クラスター)からフラーレンケージへの電子移動量を決定し、さらに金属内包フラーレンの電子状態は主としてフラーレンのケージ構造に支配されており、内包原子種にはあまり依存しないことを見出している。しかし、内包フラーレンには内包クラスタの構造やケージとの相互作用など未だ理解の進んでいない点もある。そこで、内包クラスタを含んだ金属内包フラーレンの電子構造やクラスタ構造を理論計算を用いることにより実測された UPS と理論計算との比較から明らかにするべく検討している。本報告では非経験的分子軌道法によって金属内包フラーレン、 $Y_2C_2@C_{82}-C_{2V}$ と $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ の計算を行い、それらの UPS と比較することにより内包クラスタの構造や内包クラスタ-ケージ間相互作用について発表する。

フラーレンの構造最適化は HF (Hartree-Fock) レベルで行った。この最適化構造をもとにして密度汎関数法(B3LYP)を用いた電子状態計算を行った。基底関数は炭素原子、窒素原子に 6-31g(d)、Y 原子、Sc 原子に TZP 基底系を用いた。

Fig.1 に $Y_2C_2@C_{82}-C_{2V}$ の実測スペクトルと軌道計算によって得られた構造異性体 isomer 1 ~ 3 の理論スペクトルを示す。isomer 1 ~ 3 は対称性を維持するように内包クラスタの初期位置を決定し構造最適化を行って求めたもので、これらの分子構造を Fig.2 に示す。実測の UPS とこれらの理論スペクトルを比較すると isomer 3 は実測スペクトルを非常によく再現している。この isomer 3 では、Y 原子が六員環上に存在し、結合長 2.39 Å で3つの炭素原子と結合を作っている。一方、isomer 2 も実測の UPS を比較的よく再現している。この isomer 2 では、Y 原子は五員環上に存在し、Y-C 距離は 2.38 Å である。これら3つの構造異性体の生成エネルギーは isomer 3 が最も小さく、isomer 2 はそれよりも 8.38kcal/mol、isomer 1 は 63.2 kcal/mol 大きいので isomer 3 が最も安定な構造であると思われる。しかし、これら isomer 2 と isomer 3 の生成エネルギーはほとんど差がないことから、どちらの構造が妥当かは今回の結果からは断定できない。

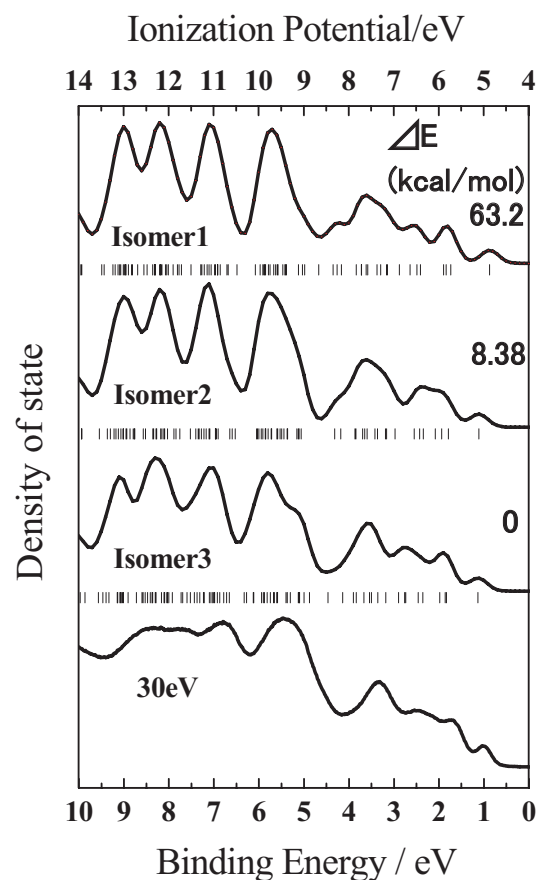


Fig.1

 $Y_2C_2@C_{82}$ の UPS と理論スペクトル

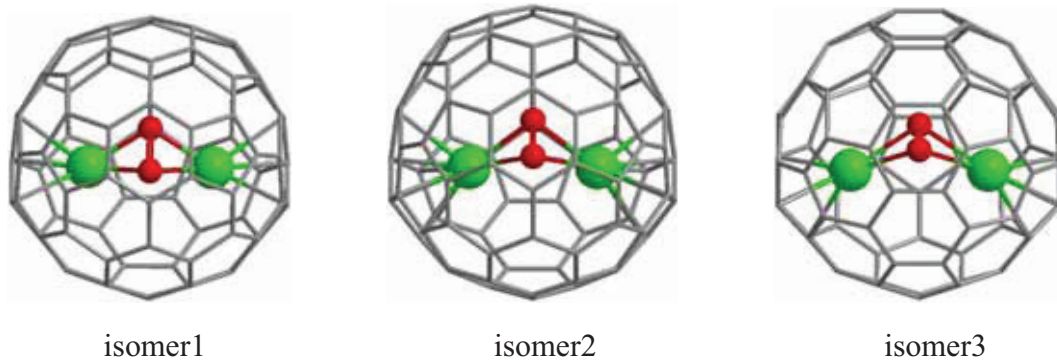


Fig.2 金属内包フラーレン $C_{2v}-Y_2C_2@C_{82}$ の最適化構造

Fig. 3 に $Sc_3N@C_{78}-D_{3h}$ の実測の UPS と軌道計算によって得られた3つ構造異性体 isomer 1 ~ 3 の理論スペクトルを示す。Fig. 4 に構造最適化によって得られた isomer 1 ~ 3 の分子構造と X 線構造解析の結果を示す。isomer 1 と 2 は D_{3h} 対称であるが、isomer 3 は1つの Sc-N 結合が軸上になるように初期構造を置いたため最適化されたケージは C_s 対称性となった。isomer 1 と isomer 2 の理論スペクトルは実測スペクトルを非常によく再現している。また、生成エネルギー差を見ると isomer 2 の方が 14.62 kcal/mol 安定であるので、おそらく $Sc_3N@C_{78}$ は isomer 2 の構造をとると思われる。報告されている XRD データなどからも $Sc_3N@C_{78}D_{3h}$ は D_{3h} 対称性でありこの対称性を維持するため内包クラスターが C_3 軸に垂直な平面で回転していると思われる。

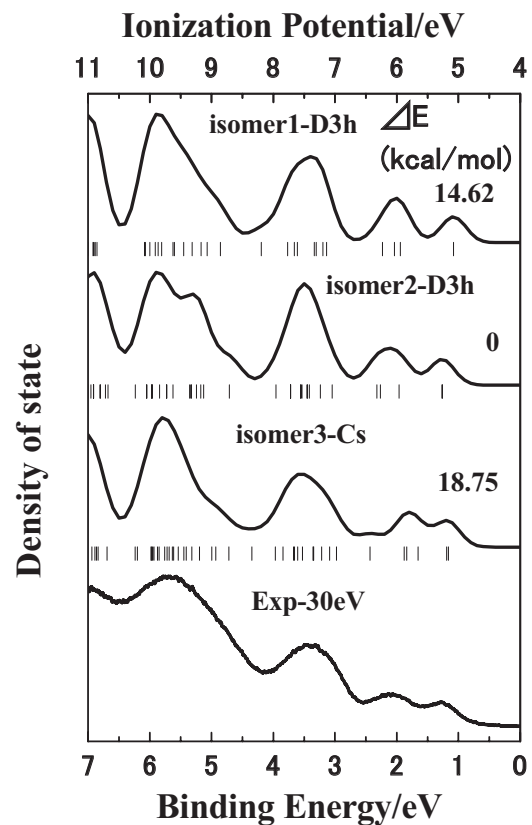


Fig.3 $Sc_3N@C_{78}$ の

UPS と理論スペクトル

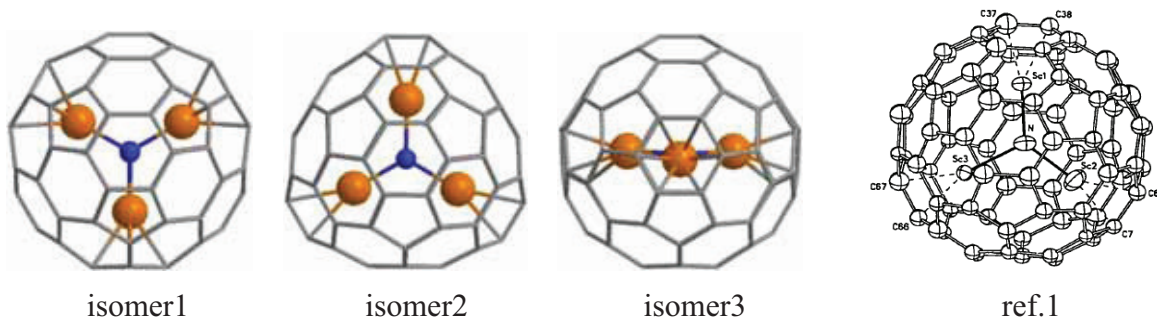


Fig.4 金属内包フラーレン $D_{3h}-Sc_3N@C_{78}$ の最適化構造と X 線構造解析で得られた構造