

## 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 (VII) —

(愛媛大院理工) 宮崎隆文、青木雄祐、八木 創、日野照純

我々はこれまでにフラーレンケージ内に複数の原子が取り込まれた内包フラーレンの紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、その結果を理論計算と対比することにより、これら内包フラーレンの電子状態や内包原子団からケージへの電荷移動に関する知見を明らかにしてきた。その結果、金属内包フラーレンの電子状態は主としてフラーレンケージの構造や内包原子の酸化状態(ケージへの電子移動量の相違)によって決定されており、内包される原子の種類には余り依存しないという経験則があることを示した[1]。しかし、この経験則は、 $C_{78}$  ケージでは一見成立していないようにも思われる。今回の講演では  $M@C_{78}$  ( $M=Ti_2C_2, La_2, Sc_3N$ ) について UPS と電子状態計算の結果を述べる。あわせてこれら内包フラーレン内のクラスターの構造や電子状態、ケージとクラスターとの相互作用についても報告する。

金属内包フラーレンの構造最適化は、Hartree-Fock (HF) 近似レベルで行った。この最適化構造を元に密度汎関数法を用いて電子状態を求めた。

図1には  $Ti_2C_2@C_{78}$  の UPS と最適化構造から得られた3つの構造(isomer 1~3)によるシュミレーションスペクトル(SP)を示す。いずれのSPも実測を良く再現しているが、特に、isomer 1は最も良く再現した。即ち、 $Ti_2C_2@C_{78}$  の構造は isomer 1 (図2) であると考えられる。この構造(他の isomer も同様)では Ti の酸化状態は+2価、内包炭素原子はほぼ-1 価であるので全体では  $(Ti_2C_2)^{2+}@C_{78}^{2-}$  と見積もられた。また、isomer 1 構造の予想では、内包された炭素原子同士は三重結合を形成すると考えられる。

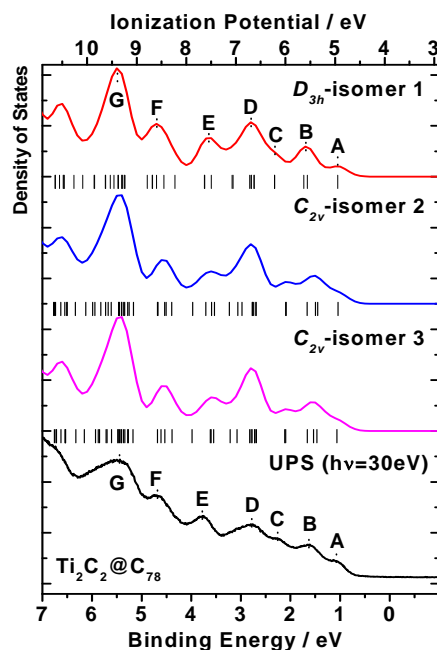
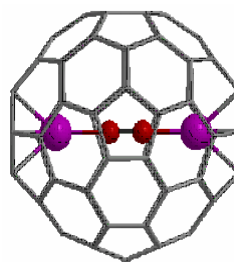
図1.  $Ti_2C_2@C_{78}$  の UPS と isomer の SP図2.  $Ti_2C_2@C_{78}$  の最適化構造(isomer 1)

図 3 に  $\text{La}_2@C_{78}$  の UPS と最適化構造から得られた SP を示す。 $\text{La}_2@C_{78}$  の場合に理論計算が収束した最適化構造は 1 つだけで、その SP は UPS を非常に良く再現している。この最適化構造では La の価数は +3 であり、 $\text{La}_2^{6+}@C_{78}^{6-}$  の電子構造をとると考えられる。

図 4 には  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  の UPS と SP を示す。Isomer 2 の SP は UPS を最も良く再現しており、その最適化構造を図 5 に示す。内包原子団は N を中心とする平面構造をとり、N 原子と 3 つの Sc 原子の間には低い電子密度が認められ、両者間には弱い結合が存在しているものと思われる。また、同程度の電子密度が Sc とケージの炭素間にも認められた。

クラスター内包  $C_{78}$  フラーレンでは、① 内包されたクラスター分子によりその構造がいろいろと変化していること、② 内包クラスターからの電荷移動量が 2 個から 6 個まで変化していること、③ 内包クラスターは、比較的弱くケージと相互作用していること、などが明らかとなった。このように、フラーレンケージ内は様々なクラスターの特異な電子構造を保持できる特異な空間であり、今後さらなる研究が望まれる。

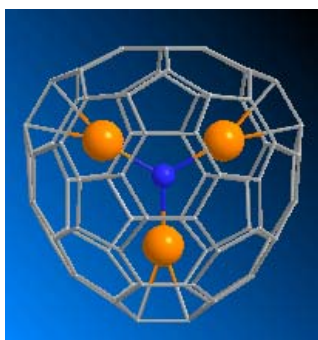


図 5. の  $D_{3h}\text{-Sc}_3\text{N}@C_{78}$  の最適化された構造 (isomer 2)

[参考文献]

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会2008, 4B08 ; 宮崎 他, 分子科学討論会2009, 3D08.

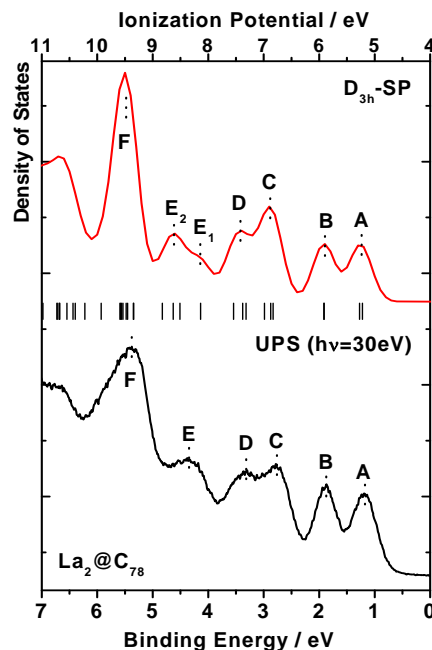


図 3.  $\text{La}_2@C_{78}$  の UPS と SP

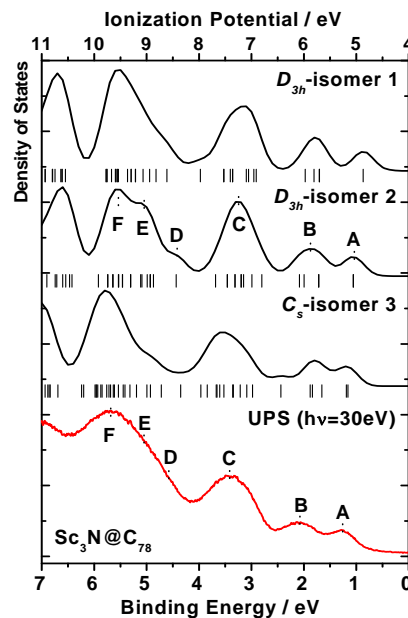


図 4.  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$  の UPS と isomer の SP