

(愛媛大院・理工¹、名古屋大院・理²)財満壮晋¹、大北壮祐¹、八木創¹、宮崎隆文¹、沖本治哉²、泉乃里子²、中西勇介²、
篠原久典²、日野照純¹

【序】これまでに、我々はいろいろな原子種やクラスターをフラレンケージに取り込んだ金属内包フラレンの紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、電子状態について研究を行ってきた。その結果、内包フラレンの電子状態はフラレンのケージ構造、内包原子数、電荷移動量に依存していることが明らかとなった。本報告では Sc₃C₂@C₈₀ の UPS の測定結果を報告し、また X 線光電子スペクトル (XPS) のケミカルシフトから内包金属 Sc の酸化状態について考察する。

【実験・計算】UPS の測定は、分子科学研究所 UVSOR のビームライン 8B2(h_ν=20~60eV)にて測定した。XPS の測定(MgK 線)は SCIENTA SES 100 にて行った。金属内包フラレンの最適化構造を HF(Hatree-Fock)レベルで計算し、その最適化構造を基に、密度汎関数法(6-31g)を使ってエネルギー固有値を求めた。

【結果・考察】Fig. 1 に励起光エネルギー 30 eV で測定した Sc₃C₂@C₈₀ の UPS を示す。併せて、Sc₃C₂@C₈₀ とケージの対称性が同じ I_h 対称であり、類似した電子状態を持つと考えられる La₂@C₈₀ および Ce₂@C₈₀ のスペクトルを示す。La₂@C₈₀ の UPS にはいくつかの構造がはっきりと見られるが Ce₂@C₈₀ の UPS はピーク構造がブロードになっている。これは蒸着された Ce₂@C₈₀ の膜厚が薄かったためと考えられる。今回測定した Sc₃C₂@C₈₀ では Ce₂@C₈₀ よりも更にピーク構造がブロードになっており、蒸

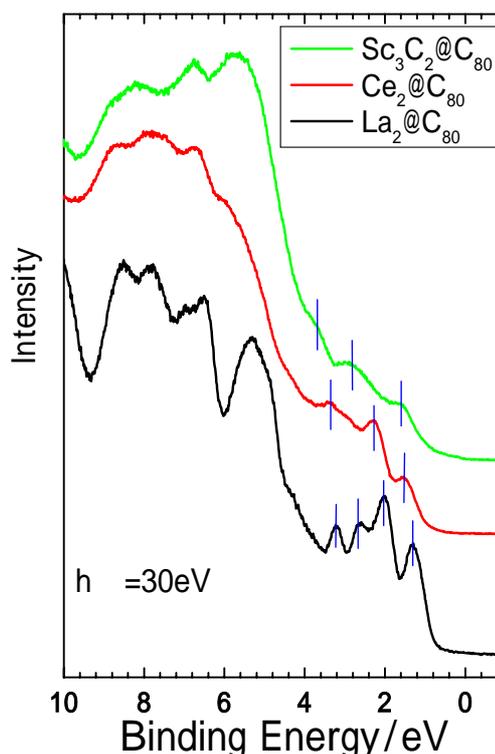


Fig.1 I_h対称を持つC₈₀ケージの金属内包フラレンのUPS

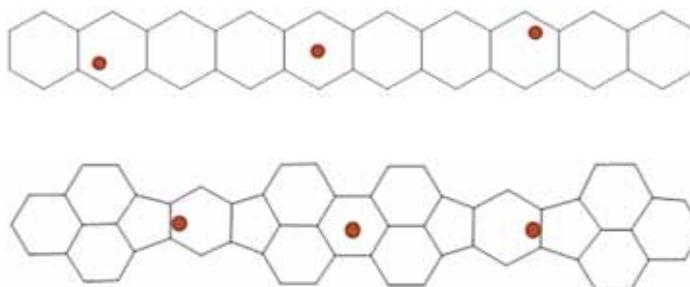


Fig. 2 最適化構造(上段:構造 1 下段:構造 2)

着膜が薄厚であったと考えられる。

理論計算によって求められた2種類の最適化構造を Fig. 2 に示す。また、Fig. 3 に Fig. 2 の最適化構造について DFT 計算から得られた理論スペクトルを $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の UPS と併せて示す。構造 1 と構造 2 の理論スペクトルには大きな差異はなく、また UPS もブロードであるため、これから実際の構造が 1 と 2 のどちらなのかを決定するのは難しい。

Fig. 4 に $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の Sc 2p の XPS を示す。併せて金属 Sc と Sc_2O_3 の XPS も示す [2]。理論計算によると内包種の無い C_{80} では I_h 対称は安定な構造ではないことが報告されている。しかし、 La_2 や Sc_3C_2 を内包すると C_{80} ケージは内包種から 6 個の電子を受け取り安定化する [3,4]。即ち、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の原子価状態は $(\text{Sc}^{3+})_3(\text{C}_2)^3 @_{80}^6$ であると考えられている。今回、測定した $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の Sc2p のピーク位置は 3 価の Sc_2O_3 よりも 1.8 eV 高結合エネルギー側にシフトしており、Sc の価数は +3 価よりも小さいと見積もられた。

[1] T.R. Cunmins *et al.*, Chem. Phys. Lett. 261, 228 (1996)

[2] L. Alvarez *et al.*, Physical Review B 66, 035107 (2002)

[3] K. Tan and Xin Lu *et al.*, J. Phys. Chem. A 2006, 110, 1171-1176

[4] K. Kobayashi *et al.*, Chem. Phys. Lett, 1995, 245, 230-236

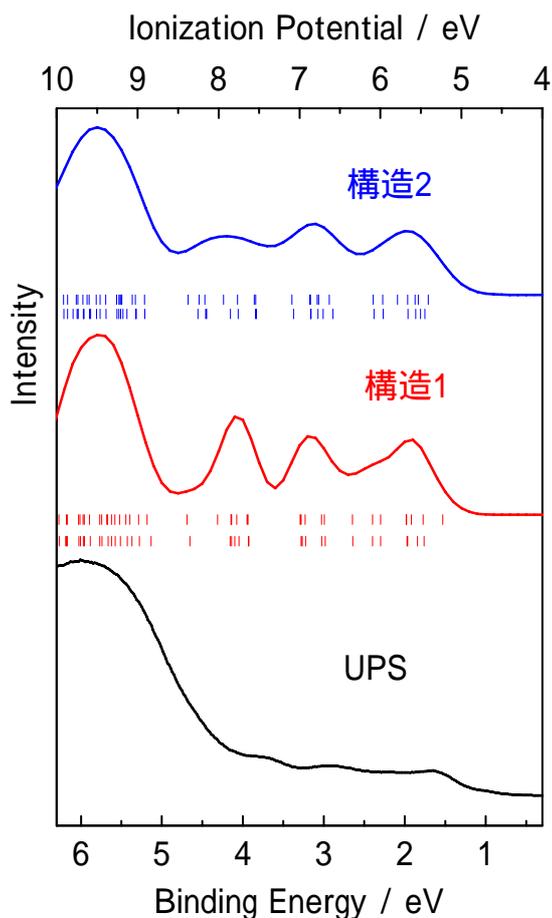


Fig.3 理論スペクトルとUPS

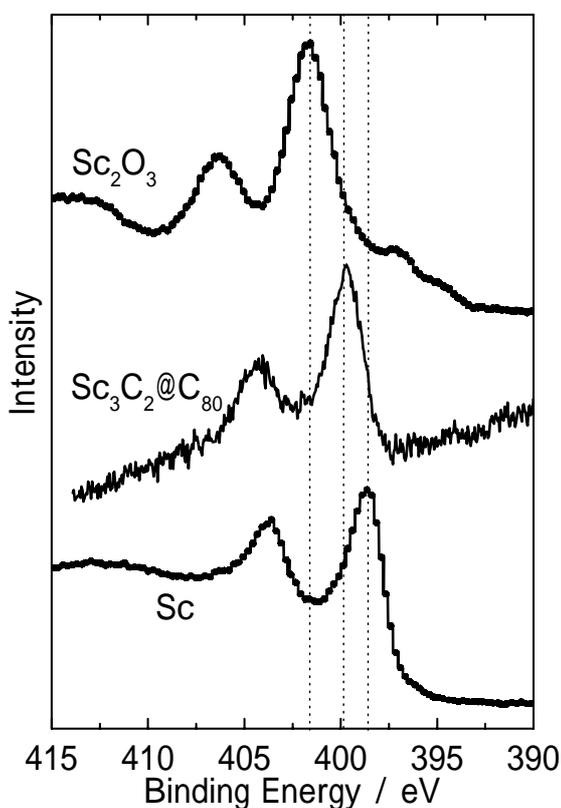


Fig.4 Sc2pのXPS