

## 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 (VIII) —

(愛媛大院・理工、分子研、名大院・理)

宮崎隆文、中西勇介、西 龍彦、大北壮祐、八木 創、篠原久典、日野照純

我々はこれまでにフラーレンケージ内に複数原子を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を測定して内包フラーレンの電子状態や内包金属種の電荷状態を調べてきた。また、密度汎関数による理論計算から得られたシュミレーションスペクトルと比較することにより、内包フラーレンの電子構造や内包原子からケージへの電荷移動に関する知見を明らかにし、さらに内包原子団の構造についての情報を得てきた。その結果、内包フラーレンの電子状態は内包される原子または原子団には余り依存せず、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によって決定されるという経験則を見出した[1]。今回の報告では  $\text{Lu}_2$  や  $\text{Lu}_2\text{C}_2$  が  $\text{C}_{84}$  ケージに内包された  $\text{Lu}_2@C_{84}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$  の UPS 測定結果を示し、これまでに測定された  $\text{C}_{80}$  ケージおよび  $\text{C}_{82}$  ケージに  $\text{Lu}$  が内包されたフラーレンの UPS と比較し、これら内包フラーレンの電子状態や内包種の酸化状態について議論する。

$\text{C}_{84}$  ケージには孤立五員環則 (IPR) に従う 24 種類の構造異性体が知られている。今回測定した  $\text{Lu}_2@C_{84}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$  のケージの対称性は NMR 構造解析からそれぞれ  $\text{C}_{2v}$  と  $\text{D}_{2d}$  である。 $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$  の 20~60 eV の光励起による紫外光電子スペクトルを図 1、2 にそれぞれ示す。いずれの内包フラーレンでも励起光エネルギー変化による UPS の強度振動が観測された。これらのスペクトルで結合エネルギーが 0~5 eV の範囲に観測される構造は  $\pi$  電子によるものであり、5 eV より深い領域にある構造は主として炭素原子骨格を作る  $\sigma$  電子によるものである。5 eV より深い部分は  $\text{M}@C_{82}$ 、 $\text{M}_2@C_{82}$ 、 $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) などの内包  $\text{C}_{82}$  フラーレンの UPS と非常に類似していることからフラーレン骨格を形成する  $\sigma$  電子構造は内包  $\text{C}_{84}$  フラーレンでもそれらと大差ないと思われる。一方、 $\pi$  電子に由来する領域のスペクトルの形状は互いに異なっており、 $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$  の UPS 開始点 ( $E_{\text{onset}}$ ) ではそれぞれ 0.7 eV と 1.0 eV である。図 3 には  $h\nu = 40$  eV で測定した  $\text{Lu}_2@C_{80}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{80}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{82}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{84}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$  の UPS を示す。同じ原子団を内包しているが、ケージ炭素数が異なる  $\text{Lu}_2@C_{80}-\text{C}_{2v}$ 、 $\text{Lu}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$  と  $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$  および  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{80}-\text{C}_{2v}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$  との比較では互いの  $\pi$  電子構造に類似性は認められない。また、 $\text{Lu}4f_{7/2}$  と  $\text{Lu}4f_{5/2}$  準位と考えられる構造が  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-\text{C}_{2v}$  では 9.6 eV と 11.1 eV、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$  では 9.2 eV と 10.7 eV にそれぞれ観測され、特に、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}-\text{D}_{2d}$  では  $\text{Lu}4f$  準位の強度が  $\text{Lu}_2@C_{84}-\text{C}_{2v}$  より明らかに大きくなっている。表 1 には  $\text{Lu}$  内包  $\text{C}_{80}$ 、 $\text{C}_{82}$ 、 $\text{C}_{84}$  フラーレンの  $E_{\text{onset}}$  と  $\text{Lu}4f_{7/2}$  と  $\text{Lu}4f_{5/2}$

準位の結合エネルギーをまとめた。これらの準位は  $C_2$  を内包したフラーレンの方が、内包しないものより  $0.3\sim 0.4$  eV ほど浅い。このことは  $C_2$  を内包することにより Lu 上の電子分布が多くなっている事に対応する。この原因としては、Lu 原子と  $C_2$  との軌道の混成などが考えられる。この点をさらに明らかにするために内包された Lu と  $C_2$  との相互作用を考慮できるされに精度の高い理論計算が望まれる。

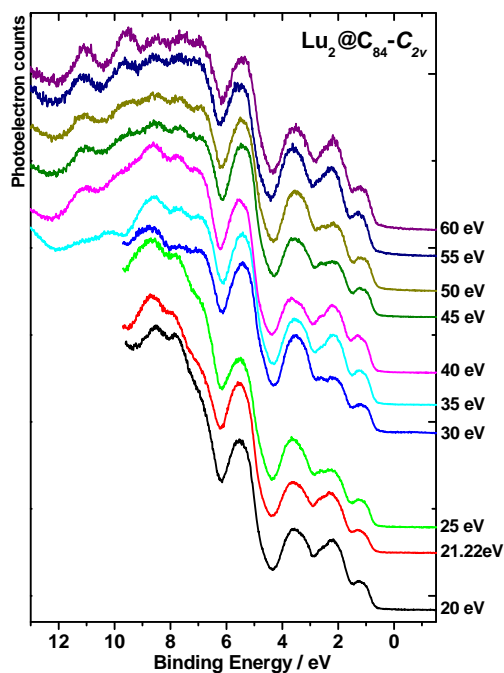


図 1.  $Lu_2@C_{84}-C_{2v}$  の UPS ( $h\nu=20\sim 60$  eV)

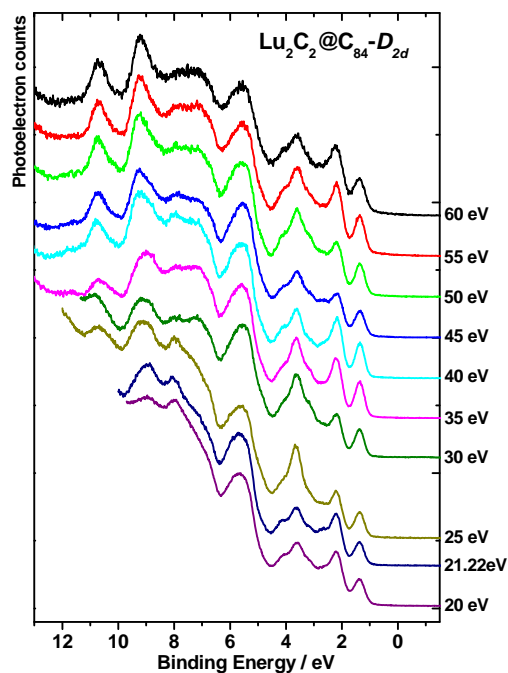


図 2.  $Lu_2C_2@C_{84}-D_{2d}$  の UPS ( $h\nu=20\sim 40$  eV)

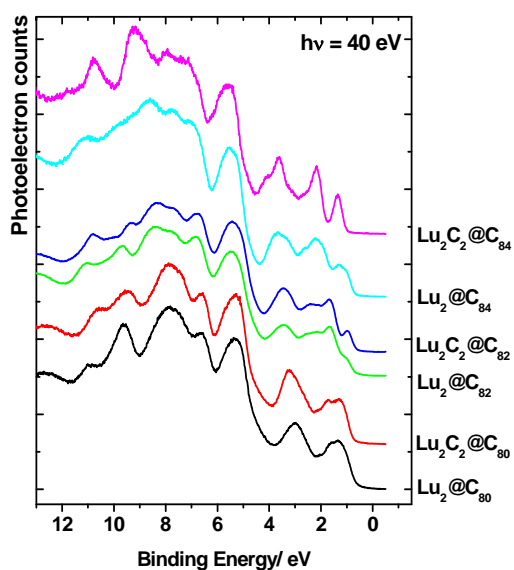


図 3. Lu 内包  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  フラーレンの UPS

表 1. Lu 内包  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  フラーレンの UPS ( $h\nu=40$  eV) から得られた測定値

	$E_{onset}$	$Lu4f_{7/2}$	$Lu4f_{5/2}$
$Lu_2@C_{80}-C_{2v}$	0.62	9.6	10.9
$Lu_2C_2@C_{80}-C_{2v}$	0.73	9.5	10.6
$Lu_2@C_{82}-C_{2v}$	0.60	9.7	11.1
$Lu_2C_2@C_{82}-C_{2v}$	0.87	9.4	10.8
<b><math>Lu_2@C_{84}-C_{2v}</math></b>	<b>0.68</b>	<b>9.6</b>	<b>11.1</b>
<b><math>Lu_2C_2@C_{84}-D_{3d}</math></b>	<b>1.01</b>	<b>9.2</b>	<b>10.7</b>

[参考文献] [1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2009, 3D08; 宮崎 他, 分子科学討論会 2010, 4D03  
T. Miyazaki et al, Chem. Phys, 378, 11-13 (2010).