

2P092

密度汎関数法を用いた金属内包フラーレン $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の電子構造

(愛媛大学大学院理工学研究科¹、分子科学研究所²、名古屋大学大学院理学研究科³)

太田知那¹、西 龍彦²、八木 創¹、宮崎隆文¹、篠原久典³、日野照純¹

[序]

フラーレンは中空の籠状炭素化合物であり、その内部に金属元素や金属カーバイドなどを内包することが知られている。この内包原子種を選択することによりフラーレンの電子状態を制御することが可能となる。そこで、我々は中空のフラーレンが金属元素や金属カーバイドなどのクラスター分子を取り込んだ内包フラーレンの電子状態について研究してきた。その結果、 Y_2C_2 、 Er_2C_2 、 Lu_2C_2 などの金属カーバイドを内包したフラーレンの分子軌道計算によるシミュレーションスペクトル (SS) は実測の紫外光電子スペクトル (UPS) をよく再現することを見出し、さらにこれら内包フラーレンの最適化構造や電子状態、内包種からケージへの電荷移動量を明らかにしてきた。今回は、同じ対称性を持つ C_{84} と $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のUPSを示し、分子軌道計算によって求められた最適化構造、電子状態、電荷移動量について報告する。

[実験]

$\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のUPS測定は分子科学研究所UVSOLのBL8Bの固体光電子分光装置を使用して、20~60 eVの励起光を用いた。単離、精製された $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の対称性は、 ^{13}C NMRより D_{2d} である。そこで、IPRを満足する D_{2d} 対称性を有するNo.4およびNo.23 (FowlerとManolopoulosによる命名法)の C_{84} に Hf_2C_2 クラスターを内包した $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の初期構造を作製して分子軌道計算を行なった。計算には量子化学計算プログラム Gaussian 09 を用い、密度汎関数計算には B3LYP、基底関数には CEP-31G を使って構造最適化を行なった。この構造最適化した $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の分子軌道計算によって得られた固有値にガウス関数を用いてピーク幅を考慮してSSを合成した。また、 $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のHfの電荷量はNPA (Natural Population Analysis) から見積もった。

[結果と考察]

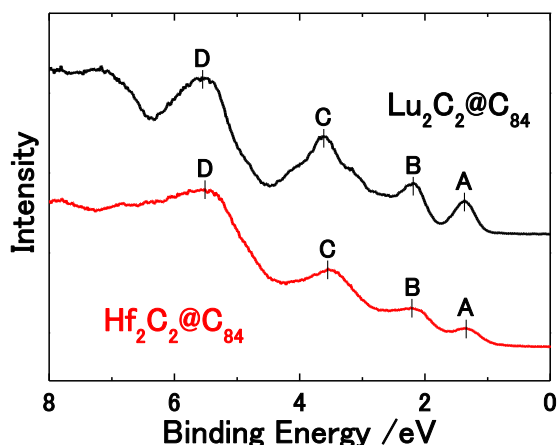


Fig. 1 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ と $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のUPS

Fig. 1に $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ と $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ の価電子帯上部のUPSを示す。ピーク強度に多少の違いはあるが両者間に良い対応がある。 $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のOnsetは0.9eVであり、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ のものとはほぼ同じである。また、 $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ のピークは(A) 1.4、(B) 2.2、(C) 3.6 eVにあり、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{84}$ のUPSのピーク位置と同じである。Fig. 2には、これらは $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の $h\nu=40\text{eV}$ の紫外光電子スペクトルと構造最適化によって得られた6種類の異性体から作製したSSを示す。

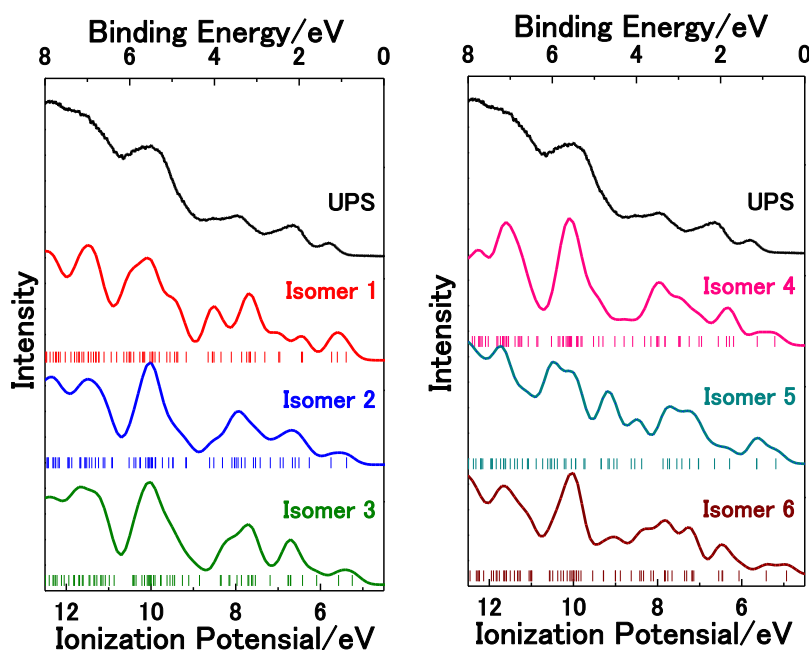


Fig. 2 $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の UPS ($h\nu=40\text{ eV}$) と Isomer 1~6 の SS

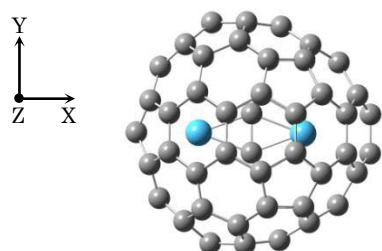


Fig. 3 構造最適化後の Isomer 2

C_2 クラスタは C_{84} ケージの長軸上に菱形で配置されている。同一対称性の空の C_{84} に比べて、 Hf_2C_2 クラスタ内包によりケージ構造は X, Y, Z 軸方向にそれぞれ $+0.32\text{ \AA}$ 、 $+0.15\text{ \AA}$ 、 $+0.11\text{ \AA}$ だけ増大している。

Isomer 2 の NPA を行なったところ、内包クラスタの電子の占有量は、Hf が [core] $5d^{1.52}6s^{0.20}$ で C が [core] $2s^{1.33}2p^{3.49}$ となった。この結果から、Hf はほぼ +3 価、C はほぼ -1 価の酸化状態であると考えられる。また Natural Bond Orbital 解析は内包クラスタの Hf は結合を持たず、C 原子同士は三重結合を作りローンペアを持つことを示唆した。Fig. 4 と 5 に Isomer 2 の分子軌道 (HOMO, HOMO-1) を示す。これらの軌道は C_{84} の分子軌道 (LUMO+1, LUMO) に対応している。これは、 C_{84} の各空軌道に Lu から電子が移動したことを意味する。

以上を総合すると、 $[\text{Hf}_2\text{C}_2]^{4+}@C_{84}^{4-}$ の電子状態をとっている結論できる。

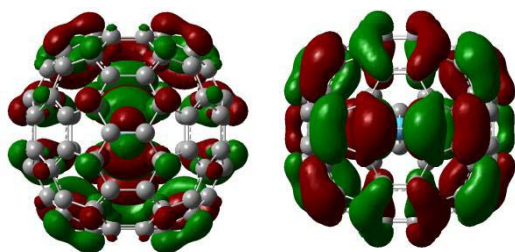


Fig. 4 $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の分子軌道
(左: HOMO, 右: HOMO-1)

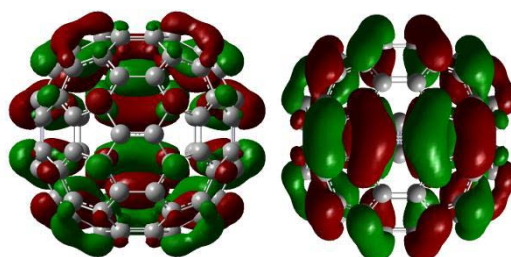


Fig. 5 C_{84} の分子軌道
(左: LUMO+1, 右: LUMO)

Isomer 1~4 は No.23、Isomer 5,6 は No.4 の構造を初期構造としたものである。構造最適化を行なったところ、Isomer 1,2,5,6 は C_{2v} 、Isomer 3 が C_s 、Isomer 4 が D_2 対称となった。計算で求めた生成エネルギーは Isomer 2 が最も小さく、その SS は実測 UPS を良く再現した。これらのことから $\text{Hf}_2\text{C}_2@C_{84}$ の最適構造は

Isomer 2 (Fig. 3 参照) で

あると考えられる。 Hf_2

C_2 クラスタは C_{84} ケージの長軸上に菱形で配置されている。同一対称性の空の C_{84} に比べて、 Hf_2C_2 クラスタ内包によりケージ構造は X, Y, Z 軸方向にそれぞれ $+0.32\text{ \AA}$ 、 $+0.15\text{ \AA}$ 、 $+0.11\text{ \AA}$ だけ増大している。

Isomer 2 の NPA を行なったところ、内包クラスタの電子の占有量は、Hf が [core] $5d^{1.52}6s^{0.20}$ で C が [core] $2s^{1.33}2p^{3.49}$ となった。この結果から、Hf はほぼ +3 価、

C はほぼ -1 価の酸化状態であると考えられる。また Natural Bond Orbital 解析は内包クラスタの Hf は結合を持たず、C 原子同士は三重結合を作りローンペアを持つことを示唆した。Fig. 4 と 5 に Isomer 2 の分子軌道 (HOMO, HOMO-1) を示す。これらの軌道は C_{84} の分子軌道 (LUMO+1, LUMO) に対応している。これは、 C_{84} の各空軌道に Lu から電子が移動したことを意味する。

以上を総合すると、 $[\text{Hf}_2\text{C}_2]^{4+}@C_{84}^{4-}$ の電子状態をとっている結論できる。