

## 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 (IX) —

(愛媛大院・理工、分子研、名大院・理)

宮崎隆文、中西勇介、佐々木祐生、西 龍彦、小笠原直子、大北壮祐、太田知那、八木 創、  
篠原久典、日野照純

我々は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) の測定を行い、内包フラーレンの電子状態や内包原子からフラーレンケージへの電荷移動量などについて研究してきた。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の種類には依存せず、主としてフラーレンケージの構造やケージへ移動した電荷量に依存するという経験則を見出した[1]。本講演では、 $Gd_3N@C_{80}$ と孤立五員環則を満たさない $Sc_3N@C_{68}$ とのUPSを示し、他のクラスター内包フラーレンのUPSと比較を行い、また、密度汎関数による理論計算から得られたシミュレーションスペクトルを用いて内包クラスター構造や内包種の酸化状態について議論する。

図1には $h\nu = 40\text{eV}$ における $Gd_3N@C_{80}$ と $M_3N@C_{80}$  ( $M = Dy, Tm, Sc$ ) のUPS [2-4]を示す。 $Gd_3N@C_{80}$ のUPSも他の内包フラーレンと同様に励起光エネルギー変化に伴うピーク強度振動が観測された。また、5 eVより深い部分は他の内包フラーレンの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 $\sigma$ 電子構造には大差がないと思われる。一方、 $\pi$ 電子に由来する結合エネルギーが0~5 eVの範囲に観測される領域のスペクトルの形状は互いに異なっている。 $Gd_3N@C_{80}$ のOnsetは1.52 eVであり、他の内包フラーレンと比べてバンドギャップは大きい。 $M_3N@C_{80}$  ( $M = Gd, Dy, Tm, Sc$ ) のUPSには、 $E_F$ から6.0 eVの領域にA~Eの5つの構造が観測される。しかし、これらのピーク位置や相対強度に違いがある。 $Gd_3N@C_{80}$ と $Dy_3N@C_{80}$ のUPSは良く似ているが、 $Tm_3N@C_{80}$ や $Sc_3N@C_{80}$ のUPSとは明らかに異なる。X線構造解析や理論計算などは内包された $Gd_3N$ と $Dy_3N$ では三角錐型構造、 $Tm_3N$ と $Sc_3N$ では平面三角形[5]が示

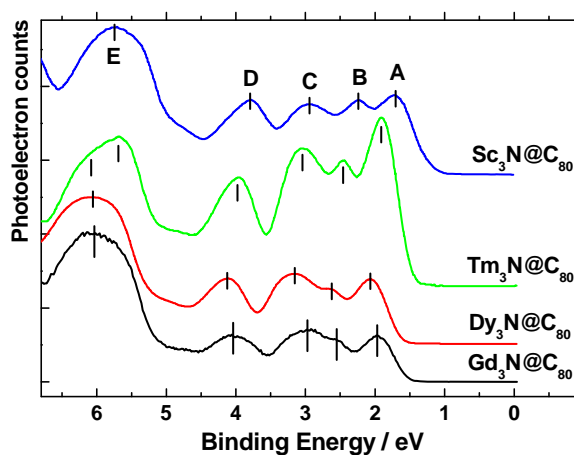


図1.  $M_3N@C_{80}$  ( $M = Sc, Tm, Dy, Gd$ ) のUPS

唆されている。内包された $M_3N$ 構造の違いがフラーレンケージの $\pi$ 電子構造に影響を与えている可能性がある。また、 $Gd_3N@C_{80}$ のXPS測定で、 $Gd\ 4d_{5/2}$ が143.5 eVに観測された。 $Gd$ 金属と $Gd_2O_3$ の $Gd\ 4d_{5/2}$ はそれぞれ140.2 eVと143.2 eVであることから $Gd_3N@C_{80}$ 中の $Gd$ の酸化状態は+3であると考えられる。

$C_{76}$ 以上の高次フラーレンでは、その構造的な安定性からケージを構成する炭素五員環は互いに隣接しないという孤立五員環則 (IPR) が提唱されており、これまでに単離されたフラーレンはいずれも IPR を満足している。しかし、フラーレンケージ内に原子または原子団が内包されることにより生成エネルギーの低下が起こり、その結果、Non-IPR内包フラーレンの単離される事例[6]が報告されている。図2には40 eVの光励起による $Sc_3N@C_{68}$ のUPSとDFT計算によるシュミレーションスペクトル(SS)を示す。このSSはUPSを良く再現しているので、実際の $Sc_3N@C_{68}$ の構造はこの計算で得られた構造に近く、 $Sc_3N$ は $Sc_3N@C_{80}$ と同様に平面構造であると考えられる。

$Sc_3N@C_{68}$ の $Sc\ 2p_{3/2}$ や $N\ 1s$ は、 $Sc_3N@C_{82}$ や $Sc_3N@C_{80}$ のものより低結合エネルギーシフトしており、 $Sc_3N@C_{68}$ の $Sc_3N$ 上の電子密度が他よりも高いことを示している。 $Sc_3N@C_{80}$ のXASから $Sc$ が+2.4価という報告[7]があることから、 $Sc_3N@C_{68}$ の $Sc$ は+2.4価よりさらに小さいものと考えられる。また、 $C_{68}^{6-}$ で計算して得られるSSは実測のUPSを良く再現しているので $(Sc_3N)^{6+}$ という電子配置が妥当と思われる。従って、 $Sc$ は+2価となっている可能性が高い。

DFT計算で得られた $Sc_3N@C_{68}$ と空の $C_{68}$ のフロンティア軌道を検討したところ、 $Sc_3N@C_{68}$ の方がHOMO-LUMOギャップが0.85 eVだけ $C_{68}$ より大きくなった。 $Sc_3N$ が内包されたことにより、エネルギーギャップが増加したことがNon-IPRの $Sc_3N@C_{68}$ が安定に存在している理由の1つと考えられる。

[参考文献] [1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2011, 2B20 ; [2] H. Shiozawa et al., Phys. Rev. B 72, 195409 (2005) ; [3] X. Liu. et al., ibid. 72, 085407 (2005) ; [4] L. Alvarez et al., ibid, 66, 035107 (2002) ; [5] M. Krause et al., Chem. Phys. Chem., 5(2004) 1445 ; [6] M. M. Olmstead et al., Angew. Chem. Int. Ed., 42, 900 (2003) ; [7] T. Pichler et al., Phys. Rev. B 66, 035107 (2002).

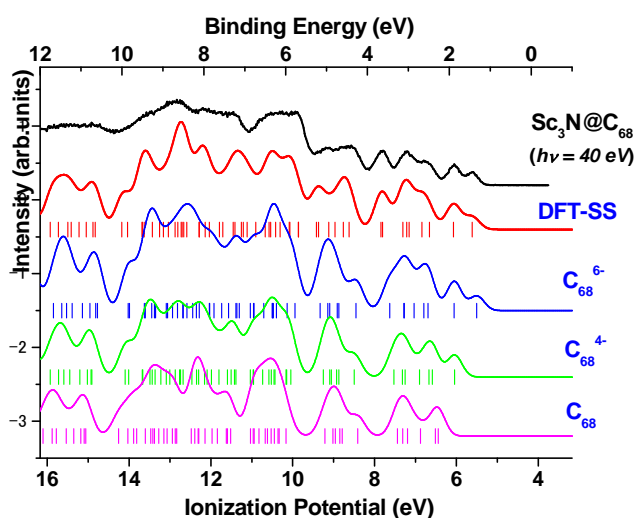


図2.  $Sc_3N@C_{68}$ のUPSとシュミレーションSP