

## 密度汎関数法による $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ の電子状態計算

(愛媛大学) ○清野友真、日石孝宏、八木創、宮崎隆文、日野照純

### The density functional theory calculations of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$

(Ehime Univ.) ○Y. Seino, T. Hinoishi, H. Yagi, T. Miyazaki, S. Hino

【序】金属内包フラーレンでは、金属原子からフラーレンケージへの電子移動があることが知られている。この電子移動を制御することができれば、フラーレン類の分子メモリーや分子電子デバイスなどへの応用の可能性が開ける。金属原子からフラーレンケージへの電子移動を理解するうえで、内包フラーレンの電子状態を明らかにすることは重要である。この観点から、我々はフラーレン類の紫外光電子スペクトル (UPS) 測定と理論計算を行ってきた。これまでに、測定された UPS と理論計算で得られたシミュレーションスペクトル (SS) を比較することで、フラーレンの幾何学的構造の決定や、内包種からフラーレンケージへの電子移動量の見積もりがなされてきた。

$C_{2v}$  対称の  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$  の UPS は理論計算によって得られた最適化構造 (Fig. 1) に基づいた SS によってよく再現される (Fig. 2) ので、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$  は Fig.1 の構造をとるものと推定された。また、内包原子団を含むコストの高い計算を実行しなくても、空のフラーレンケージ上に電荷を付加して得られた SS は実測の UPS をある程度再現するので、内包原子団からケージへの電子移動量を見積もることもできる (Fig.2)。さらに、 $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$  の UPS が似ているように、構造や電子移動量が同じであれば類似の UPS (電子状態) を与えることも明らかとなってきた。

今回取り上げる  $C_{2v}\text{-Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の電子状態も、 $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}$  や  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$  と同じであろうと予想されたが、UPS は微妙に異なっている (Fig.2)。 $C_{3v}\text{-Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  のクラスター

は回転するとの報告もある [1] ので、この違いの理由の一つに内包  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  原子団の内部回転が考えられた。そこで、本報告では、 $C_{2v}\text{-Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の DFT 計算を行い、UPS との比較を通して、内部回転の有無や  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  からケージへの電子移動量について検討したので報告する。

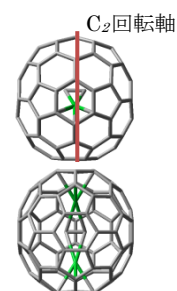


Fig. 1 Geometry of  $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}$

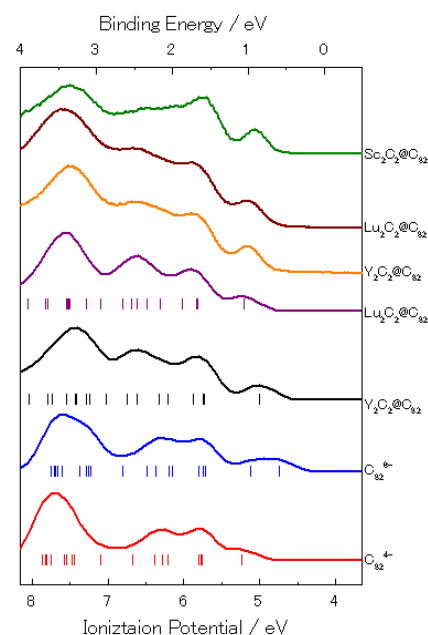


Fig. 2 The UPS and the SS of  $C_{2v}\text{-M}_2\text{C}_2@C_{82}$  ( $M=\text{Sc, Y, Lu}$ ),  $C_{82}^{-4}$ ,  $C_{82}^{-6}$ .

【計算方法】 Gaussian09 を使い、B3LYP に基づく DFT 計算を行った。まず、クラスター  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  を  $\text{C}_{2v}\text{-C}_{82}$  ケージ(No.9)に内包させ、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の構造最適化を行った。次に得られた最適化構造に対して、シングルポイント計算を行うことで、Kohn-Sham 軌道エネルギー (KS) を得た。そして Gaussian 関数により KS に幅をもたせ、SS を求めた。構造最適化および生成エネルギーにおいては基底関数として 6-31G(d) を使い、エネルギーダイアグラムおよび NPA に関して、Sc 原子には TZP、C 原子には DZP を用いた[2]。

【結果と考察】 DFT 計算によって得られた最適化構造は 4 種類 (Isomers 1-4) であった (Fig. 3)。これらの構造のうち、Isomers 1-3 はケージ全体を  $\text{C}_{2v}$  対称に拘束し得られたものであり、Isomer 4 は対称性  $\text{C}_2$  に拘束して得られたものである。Isomer 1 を基準とした相対エネルギーは、Isomers 2-4 の順に +3.26 kcal/mol、+12.6 kcal/mol、-3.37 kcal/mol となった。Fig. 3 に、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  の UPS および、Isomers 1-4 の SS を示す。UPS をもっともよく再現している SS は Isomer 1 のものではあるが、それでも、他の内包フラレンでの結果と比べると、いずれの SS も UPS の再現性が悪い (Fig.3)。そこで、内包クラスターがケージ内で回転している可能性を考慮して、UPS をよく再現できるように、Isomers 1-4 の SS に重率を等価でかけて重ね合わせたところ、UPS をよく再現する SS が得られた (Fig.4)。このことは、 $\text{C}_{2v}\text{-Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  でも、内包  $\text{Sc}_2\text{C}_2$  が回転している可能性を示唆している。しかし、Isomer 3 の生成エネルギーは高いため、他の構造と同じ重みで含まれているとは考えにくく、さらに検討する必要がある。また、これら 4 つの Isomer の NBO 解析と分子軌道の比較から、Sc は +3 価であり  $\text{Sc}_2$  から  $\text{C}_2$  へ 2 電子、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  から  $\text{C}_{82}$  ケージへ 4 電子が移動している結果となった。

さらには、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  がケージ内で回転しているとする、 $\text{Sc}_2\text{C}_2$  がそれぞれの Isomer 構造から他の構造へと変化するエネルギー障壁の大きさの見積もりが必要となるが、この点は現在検討中である。

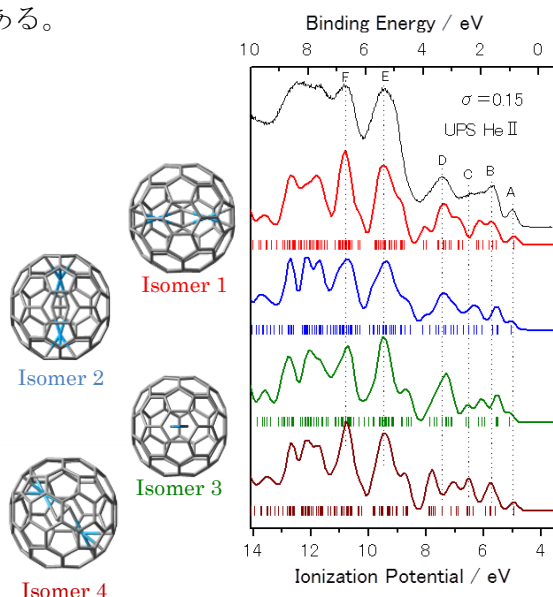


Fig. 3 The UPS of  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  and the SS of Isomers 1-4.

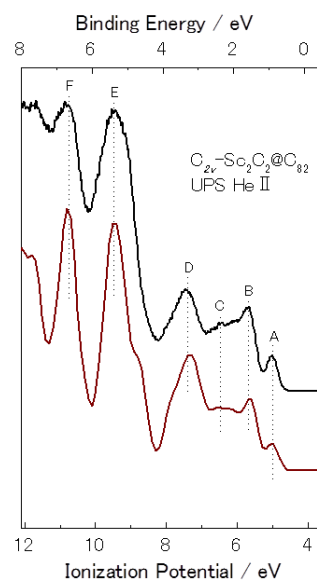


Fig. 4 The UPS of  $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$  and the SS obtained from a linear combination of the SS of Isomers 1-4.

[1] Ramon Valencia et al. / J. Phys. Chem. A 2008, 112, 4550-4555

[2] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>