

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 (X) —

(愛媛大院・理工) 宮崎隆文、日野照純

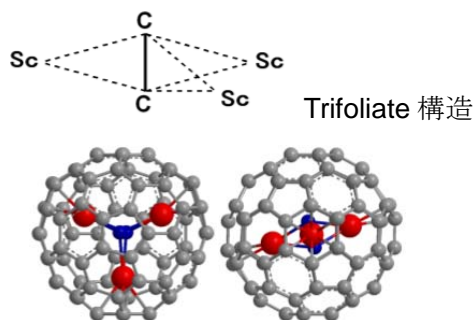
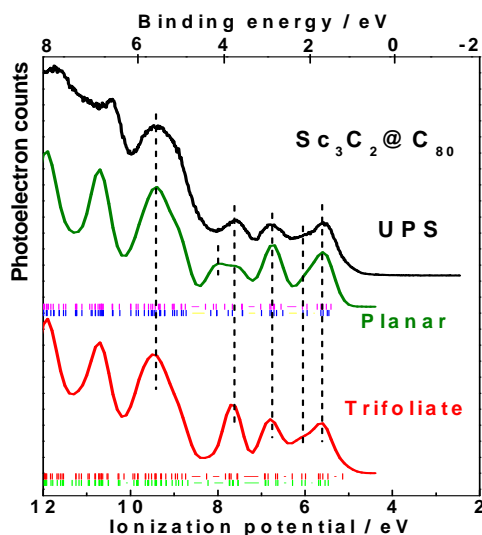
これまでに、我々はフラーレンケージ内に複数原子を取り込んだ内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を示し、内包フラーレンの電子状態や内包原子からフラーレンケージへの電荷移動の様子などについて報告[1]してきた。本講演では I_h 対称の C_{80} ケージに Sc_3C_2 が内包されたフラーレンおよび Lu_2 や Lu_2C_2 が $C_{76} \sim C_{86}$ に内包されたフラーレンの UPS について報告する。さらに、これら内包フラーレンの密度汎関数 (DFT) による理論計算から得られたシュミレーションスペクトルと UPS を比較して内包クラスター構造や内包種の酸化状態について議論する。

[$Sc_3C_2@C_{80}$]

C_{80} に内包された Sc_3C_2 クラスターの構造として Planar 型と Trifoliolate 型が提案[2, 3]されていた。それぞれの構造を初期構造として DFT 計算により得られた最適化構造を図 1 に示す。構造最適化によっても初期の Planar 型および Trifoliolate 型の構造は保持された。

Trifoliolate 型に比べて Planar 型は生成エネルギーが 4.16 kcal/mol が高く、エネルギー的に $Sc_3C_2@C_{80}$ は Trifoliolate 型クラスターを内包していると考えられる。これら最適化構造を元にして得られたシュミレーションスペクトルと $h\nu = 30$ eV で測定された UPS を図 2 に示す。Trifoliolate 型のシュミレーションスペクトルが実測を良く再現している。この結果も内包クラスターの構造が Trifoliolate 型であることを示唆している。

この Trifoliolate 型クラスターの 3 つの Sc 原子は C_2 軸から見て 2 つの Sc 原子は等距離にあるが、他の Sc 原子は少し離れている。この原因として、 C_{80} ケージ内における Sc 原子の位置が等価でないことなどが考えられる。この C_2 軸と Sc 原子間距離の違いのためか、電荷密度解析を行うと C_2 軸から等距離にある Sc 原子と他の Sc 原子では電荷の違いが認められた。一方、 I_h-C_{80} と $Sc_3C_2@C_{80}$ の波動関数の比較により内包クラスターからケージへの 6 電子移

図 1. $Sc_3C_2@C_{80}$ の内包クラスターの最適構造図 2. $Sc_3C_2@C_{80}$ の UPS とシュミレーション SP

動が確認された。即ち、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の電子配置は $(\text{Sc}_3)^{6+}\text{Sc}^{2+}(\text{C}_2)^{2-}\text{C}_{80}^{6-}$ であると思われる。
〔 Lu_2 内包フラーレン〕

Lu 内包フラーレンのUPSの全てに Lu の $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 準位の2つのピークが観測[4]されており、それらピーク位置を表1に示す。これらのピーク位置は LuCl_3 のもの[5]に近いことから内包された Lu はほぼ+3価であると考えられる。注目すべきことは、これらのピーク位置のケージサイズ依存性であり、ケージサイズが大きくなるにつれて $4f$ ピークは高結合エネルギー側にシフトする。これはケージサイズが大きくなると Lu 上の電子が減少することを意味しているので、単に Lu 原子からケージに電子を与えるだけでなく、内包 Lu 原子とケージ間に相互作用が存在していることを示唆している。また、同じケージに Lu_2 だけが内包されたフラーレンと Lu_2C_2 が内包されたフラーレン(C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84})を比較してみると、 C_2 を内包しているフラーレンの方が $\text{Lu}4f$ ピークは低結合エネルギー側に観測される。これは C_2 が存在することにより Lu からの電子移動量が減少することを意味している。この現象は Lu 原子と C_2 間にも単なる電子移動以外の相互作用が存在していることを示唆している。図3には Lu_2C_2 を内包したフラーレンのDFT計算により求められた最適化構造を示す。内包された Lu_2C_2 の形状は C_{84} では平面構造(178°)をとっているが、ケージが小さくなるにつれて $\text{Lu}-\text{C}_2-\text{Lu}$ が折りたたまれた(C_{82} : 127° 、 C_{80} : 118°)構造になっている。この内包構造が変化する事も $\text{Lu}4f$ のピーク位置がケージサイズとともに変化する理由かもしれない。

表1. Lu 内包 C_{76} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} フラーレンの Lu の $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ 準位 ($h\nu = 40 \text{ eV}$)

$\text{C}_{2v}(*D_{2d})$	E_{onset}	$\text{Lu}4f_{7/2}$	$\text{Lu}4f_{5/2}$
$\text{Lu}_2@\text{C}_{76}$	0.8	9.5	10.5
$\text{Lu}_2@\text{C}_{80}$	0.6	9.6	10.9
$\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{80}$	0.7	9.5	10.6
$\text{Lu}_2@\text{C}_{82}$	0.6	9.7	11.1
$\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$	0.9	9.4	10.8
$\text{Lu}_2@\text{C}_{84}$	0.7	9.6	11.1
$*\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$	1.0	9.2	10.7
$\text{Lu}_2@\text{C}_{86}$	1.0	10.0	11.4
Lu Metal	-	7.5	8.9
LuCl_3	-	9.3	10.7

a) $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{80}$ 、b) $\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ 、c) $*\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$



図3. Lu_2C_2 内包フラーレンの内包クラスター構造

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会2012, 3D08 ; [2] K. Tan et al., JPC A 2006, 110, 1171, [3] Nishibori et al., JPC B 2006, 110, 19215, [4] T. Miyazaki, et al., CPL, 555 (2013) 222, [5] H. Huang, et al, 61, JPCS (2000) 1105