

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 (XI) —

(愛媛大院・理工、名大院・理) ○宮崎隆文、清野友真、八木 創、篠原久典、日野照純

Endohedral fullerenes -Ultraviolet photoelectron spectra, structure and electronic structure- (Ehime Univ. and Nagoya Univ.) ○T. Miyazaki, Y. Seino, H. Yagi, H. Shinohara and S. Hino

これまでに、我々はフラーレンケージ内に単原子または複数原子団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) を示して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などについて報告 [1] してきた。一方、近年の量子化学計算の精度の向上により理論計算によって得られた電子状態のシュミレーションスペクトル (SS) が紫外光電子スペクトル (UPS) に良く対応ようになってきた。本研究では、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の電子状態を計算し、実測の UPS と比較検討することによって Sc_2C_2 クラスターのケージ内の構造や配置について検討した。

$\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の電子状態計算では、6-31G (d) 基底系と B3LYP に基づく密度汎関数 (DFT) 法にて分子軌道計算を行った。内包クラスターの初期構造として C_{2v} 対称をもつ C_{82} ケージ内に Sc_2C_2 の形状や相対位置を変えて配置して構造最適化を行った。さらに、得られた最適構造について振動解析を行ってより厳密な最適化構造を求めた。このようにして得られた構造の Kohn-Sham 軌道エネルギーを求めて、Gaussian 関数で幅 ($\sigma=0.15$) を持たせて、SS を作成した。また、QST3 法に基づいて最適化構造間の遷移状態の探索も行った。

構造最適化の結果、扁平な四面体構造をとる Sc_2C_2 クラスターが $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内で様々な方向に向いて配置された5つの構造異性体1~5 が得られた。エネルギー的に最安定な Isomer 2 を基準とした生成エネルギーの差は (1 : +5.0 kcal/mol)、(3 : +1.6

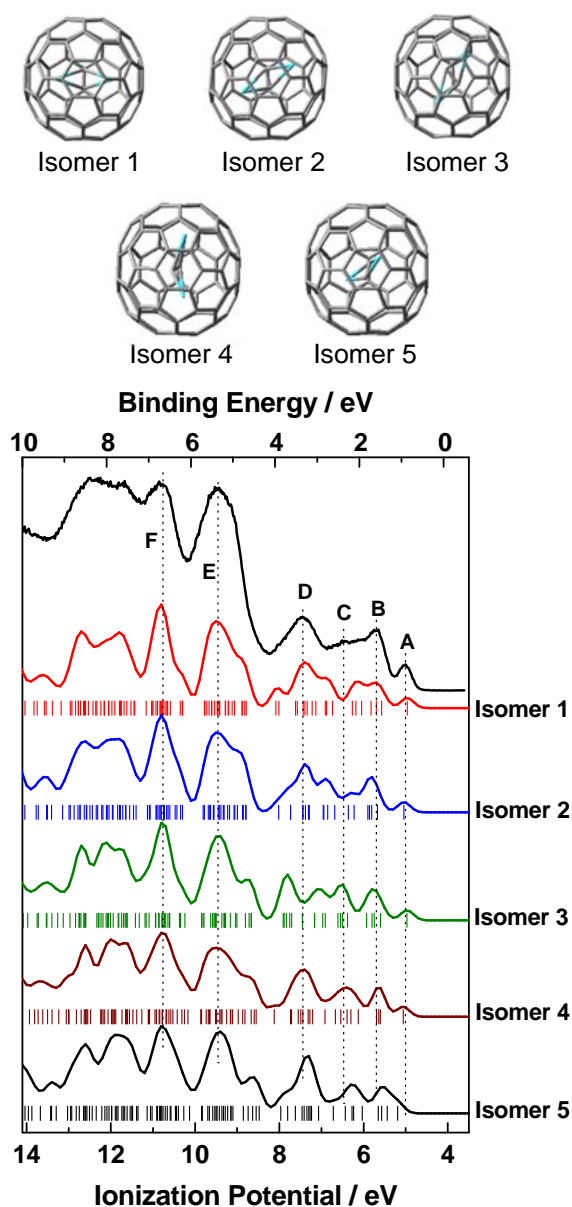


図 1. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ の構造最適化と実測 UPS とシュミレーションスペクトル (SS)

kcal/mol)、(4 : +0.9 kcal/mol)、(5 : +3.4 kcal/mol) となり、比較的に小さいものとなった。図1には、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の実測UPSとIsomer 1~5から得られたSSを示す。しかし、個々のSSでは実測UPSを再現することは出来なかった。一方、 C_{3v} 対称の C_{82} ケージを持つ $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{3v}$ では内包クラスターが回転運動しているとする報告 [2] があることから、 $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ でも Sc_2C_2 クラスターがケージ内で回転している事も考えられる。そこで、各異性体の存在比がそれらの相対生成エネルギー差に応じたボルツマン分布に従うと近似的に仮定して、300 Kの温度における5つの異性体の存在比 (表1参照) を求めた。これをもとに各SSを線形結合したところ、実測UPSを非常に良く再現 (図2) することが分かった。この結果は Sc_2C_2 クラスターが $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内で異性体間を回転運動していることを対応している。これまでに報告した $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ (M=Y, Lu) では、最適構造と2番目に安定な構造異性体の存在比を計算した結果、 $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ では 9.4×10^{-6} 、 $\text{Lu}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ では 1.7×10^{-3} となった。即ち、これらのフラーレンでは内包クラスターは C_{82} ケージ内で回転せずに固定されていることを相当しており、最安定構造のSSがUPSを良く再現することと合致する。また、可視化した分子軌道の比較や電荷密度解析から、 $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ (M=Sc, Y, Lu) の内包金属は+2~+3価イオンであり、このイオン状態では、ScはYやLuと比べてイオン半径が小さく、 $C_{82}-C_{2v}$ ケージ内の Sc_2C_2 クラスターは回転するには有利であると考えられる。ケージ炭素と内包されたSc、Y、Lu原子との結合次数を計算したところ、Sc原子とケージ炭素間の結合次数はYやLuより小さかったことも Sc_2C_2 クラスターが回転しやすいことを支持している。そこで、この Sc_2C_2 クラスターの回転を解析するために、各異性体間のエネルギー障壁を求めたところ、Isomer 3、4 間のエネルギー障壁がそれぞれ6.6と7.3 kcal/molと比較的に大きかったことから、これらの構造間の遷移は起こり難く、 Sc_2C_2 クラスターは自由回転ではなく、ある程度の制約を受けながら回転をしていることが示唆された。また、Isomer 1~3 間の構造遷移エネルギーは小さいので、 Sc_2C_2 クラスターは比較的自由に C_2 軸まわりで回転運動していると考えられる。

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会 2013, 3C01; T. Miyazaki, et al., CPL, 555 (2013) 222, [2] R. Valencia et al., J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 4550.

表 1. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}-C_{2v}$ の構造異性体の存在割合

| T=300K | (%) |
|----------|------|
| Isomer 1 | 0.0 |
| Isomer 2 | 66.5 |
| Isomer 3 | 4.5 |
| Isomer 4 | 28.9 |
| Isomer 5 | 0.8 |

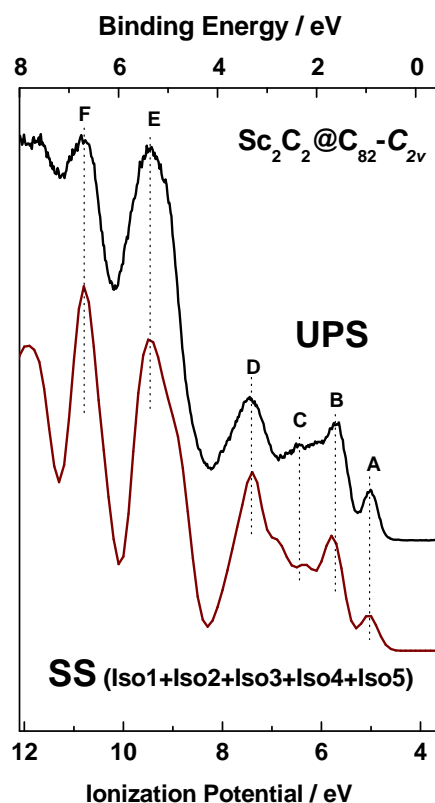


図 2. 5つの構造最適化したSSの合成と $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{82}$ の実測UPS