

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 (XII) －

(岡山大・理、愛媛大院・理工、名大院・理) ○宮崎隆文、高住 岳、八木 創、篠原久典、
日野照純

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

我々は単原子または複数原子を挿入した内包フラーレンの光電子スペクトルを測定して、それらの電子状態解析からケージ構造や電荷移動量などを明らかにしてきた[1]。また、密度汎関数を使った分子軌道計算によって得られた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) を良く再現できるようになり、より詳細な内包構造や電子構造を議論できるようになった。本研究では、 C_{82} ケージ内に2個の原子を内包した $M_2@C_{82}-C_{3v}$ ($M = Y, Lu, Er, Tm$) の紫外光電子スペクトルを示すと共に、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いた電子状態計算を行い、実測の UPS と比較・検討することによって内包原子のケージ内の配置や酸化状態について検討した。

$M_2@C_{82}$ ($M = Y, Lu, Er, Tm$) の構造は CEP-31G 基底系を用いて Hartree-Fock レベルで構造最適化を行った。得られた最適構造を使って B3LYP に基づく密度汎関数 (DFT) 計算から Kohn-Sham 軌道エネルギーを求め、Gaussian 関数でピーク幅をもたせてシュミレーションスペクトル (SS) を作成した。

図1には $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ の UPS と構造最適化によって比較的に生成エネルギーの小さい3つの異性体構造から得られた SS を示す。これらの中で isomer 3 の異性体構造が最も安定であり、その SS が UPS をよく再現している。即ち、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ は isomer 3 の構造であると考えられる。一方、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造最適化によって得られた異性体の中で比較的に生成エネルギーの小さい最も安定な構造は isomer 2 であった。しかし、isomer 2 から作成した SS は UPS を十分に再現することができなかった。以前、 $Sc_2C_2@C_{82}-C_{2v}$ の最適構造から生成エネルギーが比較的に小さな異性体構造から作成した複数の SS を線形結合することにより UPS を再現できるという報告をした[2]。そこで、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造異性体の存在比がボルツマン分布に従うものと仮定して、それらの存在割合を求めたところ、isomer 1 (0%)、isomer 2 (55.6%)、isomer 3 (44.4%) となった。この割合に基づいて SS を線形結合した合成 SS が UPS を良く再現できたことから $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ は isomer 2 および isomer 3 の共存体であると考えられる。

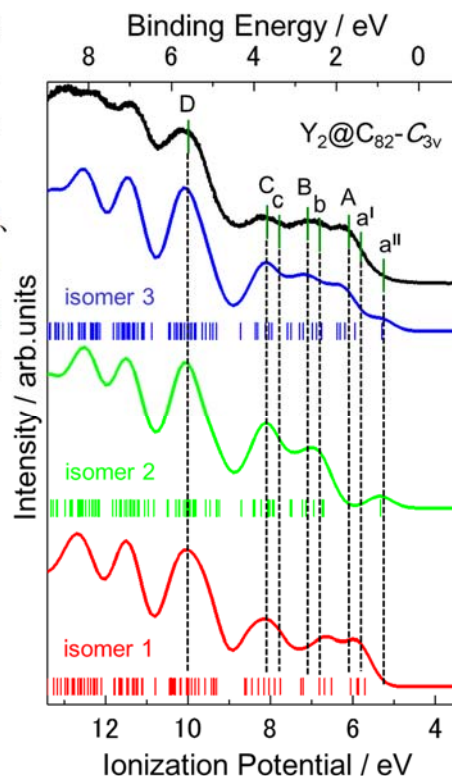


図 1. $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ の UPS と SS

図2には $C_{82}-C_{3v}$ 、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ (isomer 3) および $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ (isomer 2 と 3) のエネルギーダイアグラムを示す。DFT計算によって得られた分子軌道の形状が互いに類似しているもの同士を点線で結んで示している。 $C_{82}-C_{3v}$ と $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ との対比ではLUMO($C_{82}-C_{3v}$)とHOMO-2($Y_2@C_{82}-C_{3v}$) および LUMO+1($C_{82}-C_{3v}$) とHOMO-1($Y_2@C_{82}-C_{3v}$) が酷似している。それぞれの軌道上の占有電子数から Y_2 から C_{82} ケージへは4電子移動していると推定された。一方、

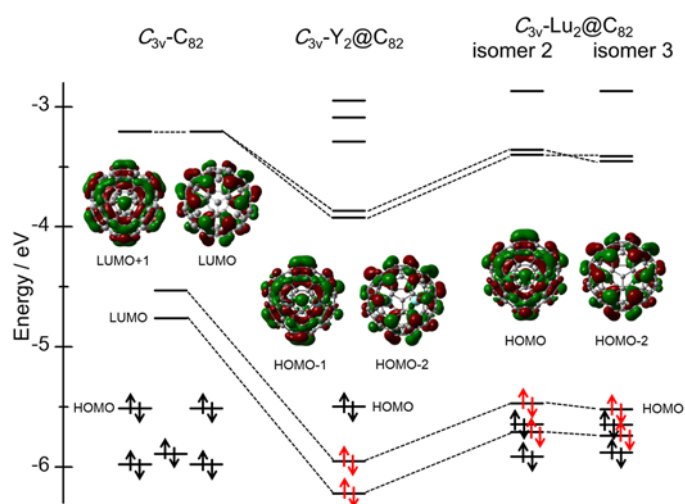


図2. $C_{82}-C_{3v}$ 、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ 、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ のエネルギーダイアグラム

$C_{82}-C_{3v}$ と $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ においても同様に、LUMO ($C_{82}-C_{3v}$) と HOMO-2 ($Lu_2@C_{82}-C_{3v}$)および LUMO+1 ($C_{82}-C_{3v}$)とHOMO ($Lu_2@C_{82}-C_{3v}$)の分子軌道が酷似している。占有軌道上の電子数から Lu_2 も $C_{82}-C_{3v}$ ケージへの4電子移動を示唆している。しかし、 $Lu_2@C_{82}$ のXPS Lu4dのケミカルシフト量から内包されたLuの酸化数は+3価であったことから計算結果と合致しない。内包Lu-Lu間の結合性軌道はLu6sとLu5dの混成軌道(HOMO-2)によるもの、内包されたLu間の距離がLu-Lu単結合距離である3.23 Åよりも長い3.44 Åであったことから、Luの外殻電子は通常よりも離れた空間に分布しており、Luは+3価に近い酸化状態であると考えられる。これらのことから内包されたLu 1原子あたり C_{82} ケージへは2電子を渡し、残る1電子でLu-Lu間共有性結合を形成していると推定できる。 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ と同様に、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ ではY原子から2電子がケージに移り、残る1電子でY-Y間共有性結合を形成していると考えられる。また、 $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ と $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造最適化を行った結果、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の場合と同様な3つの構造異性体が得られた。 Er と Tm はともに4f軌道が満たされていないため、多重度を考慮してSingle Point計算を行った結果、 $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ はisomer 3が7重項状態を、 $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ はisomer 2は5重項状態であることが示唆された。 Er_2 および Tm_2 からケージへの電荷移動量を見積もった結果、4電子が C_{82} ケージへ移動しており、内包された $Er-Er$ 間および $Tm-Tm$ 間にも共有性結合が形成していることが推定された。

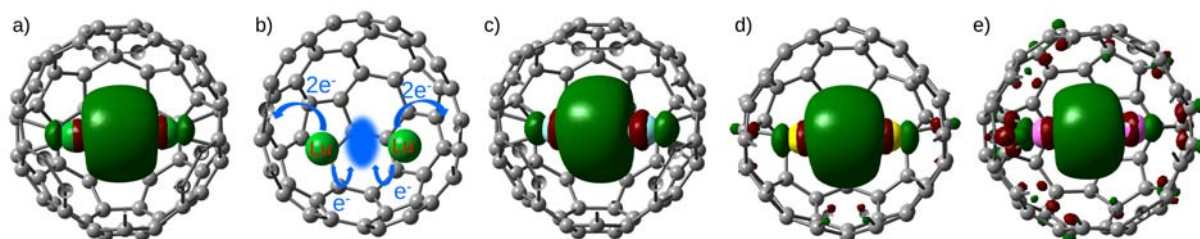


図3. a) $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, b) $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の電荷移動, c) $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, d) $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, e) $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道