

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

(千葉大工・千葉大自然) 日野照純

はじめに

金属内包フラーレン, $M_x@C_{2n}$, の存在が指摘されて以来、これまでに多数の金属内包フラーレンが合成・単離された。内包される金属はTi, Ta, Hfを例外として2族もしくは3族(ランタノイド・アクチノイドを含む)に属するものであり、炭素と金属との燃焼により合成されている。また、フラーレン合成を希ガス雰囲気で行うか、もしくはフラーレンケージと希ガスの高速衝突により $He@C_{60}$ などの希ガス内包フラーレンも合成されている。希ガス内包フラーレンでは、内包原子とケージとの間に大きな相互作用は無いが、 $M_x@C_{2n}$ では金属原子からケージに電子移動が起こりフラーレンケージに大きな電子状態の変化をもたらす。

高次フラーレンではケージの構造を決定することが重要な問題であるが、金属内包フラーレンではケージに移動した電荷量を決定することも重要である。これまでに、我々の研究グループは一つの金属原子が内包された金属内包フラーレンの紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、分子軌道法等により得られるシミュレーションスペクトルとの比較を行うことにより、フラーレンのケージ構造や金属内包フラーレンにおける金属・ケージ間の電荷移動量を決定してきた。

今回は、フラーレンケージに複数個の原子が内包された金属内包フラーレン $Ti_2@C_{80}$ 、 $Ti_2@C_{84}$ 及び $Y_2C_2@C_{82}$ のUPSについて、これらの構造や電荷移動量について考察する。

紫外光電子スペクトルの測定は、分子科学研究所極端紫外光研究施設の BL8B2 ラインにて行い、金属内包フラーレンは名大院理の

篠原グループから提供されたものである。

$M_x@C_{2n}$ の光電子スペクトルの比較

図1に我々が測定してきた一連の金属内包フラーレンのUPSを示す[1-4]。 $M^{3+}@C_{82}^{3-}$ の系や $Sc@C_{82}$ のように金属原子残留電子スピントケージに移動した電子が相互作用する系では、スペクトル立ち上がり点(band gapもしくはHOMO LUMO gapに相当)は、0.2-0.3 eVである。一方、2電子が移動している $Ca@C_{82}$ では0.7 eV以上となっている。これは開殻系の電子状態をとるフラーレンではgapが小さく、閉殻系ではgapが大きくなることと関係している。多核原子が内包されたフラーレンのスペクトル立ち上がり点も、 $Ca@C_{82}$ と同様大きな値をとっていることから2個もしくは偶数個の電子がケージに移動していることを示唆している。

$M@C_{82}$ のUPSは内包される金属原子により微妙な相違点はあるが、比較的よく似ている。同様に、二つの $Ti_2@C_{84}$ 同位体のUPSはよく似

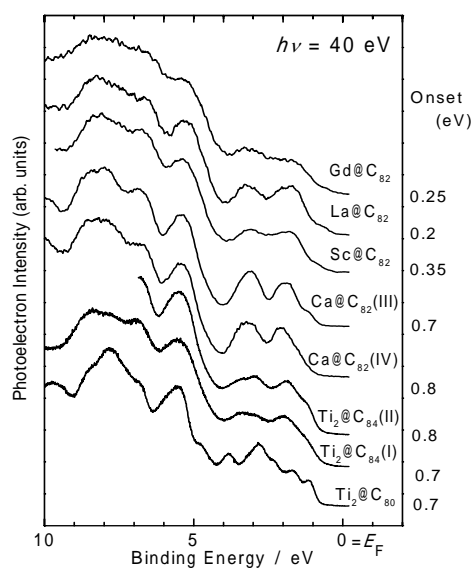


図1 各種金属内包フラーレンのUPS

ている。しかし、ケージを形成する炭素数が異なる $M@C_{82}$ 、 $Ti_2@C_{80}$ 及び $Ti_2@C_{84}$ のUPSはそれぞれ大きく異なっている。図には示していないが、 $M@C_{82}$ 系のUPSは C_{82} のUPSとよく似ているが $Ti_2@C_{80}$ と $Ti_2@C_{84}$ のUPSはそれぞれ C_{80} や C_{84} のUPSとは似ていない。

$Ti_2@C_{80}$ [5] 及び $Ti_2@C_{84}$ (I) & (II)

$Ti_2@C_{80}$ のNMR解析から I_h と D_{5h} のふたつの対称性をもった同位体の混合物ではないかと考えられた。UPSを解析するにあたり、これらの対称性を持つ C_{80} ケージに4電子移動させて計算したシミュレーションスペクトルとUPSを比較した所、まずまずの一致を見た。しかし、2個のTi原子と2個の炭素原子がクラスターを形成してケージ内に取り込まれケージに計4個の電子が移動した C_{2v} 構造の $(TiC)_2^+@C_{78}^{4-}$ での計算とも対応が見られる所から、このフラレンに関しては構造を確定できていない。但し、いずれの分子構造をとるにしても、内包されているTi原子の価数は+2であると結論できる。 $Ti_2@C_{84}$ の2種の異性体のNMR測定はなされておらず、対称性は決定されていない。分子軌道計算との比較から、Tiの価数が+2であり(I)が C_1 (#12)、(II)が D_2 (#21)である可能性が高い。

$Y_2C_2@C_{82}$

NMRによる $Y_2C_2@C_{82}$ の解析は C_{3v} 対称性を示唆しているが、以前測定された $Sc_2@C_{84}$ (III)のケージは D_{2d} 対称であるとされてきた。しかし、これら2つのフラレンの吸収スペクトルはほとんど同一である所から、いずれのフラレンのケージ構造や電子移動量は同一ではないかと考えられている。この問題を解決するには、 $Y_2C_2@C_{82}$ のUPS測定による電子状態の解明が有力である。図2に励起エネルギーを変化させた際の $Y_2C_2@C_{82}$ のUPSを示す。 $Y_2C_2@C_{82}$ のUPSは $M@C_{82}$ 系や $Ti_2@C_{2n}$ 系のUPSとは

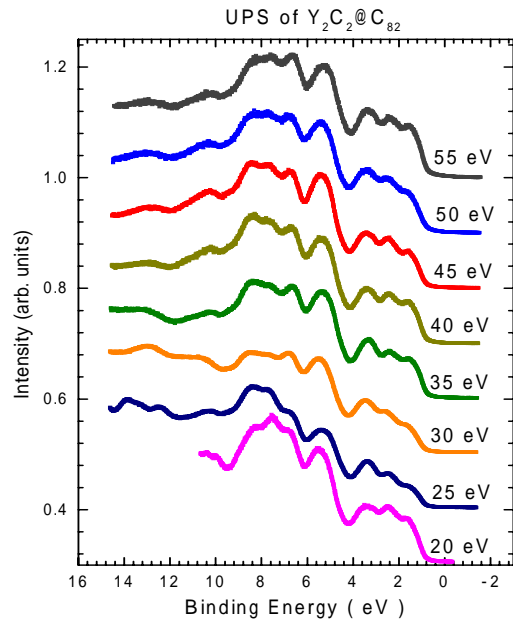


図2 $Y_2C_2@C_{82}$ の励起光依存UPS

大きく異なっている。特にフラレンの疑似パイ電子に起因する0-4 eV間に観測されるスペクトルはほぼ同じスペクトル強度をもった3つの構造からなっている。このUPSは $Sc_2@C_{84}$ [6]と同一であり、NMRスペクトルとの対比などから見てもいずれのフラレンも $(MC)_2@C_{82}$ 構造であると結論できる。

EELS[6]のSc2p-3dの化学シフトから $Sc_2@C_{84}$ 内のScの価数は+2.6と推定されている。この推論に従えば $Y_2C_2@C_{82}$ のYの価数も同様となるはずであるが、 C_{82} ケージ上の電子を4個あるいは6個付加して計算したスペクトル(C_{3v} を採用)と実測のUPSの比較からは、ケージ上の余剰電子は4個と考えた方が妥当である。

- [1] Hino et al., PRL **71** (1993) 4261.
- [2] Hino et al., CPL **281** (1997) 115.
- [3] Hino et al., CPL **300** (1999) 145.
- [4] Hino et al., CPL **337** (2001) 67.
- [5] Iwasaki et al. CPL in press.
- [6] Pichler et al. PRB **62** (2001) 13196.