

1P044

Lu 金属原子を内包したフラーレンの紫外光電子スペクトル

(千葉大自然¹, 千葉大工², 分子研³, 名大国際研⁴, 名大院理⁵)

古川浩之介¹, 加藤真之¹, 岩崎賢太郎^{1,2}, 日野照純^{1,2},
吉村大介^{3,4}, 梅本久⁵, 井上崇⁵, 沖本治哉⁵, 菅井俊樹⁵, 篠原久典⁵

【はじめに】 我々の研究グループでは、これまでに、1つの金属原子が C₈₂ ケージに内包されたフラーレンの紫外光電子スペクトル(UPS)を数多く測定し、分子軌道計算などによ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って、フラーレンケージの分子構造や金属原子からケージへの電荷移動量を考察してきた。今回、Lu 原子を含んだ原子団を内包した数種のフラーレンの UPS 測定を行ったので、その結果を報告する。

【実験】 UPS の測定は分子科学研究所極端紫外光研究施設 BL-8B2 で行った。フラーレンの合成・単離は、名古屋大学で行われた。超高真空中で金を真空蒸着したモリブデン基板に、その場で試料を昇華させたものを測定に供した。今回測定を行った(現時点で予定を含む) Lu 原子を含んだ原子(団)を内包したフラーレンを次に示す。

C_{2v}-Lu@C₈₂ (予定), C_{3v}-Lu₂@C₈₂ (予定), C_{2v}-Lu₂@C₈₂

C_{2v}-Lu₂C₂@C₈₂, C_{3v}-Lu₂C₂@C₈₂ (予定)

【結果および考察】 C_{2v}-Lu₂@C₈₂, ならびに C_{2v}-Lu₂@C₈₂ の UPS を図に示す。両者のスペクトルは互いに非常によく似ている。スペクトルの立ち上がり位置は、フェルミレベル下約 0.6 eV であり、フェルミレベルから 4 eV のエネルギー領域に **A-D** の 4 つの構造が存在する。このスペクトルの概形は、1個の金属原子が内包された C_{2v}-C₈₂ フラーレンの UPS とよく似ている。励起エネルギーを変化させると、この 4 つの構造の相対強度比は変化する。このフェルミレベル付近の構造強度が、励起エネルギーの変化によって変化することは、1個の金属原子が内包されたフラーレンの場合と同様で、金属原子内包フラーレンだけでなく中空のフラーレンにも共通する特徴であり、フラーレンの球形の分子構造に由来するものであると考えられる。ただ、この強度変化の度合いは、今回の 2 個以上の原子団が内包されたフラーレンの場合よりも、これまでに測定を行ってきた 1 個の金属原子が内包されたフラーレンの場合の方が顕著であった。この理由の詳細については現在検討中である。

ところで「単金属内包 C₈₂ の UPS」の研究では、次のことが経験的に立証されている。1. 内包される金属原子の種類が異なっても、フラーレンケージの対称性が同じでかつ金属

原子からフラレンケージへの電荷移動量が同じであれば、紫外光電子スペクトルは本質的に同一の、非常に酷似したものが得られる。2. フラレンケージの対称性と金属原子からフラレンケージへの電荷移動量を考慮した分子軌道計算によって得られるシミュレーションスペクトルは、実測のUPSを比較的よく再現する。すなわち、 $C_{2v}\text{-Lu@C}_{82}$ と $C_{2v}\text{-Lu}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ のUPS が似ていることは(1) 単原子内包 C_{82} のUPS で見出されていた、「ケージの対称性とケージの電荷が同一であれば、内包金属の種類によらずUPS が似ている」という規則性が、2 個の原子が内包された場合にも適用拡張できる可能性を強く意味している。現在、1 個のLu 原子を内包する $C_{2v}\text{-C}_{82}$ の測定を予定しているが、この結果を含め、当日報告する予定である。なお、この両者のUPS は、 $C_{2v}\text{-Tb@C}_{82}$ のスペクトルともよく似ている。このように、1 個の金属原子の際に確立されつつある規則性が、複数個以上の原子を内包するフラレンに拡張できることになれば、電荷移動量が不明な金属原子内包フラレンについて、金属原子からケージへの電荷移動量を知る上でUPS の測定結果が、非常に役立つことを意味し、分子構造の決定や電荷移動量の推定に非常に重要な役割を果たすことになる。現在、 $C_{3v}\text{-Lu}_2\text{@C}_{82}$ や $C_{3v}\text{-Lu}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ の測定についても予定している。これらの結果によって、 C_{2v} 系で確認されつつある規則性が、 C_{3v} 系でも適用拡張可能かどうか判明するだけでなく、すでに測定を行った $C_{3v}\text{-Y}_2\text{@C}_{82}$ や $C_{3v}\text{-Y}_2\text{C}_2\text{@C}_{82}$ などとの比較も可能となる。

