

## 2B14

### 多核原子内包フラレンの紫外光電子スペクトルと構造・電子状態(II)

(千葉大工<sup>1</sup>, 千葉大院自然<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>, 名大物質国際研<sup>4</sup>, 名大院理<sup>5</sup>)

?岩崎賢太郎<sup>1,2</sup>, 加藤真之<sup>2</sup>, 日野照純<sup>1,2</sup>, 吉村大介<sup>3,4</sup>, 篠原久典<sup>5</sup>

【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。

昨年の本討論会の時点では、UPS 測定を行った「多核原子内包フラレン」の数が少なく、比較検討を行うことが困難であった。今回、UPS の測定が進んだので、それらの結果をまとめたものについて中間報告する。なお、多核原子内包フラレンは、(1)金属原子2個だけがケージに内包されたものと、(2)金属原子2個と炭素原子2個がケージに内包されたもの、に大別される。以下、それぞれ M2、M2C2 と略記する。また、分子式中の数字が重要であるので、数字の下付はあえて行わない。

【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。多核原子内包フラレンは、いずれも名古屋大学で合成単離されたものである。超高真空中で金を真空蒸着したモリブデン基板上に、その場で試料を昇華させたものを測定に供した。これまでに測定を行った多核原子内包フラレンの一覧を示す。いくつかのフラレンについては数種の異性体が存在し混乱を招くおそれがあるので、ケージの対称性を併記する。

M2 系	C3v-Y2@C82, (C3v-Lu2@C82 予定), C2v-Lu2@C82
M2C2 系	Cs-Y2C2@C82, C2v-Y2C2@C82, C3v-Y2C2@C82 C2v-Lu2C2@C82 C3v-Ti2C2@C82
C78 系	D3h-Ti2C2@C78, D3h-La2@C78

【結果および考察】 これまでに研究を行ってきた、「単金属原子内包 C82 の UPS」において見いだされている「規則性」は次のとおりである。

内包される金属原子の種類が異なっても、フラ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、もしくは非常に極似したものが得られる。

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を比較的良く再現する。

実験時の試料の昇華温度が、金属原子からフラレンケージへの電荷移動量によってグループ分けされる。

測定時における入射光のエネルギーを変化させると、スペクトルの構造間の相対強度比が変化する。これは、中空フラレンの場合と共通する結果である。

一方、これまでに得た「多核原子内包フラレンのUPS」の結果について検討により、

#### <1> M<sub>2</sub>系(M = Y, Lu)

Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>の分子構造がC<sub>3v</sub>であるのに対し、Lu<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>の構造はC<sub>2v</sub>であるので、単純に比較することができない(C<sub>3v</sub>-Lu<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>の測定は計画中)。C<sub>82</sub>のC<sub>2v</sub>対称は、「単金属原子内包C<sub>82</sub>」に典型的なものであり、C<sub>2v</sub>-Lu<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>のUPSはC<sub>2v</sub>-Tb@C<sub>82</sub>などのUPSとよく似ており、上記の規則性1を崩す結果ではなかった。

#### <2> M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>系(M = Y, Lu, Ti)

Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>には、3種類の異性体(I)C<sub>s</sub>, (II)C<sub>2v</sub>, (III)C<sub>3v</sub>が存在することが報告されており、その3種類のUPS測定を完了している。その3者間の相違については、本討論会3P043にて詳細は報告する。これらのうちのC<sub>2v</sub>対称のY<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(II)のUPSは、C<sub>2v</sub>-Lu<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>のUPSと非常によく似ている(C<sub>2v</sub>-Lu<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>, C<sub>2v</sub>-Tb@C<sub>82</sub>などのUPSとも似ている)。これは、上記の「単金属原子内包C<sub>82</sub>」で見いだされた「規則性1」に矛盾せず、両者における内包原子団からケージへの電荷移動量は同一と考えられる。一方、C<sub>3v</sub>-Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>(III)のUPSは、同様にC<sub>3v</sub>と確認されているTi<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>のスペクトルと似ていることが期待されたが、異なるものであった。この原因は、C<sub>3v</sub>-Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>における内包原子団からケージへの電荷移動量とTi<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>における電荷移動量が異なるためであると推測される。

#### <3> C<sub>78</sub>系(M = La, Ti)

C<sub>78</sub>ケージに複数の原子が内包されるフラレンとして、現在D<sub>3h</sub>-Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>と、D<sub>3h</sub>-La<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>が見いだされている。両者のケージ構造は同一のものではあるが、電子状態には大きな相違が見られ、ケージへの電子の移動量はD<sub>3h</sub>-Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>では4個、D<sub>3h</sub>-La<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>では6個と見積もられているところから、電荷移動量の違いが電子状態に大きな影響を与えるものと考えられる。これらのUPSも、分子軌道計算によるシミュレートによって概ね再現されることが判明しているが、内包された金属原子がフラレンケージとの結合を作る可能性もあり、さらなる検討が必要である。