

3P043.

複核金属原子内包フラーレン $Y_2C_2@C_{82}$ (I) (II) (III)の紫外光電子スペクトル

(千葉大院自然¹, 千葉大工², 分子研³, 名大国際研⁴, 名大院理⁵)

加藤 真之¹, 古川 浩之介¹, 岩崎 賢太郎^{1,2}, 日野 照純^{1,2}, 吉村 大介^{3,4},

赤地 孝夫⁵, 井上 崇⁵, 伊藤 靖浩⁵, 菅井 俊樹⁵, 篠原 久典⁵

【序】新規ナノ材料として注目されるフラーレンは内部空隙に他原子を内包することが知られている。我々はこれまでに高次フラーレンや金属原子内包フラーレンの紫外光電子分光スペクトル (UPS) を報告し、内包フラーレンでは内包される原子種の違いが電子状態に変化を与えることをみいだした。今回はイットリウム原子と炭素原子を 2 つずつ内包したフラーレン $Y_2C_2@C_{82}$ (I)(II)(III)のUPSを報告し、これらフラーレンの電子状態をケージ構造の観点から議論する。

【 $Y_2C_2@C_{82}$ (I)(II)(III)のUPS】 UVSOR BL-8B2 にて測定された $Y_2C_2@C_{82}$ (I)(II)(III)のUPSを図 1 に示す。UPSのオンセットはフェルミ準位からそれぞれ約 0.8 eV、0.6 eV、0.8 eVでいずれも半導体的である。表にこれまでにUPS測定した金属内包フラーレンのオンセットを示す。単金属原子内包フラーレンの場合は 0.2 ~ 0.8 eVとオンセットは広い範囲にわたっているが、複核金属原子内包フラーレン類のオンセットは約 0.6 ~ 0.8 eVと比較的狭い範囲にある。これは単原子が内包された場合には電子のケージへの移動量が偶数個であったり奇数個であったりするのに対して、偶数個の原子が内包された場合には偶数個の電子が移動しフラーレンケージがclosed shellとなることが原因と思われる。

$Y_2C_2@C_{82}$ (I)(II)(III)それぞれのUPSを比較すると(図 2 参照) ケージを構成する 電子による領域ではある程度スペクトルに類似点も見られるが、電子に由来する価電子帯上部 ($E_f \sim 5$ eV) のスペクトルには大きな相違が観測される。これは、これらアイソマーの電子構造、特に電子領域のものが顕著に異なっている証拠である。これらのスペクトルの帰属等は今後の理論計算に待つところが多い。

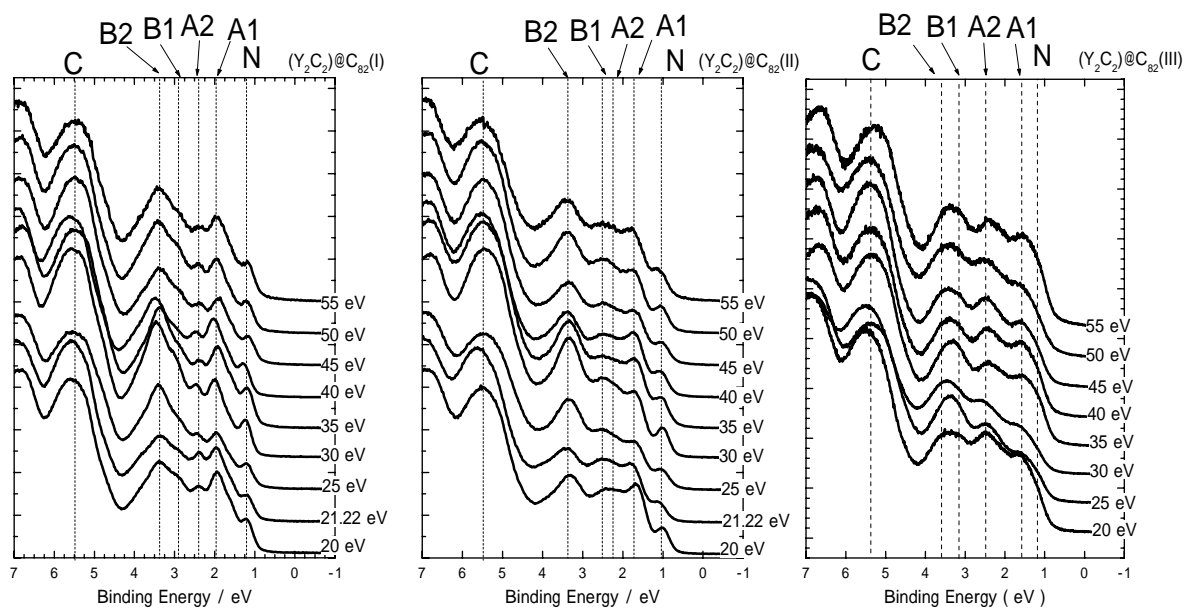


図 - 1

La@C ₈₂	0.2 eV	(TiC) ₂ @C ₈₂	0.8 eV
Tb@C ₈₂	0.25 eV	Y ₂ @C ₈₂	0.8 eV
Gd@C ₈₂	0.25 eV	(LuC) ₂ @C ₈₂	0.65 eV
Tm@C ₈₂	0.8 eV		
Ca@C ₈₂ ()	0.7 eV		
Ca@C ₈₂ ()	0.8 eV		

表 金属内包フラーレンのオンセット

Y₂C₂@C₈₂(I)(II)(III)のUPSは、励起光のエネルギーを変化させると各構造の強度が他のフラーレン同様に变化する(図-3)。(I)と(II)のアイソマーの強度振動の様子はほとんど同じ傾向を示すが、(III)の強度振動は他のアイソマーの挙動と一致しない。フラーレンに見られる強度振動は光電子の波動関数の干渉の結果であると考えられているところから、アイソマー(III)の内包原子団がケージに与える影響は他のアイソマーのものとは異なっている可能性もある。この点も理論計算の検討が必要である。

【Y₂@C₈₂とY₂C₂@C₈₂のUPSの比較】Y₂@C₈₂とY₂C₂@C₈₂(III)は同じC_{3v}ケージ構造を取る。これらフラーレンのUPSは一見したところ同一と思われるほどよく似ているが、両者を比較し差スペクトルを取ると非常にわずかではあるが違いがあることが分かる(図-4)。フェルミレベル直下のスペクトルに注目すると、Y₂@C₈₂のUPSには構造が存在する(差スペクトル参照)。この部分の面積を他の構造の面積と比較したところほぼ2個の電子に相当することが判明した。Y₂C₂@C₈₂のUPSと分子軌道法から求めたシミュレーションスペクトルとの比較からY₂C₂@C₈₂ではケージ上に4個の余分な電子が存在することが判明しており、この差スペクトルから、Y₂@C₈₂上の電子移動数は6と見積もられる。いずれのフラーレンでもイットリウムは酸化状態は+3と考えられるので、Y₂C₂@C₈₂の内包原子団間もしくは内包原子とフラーレンケージ間で化学結合が存在している可能性が高い。

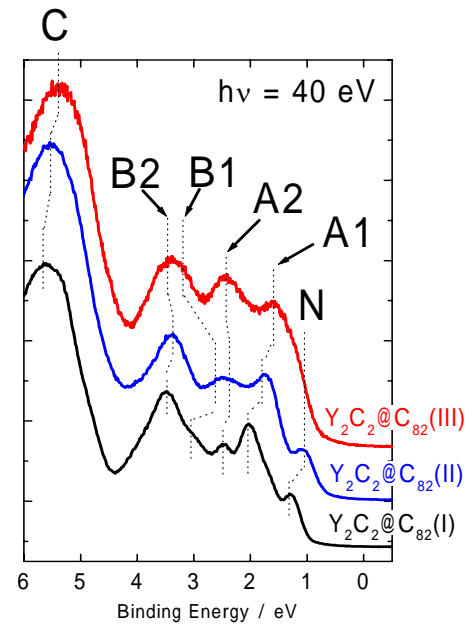


図 - 2

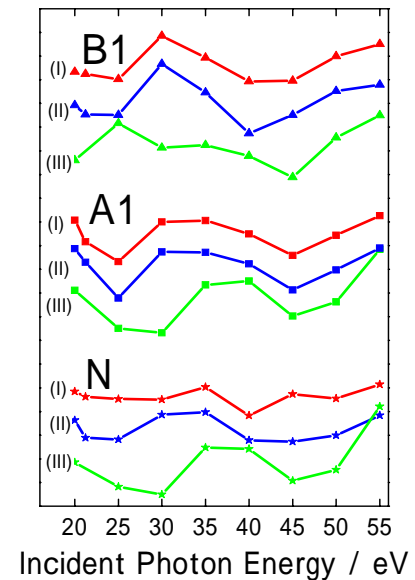


図 - 3

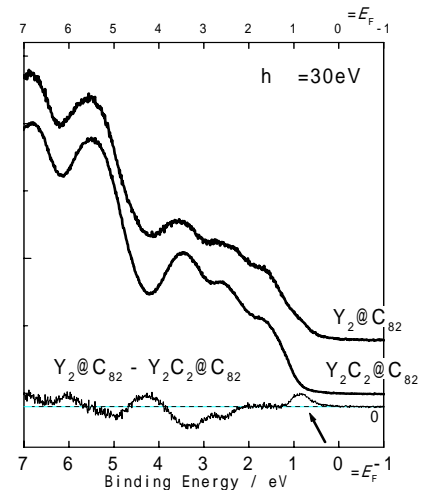


図 - 4