

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(III) -

[a]愛媛大院理工 [b]千葉大院自然 [c]分子研 [d]名大国際研 [e]名大院理
日野照純^{a)}・加藤真之^{b)}・古川浩之介^{b)}・宮崎隆文^{a)}・
隅井良平^{c)}・吉村大介^{c,d)}・伊藤靖浩^{e)}・菅井俊樹^{e)}・篠原久典^{e)}

我々のグループは、複数個のイットリウム原子や炭素原子が C_{82} ケージに内包されたフラーレン ($Y_2@C_{82}$, $Y_2C_2@C_{82}$) [1]や複数個のチタン原子が C_{78} ケージや C_{82} ケージに取り込まれているフラーレン ($Ti_2C_2@C_{78}$ [2], $Ti_2C_2@C_{82}$) の紫外光電子スペクトル(UPS)を測定してきた。これまでに、 $Y_2C_2@C_{82}$ の3つの構造異性体間では電子状態に大きな違いがあること、同じ対称性を持つ $Y_2C_2@C_{82}$ (III)と $Y_2@C_{82}$ (III)では、内包原子からケージへの電子移動に関連して価電子帯上部で電子状態に変化は見られるものの本質的な電子状態の相違はないこと、同じ対称性を持つ $Y_2C_2@C_{82}$ (III)と $Ti_2C_2@C_{82}$ (III)では、電子状態に大きな違いが見られることなどが明らかとなった。

今回、複数個のルテチウムやエルビウム原子が C_{82} ケージに取り込まれているフラーレン ($Lu_2C_2@C_{82}$ (II), $Lu_2@C_{82}$ (II), $Er_2C_2@C_{82}$ (III), $Er_2@C_{82}$ (III)) の紫外光電子スペクトルの測定に成功し、これまでの研究結果と対比が可能となったので報告する。また、ランタン原子2個が C_{78} ケージに取り込まれたフラーレン ($La_2@C_{82}$) の紫外光電子スペクトルを理論計算や $Ti_2C_2@C_{78}$ のスペクトルと比較し、内包原子がフラーレンケージに及ぼす影響について議論する。

図1と2に $Lu_2C_2@C_{82}$ (II)と $Lu_2@C_{82}$ (II)の励起光を変化させた際に得られたUPSを示す。いずれの内包フラーレンでも励起光変化につれて各構造の強度が変化するフラーレン特有のUPSを示す。スペクトル開始点はそれぞれ 0.62eVと 0.67eVであり、 $Y_2C_2@C_{82}$ (III)と $Y_2@C_{82}$ (III)では 0.85eVと 0.40 eVであったこと[1]と対比的である。いずれのスペクトルもその概形は互によく似ているが、詳細に検討すると微妙な相違がみられる。例えば 1eV付近の構造が $Lu_2C_2@C_{82}$ (II)でははっきりしたピークとして観測されるのに対し、 $Lu_2@C_{82}$ (II)では肩構造として観測され、2~3eV付近の構造が $Lu_2C_2@C_{82}$ (II)では一つのピークであるのに $Lu_2@C_{82}$ (II)ではいくつかの構造があるように思われる点など。この原因については現時点では不明であり、理論的な方面からのアプローチが望まれる。なお、これらのスペクトルは同じ C_{2v} 対称を持つ $Y_2C_2@C_{82}$ (II)のものとよく似ており、ケージ構造が同じであれば原則的に同じ電子状態をとるというこれまでの経験則(ケージ構造依存型電

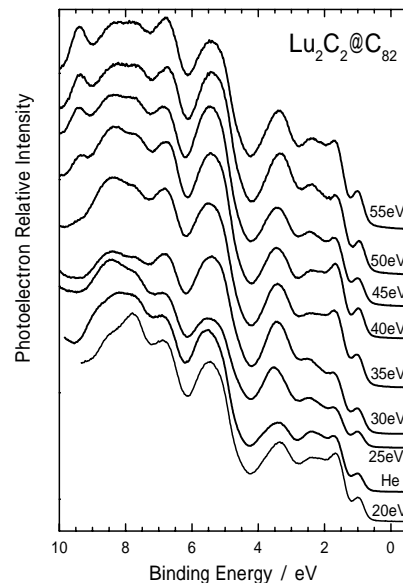


図1 $Lu_2C_2@C_{82}$ (II)のUPSの励起光依存性

子状態則)に良く当てはまる結果である。

$\text{Er}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ のスペクトルも他のフラーレン同様励起光のエネルギーに応じてピーク強度振動が観測され、またこれらのスペクトルは既に報告した $\text{Y}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{Y}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ のスペクトルともよく似ており、ケージ構造依存型電子状態則がここでも当てはまる。図3に励起エネルギー30eVで測定した $\text{Er}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ のUPSとそれらの違いをはっきりさせるための差スペクトルを示す。1.8eV付近にピークを持つ第1バンドの強度が $\text{Er}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ に比べて $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ のほうが大きく、エルビウムからの電子がこのエネルギー準位への移動していることを示している。また5eVよりも深い主としてケージを構成している炭素原子間の電子結合に由来する領域では、両者間にほとんど電子状態の差がない。これは、炭素原子が2個内包の有無にかかわらずケージ構造の電子状態は変化がないことを示しており、内包原子とケージ間には強い相互作用が存在しない証拠である。

D_{5h} と I_h の2種の異性体からなると考えられていた $\text{Ti}_2@\text{C}_{80}$ [3]は D_{3h} - $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ であると考えた方が妥当であると理論計算[4]からの指摘があり、また $\text{La}_2@\text{C}_{78}$ も同じく D_{3h} 対称であるが、両者のスペクトルには大きな相違がある。またIPRを満足する C_{78} ケージには2種の D_{3h} 対称体があることから、 $\text{Ti}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$ と $\text{La}_2@\text{C}_{78}$ は互いに異なるケージ構造を持つのではないかと思われていた。しかしDFT計算によれば、どちらも D_{3h} (5)の対称性を持つ計算結果が実測のUPSを再現できることが明らかとなった。このことは、内包原子種によってはケージ構造の電子状態が大きく乱されることもあり、おそらくは C_{82} ケージの場合も同じようなことが観測されているので、Ti原子が内包された場合にはケージとTi原子間で大きな相互作用が生じているものと思われ、更に同じような相互作用を示す内包フラーレンが存在する可能性がある。

1) S. Hino et al., Phys. Rev. B **72**, 195424

2) K. Iwasaki et al. CPL **397**, 169.

3) B. Cao et al., JACS **123**, 9679

4) K. Tan et al., Chem. Comm., **2005**, 4444, T. Yumura et al., JPCB **109**, 20251.

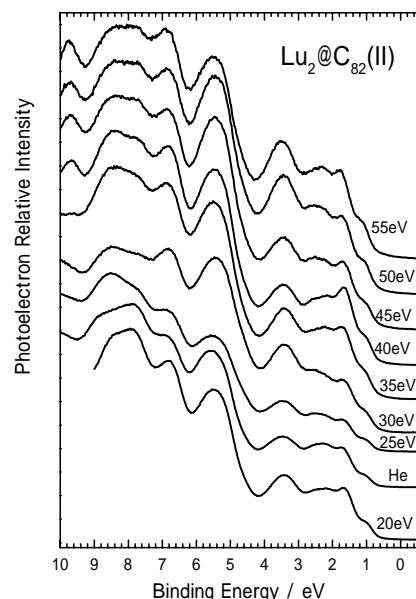


図2 $\text{Lu}_2@\text{C}_{82}(\text{II})$ のUPSの励起光依存性

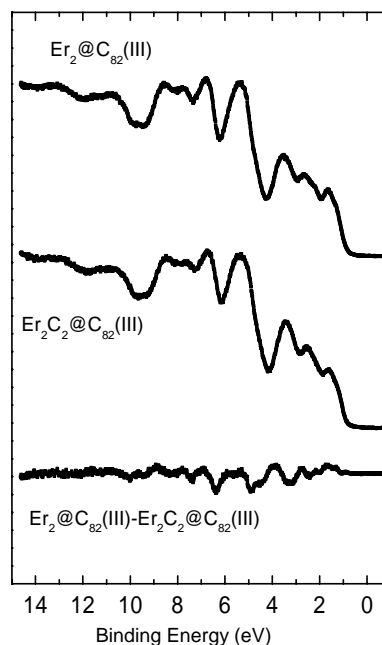


図3 $\text{Er}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ のUPSと差スペクトル