

フラーレン類に内包された

15族原子のスピン密度分布の理論研究

(分子研・ダルムシュタット工科大) ○小林 郁、永瀬 茂、K.-P. Dinse

【はじめに】

中空のフラーレンをホストとして活用する試みは、フラーレンの有効利用法のひとつとして早くから興味をもたれてきた。遷移金属や希ガス原子のほかに、最近では窒素やリン原子を内包したフラーレンが合成され[1]、量子コンピューターやMRIへの応用などが期待されている。これらの内包フラーレンの研究は、これまでEPR実験を中心に行われてきた[2]。電子スピンと核磁気の超微細相互作用のうち、等方性結合定数(a_{iso})は原子核上の s スピン密度に関する重要な情報を与える。しかし、これまでにフラーレンに内包された15族原子のスピン密度分布に関する理論研究は全く行われていない。そこで、N@C₆₀, P@C₆₀, N@C₇₀, N@C₆₀(CH₂)₆, N@C₆₀(SiH₂)₆に着目し、NおよびP原子をフラーレン類に内包することによって、スピン密度分布および等方性超微細結合定数がどのように変化するかを、MP2法を用いて理論的に検討した[3]。

【結果と考察】

NおよびP原子のスピン密度

フラーレン内部のNおよびP原子は、原子と同じ4重項を保っていることがわかっていて[2]。そこで、まず初めに実験の a_{iso} 値を再現する計算方法を検討した。Table 1に示すように、基底関数を大きくすることにより、B3LYP法でも実験値に近い a_{iso} (¹⁴N)が求まる。一方、 a_{iso} (³¹P)は基底関数を工夫しても、B3LYP法では s 軌道のスピン分極を正しく記述できない。また、フラーレン中でNおよびP原子が安定に存在するには、分散力

Table 1. Isotropic hyperfine coupling constants (a_{iso}) in MHz calculated for free N and P atoms

Basis set	B3LYP		MP2	
	N	P	N	P
6-31G(d)	7.28	-5.30	4.02	24.15
6-311+G(d)	5.87	-51.81	8.55	-41.32
6-311+G(2df)	5.87	-51.79	9.64	19.86
D95+(2df)	10.69	-56.28	15.26	21.45
cc-pVTZ	-1.67	51.36	-13.15	111.23
aug-cc-pVTZ	2.11	47.87	-6.99	113.09
uc-aug-cc-pVTZ	9.57	-46.02	8.47	41.98
TZVP	12.42	85.34	21.13	92.34
TZVP(1s)	13.32	87.70	22.26	94.80
EPRIII ^a	9.77		7.51	
IGLO-III	9.55	-20.16	7.69	10.45
uc-Huzinaga+(2df)	9.83	-35.07	8.33	44.54
experiments	10.45 ^b	55.07 ^c	10.45 ^b	55.07 ^c

^a ERRIII is not available for P. ^b Reference 23. ^c Reference 24.

が重要であるが、現在の交換-相関汎関数ではこれを十分に記述できない。そこで、以下の計算にはMP2/uc-Huzinaga+(2df)を用いた。

フラーレンに内包されたNおよびP原子のスピ密度分布

Figure 1(a)の差スピ密度分布($\Delta\rho$)から明らかなように、 C_{60} に内包する前と後でN原子のスピ密度分布にほとんど変化は見られない。ところが、N原子近傍に着目すると、原子核に近づくほど $N@C_{60}$ のスピ密度が急激に増加していることがわかる。Figure 1(b)からわかるように、この原子核上のスピ密度の増加は、内包原子をNからPにすると更に顕著になる。このことは、 $N@C_{60}$ と $P@C_{60}$ の $a_{iso}(^{14}N)$ および $a_{iso}(^{31}P)$ が気相中の測定値よりも大きくなるというEPRの報告からも裏付けられる[2]。

一方、 C_{60} を横長にした構造をもつ C_{70} フラーレンに内包した場合、 $a_{iso}(^{15}N)$ の増加の度合いは $N@C_{60}$ より小さい。また、誘導体の $N@C_{60}(CH_2)_6$ の $a_{iso}(^{15}N)$ は、 $N@C_{60}$ にほぼ等しい。ところが、フラーレンに対して電子供与性のシリレンを付加した $N@C_{60}(SiH_2)_6$ では、N原子上のスピ密度が極めて増加することがわかった。このように、フラーレンの外側から内包原子の状態を変えられることは、 $La_2@C_{80}$ の金属原子の回転運動でも明らかにしており[4]、内包原子の操作方法のひとつとして興味深い。

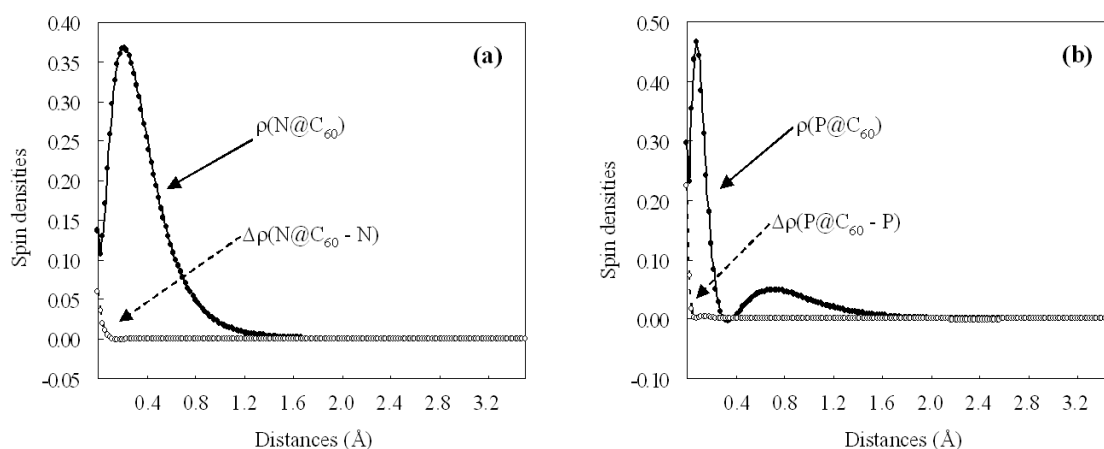


Figure1. $N@C_{60}$ (a)と $P@C_{60}$ (b)のスピ密度(ρ)とNおよびP原子との差スピ密度($\Delta\rho$)

- [1] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1075.
- [2] For a review, see: B. Pietzak, A. Weidinger, K.-P. Dinse, A. Hirsch, in: T. Akasaka, S. Nagase (Eds.), Endofullerenes: A new family of carbon clusters, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002, Chapter 2.
- [3] K. Kobayashi, S. Nagase, K.-P. Dinse, Chem. Phys. Lett., in press.
- [4] K. Kobayashi, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 562.