1Pp032 (Be+nH₂)@C₆₀の動的電荷揺らぎにおける

電子状態変化の解析

(東大院総合) 重田育照・高塚和夫

[序] 通常の金属内包フラーレンでは、内包されている金属がフラーレンを構成して いる炭素に比べて比較的重いため、運動が緩やかなのに対し、軽い原子の場合には骨 格と同じくらいの時間スケールで運動すると予想される。それにより、構造の揺らぎ の効果が大きく、内部の運動形態が複雑化する事が期待される。本研究では、Be内包 フラーレンに水素分子を導入した系でのBeの位置が系にどのような影響をおよぼすか を明らかにするため、C。内でのBeの電子状態の変化を調べる。さらにBe原子の動的 な振る舞いを調べるため、有効電荷の時間変化を半経験的QM/MM分子動力学法 によ り解析し、内包される水素分子数や温度と有効電荷や内部運動の関係を明らかにする。 [計算結果] 図1に、Be@C_{an}のBeを中心から5員環、6員環それぞれの中心方向(z 軸とする)に動かした場合のポテンシャルエネルギー曲線を示した(B3LYP/6-31G (2d,2p)基底)。ただし、フラーレンの骨格の対称性はIhに定め、結合距離をR_{c-c}=1.367 、R_c=1.453 に固定した。Beの位置は中心付近に極小を持ち、ポテンシャルは単 調に増加するのに対し、Beの有効電荷は最初減少し、1.2 付近で増加に転じる事がわ かる。つまり、Beが中心より大きく外れて運動することで有効電荷が大きく変化する ことが示唆される。R=0.0 の時、BeはC₆₀内でほぼ孤立系での電子状態を保ってい る。実際、1s軌道は61番目の分子軌道、2s軌道は最高占有軌道(HOMO)に大きなポ ピュレーションを有している。図2にはHOMOと孤立系で計算した Beの原子軌道と の重なりを示した。電荷が増加しはじめた1.2 以降、2s軌道の寄与は大きく減少し、 その代わりに最初は2pz軌道が、ついで2px・2pv軌道の寄与が増加してくることがわか る。つまり、Beはfullereneから受ける有効電場によって分極していることが分かる。



図1 Be@C₆₀分子のポテンシャルエネルギー 曲線(E)とBeの有効電荷(Z_{Be})の変化 (B3LYP/6-31G(2d,2p)) 5および6は5 員環、6員環の中心方向を示す



図 2 Be@C₆₀ 内での Be の原子軌道の変化 1s、2s、2p はそれぞれ孤立Be 原子の原子 軌道と、C₆₀ 内での HOMO との重なりを 表している

一方、Beの位置を変えても1s軌道の寄与が殆ど変化しないことから、Beの電荷の揺らぎは2s、2p原子軌道の寄与の大きなHOMOの変化と、Beの軌道の他の軌道へのしみ出しが原因である事が判明した。図3には、Beを5員環方向に動かした場合の炭素原子に誘起される電荷の和(対称性により同じ位置関係の電荷を足しあわせたもの)を示した。Beが動くことによって、ある特定の5員環を構成する全てのC原子(1~5)が負に帯電するのに対し、他のC原子はそれを打ち消すように正に帯電している様子が伺える。Beの電荷が増加し始める1.2 前後では他のC原子も減少し始めることから、Beの電荷揺らぎは系全体の変化に支配されていることが結論付けられる。

一方図4には、AM1QM/MMMD法により得られた電荷分布を示した。水素分子の 数が1つの場合には、有効電荷は温度を変えてもほとんど変化せず、一定の値(約Z_B=-0.22)を示している。一方、水素分子の数をもう1つ増やすと、系の内部は実質3体の 運動となり、非常に複雑な運動となる。図から分かるように、n=2の場合には全ての温 度領域において電荷揺らぎが非常に大きく、さらに温度を変化させることによって、 その分布が著しく変化することが分かる。特に n=2 の場合、低温 100K に比べて高温 200~300Kでは、電荷分布のピーク位置が負の方へ大きくシフトしている。この原因 を調べるために、C₆₀内でのBeの軌跡を解析した。n=1の場合には、Beは5員環と6 員環の区別なくC_{en}の内部を運動しているのに対し、n=2の場合ではBeは6員環に沿っ て運動している、つまり5員環の中心付近には近寄らないことが明かとなった。さら に、温度が低い場合には、ある6員環の近傍でのみ運動している、つまりローカルミ ニマムにトラップされているが、温度を高くするとバリアーをこえて隣接する6員環 へと遷移することが判明した。その際、中心付近を長時間滞在するため電荷は負に帯 電しやすく、電荷分布は負に片寄ることが予想される。つまり、大きな電荷揺らぎの 原因はBeとC_{an}の中心方向を結ぶ運動に起因し、温度変化によるピーク位置の負の方 向へのシフトは隣の6員環への遷移によるものであることが判明した。



図3 炭素原子上の有効電荷の和(5員環方向) 同じ関係にある炭素原子の電荷を足して プロットしてある



図4 AM1 QM/MM MD 法で得られた有効
電荷分布 (Δt=0.2fs、2psの軌道を捨
て、8psの分布をしめす。温度制御に
は Nosé-Hoover 法を用いた)