

(阪市大院理¹・阪大院理²・理研³)○森展之¹, 福井晃三², 中澤重顕³, 豊田和男¹,
佐藤和信¹, 塩見大輔¹, 工位武治¹

【序】 励起三重項フラレーン C_{60} , C_{70} 、及び三重項ジアニオン、四重項トリアニオンのヤーンテラー歪みを考慮した分子構造と微細構造定数の絶対符号について検討した。フラレーン C_{60} は光励起やアニオン化によって分子構造が I_h から D_{5d} , D_{3d} , D_{2h} , S_6 , T_h , C_{3i} , C_{2h} , C_i 対称のいずれかへとヤーンテラー変形を起こすことが知られている。フラレーン C_{70} も同様に D_{5h} または C_{2v} 対称をとりうる。 C_{60} , C_{70} の励起三重項状態やジアニオン、トリアニオン状態について、密度汎関数法 (UB3LYP/6-31g(d)等) による構造最適化を行い、スピン分布を基に点双極子近似を用いて微細構造定数テンソルを計算した。微細構造定数の絶対符号と、フラレーンの分子構造及び電子構造との関係について考察する。

【方法】 フラレーン C_{60} , C_{70} の励起三重項、三重項ジアニオン、四重項トリアニオンについて、密度汎関数法 (UB3LYP/6-31g(d)等) を用いて、対称性保持のもとに構造最適化を行った。最適化した構造から隣接原子間距離の四乗に反比例するような共鳴積分を用いてヒュッケル分子軌道計算を行った。各炭素原子上のスピンを分割して、原子から上下 0.61 \AA の位置に置き^[1]、点双極子近似を用いて2電子還元密度行列法による微細構造テンソルの計算を行った。本計算ではスピン-軌道相互作用による寄与は無視した。

【結果と考察】 C_{60} , C_{70} 励起三重項の微細構造定数は Groenen らによって実験的に決定されており^{[2],[3]}、本モデル計算の有効性の判断材料となりうる。Groenen らによると C_{60} 励起三重項に関して $D = -0.0113 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ であり、電子構造はほぼ軸対称で D_{5d} に近い分子構造をとる。 C_{70} 励起三重項は $D = +0.0050 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ であり、 D_{5h} に近い分子構造をとる。密度汎関数法による C_{60} 励起三重項の構造最適化の結果は、 D_{5d} , D_{2h} , C_{2h} , C_i 対称のうち D_{5d} が最安定となった。最適化した D_{5d} 対称の分子構造は対称軸と D_{ZZ} 軸が一致し、軸方向へ約1%程度縦長 (prolate) にヤーンテラー変形していた。微細構造定数の絶対符号は全ての構造で負となり、実験と一致した。図1にヒュッケル計算で得られた D_{5d} 対称のスピン密度分布を示す。スピン密度は D_{ZZ} 軸に対する赤道部分で密に偏り、赤道を挟む上下の面間の軸方向のスピン間相互作用が絶対符号の負の要因と思われる。

C_{70} 励起三重項の構造最適化の結果は、 D_{5h} , C_{2v} 対称のうち C_{2v} が最安定となったが、微細構造定数の計算結果は D_{5h} で正となり、実験と一致した。最適化した D_{5h} 対称の分子構造は対称軸と D_{ZZ} 軸が一致し、最適化した基底一重項 C_{70} と長軸/短軸比を比較した結果、分子構造は縦に約1%程度潰れた形となっていた。図2にヒュッケル計算で得られた D_{5h} 対称のスピン密度分布を示す。

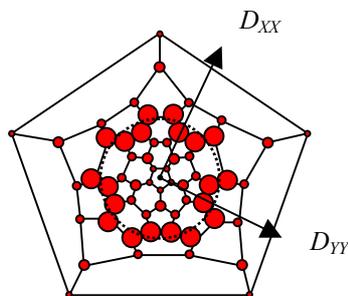


図1. 励起三重項 C_{60} (D_{5d} 対称) の
スピン密度分布 (点線は赤道)

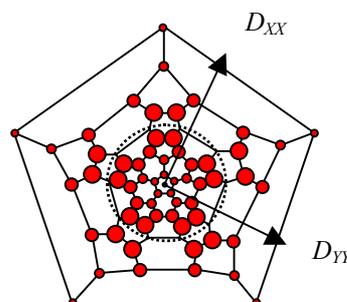


図2. 励起三重項 C_{70} (D_{5h} 対称) の
スピン密度分布 (点線は赤道)

スピン密度は極部分に疎で赤道上でゼロとなり、極と赤道を挟む面内で密になっていた。軸方向の相互作用は赤道面が節となるため弱く、極と赤道を挟む面内から生じる軸に垂直な向きのスピン間相互作用が正に寄与するものと思われる。ここで用いた簡単な微細構造テンソルの計算は、分子の対称性を考慮することにより、 C_{60} 及び C_{70} の励起三重項状態の D の絶対符号を再現しており、有効な方法であることを示している。

C_{60}^{2-} ジアニオンの構造最適化の結果は D_{5d} , D_{3d} , D_{2h} , S_6 , C_{2h} , C_i 対称のうち D_{3d} が最安定となった。最適化された D_{3d} 対称の分子構造は対称軸と D_{ZZ} 軸が一致し、軸方向へ約 0.5% 程度潰れた形 (oblate) にヤーンテラー変形していた。図 3 にヒュッケル計算で得られた D_{3d} 対称のスピン密度分布を示す。微細構造定数の絶対符号は全ての構造で正となった。スピン密度は極部分と赤道上に離れて集中しているため、軸方向の相互作用が距離が離れているために弱く、面内から生じる軸に垂直な向きのスピン間相互作用が正の絶対符号に寄与している。

C_{70}^{2-} ジアニオンの構造最適化の結果は D_{5h} , C_{2v} 対称のうち C_{2v} が最安定となった。最適化された C_{2v} 対称の分子構造は対称軸と D_{ZZ} 軸が一致し、長軸方向に約 1% 程度潰れた形になった。微細構造定数の絶対符号は全ての構造で正となった。図 4 にヒュッケル計算で得られた C_{2v} 対称のスピン密度分布を示す。スピン密度は D_{ZZ} 軸と D_{XX} 軸を含む面内でゼロとなった。四重項トリアニオンの結果については当日報告する。

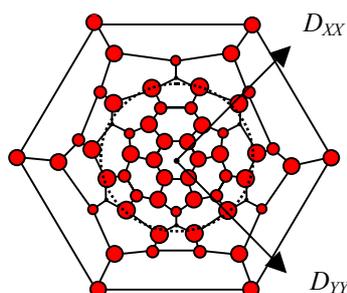


図 3. C_{60}^{2-} ジアニオン (D_{3d} 対称) のスピン密度分布 (点線は赤道)

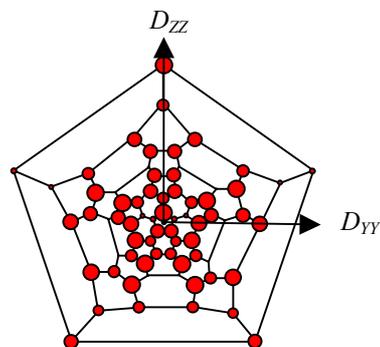


図 4. C_{70}^{2-} ジアニオン (C_{2v} 対称) のスピン密度分布

【結論】 フラーレン C_{60} , C_{70} 多重項の微細構造定数の絶対符号と電子構造、分子構造との関係を点双極子近似計算によって考察した。励起三重項状態の計算結果は実験結果を再現し、本モデルの有効性を支持した。本計算によると、スピン密度が赤道部分に密であれば軸方向のスピン間相互作用が強くなり、絶対符号は負をとり、 C_{60} の分子構造が **prolate** にヤーンテラー変形する。赤道のスピン密度が疎であったり、極部分と赤道部分に離れて存在していれば、軸方向の相互作用よりも垂直面外方向の相互作用が強くなり、絶対符号は正で、 C_{60} の分子構造が **oblate**、 C_{70} の分子構造が縦に潰れた形 (oblate) にヤーンテラー変形する。

C_{60}^{2-} 三重項ジアニオンは D_{3d} 対称をとり、スピン密度が赤道を挟んで多く存在し、絶対符号は正で、分子構造が **oblate** にヤーンテラー変形すると予測される。 C_{70}^{2-} 三重項ジアニオンはスピン密度が赤道を挟んで多く存在し、絶対符号は正で、分子構造が縦に潰れた形にヤーンテラー変形すると予測される。

- 【参考文献】 [1] J. Visser, E. J. J. Groenen, *Chem. Phys. Letters*, **356**, 43-48 (2002)
 [2] G. J. B. van den Berg, D. J. van den Hauvel, O. G. Poluektov, I. Holleman, G. Meijer, E. J. J. Groenen, *J. Magn. Reson.*, **131**, 39-45 (1998)
 [3] X.L.R. Dauw, G.J.B. van den Berg, D.J. van den Hauvel, O.G. Poluektov, E.J.J. Groenen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7102-7110 (2000)