

【序】 C_{60} 分子を C_5 -回転軸に垂直になるよう二等分した構造を両端に持つ筒状フラレン C_{60+10n} において、その HOMO-LUMO ギャップの n 依存性に周期性があることが、様々な計算によって示されている[1]。我々は、その筒状フラレンに対して、CNDO/S-TDA 計算を行い、その HOMO-LUMO ギャップのみならず、最低励起エネルギーにも同様の周期性があることを確認している[2]。本研究では、その報告に加え、さらに電子遷移許容な低励起状態について、なんらかの規則性があるか検討を行う。

【方法】 C_{60+10n} に対しての分子軌道 (MO) は、半経験的分子軌道法である CNDO/S 法によって求め、電子状態は、Tamm-Dancoff approximation (TDA) 法により計算を行った。今回は特に、低エネルギー領域の電子励起状態に注目することにし、各々の分子において、HOMO-LUMO 周辺の MO から組み立てられる一電子励起配置のみを考慮した。なお各々の分子に対し、Gaussian98 による半経験的分子軌道法 AM1 法で構造最適化を行い、その構造最適化されたジオメトリー (対称性 D_{5h} (n : 奇数)、 D_{5d} (n : 偶数)) を用いて計算を行った。

【結果】我々が以前確認した C_{60+10n} における最低励起エネルギーを図 1 に示す。この図を見てみると、明らかに周期的な n 依存性があることがわかる。次に C_{60+10n} における HOMO-LUMO ギャップを図 2 に示す。ここで図 1、図 2 を見てみるとそれぞれの n 依存性が非常によく似ていることが分かる。今回の TDA 計算のデータによると、これらの分子の最低励起状態に寄与する主要電子配置が HOMO→LUMO であることから、HOMO-LUMO ギャップの n 依存性が、最低励起エネルギーのそれに直接的に反映されているものと考えられる。

それでは何故、HOMO-LUMO ギャップにそのような周期性が現れるのだろうか。これら HOMO、LUMO の AO 係数を解析すると、それら MO はフラレン面にほぼ垂直な 2p 型 AO で表せることが分かった。従って、それらにはフラレン面上に拡がった疑似的 π 共役系の特性が反映されていると思われる。そこで、 π 共役系分子に対して、原子間結合の長さや分子の安定性、不安定性等を議論するのに有用な Pauling bond order (PBO) の観点からこれらの分子を検討してみる。

図 3 に $C_{110=80+30}$ の Schlegel ダイアグラムを示す。太線は $0.3171(=0.95 \times 1/3)$ よりも大きい PBO 値を示している。ここで、5 つの斜線部分のベンゼン環から成るシクロペンタフェニレン構造が確認される。この図より、この構造部分上に、疑似 π 共役系が局在化していることが分かる。また C_{80+30m} の PBO を計算したところ、 $m=2,3$ に対して疑似 π 共役がそれぞれ 2 層、3 層のシクロペンタフェニレン構造上に局在化していることが確認された。さらに、二つの系列、 C_{70+30m} と C_{90+30m} においても m 層のシクロペンタフェニレン構造上に疑似 π 共役が局在することを確認した。このように中央部に局在化する疑似的 π 共役系の構成原子数が $30m$ 個であることが、HOMO-LUMO ギャップに現れる周期性の根源であると思われる。

次に、電子遷移許容な最低状態の励起エネルギーを図 4 に示す。これについても n 依存性に周期性

があることが確認された。そこで、それらの状態の寄与する主要電子配置を調べてみたところ、HOMO → LUMO+1 または HOMO-1 → LUMO であり、やはり HOMO 及び LUMO が関与していた。その結果、HOMO-LUMO ギャップの周期性を直接反映する訳ではないが、それと類似した周期性が現れたと思われる。

詳しい結果、及び許容最低励起エネルギー以外の低励起状態については、当日発表の予定である。

【参考文献】

[1] J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8485.

[2] Y. Nomura, H. Fujita, S. Narita, T. Sibuya, Chem. Phys. Lett. 375(2003) 72.

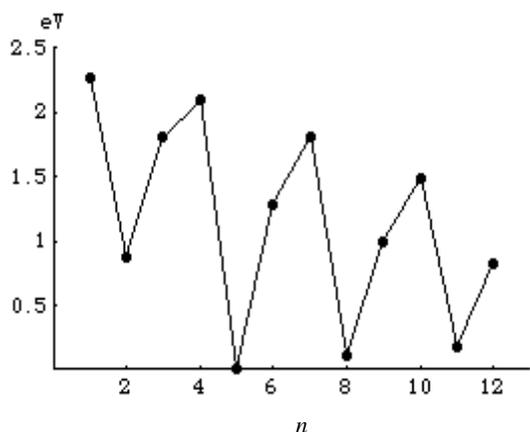


図1 筒状フラーレン C_{60+10n} の最低励起エネルギー

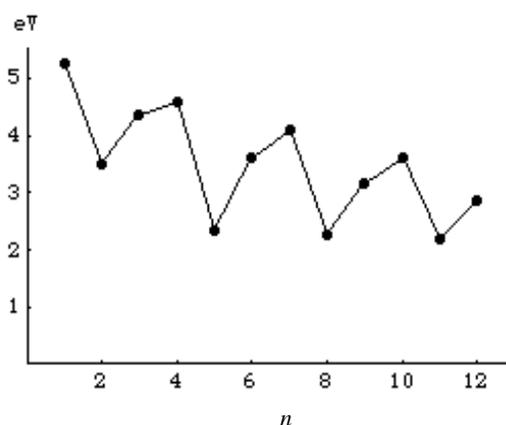


図2 筒状フラーレン C_{60+10n} の HOMO-LUMO gaps

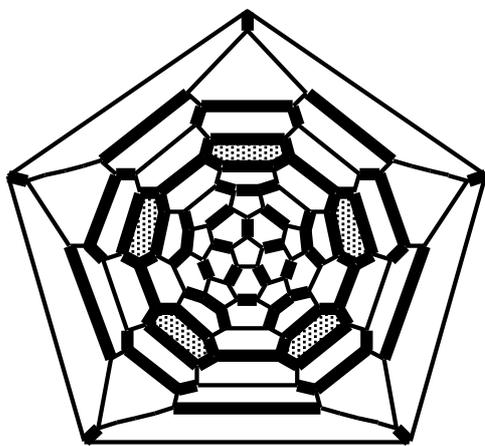


図3 筒状フラーレン C_{110} の Schlegel diagram

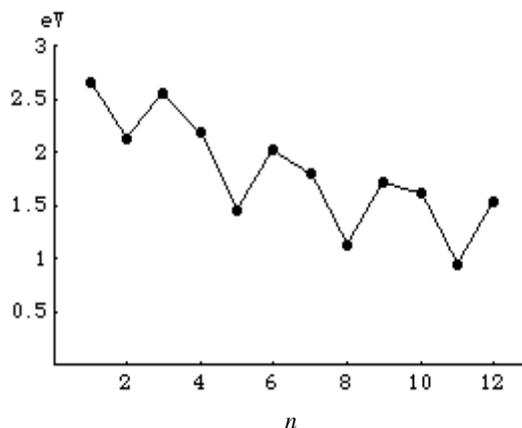


図4 筒状フラーレン C_{60+10n} の許容最低励起エネルギー