

ab initio 法によるベンゼン三量体カチオンの理論的研究
 (九大院・総理工) 峰 雅紀, 森 寛敏, 筒井 哲夫, 三好 永作

【緒言】

ベンゼンクラスターは - 相互作用を含む最も基本的な系であり、実験・理論両面から多くの研究が行われてきた。これまでにベンゼン中性分子の二量体・三量体はそれぞれ最安定構造が知られており、二量体に関してはカチオンの最安定構造も知られている(図 1)。

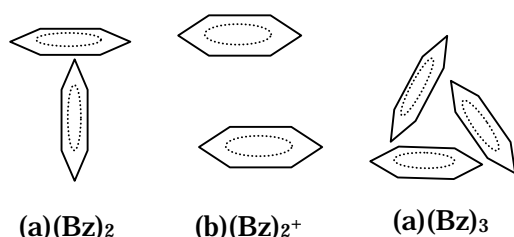


図 1: ベンゼンクラスターの最安定構造の模式図。

近年の質量選別光解離分光法による研究[1]から、西らは電荷共鳴バンドが存在することやベンゼン三量体カチオンは二量体カチオンに中性ベンゼン分子 1 つが付加した構造であることを報告している。また、井口と西は同位体置換によってラベルした三量体カチオンについて光励起前のダイマーイオンコアと解離生成するダイマーイオンに相関がないことを確認した。この観測を説明するモデルとしてダイマーイオンコアスイッチングと呼ばれる二量体カチオンを形成するベンゼン分子ペアが交代するモデル(図 2)を提案している[2]。

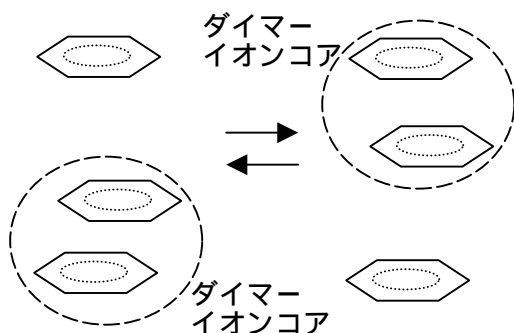


図 2: ダイマーイオンコアスイッチングモデル。

これらの報告はあるものの、これまでのところベンゼン三量体カチオンの詳細な最安定構造は完全には決定されていない。

本研究ではベンゼン三量体カチオンについて ab initio 計算を系統的に行ったので発表する。

【研究手法】

ベンゼン三量体カチオンの構造最適化において対称性の高い初期構造(図 3)から出発し、徐々に対称性を落としていきながら安定構造を探索した。

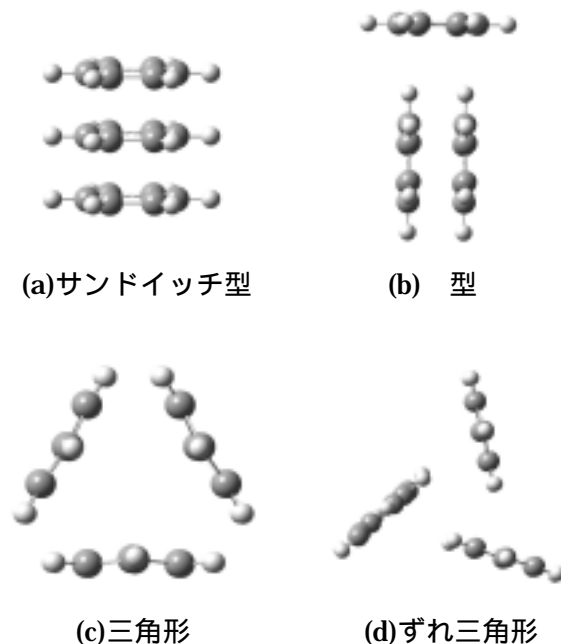


図 3: 本研究の(Bz)₃⁺構造最適化における初期構造。

本研究では計算機上で算出した最安定構造を検証するために実験から得られている結果と照合する必要がある。照合する実験は超音速ジェット分光法と呼ばれるもので真空中に勢いよく分子を吹き付け、マトリックスによる影響のない孤立気相条件下における分子を検出

する。孤立気相条件下ではベンゼンクラスターはエネルギー的に最安定な構造をとると考えられるので実験から得られる情報を計算結果と照合すればよい。実験から得られている IR スペクトル、励起スペクトルと比較することで計算によって系統的に探索した安定構造が最安定構造であることを確認する。

構造最適化および振動解析は MP2/6-31G で行った。

【結果と考察】

型(C_{2v} 対称)を初期構造として構造最適化を行うと、 C_s 対称でサンドイッチ型構造となった。このことから 型構造は最安定構造ではないと考えられる。Mulliken 電荷分布を見ると真中のベンゼンともう1つのベンゼンにほぼ 0.5 ずつ電荷が分布し、残りの1つのベンゼンには電荷がほとんど分布していなかった(図4)。このことはサンドイッチ型構造では電荷共鳴が起きていることを示唆している。また、遷移状態である C_{2v} 対称の構造とのエネルギー差は小さく、ダイマーイオンコアスイッチングが起きていることが示唆された。

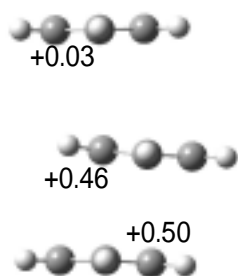


図 4:ベンゼン三量体カチオンのサンドイッチ型構造(初期構造は 型)の模式図。電荷が2つのベンゼン環に局在している。

サンドイッチ型構造(D_{6h})を初期構造として対称性を落としていった結果、 C_s 対称の構造

がもっともエネルギー的に安定となった。しかし、型から変形したサンドイッチ型構造と比較すると 10 kcal/mol ほどエネルギーが高かった。また、サンドイッチ型を初期構造とする C_s 対称の構造はダイマーイオンコアを持たなかった。型を初期構造とするサンドイッチ型構造とは別の安定構造になったものと考えられる。

三角形(D_{3h} 対称)を初期構造とする構造は型から変形したサンドイッチ型構造と同程度のエネルギーとなった。Mulliken 電荷分布から3つのベンゼン環は等価であり、ダイマーイオンコアは形成されていないことが示唆された(図5)。

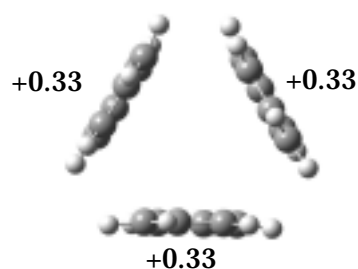


図 5:ベンゼン三量体カチオンの三角形構造の模式図。電荷が3つのベンゼン環に非局在している。

さらに、フロンティア軌道には結合性軌道と反結合性軌道が存在し、3つのベンゼン環が電荷共鳴していることが示唆された。

当日は CASSCF による計算結果も交えて発表を行う予定である。

参考文献：

- [1] Y. Nakai, K. Ohashi, and N. Nishi, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 472(1997)
- [2] Y. Inokuchi & N. Nishi, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7059(2001)