

*ab initio* 法によるベンゼンクラスター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 $\pi$ - $\pi$ 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。<sup>[1,2]</sup>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)。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が、筆者らはサンドイッチ型構造(図 2)が最安定構造の候補として非常に有力であることを示してきた。<sup>[3]</sup>

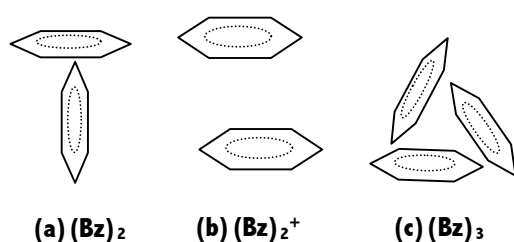


図 1: ベンゼンクラスターの最安定構造の模式図。

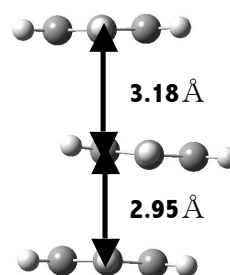


図 2: 発表者が提案してきたベンゼン三量体カチオンの最安定構造(サンドイッチ構造:  $C_s$  対称)。

ベンゼン二量体カチオンにおいては静電相互作用で安定化する T 字型構造(図 1(a))と分子間力で安定化するずれ平行型構造(図 1(b))のエネルギー差が非常に近いことが知られている。ベンゼンクラスターカチオンにとって静電相互作用あるいは分子間力相互作用がそれぞれどれほど安定化に寄与するのかが興味ある問題である。今回は H 型、+型の構造とサンドイッチ型構造の安定性を比較することでこの問題への知見を得ることを目的とした。

また、近年の質量選別光解離分光法による研究<sup>[4]</sup>から、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カチオンコアと解離生成するダイマーカチ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カチ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 3)を提案している<sup>[2]</sup>。今回はこのサンドイッチ型構造のダイナミクスについても検討した。

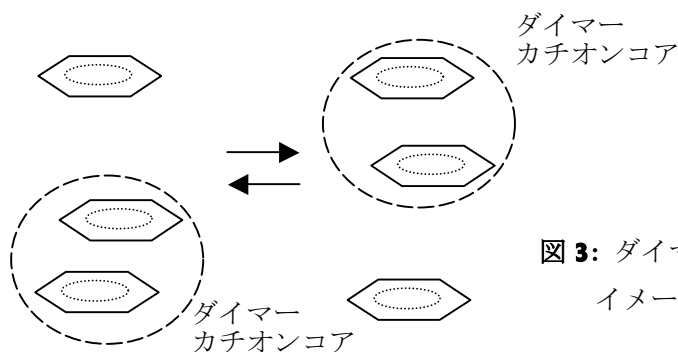


図 3: ダイマーカチオンコアスイッチングのイメージ図。

### 【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 4) 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。構造最適化および振動解析は MP2/6-31G で行った。

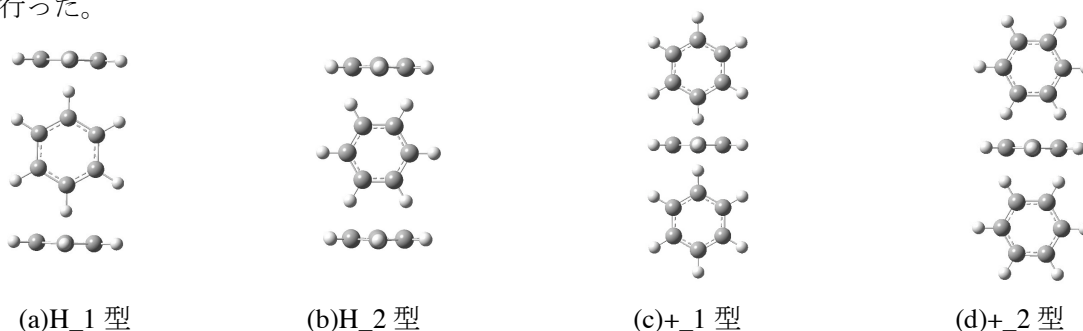


図 4:  $(Bz)_3^+$  の構造最適化において本研究で設定した 4 つの初期構造。いずれも  $D_{2h}$  対称。

### 【結果と考察】

図 5 に H\_1 型の安定構造を示す。初期構造では両端のベンゼン環と真ん中のベンゼン環の水素が向かい合っていたのに対して、得られた安定構造はずれた上に真ん中のベンゼン環が傾く形となった。この構造の anti-bonding 性の SOMO と対応する bonding 性の full-occupied MO を図 6 に示している。両端のベンゼン環と真ん中のベンゼン環の軌道相互作用が三量体カチオンの安定化に寄与していることが分かる。

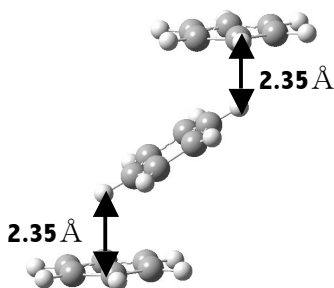


図 5: MP2/6-31G 法で算出した H\_1 型の安定構造 ( $C_i$  対称)。

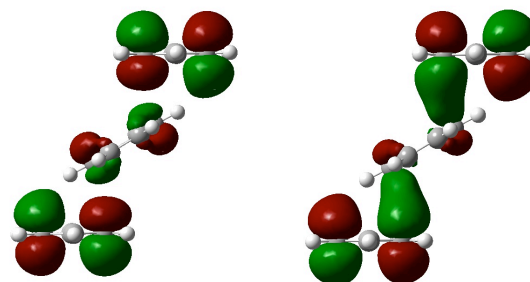


図 6: H\_1 型の安定構造の anti-bonding 性の SOMO(左図)と対応する bonding 性の full-occupied MO(右図)。

また、H\_1 型の安定構造のエネルギーは最安定構造の有力候補であるサンドイッチ型構造 (図 2) よりも MP2/6-31G レベルの計算で 4.48kcal/mol だけ不安定であった。

さらに、2 つのサンドイッチ型構造 ( $C_s$  対称) の遷移状態に相当する構造 ( $C_{2v}$  対称) から構造を少しずつずらしながら差スピン密度分布の変遷を見たところ、 $C_{2v}$  対称から  $C_s$  対称になった途端にスピン密度分布に大きな変化が見られた。このことはダイマーカチオンコアスイッチングにおいて  $C_{2v}$  構造付近で電荷移動が劇的に起きていることを示唆している。

- 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)  
[3] 峰ほか, 分子構造総合討論会 3B17, 東京 (2005)