

I_h-C_{60} および $D_{5h}-C_{70}$ フラーレンと $Li(+)$ の相互作用についての研究○成田進¹、武田 亮¹、野村泰志¹、森川鐵朗²¹信大繊維、²上越教育大自然系

<序論>

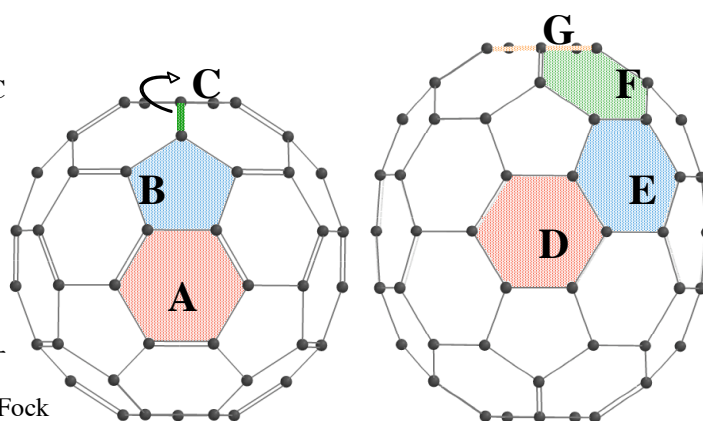
I_h-C_{60} 分子の発見以来、フルラーレンに関しては、医療やエネルギー分野などへの応用をも視野に入れた様々な研究がなされている。その中でも金属内包フルラーレンは興味深い研究対象の1つであり、そのフルラーレンケージの電子構造は金属内包によって変化していることが知られている。この例として、基底電子配置が open-shell となるため単体では不安定な I_h-C_{80} や、孤立5員環則(isolated pentagon rule : IPR)を満たさず幾何学的に不安定な non-IPR フラーレンが金属を内包することで安定化するという事などが挙げられる[1,2]。これまで我々は金属内包フルラーレンの電子構造について検討を行ってきた。

本研究では、以前天野、赤尾、藤井が調べた C_{60} 、 C_{70} について[3,4,5]、 Li^+ が結合する場合の安定構造を、計算精度を上げて計算し、得られた結果を比較すると共に、 Li^+ の結合位置を変化させた時のポテンシャルエネルギーの変化を検討した。

<計算>

(1) C_{60} および C_{70} 分子の A~G 面あるいは結合 C の中心に Li^+ を内包または外接させ、構造最適化計算を行った(図1,2)。

(2) 構造最適化計算の結果をもとに Li^+ を配置する数点を指定し、シングルポイントエネルギー計算を行い、そのポテンシャルエネルギー変化を求めた。これらの計算はすべて Hartree-Fock 法で 6-31G(D) 基底系を用いて行われた。

図1. C_{60} 図2. C_{70}

<結果と考察>

表1. C_{60} に Li^+ を結合させた時の構造最適化計算 (6-31G(D))

(1) 構造最適化計算

表1に C_{60} に Li^+ を内包または外接させた時、表2に C_{70} に Li^+ を内包および外接させた時の系の全エネルギーと、内包時と外接時のその差、および平面あるいはボンドからの距離を示す。 C_{60} および C_{70} のどの構造についても計算は収束し、安定構造を求めることができた。

		E (eV)	ΔE (eV)	Distance(Å)
A	out	-62014.83	0.35	2.02
	in	-62014.48		1.86
B	out	-62014.74	0.28	2.06
	in	-62014.46		1.98
C	out	-62014.65	0.19	2.24
	in	-62014.46		2.14

表2. C_{70} に Li^+ を結合させた時の構造最化計算 (6-31G(D))

		E (eV)	ΔE (eV)	Distance(Å)
D	out	-72320.38	0.35	1.99

また、 C_{60} 、 C_{70} のいずれにおいても外接時の方がエネルギーは低く、結合距離は長くなっていることが分かった。これらの結果の意味することは当日に会場で発表したい。

以上の計算結果から、ケージの内側と外側で π 電子環境に違いがあると予測され、それをポテンシャルエネルギー曲面（線）の変化の様子を比較することで確認した。

	in	-72320.03		1.84
E	out	-72320.23	0.24	2.01
	in	-72319.99		1.88
F	out	-72320.27	0.29	2.02
	in	-72319.98		1.87
G	out	-72320.14	0.19	2.08
	in	-72319.95		1.91

(2) ポテンシャルエネルギー変化

図3、4のような直線上の数点に Li^+ を置き、それぞれの点でシングルポイントエネルギー計算を行い、ポテンシャルエネルギー曲線を得た（図5、6）。

それによると、内包時と外接時のポテンシャルエネルギー曲線に大きな違いが見られた。特に C_{70} ではその違いが顕著であり、内包時は比較的フラットな曲線となり、 Li^+ はケージ内を動き回り易いと期待される。

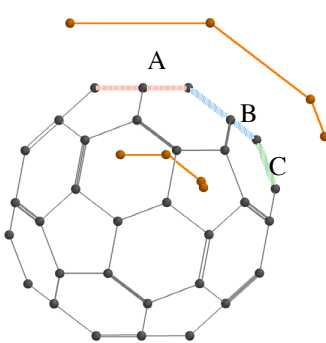


図3. C_{60} における
 Li^+ の配置場所

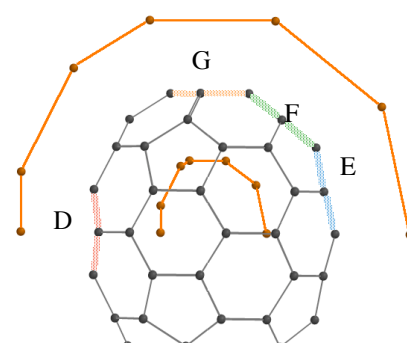


図4. C_{70} における
 Li^+ の配置場所

<結論>

C_{60} および C_{70} においては、ケージの内側と外側で π 電子環境に大きな差があり、 π 電子は外側により豊富に存在する。また荷電粒子はケージ内を比較的自由に運動できる。これらの性質は C_{60} や C_{70} 特有の事ではなく、一般的なケージやチューブを作るカーボンクラスターについても言えると思われる。

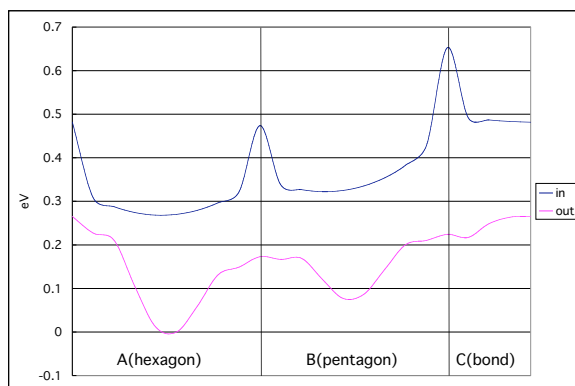


図5. C_{60} におけるポテンシャルエネルギー変化

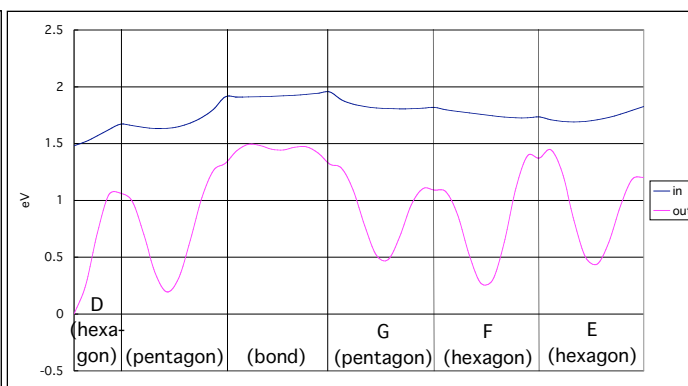


図6. C_{70} におけるポテンシャルエネルギー変化

<参考文献>

- [1] T. Akasaka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1643-1645 [2] C.R.Wang *et al.*, *Nature*, **408** (2000) 426-427 [3]天野智史,平成14年度素材開発化学科卒業論文
[4]赤尾洋平,平成17年度素材開発化学科卒業論文 [5]藤井光一,平成18年度素材開発化学科卒業論文