

2P03

非 IPR フラーレン C_{70} と Li 原子/イオンの相互作用についての研究

○ 今野 正弥、成田 進、野村 泰志

信州大学 繊維学部 (〒386-8567 上田市常田3-15-1)

<序論>

R.E.Smalley らがサッカーボール型分子 C_{60} を発見[1]して以来、炭素原子から構成される籠状分子が次々と発見された。これらの籠状分子は 5 員環と 6 員環によって構成され、5 員環の数は 12 個と決まっている。これまで単離された C_{60} (I_h 対称)や C_{70} (D_{5h} 対称)は、「Isolated Pentagon Rule (孤立 5 員環則、以下 IPR[2,3])」が成立している。これを破る非 IPR フラーレンは構造的な歪み、分子上の電子分布の偏りを生じ不安定になるため存在しないと考えられてきた。しかし、Sc 原子が 2 個内包された非 IPR フラーレン C_{66} (C_{2v} 対称、以下 C_{66})の存在が実験により確認された[4]。以前我々はこの非 IPR フラーレン C_{66} の分子軌道計算を行い、閉殻一重項状態と開殻 3 重項状態のエネルギー差が IPR フラーレンに比べ小さい(Gaussian03 6-31G(d) 基底系で約 0.083eV)ため不安定であると予測した[5]。またその三重項状態では、5 員環同士の隣接部分に不對電子密度が分布している事も確認した。

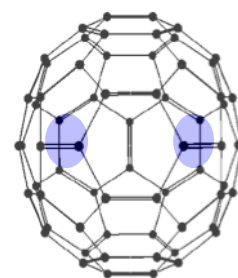


Fig1.Sc₂@C₆₆(C_{2v} 対称)

この C_{66} 分子は隣接 5 員環とそれに挟み込まれた 6 員環の構造(以前の研究で「特殊構造」(Fig.2)と定義)を持ち、それ以外の 5 員環は全て IPR を満足するというトポロジー的特徴をもつ。我々はこのことに着目し C_{66} と同様「特殊構造」を持ち、かつそれ以外の 5 員環は全て IPR であるフラーレン

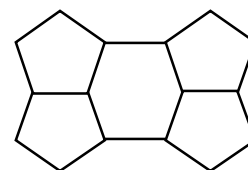


Fig2. 特殊構造

異性体を抽出するプログラムを作製した[6]。そしてスパイラルアルゴリズム[7]から得られるフラーレン異性体をサンプルとして炭素数 66 から検索していった所、炭素数 70 において最初に 1 つ発見された(Fig.3)。この非 IPR フラーレン C_{70} (C_s 対称、以下 C_{70})分子は C_{66} とサイズも近いことから、 C_{66} と同様な性質が見いだせるのではないかと考え検討を行うことにした。

<方法>

本研究では C_{70} 分子が C_{66} 分子と同様な性質を示すかどうかを調べることを目的とし、以下の計算方法を採用した。

- (1) Pauling Bond Order(PBO)を求め、 π 電子分布解析を行う。
- (2) C_{70} の閉殻一重項と開殻三重項について、構造最適化を行いエネルギー差及び不對電子密度の検討。
- (3) Li^+ を内包させた系の構造最適化計算。
- (4) Li 原子を内包させた系の構造最適化計算と不對電子密度の検討。

なお全ての構造最適化計算は Gaussian03 プログラムを使用して、6-31G(d)基底系を用いて行う。

<結果>

(1) PBO による π 電子分布解析の結果については当日発表する。

(2) C_{70} の閉殻一重項と開殻三重項状態の構造最適化を行いエネルギー差及び不對電子密度の検討

Table1 に C_{70} の閉殻一重項状態と開殻三重項状態の全エネルギー及びエネルギー差、Table2 に各サイトの不對電子密度を示す。参考のため、 C_{66} と単離生成されている IPR フラーレン $C_{70}(D_{5h}$ 対称)のデータを掲載する。これらのエネルギー差を比較すると非 IPR フラーレン C_{70} は C_{66} ほど小さい値ではないものの、IPR フラーレン C_{70} よりもかなり小さい値になっていることがわかる。また、三重項状態の不對電子密度は C_{66} と同様 5 員環同士の隣接部分に多く分布していることが分かった。

Table1. C_{66} と C_{70} の最適化された全エネルギーとエネルギー差

| | 閉殻一重項状態(eV) | 開殻三重項状態(eV) | エネルギー差(eV) |
|---------------------|-------------|-------------|------------|
| $C_{70}(C_s$ 対称) | -72123.384 | -72122.387 | 0.997 |
| $C_{66}(C_{2v}$ 対称) | -67996.764 | -67996.681 | 0.083 |
| $C_{70}(D_{5h}$ 対称) | -72121.898 | -72118.886 | 3.012 |

Table2. C_{70} の開殻三重項状態の不對電子密度の大きいサイト

| サイト番号 | 1,10 | 5,26 | 7,24 |
|-------|-------|-------|-------|
| 電子密度 | 0.105 | 0.276 | 0.238 |

(3) Li^+ を内包させた系の構造最適化計算については当日発表する。

(4) Li 原子を内包させた系の構造最適化計算と不對電子密度分布の結果については当日発表する。

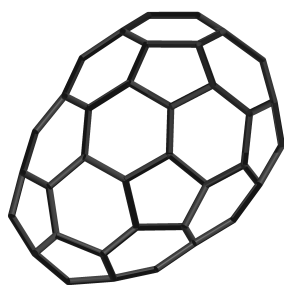


Fig.3 C_{66} 分子と同じポロジ条件を持つフラーレン $C_{70}(C_s$ 対称)

<参考文献>

- [1] H.W.Kroto, J.R.Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R.E.Smalley: Nature318(1985)162.
- [2] H.Kroto: Nature 329 (1987) 529.
- [3] T.G.Schmalz, W.A.Seitz, D.J.Klein and G.E.Hite: J.Am.Chem.Soc., 110 (1988) 1113.
- [4] C.R.Wang et al., Nature 408 (2000) 426.
- [5] 成田進、鈴木陽平、野村泰志、上地義章、森川鐵朗 :第32 回炭素材料学会要旨集 (2005) P10.
- [6] 今野正弥、成田進、野村泰志 :日本コンピュータ化学会秋季年会要旨集 (2010) P44.
- [7] P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, "AN ATLAS OF FULLUERENES", CLARENDON PRESS / OXFORD(1995).