

[6]Cycloparaphenylene の構造と擬ヤーン・テラー効果

○亀岡優一郎¹、佐藤徹^{1,2}、香山貴彦³、田中一義¹、加藤立久^{3,4}¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)³ 京都大学大学院人間・環境学研究科 (〒 606-8501 京都市左京区吉田二本松町)⁴ 京都大学国際高等教育院 (〒 606-8501 京都市左京区吉田二本松町)

【緒言】

[6]Cycloparaphenylene ([6]CPP) は 6 つのパラフェニレン環が環状に結合した分子であり、最短の (6,6) アームチェア型カーボンナノチューブとして注目されている。その構造は円筒形ではなく、ベンゼン環が互いに少しねじれた構造を取ることが実験的に知られている [1]。このような対称性の低下は擬ヤーン・テラー効果により説明され、その大きさは軌道振電相互作用定数によって表される [2]。本研究では、[6]CPP の軌道振電相互作用定数を計算し、構造が円筒形でなくジグザグ型構造を取る理由を明らかにする。さらに、振電相互作用密度解析により重要な役割を果たす軌道対について議論する。

【方法】

分子ハミルトニアン H の Herzberg-Teller 展開 [3] と二次の摂動論から、平衡構造で振動モード α (基準座標 Q_α) のみを考えた場合の分子のポテンシャルエネルギー $E(Q_\alpha)$ は、

$$E(Q_\alpha) = E_0 + \frac{1}{2} (K_{0,\alpha} - K_{v,\alpha}) Q_\alpha^2 \quad (1)$$

と表される。ここで $K_{0,\alpha}$ は二次振電相互作用定数であり、軌道近似の下で $K_{v,\alpha}$ は、

$$K_{v,\alpha} = 2 \sum_{i \in \text{occ}, j \in \text{unocc}} \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} = 2 \sum_{i \in \text{occ}, j \in \text{unocc}} \frac{|\langle \psi_i | v_\alpha(\mathbf{r}_k) | \psi_j \rangle|^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (2)$$

と表される。 ψ_i 、 ϵ_i はそれぞれ i 番目の分子軌道とその軌道エネルギーであり、 \mathbf{r}_k は k 番目の電子の座標である。 v_α はすべての核が一つの電子に及ぼすポテンシャルを Q_α で微分したものである。式 (1)、(2) において、 $K_{v,\alpha}$ が大きい場合にポテンシャルエネルギーの Q_α に対する曲率が負になり、系は Q_α に沿った構造変形に対して不安定になる (擬 Jahn-Teller 効果 [4])。

また、 $f_\alpha^{(ij)}$ は軌道 i と j の重なり密度 $\rho^{(ij)}$ と v_α の積の空間積分として書くことができる；

$$f_\alpha^{(ij)} = \int \eta_\alpha^{(ij)}(\mathbf{r}_k) d^3\mathbf{r}_k, \text{ where } \eta_\alpha^{(ij)}(\mathbf{r}_k) := \rho^{(ij)}(\mathbf{r}_k) \times v_\alpha(\mathbf{r}_k) \quad (3)$$

$\eta_\alpha^{(ij)}$ を軌道振電相互作用密度と呼ぶ [5]。本研究では円筒形構造の [6]CPP に対して構造最適化、振動解析を行った。 $f_\alpha^{(ij)}$ 、 $\eta_\alpha^{(ij)}$ を計算することにより、[6]CPP の円筒形構造における不安定性を解析した。計算には B3LYP/STO-3G を用いた。

【結果】

振動解析の結果、点群 D_{6h} の円筒形の [6]CPP は虚の b_{1g} モードと e_{2u} モードを持つことが分かった。 $f_{b_{1g}}^{(ij)}$ の計算の結果、式 (2) の和記号の中で最大の寄与を占めるのは a_{2g} に属する最高被占軌道 (HOMO) と b_{2g} に属する 149 番目の軌道であった。一方で同じ対称性でより HOMO に近い 124 番目の軌道は HOMO とほとんど相互作用しないことが分かった。これは、 η の空間分布より、[6]CPP の環の内側と外側での軌道係数の分布の仕方の違いによるものであることが分かった。

参考文献

- [1] U. H. F. Bunz *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7094 (2012).
- [2] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **113**, 1351 (2013).
- [3] C. Herzberg and E. Teller, *Z. Physik. Chem. B* **21**, 410 (1933).
- [4] I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [5] T. Sato *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013).