

シクロパラフェニレンにおける擬 Jahn-Teller 効果と構造制御

佐藤徹^{1,2}、亀岡優一郎¹、田中一義¹¹ 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)

【緒言】

[*n*]シクロパラフェニレン ([*n*]CPP) は *n* 個のフェニル基がパラ位で環状に結合した分子であり、最短のアームチェア型カーボンナノチューブと見なすことができる [1]。[*n*]CPP の構造は完全な円筒形ではなく、フェニル基同士が互いに少しねじれた構造であることが実験的に知られている [2]。このような芳香族化合物において芳香環の間の二面角は発光特性やキャリア輸送特性等にとって重要である [3,4]。従って π 電子系の芳香環間の二面角を制御できれば機能制御に有用である。

[*n*]CPP の完全な円筒形からの変形は変形前の対称性の高い構造 (点群 D_{nh}) の対称性の低い構造への不安定性として議論することが出来る。この不安定性の発現は擬ヤーン・テラー (pJT) 効果と呼ばれ、縮退のない電子状態を有する系の構造の対称性低下の唯一の原因であることが示されている [5]。pJT 効果は振電相互作用により生じる効果である。その大きさは非対角軌道振電相互作用定数により表され、振電相互作用密度により振動状態と電子状態に分けて解析することが可能である [6]。

本研究では pJT 効果の観点から、軌道振電相互作用定数を計算し、軌道振電相互作用密度解析により [6]CPP の構造の完全な円筒形からの歪みがどのような電子状態間の相互作用により生じているのかを特定する [7]。さらに解析の結果を基に、吸収波長の制御を目指して [6]CPP 骨格のヘテロ置換によりパラフェニル基間の二面角を制御して完全な円筒形最適化構造とすることを目指した。

【方法】

[6]CPP の電子基底状態の D_{6h} 対称制限下での最適核配置 \mathbf{R}_0 まわりでの分子ハミルトニアンヘルツベルグ・テラー展開と二次摂動論から、円筒面からの歪みに対応する振動モード α (基準座標 Q_α) を考えた場合のエネルギー $E(Q_\alpha)$ は、軌道近似の下で、

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

と表される。ここで、 E_0 は無摂動時 ($Q_\alpha = 0$) のエネルギー、 $K_{nn,\alpha}$ は \mathbf{R}_0 における核間ポテンシャルの Q_α に関する二階微係数である。 $K_{w,\alpha}$ は次式で定義される:

$$K_{w,\alpha} := \int \rho(\mathbf{r}_k) w_\alpha(\mathbf{r}_k) d^3\mathbf{r}_k. \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{r}_k は *k* 番目の電子座標であり、 $\rho(\mathbf{r}_k)$ は全電子密度を表す。また、 $K_{v,\alpha}$ (pJT 項) については、

$$K_{v,\alpha} := \sum_{i \in \text{occ}, j \in \text{unocc}} k_\alpha^{(ij)}, \quad k_\alpha^{(ij)} := \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\Delta\epsilon_{ji}}, \quad f_\alpha^{(ij)} := \langle \psi_i | v_\alpha | \psi_j \rangle, \quad \Delta\epsilon_{ji} := \epsilon_j - \epsilon_i, \quad (3)$$

となる。ただし ψ_i 、 ϵ_i はそれぞれ *i* 番目の軌道とそのエネルギーであり、 $f_\alpha^{(ij)}$ は軌道振電相互作用定数 (OVCC) である。軌道振電相互作用定数の被積分関数を軌道振電相互作用密度 (OVCD) と定義する:

$$\eta_\alpha^{(ij)}(\mathbf{r}_k) := \psi_i(\mathbf{r}_k) \psi_j(\mathbf{r}_k) \times v_\alpha(\mathbf{r}_k), \quad (4)$$

$v_\alpha(\mathbf{r}_k)$ と $w_\alpha(\mathbf{r}_k)$ は全ての原子が一つの電子に及ぼすポテンシャル $u(\mathbf{r}_k)$ の Q_α に対する微係数である:

$$v_\alpha(\mathbf{r}_k) := \left(\frac{\partial u(\mathbf{r}_k)}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0}, \quad w_\alpha(\mathbf{r}_k) := \left(\frac{\partial^2 u(\mathbf{r}_k)}{\partial Q_\alpha^2} \right)_{\mathbf{R}_0}. \quad (5)$$

(1) 式括弧内が $E(Q_\alpha)$ の Q_α に対する曲率を表す。pJT 項が大きい場合にこの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 (pJT 効果)。即ち、 $k_\alpha^{(ij)}$ を大きくする軌道の組 ψ_i と ψ_j の間の相互作用が [6]CPP の完全円筒形構造の不安定性に大きく寄与する。

[6]CPP の D_{6h} 構造での構造最適化・振動解析を行った。この構造における $k_\alpha^{(ij)}$ を計算することにより、円筒形構造の不安定性がどの軌道対の相互作用により生じているかを調べた。不安定性への寄与が大きいものについて軌道振電相互作用密度を解析した。計算には Gaussian09 パッケージを用い、計算レベルは B3LYP/STO-3G とした。構造最適化・振動解析について B3LYP/6-31G(d,p) においてほぼ同様の結果を得たため、ここでは簡単のため STO-3G を用い定性的な議論を行う。

【結果と考察】

振動解析の結果、円筒形の [6]CPP においてはパラフェニレン間の逆対称面外変角振動に対応する b_{1g} モードが虚数振動数をもつことが分かった。即ち、系はこのモードに沿った変形に対して不安定である。このモードに関する $k_{b_{1g}}^{(ij)}$ の計算の結果、円筒形構造の [6]CPP の不安定性に最大の寄与をするのは a_{2g} に属する最高被占軌道 (HOMO) と b_{2g} に属する 149 番目の軌道であることが分かった。一方で HOMO との相互作用が対称性から許容な軌道のうち $\Delta\epsilon_{ji}$ が最小となる LUMO+2 については $k_{b_{1g}}^{(ij)}$ が小さい。これは、必ずしもフロンティア近傍の軌道対が不安定性へ大きく寄与する訳ではないことを示している。

さらに、振電相互作用密度解析の結果に基づき、最適化構造が完全円筒形となる [6]CPP をヘテロ置換した分子を設計した。この分子の吸収波長はレッドシフトするという計算結果が得られており、立体障害を用いるなどせずに、分子に内在する振電相互作用を制御することでフェニル基間の二面角を制御することに成功した。この手法により π 電子系の二面角を制御し、吸収・発光波長をコントロールすることが出来ると期待される。

参考文献

- [1] R. Jasti *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17646.
- [2] U. H. F. Bunz *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 7094.
- [3] J. L. Brédas *et. al.*, *J. Chem. Phys.* 83, (1985) 1323.
- [4] G. Yu *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005) 6335.
- [5] I. B. Bersuker *et. al.*, *Theoret. Chim. Acta* 66 (1984) 161.
- [6] T. Sato *et. al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* 428 (2013) 012010.
- [7] Y. Kameoka *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.* 598 (2014) 69.