

直線状縮環共役炭化水素系が持つ開殻性と
磁気遮蔽テンソルの鎖長依存性についての理論研究

○福田 幸太郎, 藤吉 純也, 永海 貴識, 岸 亮平, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

k-fukuda@cheng.es.osaka-u.ac.jp

開殻性は結合の弱さに対応する指標であり、量子化学計算によって算出されるジラジカル因子 y (0 [閉殻] $\leq y \leq 1$ [完全開殻]) を用いて定量化することができる。我々は最近、五員環を含む実在の縮環共役開殻分子系であるインデノフルオレン系に着目して理論的検討を行い、開殻性を磁気遮蔽テンソルの間に空間的な相関関係があることを見出した [1]。本研究では、これらの相関関係をより詳細に議論すべく、直線状の縮環炭化水素系であるポリアセン (PA) およびジシクロベンタフェーズドアセン (DPA) に着目し、スピン非制限密度汎関数 (UDFT) 法による検討を行う。

モデル分子系には、開殻性を発現する PA、DPA および閉殻の比較系としてスピン制限 DFT (RDFT) 法で計算した PA (PA(R)と示す) を採用する。PA および DPA はいずれも縮環数の増大に伴って開殻性が増大するが、開殻性の発現に寄与する電子の分布である奇電子密度の空間分布は異なる (Figure 1) [2]。PA では中央環の zigzag 端に大きく分布し、DPA では両端の五員環に大きく分布することがわかる。次に中央六員環の分子面から 1 \AA 上における磁気遮蔽テンソルの面垂直方向成分 $-\sigma_{yy}$ の縮環数 N 依存性を Figure 2 に示す。PA の $-\sigma_{yy}$ は縮環数が大きくなるにつれて上昇し、 0 に近づいていく一方、閉殻の比較系として採用した PA(R) では縮環数によらずほぼ一定の値をとることがわかった。これは縮環数の増大に従って発現する奇電子密度によって局所的に π 共役性が減少し、結果として $-\sigma_{yy}$ 値が 0 に近づいているものと考えられる。また、両端五員環に開殻性が発現する DPA では、縮環数が増加するにつれて中央六員環における奇電子密度分布は減少していき、 $-\sigma_{yy}$ 値は縮環数の増加とともに減少し、縮環数 9 の時点で PA(R) とほぼ同程度の値に達することがわかった。これらの結果は開殻性と磁気遮蔽テンソルの間に空間的な相関関係があることを示しており、開殻性を通じた有機分子系の π 共役性、電子の非局在性の深い理解へとつながると期待される。両端環の $-\sigma_{yy}$ 値の縮環数依存性を含めた詳細は当日報告する。

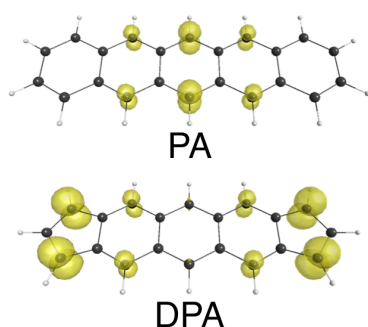


Figure 1. Odd electron density distributions of PA and DPA at $N = 5$ (contour values of 0.001 a.u. for PA and 0.005 a.u. for DPA).

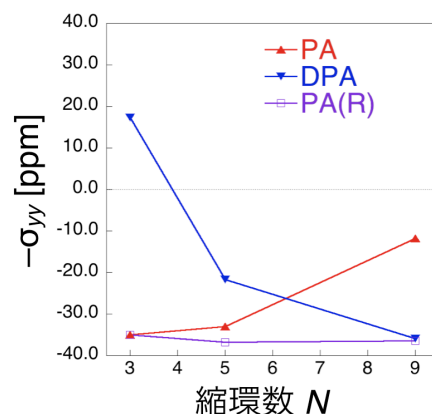


Figure 2. Size dependence of $-\sigma_{yy}$ value 1 \AA above the center of the middle six-membered ring plane.

[1] K. Fukuda et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10620.

[2] S. Motomura et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.