

化学反応と電子物性に関する理論的研究

Theoretical Studies of Chemical Reaction and Electronic Properties

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻量子機能化学講座 笛野 博之

研究成果概要

(RSiO_{1.5})₈ の組成式を持つ POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Figure 1) はケージ状骨格から成る特異な分子であり、ケージ内部に広がる全対称的な (A_{1g}) 球状の LUMO を持つ。その LUMO は POSS の励起状態において特異な寄与をする可能性が示唆されている[1]。このような全対称的空軌道は、高压下の固体結晶のなかの空隙部分にも存在するとされており、ここに格子を構成する原子からはずれた電子が収容されて結晶中の一部にアニオン部分が存在するイオン性化合物となることが分かっている[2]。以上のことから、POSS の LUMO に余剰電子を収容した POSS アニオンのオリゴマーのスピン特性は興味深い。本研究では二つのメチレン基を介して接続した POSS アニオン間におけるスピン相関についての理論的な考察を行った[3]。

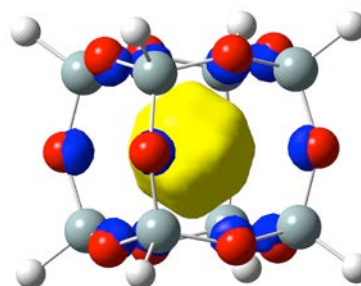


Figure 1. POSS structure with (HSiO_{1.5})₈, and its LUMO.

POSS2量体を考え、Gaussian09 ソフトを用いて B3LYP/6-31+G**法により構造最適化を行い。閉殻一重項、閉殻一重項、および開殻三重項状態に関するスピン相関の解析を行った。相対エネルギー値の比較から、POSS2量体ジアニオンでは開殻三重項状態が最も安定であり、ついで開殻一重項、閉殻一重項の順に不安定になっている。また開殻三重項の二つの SOMO、および開殻一重項の二つの SOMO はそれぞれ縮退している。縮退していることから、これら二つの開殻構造では Hund の規則が効いて三重項状態が安定化している。一方、閉殻一重項の一つの軌道(HOMO)に詰めた二個の余剰電子の相関はスピン相関よりも不安定化をもたらす。POSS2量体ジアニオンにおけるスピン相関は、反磁性的<反強磁性的<強磁性的の順に優位となることが結論できる。

[1] Laine, R. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3708(2010).

[2] See, e.g., Miao, M. S.; Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1311(2014).

[3] 田中一義・笛野博之・中 建介 第 63 回高分子討論会予稿集, 1F06 (2014).

発表論文(謝辞無し)

S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **45**, 634–636 (2016).