

[研究成果]

巨大芳香族分子の量子化学的研究 — フラーレン多価陽イオンの安定性と サンドイッチ型ルテニウム錯体の電子状態 —

中井克典 河野裕彦 藤村勇一 小林長夫

東北大学大学院理学研究科化学専攻

1. はじめに

フルーレンやフタロシアニンに代表される巨大芳香族機能性分子の電子状態は理学的興味のみならず、実用面における新規機能物質の開発を行う際の指標として非常に重要である。この電子状態を調べる際には実際に化合物を作り測定することも一つの手であるが、計算機化学の手法を用いることによって、物を作る以前にその性質について議論することができれば、時間・コスト両面において大きなメリットとなる。

近年、計算機の性能が向上していることにより、かなり大きな巨大芳香族分子に対しても、その電子状態についての知見を得ることが可能となってきた。ここではレーザーによって安定な多価陽イオンの生成が観測される C_{60} フルーレンならびに系統的に合成された金属サンドイッチ型巨大芳香族化合物に対して電子状態計算を行なった結果について報告する。

2. 計算方法

全ての計算はGaussian 03パッケージを利用した[1]。構造最適化はB3LYP汎関数を用いる密度汎関数法(DFT)を用いた。基底関数は6-31G(d)を用いた。求められた構造が安定構造であることは、振動数解析を行い虚の振動数が無いことにより確認した。

3. フルーレン多価陽イオン C_{60}^{z+} の安定性

C_{60} フルーレンの特徴的な幾何学構造に由来する特異な電子構造に興味を持たれている。 I_h 点群に属する高い対称性のために、多くの縮退した軌道を持つ電子構造を有する。 C_{60} フルーレンの最低空軌道(LUMO)は3重に縮退し、そのエネルギー準位が低いため、しばしば陰イオンとして観測される[2]。一方、非常に強く短いレーザーパルス(波長1800 nm、パルス長70 fs、光強度 10^{15} W/cm²)の照射により、通常分子では考えられない安定な陽イオン(最大+12価!)が生成するという実験結果も報告されている[3]。一般的な分子ではそのような大きな価数となる以前に分子内で起こるクー

ロン反発によってクーロン爆発という分解現象が起こることが知られており[4]、 C_{60} フラーレン陽イオンの安定性は際だっている。

この C_{60} フラーレン多価陽イオンの性質を調べるために、まず各陽イオンにおいて安定構造をDFTにより求め、その構造変化の様子を調べた。その結果を図1に示す。

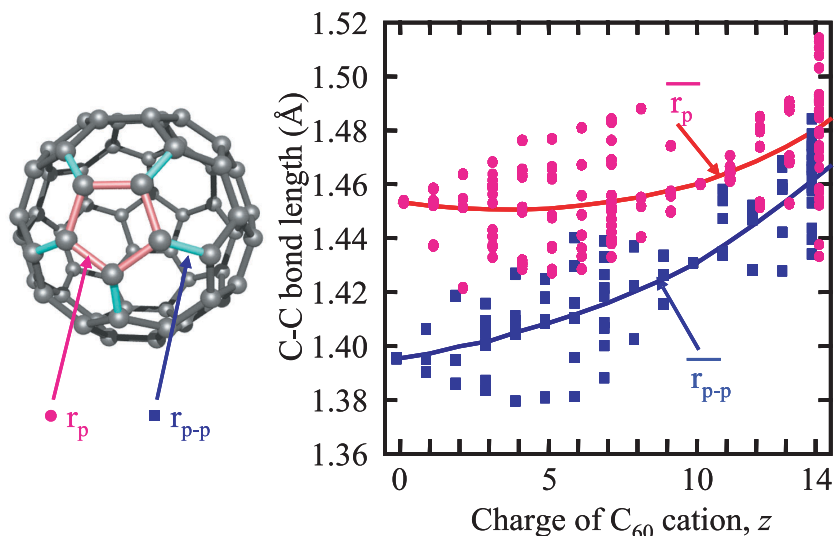


図 1. C_{60}^{z+} の C-C 結合距離の分布図。 r_p は五員環を作る結合、 r_{p-p} は五員環同士を結ぶ結合。赤線は r_p の平均値、青線は r_{p-p} の平均値。中性の C_{60} では、60 点の r_p と 30 点の r_{p-p} がそれぞれ 1 点に重なっている。

図1に示すように C_{60} には五員環を作る結合(r_p)と五員環同士を結ぶ結合(r_{p-p})が存在する。 r_{p-p} は相対的に短かく、価数の増加に伴いその距離が大きく変化することから、 r_{p-p} は二重結合性を持つことがわかる。一方、 r_p の平均距離は+10価程度までほとんど変化しない。注目すべきことは価数の上昇に伴う構造の変化が非常に小さい点である。+14価においてもその結合距離は中性 C_{60} の結合距離と比較して5%程度の伸びにとどまっており、エタンやダイヤモンドで見られる一般的なC-C単結合距離(1.54 Å)よりも短いままである。 C_{60}^{12+} において電子密度の分布をNatural Population Analysisにより調べたところ、60個の炭素が等方的に配置している C_{60} フラーレンの構造のため各炭素は+0.2の電荷を一様に帯びていることがわかった。これが、多価になった場合でも結合が伸びず、安定な陽イオンが存在する要因と考えられる。

さらに、各価数における構造から断熱イオン化ポテンシャルを求めた。その結果を図2に示す。一般的に、多価のイオンになればなるほどイオン化エネルギーは急激に上昇する。しかしながら、 C_{60}^{z+} のイオン化エネルギーは理論、実験共に価数に対し

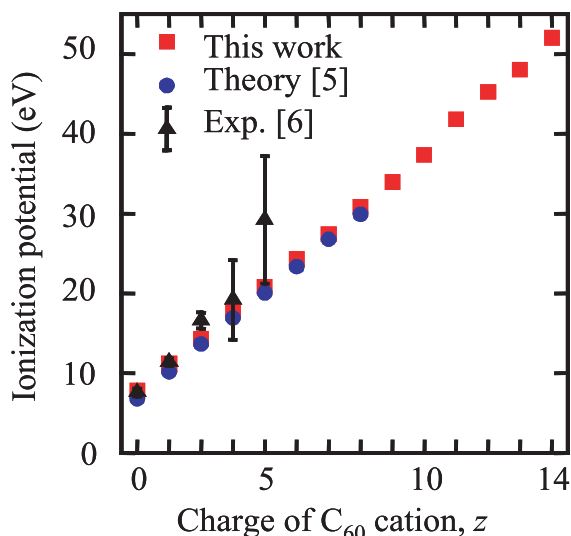


図 2. C_{60}^{z+} フラーレンの断熱イオン化エネルギー。赤四角が本計算結果。青丸は Dirac-Fock-Slater 計算による理論値[5]。黒三角は実験値[6]。縦線は実験誤差を表す。

てほぼ直線的に変化している。特に、10価までの変化は一次関数でうまくフィットできる。これは五重に縮退している最高占有軌道を持つ C_{60} フラーレンの特徴的な電子状態ならではの变化であると言える。

さらに分子動力学法ならびに量子波束計算を使ってレーザーパルスと相互作用する分子の振る舞いを調べた。その結果、レーザーにより $h_g(1)$ 振動が励起されるものの、その振動緩和が非常に起こりにくい（または遅い）ために観測時間内において解離が起こらないことが明らかとなった[7]。

4. サンドイッチ型ルテニウム錯体における電子状態

ランタノイド系金属をサンドイッチするように配位する巨大芳香族化合物群は1960年代以降いくつかのグループによって報告されている[8]。これらの化合物は非常に多くの酸化還元状態を取ることが可能であることから、フォトクロミック材料や分子半導体としての興味が持たれている。またその電子吸収スペクトルは光合成反応中心を構成するクロフィルのものと類似していることから、その電子状態を明らかにすることが求められていた。これらの化合物の電子状態を議論する際には、同一の金属で同一の結合様式を持つ化合物群において系統的な調査を行うことが重要である。ここでは、テトラアザポルフィリン(TAP)、フタロシアニン(Pc)、ナフトロシアニン(Nc)、

アントラソシアニン(Ac)という一連の系統立った巨大芳香族環によって構成されたサンドイッチ型ルテニウム錯体、 $\text{Lu}(\text{TAP})_2$ 、 $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ 、 $\text{Lu}(\text{Nc})_2$ 、 $\text{Lu}(\text{Ac})_2$ について(図3参照)、その基底電子状態をDFT、励起電子状態への遷移エネルギーと強度を時間依存DFT(TD-DFT)によりそれぞれ求めた。

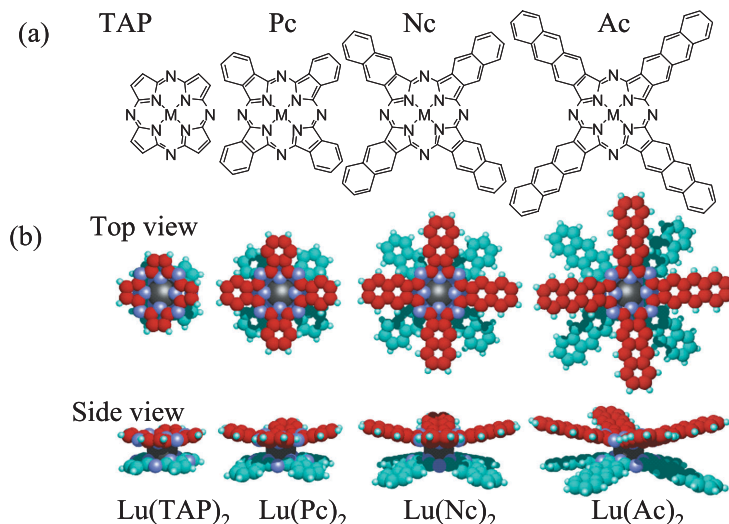


図 3. (a)テトラアザポルフィリン(TAP)、フタロシアニン(Pc)、ナフタロシアニン(Nc)、アントラソシアニン(Ac) の骨格構造。
(b)サンドイッチ型ルテニウム錯体の構造。上下の芳香族環を区別しやすくするために色を変えて表示してある。

一連の化合物の性質を理論計算において比較するためには、全ての化合物を同一レベルで計算する必要がある。しかし $\text{Lu}(\text{Nc})_2$ 、 $\text{Lu}(\text{Ac})_2$ は非常に大きな化合物であり、半経験的計算方法を持ちてその遷移強度を求めることすら一研究室のパソコンでは困難であった。しかし、16CPUを並列で使い、一度に128GBのメモリを使うことのできる大型計算機を利用することにより、このような巨大芳香族錯体に対しても計算ができるようになりつつある。ここでは、これら錯体に対する構造最適化、振動数解析、電子遷移エネルギー計算の結果ならびにその際の注意点を述べてみたい。

構造最適化を効率良く行う際に最も重要なことは、初期構造をいかに安定構造に近いところから開始するかである。基底やレベルの低い手法を用いて、ある程度大まかな構造を求めてから、希望するレベルでの構造最適化を行うことにより計算時間は大幅に削減できることが多い。今回のような一連の構造を計算する場合には、小さい $\text{Lu}(\text{TAP})_2$ の安定構造に順次ベンゼン環を追加する方法を取ることで、特に $\text{Lu}(\text{Nc})_2$ 、

Lu(Ac)₂において比較的短時間で全ての安定構造を求めることができた。

構造最適化により得られた構造が、本当に安定構造であるかは、振動数解析を行い虚の振動数が無いことにより確かめる必要がある。しかし振動数解析は非常に一時記憶容量を必要とする計算方法である。16CPUを並列化した場合、Lu(TAP)₂は約1日、Lu(Pc)₂は4日弱で計算が終了し、安定構造であることが確認された。しかしながら、Lu(Nc)₂では2週間以上計算を続けても終わる気配が見られなかった。原因を調査したところ、大型計算機で16CPUを並列計算する際に利用できる最大RAMメモリ(128GB)では足りず、一時ファイルであるrwfが非常に大きなもの(155GB以上)になっていた。このように非常に大きなファイルが作られるようになるとファイルの読み書きが律速になり、CPUの能力が無駄になることも明らかとなった。したがって、振動数解析を行う際にはメモリの利用量とrwfのサイズを調べて、効率的にCPUが活用されているかに注意を払う必要がある。

得られた構造をもとに、時間依存DFTを用いて100準位までの電子遷移を計算したところ、Lu(TAP)₂で約1日、Lu(Ac)₂でも9日強で計算は終了した。得られた電子遷移を実測の電子吸収スペクトルとともに図4に示す。Q帯と呼ばれる強度の強い吸収帯(a)ならびに中性ラジカル種に特徴的な遷移(b)は実測における環拡大の傾向を非常に良く再現している。これら2つの吸収帯を構成する状態はそれぞれ二重に縮退し、芳香

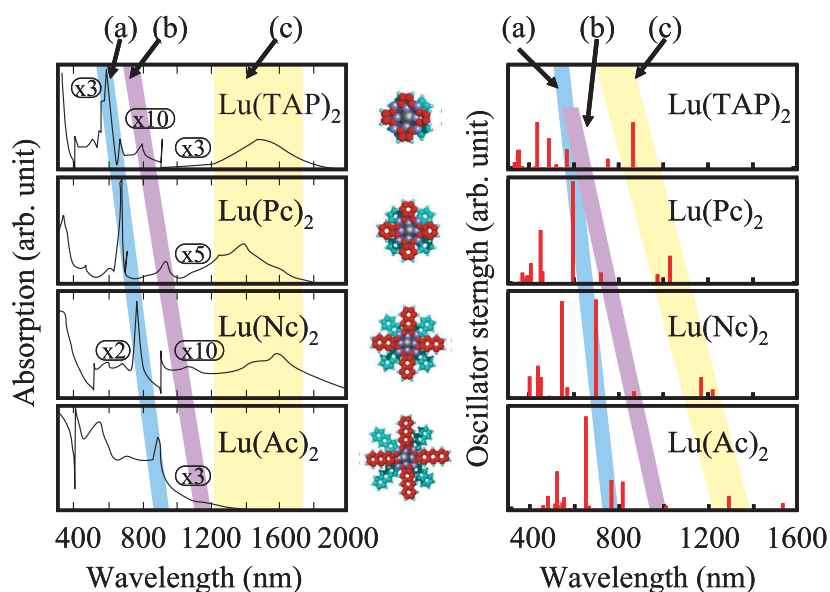


図4. 左) Lu 錯体(中性ラジカル種)の電子吸収スペクトル(実測)。右) 理論計算。各色領域は対応する吸収帯：(a)Q 帯、(b)ラジカル特有吸収、(c)分子内 CT 遷移。

環に並行で互いに直交した遷移からなることが遷移モーメントの解析から明らかになった。一方、最長波長バンド(c)は芳香環に垂直な遷移モーメントを持つことが明らかになった。このバンドはIshikawaらにより、片側の芳香環からもう一方の芳香環への分子内CT遷移と帰属されている[9]。このバンド(c)は理論計算では環の拡大にともない、波長が長波長にシフトする様子が見られたが、実験ではサイズに依存した系統的な変化を示しておらず、現在さらなる解析を行っている。

5. まとめ

DFTやTDDFTを用いて様々な巨大芳香族化合物の電子状態について調べた。フラーレンでは、+12価までの超多価陽イオンが安定に存在しうることを明らかにした。巨大なサンドイッチ型ルテニウム錯体でも、TDDFTを用いれば環のサイズによるQ帯とラジカル特有バンドのシフトを非常に良く再現できた。分子内CT遷移が長波長領域に現れることは実験結果と一致したものの、その環サイズ依存性は再現できなかった。これは、TDDFTによる分子内CT遷移の取り扱いが難しいこと示している[10]。

謝辞

本研究の計算の多くは、東北大学情報シナジーセンターの大型計算機システムを利用して得られたものである。また、本研究は21世紀COEプログラム「大分子複雑系未踏化学」ならびに特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」の援助を頂いて行ったものである。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. J. Frisch, et al., Gaussian 03 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [2] E. E. Campbell, Fullerene Collision Reactions, Kluwer, Dordrecht, 2003.
- [3] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 043001.
- [4] K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau, and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 160.
- [5] S. Matt, O. Echt, T. Rauth, B. Dünser, M. Lezius, A. Stamatovic, P. Scheier, and T. D. Märk, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters* **1997**, 40, 389.
- [6] T. Ba3tu0, P. Küpick, J. Meyer, W.-D. Sepp, B. Fricke, and A. Rosén *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 5015.
- [7] (a) R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, and M. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 430, 167. (b) R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, and M. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 184306.
- [8] (a) I. S. Kirin, P. N. Moskalev, Y. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10, 1065. (b) I. S. Kirin, P. N. Moskalev, Y. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1967**, 12, 369. (c) P. N. Moskalev, I. S. Kirin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1970**, 15, 7.
- [9] N. Ishikawa, O. Ohno, and Y. Kaizu, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1004.
- [10] (a) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3540. (b) Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8425.