

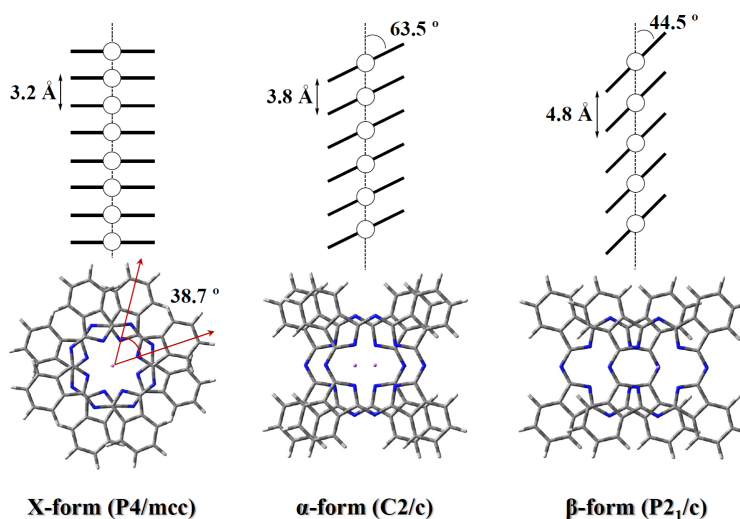
金属フタロシアニン二量体の分子構造に関する理論的研究

(山口大院理工^a, 九州大高等研究機構^b, 大阪大蛋白研^c, 熊本大院自然^c)

○隅本倫徳^a, 川島雪生^b, 横川大輔^c, 堀 憲次^a, 藤本 斉^d

【序】

有機染料として知られているフタロシアニン (Pc) 類は、大きな環状 π 共役系を持ち、その触媒作用、半導体的性質に興味を持たれている。この Pc 類は多くの金属と錯体を作るが、リチウムやランタノイドの場合、空気中でも安定なラジカルとなる点が特に興味深い。特に、Pc の中心にリチウムの配位したリチウムフタロシアニン (LiPc) の紫外可視吸収スペクトルは、他の金属の Pc 錯体と異なっているなどの興味深い結果が知られている。



Scheme 1.

またこの LiPc は結晶に多形が存在することが知られており、これまでに、X-form、 α -form 及び β -form と名付けられた三種類の結晶系が粉末サンプルと薄膜で確認されている (Scheme 1)。X-form では、LiPc が真上に 38.7° ずつ回転して 3.2 \AA の面間距離で重なっていくもの、 α -form では、LiPc が回転せずに Li-Li との角度が 63.5° で水平方向ずれて重なっていくもの、 β -form では、 α -form と似ているが Li-Li との角度が 44.5° で水平方向にずれて重なっていくものである。これらの結晶系の間では LiPc の分子間距離と電子雲の重なり方が異なるため、分子間相互作用の大きさが異なる。従って、結晶系により電子構造に違いが見られるはずである。興味深いことに、 α -form および β -form の吸収スペクトルは溶液中での吸収スペクトルと似ているが、X-form の吸収スペクトルとは全く異なる。このことは、LiPc の物性が結晶構造に強く依存し、閉殻系の電子構造を持つ一般的な MPc と異なるということを示している。

本研究では、LiPc 結晶系の構造や物性を二量体で再現及び評価すること目的^{1,2)}としている。今回は、LiPc 二量体の構造決定に重要な汎関数の選定及び closed-shell フタロシアニンである MgPc の二量体構造との比較を行った。

【計算方法】

すべての計算は、Gaussian 03 及び Gaussian 09 プログラムを使用し、密度汎関数理論 (DFT) を用いて行った。構造最適化には、M06 を用いた。ポテンシャルエネルギー曲線の計算には、M06, B3LYP および PBE1PBE を使用し、Counterpoise 法を用いて基底関数重なり誤差 (BSSE) を考慮した計算を行った。すべての原子には、6-311G(d) 基底関数を使用した。

【結果と考察】

物性評価を行うに当たり、まずは構造決定を行わなければならない。過去の研究により Pc 二量体の計算は、汎関数や基底関数を注意深く吟味しなければいけないという報告³⁾がなされている。本研究ではまず M06/6-311G(d) レベルで最適化された LiPc 及び MgPc の単量体構造を用いて、三種類の結晶構造をモデルとした二量体を次の手法により最適化した。(1) X-type 二量体については、二分子の Pc 環を真上に重ね、その面間距離と回転角の最適化、(2) α - 及び β -type 二量体については、二分子の面間距離と中心の M-M-N 角の最適化、をそれぞれ行った。このようにして得られた二量体の最適化構造を Figure 1 に示した。この三種類の二量体構造の Li-Li 及び Mg-Mg 間距離を変化させ、ポテンシャルエネルギー曲線を作成した。LiPc 二量体のポテンシャルエネルギー曲線を Figure 2 に示した。この図から、(1) PBE1PBE 及び B3LYP 汎関数は弱い分散相互作用を適切に評価できない、(2) open-shell 及び closed-shell の MPc 二量体において M06 汎関数は弱い分散相互作用を評価できるが、相対安定性を過大評価する可能性がある、(3) BSSE 補正は定量分析には重要な役割を果たす、ことがわかった。

【文献】

- 1) M. Sumimoto, S. Sakaki, S. Matsuzaki, H. Fujimoto, *Dalton Trans* **2003**, 31.
- 2) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *J. Comput. Chem.* **2011**, in press.
- 3) N. Marom, A. Tkatchenko, M. Scheffler, L. Kronik, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 81.

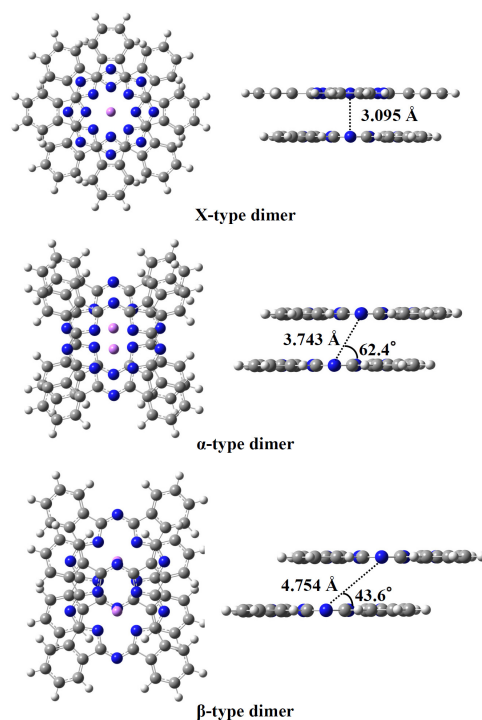


Figure 1. Optimized geometries of the X-, α - and β -type LiPc dimers.

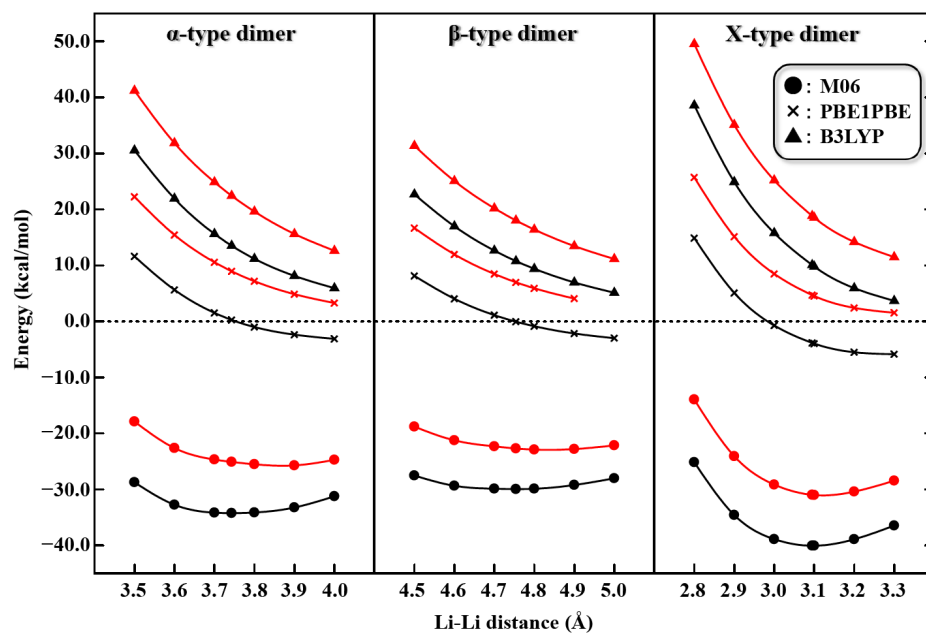


Figure 2. Potential energy curves for the α -, β -, and X-type LiPc dimers, which were obtained by single point calculations with the PBE1PBE, B3LYP, and M06 functional systems while varying the Li-Li distance. The red and black colors show the PECs with and without BSSE corrections, respectively.