

## 閉殻系フタロシアニンの電子構造に関する理論的研究

(山口大院理工<sup>a</sup>、熊本大院自然<sup>b</sup>) ○隅本倫徳<sup>a</sup>、堀 憲次<sup>a</sup>、藤本 斉<sup>b</sup>

## 【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  $\pi$  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 (Figure 1)、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。<sup>1,2</sup> 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、 $\alpha$ -form 及び  $\beta$ -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 (Figure 2)。

X-form では、LiPc が真上に  $38.7^\circ$  ずつ回転して  $3.2 \text{ \AA}$  の面間距離で重なっていくもの、 $\alpha$ -form では、LiPc が回転せずに Li-Li との角度が  $63.5^\circ$  で水平方向ずれて重なっていくもの、 $\beta$ -form では、 $\alpha$ -form と似ているが Li-Li との角度が  $44.5^\circ$  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、 $\alpha$ -form および  $\beta$ -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。しかし、紫外光電子スペクトルの価電子帯は、結晶構造とは無関係で、それらのスペクトル特性は閉殻系電子構造を持つ通常の MPc のスペクトルとほとんど同じである。吸収スペクトルは結晶構造に依存するが、光電子スペクトルが結晶構造と無関係であることは、とても興味深いことである。しかし、電子状態などに関する基本的知見は乏しい。本研究では、LiPc の結晶構造に関して理論計算を行い、吸収スペクトルの帰属、電子状態、イオン化ポテンシャルの解明を試みた。

構造最適化計算及び各エネルギーの計算には DFT/B3LYP 法を、励起エネルギー計算は TDDFT法をそれぞれ使用した。また、すべての計算には Gaussian 03 プログラムを使用した。

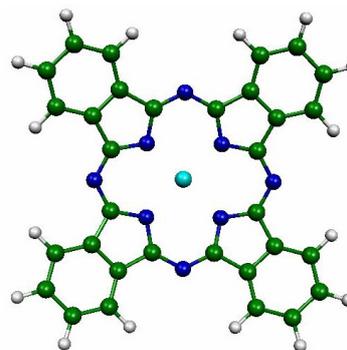
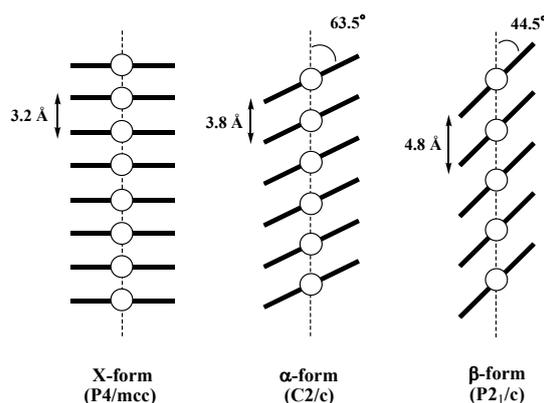


Figure 1. Molecular Structure of MPc.

Figure 2. Molecular stacking modes in the X-form,  $\alpha$ -form and  $\beta$ -form of LiPc.

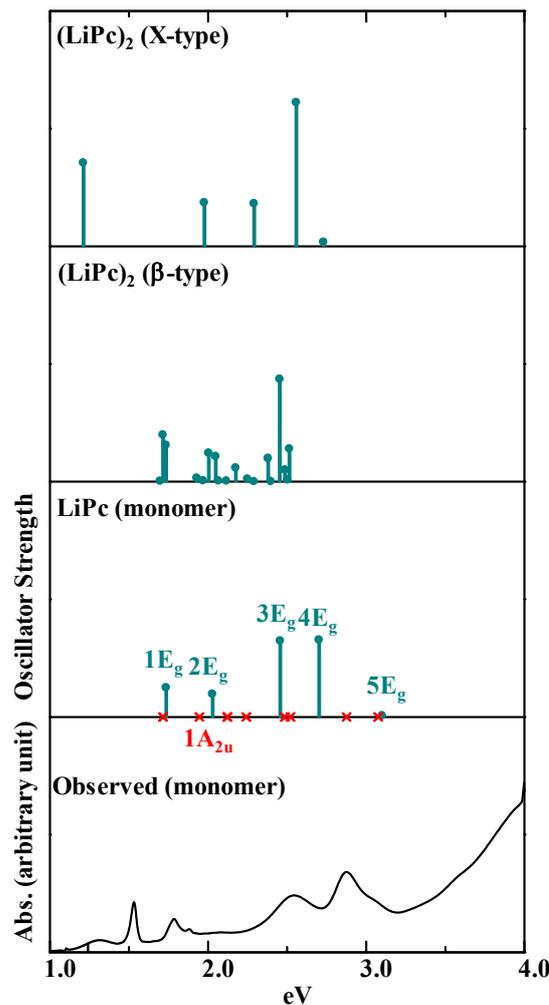
## 【結果と考察】

三種類の LiPc の結晶構造は、単量体の構造を固定したまま、面間距離と回転角のみを最適化することにより再現できた。その結果、X-type 二量体は、面間距離が 3.25 Å、LiPc-LiPc 回転角が 45°で最適化された。同様に  $\alpha$ -type および  $\beta$ -type 二量体は、それぞれ面間距離が 4.11, 5.21 Å、Li-Li-Pc 角が 63.2, 42.7°で最適化され、三種類の実験から得られた結晶構造を再現することができた。<sup>3</sup> また、X-type 二量体は一重項状態、 $\alpha$ -type および  $\beta$ -type 二量体は三重項状態を持つこともわかった。

これらの三種類の結晶構造モデル二量体の最適化構造を用いて、TD-DFT 法による励起状態計算を行った。得られた結果を Figure 3 に示した。計算から得られた LiPc 単量体の励起スペクトルは、実験から得られた吸収スペクトルと非常によく一致が見られ、計算結果は妥当な値を示すことがわかる。計算から得られた  $\beta$ -type 二量体の励起スペクトルは、何本もの吸収帯が重なって存在しているものの、LiPc 単量体における  $1E_g$ ,  $2E_g$  および  $3E_g$  と同様の吸収帯が見られる。この結果から、 $\beta$ -type 二量体の励起スペクトルは単量体の吸収スペクトルと同様の吸収帯を持つことが考えられる。これは  $\beta$ -form 結晶構造と単量体の吸収スペクトルが似通った形をしているという実験結果を再現している。この結果から、 $\beta$ -type 二量体において、二つの LiPc 分子間の相互作用は弱く、単量体のような性質で存在していることがわかった。一方、計算から得られた X-type 二量体の励起スペクトルを見てみると、最も低エネルギー側に存在する吸収帯は、約 1.2 eV という非常に低い値をとり、これは単量体、 $\beta$ -type 二量体の吸収帯には見られない。また他の吸収帯も単量体、 $\beta$ -type 二量体とは大きく異なっており、この結果は、実験値を非常に良く再現している。詳しいスペクトルの帰属や  $\alpha$ -type 二量体の励起エネルギー計算結果は、当日の発表で報告する。

## 【文献】

- 1) Kimura, T.; Sumimoto, S.; Sakaki, S.; Fujimoto, H.; Hashimoto, Y.; Matsuzaki, S. *Chem. Phys.*, **2000**, 253, 125.
- 2) Liu, X.; Xu, L.-C.; He, T.-J.; Chen, D.-M.; Liu, F.-C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 517.
- 3) Sumimoto, M.; Sakaki, S.; Matsuzaki, S.; Fujimoto, H. *Dalton. Trans.* **2003**, 31.



**Figure 3.** Excited states of LiPc and model dimers obtained by the TDDFT method. The lower panel is the absorption spectrum of LiPc in *o*-dichlorobenzene solution.