

1P123

金属フタロシアニン結晶への不純物混入による物性変化 に関する理論的研究

(山口大院理工¹, 熊本大院自然²)

○隅本倫徳¹, 堀憲次¹, 藤本齊²

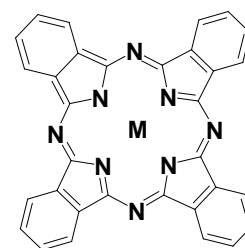
Theoretical investigation on the change in physical properties by impurity incorporation to a metal phthalocyanine crystal

(Yamaguchi Univ.¹, Kumamoto Univ.²)

○Michinori Sumimoto¹, Kenji Hori¹, Hitoshi Fujimoto²

【序】

フタロシアニン (Pc) 環の中心に金属の配位した金属フタロシアニン (MPc; Scheme1) は、耐熱性、耐薬品性など使用特性の面で優れており、半導体、太陽電池、非線形光学材料等の多くの分野において新たな機能性材料としての可能性が期待されている。MPc は中心金属により、分子構造や電子状態が変化し、分子物性が大きく変化する。また、MPc は同一分子のスタッキングによりいくつかの結晶系を持ち、分子配列により物性が異なる。これらの結晶の



Scheme 1.

膜は、真空中で基板の上に蒸着させることにより作製できるが、様々な条件などにより不純物が混入することが知られている。例えば、空気中でも安定なラジカルとして存在できるリチウムフタロシアニン (LiPc) の場合、銅基板上に蒸着した膜は、空気中に放置すると H₂Pc が徐々に表面から増えていく。また、その膜を加熱すると、CuPc が一部生成する。これらの不純物は微量でも物性に大

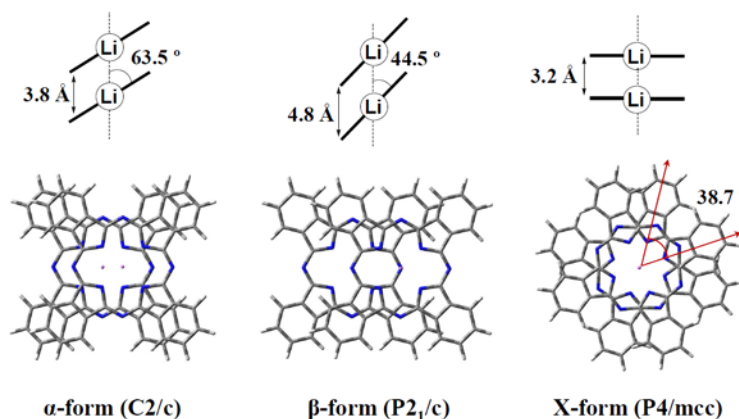


Figure 1. Crystal structures of LiPc

きく影響を与える可能性が考えられるが、どのような影響を与えるのかはわかっていない。

本研究では、分子配列および物性の異なる三種類の結晶系 (X-form, α -form および β -form; Figure 1) が確認されている LiPc 中に不純物として H₂Pc が混入した場合を取り上げ、混入した分子間の相互作用や不純物の量による物性への影響を、理論計算を用いて評価することを目的とした。

【計算方法】

計算は Gaussian 09 プログラムを使用した。構造最適化、及びエネルギー計算には DFT 法、励起エネルギー計算には Time-dependent DFT (TDDFT) 法を用いて計算した。二量体の構造最適化には、過去の研究^{1,2}で良好な結果が得られた M06 汎関数を使用した。TDDFT 法では、B3LYP の汎関数を用いた。構造最適化及び励起エネルギー計算には、6-311G(d)の基底関数を用いた。

【結果と考察】

LiPc の X-form 結晶系をモデルとした二量体 (X-type) の一分子を H₂Pc に置き換えた分子 (X-LiH₂) について、構造最適化を行ったところ、Pc 環の二面間距離が 3.185 Å と計算された(Figure 2)。これは、過去に報告した LiPc X-type dimer の二面間距離 3.095 Å より長いが、分子間相互作用がみられる距離であると考えられる。

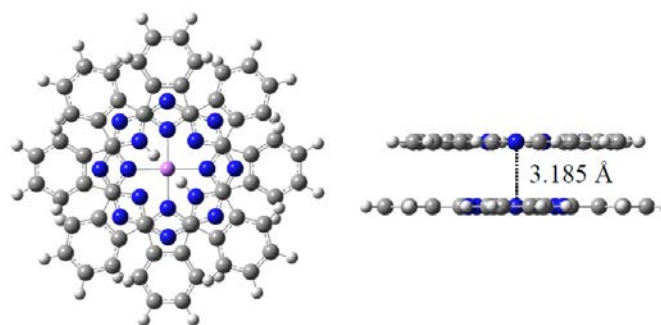


Figure 2. Optimized geometries of LiPc-H₂Pc dimers.

得られた二量体構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。TDDFT 法で得られた LiPc-H₂Pc 二量体と LiPc 二量体の励起エネルギーおよび実測した吸収スペクトルを Figure 3 に示す。LiPc 二量体では、1.2, 2.0, 2.3 eV 付近に吸収帯が見られるのに対し、LiPc-H₂Pc 二量体では、LiPc 二量体では見られない数本の吸収帯が計算され、吸収スペクトルの複雑化が見られた。このように LiPc-H₂Pc 二量体の吸収スペクトルは、LiPc 二量体のもとは全く異なるスペクトルとなった。よって、H₂Pc が LiPc 結晶中に不純物として混入した際、物性値を大きく変化させることが予測できる。

LiPc 結晶系の α - および β -form に関しても H₂Pc が混入したモデル二量体を作成し、構造最適化を行った。得られた二量体構造を用いて、同様に励起エネルギー計算を行った。これらの詳細な解析については当日の発表で報告する。

【文献】

- (1) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3062.
- (2) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 272.

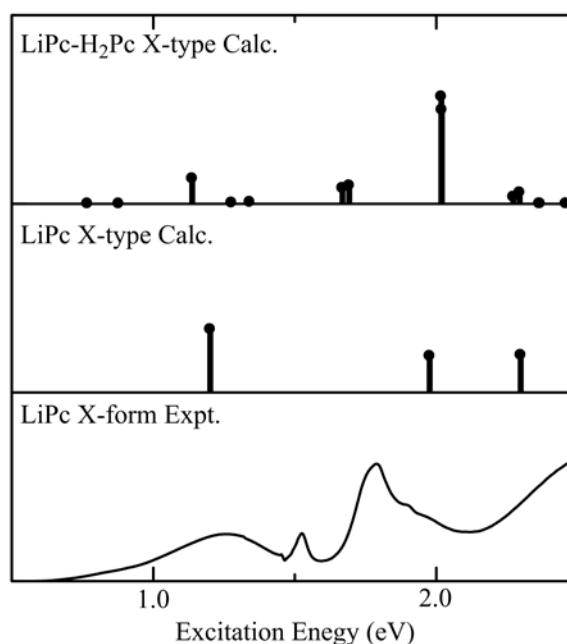


Figure 3. Excited states of LiPc-H₂Pc X-type dimer obtained by the TDDFT method.