

## $\pi$ -d 相互作用を持つ金属フタロシアニン混晶の 分子設計に関する理論的研究

<sup>1</sup>山口大院・創成科学, <sup>2</sup>熊本大院・先端科学

○隅本倫徳<sup>1</sup>, 藤本 斉<sup>2</sup>

### Theoretical Investigation on Molecular Design of Mixed Crystal in Metal Phthalocyanines with $\pi$ -d Interaction

○Michinori Sumimoto<sup>1</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>2</sup>

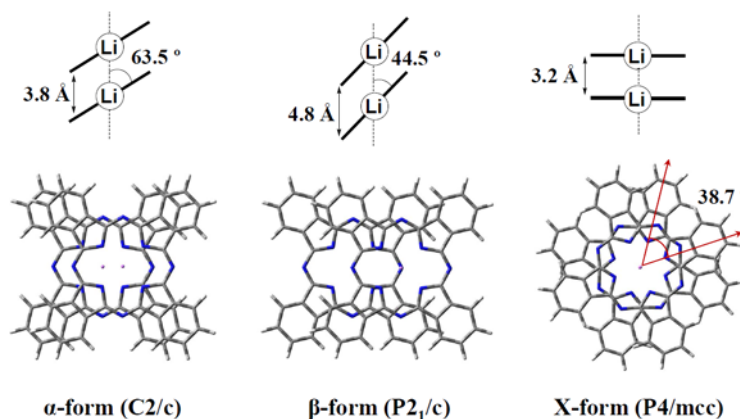
<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Japan

**【Abstract】** The electronic structures and absorption spectra for mixed crystal of three model dimers (X,  $\alpha$  and  $\beta$ -type) using lithium phthalocyanine (LiPc), iron phthalocyanine (FePc) and the others were investigated by the DFT calculation. The difference in the SOMO-SOMO overlap is important in estimating the possibility of molecular design of mixed crystal structure. In the X-type model dimer using LiPc and FePc, intermolecular interaction between  $\pi$ -orbital (SOMO) of LiPc and d-orbital (SOMO) of FePc was confirmed. In the  $\beta$ -type model dimer using LiPc and FePc, the SOMOs overlap poorly with each other due to the tilt angle. We have attempted the film-forming method by co-evaporation for the X-type model dimer.

**【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) 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様々な結晶系を持つことが知られている。例えば、Pc 環の  $\pi$  軌道に不対電子を持つリチウムフタロシアニン (LiPc) の場合、反強磁性を示す X-form と、不対電子間に相互作用がなく単量体と同様の性質を示す  $\alpha$ - および  $\beta$ -form の、三種類の結晶構造が報告されている (**Figure 1**)。これは、不対電子の分子間  $\pi$ - $\pi$  電子相互作用の有無により起こる物性変化である。

近年、様々な分野で機能性材料として使用されている鉄フタロシアニン (FePc) は、Pc 環の  $\pi$  電子と Fe の 3d 電子により形成され、分子自身は Fe の 3d 軌道に不対電子を持つという興味深い電子構造をした開殻分子である。この例のような、電気伝導性を担う  $\pi$  電子と局在性の強い d



**Figure 1.** Crystal structures of LiPc

電子が近接する  $\pi$ -d 電子系は、それぞれが持つ物性だけでなく、両者をうまく相互作用させることにより生じる新たな複合物性の発現が期待される。しかしながら、もともと、 $\pi$  電子と d 電子の相互作用は非常に弱いため、混晶の調製には、これらの相互作用が強くなる系を見出す必要がある。

本研究では、LiPc の分子配列および物性の異なる三種類の結晶構造を利用し、LiPc と FePc の混晶構造およびそれら以外の MPc の混晶の可能性を検討した。また、そのときの分子間相互作用や物性への影響を理論計算を用いて評価した。

**【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<sup>[1],[2]</sup>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。また、Fe 原子には SDD を、その他の原子には 6-311G(d) の基底関数をそれぞれ用いた。

**【結果・考察】** LiPc の X および  $\beta$ -form 結晶系をモデルとした二量体 (X- および  $\beta$ -type) の一分子を FePc に置き換えたモデル二量体 (X-LiFe および  $\beta$ -LiFe) について、構造最適化を行った。X-LiFe 二量体では、X-LiFe 二量体において、Pc 環

の二面間距離は 3.192 Å と計算され、過去に報告した LiPc X-type dimer のそれ (3.095 Å) より約 0.1 Å ほど長い、分子間相互作用がみられる距離であると考えられる。一方、 $\beta$ -LiFe 二量体において、二面間距離は 4.718 Å と計算され、LiPc  $\beta$ -type dimer のものよりわずかに短い、LiPc  $\beta$ -type dimer のときと同様に分子間に相互作用はなく、単量体としての性質が強い系であることが推察される。現在、これらの混晶構造に関して、真空中で共蒸着させることによる製膜を行っている。また、これらの二量体構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。これらの詳細な軌道相互作用の解明、吸収帯の帰属、軌道エネルギーおよび分子軌道などの解析については当日の発表で報告する。

### 【参考文献】

- [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.

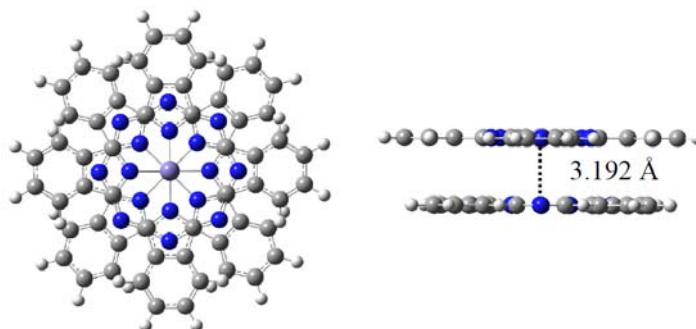


Figure 2. Optimized geometry of X-LiFe dimer.

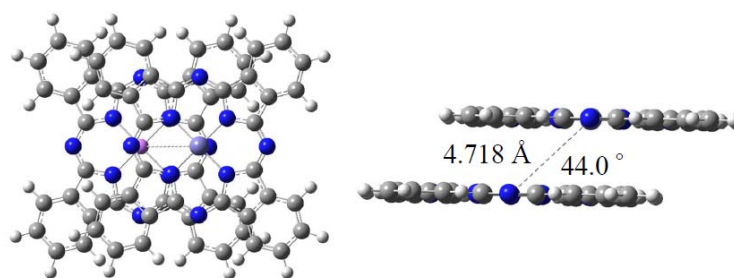


Figure 3. Optimized geometry of  $\beta$ -LiFe dimer.