

令和元年6月19日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05751

研究課題名(和文)強い分子間 -d相互作用を持つ金属フタロシアニン混晶の作製法と新規磁性材料の開発

研究課題名(英文) Method of preparing mixed crystal in metal phthalocyanines with strong pi-d interaction, and development of a new magnetic material

研究代表者

隅本 倫徳 (Sumimoto, Michinori)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：40414007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子配列および物性の異なる三種類のLiPc結晶系を参考にし、LiPcとの混晶構造形成の可能性を評価したところ、CuPcおよびFePcで、X-および -type混晶モデル二量体の構造が安定に得られた。CuPcの場合はどちらの構造もLiPcとCuPc間の不対電子には相互作用がみられなかったが、LiPcとFePcの場合、不対電子間に -d電子相互作用を持つものが得られた。また、吸収スペクトルでは、純粋な結晶系では現れない吸収帯が1.0 eV以下に見られた。設計した混晶を合成してみたところ、X-LiCuの混晶膜が作製でき実測スペクトルもおおむね予測されたものと似通った結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子間 -d電子相互作用を持つ混晶構造を計算化学により設計し、実際に合成し作製することを目的として行った。分子間 -d電子相互作用を持つ混晶構造の設計は可能となった。また、一種類ではあるが、実際に設計した混晶を合成することに成功し、計算化学と実験化学の新たな可能性を見出した点は非常に学術的意義が高いと考える。さらに設計した混晶の合成を進めていき、研究期間内に吸収スペクトルしかできなかった物性評価を行うことで、新たな機能性材料としての可能性も考えられる。本研究を遂行することで、新規フタロシアニン系材料創出への新たな一歩となるものと確信しており、この点からも社会的意義も高いと考える。

研究成果の概要(英文)：We evaluated the possibility that LiPc forms mixed crystal structure with other MPc. In the case of CuPc and FePc, X- and -type model dimers of mixed crystal structures were stability obtained by theoretical calculation. There was not the interaction between unpaired electrons in the model dimer of mixed crystal structures in LiPc and CuPc. However, there was the -d electron interaction between unpaired electrons in the model dimer of mixed crystal structures in LiPc and FePc. In the absorption spectra of the model dimer of mixed crystal structure in LiPc and FePc calculated by TDDFT method, an absorption band not appearing in a pure crystal system was observed at 1.0 eV or less. When the designed mixed crystal was synthesized, a mixed crystal film of X-type structure between LiPc and CuPc was produced. These observed spectra were similar to those by theoretical calculation.

研究分野：計算化学

キーワード：計算化学 複合物性 混晶 分子設計

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属フタロシアニン (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 π 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 α - および β -form の、三種類の結晶構造が報告されている。これは、不対電子の分子間 π - π 電子相互作用の有無により起こる物性変化である。

このような MPc 化合物の分子配列と物性に関連する研究としては、国内では、東北大・小林らが通常の ZnPc の結晶構造とは異なる配列を持つ自己集合型 ZnPc 類二量体を合成し、その光物性を評価した。また、東京大・石井らは、TiPcO の分子性結晶は配列の仕方によって吸収帯や光伝導性などの光物性を制御できることを発表した。国外では、ロシア科学技術アカデミー物理学研究所の Pankhomov らが CuPc と CuPcCl の混晶フタロシアニン薄膜をそれぞれ作成し、X 線回折により結晶構造を評価した。これらはいずれも、閉殻系分子を含めた同じ金属を持つ MPc 結晶の物性評価であり、異なる二成分系 MPc の混晶構造や、不対電子の関与した二分子間 π -d 電子相互作用に関する研究例は無い。

近年、様々な分野で機能性材料として使用されている銅フタロシアニン (CuPc) は、それ自身が π -d 電子系化合物である。Pc 環の π 電子と Cu の 3d 電子の分子内 π -d 電子相互作用により形成され、分子自身は Cu 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 π 電子と局在性の強い d 電子が近接する π -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、 π 電子と d 電子の相互作用は非常に弱いので、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。申請者らは、 π 軌道に不対電子を持つ LiPc と 3d 軌道に不対電子を持つ CuPc を混晶構造のようにスタッキングさせることができれば、MPc の分子間 π -d 電子相互作用を形成することが可能となり、新規複合物性の発現が期待できるという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では、銅フタロシアニン (CuPc) とリチウムフタロシアニン (LiPc) を用いて、分子間 π -d 電子相互作用を持つ混晶構造を理論計算により設計および物性評価し、さらに設計した混晶を作製する実験的手法、分子配列の制御方法を確立させ新規磁性材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

具体的な研究方法を以下に示した。CuPc および FePc の結晶系について、モデル二量体の構造最適化を行い、安定化エネルギーを算出すると共に、電子構造および吸収スペクトルの計算を行う。CuPc および FePc の結晶構造モデル二量体に LiPc 二分子を加えた混晶構造モデル四量体の構造最適化を行う。安定性を評価することで、作製可能な混晶を吟味する。混晶構造モデル四量体に対して、電子構造、吸収スペクトル、イオン化エネルギーおよび電子親和力の計算を行う。興味深い物性を示したモデル四量体の中から安定化エネルギーの大きなものに対して混晶の蒸着膜を作製する。作製した混晶に対し、実験により物性測定を行い、それら进行评估する。

結晶系モデル二量体に関して、構造最適化およびエネルギー計算は密度汎関数理論 (DFT) 計算で行った。結晶構造をモデル化した二量体で再現する際、分子の平面性が保たれず、末端が反り返る可能性が高い。結晶構造の物性を再現するには、それぞれ分子が平面になるように

しなければならぬため、Z-Matrix を用いて構造最適化することで、分子の平面性を保ちながら、分子間の相互作用を見積もることとした。構造最適化には、過去の研究^{1,2)}で結晶構造の再現に良好な結果が得られた M06 汎関数を使用した。励起エネルギー計算には時間依存密度汎関数理論 (Time-dependent DFT, TDDFT) 法を使用した。結晶構造の物性評価のため、溶媒効果は入れていない。M06 汎関数を用いて構造最適化されたモデル二量体の構造に対し、過去の研究で良好な結果が得られた B3LYP 汎関数を使用して励起エネルギーの算出を行った。解析等に必要軌道エネルギーダイアグラムも B3LYP 汎関数で計算したものをを使用した。

4. 研究成果

(1) モデル二量体構造

LiPc の X-, α - および β -form 結晶系をモデルとした二量体 (X-, α - および β -type dimer) の一分子を CuPc に置き換えた分子 (X-, α - および β -LiCu dimer) について、構造最適化を行い、得られた構造を図 1 に示した。X-LiCu では、二面間距離が 3.191 Å と計算され、 β -LiCu では、面間距離が 4.740 Å、傾斜角が 43.9° と計算された。一方、 α -LiCu のモデル二量体は、 β -LiCu の構造と同じ最適化構造となり、 α -type の結晶構造は得られない可能性が高いと考えられる。X-LiCu の面間距離は、X-type dimer のそれ (3.095 Å) より長くなっている。LiPc は Pc 環の π 軌道に不対電子を持つため、LiPc 同士がスタッキングする場合、不対電子間の π - π 電子相互作用により面間距離が決まる。一方、CuPc は Cu の d 軌道を SOMO に持つ開殻系電子構造を持つため、不対電子間の π -d 電子相互作用より、分子間距離が決まると考えられる。今回得られたモデル二量体は両方共、三重項のスピン状態のみ最適化することができたため、不対電子間の相互作用は見られないと考えられる。このため、面間距離は長くなったと思われる。一方、 β -LiCu の面間距離は、LiPc の β -type dimer とほぼ同様の構造となった。LiPc の β -form 結晶系では、スタッキングに不対電子間の π - π 電子相互作用が見られないという結果と同様の理由であると考えられる。

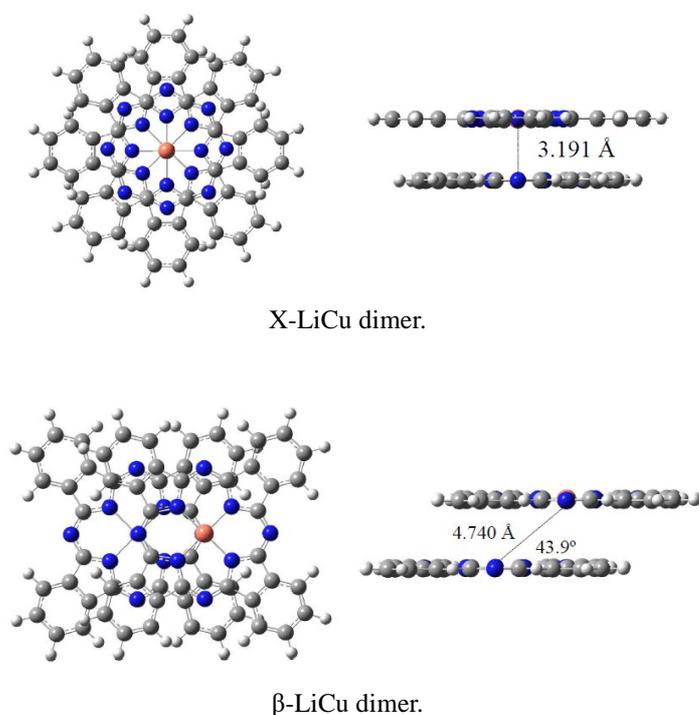


図 1. Cu-Li 混晶モデル二量体の最適化構造

LiPc の X および β -form 結晶系をモデルとした二量体 (X- および β -type) の一分子を FePc に置き換えたモデル二量体 (X-LiFe および β -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、スピン状態は二重項であり、FePc の二つの SOMO と LiPc の SOMO による分子間相互作用を持つ系であると考えられる。一方、 β -LiFe 二量体において、二面間距離は 4.718 Å と計算され、LiPc β -type dimer のものよりわずかに短い、LiPc β -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。

(2) 軌道エネルギー

LiPc のモデル二量体, X- および β -type dimer と, 一分子を CuPc に置き換えた混晶モデル二量体, X- および β -LiCu dimer について、軌道エネルギーダイアグラムを図 2 に示した。 β -LiCu dimer の軌道エネルギーダイアグラムは, LiPc モデル二量体と大きな違いがみられなかった。しかしながら, X-LiCu dimer では, LiPc モデル二量体のものと比べると, SOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなっていることがわかる。これにより, SOMO からの遷移がより低エネルギー側で起こることが予想され, 吸収スペクトルに違いが見られることが考えられる。

(3) 励起エネルギー計算

計算された混晶モデル二量体構造について, TDDFT 法により励起エネルギー計算を行った。LiPc の X-form 結晶構造の実測スペクトル, X-type dimer および X-LiCu に加えて, 過去に計算した LiPc と H₂Pc のモデル二量体 X-LiH₂ の計算スペクトルを図 3 に示した。LiPc X-type dimer では, 1.20, 1.98, 2.30 eV に吸収帯が見られる。1.20 eV の吸収帯は Pc 環の面間方向への HOMO-LUMO 遷移である。また, 1.98 および 2.30 eV は Pc 環の面内方向への遷移である。これらは実測された励起エネルギーと似通ったスペクトルを示している。一方, X-LiCu では, X-type dimer 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。1.09 eV に観測された吸収帯は Pc 環の面間方向への遷移であり, X-type dimer のそれより強度が小さくなっている。これ以外の吸収帯はすべて Pc 環の面内方向への遷移であることがわかった。一方, 過去に計算した X-LiH₂ は, X-LiCu とほぼ一致したスペクトルが計算によって得られた。この結果からも X-LiCu には π -d 電子相互作用が見られないことが推察される。

得られた結果に基づき, X-LiCu の混晶構造の作製を試みた。この混晶構造は, 真空中で LiPc と CuPc を共蒸着させることにより, 低温で両者が混合したアモルファス状態の膜を作製し, これらをアニールすることにより, 製膜した。作製した混晶膜から得られた吸収スペクトルを

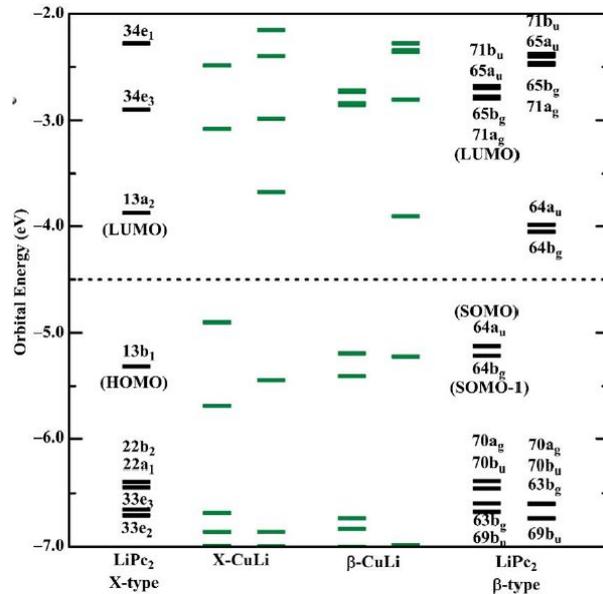


図 2 . LiPc 結晶モデル二量体と LiCu 混晶モデル二量体の軌道エネルギー

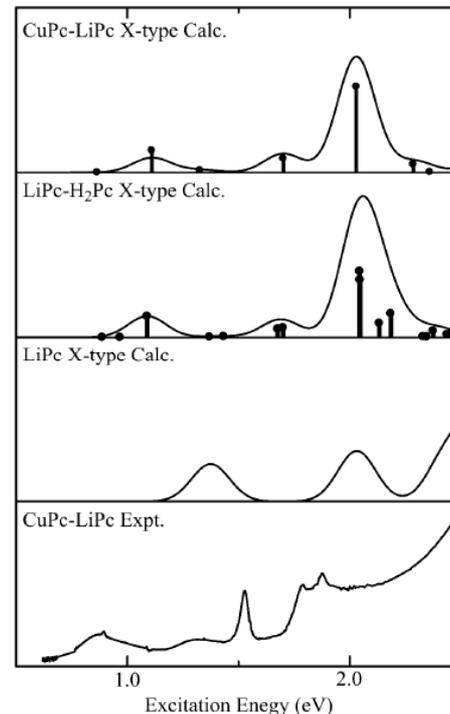


図 3 LiPc の X-form 結晶構造の実測スペクトルおよび X-type 混晶モデル二量体の計算スペクトル

図 3 に示した。作製した混晶膜がまだ精製されていないこともあるが、計算で得られた混晶構造が実際に製膜できること、および計算スペクトルと実測スペクトルがおおよそ似通ったスペクトルを示すことがわかった。しかしながら、実際に製膜できたのはこの一種類であり、もっときれいな膜を形成する方法を検証する必要があると考えられる。

LiPc の β -type dimer および β -LiCu の吸収スペクトルを計算した。LiPc の β -form 結晶構造の実測スペクトルは、1.73, 1.94, 2.49, 2.82 eV にそれぞれ強い吸収帯を持っている。このスペクトルは単量体のものとはほぼ同じであることが知られている。 β -type dimer の計算スペクトルは、実測スペクトルとほぼ同じ形をしており、よく再現しているといえる。また実測でブロード化している吸収帯は、何本もの吸収帯がエネルギー的に近い場所に存在しているためであることがわかった。一方、 β -LiCu は LiPc の β -type dimer の吸収スペクトルと非常に似通ったスペクトルを示すことがわかった。このことは、最適化構造の際にみられた、不對電子間に相互作用のない系であることを裏付ける結果であった。

X-LiFe の計算スペクトルを、他の X-type 結晶および混晶の計算結果とともに図 4 に示した。

X-LiFe 混晶構造モデル二量体では、1.06, 1.4 ~ 1.6, 2.00, 2.30, 2.56 eV に吸収帯が見られた。これはこれまでの X-type 結晶および混晶のスペクトルのものとは全く異なっており、最も複雑であった。この X-LiFe 混晶構造モデル二量体の 1.06 eV の吸収帯は Pc 環の面間方向への HOMO-LUMO 遷移である。また、1.4 ~ 1.6 および 2.00 eV は Pc 環の面内方向への遷移である。これらは実測された励起エネルギーと通ったスペクトルを示している。一方、X-LiCu では、X-type dimer 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。1.09 eV に観測された吸収帯は Pc 環の面間方向への遷移であり、X-type dimer のそれより強度が小さくなっている。これ以外の吸収帯はすべて Pc 環の面内方向への遷移であることがわかった。一方、過去に計算した X-LiH₂ は、X-LiCu とほぼ一致したスペクトルが計算によって得られた。この結果からも X-LiCu には π -d 電子相互作用が見られないことが推察される。

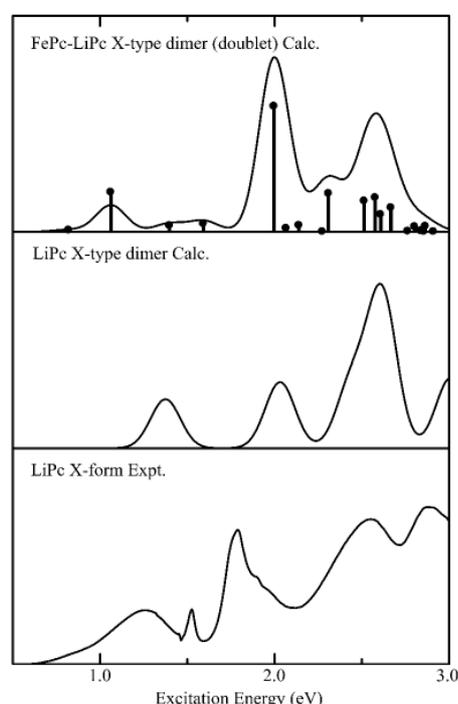


図 4 . LiPc の X-form 結晶構造の実測スペクトルおよび X-LiFe 混晶モデル二量体の計算スペクトル

(4) まとめ

本研究の目的は、異なる金属フタロシアニンを用いて分子間 π -d 電子相互作用を持つ混晶構造を理論計算により設計および物性評価し、さらに設計した混晶を作製する実験的手法、分子配列の制御方法を確立させ新規磁性材料を開発することである。分子配列および物性の異なる三種類の LiPc 結晶系を参考にし、LiPc 一分子を CuPc および FePc に置き換えた混晶構造を設計した。構造最適化により LiPc との混晶構造形成の可能性を評価したところ、CuPc および FePc の両方で、X-type および β -type 混晶モデル二量体の構造が安定に得られた。それぞれの混晶モデル二量体のスピン状態を確認したところ、CuPc の場合はどちらの構造も三重項状態であり、

LiPc と CuPc 間の不対電子には相互作用がみられない系であった。一方, LiPc と FePc の混晶モデル二量体の場合, X-type 混晶において, 二重項状態の安定構造が得られた。この系は, 不対電子間に相互作用のある系であった。LiPc および FePc の不対電子はそれぞれ Pc 環の π 軌道および Fe の 3d 軌道であり, この系は, 分子間 π -d 電子相互作用を持つ系であると推察された。また, 吸収スペクトルでは, 純粋な結晶系では現れない吸収帯が 1.0 eV 以下に見られることがわかった。混晶構造設計したものを実際に合成してみたところ, X-LiCu の混晶膜が作製でき実測スペクトルもおおむね予測されたものと似通った結果が得られた。しかしながら, 精製などがうまくいっていないこと, 他の混晶膜が形成できていないこと, および吸収スペクトル以外の物性評価ができていない等の問題点もあり, 今後さらなる検討が必要であると考えられる。

<引用文献>

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

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

隅本倫徳, 高梨恵一, 藤本斉, LiPc および H₂Pc からなる混晶構造の分子配列と物性評価に関する理論的研究, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016

隅本倫徳, 藤本斉, π -d 相互作用を持つ金属フタロシアニン混晶の物性特性に関する理論的研究, 第 10 回分子科学討論会 2016, 2016

隅本倫徳, 藤本斉, 金属フタロシアニン混晶の分子配列と物性に関する理論的研究, 第 11 回分子科学討論会 2017, 2017

隅本倫徳, 藤本斉, π -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, 第 12 回分子科学討論会 2018, 2018

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 藤本 斉

ローマ字氏名: Hitoshi Fujimoto