分子歪みと励起子結合効果から見たフタロシアニン顔料の電子構造

水口 仁*

1. はじめに

フタロシアニン化合物には紫外域のソーレバンド (Soret Band) と可視域のQバンド (Q Band) の吸収帯が存在する。この内、色材ならびに複写機やレーザープリンターの光電導体として広く注目されているのがQバンドの電子遷移である。これまでフタロシアニンの電子構造の研究では分子歪みの効果に着目した報告は皆無であった。また、励起子結合効果による検討も少なかったように思う。これらの効果は単結晶を用いた偏光反射スペクトルの測定で初めて見えてくる効果であり、粉体や蒸着膜で観測することは困難である。本稿では単結晶に秘められたフタロシアニンの電子状態を分子歪みと励起子結合効果の立場から概観してみたい。

2. フタロシアニンの電子状態

2.1 分子の対称性と分子歪み

フタロシアニン分子の電子構造を検討する際に非常に重要な事は「分子に4回対称軸があると励起状態が2重に縮退する事」である¹⁾。この縮退は分子の対称性が降下すれば容易に解ける事から分子の歪みは電子状態と密接に関係している。以下、代表的なフタロシアニンを例として分子の対称性と電子遷移を考えてみよう。

図-1 に D_{2h} の対称性を持つ無金属フタロシアニン (MfPc)、 D_{4h} の対称性を持つ銅フタロシアニン (CuPc)、 C_{4v} の対称性を持つチタニルフタロシアニン

(TiOPc) を示す。MfPc は中央に2つの水素原子が存在するため、主軸 (分子面に垂直) の回りに2回転対称しか持たない。また、主軸に垂直に対称面 (分子面) があるから、点群の表現では D_{2h} の対称性を有する事になる。これに対し、CuPc (MgPc, NiPc, ZnPc, PtPc 等) では4回の回転対称と対称面をもつので D_{4h} となる。中心金属が大きく、中央の4つの窒素原子の作る平面内に入れないようなオキソフタロシアニン (TiOPc, VOPc) や鉛フタロシアニン (PbPc) では4回対称が存在するが主軸に垂直な対称面はない。しかし、主軸を含む2つの対称面があることから、対称性は C_{4v} となる。4回の回転対称があれば励起状態は既約表現 E で記述され、2重に縮退している。従って、図-2の挿し絵に示す MgPc のA, B方向 (遷移モーメントの方向) の電子遷移は一致し、1本の吸収バンドが出現する。この例を図-3に示す MgPc の溶液スペクトルで見ると、明らかに670nm近傍に1本の吸収極大が認められる。MgPcに限らず、CuPc, ZnPc, PtPc, TiOPc, VOPc, PbPc など4回の回転対称を持つ分子は総て同じスペクトル形状を示す。これに対し、MfPc は D_{2h} の対称性であるから、既に対称性が MgPc の D_{4h} より低

平成11.4.20 受理

Electronic Structure of Phthalocyanine Pigments as Viewed from Molecular Distortion and Exciton Coupling Effects

Jin MIZUGUCHI

* 横浜国立大学工学部 知能物理工学科

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79 番地 5 (〒240-8501)

〔氏名〕 みずぐち じん

〔現職〕 横浜国立大学工学部教授

〔趣味〕 サイクリング

〔経歴〕 1970 年上智大学理工学部化学科卒業、1970-1985 ソニー(株)中央研究所研究員、1985-1995 CIBA-GEIGY AG Fribourg 研究所研究員、1994-1995 ベルン大学理学部教授 (兼任)、1995 横浜国立大学教授。この間、1982 理学博士 (東京大学)、1994 Venia Docendi (大学教授資格、ベルン大学)。

図-1 MfPc, MgPc, TiOPc 分子の対称性

図-2 MgPc と MfPc のエネルギー準位

く、 E は B_{2u} と B_{3u} に分裂している(図-2)。従って、2本の許容遷移が出現する。図-4に示すMfPcの溶液スペクトルでは2本の鋭い吸収バンドが認められる。

以上のように溶液状態の分子の対称性により1本の吸収バンドか2本のバンドかを判断することが出来る。しかし、分子が溶液から固体に移行する際に分子が歪むことがある。例えば D_{4h} のような高い対称性を持つ分子が歪むと対称性の降下により励起準位が2つに分裂し、2本の吸収バンドを与える。そして分裂幅は歪みの程度に比例するから、歪みが大きければそれだけ分裂幅は大きくなる。分子歪みは分子間の相互作用により誘起され、

図-3 MgPc の溶液スペクトル(溶媒: DMSO)と蒸着膜スペクトル

図-4 MfPc の溶液スペクトル(溶媒: 1-クロロナフタレン)と蒸着膜スペクトル

エネルギー分裂は分子単位で起きている。この分裂は光照射とは無関係な基底状態で起こる分子間相互作用である。これに対し、以下に述べる励起子結合効果は分子が光励起された時に起こる励起状態の分子間相互作用である。

図-5 ピロロピロールの遷移モーメントと電子移動の方向

図-6 複合粒子としての励起子：LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) and HOMO (highest occupied molecular orbital).

2.2 励起子結合効果

励起子結合効果を一言で表現すれば、「光励起された分子上に出現する遷移モーメントの間の相互作用」である。まず遷移モーメントと励起子の概念について説明する。

顔料の着色力（吸収係数）を決めるのは遷移確率である²⁾。遷移確率は以下に示す遷移モーメント (μ) の二乗に比例する。光照射前の始状態の分子の全波動関数を ϕ_i 、終状態のものを ϕ_f とすると遷移モーメントは次式で与えられる。

$$\mu = \int \phi_f(er)\phi_i d\tau$$

ここに r は電子の位置ベクトルである。この式は誘起双極子モーメント ($p=er$) を始状態と終状態の波動関数で挟んだ積分が有限の値（被積分関数が偶関数なら有限値）をとれば光吸収が起こる事を意味している。光による誘起双極子モーメントが被積分関数の中にある事か

ら、その方向は光吸収に伴う電子の空間的な配置変化が起こる方向である。この方向は電子を移動させる方向とほぼ同じと考えて良い。一例を図-5 に示す。ピロロピロール分子が光励起されると窒素原子のローンペアはドナーの NH 基からアクセプターのカルボニル基 (C=O) に移動し、この方向に遷移モーメントが現れる³⁻⁵⁾。遷移モーメントは分子が光を吸収した瞬間に分子の上に現れると思ってよい。光励起により励起準位に上がった電子と基底準位に残された電子の孔（正孔）はクーロン力で結ばれており、この電子と正孔からなる複合粒子を励起子 (exciton) という（図-6）。励起子は量子力学的な共鳴効果により隣接分子に次々と移り結晶中を飛び回る。隣接分子に移るという事は分子の励起状態が励起波 (exciton wave) として同位相で結晶中を伝播することである。“同位相”の意味は波の重ね合わせで波が消滅しないことである。顔料のように分子が大きな吸収係数を持つ系では遷移モーメントの間の相互作用が大きく、強い結合 (coupling) が生じる。これが励起子結合効果 (exciton coupling effect) である。励起子結合効果は吸収バンドの長波長あるいは短波長シフト、ないしは分裂などの原因となる。この効果では遷移モーメントの大きさ並びに遷移モーメント間の幾何学的配置が重要である。

遷移モーメント間の相互作用は電磁石のモデルで考えると理解しやすい。表-1 に示すように、分子を電磁石に対応させ、分子の光励起を電磁石の通電のように見立てる。通電されていない電磁石の間には磁気的な相互作用は存在しないが通電と同時に磁気モーメントが誘起され、電磁石の幾何学的配置に従って引力あるいは斥力の相互作用が出現する。分子の場合には光励起と同時に分子上には遷移モーメントが出現し、この遷移モーメント間の引力あるいは斥力の相互作用が励起準位のエネルギー・シフトを誘起する。励起準位の低エネルギー側への移行はスペクトルの長波長シフト、高エネルギー側への移行は短波長シフトに対応する（図-7）。分子の遷移モーメントを μ 、2つの遷移モーメント間の距離を r 、なす角度を θ で表わすと、相互作用エネルギー ΔE は下式のように、 μ 、 r 、ならびに分子配列の幾何学的因子 ($1-3\cos^2\theta$) で表わされる⁶⁻⁹⁾。

$$\Delta E = |\mu|^2 (1-3\cos^2\theta) / r^3$$

幾何学的因子 ($1-3\cos^2\theta$) と距離 r が結晶構造（分子配列）と関係する項である。2つの遷移モーメントの配置として“head-to-tail” ($\uparrow\downarrow$) と“parallel” ($\uparrow\uparrow$) が

表-1 電磁石と分子

電磁石の集合体	分子の集合体
通電されていない電磁石	基底状態の分子
通電 通電により磁石となった電磁石 誘起磁気モーメント間の相互作用 相互作用エネルギー(引力&斥力)	光照射 光励起された分子 遷移モーメント間の相互作用 励起準位の高エネルギーあるいは 低エネルギー側へのシフト

図-7 励起子結合効果

可能であり、前者は励起準位の低エネルギー側へのシフト (red shift)、後者は高エネルギー側へのシフト (blue shift) に対応する。↑↓の時は遷移モーメントが相殺され、禁制遷移となる。長波長シフトあるいは短波長シフトを決める臨界面角は ΔE がゼロとなる角度 ($\theta = 54.7^\circ$) である。また、遷移モーメントがお互いに斜めに配置した構造では遷移モーメントの和と差に対応して2つの電子遷移が出現する。これを Davydov 分裂と呼ぶ。

上述の双極子-双極子の相互作用の式は ESR や NMR の微細構造を議論する時に現れる馴染みある式である²⁾。また、励起子結合効果は特に新しい理論ではなく、既にアントラセンやテトラセンなどの有機結晶⁶⁻⁹⁾ やシアニン色素のJ-会合体¹⁰⁻¹²⁾ の電子スペクトルの帰属に使われた。しかし、励起子理論が顔料の電子構造の研究に積極的に使われた例はなかったように思う。筆者は励起子結合効果の重要性に注目し、本理論を種々の有

機顔料 (黒色ペリレンの2つの結晶変態¹³⁾, チオピロロピロールの3つの結晶変態¹⁴⁾, 更に、5種類のピロロピロール顔料¹⁵⁾) に適用してその妥当性を立証した。

3. フタロシアニン顔料の電子構造

3.1 分子歪みが大きな系：

チタニルフタロシアニン (TiOPc)¹⁶⁾

分子が溶液から固体に移行する際に分子が歪み (対称性の低下)、この歪みが電子スペクトルに多大な影響を与える事がある。特に、TiOPc, VOPc, PbPc のように中心金属原子が大きく、中央部の4つの窒素原子が作る平面内には入れられないような場合に分子歪みが起こりやすい。つまり、分子が“自ら歪む”ことで分子間相互作用を分子内に取り込んでいるようなケースである。分子歪みは励起状態の2重縮退を解く摂動となり、エネルギー準位は分裂して2本の吸収バンドを与える。このうち長波長の吸収バンドが近赤外吸収を与える。この例を TiOPc で見てみよう¹⁶⁾。

図-8 に TiOPc の溶液スペクトルならびに蒸着膜スペクトル (結晶相 I, II & Y) を示す。溶液スペクトルは C_{4v} の対称性を反映して MgPc と同様に1本の鋭い吸収バンドを与えている (図-3)。結晶相 II と Y は非常に不自然なブロードなスペクトルを示し、吸収端は近赤外領域まで延びている。ここでは結晶相 II の近赤外吸収のメカニズムを考察する。図-9 の TiOPc を見て、分子が歪んでいる事を想像するのは難しいが、近赤外吸収を示すチオピロロピロール (結晶変態 III) が溶液から固体に移行する際に対称性 C_4 から C_2 に下がっている事実にヒントを得た¹⁷⁻¹⁸⁾。歪みの程度を定量化する手段として、中心部の4つの窒素原子の作る面 (plane 1) とコーナーにあるベンゼン環 (plane 2) のなす角度を測り、も

図-8 TiOPcの溶液スペクトル(溶媒: 1-クロロナフテン)と蒸着膜スペクトル(結晶相 I, II & Y)

図-9 TiOPcの分子構造(結晶相II)

しこの角度が全部等しければ、 C_{4v} の対称性があると判断した。表-2に結果を示す。ここで、溶液状態はMOPAC93¹⁹⁾で構造最適化した分子構造を意味し、Y-RietveldはRietveld法でY型結晶をシュミレーションしたものである²⁰⁾。溶液状態ではほぼ C_{4v} の対称性が保たれ、A, Bの2本の遷移は縮退し、1本の電子遷移を与える。これは図-8の溶液スペクトルからも明らかである。結晶変態Iでは C_{4v} の対称性は失われているが、それほどひどく歪んでいない。これに対し、結晶変態IIの分子(C_1)はひどく歪んでいる事がわかる。こ

の歪みにより、2重に縮退していた励起状態が分裂する事は容易に予想される。

分子歪みが電子スペクトルに及ぼす効果はX線座標を使った分子スペクトルの計算(INDO/Sハミルトニアン²¹⁾)で検討出来る。計算結果を表-3に示す。挿し絵のA, Bが遷移モーメントの方向である。 C_{4v} の対称性を保持する溶液状態では、縮退した1本の鋭いスペクトルを予測させる。結晶変態Iでは同程度の振動子強度を持つ2本のスペクトルに分裂し($\Delta\lambda=21\text{nm}$)、これはブロードなバンドの出現を予想させる。また、結晶変

表-2 TiOPc 結晶相 (I, II & Y-Rietveld) における分子歪み

平面 1	平面 2	結晶相 I (C_1)	結晶相 II (C_1)	結晶相 Y-Rietveld (C_1)	最適化構造 (C_{4v})
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C 2...C 7	6.1°	7.9°	7.8°	7.1°
"	フェニル環 C 10...C 15	7.7°	11.8°	11.8°	7.1°
"	フェニル環 C 18...C 23	6.5°	6.2°	6.2°	7.0°
"	フェニル環 C 26...C 31	5.8°	1.2°	1.2°	6.8°
双極子モーメント (デバイ)		3.91	3.79	3.81	3.24

表-3 TiOPc 結晶相 (I, II & Y-Rietveld) における分子スペクトル計算

	吸収バンドA (遷移: 97→99番目の軌道)			吸収バンドB (遷移: 97→98番目の軌道)		
	波長 (nm)	振動子強度 (f)	双極子モーメント (デバイ)	波長 (nm)	振動子強度 (f)	双極子モーメント (デバイ)
結晶相 I (C_1)	716.4	0.765	4.01	737.8	0.850	4.07
結晶相 II (C_1)	678.8	0.624	3.98	775.1	1.023	4.03
結晶相(Y-Rietveld C_1)	678.6	0.625	4.00	774.5	1.022	4.04
最適化構造(C_{4v})	736.9	0.803	3.30	738.0	0.800	3.29

*98ならびに99軌道は C_{4v} 対称性のために縮退

態IIでは分裂幅は極めて大きく ($\Delta\lambda = 96\text{nm}$), 振動子強度も長波長側が大きくなっている。これは明らかにA, Bの2本のスペクトル線を与えるであろう。

単結晶の偏光反射スペクトルで結晶相IIのエネルギー分裂を検討したのが図-10 (a) である。分子面上で偏光板を回転させ、A方向の遷移とB方向の遷移の分離を行った。A成分のピークは660nm, B成分は860nm (近赤外吸収) と明瞭に分離され、お互いに直交するA, B成分がそれぞれ独立のピークを与えている。更に、反射率はA成分が約8%, B成分が約16%で、A成分の振動子強度はB成分の半分程度である。A, B成分の差200nmはバンドの分裂幅を与える。これらの結果は表-3の計算結果と定性的に非常に良く一致する。また、A, B成分を合成したスペクトル (45°の角度で偏光を入れる) は図-10 (b) のスペクトルを与え、これ

は図-8の蒸着膜 (結晶相II) のスペクトルと一致する。

以上の結果を図-11で整理すると、TiOPc分子は溶液状態では C_{4v} の対称性を持ち、励起状態は2重に縮退している。その結果、A, B方向に遷移モーメントを持つ光学遷移は重なり、1本の吸収バンドとなる。しかし、溶液から固体に移行する際に分子は分子間相互作用により歪みを生じ、分子の対称性は C_{4v} から C_1 に降下する。分子歪みにより励起状態の2重縮退が解け、励起エネルギー準位は分裂する。その分裂幅は分子歪みの度合いに比例する。分子歪みがそれほど大きくない結晶相Iでは分裂幅も小さいが、分子が大きく歪んだ結晶相IIでは約 3250cm^{-1} の分裂幅となる ($2|\beta|$)。励起エネルギー準位の分裂に伴い、2本の光学遷移 (遷移モーメントAおよびB) が出現し、その長波長成分が近赤外吸収

図-10 (a)TiOPc(II)の偏光反射スペクトル(測定面: $(10\bar{1})$)と遷移モーメント(A&B) (b)合成した反射スペクトル

($\pi-\pi^*$ 遷移)を与える。

上記の結果は分子の歪みを考慮した計算と単結晶の偏光反射スペクトルとが半定量的に良く一致する事を示している。しかし、良く考えてみると1分子のスペクトル計算と固体スペクトルがこれほど良く一致するのは不思議な感じがする。しかし、TiOPc分子のように比較的歪みやすい分子¹⁶⁾では、分子が自ら歪む事により分子間の相互作用を分子座標の中に取り込んでいると考える事が出来る。この現象は柔らかいマシュマロ(marshmallow)を箱の中に詰めた時にマシュマロが自ら歪む事に例えられるであろう。このような理由で固体状態でありながらも、スペクトルは“歪んだ分子”固有のスペクトルとなる訳である。

3.2 分子歪みと励起子結合効果が共に小さな系：

無金属フタロシアニン(MfPc)²²⁾

MfPcの溶液ならびに β 型の蒸着膜スペクトルを図-4に示す。MfPcは通常、完全な平面分子と考えられている。しかし、安定構造である β 型の結晶構造を注意深く観察すると、分子の対称性が D_{2h} から C_i に降下してい

図-11 TiOPcの分子歪みとエネルギー分裂

分子式	:	$C_{32}H_{18}N_8$
分子量	:	514.55
晶系	:	単斜晶系
空間群	:	$P2_1/a$
格子定数	:	$a=19.870(7)\text{\AA}$ $b=4.731(7)\text{\AA}$ $c=14.813(7)\text{\AA}$ $\beta=121.98(4)^\circ$
体積	:	$1181(1)\text{\AA}^3$
Z	:	2

図-12 MfPcのORTEP図と結晶学的パラメーター

ることが明らかになった²³⁾。MfPcの結晶構造は既に1936年にRobertson²⁴⁾により解析されているが精度が不十分であったので再度構造解析を行った。

図-12にORTEP図と結晶学的パラメーターを示す。TiOPcの場合と同じ手法で歪みの程度を検討した結果が表-4である。MOPAC93¹⁹⁾で構造最適化した分子はどの角度も等しく D_{2h} の対称性を持ち完全な平面構造を取るのに対し、結晶状態では分子の対称性は C_i に降下している。

表-4 MfPc の分子歪み

平面 1	平面 2	2 面角 (度)	
		X線 (β 相)	最適化構造 (溶液)
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C 2...C 7	1.86	0
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C10...C15	2.32	0
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C18...C23	-1.86	0
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C26...C31	-2.32	0
分子の対称性		C_i	D_{2h}

表-5 MfPc のスペクトル計算

	計算値		実験値	
	吸収極大 (nm)	振動子強度	吸収極大 (nm)	モル吸光係数 ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) / 吸光度
溶液 ^a (D_{2h})	A : 630.8	0.693	664.0	1.44×10^5
	B : 646.6	0.727	698.5	1.64×10^5
	$\Delta\lambda = 15.8$ (387cm^{-1})		$\Delta\lambda = 34.5$ (744cm^{-1})	
β 相 ^b (C_i)	B : 690.3	0.837	651.5	1.71
	A : 744.5	0.773	712.0	1.78
	$\Delta\lambda = 54.2$ (1055cm^{-1})		$\Delta\lambda = 60.5$ (1304cm^{-1})	

^a 1-クロロナフタレン溶液, ^b 蒸着膜

分子歪みのスペクトルへの効果を調べるために INDO/Sハミルトニアン²¹⁾を用いてスペクトル計算を行った。最適化構造ならびにX線座標を用いたスペクトル計算結果と実験結果を表-5に示す。計算結果をみると溶液スペクトルに対応する構造最適化された構造 (D_{2h}) では遷移AとBのバンドのエネルギー差は 387cm^{-1} である。これに対し、結晶のX線座標 (C_i) を使った計算では 1055cm^{-1} となり約 668cm^{-1} ほど大きい。この差は分子の歪みによる分裂の効果である。実験値をみると溶液状態では 744cm^{-1} 、また蒸着膜では 1304cm^{-1} の値となり、約 560cm^{-1} の歪みの効果が認められる。しかし、この歪みの効果は TiOPc の場合と比

較するとかなり小さな値である。

図-13は杉綾模様 (herringbone) で積層した分子配列ならびに (001) 面で測定した単結晶の偏光反射スペクトルである。 b 軸に平行あるいは垂直などどちらの偏光においても MfPc の典型的な2つのバンドが認められる。しかし、反射極大は b 軸に平行な偏光の方が僅かに短波長側に位置している。この結晶軸による反射極大の差が Davydov 分裂である。Davydov 分裂が観測されていることは分子歪みの効果に加えて励起子結合効果も電子遷移に寄与している事を意味している。

吸収スペクトルの温度変化から、分子歪みの効果と励起子結合効果の寄与の分離を試みた。図-14 (a) は β

図-13 (a) MgPc の分子配列 (b) 偏光反射スペクトル (測定面: (001))

型の蒸着膜スペクトルの温度変化を 20K から 300K まで測定したものである。温度の降下に伴い長波長側のバンドは僅かに長波長側にシフトし (29.3cm^{-1})、短波長バンドは逆に短波長に変位している (153.7cm^{-1})。このような非対称のスペクトルシフトの解析から、分子歪みと励起子結合効果を分離することが出来る。図-14 (b) に示すように、温度の低下に伴い分子歪みが助長されるのであればエネルギー分裂 ΔE は高エネルギーならびに低エネルギー側に対称的に変位する事が期待される。この様子を大きな矢印で示す。これに対し、励起子結合効果は積層分子の遷移モーメントのなす角度が約 $58\text{--}60$ 度であることから短波長シフトとなる。この様子を示したのが小さな矢印である。すなわち、短波長側のバンドの温度効果は同位相で加算され、逆に長波長側のバンドは逆位相で足し合わされる事になる。これより、分子歪みの温度効果は 92cm^{-1} 、励起子結合効果は 62cm^{-1} となる。

図-14 (a) MgPc の蒸着膜スペクトルの温度変化 (b) 分子歪みと励起子効果

3.3 励起子結合効果が大きな系：

マグネシウムフタロシアニン (MgPc)²⁵⁻²⁶⁾

MgPc には近赤外吸収を示す X 相 (図-3) が存在することから、レーザープリンターの感光体さらに光合成のモデル物質としても注目されている。この X 相は蒸着膜をアセトン蒸気に曝露すると得られる。近赤外吸収のメカニズムを結晶構造を基礎として分子歪みと励起子結合効果の立場から考えてみたい。

MgPc の単結晶を気相ならびに液相から育成したところ 3 種類の結晶が得られた。気相から育成したものは空気中から水分を取り込むためか、構造解析中に多結晶化する事が判明した。目下、単結晶を毛细管に封入し、構造解析を行っている。これに対し、液相から得られた 2 種類の単結晶は意外なことに溶剤を 2 分子含んでいることがわかった²⁷⁾。

図-15 に *N*-メチルピロリドン (NMP) とメトキシエタノールから再結晶した単結晶の ORTEP 図を示す。また、結晶学的パラメーターを表-6 に示す。結晶 I は MgPc 分子の上下に水分子を 1 つずつ配位し、そ

図-15 MgPc の ORTEP 図 : (a)結晶 I (b)結晶 II

表-6 MgPc の結晶学的パラメーター

	結晶 I	結晶 II
分子式	$\text{MgPc}/(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{NMP})_2$	$\text{MgPc}/(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
分子量	773.15	689.03
晶系	単斜晶系	単斜晶系
空間群	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	2	2
a (Å)	6.876(2)	12.37(1)
b (Å)	21.427(4)	8.078(6)
c (Å)	12.994(6)	17.974(9)
β (°)	102.20(2)	109.70(7)
V (Å ³)	1871(1)	1690(2)

の横に水素結合で NMP 分子が結合している。Mg 原子は分子面内の 4 つの窒素原子と上下に位置する 2 つの酸素原子から成る sp^3d^2 の 6 配位錯合体を形成している。結晶 II も同様にメトキシエタノールの酸素原子が MgPc 分子の上下で Mg 原子に配位した 6 配位構造である。これまで 5 配位の MgPc 錯合体^{28, 29)}は知られていたが、6 配位の錯合体は初めてである。

MgPc の歪みを TiOPc 並びに MfPc と同じ手法で検討した結果を表-7 に示す。構造最適化した分子では完全な平面構造をとり、分子の対称性は D_{4h} である。これに対し、結晶 I および結晶 II の分子はいずれも対称性が降下し、 C_i 対称であった。特に、結晶 II の分子は平面からのずれが大きい。

歪んだ分子のスペクトル計算の結果を表-8 に示す。MgPc の構造最適化した分子 (D_{4h}) では励起準位が縮退しているので遷移 A と B が一致している。MgPc 分子のみに注目した計算結果を見ると、結晶 I よりも II の方

が歪みの程度が大きい事を反映して、バンド A と B の分裂幅は結晶 II の方が大きい。配位子を含めた計算 ($\text{MgPc}/(\text{H}_2\text{O})_2$ & $\text{MgPc}/(2\text{-methoxyethanol})_2$) でもこの傾向は認められる。しかし、分子歪みの光学吸収への効果は TiOPc の場合に比べると格段に小さい。

図-16 に結晶 I と II の分子配列を示す。結晶 I は a 軸に沿って MgPc と溶剤分子が個別にカラムを形成しているのに対し、結晶 II は b 軸方向に 6 配位錯合体のカラムが認められる。更に、結晶 I では MgPc 分子が近接しているのに対し、結晶 II では溶剤分子により MgPc の積層分子はかなり隔離されている。

結晶 I と II の偏光反射スペクトルを図-17 に示す。結晶 I では a 軸に垂直な偏光では 2 つの大きな反射バンドと近赤外領域に吸収肩が現れている。また、a 軸に平行な偏光では可視域の 2 つのバンドはほとんど消滅し、これに代わって近赤外域にバンドが出現している。結晶 II では b 軸に平行な偏光でも垂直な偏光でも可視域にフタロシアニンに特有な反射バンドが観測される。結晶軸方向により極大波長の位置に差が認められることから、Davydov 分裂である事がわかる。結晶 I および II の可視域のバンドがほぼ同じような波長域に認められる事や結晶 I の a 軸に平行な偏光で可視バンドが消滅し、近赤外バンドが出現している事実を考慮すると結晶 I の近赤外バンドは励起子結合効果による可能性が高い事が示唆される。実際、結晶 I では MgPc 分子の積層距離は短く、長波長に寄与する分子対が多い事が計算結果からも明らかになった。表-9 は 8 つの近接分子に基づくエネルギーシフト ($\Delta E = |\mu|^2(1 - 3\cos^2\theta)/r^3$) を計算したものである。遷移モーメント μ は X 線座標を使って INDO/S ハミルトニアン²¹⁾で計算し、r および θ は結晶

表-7 MgPc の分子歪み

平面 1	平面 2	結晶 I	結晶 II	最適化構造 (溶液)
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C 2...C 7	-3.38°	-9.46°	0.0°
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C10...C15	-1.46°	-13.51°	0.0°
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C18...C23	+3.38°	+9.46°	0.0°
N 1, N 2, N 3, N 4	フェニル環 C24...C31	+1.46°	+13.51°	0.0°
分子の対称性		C_i	C_i	D_{4h}

図-16 MgPc の分子配列: (a)結晶 I (b)結晶 II

構造から直した²⁷⁾。AA は積層分子の遷移モーメント A と A の相互作用, BB は遷移モーメント B と B の相互作用を示す。エネルギーの負の符号は長波長シフト, 正の符号は短波長シフトである。臨界角が 54.7 度より小さな分子対が長波長化に寄与する。エネルギーシフトの総和を取る意味は蒸着膜スペクトルと比較するためである。計算より約 -2730cm^{-1} の長波長シフトの結果が得られ, 定性的ではあるが実験結果を良く説明している事が

図-17 MgPc の偏光反射スペクトル: (a)結晶 I (測定面: (010)) (b)結晶 II (測定面: (001))

表-8 MgPc のスペクトル計算

		最適化構造		結晶 I		結晶 II	
		A	B	A	B	A	B
MgPc	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	711.6	711.3	693.2	692.2	706.9	697.9
	f	0.9058	0.9068	0.9401	0.9029	0.9224	0.8736
		$\Delta\lambda=0.3(7.0\text{cm}^{-1})$		$\Delta\lambda=1.0(20.5\text{cm}^{-1})$		$\Delta\lambda=9.0(183.5\text{cm}^{-1})$	
MgPc/ (H ₂ O) ₂ (NMP) ₂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$			A	B		
	f			704.0 0.8821	697.2 0.8404		
				$\Delta\lambda=6.8(137.9\text{cm}^{-1})$			
MgPc/ (2-methoxyethanol) ₂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$					A	B
	f					714.0 0.8790	702.9 0.8235
						$\Delta\lambda=11.1(221.9\text{cm}^{-1})$	

 $\lambda_{\max}$: 吸収極大 f : 振動子強度

図-18 結晶 I の反射スペクトル (合成図)

わかる。これに対し、結晶 II では溶剤分子が分子の積層方向に挿入されているので積層方向の励起子結合効果は小さく、また長波長化に結びつく分子対も存在しない。

再び、図-17 の結晶 I のスペクトルに戻ってみる。

図-18 は 2 つのスペクトルを合成したもので、これは偏光をかけない時のスペクトルに相当する。このスペクトル形状は X 型の吸収スペクトル (図-3) に極めて類似している。結晶 I が 2 分子の水を配位していること、更に気相から得られた単結晶が空气中に放置すると直ちに多結晶化する事などを考慮すると、X-型の結晶相も水分子を含んでいる事が示唆される。そこで、X-型の蒸着膜をガラス基板から剃刀で削ぎ落とした試料の重量熱分析を行った (図-19)。その結果、160, 260°C でそれぞれ水の 1 分子、2 分子に相当する重量変化が認められ、X 相は MgPc/(H₂O)₂ の構造を取る事がわかった。これまで、X 相は MgPc 単独の分子配列に基づく結晶相と考えられていたが、実は、2 分子の水を配位した MgPc/(H₂O)₂ の集合体である事が明らかになった。近赤外吸収を示す結晶 I (MgPc/(H₂O)₂(NMP)₂) ならびに X 相 (MgPc/(H₂O)₂) が 2 分子の水を含むことから、水を 2 分子配位した MgPc の錯合体は長波長

表-9 MgPc/(H₂O)₂(NMP)₂の励起子結合効果に基づくスペクトルシフト
—(0, 0, 0) 分子と 8 つの最近接ペア—

Transition moment	Site	Number of Molecules	$r(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$
AA	(1, 0, 0)	2	6.860	50.80	-853
	(0, 0, 1)	2	13.000	54.85	3
	(1, 0, 1)	2	13.367	28.14	-770
	(1, 0, -1)	2	15.920	78.48	301
BB	(1, 0, 0)	2	6.860	51.14	-686
	(0, 0, 1)	2	13.000	38.01	-477
	(1, 0, 1)	2	13.367	63.77	210
	(1, 0, -1)	2	15.920	23.68	-457
Total		16			-2730

図-19 X型 MgPc の熱重量分析

シフトを誘起する分子配列を取りやすいことが示唆される。

最後に、何故 MgPc が水分子を配位しやすいかを検討してみよう。まず、MgPc の潮解性が考えられる。一般に周期律表の同族の中では上から下に行くに連れてイオン化ポテンシャルが減少する。アルカリ土類金属では Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra の順番に電子を受け入れる性質から電子を放出する性質へと変化する。すなわち、Be, Mg では電子対を受け入れる傾向が強く、水の酸素原子の非共有電子対（ローンペア）を空軌道に取

り込んだ錯体を形成しやすいと考えられる。実際、Be, Mg の潮解性は良く知られた性質で多くの水和物が存在する³⁰⁾。これに対し、イオン化ポテンシャルが比較的小さな Sr, Ba では電子を押し出す傾向が強く、水和物が形成されることはない³⁰⁾。

BePc や MgPc では分子面で既に 4 つの窒素原子が配位した 4 配位錯体を形成しているが、これに加えて分子面の上下で水分子などを取り込んで 6 配位構造をとる事が出来る。つまり、水の酸素原子のローンペアが Be や Mg 原子の空軌道に入り 6 配位錯体となる。実際、BePc が 2 分子の水を配位した 6 配位構造をとることは Robertson により既に 1936 年に報告されている³¹⁾。以上のことから、MgPc の 6 配位構造は Pc の性質というより Mg の属性（潮解性あるいは電子対を受け入れやすい性質）による効果と考えられる。

Cu, Fe, Co, Ni, Pt などの遷移元素では通常 6 配位の錯体が広く知られている（例えば、Fe(CN)₆⁴⁻）が、金属フタロシアニンでは 4 配位のみである。しかし、見方を変えると固体状態では 6 配位構造を取っている事がわかる。杉綾模様（herringbone）で分子が積層する CuPc の例で考えてみよう。分子平面では中心の Cu 原子に 4 つの窒素原子が配位している。また、分

図-20 CuPc の固体状態における 6 配位構造 :
N*, N** はそれぞれ CuPc 分子の上下に位置
するアザメチン窒素原子

子の上下の空軌道には、図-20 に示すように上と下に位置する CuPc 分子のアザメチン窒素原子のローンペアが入り、結晶中では 6 配位の錯合体が形成される³²⁾。このように考えれば、MgPc や他の金属フタロシアニンの 6 配位構造も統一的に理解する事ができる。

4. おわりに

本稿ではフタロシアニン顔料の電子構造の解明には励起子結合効果と分子歪みの双方が重要である事を強調した。一般に有機顔料の吸収係数(遷移モーメント)は非常に大きいので、分子が規則正しく並んだ結晶状態では Davydov 分裂やスペクトルシフトが(程度の差こそあれ)起こっていることが多い。また、分子歪みの効果も重要でフタロシアニンのように励起準位が縮退している場合はエネルギー分裂を誘起し、スペクトルが大きく変化する事がある。また、分子の対称性が低下する事により、双極子モーメントも大きくなり、2 量体的な分子配列が出現する事がある。この場合には新たな分子配列に起因する励起子結合効果が期待される。分子歪みに基づくエネルギー分裂と励起子分裂を偏光反射スペクトルだけで区別する事は難しい。その理由は分裂した 2 本のバンドの遷移モーメントはどちらの場合にも直交するからである。分子の歪みを検討するなり、あるいは吸収スペクトルの温度変化の実験から両者を分離する必要がある。また、分子歪みが原因で大きな分裂が生じるのは分子の対称性が C_1 まで低下した時であり、 C_1 程度では僅かな分裂しか示さない。今後この点をもう少し深く解明したいと考えている。

以下に TiOPc, MfPc, MgPc の分子歪みと励起子

結合効果の立場から検討した結論を述べる。

1. 中心金属が大きくフタロシアニン骨格から突出したオキソフタロシアニン (TiOPc, VOPc 等) や鉛フタロシアニンなどでは分子歪みは顕著な効果となり、分子の対称性も C_{4v} から C_1 に降下する。この分子歪みにより励起準位の縮退が解かれ大きなエネルギー分裂を生じる。この長波長の成分が近赤外吸収を与える。この場合、励起子結合効果は歪みの効果に比べるとかなり小さいと考えられる。
2. 完全な平面分子と考えられている MfPc, CuPc, MgPc などでも固体状態では分子は軽度歪み、その対称性も C_1 に降下している。この時も励起準位の分裂を誘起するがその分裂幅は小さく、励起子結合効果としての Davydov 分裂やスペクトルシフトが優勢となる事が多い。
3. 近赤外吸収を示す MgPc の X 相は MgPc 分子の配列に基づくものと考えられていた。しかし、MgPc は通常の雰囲気では空気中より水分子を取り込み、MgPc/(H₂O)₂ の錯合体を形成する。MgPc の近赤外吸収は MgPc 自身の分子配列に基づくものではなく、MgPc/(H₂O)₂ の配列に起因する励起子結合効果によるものである。

本稿で述べた TiOPc の研究は Ciba-Geigy 在職中に行ったもので、共同研究者の Rihs 女史と Karfunkel 教授に謝意を表す。また、MfPc と MgPc の研究は大学院博士課程の松本真哉君と遠藤彩映さんと一緒に行った研究である。

文 献

- 1) 大岩正芳: 群論と分子, 化学同人, 1969.
- 2) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門 (上)(下), 化学同人
- 3) 水口 仁: 色材協会誌 70, 393 (1997).
- 4) 水口 仁: 日本結晶学会誌 39, 188 (1997).
- 5) 水口 仁: 日本画像学会誌 37, 256 (1998).
- 6) M. Kasha: *Spectroscopy of the Excited State*, Plenum Press (1976) p. 337.
- 7) D. P. Craig and S. H. Walmsley: *Excitons in Molecular Crystals*, W. A. Benjamin, Inc. New York (1968).
- 8) R. M. Hochstrasser: *Molecular Aspects of Symmetry*, W. A. Benjamin, Inc. New York Amsterdam (1966).
- 9) A. S. Davydov: *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962).
- 10) T. Kobayashi: *J-aggregates*, World Sci-

- entific Publishing Co. Ltd. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1996).
- 11) A. P. Marchetti, C. D. Salzberg and E. I. P. Walker : *J. Chem. Phys.* **64**, 4693 (1976).
 - 12) K. Norland, A. Ames and T. Taylor : *Photogr. Sci. Eng.* **14**, 295 (1970).
 - 13) J. Mizuguchi : *J. Appl. Phys.* **84**, 4479 (1998).
 - 14) 水口 仁 : 電子写真学会誌, **37**, 58 (1998).
 - 15) 水口 仁 : 色材協会誌, **72**, 432 (1999).
 - 16) J. Mizuguchi, G. Rihs and H. R. Karfunkel : *J. Phys. Chem.* **44**, 16217 (1995).
 - 17) J. Mizuguchi, M. Arita and G. Rihs : *Acta Crystallogr.* **C47**, 1952 (1991).
 - 18) J. Mizuguchi, A. C. Rochat and G. Rihs : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 607 (1992).
 - 19) J. J. J. Stewart : *MOPAC93* (Fujitsu).
 - 20) K. Oka, O. Okada and K. Nukada : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2181 (1992).
 - 21) M. C. Zerner : *ZINDO*, A General Semi-Empirical Program Package, Department of Chemistry, Univ. of Florida, Gainesville, Florida 32611.
 - 22) J. Mizuguchi and S. Matsumoto : *J. Phys. Chem. A*, **103**, 614 (1999).
 - 23) S. Matsumoto, K. Matsuhama and J. Mizuguchi : *Acta Crystallogr.* **C55**, 131 (1999).
 - 24) J. M. Robertson : *J. Chem. Soc.* 1195 (1936).
 - 25) S. Matsumoto, A. Endo and J. Mizuguchi : *Proc. of PPIC / JH'98*, 163 (1998).
 - 26) A. Endo, S. Matsumoto and J. Mizuguchi : *Proc. of PPIC / JH'98*, 167 (1998).
 - 27) S. Matsumoto, A. Endo and J. Mizuguchi : submitted to *Z. Kristallogr.*
 - 28) M. S. Fischer, D. H. Templeton, A. Zalkin, M. Calvin, : *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2622 (1971).
 - 29) B. Aßmann, G. Ostendrop, G. Lehmann, H. Homborg : *Z. anorg. allg. Chem.* **622**, 1085 (1996).
 - 30) J. A. Duffy : *General Inorganic Chemistry* (2nd edition) Longmans, Green and Co. Ltd. (1974).
 - 31) R. P. Linstead and J. M. Robertson : *J. Chem. Soc.* 1736 (1936).
 - 32) C. J. Brown : *J. Chem. Soc. (A)*, 2488 (1968).