

1E20

フタロシアニン分子の2分子間相互作用に関する理論的研究

(大阪大院・理¹, 大阪大院・工², 大阪大・先端科学イノベーションセンター³)

○安田 泰雅¹, 柳澤 将², 森川 良忠², 萬関 一広³, 柳田 祥三³

フタロシアニンは、光の吸収スペクトルが可視光領域であり耐光性や耐久性に優れ、低コストで生産できるという特性を持った分子である。その為、発光ダイオード、太陽電池、ガスセンサー、薄膜トランジスター等の幅広い応用が期待されている[1]。本研究では、亜鉛フタロシアニン誘導体の分子間相互作用による電子的性質の変化について報告する。フタロシアニン2量体は、分子間相互作用から引き起こされるHOMOとLUMOのDavydov分裂[2]によりバンドギャップが小さくなり、さらに置換基の影響により可視光領域の吸収スペクトルが分裂すること[3]が知られている。これらの性質を利用して光の吸収波長領域を制御し、可視光照射による電子の励起が起こりやすいフタロシアニン誘導体を第一原理電子状態計算で予測することが本研究の目的である。

計算方法としては密度汎関数理論を用い、擬ポテンシャルと平面波基底関数を用いたPBE法[4]と、6-31G(d)基底関数を用いたB3LYP法[5]で計算を行った。さらに、分子間相互作用で重要となるファンデルワールス相互作用の補正を取り入れた[6]。初めに、図1と図2のフタロシアニン誘導体より、置換基が光の吸収スペクトルを分裂させバンドギャップを小さくすることを確認した[3]。次に、図2のフタロシアニン誘導体の2量体より、Mulliken population解析を用いて分子軌道間の相互作用を求めた。LUMO同士の相互作用によりLUMOの4重縮退が2重縮退になり、さらにHOMOとLUMOの相互作用によりLUMOの2重縮退が解ける事を明らかにした。二量体を結合している分子間相互作用はファンデルワールス力を中心であり、分子間相互作用による構造の歪みは小さく、分子軌道にほとんど影響を与えないことも明らかにした。

次に、可視光を吸収しやすい構造を探すために、どのような2量体構造が最もバンドギャップが小さくなるかを解析した。図1の置換基の無い2分子のフタロシアニンを平面が向かい合うように3Åの距離を離して配置し、分子を分子面に水平方向で2通りの方向(図1のDirection1とDirection2)に少しずつ移動させた構造を作成した。その構造での全エネルギー(図3)、バンドギャップ(図4)、HOMOとLUMOの分裂の度合い(図5、図6)の関係についてまとめた。一方の方向(Direction2)に移動させた場合は図4から図6で波動関数のノードの位置に対応した振動が見られ、図3と図4を比較することにより不安定な構造ほどバンドギャップが小さくなるという結果が得られた。図4、図5、図6を比較することにより、分子軌道の分裂が大きくなるほどバンドギャップが小さくなる

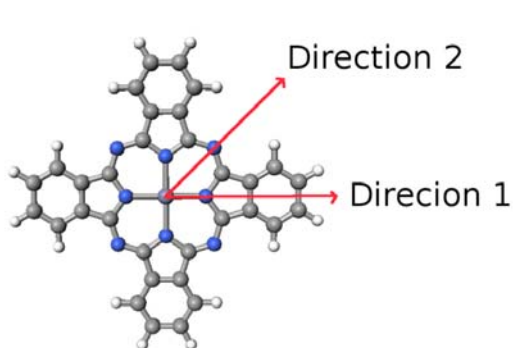


図1 : Zn Phthalocyanine

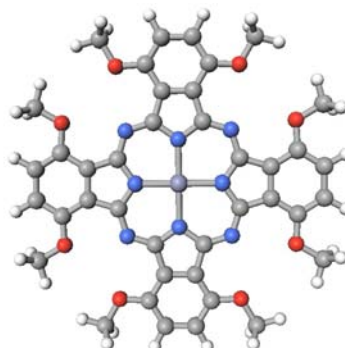


図2 : Zinc 1,4,8,11,15,18,22,25-Octamethoxyphthalocyanine

いう結論も得られた。

さらに、フタロシアニン誘導体の2量体の光吸収スペクトルを計算し、置換基や分子間相互作用によりどのように吸収スペクトルが変化するかを調べ、光励起を起こしやすいフタロシアニン誘導体を探索する。詳細は当日発表する。

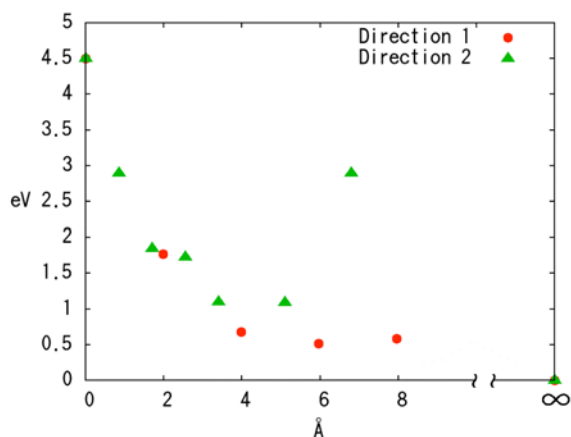


図3：結合エネルギーの変化

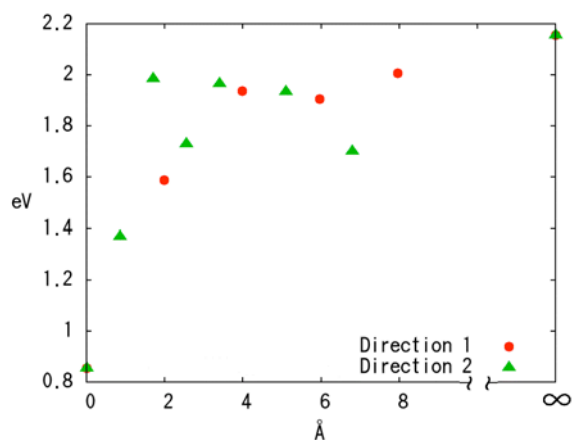


図4：バンドギャップの変化

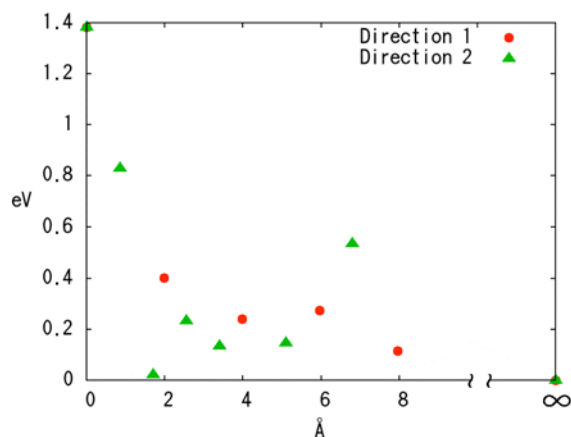


図5：HUMOの分裂の変化

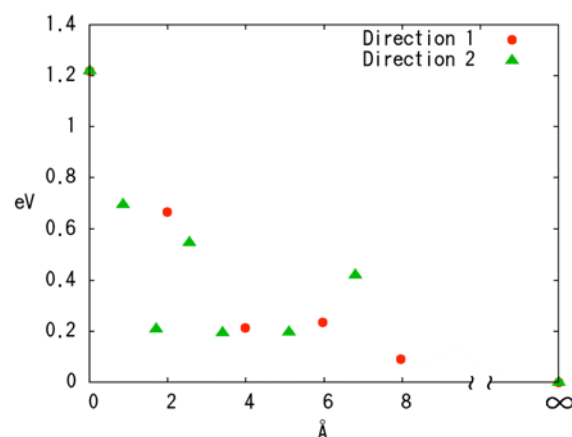


図6：LUMOの分裂の変化

参考文献

- [1] K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard, Applications of Phthalocyanines. The Porphyrin Handbook, vol. 19 (Academic Press, San Diego, 2003).
- [2] Y. Asano et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 4516 (2007)
- [3] N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, and E. A. Luk'yanets, Chem. Eur. J. 9, 5123 (2003)
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996), Erratum: Phys. Rev. Lett., 78, 1396 (1997).
- [5] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [6] S. Grimme, J. Comput. Chem. 27, 1787 (2006).