

金属光沢有機分子結晶の電子構造

(千葉大理) ○小田将人、中山隆史

【序】

小倉らが開発した 1-アリル-2-(2-チエニル)-5-[5-(トリシアノエテニル)-2-チエニル]ピロール(以下(1)分子)は、通常の有機溶媒中では青色を呈しているが、少し濃縮すると分子が平面状に配列し(図1,[1]より)、その平面が層状に積層して分子結晶を形成し、金属光沢を示す(図2,[1]より)というユニークな性質を持っている。[1] またこの結晶は、図1にあるように各分子間の距離が短く、 π 軌道同士が近いことから、これらの性質は π 軌道が、通常の有機分子結晶のように積層方向ではなく、横方向に相互作用しているためであると考えられている。しかし、電子状態の立場からの説明は未だされていない。そこで、本研究では(1)分子、及び分子結晶の電子構造を理論計算により検討した。

【方法】

(1)分子が、1分子、2分子の系に対しては、ab initio 分子軌道計算(RHF/6-31G**)により分子軌道関数、軌道エネルギーの計算を行った。また、(1)分子が、1分子、および分子結晶を作っている系に対しては、密度汎関数法に基づく第一原理計算によりバンド構造、光学的吸収スペクトルの計算を行った。後者の計算で1分子を扱う場合、repeated molecule の幾何学的配置を用いた。

【結果】

分子においては、バンドギャップ付近の電子状態は、 π 軌道によって形成される。特に、HOMO状態はチオフェンやピロールの5員環に局在した軌道(図3)、LUMO状態はシアン基に局在した軌道(図4)から作られ、最低エネルギーの光学励起はこれらの状態間での電荷移動型であり、光学的励起強度も、この励起に対して最も大きくなる(図5)。また、この分子は基底状態では分極している。

積層した結晶を形成すると、これらバンドギャップ周りの状態は積層方向の各々異なる2分子間で強く混成し、この混成が原因となって1分子内での局在中心が変化する。この電子状態の変化に対応して、光吸収スペクトルは、レッドシフトし、ブロードになる(図6)。

軌道の分子間混成が重要なのは、積層面内でなく、積層方向の2分子である。主な積層方向の電子状態間相互作用には、分子が大きいためにいくつかのパターンがあり、各々が異なる電子状態の変化をもたらす。

これらの分子軌道混成の仕方を、フェニル基に結合する置換基を変えることによって変化させ、それに対応して結晶の光学的性質を予測することで、分子設計の指針となりうる。

参考文献 [1] K.Ogura, *et. al.* :Bull.Chem.Soc.Jpn.75 (2002) 2359

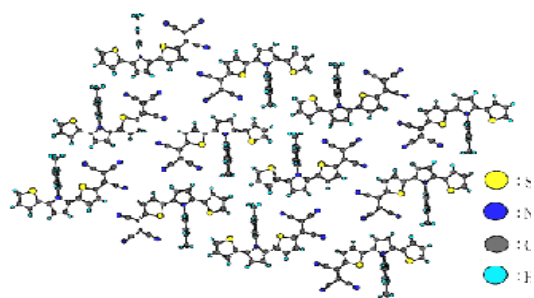
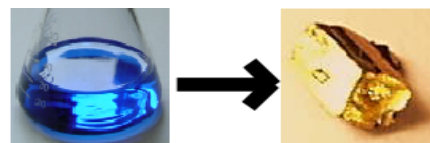


図 1 (1) 分子の形成する分子結晶面



溶液中 結晶

図 2 分子単体から結晶での
光学的変化

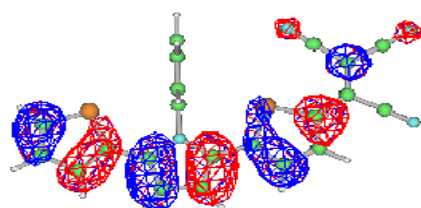


図 3 (1) 分子 HOMO 状態の
分子軌道

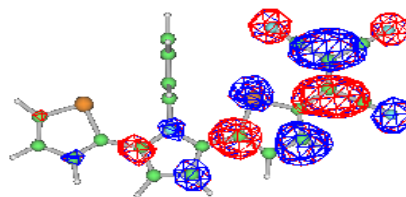


図 4 (1) 分子 LUMO 状態の
分子軌道

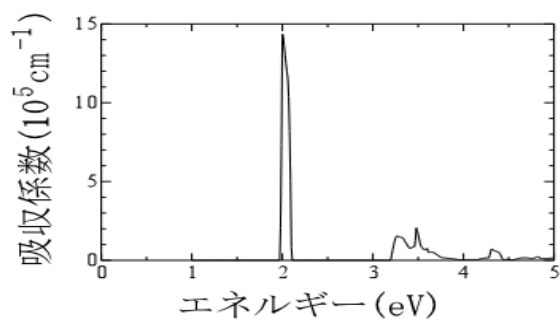


図 5 (1) 分子の
吸収スペクトル

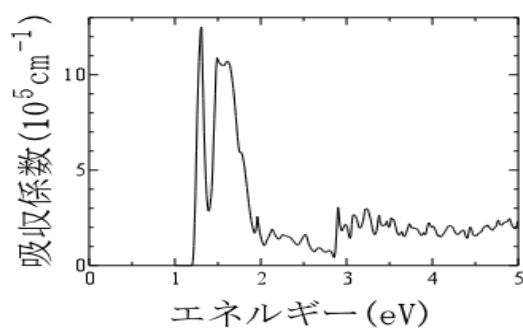


図 6 分子結晶のときの
吸収スペクトル