

有機分子集合体の電子構造の研究

Study on electronic structures of organic molecular aggregates

京都大学化学研究所 分子集合解析

吉田弘幸

背景と目的

有機固体は、有機分子がファンデルワールス力や静電力のような弱い相互作用で集合した固体である。このような有機固体では、多形と呼ばれることとなる結晶構造をもつことが知られている。構造の変化に伴って、電子構造や物性にも大きな違いが現れるため、結晶構造と電子構造や物性の関係を調べることは重要な研究課題である。

鉛フタロシアニン(PbPc)は、物性の異なる 2 種類の多形(単斜晶[1]、三斜晶[2])が知られている。単斜晶は一次元に分子がスタックしており、 10^{-2} S m^{-1} [3]の高い伝導度を持つ。一方で、三斜晶では $10^{-10} \text{ S m}^{-1}$ [2]と伝導度に大きな違いがある。こうした電気伝導度の違いの要因として、それぞれの多形で最高占有軌道(HOMO)および最低非占有軌道(LUMO)のバンド分散に大きな違いがあることが示唆される。しかし、バンド構造を実験的に測定するには、結晶性の高い単一配向薄膜をそれぞれの多形について得なければならないが、そのような薄膜を得ることは難しい。結晶構造と電子構造を関連付けるには、第一原理による計算が有効である。このようなことから、PbPc の単斜晶と三斜晶についてエネルギーバンドを計算し比較した。

計算方法

結晶構造には、既報の単結晶 X 線回折のデータ[1,2]を用いた。電子構造は、Accelrys、Materials Studio 上の Dmo³により計算した。交換相互作用には GGA-PBE を、基底関数には DNP を用いた。

結果と考察

計算したバンド構造を下図に示す。対称点は $\Gamma(0, 0, 0)$ 、 $X(0.5, 0, 0)$ 、 $Y(0, 0.5, 0)$ 、 $Z(0, 0, 0.5)$ である。それぞれの多形には、いずれも単位格子中に独立な 4 分子があるため、準位は 4 つに分裂している。また、LUMO および LUMO+1 は単分子では縮退している。

単斜晶では 4 つのバンドの分裂幅は小さい。また、 π スタック方向である Γ -Z 方向にのみ一次元的なバンド分散がある。バンド幅は HOMO で 0.5 eV、LUMO で 0.6 eV であり、有機半導体としては大きい。このことは単斜晶が一次元的な伝導を示すことを示唆する。

一方、三斜晶ではいずれの方向についてもバンド分散は小さかった。また、各準位は 4 つのバンドに分裂している。 a' 軸の HOMO バンドに注目すると低エネルギー側の 2 本と高エネルギー側の 2 本でそれぞれ逆位相の分散曲線となっている。三斜晶では分子間接触のある凹面同士、凸面同士の二量体を a 軸方向に沿って形成しており、二量体中の分子軌道の位相によって結合性軌道と反結合性軌道に分裂していることに由来している。これは二分子層膜の光電子分光の結果[4]とよく一致している。

また、HOMO-1 バンドに着目すると、単斜晶では三斜晶と比べより HOMO に近接していることが判った。単斜晶では、シャトルコックの圧縮が確認されており、これは一次元カラム形成によるものと説明されている。結果、Pb-N 間の結合長が短縮し、Pb6s 軌道の不安定化につながったものと考えられる。

まとめ

本研究では、単斜晶と三斜晶について PbPc のエネルギーバンドを計算した。この結果、単斜晶では π スタック方向である Γ -Z 方向に一次元的なバンド分散がみられた。このバンド幅は HOMO で 0.5 eV、LUMO で 0.6 eV であり、有機半導体としては大きく、PbPc 単斜晶が高い伝導度を示すことと一致する。一方、三斜晶では、準位の分裂が確認され、バンド分散は小さかった。このことは三斜晶の伝導度が低いことを説明する。

本研究は、京都大学化学研究所の白石 龍、吉田弘幸、Richard MURDEY、佐藤直樹による研究である。

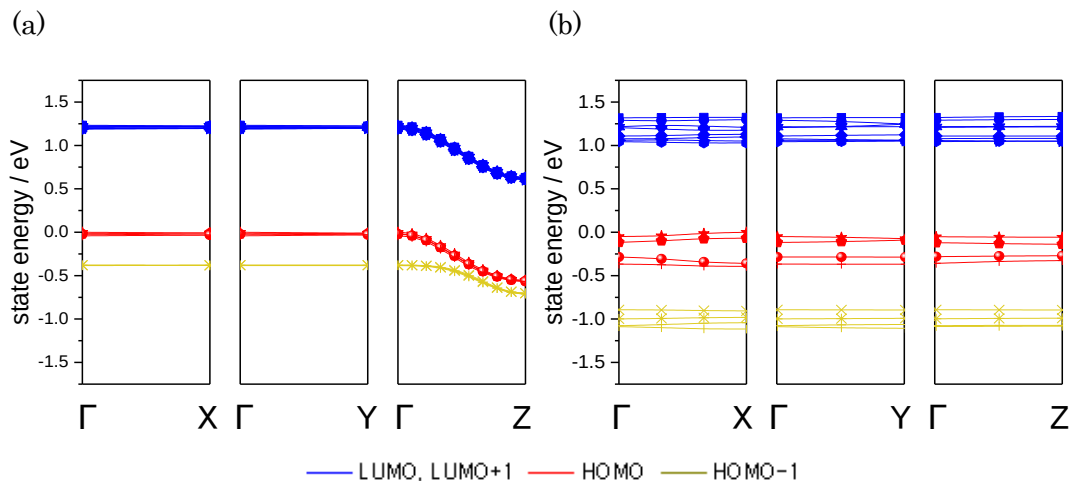


図 1: 鉛フタロシアニンの (a) 単斜晶と (b) 三斜晶のエネルギーバンド。

参考文献

- [1] K. Ukei, *Acta. Cryst.* (1973), B29, 2290.
- [2] Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, *Acta. Cryst.* (1982), B38, 766.
- [3] K. Ukei, K. Takamoto, E. Kanda, *Phys. Lett.* (1973), A45, 345.
- [4] S. Kera, H. Fukagawa, T. Kataoka, S. Hosoumi, H. Yamane, N. Ueno, *Phys. Rev. B* (2007), 75, 121305.