

## ヘキサアンミン遷移金属錯体の電子スペクトルの解析

○田中 翔悟、田村 克浩

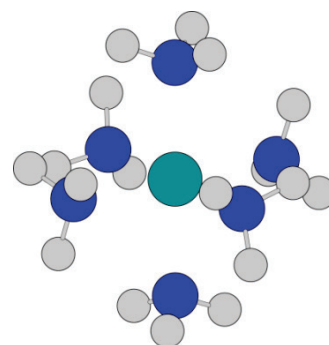
静岡県工業技術研究所（〒421-1298 静岡県静岡市葵区牧ヶ谷 2078）

## 【緒言】

Ru のビピリジル、トリピリジル錯体は色素増感太陽電池（DSC）の増感色素として高効率が得られることがわかっている。過去に代替として多くの中心金属が試行されてきたが、Ru を上回る効率の得られる色素は見つかっていない。また、Ru ビピリジル錯体について高効率を得られる原理についても、理論的な検証は十分になされていない。DSC の増感色素に求められる特性は、吸収波長、電子輸送効率、励起寿命といったものから、色素自体の安定性、電極材料に担持した状態の安定性など様々である。本研究では、吸収波長、電子輸送効率に着目し、Ru 錯体が高効率な理由を解明する一助とするため、Ru 及び 5 種の遷移金属を中心金属として、ab initio 分子軌道計算を行い、求めた HOMO-LUMO のエネルギーギャップ及び電子スペクトルを比較した。検討した 5 種の遷移金属中で最も Ru に近いエネルギーギャップを持っていたのは Fe であった。吸光波長については、中心金属による電子スペクトルの違いを評価した。

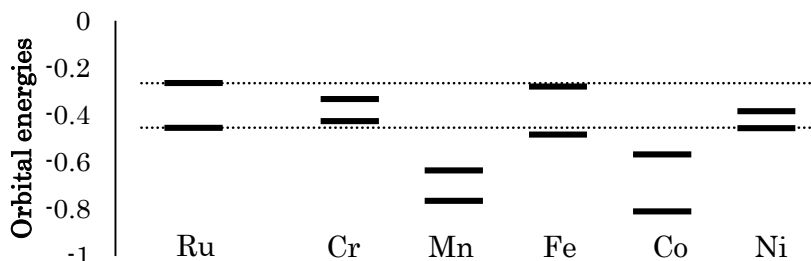
## 【方法】

計算の省力化のため、窒素の対電子で配位する六配位錯体の基本構造として図 1 に示したヘキサアンミン金属錯体  $M(NH_3)_6$  を対象とし、 $NH_3$  の回転角、2 つの N 原子と金属原子のなす角を固定するなど適宜拘束を加えた。中心金属は Ru、Cr、Mn、Fe、Co、Ni とした。GAUSSIAN03 を使用し、Z-matrix 座標系で計算条件 B3LYP/LANL2DZ による構造最適化計算を行った。電荷は Ru、Cr、Fe が 2、Mn、Co が 3 とし、スピン多重度は 1 とした。得られた構造について HOMO-LUMO のエネルギー準位、TD1 点計算（NStates=16）による励起エネルギーおよび振動子強度を求め、比較した。

図 1  $M(NH_3)_6$  錯体構造

## 【結果】

各  $M(NH_3)_6$  錯体の HOMO-LUMO のエネルギー準位を図 2 に示す。検討した五種の遷移金属のなかで、エネルギー準位、ギャップの大きさともに Ru に最も近いのは Fe であった。電子スペクトルを検討したところ、最大の振動子強度を持つ励起エネルギーは Ru の場合 4.5eV（270nm）付近に存在し、Fe の場合は 5.3 eV（235nm）付近とやや高エネルギー側に存在した。

図 2  $M(NH_3)_6$  錯体のエネルギー準位（下：HOMO、上：LUMO）