

RE₃N@C₈₀의 올리고페닐렌에리닐렌유도체의 빛흡수특성에 대한 량자화학적연구

장영민, 고순경

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에네르기 기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주라격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

최근 금속질화물을 포함한 풀러렌의 결면에 새로운 유기기능단들을 결합시켜 만든 나노재료들을 분자전자공학이나 생물공학분야에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1, 2]

올리고페닐렌에리닐렌(OPE)이나 올리고페닐렌비닐렌(OPV)을 전자주개로 하고 C₆₀이나 Y₃N@C₈₀을 전자받개로 리용하면 태양빛전지의 빛전기효율을 높일수 있다.[3, 4]

우리는 새로 개발된 량자화학계산방법인 PM7법을 리용하여 OPE-RE₃N@C₈₀(RE=Sc, Y, La)의 전자적구조를 계산한데 기초하여 그것들의 빛흡수특성을 평가하였다.

1. 계산모형과 계산방법

계산대상으로는 4가지 OPE-FD를 선정하였는데 여기서 FD는 전자받개로 되는 C₈₀과 RE₃N@C₈₀(RE=Sc, Y, La)을 표시한다.

OPE-RE₃N@C₈₀의 화학구조모형은 그림 1과 같다. 여기서 OPE는 C₈₀이나 RE₃N@C₈₀

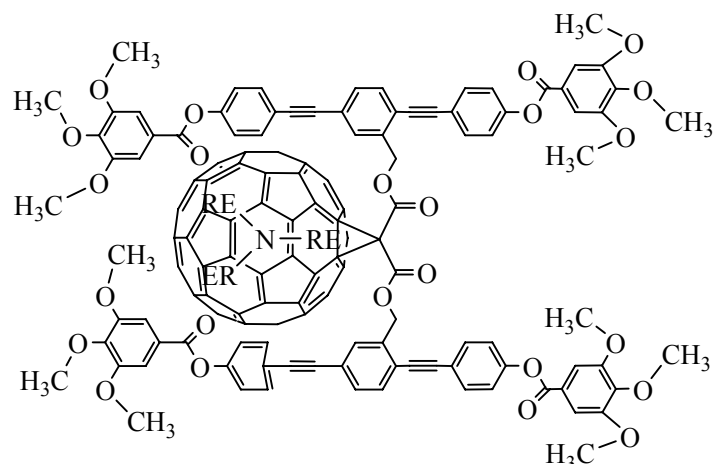


그림 1. OPE-RE₃N@C₈₀의 화학구조모형

에서 풀러렌의 [6, 6]위치에 결합되어있다.

계산모형들의 안정한 공간구조와 전자적구조는 MOPAC2016에 들어있는 PM7법으로 계산하였다. 이 방법은 희토류원소를 포함한 주기표의 대다수의 원소들에 대한 정확한 파라메터값들을 제공한다.

먼저 계산대상의 안정한 공간구조를 최적화한 다음 단일점 계산에 기초하여 배치간호상작용

을 계산하였다.

1중항1전자러기에 해당하는 배치는 HOMO와 LUMO부근의 20개의 MO(빈 MO 10개와 전자가 찬 MO 10개)로 구성하였다.

전자스펙트르는 이행에너지와 진동자세기에 기초하여 가우스형평활함수로 계산하였다. OPE-FD의 상대적안정성은 OPE-FD와 그것의 부분구조(OPE와 FD)의 총에너지(E_t) 사이의 차(ΔE)로 평가하였다.

2. 계산결과 및 해석

OPE-FD들의 공간구조를 최적화한 결과 유사한 공간배치를 가졌다.(그림 2)

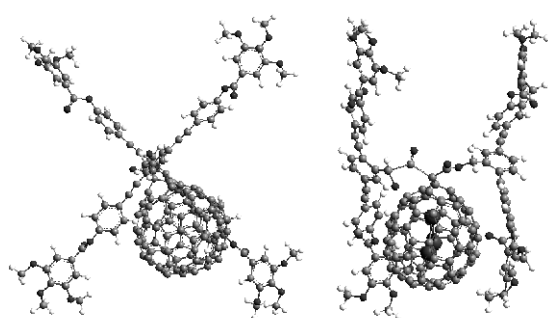


그림 2. OPE-FD의 최적공간구조

OPE-FD와 그것의 부분구조(OPE와 FD)사이의 에너지차(ΔE_t)는 표 1과 같다.

표 1. OPE-FD와 부분구조사이의 에너지차

OPE-FD	$\Delta E_t/\text{eV}$
OPE-C ₈₀	15
OPE-Sc ₃ N@C ₈₀	0
OPE-Y ₃ N@C ₈₀	1
OPE-La ₃ N@C ₈₀	-3

표 1에서 보는바와 같이 OPE-C₈₀이 제일 불안정하다. 그것은 부분구조 특히 C₈₀의 구조적변형때문이라고 볼수 있다. 가장 안정한것은 OPE-La₃N@C₈₀이며 다른 OPE-RE₃N@C₈₀들도 OPE-C₈₀보다 안정하다. 그것은 RE₃N@C₈₀에서 RE₃N으로부터 C₈₀으로 전자들이 이동하면서 안정화되기때문이다.

부분구조(OPE, C₈₀, RE₃N)들의 국부전하는 표 2와 같다.

표 2. 부분구조들의 국부전하(e)

부분구조	계산모형			
	OPE-C ₈₀	OPE-Sc ₃ N@C ₈₀	OPE-Y ₃ N@C ₈₀	OPE-La ₃ N@C ₈₀
OPE	0.012	0.071	0.037	0.069
C ₈₀	-0.012	-4.454	-3.976	-4.471
RE ₃ N	-	4.383	3.939	4.402

표 2에서 보는바와 같이 OPE와 FD사이에는 뚜렷한 전하이동이 없지만 OPE-RE₃N@C₈₀에서는 RE₃N으로부터 풀러렌에로의 전하이동으로 하여 풀러렌이 음전하를 띠게 된다. 즉 RE₃N으로부터 C₈₀으로의 전하이동량이 클수록 보다 안정한 OPE-RE₃N@C₈₀을 얻을수 있다는것을 알수 있다.

배치간호상작용법으로 구한 OPE-FD들의 전자스펙트르는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 OPE-C₈₀의 빛 흡수봉우리는 OPE-RE₃N@C₈₀에 비하여 긴 파장쪽으로 이동하고 최대 흡수세기는 OPE-RE₃N@C₈₀보다 약하다.

또한 모든 OPE-FD들이 가시선 및 근적외선대역에서 흡수를 가진다는것을 알수 있다.

OPE-C₈₀과 OPE-La₃N@C₈₀의 빛흡수에서의 차이는 HOMO와 LUMO의 에네르기준위차 (3.742, 4.444eV)와 HOMO와 LUMO의 공간배치가 서로 다른것과 관련된다.(그림 4, 5)

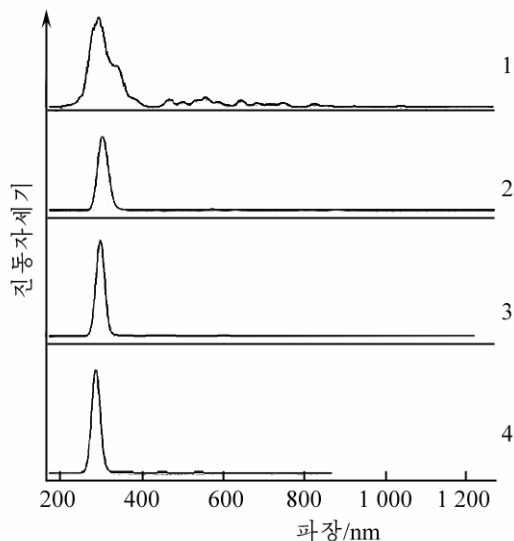


그림 3. OPE-FD의 전자스펙트르
1-4는 각각 OPE-C₈₀, OPE-Sc₃N@C₈₀,
OPE-Y₃N@C₈₀, OPE-La₃N@C₈₀인 경우

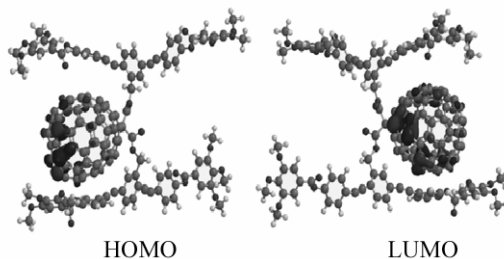


그림 4. OPE-C₈₀에서 HOMO와 LUMO의
공간배치

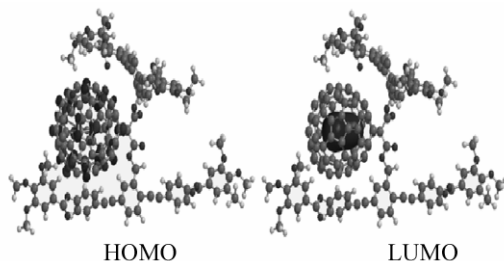


그림 5. OPE-La₃N@C₈₀에서 HOMO와
LUMO의 공간배치

맺 는 말

PM7법으로 OPE-C₈₀과 OPE-RE₃N@C₈₀(RE=Sc, Y, La)의 전자적구조와 빛흡수특성을 계산한 결과 OPE와 풀러렌사이에는 뚜렷한 전하이동이 없지만 OPE-RE₃N@C₈₀에서는 RE₃N으로부터 풀러렌으로의 전자이동으로 하여 풀러렌이 강한 음전하를 띠게 된다는것을 알수 있다.

또한 전자스펙트르계산결과 OPE-C₈₀의 빛흡수봉우리가 OPE-RE₃N@C₈₀에 비하여 긴 파장쪽으로 더 이동하고 최대흡수세기는 OPE-RE₃N@C₈₀보다 약하며 모든 계산대상들이 가시선 및 근적외선대역에서 일정한 흡수를 가진다는것을 알수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 신계룡; 량자화학, 김일성종합대학출판사, 128~135, 주체104(2015).
- [2] Shiv Bhadra Singh; Int. J. Chem. Tech. Res., 5, 167, 2013.
- [3] Fanica Cimpoesu; Molecular Physics, 113, 1712, 2015.
- [4] B. Trzaskowski; Chemical Physics Letters, 595-596, 6, 2014.

**Quantum Chemical Study on the Light Absorption Characteristics
of the Oligo-Phenylene-Ethynylene
Derivatives of RE₃N@C₈₀**

Jang Yong Min, Ko Sun Gyong

We calculated the light absorption characteristics of four OPE-fullerene dyads(OPE-FD) such as OPE-C₈₀ and OPE-RE₃N@C₈₀(RE=Sc, Y, La). Light absorption peaks of OPE-C₈₀ move to longer wavelength than that of OPE-RE₃N@C₈₀, the strength of light absorption is weaker than OPE-RE₃N@C₈₀ and all of OPE-FD have absorption peaks in Vis-NIR band.

Key words: fullerene, PM7, rare earth nitride