

ナノリボン末端修飾による構造転移に関する量子化学的研究

—有機太陽電池ワイヤー設計に向けて—

○青木 百合子、折本 裕一（九大院・総理工）

【序】 近年、ドナーとアクセプターのヘテロ接合 [Donor(D)- π Bridge(Wire:W)-Acceptor(A)] による有機太陽電池材料の実用化に向けた研究が進められている。特に Wire 部は分子内電荷移動に大きな役割を果たすため、その構造や電子状態特性がデバイスとしての機能を大きく左右する。一方、グラフェンは金属的な導電性を示すが、その一部を帯状に取り出したナノリボン(GNR)は、エッジ修飾などによりバンドギャップを持たせられる可能性があり、半導体材料としてのナノエレクトロニクスへの応用が期待される。ナノリボンのくり抜き方やエッジ修飾の仕方により、様々な電子状態を持たせることが可能であるため、上記 Wire としての有効性に着目した。ここでは、ナフタレン分子が連結されたアームチェア型の 5-AGNR を取り上げ(図 1)、末端修飾による構造変化と電子状態の関係の解析を試みた。

【方法】 以前に我々は、ベンゼン環からなる共役系の末端炭素の両側を強制的に単結合にすると、鎖長が長くなったときに構造の突然変異が起こることを示してきた。^{1,2)} その延長線として、5-AGNR の末端を CH₂ とし、鎖長と電子状態の関係を調査した。HF/6-31G(d,p) +MP2 レベルで計算した結果に基づいているが、密度汎関数法でも確認中である。

【結果・考察】 得られた結果を図 2 に要約している。末端 CH₂ 系においては $n \leq 4$ においては系全体が Quinoid(Q)構造を示し、 $n \geq 5$ においては中心部では Aromatic(A)構造を示す一方、ナフタレンが単結合で連結した General(G)構造が準安定構造として現れる。さらに末端を C=O などの電子求引性の置換基に置き換えると、G 構造の安定性が A 構造を追い抜くことが分かっている(図 3)。重要なことは、A 構造の HOMO と LUMO は両端に局在化した縮重軌道となるのに対し、G 構造では小さめのバンドギャップをもちつつ、全く異なる HOMO と LUMO の性質を持つことである。太陽電池が効率よく電気エネルギーを得るためには、電荷分離(CS)過程を効率化し、再結合(CR)過程の速度を遅くすることが肝要である(図 4)。つまり、電荷移動性能を表す減衰因子(β)が、CS 過程では小さく、CR 過程では大きい方が有利である。そのためには、電子移動に使われる LUMO が非局在化し、再結合に関与する HOMO は局在化したものが有利であると考えられる。G 構造の HOMO と LUMO の性質はこのように条件に合致するものであり、有機太陽電池ワイヤーとして有効な電子状態を与えることが示唆された。さらに計算精度を高めるとともに A \rightarrow G 構造変化への遷移状態を探索中である。

- 1) Aoki, Y.; Tada, T.; Orimoto, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 193104.
- 2) Jiang, L.; Aoki, Y. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12492-12502.

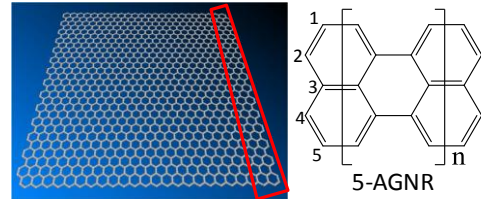


図 1. グラフェンと 5-AGNR の構造

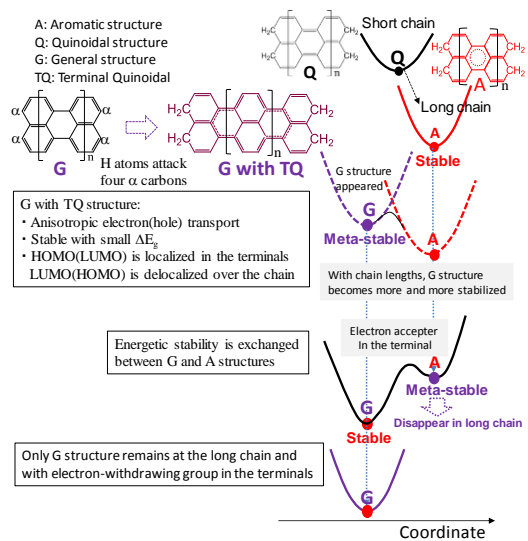


図 2. 末端修飾による安定構造、準安定構造の鎖長依存性

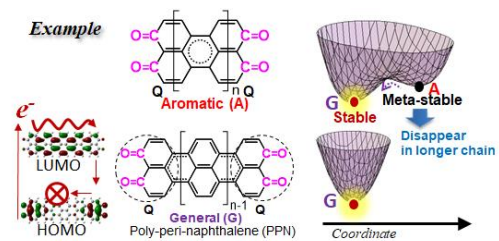


図 3. 5-AGNR への電子求引基による末端修飾とポテンシャル変化

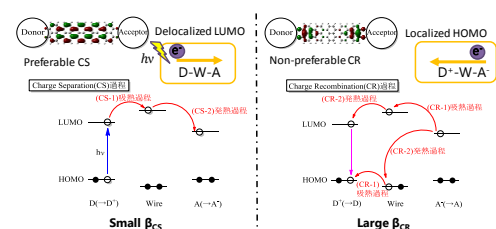


図 4. D-W-A 系の電荷分離と電荷再結合過程の模式図