

DFT 計算を用いた有機熱電変換材料における振電相互作用の評価

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 中川 真理雄, 中村 雅一

DFT study of vibronic coupling in organic thermoelectric materials

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Ryo Abe, Fumiya Fujiwara, Mario Nakagawa,

Masakazu Nakamura

【序】環境中の排熱から電気を取り出す熱電変換素子は、エネルギーハーベスティング用途の独立電源などへの応用から近年再び脚光が集まっている。スマートウォッチなどの次世代ウェアラブルデバイスの電源を確保するためにはフレキシブル性が求められ、この点から有機材料が有望視されている。熱電変換材料の特性は無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (ここでゼーベック係数 α 、導電率 σ 、熱伝導率 κ 、絶対温度 T) で評価され、寄与の大きいゼーベック係数 α は特に重要である。

これまでの研究から、いくつかの有機低分子材料で特異な熱電変換特性を示す兆候が見られている[1]。中にはゼーベック係数 α が 100 mV/K を超えるものもあり、典型的な導電性高分子材料などが 100 μ V/K 程度であることと比べると、およそ 1000 倍もの値を示す。このように巨大ゼーベック効果は非常に期待の持てる現象であるものの、その発現機構については未だ不明な点が多く、早期の機構解明が望まれる。これまでに、示差走査熱量測定 (DSC) ではゼーベック測定温度域において明瞭な構造変化が観測できないことや、ゼーベック係数と導電率の活性化エネルギーとの間に相関関係が見られていることから[2]、分子内のごく微小な構造変化に起因する伝導様式の変化が、巨大ゼーベック効果発現の一つの原因になっていることが示唆される。本研究では、巨大ゼーベック効果を示す分子群のもつ分子振動に着目し、量子化学計算を用いた振電相互作用 (電子-フォノンカップリング) の評価を行った。

【手法】 Gaussian 09 を用いて、電荷中性状態と荷電状態 (+1 または -1) の分子構造をそれぞれ構造最適化し、中性状態と荷電状態における各原子の平衡位置のずれから、各基準振動モードの Huang-Rhys 因子 (S) を算出した。さらに、 S をエネルギーの次元に換算し、全ての振動モードに関する S の総和から再配列エネルギー (reorganization energy, λ) を見積もった。計算は、B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行い、基準振動解析には DUSHIN code [3]を用いた。計算対象として、これまでにゼーベック測定が行われている pentacene、dinaphthothienothiophene (DNNT)、benzoporphyrin (BP)、perylene diimide (PDI) およびそれらのアルキル置換体を選択した。

【結果と考察】 計算を行ったそれぞれ

の分子について、その電子 (λ_e) および正孔 (λ_h) に関する再配列エネルギーは、いずれも電子に関する再配列エネルギーの方が大きな値を示したが、分子骨格の違い

表 1. 軌道準位と再配列エネルギー

Compound	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_h (meV)	λ_e (meV)
Pentacene	-4.61	-2.40	94	132
DNNT	-5.19	-1.82	132	205
BP	-4.70	-2.28	54	158
PDI	-6.11	-3.58	152	246

による有意な差は見られなかった（表 1）。すなわち、再配列エネルギーから見た導電性の優位性についてはいずれの分子も大差ないと言える。一方で、基準振動解析を行ったところ、巨大ゼーベック効果が観測されている **Pentacene**、**BP**、**DNTT** では、共通して低波数域に全対称性の分子面内基準振動モードが観測された（図 1）。巨大ゼーベック効果が実験的に観測されていない **PDI** ではこのような特徴的な基準振動モードは現れなかったことから、巨大ゼーベック効果の発現と特定の基準振動モードの存在についての関連性が疑われる。

また、アルキル置換体では、無置換体と比べて再配列エネルギーの有意な増加は認められず、低波数域にアルキル鎖に由来する基準振動モードが出現した。上記で観測された特徴的な基準振動モードと類似の低波数域の基準振動モードであることから、側鎖導入によって巨大ゼーベック効果を誘起できる可能性が示唆された。

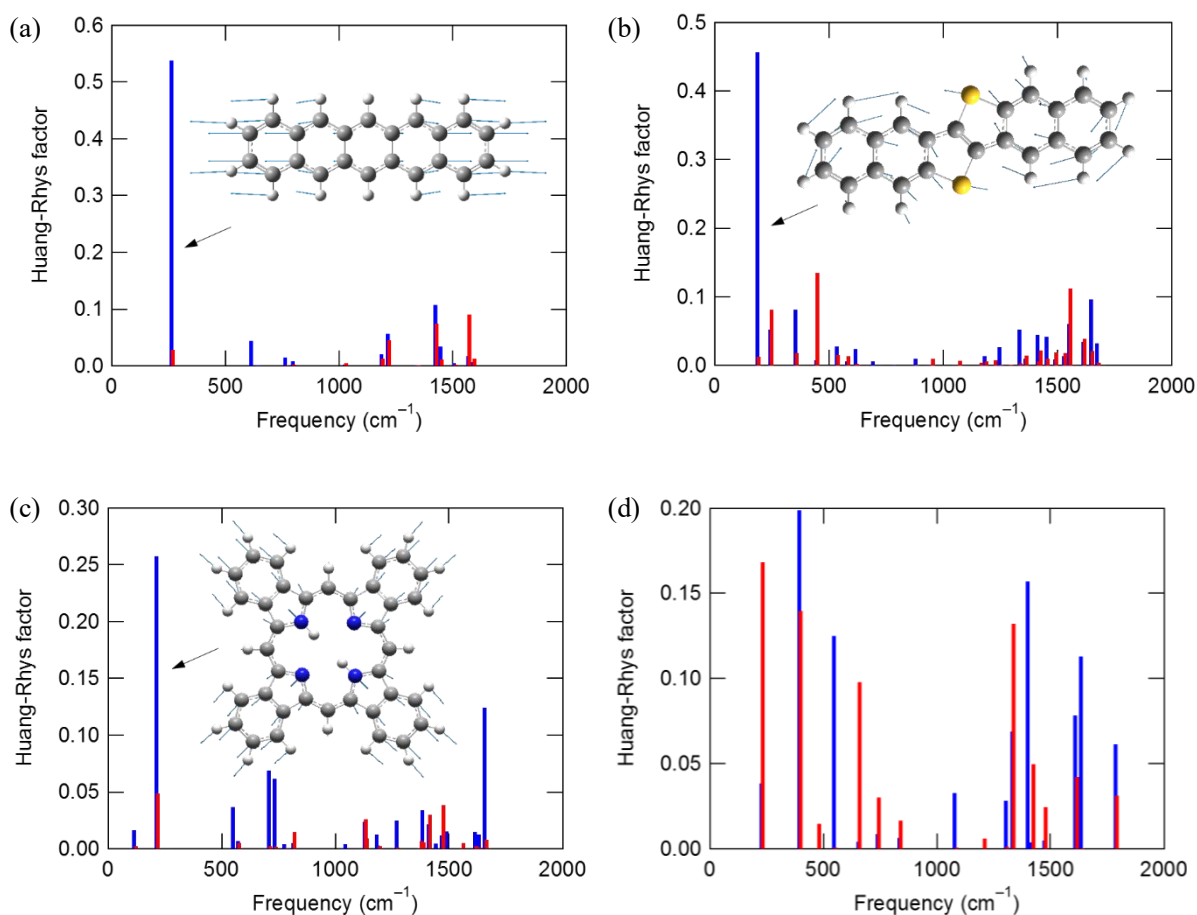


図 1 (a) **Pentacene**, (b) **DNTT**, (c) **BP**, (d) **PDI** の Huang-Rhys 因子の基準振動モード依存性（赤は正、青は負に荷電時の変化を表し、見やすくするために x 軸を若干ずらして描画してある）および代表的な基準振動モード。

【参考文献】

- [1] 阿部竜ら, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-E6-7 (2014).
- [2] 藤原史弥ら, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-PB8-16 (2015).
- [3] J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9103.