

## 3P130

### ジシアノメチレン化合物と TiO<sub>2</sub> がつくる界面錯体に関する理論的研究

(東大院・工\*、東大・先端研\*\*) ○下田 裕平\*、城野 亮太\*、  
永田 衛男\*\*、藤沢 潤一\*\*、瀬川 浩司\*\*、山下 晃一\*

### Theoretical study of the surface complex of dicyanomethylene compounds and TiO<sub>2</sub>

(The University of Tokyo\*, The University of Tokyo (RCAST) \*\*)

○Yuhei Shimoda\*, Ryota Jono\*, Morio Nagata\*\*,  
Jun-ichi Fujisawa\*\*, Hiroshi Segawa\*\*, Koichi Yamashita\*

#### 【研究背景】

色素増感太陽電池とは、透明な導電性ガラス板に二酸化チタン粉末を焼付け、色素を吸着させた電極と導電性ガラスの対極から構成され、電解質溶液の酸化還元反応を伴う電子の移動から電力を得る太陽電池の一種である。光電極側では、太陽光によって光励起した色素分子の電子が酸化チタンの伝導帯(CB)へ移動することで、色素は酸化状態、酸化チタンは還元状態の電荷分離状態となる。特に、酸化チタンと色素分子の界面においては、光エネルギーによって電子が色素分子へ直接遷移すると、酸化チタン CB へ電子が即座に流れることで電荷分離状態となるため、光励起から電荷分離状態へ段階で変化する。これは色素から酸化チタンへの電子移動反応の活性化エネルギーに由来するエネルギー損失を減らせるため、光エネルギーから電気エネルギーへの変換効率向上に向けて、有望な光電池として注目に値する。

当研究室では、酸化チタン表面上での吸着状態において、上記の一段階の電子移動の機構が起これと考えられる有機分子を対象として、量子化学計算の理論的手法を用いて、分子レベルから物性解析を行ってきた。7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)と酸化チタンとの界面錯体構造では、TCNQ の HOMO-LUMO 遷移を介さず、TCNQ の LUMO よりも低いエネルギー準位の酸化チタンの CB へ直接的に遷移する直接的電荷移動遷移によって、可視-近赤外領域(400-1000 nm)の広範囲に吸収帯をもつことを確認した<sup>1</sup>。本研究では酸化チタン表面上での吸着状態において、直接的電荷移動遷移が起これと考えられる、ジシアノメチレン化合物の物性解析を行うことを目的とする。対象分子は、5,5,6,6-tetracyanothiophenequinodimethane (TCNTQ) (Fig. 1-a)、および 2,5-bis(dicyanomethylene)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene (TCNTTQ) (Fig. 1-b)とした。

本研究では TCNTQ、TCNTTQ と、当研究室で開発したアナターゼ型の酸化チタン(101)面のナノクラスター-Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-OH (Ti<sub>14</sub>-OH)との界面錯体モデル

[Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-O-C(CN)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SC(CN)<sub>2</sub>]- ([Ti<sub>14</sub>-O-TCNTQ]-)、

[Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-O-C(CN)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>]- ([Ti<sub>14</sub>-O-TCNTTQ]-)について計算した。

#### 【計算条件】

計算パッケージは量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いた。構造最適化、振動数計算には DFT、励起状態計算には Time-Dependent DFT の手法を用いて、LC- $\omega$ PBE/6-31G(d)レベルで行った。

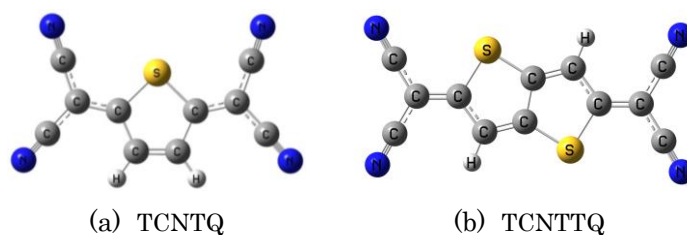


Fig. 1 (a) TCNTQ、(b) TCNTTQ の最適化構造

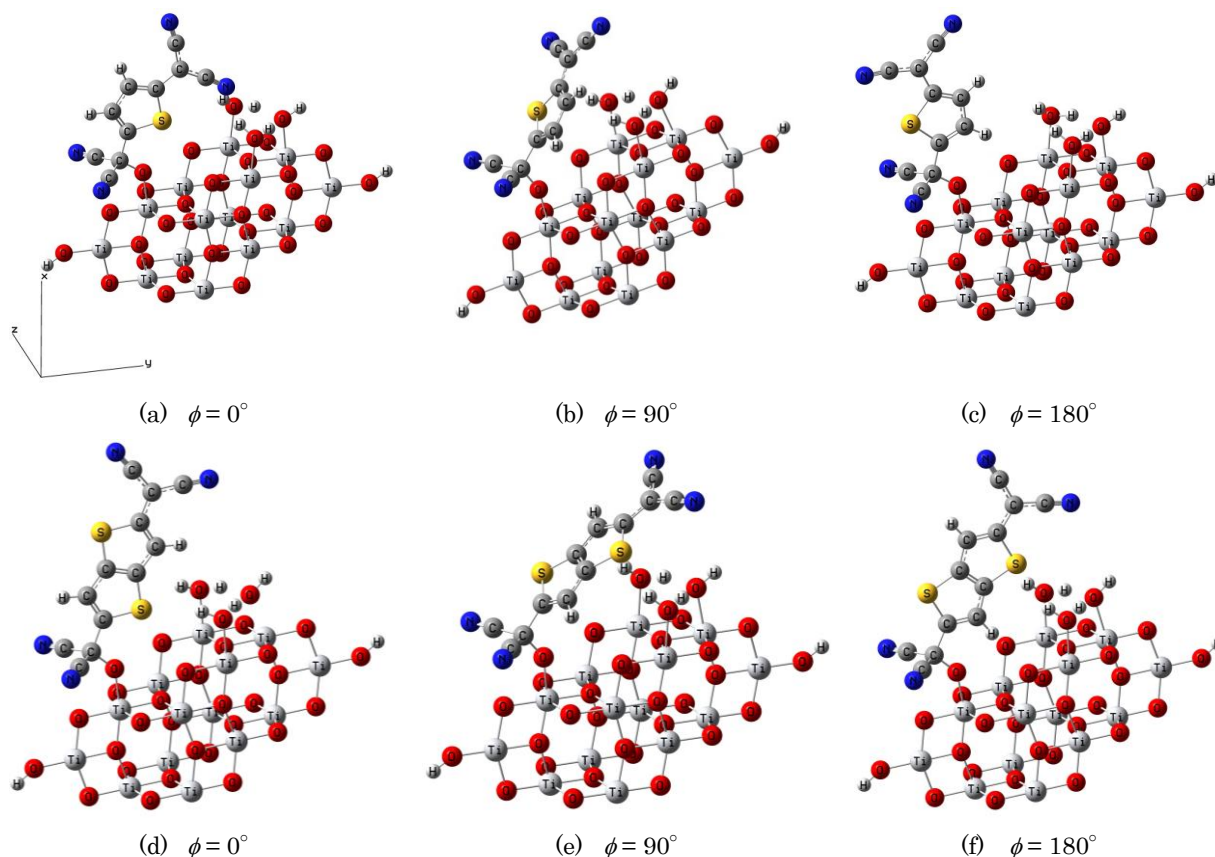


Fig. 2 [Ti14-O-TCNTQ]<sup>-</sup> (a-c)、[Ti14-O-TCNTTQ]<sup>-</sup> (d-f) の最適化構造

### 【結果と考察】

Fig. 2 に O-C-C(thiophene)-S(thiophene) の二面角 ( $\phi$ ) を固定した際の [Ti14-O-TCNTQ]<sup>-</sup> (a-c)、[Ti14-O-TCNTTQ]<sup>-</sup> (d-f) の最適化構造を示す。 $\phi = 0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$  で固定した構造最適化計算では、TCNTQ では (a)  $\phi = 0^\circ$ 、TCNTTQ では (e)  $\phi = 90^\circ$  が最も低いエネルギー値を示した。TCNQ では酸化チタン表面上に吸着した水分子が脱水素化した酸素アニオンから TCNQ のジシアノメチレン基への求核付加反応による化学吸着状態として、O-C-C(benzene)-C(benzene) の二面角が  $90^\circ$  の最安定構造を得ており、[Ti14-O-TCNTQ]<sup>-</sup> のみ異なる結果となった。これは TCNTQ の非吸着側のジシアノメチレン基の一方のシアノ基が、酸化チタン表面に存在する水分子と水素結合することによる安定化が原因であると考えられる。当日は [Ti14-O-TCNTQ]<sup>-</sup>、[Ti14-O-TCNTTQ]<sup>-</sup> の振動数スペクトル、吸収スペクトルの結果を報告する。

### 【参考文献】

1. R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1167 (2011)