

(九大院・総理工¹,JST-CREST²) ○加藤 航平¹,折本 裕一¹,青木 百合子^{1,2}

Theoretical design of photoelectric conversion molecular wires

(Kyushu Univ.¹,JST-CREST²) ○Kohei Kato¹, Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki^{1,2}

【序】 有機太陽電池において励起電子を電極に運ぶ分子ワイヤの特性として大きな電荷分離速度と小さな電荷再結合速度が望まれる (FIG. 1)。近年、oPPV (oligo-p-phenylenevinylene) 分子ワイヤに架橋構造を持つ pCp (2,2) (paracyclophane) 分子を組み込み、ワイヤを階段状にすることで電荷分離性能が向上するという現象が注目されている (FIG. 2) [1]。本研究では電子論の立場から、本 pCp 架橋分子ワイヤ系の電子移動メカニズムを含む電荷分離能の解明とその性能向上のための理論的分子設計を目的とした。

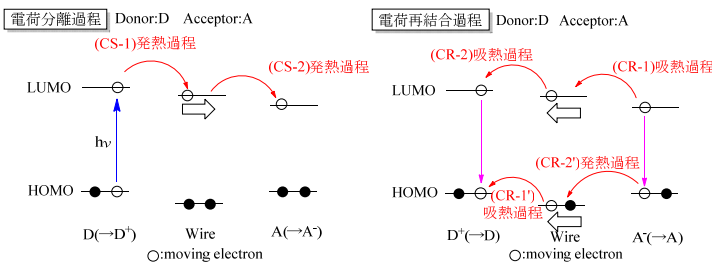
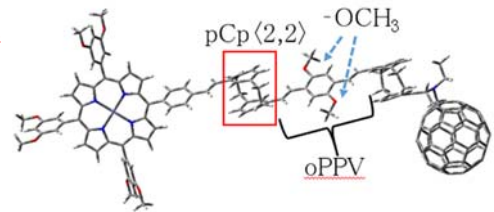


FIG.1 Donor-Wire-Acceptor 系の電荷分離・電荷再結合過程

FIG.2 ZnP-oPPV-pCp (2,2) -C₆₀ の分子構造

【方法】 電荷分離性能が良い分子ワイヤほど各部位間 (ドナー ⇄ ワイヤ ⇄ アクセプター) の軌道の重なりが小さい傾向にあることが報告されている [1]。本研究ではまず、この傾向に基づき、oPPV-pCp 分子ワイヤの電荷分離能を向上させる oPPV 部への置換基導入や pCp 部の架橋炭素数の効果を調べた。具体的には、FIG. 2 について oPPV 内ベンゼン環の置換基 -OCH₃ を、-

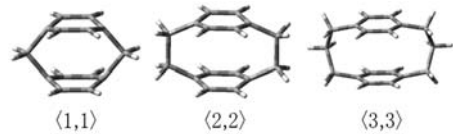


FIG.3 架橋炭素数の異なる pCp

OC₆H₁₃, -OC₆H₅, -OH, -CN, -CO₂H, -C(CH₃)₃, -CH₃, -H, -Br, -Cl, -F, -NO₂, -NH₂ と変化させ、それぞれで構造最適化を実施した。pCp 架橋炭素数については FIG. 3 のように、pCp (1,1)、(2,2)、(3,3) それぞれで計算を行った。さらに、当研究室で開発中の Through-Space/Bond 解析法 (TS/TB 法) を用いて pCp(2,2) 分子のベンゼン環間 π-π 軌道相互作用を定量的に評価した。TS/TB 法は人為的な軌道収縮により、特定の相互作用をカットし、分子内の軌道間相互作用エネルギーを定量的に評価する解析法 (FIG. 4) [2] であり FIG. 5 のように pCp(2,2) 分子のベンゼン環 p 軌道間相互作用をカットし、ベンゼン環間軌道相互作用を定量的に評価した。

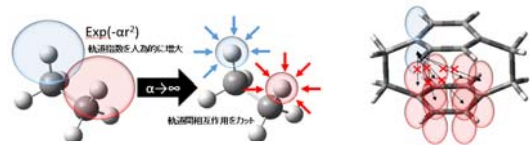


FIG.4 TS/TB 法概略図

FIG.5 TS/TB 法による相互作用の切り方

分子ワイヤ内の各部位の軌道の重なり (軌道の局在性) を定量評価するため、当研究室で開発中の高速・高精度に巨大系の電子状態計算が可能な Elongation 法 (ELG 法) [3][4] を利用した。ELG 法は FIG. 6 に示すように、分子上に広がった正準分子軌道を攻撃モノマーから離れた実質相互作用の無い Frozen 領域局在化分子軌道 (RLMO) と、攻撃モノマーと相互作用する Active RLMO それぞれにユニタリ変換により局在化させ、反応末端に相当する相互作用領域 (Active RLMO+攻撃モノマー) のみ固有値問題を解くことで計算精度を落とすことなく高速に電子状態を逐次伸長

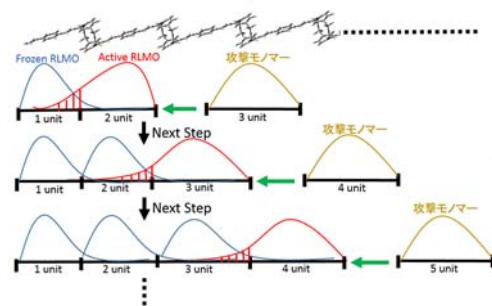


FIG.6 ELG 法を用いた軌道の局在性評価

できる。本研究では、ELG法のステップ毎にActive RLMOのFrozen領域への浸み出し（軌道の tailing）を評価することで、各ユニット間の軌道の重なり（の程度、言い換えれば各ユニットの軌道の局在性を定量的に算出した。この方法を3種の分子ワイヤ系（oPPV-pCp 〈2,2〉、oPPV、polyethylene）に適用し、電荷分離速度との関連性が報告されている軌道の局在性について比較を行った。

【結果と考察】 まず、軌道の局在性に対するoPPV部への置換基効果を調べたが、 $-\text{NH}_2 > -\text{OCH}_3 > -\text{OH} > -\text{OC}_6\text{H}_{13}, -\text{OC}_6\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{CH}_3, -\text{H} > -\text{F} > -\text{CO}_2\text{H} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{CN} > -\text{NO}_2$ の順で分子軌道が高い局在性を示し、電子供与性の強い置換基をoPPV部に導入するほど系の各部位へ軌道を局在化させることが分かった。また、架橋炭素数の効果については、〈1,1〉〈2,2〉=〈3,3〉の順で軌道の局在性が高まる結果となった。FIG.7に架橋炭素数1及び2の場合のHOMOを例示するが、〈1,1〉ではpCp部で軌道がより非局在化しており、局在性を保つには架橋炭素数2以上でpCpの2つのベンゼン環を空間的に切り離す必要があることが分かった。さらに、TS/TB法の結果としてベンゼン環間 $\pi-\pi$ 軌道相互作用をカットしたところ系が安定となり本相互作用は不安定化に寄与することが分かった。また、本相互作用に関与する分子軌道に着目したところ、FIG.8より②、④はカット後に同位相・逆位相の差異が無くなりエネルギー準位が縮重した。これに対して、架橋部分の軌道が関与する①、③ではp軌道と架橋軌道の相互作用のため縮重しない結果となった。本解析より、大きな $\pi-\pi$ 相互作用の存在を確認できた。

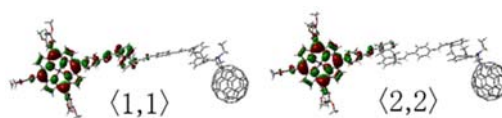


FIG.7 〈1,1〉と〈2,2〉のHOMO軌道

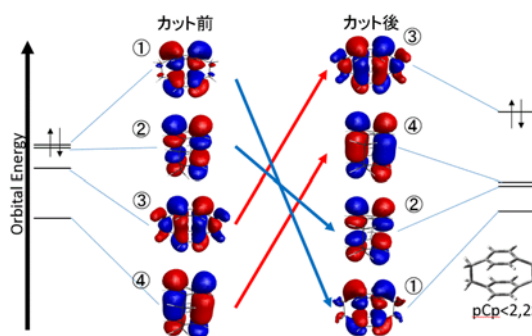


FIG.8 TS/TB法によるカット前後の分子軌道図

ELG法によるActive RLMO(Vacant)のFrozen領域への浸み出しの量（軌道の局在性）の結果をFIG.9に、各ワイヤにおけるELGステップ毎のActiveとFrozen領域の境界をFIG.10に示す。電荷分離はVacantを通じて起こるため（FIG.1）、ここではVacant軌道のみ注目した。単結合のみからなるpolyethyleneは当然、軌道の局在性は高く、Active RLMOの浸みだしが小さい一方、oPPVワイヤは強い π 共役のため非局在性が大きくなった。これに対し、oPPV-pCp 〈2,2〉ワイヤはpCp部の架橋部が境目の時のみ（ELGステップ4,9,14,19回目）高い局在性を示した。これは、oPPV-pCp 〈2,2〉ワイヤのoPPV π 共役がpCp部位によって一定間隔で分断され軌道が局在化していることを意味しているが、この特徴が分子ワイヤの電荷分離能向上とどのように関係しているのかについては今後さらなる詳細な解析と検討が必要である。

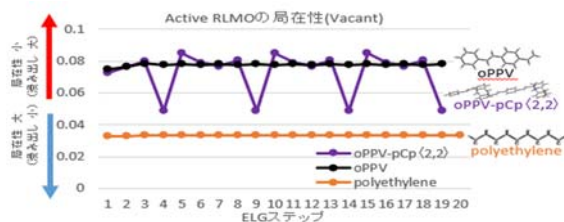


FIG.9 ELGステップ毎のActive RLMO局在性

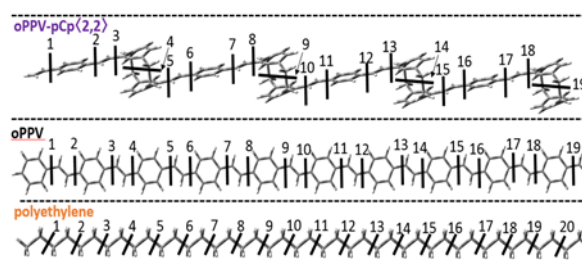


FIG.10 ELG計算モデル (oPPV-pCp 〈2,2〉, oPPV, polyethylene)

【参考文献】

- [1] Mateusz Wielopolski et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10372-10381.
- [2] Akira Imamura, Hiroyuki Sugiyama, Yuuichi Orimoto, Yuriko Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **1999**, *74*(6), 761-768,
- [3] Akira Imamura, Yuriko Aoki and Koji Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 5419-5431.
- [4] Yuriko Aoki and Feng Long Gu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 7640-7668.