

## 巨大ゼーベック係数を示す有機低分子における振電相互作用の評価

### Study of Vibronic Coupling in Organic Small Molecules Exhibiting Giant Seebeck Effect

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

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

E-mail: kojimah@ms.naist.jp

環境中の熱から電気を生み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が期待されている。熱電変換材料の物性値の中でも、性能指数に大きく寄与するゼーベック係数は特に重要である。我々はこれまでにいくつかの有機低分子で 100 mV/K を超える巨大なゼーベック係数を報告している[1]。しかしその発現機構については未だ不明な点が多く、一部には、示差走査熱量測定(DSC)ではゼーベック測定温度域における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が見られることから(図 1)[2]、分子内でのごく微小な構造変化に起因する伝導様式の変調が、巨大ゼーベック効果発現の一つの要因として推測される。本研究では、巨大ゼーベック効果を示す分子群の分子振動に着目し、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。

電荷中性状態と荷電状態(+1 または-1)の分子をそれぞれ構造最適化計算し、基準振動解析を行った。中性状態と荷電状態での各原子の平衡位置の差から、各振動モードの Huang-Rhys 因子( $S$ )を求めた[3]。さらに  $S$  をエネルギーに換算し、その総和から reorganization energy ( $\lambda$ )を見積もった。

その結果、BP では  $\lambda_h = 54$  meV、 $\lambda_e = 158$  meV と見積もられ、ペンタセン( $\lambda_h = 94$  meV、 $\lambda_e = 132$  meV)などと比較しても顕著に小さな値を示した。 $S$  の振動モード依存性を解析すると、BP の高い分子対称性由来する高対称性の全対称振動モードが観測された(図 2)。一方、これまでに得られている実験結果から、導電率の活性化エネルギーと  $\lambda$  には関連があることが予想されており、 $\lambda$  により寄与する高エネルギー域の振動モードが巨大ゼーベック効果の発現に影響している可能性が示唆される。講演では計算の詳細と、BP 以外の分子に関する結果などについても発表する。

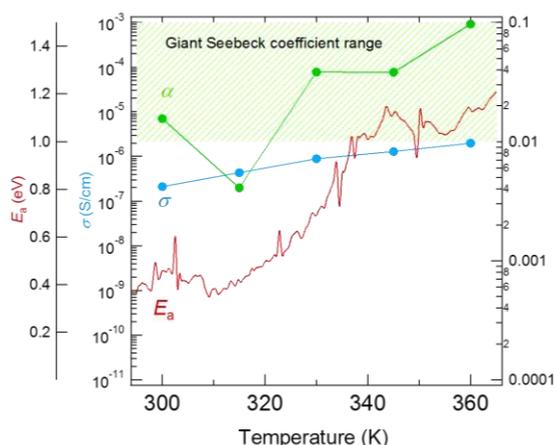


図 1. BP の熱電変換特性  
( $\alpha$ : ゼーベック係数,  $\sigma$ : 導電率,  
 $E_a$ : 導電率の活性化エネルギー)

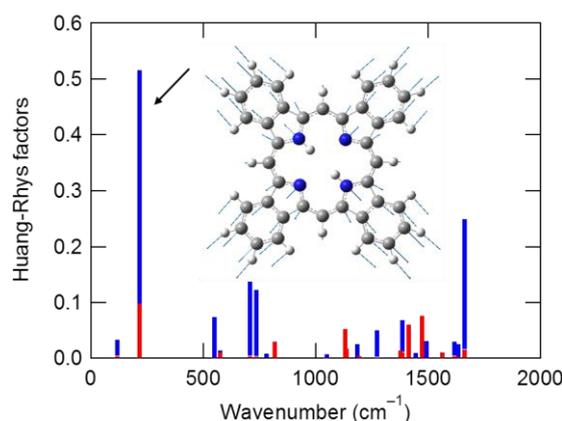


図 2. BP の Huang-Rhys 因子( $S$ )の振動モード依存性(赤は正、青は負に荷電時の変化を示す)と代表的な振動モードの模式図

[1] 阿部 竜ほか, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-E6-7 (2014).

[2] 藤原 史弥ほか, 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. **115**, 9103 (2001).