

4 P103 ペンタセン/C₆₀ 一次元集合体モデルの光誘起電荷分離

機構に関する理論的研究

○南拓也¹、Frédéric Castet²、中野雅由¹
(¹ 阪大院基礎工, ²ISM Université de Bordeaux)

【序】

持続可能な社会を実現するための新たなエネルギー供給源として、光からエネルギーを獲得する太陽電池が注目を集めている。特に、有機太陽電池は作製法が比較的容易で安価に生産できることから、近年多くの研究者が光電変換効率の向上を目指して研究を進めている。太陽電池の光電変換は光吸収により生成した電子-ホール対（エキシトン）が、ドナー/アクセプター界面におけるポテンシャル差を利用して分離し、自由電荷になることで実現する[1]。有機太陽電池の変換効率が従来の無機太陽電池や色素増感太陽電池より劣る原因の一つとして、有機分子結晶の低い誘電率が電子-ホール間の強いクーロン相互作用を引き起こすため自由電荷が生成しにくくなることが考えられている[2]が、詳細な光電変換機構については未だ不明な点が残されている。多くの論文において、光電変換機構をドナーとアクセプターの HOMO-LUMO（あるいは価電子帯や導電帯）のエネルギー準位を基にした説明が見られるが、前述のように、有機太陽電池では電子-ホール間の相互作用が強いため電子-ホール間にはたらくクーロン力を無視することはできない。また、ドナー/アクセプター界面における相互作用によってそのエネルギー準位は大きく変化することから、分子間相互作用による軌道エネルギーの変化を考慮に入れる必要がある[3]。以上のことから、本研究ではドナー/アクセプター界面における光誘起電荷分離過程に注目し、量子化学計算を用いてモデル分子集合体の遷移エネルギーと電子-ホールの空間分布を解析した。モデルとして、有機太陽電池として実験的に数多く用いられているペンタセンと C₆₀ を考慮し、これらを一次的に並べた集合体モデル（図1）の励起状態に注目した。

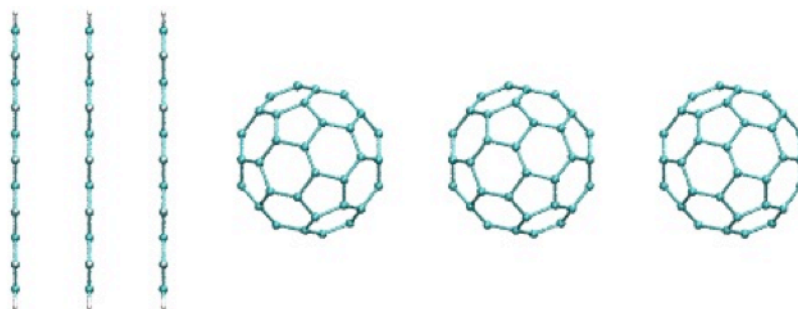


図1. ペンタセン/C₆₀ 一次元集合体モデル

【計算手法とモデル】

1 電子励起状態における電子-ホール分布を可視化するために、占有、非占有分子軌道を用いて電子密度を展開する。一電子励起状態の波動関数 $|\alpha\rangle = |^1\Psi_\alpha\rangle$ は一電子励起配置 $|i\rangle = |^1\psi_a^r\rangle$ の線形結合として以下の形で表される。

$$|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle C_{i\alpha} \quad (1)$$

励起状態 $|\alpha\rangle$ の電子-ホール分布 $\rho_e(x)$ 、 $\rho_h(x)$ は占有 ($|\phi_a\rangle$)、仮想 ($|\phi_r\rangle$) 分子軌道を用いて以下のように表される[4]。

$$\rho_e(x) = \sum_i^N C_{ia} C_{i\alpha}^* \langle x|\phi_r\rangle^2 \quad (2)$$

$$\rho_h(x) = \sum_i^N C_{ia} C_{i\alpha}^* \langle x|\phi_a\rangle^2 \quad (3)$$

【結果】

ペンタセン/C₆₀ 集合体励起状態を HOMO と LUMO を活性軌道とした CIS/3-21G により計算した。計算によって得られた電荷分離励起状態のうち、遷移エネルギーの低い励起状態に注目する。(a) 界面近傍と (b) 界面遠方に励起電子分布をもつ状態の遷移エネルギーと電子 (黄) /ホール (青) 分布を図に示す。このように、電子が界面近傍に分布した状態の方が0.63eV程安定であるという結果が得られた。これは、電子-ホール間にはたらく強いクーロン相互作用によって、電子が界面付近に束縛され自由電荷が生成しないことを意味する。この結果の詳細については当日報告する。

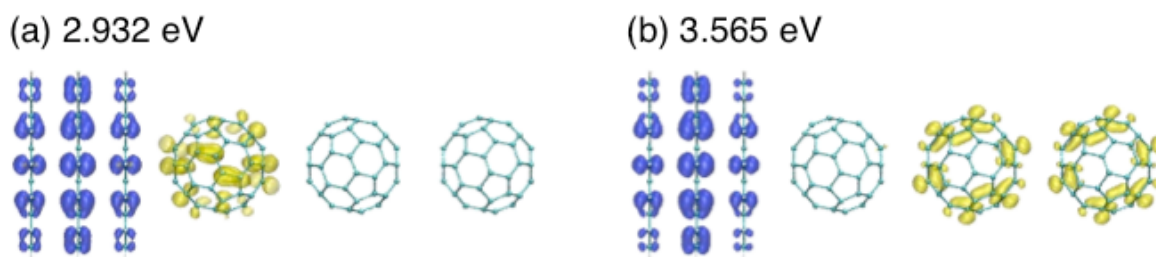


図. ペンタセン/C₆₀ 集合体モデルの励起エネルギーと電子-ホール分布

【参考文献】

- [1] T. M. Clarke, et. al., Chem. Rev. to be published.
- [2] B. A. Gregg, et. al., Appl. Phys. 93, 3605, (2003).
- [3] M. Linares, et. al., J. Phys. Chem. C 114, 3215 (2010).
- [4] M. Nakano, et al., J. Chem. Phys. 120, 2359 (2004). Chem. Phys. Lett. 460, 470 (2008).