

誘電率の効果を考慮した、電子、正孔共存下におけるマーカス理論の開発

(東大先端研¹、東大院工²) 三嶋謙二¹、瀬川浩司¹、山下晃一²

erdao@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

【序】有機色素型太陽電池、有機薄膜太陽電池などで通常使用されている粒子移動理論は、所謂、マーカス理論[1-4]に基づく。即ち、有機色素型太陽電池に限定すれば、有機色素の HOMO の電子が光によって LUMO へ励起されて、半導体の伝導帯へと移動し、それぞれの段階を、r-state(reaction state)、t-state (transition state)、p-state (product state)と呼び、再配置エネルギーなどを計算する。

しかし、原理論、あるいは、その他の改良された様々な理論には、二つの問題がある。第一に、以上のようなシナリオでは、それぞれの段階で電子が存在する環境が変わり誘電率も変化するが、その効果を考慮した理論は存在しない。第二に、原理論などは、電子単独の挙動のみを考慮しているが、正孔も電荷を保持しているため、それが生成する電気ポテンシャルも更に電子の挙動に影響を及ぼし、また、逆に、正孔の挙動は、電子の挙動に影響されるはずであるが、そうした効果を考慮した理論もまた存在しない。これらの問題を解決するために、特に、有機色素型太陽電池に焦点を当てて、誘電率の効果を考慮した、電子、正孔共存下におけるマーカス理論の開発を行った。計算の結果、再配置エネルギーは、電子と正孔の間の距離と共に増加し、無限大の系では、減少する傾向を見いだした。これは、原マーカス理論と似た傾向を示し、あるいは、より一般的な定式化に成功したと考えられる。

【理論】今回用いたモデルを図 1 に示す。問題を簡単にするために、半導体と有機色素をある有限の半径を持つ球と見なし、半導体、有機色素、周りの環境(溶媒)はそれぞれ異なる誘電率を持つと仮定する。また、p-state (product state)では、電子は半導体に、正孔は有機色素内に存在すると仮定する。このような条件下で、適切な境界条件のもとで静電ポテンシャルは次式のように求められる。

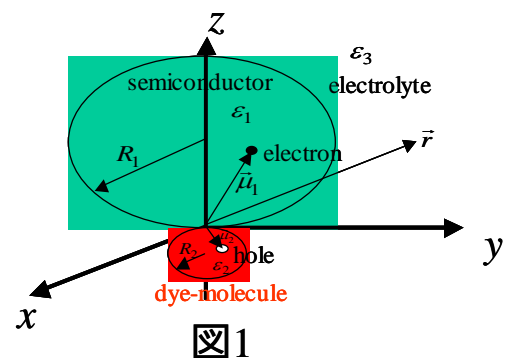


図1

$$\Phi_{1,in} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{r}{R_1^3} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z})(1 + \cos \theta) \right\} \right] \quad z > 0$$

$$\Phi_{2,in} = \frac{-3}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{r}{R_2^3} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z})(-1 + \cos \theta) \right\} \right] \quad z < 0$$

$$\Phi_{out} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{2(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{1}{r^2} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z}) \cos \theta \right\} \right]$$

$z > 0$

$$\Phi_{out} = \frac{3}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{-2(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{1}{r^2} \{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z}) \cos \theta \} \right]$$

$z < 0$

ここで、 $\Phi_{1,in}$ 、 $\Phi_{2,in}$ 、 Φ_{out} はそれぞれ、半導体、有機色素、溶媒内での静電ポテンシャルである。

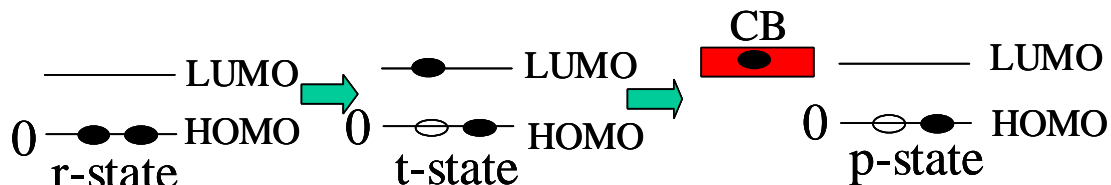


図2

それぞれの状態を図2のように定義して、原マークス理論に基づく導出に従うと、再配置エネルギーは以下のように求められる。

$$\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\{ \frac{\gamma_1}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)^2 R_1^3} + \frac{\gamma_2}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)^2 R_2^3} \right\} \left[4\pi \{ (\mu_{1x} + \mu_{2x})^2 + (\mu_{1y} + \mu_{2y})^2 \} + (3\pi + 1/2)(\mu_{1z} + \mu_{2z})^2 \right]$$

【結果と考察】上式からすぐわかるように、再配置エネルギーは、電子、正孔の位置を固定すれば、半導体と有機色素の大きさとともに減少することがわかる。更に、電子、正孔の位置も変化することを許せば、再配置エネルギーは、ある極大点や極小点を持つことがわかる。単なる増加関数である原マークス理論よりも一般的な挙動を示すことに気をつけるべきである。また、半導体、有機色素、溶媒の誘電率に対する依存性が、原マークス理論と異なることにも注意すべきである。即ち、 $(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)^2$ や $(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)^2$ に逆比例し、半導体、有機色素、溶媒の誘電率の相対値に大きく依存する。再配置エネルギーの一つの計算例を、図3に示す。この例では、 $\theta_1 = 20.0 \text{ deg}$ 、 $\varphi_1 = 30.0 \text{ deg}$ 、 $\theta_2 = 130.0 \text{ deg}$ 、 $\varphi_2 = 80.0 \text{ deg}$ 、 $\epsilon_1 = 48.0$ 、 $\epsilon_2 = 5.0$ 、 $\epsilon_3 = 37.5$ 、 $R_1 = 20.0 \text{ nm}$ 、 $R_2 = 3.0 \text{ nm}$ と設定し、酸化チタン上に吸着された有機色素が溶媒中に晒されている通常の有機色素型太陽電池を想定した。この図からも明らかのように、これらの選ばれたパラメーターの条件下では、 r_1 と r_2 の増加とともに、再配置エネルギーは増加することがわかる。その他の条件下での詳しい計算結果は、当日報告する。

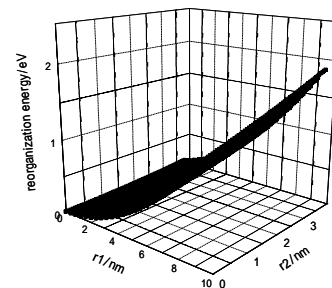


図3

- [1] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).
- [2] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 979 (1956).
- [3] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **26**, 867 (1957).
- [4] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **26**, 872 (1957).