

## ドナーアクセプター型ポリチオフェン誘導体の分子内電荷移動と失活過程

(上智大院・理工) ○小林 理, 陸川 政弘, 南部 伸孝

【序論】有機薄膜太陽電池は成型をポリマー溶液の塗布などにより容易に行うことが可能であり、また無機材料に比べて軽量であるため新時代の電子材料および光機能材料として注目されている。一方で発電効率の点からは無機太陽電池が優れており、有機薄膜太陽電池にはさらなる発電効率の向上が期待される。一般に太陽電池は正孔が過剰な部分である p 型半導体と電子が過剰な部分である n 型半導体を接合した構造の素子を含む。無機太陽電池では p 型部位と n 型部位を異なる元素でドーピングしたケイ素などで作製できるが有機薄膜太陽電池では p 型部位の材料としてポリチオフェンのような  $\pi$ -共役高分子、n 型部位の材料としてフラーレン誘導体などが用いられる。特にポリチオフェンは化学的、熱的安定性に優れるという、材料の実用化において重要な特長を有す材料として、近年その合成法とデバイスへの応用が進められている。太陽電池の発電は素子が光を吸収することで生じた励起子が接合界面において電荷が分離し電極まで運ばれることによる。励起子には寿命が存在し、その間に電荷が分離されることが発電において重要である。電荷移動は分子内で起こる方が分子間で起こるよりも有利だと考えられ、電荷移動を分子内で起こすことが出来ればさらに発電効率を向上させることが期待できる。分子内電荷移動 (ICT) の理論的な研究は分子設計における指針を与えると同時に設計した分子において ICT が起こるかを容易に知ることを可能にする。そこで本研究ではドナー部位 (n 型) とアクセプタ部位 (p 型) からなる高分子の ICT に関与する部分をモデルとして MS-CASPT2 を適用し、ICT の可能性について議論する。また、失活過程を調べるために古典軌道ホップ (TSH) 法を用いた分子動力学計算について議論する。

【方法論】ドナー-アクセプタ構造を有する高分子内の ICT は、鎖長が短くてもその性質は失われないと考えられる。そこでドナー部位として pyrrolate anion、アクセプタ部位として 3-cyanothiophene をを含む高分子のモデルとして 2-(2'-(4'-cyanothienyl)pyrrolate anion (図 1) を用いた。モデル分子の構造最適化は Gaussian 03 プログラムパッケージを用いて DFT 計算により行った。密度汎関数には B3LYP、基底関数には cc-pVDZ を用いた。太陽電池は太陽光による励起により電荷が移動することにより発電される。電荷移動した後は電子が素子内に形成されたバンド内を移動し電極まで輸送される。したがって励起は  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に対応するものである。太陽光は可視光でありエネルギーが  $1.77 \text{ eV}^{[1]}$  と大きくないためモデルを設計するとき励起エネルギーが小さくなるようにする必要がある。遷移に対応し電荷が移動しているかは軌道の形から判断できる。基底状態に主に含まれる軌道がドナー側に局在化している一方、対応する励起状態に主に含まれる軌道がアクセプタ側に局在化している事から判断することができる。その

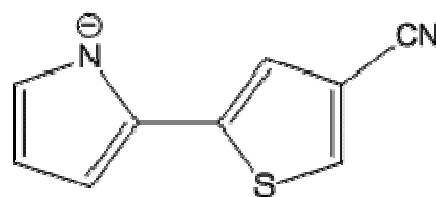


図 1 2-(2'-(4'-cyanothienyl)-pyrrolate anion の構造式

遷移が許容遷移であるかどうかは遷移双極子モーメントから判断できる。これらの性質はいずれも励起状態の波動関数を求めれば調べることが可能である。そこで本研究では最適化された構造において Molpro 2010.1 プログラムパッケージで利用できる多状態 CASPT2(MS-CASPT2)法を用い一点計算を行った。太陽電池では電荷が分離した後電極まで失活することなく輸送されなければならない。失活過程はボルン・オッペンハイマー近似のもとで記述できる遷移と、原子核の運動により起こる非断熱遷移を含む。本研究では後者の影響を考慮するために TSH 法<sup>[2]</sup>による分子動力学計算を行った。

【結果】 B3LYP/cc-pVDZ レベルでの構造最適化の結果を図 2 に示す。最適構造において 3-cyanothiophene ユニット-pyrrolate anion ユニット間のねじれは  $179.9998^\circ$  で無視できる程度であり、このモデルが平面性を有することが明らかになった。MS-CASPT2/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ レベルの結果を図 3 に示す。この計算において CAS 空間は(6/5)とし、3 状態平均での計算を行った。遷移双極子モーメントを求めたところ  $S_0$ - $S_1$  間は 6.2750895 D、 $S_0$ - $S_2$  間は 0.9841079 D であり  $S_1 \leftarrow S_0$  が許容遷移である一方  $S_2 \leftarrow S_0$  は禁制遷移であることが分かった。 $S_0$  はピロール環上に局在化した HOMO(45a)を主に含み、 $S_1$  はチオフェン環上に局在化した LUMO(46a)を主に含む状態であった。電荷が移動することを示している。励起エネルギーは 3.056259 eV とこのモデルを単独で用いるには不十分な値であったが、このモデルは  $\pi$ -共役高分子の一部であり共役系を延長することで励起エネルギーの減少を実現できると予想される。失活過程に関しては現在のところ分子動力学計算からは非断熱遷移の挙動は観察されていない。

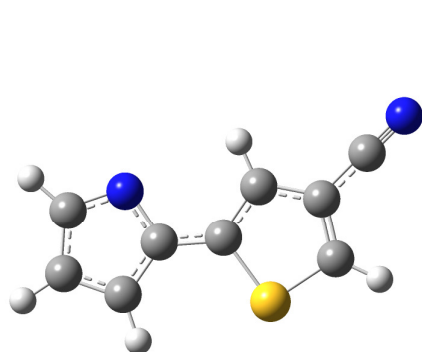


図 2. B3LYP/cc-pVDZ による 2-(2'-(4'-cyanothienyl)pyrrolate anion) の最適構造

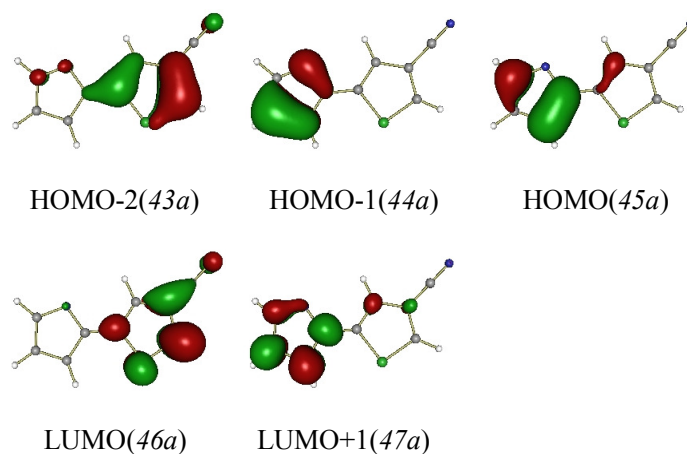


図 3. 電子状態計算に用いた活性軌道 (CASSCF 計算の自然軌道)

#### 【参考文献】

- [1] Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923  
 [2] John C. Tully, Richard K. Preston *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 562-572