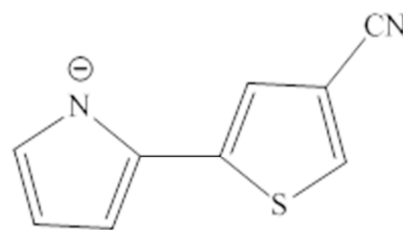


ドナーアクセプター型ポリチオフェン誘導体の電荷移動と失活過程

(上智大学¹、京都大学福井謙一記念研究センター²)小林 理¹、赤間 知子¹、石田 俊正²、南部 伸孝¹**Theoretical study of charge transfer and deactivation process of donor-acceptor type thiophene derivatives**(Sophia Univ.¹, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.²)Osamu KOBAYASHI¹, Tomoko AKAMA¹, Toshimasa ISHIDA², Shinkoh NANBU¹

【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、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み、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 π -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、近年その合成法の検討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。

我々は以前の研究においてドナー部位とアクセプター部位を併せ持つ分子を *ab initio* 計算により探索した。計算に使用した分子が分子内電荷移動を起こすことは計算により得られる分子軌道より判別することが可能である。詳細には HOMO がドナー分子上に、LUMO がアクセプター分子上に局在化することにより確認できる。2-(2'-(4'-cyano)thienyl)-pyrrolate anion (CNTP⁻)が分子内電荷移動を起こすことを理論的に明らかにしている。

Fig. 1 Structure of CNTP⁻.

光電素子の性能は材料の光励起後の挙動に影響され、分子内の失活過程が効率的な電荷分離を阻害する一方、分子間の電荷移動が電荷分離を促進する。原子核の運動により電子状態が変化する非断熱現象は二つの電子状態のポテンシャルが近接したときに起こる。従って電子状態がバンド的に存在する材料では非断熱遷移が重要な役割を果たしていると考えられ、特にアクセプター部位上の分子軌道からドナー部位上への分子軌道への遷移は失活過程に、異なる分子上の分子軌道間の非断熱過程は分子間電荷移動に寄与していると考えられる。従って、これらの電子状態間の非断熱過程を調べることは重要である。

【方法論】非断熱 *ab initio* 分子動力学シミュレーションを行うために、Zhu-Nakamura 公式[1]に基づく Tully's Surface Hopping (TSH)法[2]を用いた。電子基底状態及び励起状態のポテンシャルエ

エネルギー及び傾き、そして非断熱結合要素を complete active space self-consistent field (CASSCF) 法により求めた。また、基底関数には Dunning の cc-pVDZ を用いた。さらに、得られたデータを用い、速度 Verlet 法に基づき原子核の座標および運動量の時間発展を行った。

次に、電荷移動反応と周囲の分子との影響を考慮するために QM/MM 法を用いた。QM 層には 2-(2'-(4'-cyano)thienyl)pyrrole (CNTP⁰) を 1 分子と CNTP⁻ を 1 分子割り当て、MM 層は多数の CNTP⁰ 及び Li⁺ により構成した。初期構造は古典的な分子動力学シミュレーションを 120.0 fs 行って作成した。QM 層における分子内及び分子間電荷移動状態を求める量子化学計算の方法は上記と同様であり、分子力場法においては AMBER 力場 ff03 を用いた。QM/MM 計算によりポテンシャルエネルギー及び傾き、そして非断熱結合要素を同様に求め、QM/MM-ZN-TSH 計算を実施した。

【結果】単分子の分子動力学シミュレーションの結果からは非断熱過程は発見されなかった。これは S₁ 状態が極めて安定であることを意味し、従って無輻射過程による失活は起こらないと結論できる。

QM/MM モデルにおいて、分子内電荷移動状態に対応する電子状態は S₃ 状態であった。S₀ 状態と S₃ 状態への遷移双極子モーメント 8.280 Debye であり、S₃ 状態への励起は起こりやすいと考えられる。したがって光吸収により S₃ 状態へ励起されると考えられる。励起エネルギーは 3.414 eV であった。S₁ 状態と S₂ 状態はそれぞれ CNTP⁻ の HOMO から CNTP⁰ の LUMO と LUMO+1 への励起に対応する電子状態であり、これらの状態への非断熱遷移が分子間電荷移動を表すと考えられる。S₃ 状態から開始した QM/MM モデルに基づくシミュレーションからは開始数十 fs の時点において分子間電荷移動に対応する非断熱現象が確認できた。

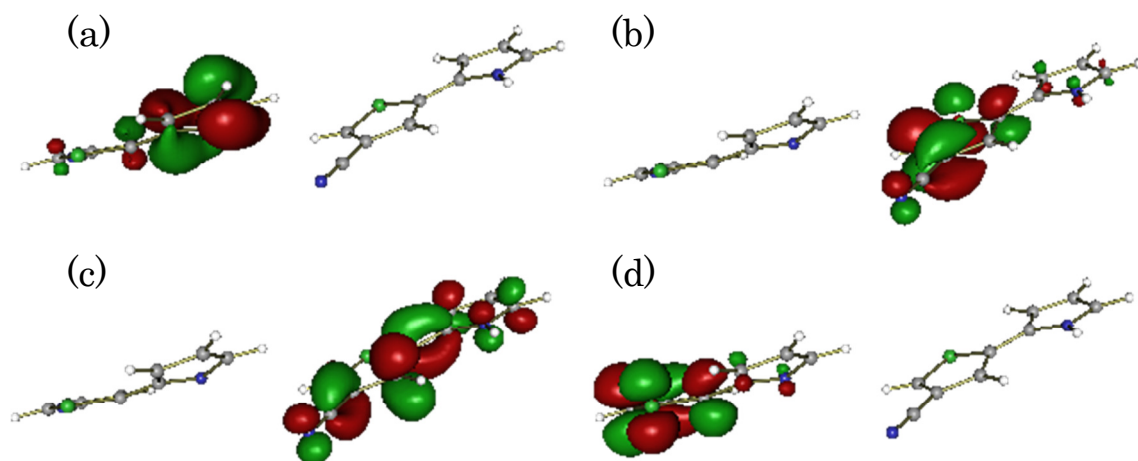


Fig.2 (a) HOMO of CNTP⁻ in QM/MM model. (b) LUMO of CNTP⁰ in QM/MM model
(c) LUMO+1 of CNTP⁰ in QM/MM model (d) LUMO of CNTP⁻ in QM/MM model.

【参考文献】

- [1] Hiroki Nakamura, Nonadiabatic Transition (2nd Edition) (World Scientific, 2012)
- [2] John C. Tully, Richard K. Preston *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 562-572