

3P117

ベンゾポルフィリン/C₆₀ 誘導体界面における電荷分離過程の配向依存性

(東大院工) 永野智也, 藤井幹也, 城野亮太, 山下晃一

Orientation dependence of charge-separation process at the interface tetrabenzoporphyrin/C₆₀ derivatives

(The University of Tokyo)

Tomoya Nagano, Mikiya Fujii, Ryota Jono, Koichi Yamashita

1. 序論

近年、エネルギー問題が重視される中で半永久的に利用できる太陽エネルギーを利用した太陽電池が盛んに研究開発されている。特に原料が安価で製造が容易とされている有機薄膜太陽電池が21世紀に入ってから盛んに研究開発されるようになり、今後も新規物質開発の可能性が注目されている。有機薄膜太陽電池において高い変換効率を達成する大きな要因の一つとして、Donor と Acceptor の界面において生成した励起子を再結合させずに電荷分離させることがあげられ、この電荷分離速度を向上させるために Donor と Acceptor の界面を制御する研究が様々になされている。そして新しい分子設計による自己組織化制御や界面での分子配向制御により、今後更に電荷分離速度が向上すると考えられる。しかしこの電荷分離機構の特性はまだ十分解明されていないため、電荷分離に適した界面の様子はまだ分かっておらず、理論的なアプローチが期待されている。そこで本研究では、有機薄膜太陽電池における電荷分離機構の特性を解明し、高い変換効率達成のための要因を探ることを目的とする。具体的に Donor として tetrabenzoporphyrin (BP)、Acceptor として最近の研究で新しいフラーレン誘導体として開発された bis(dimethylphenylsilylmethyl) [60] fullerenes (SIMeF) を用いた系について、電荷分離に適した界面配向の示唆を量子化学計算を用いて行う[1]。界面配向のモデルとして、界面における二分子系に注目し、この二分子の重心間距離と相対角度という分子配向の変化に伴う電荷分離速度の変化を評価する。

2. 計算手法

量子化学計算のパッケージには Gaussian09 を用いた。分子のエネルギー計算、構造最適化には密度汎関数法 (DFT) を用い、汎関数 B3LYP、基底関数 6-31G(d)、6-31+G(d)を用いた。励起状態計算には TD-DFT を用い、汎関数 B3LYP、基底関数 6-31+G(d)を用いた。遷移双極子モーメント並びに双極子モーメントの計算には CIS を用い、基底関数 6-31G(d)を用いた。電荷分離を評価する二分子の配向には、二分子系を様々な初期構造から構造最適化したものの中で最安定だった構造及びその重心間距離、相対角度を変化させたものを用いた (図1)。電荷分離速度の計算方法としては Marcus 理論の中間温度域

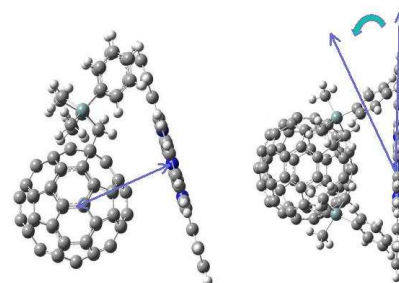


図1：分子配向のモデル図

(左：重心間距離、右：相対角度)

(分子内振動モードのフォノンエネルギーが熱揺らぎより十分小さく、溶媒振動モードのフォノンエ

エネルギーが熱揺らぎより十分大きい温度域) の式 (1) を用いた。ここで V_{if} は始状態 (励起状態) と終状態 (電荷分離状態) の電子カップリング、 λ_s は媒体の再配置エネルギー、 T は温度 (300K を用いた)、 S_q は核のスペクトル関数、 ΔG_0 は始状態と終状態のエネルギーギャップ、 ω_q は核の平均角周波数である。物理量の算出法は以下の論文[2][3]を参考にし、電子カップリングの計算には **Generalized Mulliken Hush** 法を用いて書き下した式 (2) を用いた。ここで μ_{if} は始状態から終状態への遷移双極子モーメント、 $\Delta \mu_{if}$ は始状態と終状態の双極子モーメントの差、 ΔE_{if} は始状態と終状態のエネルギー差である。

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda_s T} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-S_q) \frac{S_q^n}{n!} \exp\left[-\frac{(\Delta G_0 + \lambda_s + n\hbar\omega_q)^2}{4\lambda_s k_B T}\right]} \quad (1)$$

$$V_{if} = \frac{\mu_{if}}{\sqrt{(\Delta\mu_{if})^2 + 4(\mu_{if})^2}} \Delta E_{if} \quad (2)$$

3. 結果と考察

計算によって得られた BP の UV-VIS スペクトルの 590nm、580nm の光吸収ピークについて、電荷分離速度の重心間距離、相対角度依存性を算出した結果を示す (図 2)。電荷分離速度は各励起状態によって配向依存性が異なり、各励起状態毎に電荷分離に適した構造が存在することが示唆された。またこのような配向依存性を示す原因として、本系では電荷分離速度の項の中で電子カップリングの項の遷移双極子モーメントが最も配向依存性が強く支配的であることが分かった。つまり二分子系の最安定構造が電荷分離に最も適した配向ではなく、分子配向制御することによって更なる電荷分離速度の向上が期待できると考えられる。特に、今回の結果では相対角度については一概に言えないが、重心間距離は安定構造の重心間距離 7.0 Å より短くすることで電荷分離速度を数倍向上させられると考えられる。計算手法、結果の詳細は当日発表する。

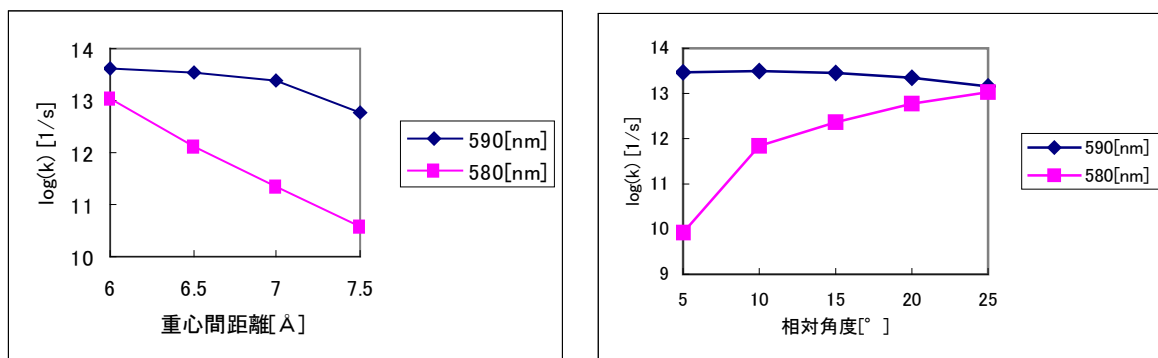


図 2 : 各励起状態からの電荷分離速度の配向依存性

参考文献

- [1] Matsuo, Y., Sato, Y., Niinomi, T., Soga, I., Tanaka, H., and Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009)
- [2] Bredas, J., Beljonne, D., Coropceanu, V., and Cornil, J., *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004)
- [3] Yuanping, Y., Coropceanu, V., Bredas, J., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15777 (2009)