

物質界面における光励起反応のモデル

(元豊橋技術科学大学) 西 和久

Model of the photo-excited reaction at material interfaces

(Toyohashi University of Technology) Kazuhisa Nishi

物質界面での光励起反応は、界面化学における基礎研究からも、その技術的応用の観点からも大変興味深い化学反応である。界面はそれを構成するバルクと異なる性質を示すことから様々な新しい機能、デバイスを創出する源となってきた。しかし、界面での光励起反応のメカニズムは、その原子構造や電子状態が複雑なため完全に解明されるには至っていない。本報告では、光励起反応と電子移動過程を組み合わせた界面モデルを構成し色素増感太陽電池などに組み込まれている代表的な界面に適用する。

対象とする界面系は、図1に示すような5つの項から成るハミルトニアンでモデル化される。 H_0 は自由電子の運動エネルギー、 H_{ph} は電子の光励起、 H_{int} は電子間相互作用や不純物との散乱、 H_{tr} は界面を移動する過程、 H_M は電子を運ぶために往復運動するシャトル分子をそれぞれ表す。このシャトル分子の項は、電子の光励起と連動しているので光照射が無い場合、ハミルトニアンで考慮すべき項は H_0 、 H_{int} 、 H_{tr} である。ところが系は熱平衡状態では界面を通過する電子は、マクロなレベルでは平均化され電流には寄与しない。光照射されると電子は高エネルギー準位に励起され電子間相互作用や不純物散乱の下で様々

$$H = H_0 + H_{ph} + H_{tr} + H_{int} + H_M.$$

$$H_0 = \sum_i E_i c_i^+ c_i + \sum_j E_j c_j^+ c_j \text{ (Eigen energy)}$$

$$H_{ph} = \sum_{i,i'} F(t) c_i^+ c_i + H.c. \text{ (Photo-excited term)}$$

$$H_{tr} = \sum_{ij} \Delta_{ij} c_i^+ c_j + H.c. \text{ (Transfer crossing term)}$$

$$H_{int} = V \sum c_i^+ c_i^+ c_i^- c_i^- + V_{imp} \sum c_i^+ c_i^- + H.c. \text{ (Interaction)}$$

$$H_M = \sum T_{iM} c_i^+ D_M^+ D_{M-} + H.c. \text{ (Molecular term)}$$

Interface

l, j : bulk
 ● : electron
 ■ : shuttle molecular
 ← : photon

図1. 界面のモデルハミルトニアン

な方向に移動する。また、シャトル分子の運動も誘起される。光励起電子は、物質内で移動する過程でエネルギーを失うが界面付近に到達できた電子は界面を通過する可能性が生じる。こうして系のダイナミクスはモデルハミルトニアンについての運動方程式を解くことにより評価される。始めにハミルトニアンを密度行列表示に変換し、密度行列についてのハイゼンベルク運動方程式を以下に設定する。

$$i\dot{\rho}_m = [\rho_m, H], \quad \rho_m = |m\rangle\langle m|. \quad (1)$$

さらに系全体の緩和、散逸過程を考慮した次のマスター方程式を導出する。

$$\langle \dot{\rho}_m \rangle + \sum_n \gamma_{nm}(x) \langle \rho_m \rangle = \sum_n \gamma_{nm}(x) \langle \rho_n \rangle. \quad (2)$$

ただし、シャトル分子の運動は分子動力学的方程式で評価する。

$$\eta \frac{dx}{dt} = -\frac{dU(x)}{dx} + \xi(t), \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\eta T \delta(t-t'). \quad (3)$$

具体的な物理量を計算するにはハミルトニアンの各項に密度行列を掛けた量の Trace を求めることに帰着する。各項について見れば光励起強度は光電子相互作用で決まる吸収係数と入射光子数の変数として求まる。界面を電子が通過する電子強度は吸収係数とバルク内での電子の平均自由行程に依存して決定される。シャトル分子は古典力学的運動方程式で表され、それにより往復運動の周期が決まる。また、この周期に応じて電子が界面に供給されるのでこの値は界面を通過する電子強度にも影響を与える。

本モデルの応用として次世代太陽電池として期待されている色素増感太陽電池の例を取り上げそのモデリング及びエネルギー変換効率の評価式を導出する。図2に界面を主とした色素増感太陽電池と本モデルとの対応を示す。界面を挟むバルクは酸化チタンと色素増感剤が埋め込まれた電解質であり、シャトル分子としてヨウ素などのレドックスが用いられている。光が透明電極(ITO)を通して入射し、レドックスから電子を供給されながら色素増感剤の電子が光励起され、界面を通過して電流が発生する。本モデルの計算方式を用いて光入射強度、光電流を算出しエネルギー変換効率を導出した。

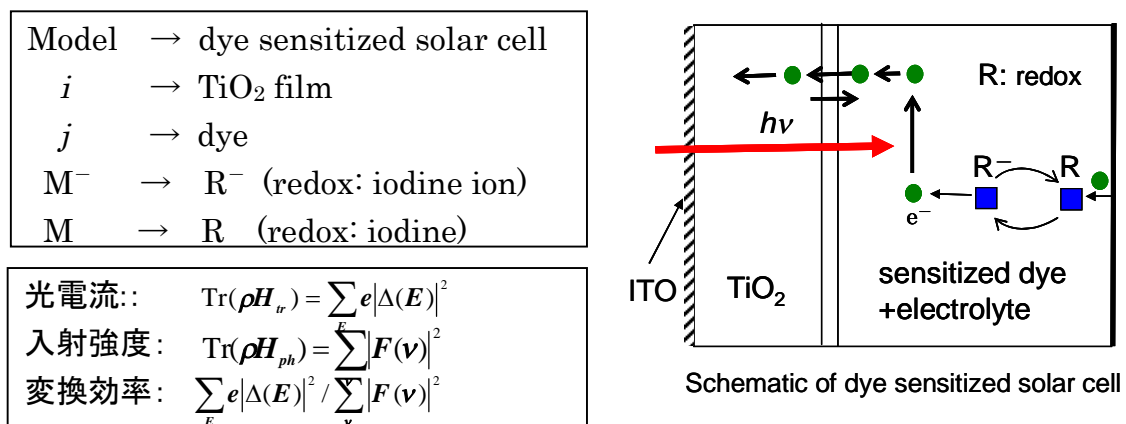


図2. 色素増感太陽電池の界面モデル