

ポリアセンの開殻性と単分子伝導性の相関 についての理論的研究

(阪大院基礎工*, 筑大院数理**, 阪大院理***)

○竹林拓*, 北河康隆*, 重田育照**, 奥村光隆***, 中野雅由*

Theoretical study on correlations between a diradical character and a single-molecule conductivity of polyacenes

(Graduate school of engineering science, Osaka Univ*, Graduate School of pure and applied sciences, Tsukuba Univ**, Graduate school of science, Osaka Univ***)

○Taku Takebayashi*, Yasutaka Kitagawa*, Yasuteru Shigeta**, Mitsutaka Okumura***, Masayoshi Nakano*

【序】近年、トップダウン的なアプローチによるシリコン微細加工技術の加工限界が予測され、ボトムアップ的な手法による単分子の電気伝導性に注目が集まっている。これは、Ratnerらにより1974年に提唱された伝導体の役割を果たす単分子の理論の流れを受けた研究であり[1]、ナノスケールでのデバイス構築に主眼を置いている。実験技術の向上により単分子の電気伝導の測定が盛んに行われるようになってきているが、実験制御の困難さから理論研究によるアプローチが必要となっている。我々はこれまで、弾性散乱 Green 関数法を用いて、遷移金属含有人工 DNA 塩基対や金属錯体の電気伝導性の計算を行い、遷移金属のスピン状態を変化させることによる伝導性の影響を研究してきた[2,3]。一方、最近、励起エネルギーや遷移プロパティおよび光学応答量が一重項開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) と強い相関を示すことが明らかにされた[4]。本研究では、一重項開殻性を示すことが予測されている一次元縮環炭化水素であるポリアセンをモデル系とし、その伝導性のジラジカル因子依存性や外部性電場依存性を検討した。

【理論計算】対象系として、両端にチオール基をもつポリアセンと金クラスター極板からなる系を考慮した(Fig.1)。ポリアセンは平面構造をもつモデルとし、RB3LYP/6-31G*で構造最適化した。金クラスターとの結合様式は金(1 1 1)表面の bridge site を考え、Au-S 間距離は 2.39Å、Au-Au 間距離は 2.88Å に固定した。電子状態計算は LC-UBLYP 法を用い、基底関数として 6-31G*(C,H), 6-31+G*(S), LANL2DZ(Au)を採用した。ポリアセンは六員環数が 3, 6, 9, 12 のものを対象とし、それぞれのジラジカル因子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数より求めた。また、伝導性を議論するための方法としては、Mujica や Luo らによる Site-overlap を用いた方法[5,6]を開

殻系に拡張した中西らによる方法[2]を採用し、伝導に寄与する準位として HOMO-9 から LUMO+9 までの準位を考慮した。以上の手法を用いることで、六員環数の変化つまり開殻性による伝導性の違い及びその原因を考察した。

【結果と考察】ポリアセン誘導体のジラジカル因子の鎖長依存性は六員環数を増やすにつれ、開殻性は上昇した(Fig. 2)。これはポリアセンが、鎖長を伸ばしていくのに伴い、短軸方向にスピン分極を起こし、HOMO-LUMO gap が減少することが原因と考えられる。また、各六員環数における I - V 特性を見ると、鎖長を伸ばすにつれ透過確率が減少し、それにより電流値は小さくなった。一般的に分子内の電子の透過確率 T は $T \propto \exp(-\beta R)$ に従う形で極板間距離 R に依存して減衰することが知られている[7]。これを対象系に対して適用し、 β の値を算出すると $\beta = 0.67$ となり、これは他の π 共役系と近い値をとった(Fig. 3)[8]。透過確率 T は分子の末端サイトと各サイトとの site-overlap を分子に、金属極板のフェルミエネルギーと各軌道エネルギーとの差を分母にとる式によって定義されている。ポリアセンのフェルミエネルギーと軌道エネルギーとの差は鎖長を伸ばしていくにつれ、小さくなっていくが、それ以上に鎖長を伸ばすことによる site-overlap の減衰が大きく影響しており、これが透過確率の鎖長増大による減衰に支配的に影響していることが分かった。これらの変化の原因の詳細や外部静電場依存性、開殻性との関係については当日報告する。

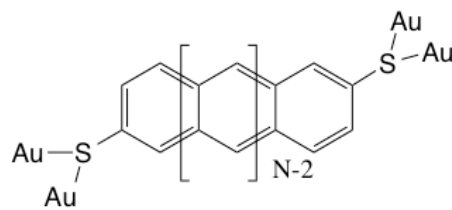


Fig. 1 対象系

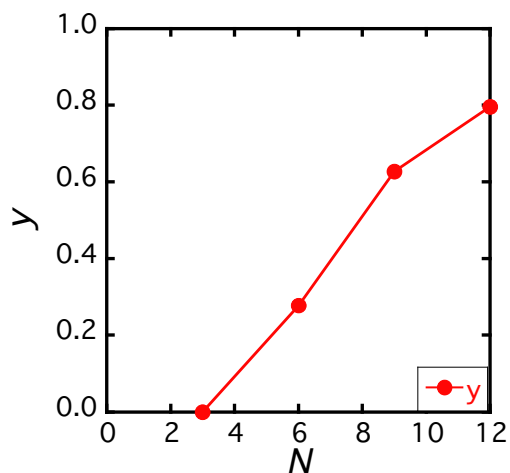


Fig. 2 y の鎖長依存性

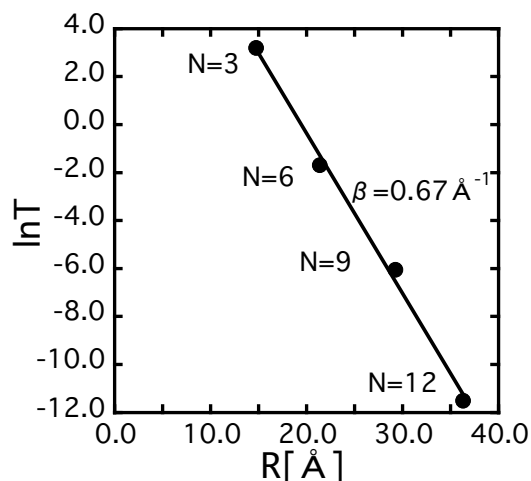


Fig. 3 透過確率 T の鎖長依存性

【文献】 [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974). [2] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011). [3] Y. Kitagawa et al., *Dalton. Trans.* **42**, 16200 (2013). [4] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [5] V. Mujica et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994). [6] Y. Luo et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 10283 (2002). [7] B. A. Salomon et al., *Adv. Mater.* **15**, 22 (2003). [8] D. Walter et al., *Chem. Phys.* **299**, 139 (2004).

3E11

ナノ粒子化された 10 族遷移金属が示す 水素吸蔵特性に関する電子論的考察：組成と面依存性

(お茶大・人間文化創成科学) ○松田 彩, 森 寛敏

A electronic structural study on hydrogen storage properties of Group 10 transition metal nano-particles : composition and surface dependency

(Ochanomizu Univ.) Aya Matsuda, Hirotohi Mori

【序論】 近年、低環境負荷エネルギーとして水素の利用が注目を集めており、その輸送・貯蔵媒体として水素吸蔵材料の開発がなされてきた。バルク Pd は水素吸蔵能を示す金属として知られる一方で、同じ 10 族元素である Pt は、バルク状態では水素を吸蔵しない。近年、より高密度に水素を吸蔵する材料の開発を目指して、山内らにより、Pd, Pt ナノ粒子が合成され、それらの水素吸蔵特性が調査された [1]。Pd ナノ粒子は、期待と裏腹に水素吸蔵特性の低下を招く。一方、Pt はナノ粒子化により水素吸蔵能を示すようになる。本研究では、Pd・Pt クラスターに対する水素原子のポテンシャルエネルギーの違いを量子化学計算により比較解析した。また、両クラスターの電子密度分布の違いから、水素吸蔵サイトにおける安定性の比較解析をし、その結果を報告する。

【理論計算】 Pd, Pt ナノ粒子は、バルク金属で見られる fcc 構造を部分的に保っていることが X 線回折から明らかになっている [1]。そこで、 O_h 対称性を持つ立方八面体 M_{55} ($M=Pd, Pt$) をモデルとした。クラスター中心を原点に固定し、 M_{55} を RI-PBE/def-SV(P) レベルの密度汎関数計算で構造最適化した。続いて、3次元空間上に 0.25 \AA 刻みのグリッドを定義し、H を配置して水素吸蔵ポテンシャルを同レベルの計算で得た。さらに、相互作用エネルギー分割解析を行い、各粒子の水素吸蔵サイトの安定性の違いを解析した。計算プログラムには TURBOMOLE 6.4, GAMESS および ADF 2013 を用いた。

【結果・考察】 水素吸蔵後 Pd ナノ粒子は 0.018 \AA の格子膨張する一方、Pt ナノ粒子は格子膨張しないことが実験から明らかになっている。そこで、適用した計算方法が妥当であるかどうか検討するため、 M_{55} 内の 6 つの八面体型サイトすべてを水素原子で満たした $M_{55}H_6$ モデルの構造最適化計算を行った。結果、Pd は 0.036 \AA の、Pt は 0.005 \AA の格子膨張を示し、実験結果を再現した。Pd が格子膨張をする理由はクラスター内の水素原子の電荷から説明ができる。Pd₅₅ 内の H 原子の電荷は -0.10 であり、わずかながら負に帯電している。負に帯電した H 原子は膨張することが知られ、この膨張した H 原子によって Pd ナノ粒子は格子膨張を引き起こすと考えられる。一方、Pt 内の H 原子の電荷は $+0.06$ であり、水素原子は膨張しない。よっ

て、Pt ナノ粒子では、格子膨張が観測されない。

本研究で用いた立方八面体クラスタの表面は、6つの(100)面と、8つの(111)面から構成される。そこで、各面から水素がクラスタ内部に吸蔵される際の相互作用エネルギーを、各面の表面からクラスタ中心までの距離 d (Å) に対してプロットし、図1の水素吸蔵エネルギー経路を得た。どちらの結晶面からクラスタ内部へ移動する場合

においても、Pdの方が相対的に安定であり、Pd, Pt共にクラスタ表面より外側の方がより安定である。また、Pd, Ptどちらも(111)面からの水素吸蔵が有利であることが示された。これは、(100)面および(111)面がそれぞれ表面に露出している立方体および八面体Pdナノ粒子

の水素吸蔵能は八面体Pdの方が高いという実験結果に合致する [2]。Pd, Pt共にクラスタ内部では八面体型サイトが最安定であるが、その安定性は、それぞれPdでは -0.54 eV、Ptでは -0.18 eV と大きく異なる。そこで、Hとクラスタの相互作用エネルギーを成分分割解析した。相互作用はそれぞれ、静電相互作用 ΔE_{ES} ・交換反発相互作用 ΔE_{EX} ・分極相互作用 ΔE_{POL} ・分散相互作用 ΔE_{DISP} の4項に分割解析した。結果、上記安定性の差は、 ΔE_{EX} の差 (2.03 eV) に最も強く依存していることが分かった。この差の違いは Electron Localization Function (ELF) の結果から説明できる。ELFはPtの方がより広がった電子密度分布をもつことを示した。Pd, Ptの最外殻電子はそれぞれ4d電子および5d電子だが、より原子番号の大きなPtの5d電子はPdの4d電子よりも強い相対論効果を受け、より膨張した広い分布をもつ。結果、Hとナノ粒子の間の電子反発を示す ΔE_{EX} はPtナノ粒子の方がPdナノ粒子の場合に比べ大きくなることが分かった。クラスタ内のHの安定性を、クラスタ原子の電子構造から議論することができた。当日は、Pd・Ptナノ粒子の水素吸蔵特性に関する詳細な計算結果を示し、その水素吸蔵特性と電子構造の関係について議論する。

【参考文献】 [1] M. Yamauchi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2566 (2009). [2] G. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10222–10225 (2014).

【謝辞】本研究は科研費（特別研究員奨励費）の助成を受けて実施したものである。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。感謝致します。

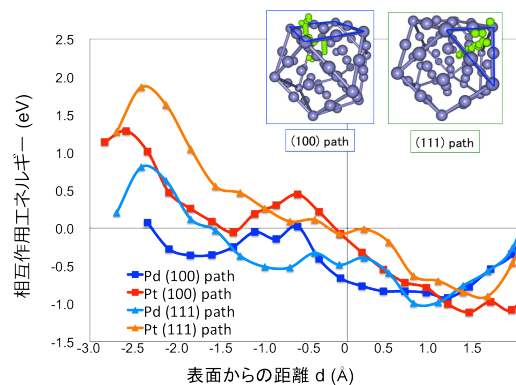


図1. 各クラスタの水素吸蔵ポテンシャル

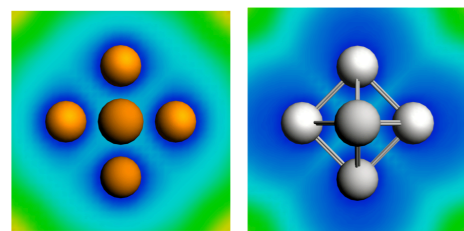


図2. Pd(左), Pt(右)のELF

リチウム空気電池のモデル系における Li^+ イオンと O_2^- イオン

の振る舞いの理論的解明

東北大 AIMR, °鄭 善鎬, フィリッポ フェデリッチ, 赤木 和人

Theoretical Investigation on Behavior of Li^+ and O_2^- in Ionic Liquid in a Model System for Lithium-air Battery

AIMR, Tohoku Univ., °Sunho Jung, Filippo Federici, Kazuto Akagi

【序】金属リチウムを負極に、酸素を正極の活物質に用いるリチウム空気電池は、次世代蓄電池として期待されている。その電解液としては各種有機溶媒の利用が検討されているが、蒸気圧の高さや充電時の過電圧など課題も多い。そこで代替物質としてイオン液体系が興味を集めつつあり、粘度と融点が比較的低い $[\text{EMI}^+][\text{TFSI}^-]$ 系 (Fig.1) などではリチウム酸素電池としての動作報告もなされている[1]。 Li^+ の拡散が遅いのはデメリットであるが、それ以上のメリット (デバイスの寿命やエネルギー密度に関係するリチウム酸化物の生成・分解を制御できるなど) が期待できるのかどうかを知りたい。そのためには Li^+ 、 O_2^- といった拡散種の電解質中や電極付近での挙動について微視的知見が必要である。その手始めとして、本研究では古典分子動力学(MD)の手法を用いて上記の拡散種の溶媒和構造と易動度などとの相関について解析を行った。比較対象の有機溶媒としては他の有機溶媒と比べて O_2^- による溶媒の分解が少ない DMSO を用いた。

【方法】MD 計算に用いたパラメータは、密度汎関数法に基づく第一原理計算をリファレンスとして決定した。 Li^+ 、 O_2^- の溶媒和エネルギー計算には熱力学積分法(Thermodynamic Integration)を用いた。この方法では、粒子が存在しない状態から徐々に溶媒和される状態までの自由エネルギープロフィールが得られる。また、 LiO_2 の生成エネルギーの計算には、WHAM(Weighted Histogram Analysis Method)を用いた。具体的には、横軸の刻みが Li^+ と O_2^- 間距離に相当するヒストグラムを描くと、 LiO_2 の生成エネルギーが得られる方法である。MD 計算のモデルの軸長は 6nm にした。

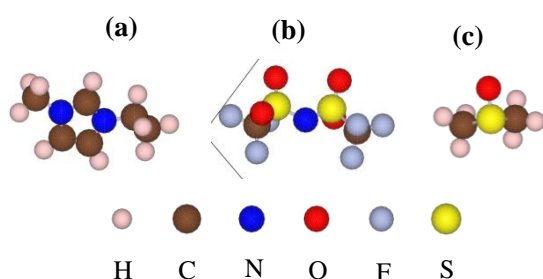


Fig. 1 structure of (a) EMI^+ , (b) TFSI^- , and (c) DMSO.

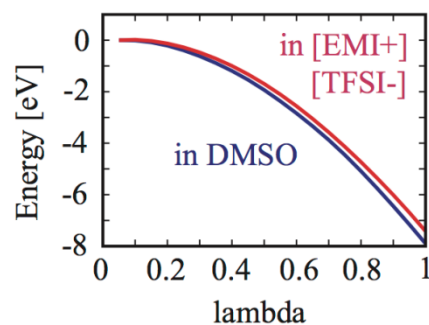


Fig. 2 Solvation energy of Li^+ , O_2^- in $[\text{EMI}^+][\text{TFSI}^-]$ (red curve) and DMSO (blue curve)

【結果と考察】 Fig. 2 に溶媒が[EMI⁺][TFSI⁻]である場合と DMSO である場合との Li⁺と O₂⁻の溶媒和エネルギーを示す。ここで横軸が 0 の場合は Li⁺と O₂⁻がない状態、1 の場合は溶媒和されている状態を表す。いずれの溶媒にも上記のイオンは溶媒和しやすいと考えられる。このような溶媒和エネルギーの評価はマイクロな素過程の組み合わせとして電池の起電力を予測するためにも重要である。Fig. 3 に両溶媒中の LiO₂の生成エネルギーを示す。[EMI⁺][TFSI⁻]では LiO₂生成の障壁が高く(0.7eV)、LiO₂生成による安定化エネルギーが大きいことがわかる。一方、[EMI⁺][TFSI⁻]は LiO₂が分解するための障壁も大きく、DMSO では LiO₂分解に必要なエネルギーは比較的小さい。溶媒和構造の解析のために、Fig. 4 のように動径分布関数を算出した。Li⁺は[EMI⁺][TFSI⁻]中では TFSI⁻の酸素(Fig. 2(b))と、DMSO 中では DMSO の酸素と相互作用することがわかる。また、ピークの位置は似ているが、Fig. 5 に示す配位数は明確に差がある。すなわち、Li⁺-O(TFSI⁻)は Li⁺-O(DMSO)より配位数が多く TFSI⁻、有機溶媒と比べて Li⁺の拡散が遅くなると考えられる。発表当日には個体電極と液体との界面近傍における拡散種の挙動を併せて報告する。

[1] T. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(2012) 11062.

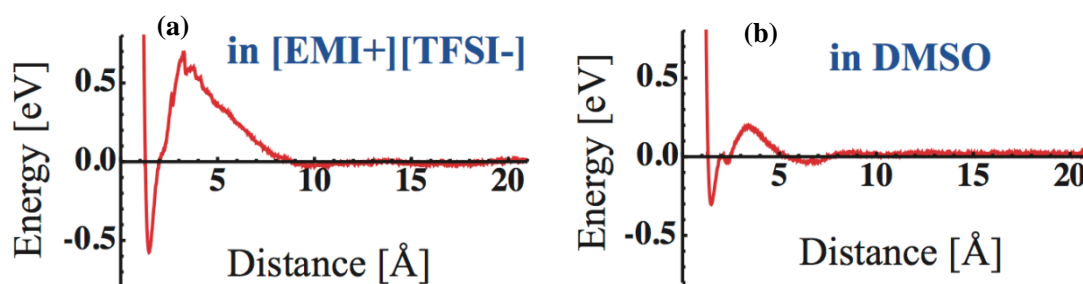


Fig. 3 LiO₂ formation energy in (a) [EMI⁺][TFSI⁻], and (b) DMSO.

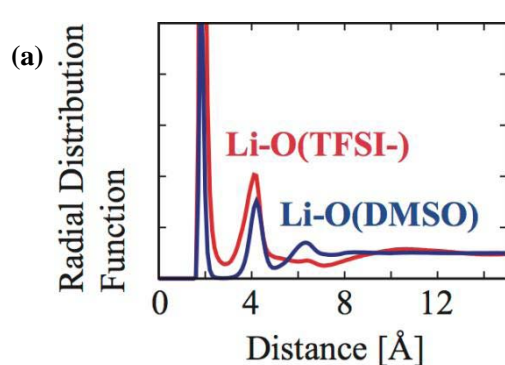


Fig. 4 Radial Distribution Function
In [EMI⁺][TFSI⁻] (red), DMSO (blue).

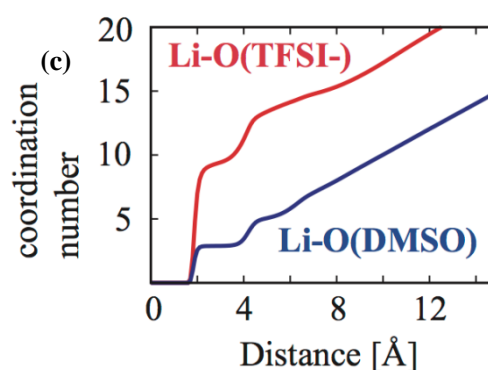


Fig. 5 Coordination number
in [EMI⁺][TFSI⁻] (red), DMSO (blue).

第一原理分子動力学計算によるリチウムイオン電池 添加剤 FEC の還元分解反応

○奥野 幸洋¹、後瀉 敬介¹、袖山 慶太郎^{2,3}、館山 佳尚³

¹富士フイルム株式会社、²京都大学触媒・電池元素戦略ユニット、

³物質材料研究機構 MANA

yukihiro.okuno@fujifilm.com

[序]

リチウムイオン二次電池では、初回充電時に負極/電解液界面で電解液の還元分解が起こり負極表面に被膜 (SEI) が形成され、電解液のさらなる還元分解を抑制しリチウムイオン二次電池は安定したサイクル特性を示すようになる。実際のリチウムイオン電池では少量の添加剤を導入してサイクル特性を向上させているが、最近、添加剤 FEC (Fluoroethylene Carbonate、図 1) が Na イオン電池や、アノード電極にシリコン合金を利用した系での効果が見いだされ注目されている。我々はこれまで、第一原理計算によって、添加剤 VC (vinylene carbonate) の反応機構を第一原理計算によって取り扱ってきたが[1]、本講演では、第一原理分子動力学計算により電解質 (ethylene carbonate EC 溶媒) 中の FEC の還元分解反応を Blue-Moon ensemble を利用して自由エネルギーに基いた評価を行うことで、FEC 添加剤のリチウムイオン電池内での役割を議論する。また VC 添加剤との比較を行い、Li 電池添加剤に一般的な性質の有無を考察する。

[計算方法]

第一原理分子動力学計算のソフトとして CPMD を使い、Car-Parrinello 法に基づいた動力学計算を行った。電解質溶媒としては EC 分子を考慮し、密度が実験値 1.32g/cm^3 に一致するように調節している。K 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数としては PBE を用いた。イオンポテンシャルとしては Goedecker のノルム保存型の擬似ポテンシャルを利用し、平面波エネルギーカットオフは 90Ry に設定した。分子動力学計算は Nose thermostat を使い、 353K の NVT アンサンブルを行った。反応過程の自由エネルギー変化は Blue-Moon サンプリングを用い評価した。

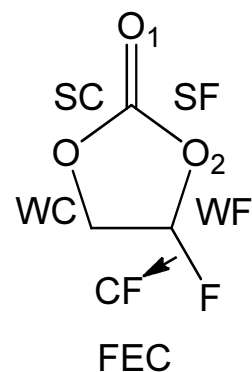


図 1 FEC 構造

[結果]

FEC の 1 電子還元分解反応に関して、Blue-Moon 法を利用して自由エネルギー評価を行った。分子の Shoulder 側のボンド (SF,SC 図 1)の内、F 原子の在る側の SF ボンドは吸熱的な振る舞いをするものの、Li 原子が O2 酸素に配位すると非常に低い活性障壁(2kcal/mol 未満)の後、LiF と C₃H₃O₃ の中性ラジカル(フッ素脱離した FEC 分子の SF ボンドが開環した構造)に分解し、エネルギー的に安定化した(図 2 上)。実際 FEC アニオン状態では CF ボンドは解離しやすいことが自由エネルギー計算(図 2 下)から示され、また FEC アニオン状態の F 原子近傍に Li⁺ イオンが存在すると、分子動力学計算では自発的に C-F ボンドが解離し LiF を形成した。

Waist 側のボンド(図 1 WF,WC)に関しては、開環することでエネルギーが安定化するものの、活性障壁が 10kcal/mol 以上と SF ボンド解離と比較して高いことがわかった。このことから、1 電子還元状態になると FEC は SF ボンド解離した上で LiF を生成しやすい事がわかった。この事実は、実際の FEC 添加による LiF 成分の増加と一致している。[2]

また、FEC の 1 電子還元状態から HF 分子が分離する過程は、F 原子が抜けた上で末端 H 原子と結合し HF 分子を作ることによって活性障壁約 5kcal/mol を持って進行した。ただし F 原子が抜ける過程で協奏的に SF ボンドが開環し、最終的に CO ガス発生を伴う分解により安定化した。これより FEC 分子の添加剤機能の従来説である FEC の HF 分子の分離による VC 分子化は実際には起こらないものと考えられる。

2 電子還元状態になると FEC 分子は、F イオン、CO ガス、C₂H₃O₂ 分子に自発的に分解した。

[考察]

FEC 添加剤の還元分解反応の特徴は、F イオンの脱離とそれに伴う SF ボンド開環にあるといえる。実際のリチウムイオン電池内での周辺 Li⁺ イオンとの反応によって LiF 成分の増加が主な効果であると考察し、VC 添加剤とは効果が異なることがわかった。

[引用文献]

1. Ushirogata,K.;Sodeyama,K.;Okuno,Y.;Tateyama,Y.: *J.Am.Chem.Soc.*, 2013, **135**, 11967
2. Nakai,H.;Kubota,T.;Kita,A.;Kawashima,A.: *J.Electrochem.Soc.*, 2011, **158**, A798

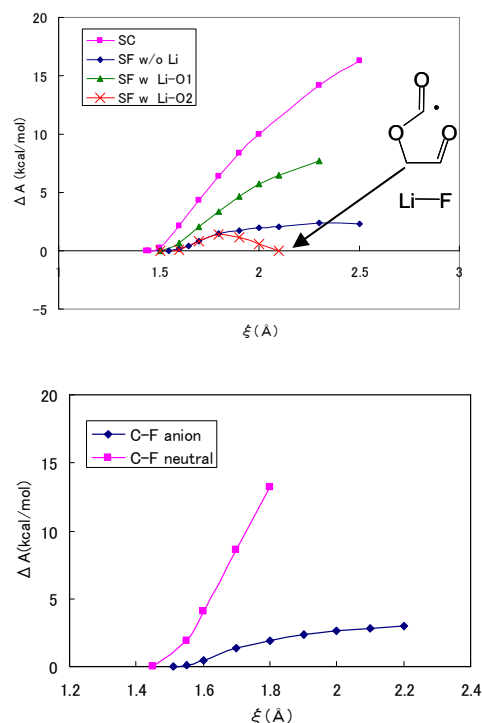


図 2 FEC 1 電子還元状態の SF,SC ボンドの開環(上)、CF ボンド解離(下)に対する自由エネルギー評価

高効率な色素増感太陽電池材料の設計に向けた理論的研究
(理研・AICS¹, 岐阜大・地域²) 今村 穰¹, 神谷 宗明^{1,2}, 中嶋 隆人¹

Theoretical study on design for efficient dye sensitized solar cell materials
(RIKEN AICS¹, Gifu Univ.²)

Yutaka Imamura¹, Muneaki Kamiya² and Takahito Nakajima¹

【緒言】

エネルギー問題の解決を目指して化石燃料に替わるグリーンエネルギーの開発・確立が現在試みられており、太陽電池はその中でももっとも有望な代替エネルギーの一つである。これまで、太陽電池の材料として、結晶シリコン太陽電池を代表とするバルク太陽電池、アモルファスシリコン、化合物太陽電池などの薄膜太陽電池が開発されてきた。一方、生産コストの面などから、本質的にエネルギー問題を解決するにはコストが低い次世代太陽電池の開発が必要不可欠であることも指摘されている。次世代太陽電池として有機系太陽電池である色素増感太陽電池が、低コスト・軽量の面などから注目されている。色素増感太陽電池は、1991年にローザンヌ工科大学の Grätzel 教授らにより提案された湿式太陽電池 [1] であり、光電変換効率は 10% 越える。今後、更なる光電変換効率の向上を図るには、色素の光吸収の広域化が重要であり、特に長波長領域の光吸収が鍵となっている。

最近、東京大学の瀬川グループが太陽電池材料として開発を行った DX1 色素 [2] では長波長領域においてスピン禁制励起が観測された。そのため、長波長の太陽光を吸収することが可能であり、10% を超える高い光電変換効率を示す。以前、我々は、DX1 色素を少ない計算コストでスピン-軌道(SO)相互作用が考慮可能な Tamm-Dancoff 近似に基づく 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論(SO-TDDFT/TDA)を用いて検討 [3] を行った。SO-TDDFT/TDA 計算によりスピン禁制励起の再現に成功し、また、従来の色素との比較を通してスピン禁制励起の発現機構に関して考察を行った。今回は、さらに、DX1 色素よりも効率の高い色素の構築を目指し、DX1 色素中心の遷移金属元素の役割に関して理論的な検討を行った。

【計算手法】

図 1 に示したエステル化した DX1 分子(図 1)およびその中心遷移元素を Fe, Os に変えた DX1-Fe, DX1-Os の計算を行った。基底関数として、軽原子には、cc-pVDZ-DK、Fe, Ru, Os 原子には、Sapporo-DKH3-DZP2012 の基底関数を用いた。スカラー相対論効果は 3 次 Douglas-Kroll (DK3)法で、SO 相互作用は Screened-nuclear SO 近似に基づく 1 次 DK 法で考慮した。交換相関汎関数には、PBE1PBE 汎関数を採用した。すべての計算は分子科学計算ソフトウェア NTCHEM に実装された SO-TDDFT/TDA を用いて行った。

【DX1 分子の吸収スペクトル】

まず、DX1 の光吸収スペクトルを検討した。SO 相互作用を考慮して計算された光吸収スペクトルを図 2(a)に示す。比較のため SO 相互作用を考慮していない吸収スペクトルも示した。SO 相互作用を考慮しない計算では現れなかったスピン禁制の金属-配位子間電荷移動遷移のピークが 1.35 eV に現れ、長波長領域の光の吸収することがわかった。しかし、その他の光吸収ピークでは SO 相互作用の寄与が比較的小さかった。これは、スピン禁制励起の起こりやすさの指標である $H_{SO}/E_S - E_T$ において、2 つの要素である一重項と三重項状態間のエネルギー差

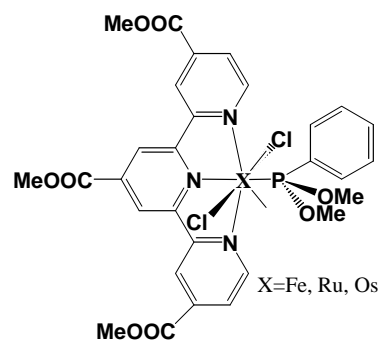


図1 エステル化した DX1 色素

$E_S - E_T$ 、2 状態間のカップリング H_{SO} の値が特定の場合のみスピン禁制励起の強度が強くなることを示している。その他の長波長領域のピークも、金属-配位子間電荷移動遷移に帰属される。d-d 遷移は、2 eV より高いエネルギー領域で確認できたが、振動子強度が小さく吸収スペクトルとしては確認が困難であった。

【DX1-Os、DX1-Fe 分子の吸収スペクトル】

DX1 の中心の遷移金属を Ru から Os(図 2(b)) および Fe(図 2(c)) に変えた場合の光吸収スペクトルに関して検討を行った。DX1-Os の場合、SO 相互作用を考慮することで DX1 よりもピークがより大きくシフトした。一方、DX1 の吸収スペクトルとの形状の類似性も確認できる。SO 相互作用により現れた 1.1 eV 付近の吸収ピークは、スピン禁制の金属-配位子間電荷移動遷移であり、DX1 よりもさらに長波長側にシフトした。2.75 eV 以下のエネルギー領域の光吸収ピークはすべて金属-配位子間電荷移動遷移であった。d-d 遷移は 2.8 eV 付近に初めて現れ、DX1 より短波長領域にシフトした。この傾向は以前の理論研究[4]とも矛盾しない傾向である。DX1-Os は SO 相互作用により長波長の光が吸収できるようになったが、一方で、広いエネルギー領域に吸収ピークが現れたため DX1 と比較して光吸収が弱い領域が拡大した。

DX1-Fe は、DX1 や DX1-Os の場合と比較し、d-d 遷移が長波長領域に最初に現れる点が大きく異なる。それらの遷移は、基本的に振動子強度が小さいため、スペクトルとして確認は困難である。また、DX1-Fe の場合は、SO 相互作用による吸収スペクトルの変化は小さいことも確認できる。スピン禁制励起の金属-配位子間電荷移動遷移は、1.53 eV のピークに対応するが、振動子強度はかなり小さい。長波長領域で高い振動子強度をもつ金属-配位子間電荷移動遷移のピークは、1.7 eV 付近に現れた。DX1 や DX1-Os と比較し、より短波長の光しか吸収できないことがわかった。

以上の検討から広域の光が吸収できる DX1 色素に対して、DX1-Fe の場合、長波長領域の光が吸収できず、DX1-Os の場合、より長波長領域の光が吸収できるが、光吸収の強度が弱い領域があることがわかった。発表では、さらに DX1 の誘導体についても詳細な検討を行い、効率的な色素設計に関して考察する予定である。

【参考文献】

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.
- [2] T. Kinoshita, J. Ting Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nature Photonics 7 (2013) 535.
- [3] 今村穰, 神谷宗明, 中嶋隆人, 第 17 回理論化学討論会(名古屋), 2L17 (2014).
- [4] E. M. J. Johansson, M. Odelius, S. Plogmaker, M. Gorgoi, S. Svensson, H. Siegbahn, and H. Rensmo, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10314.

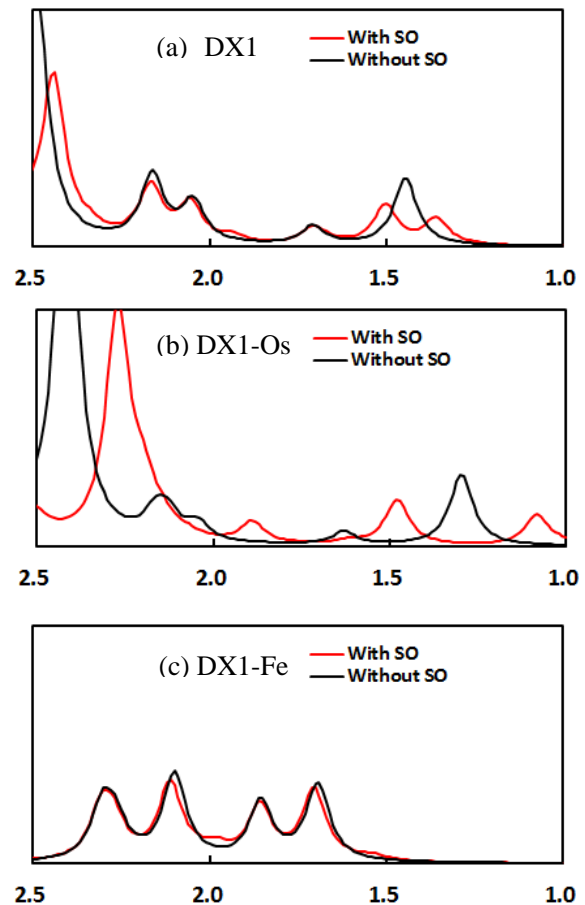


図 2 SO-TDDFT/TDA を用いて計算した(a)DX1, (b)DX1-Os, (c)DX1-Fe の光吸収スペクトル(eV)