

## 量子化学計算を用いた色素増感型太陽電池用色素の分子設計

(東大院工<sup>A</sup>・JST<sup>B</sup>) ○倉重咲樹<sup>A</sup> 倉重佑輝<sup>A</sup> 中嶋隆人<sup>AB</sup> 平尾公彦<sup>A</sup>

### 序論

近年、色素増感型太陽電池(DSSCs)は低コストでの実現が可能な、環境に優しいエネルギー源として注目を集めています。エネルギーの変換効率の向上を目指し、研究が盛んに行われています。

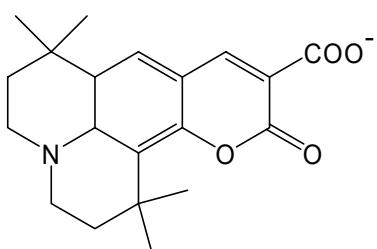
(図1) 色素物質が太陽電池としての効率に大きな影響を与えている。この色素部分には、ルテニウム錯体が有効であるとされてきたが、最近、クマリン系色素でもルテニウム錯体に匹敵する効率を示すという報告がある。<sup>[1]</sup> クマリン系色素のような有機色素は、安価での製造が可能なため、実用化の見地からも期待されています。本研究では、クマリン系色素分子に対する量子化学計算により、色素の吸収波長を予測し、分子軌道の検討により電荷移動の定性的なメカニズムを解明することで、対象分子が DSSCs 用の色素として適するか否かを研究した。

### 計算方法

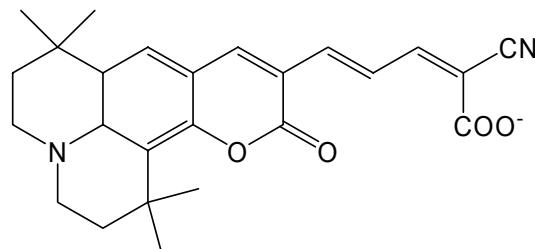
構造最適化を、BP86 を用いた密度汎関数法(DFT)で行った。励起状態計算には、B3LYP を用いた時間依存密度汎関数法 (TDDFT)、1電子励起 CI (CIS) 及び、1,2電子励起クラスタ展開法の近似である CC2 を使用した。これらの計算において、基底関数には Ahlrichs らの SVP もしくは TZVP を用いた。また、全ての計算に TURBOMOLE5.5 を用いた。

### 対象分子

下図のクマリン系色素 C343<sup>+</sup>及び、NKK-2311 またその他の誘導体について計算した。NKK-2311 は実験により DSSCs としての有効性が報告されている<sup>[1]</sup>。また、カルボキシル基は半導体への吸着が良いことが知られているため、カルボキシル基を持つ誘導体を対象とした。このカルボキシル基の半導体への吸着のメカニズムを考慮し、全ての分子においてカルボキシル基を COO<sup>-</sup>として計算した。



C343<sup>+</sup>



NKK-2311

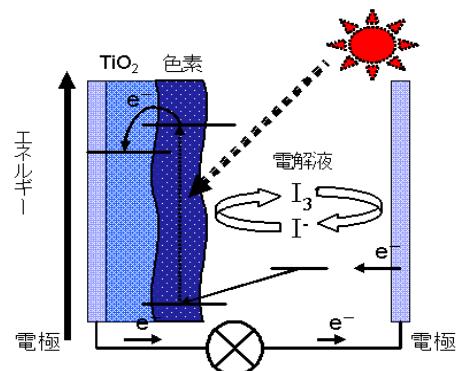


図1 DSSCs のメカニズム

## 結果と考察

実験による吸収スペクトルと計算による励起エネルギーの比較を表 1 に示した。TDDFT による計算結果は実験値と 0.5eV 以上の差があり、実験を良く再現していない。一方、TZVP を用いた CC2 法では、実験値との差が 0.03eV と小さく、励起エネルギーから色素の吸収スペクトルを予測するために十分な精度を持つと考えられる。また、TZVP と比較して精度は落ちる SVP を用いた CC2 法でも、これらの分子に対して十分満足の行く結果がえられることがわかった。このため、さらに大きな分子に対する計算においては、TZVP よりも計算コストの低い SVP を用いた CC2 法によって代用することができる。C343<sup>+</sup> の類似物質よりも NKK-2311 の方が、励起エネルギーが小さく、DSSCs に適するという実験報告があるが[1]、今回の量子化学計算においても同様の傾向が見られた。今回示した色素及びその他の色素の、CC2 法による励起状態の詳細は当日発表する。

次に NKK-2311 の HOMO 及び LUMO の分子軌道図を図 1 に記した。最低励起状態の主配置が HOMO から LUMO への一電子励起であるため、これらの分子軌道から定性的な励起の様子を知ることができる。図 1 のように、両軌道の  $\pi$  共役系の電子は分子全体に広がっている。これにより色素分子内の電荷移動が容易になり、DSSCs の要となる効率の良い電子の流れを実現していると考えられる。また、LUMO に COO<sup>-</sup> の電子雲が確認できる。色素から半導体への電荷移動は COO<sup>-</sup> 部を介して起こるため、この電子雲の存在は色素の必須条件と考えられる。さらに、色素の遷移双極子モーメントの大きさとその方向性を検討し、色素分子から半導体への電荷移動のメカニズムの詳細を当日報告する。

表 1 励起エネルギーと吸収波長(eV)

	basis sets	C343 <sup>+</sup>			NKK-2311		
		1 <sup>1</sup> A	2 <sup>1</sup> A	3 <sup>1</sup> A	1 <sup>1</sup> A	2 <sup>1</sup> A	3 <sup>1</sup> A
TDDFT(B3LYP)	TZVP	2.63	2.75	2.92	1.94	2.15	2.33
CIS	TZVP	4.70	5.36	5.87	3.57	5.17	5.35
CC2	TZVP	2.97	3.15	3.71	2.43	2.65	3.18
実験値		なし			2.46 (504nm)		

(構造最適化には BP86 を用いた)

図 1 NKK-2311 分子軌道

