

高効率光増感色素の設計に向けた スピン禁制遷移に関する理論的検討

○菅野 翔平, 今村 穰, 波田 雅彦

首都大理工

kanno-shouhei@ed.tmu.ac.jp

【緒言】色素増感太陽電池で用いられる代表的な増感色素である N3 (Fig. 1)は、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)遷移により可視光領域の光を効率良く吸収し、電極に電子を注入する。しかし、N3 では一重項励起状態から三重項励起状態への系間交差が頻繁に起こるため、事実上光吸収帯が狭まり、変換効率が低下する。

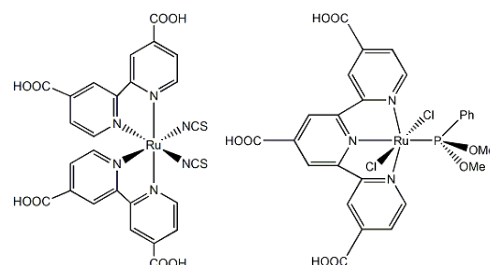


Fig. 1 N3 (左)と DX1 (右)

一方、近年報告された DX1 (Fig. 1)は、スピン禁制遷移により近赤外光までの光を高効率に吸収するため、新規な増感色素として注目されている[1]。以前我々は、DX1 のスピン禁制遷移に関して理論的に検討した[2]。本研究では、更にスピン禁制遷移を用いてより効率的な色素の探索・設計を試みた。具体的には、N3 と DX1 の配位子(NCS、Cl)を重元素の I に置換し、スピン禁制遷移による吸収の長波長化を検討した。

【計算方法】吸収スペクトルは、摂動論的にスピン-軌道相互作用(SOI)を考慮した TD-DFT により計算した。汎関数として PBE0 を、基底関数として、Ru, Fe, I には ZORA TZP、その他の原子には ZORA DZP を用いた。

【結果】N3 及び N3 の配位子をハロゲンで置換した色素の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。N3 では SOI の解析から、相互作用する一重項・三重項励起状態間のエネルギー差(ΔE_{ST})が大きく、SOI による吸収ピークへの影響が小さいことがわかった。そこで、配位子を SOI が強い I に置換したところ、光吸収帯の長波長シフトが起こり光吸収の広帯域化に成功した。次に、DX1 の中心金属を Ru から Fe に置換した色素を検討した(Fig. 3)。I 配位子を導入することで、新たなスピン禁制遷移のピークを確認することができた。このピークの出現は、DX1 骨格の ΔE_{ST} が小さいこと及び I により SOI が強まったことで説明できる。第一遷移金属である Fe を含む増感色素で露なスピン禁制遷移のピークを初めて確認できた。以上より、増感色素において中心金属のみならず配位子を設計することにより SOI・スピン禁制遷移の制御が可能であることを示した。

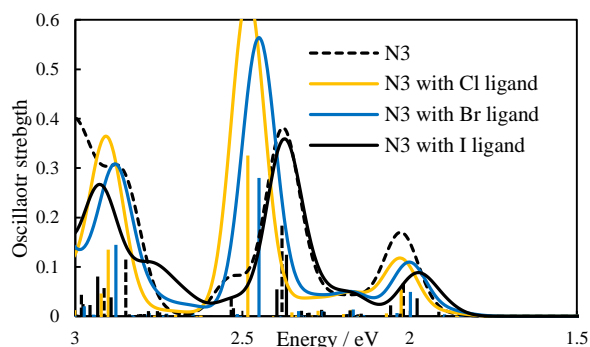


Fig.2 N3型色素の吸収スペクトル

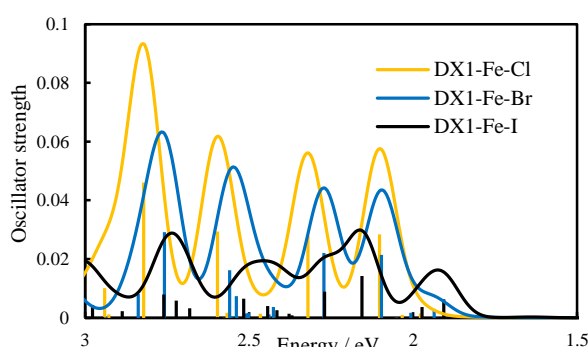


Fig. 3 DX1型Fe色素の吸収スペクトル

[1] T. Kinoshita, J. Ting Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nat. Photonics 7 (2013) 535.

[2] Y. Imamura, M. Kamiya, and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. 635 (2015) 152.