

## スピン禁制励起を用いた 色素増感太陽電池材料の理論的設計

○菅野 翔平、今村 穰、波田 雅彦

首都大学東京大学院 理工学研究科(〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

【緒言】 N3 (Fig. 1)は、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)遷移によって可視光領域の光を効率よく吸収するため、色素増感太陽電池における増感剤として盛んに用いられている。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、光電変換効率が低下する。

一方、近年報告された DX1 (Fig. 1)はスピン禁制励起により近赤外光までの光を高効率に吸収する。そのため DX1 では系間交差が起こらず、従来の増感色素よりも高い光電変換効率を記録したため、新規な増感色素として注目されている[1]。

本研究では、スピン-軌道相互作用(SOI)を考慮した量子化学的計算手法を用いて DX1 と N3 を検討した。また、両色素の配位子(NCS<sup>-</sup> と Cl<sup>-</sup>)を重元素である I に置換することで、スピン禁制励起による吸収の長波長化を検討した。

【方法】 吸収スペクトルは、摂動論的に 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】 DX1 の吸収スペクトルでは、SOI を考慮することで、実験で観測されていたスピン禁制励起による励起ピークの再現に成功した[2]。この吸収スペクトルの解析から、DX1 骨格をもつ色素では相互作用する一重項・三重項励起状態間のエネルギー差( $\Delta E_{ST}$ )が小さく、SOI が強いいため、新たなスピン禁制励起のピークが現れることが分かった。

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  $\Delta E_{ST}$  が大きいいため、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帯の広域化に成功した。

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<sup>-</sup> 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。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。

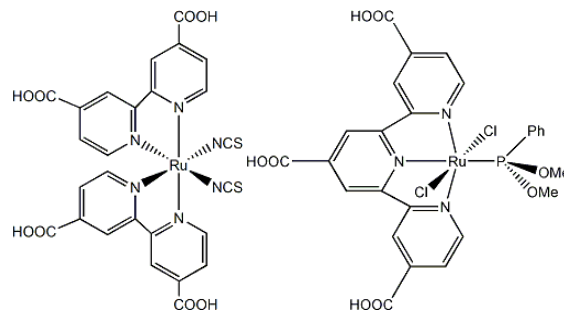


Fig. 1 N3(左)と DX1(右)の構造

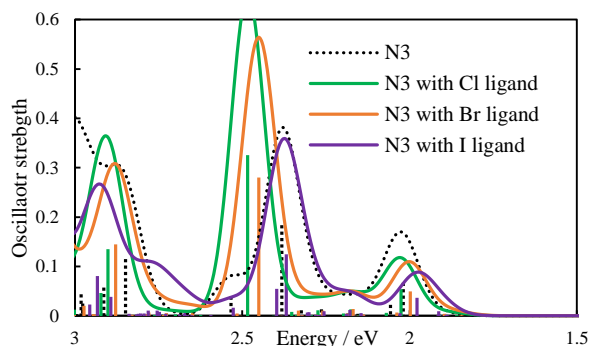


Fig.2 N3型色素の吸収スペクトル

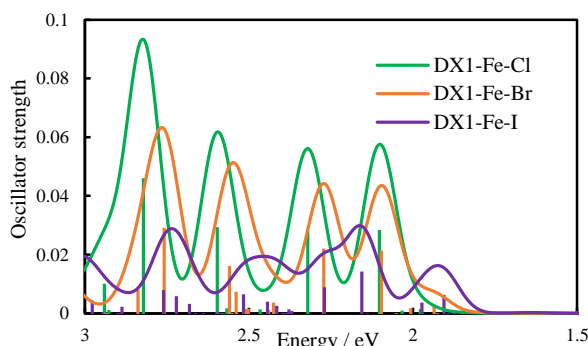


Fig. 3 DX1型Fe色素の吸収スペクトル

### 参考文献

- [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.