金属錯体の電子状態学と分子システム設計の理論計算化学

—色素増感太陽電池研究における展開—

Electronic-Structure Studies on Metal Complexes and Theoretical/Computational Chemistry for Molecular- Systems Design - Progress in Research on Dye-Sensitized Solar Cell -

熊本大学大学院自然科学研究科 杉本 学*

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Manabu Sugimoto*

Received August 14, 2009; E-mail: sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

Theoretical and computational studies on metal-complex photosensitizers, photo-induced electron transfer, and electric characteristics of dye-sensitized solar cells (DSSC) are reviewed as a typical example of interacting molecular systems. For the photosensitizers, we focus on Ru(II) polypyridyl complexes. Electronic structure studies using the density functional theory are summarized with a particular interest on electronic factors giving appreciable influence on their UV/Vis absorption spectra. For photoinduced electron transfer, which has been suggested to be the most important process in DSSC, introduced are three quantum models each of which is useful for understanding either qualitative or quantitative aspects of the electronic process. For DSSC characteristics, some models of carrier transport are explained. From the materials science viewpoint, it is evident that coordination chemistry plays an important role for developing such an interacting molecular system where “variety of combination” and “structural hierarchy” are its characteristics. In this review, the current status and future challenges of theoretical and computational studies are pointed out with an emphasis on importance of theory-experiment collaborations.

■ 1. はじめに

個が強い相互作用を通じて集合化すれば、個にはない集団としての固有の性質が生まれる。この集団が弱い相互作用で集積化され一つのシステムを形成すれば、その固有の性質とともにゆらぎや流れのような創発的な機能が生み出される。自然界で見られるこのような「個→集団→システム」という階層性は、我々の創造への意欲と知的好奇心を大きくかきたてる。物質科学では周期表上の様々な元素から分子が形成され、更にそれが組み合わされて超分子あるいは分子システムが生み出される。このような物質科学の発展の中で、様々な元素を自在に操る錯体化学者の役割は大きい。これは、金属錯体を用いた色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell: DSSC)¹⁻³⁾ や有機エレクトロルミネッセンス素子⁴⁾ のこれまでの発展を見れば明らかである。

分子システム研究の進展においては、「組み合わせの多様性」のために様々な創意工夫が可能である。一方、分子システムの「構造的階層性」から、大きさや現象の時間スケールの違い、あるいは複雑さに由来する独特の物理があると思われる。複雑な分子システムである生体系が多くの人々を魅了しているように、人工的な分子システムの研究は極めて魅力的である。

本稿では DSSC に注目する。この素子はエネルギー変換のための人工光合成系の開発に端を発する機能素子である。図 1 に示すように、DSSC は複数の分子、固体からなる分子システムであり、その動作原理の理解とそれに基づく高性能化は社会的にも極めて重要な課題である。DSSC は正に「組み合わせの多様性」と「構造的階層性」を有する典型例であり⁵⁾、分子システムに共通する学理を探究する上で格好の研究対象と思われる。

分子システムの理解と設計のためには、それを構成する分子がどのような役割を演じているかを明らかにする必要がある。この観点から、特に本稿では DSSC に関連する理論計算化学研究の展開について概観し、素子特性が光増感剤として用いられる金属錯体の性質とどのように関係づけられるかを考えたい。この目的のために、ここでは金属錯体色素の光吸収特性、色素から固体への電子注入過程、DSSC の発電特性に関する理論研究を概観

連絡先著者名: 杉本 学

連絡先: 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

熊本大学大学院自然科学研究科

Tel: 096-342-3650 Fax: 096-342-3650

Corresponding Author: Manabu Sugimoto

Address: Kurokami 2-39-1, Kumamoto 860-8555, Japan

Keywords: Theoretical and computational chemistry, theory, modeling, computer simulation, interacting molecular system, dye-sensitized solar cell, photoinduced electron transfer, carrier transport

し、各階層での現象に関する理論のつながりに注目する。金属錯体色素の光吸収特性については、その制御を目指した分子設計を念頭において、構造因子によって電子状態の変化のパターンを整理する“電子状態学”的な観点で、これまでの研究を整理したい。

Fig. 1 Device structure of DSSC and energy-level scheme explaining the operation mechanism.²⁾

2. 色素増感太陽電池の素子特性と理論計算化学研究の課題

図1にDSSCの素子構造を示す。この素子では、半導体(TiO₂)微粒子の表面にコーティングされた色素が太陽光を吸収し、半導体へと電子が注入されることによって電流が生ずる。色素としては、N3色素と呼ばれる *cis*-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) (図2)⁶⁾ のような Ru(II) polypyridyl 錯体をはじめ最近ではチオフェン誘導体⁷⁾ のような有機色素が用いられている。

システム全体の電子過程としては、(a) 色素による光吸収、(b) 色素から半導体への電子移動、の他に、(c) 半導体微粒子間での電子移動、(d) 半導体微粒子から電極への電子移動、(e) 酸化された色素の再生過程(電解質による還元)、(f) 対電極での電解質の還元、などがある。これらの電子輸送過程に加えて、(g) 電解質の溶液内拡散(物質輸送)、も重要である。

Fig. 2 Structural formula of the N3 dye (left) and Black Dye (right)

Fig. 3 Current(I)-Voltage(V) characteristic of DSSC.²⁾ Figure 10 of Ref. 2 was modified to show the definitions of the important current and voltage values.

DSSCの開発研究においてもっとも重要な課題は、エネルギー変換効率 η (入射光のエネルギーに対する太陽電池の最大出力の比)を高めることである。

$$\eta = J_{sc} V_{oc} F / I_s \quad (1)$$

ここで J_{sc} は光電流密度、 V_{oc} は開放電圧(図3参照)、 F はフィル・ファクター(形状因子または曲線因子とも言う)、 I_s は入射光強度である。 J_{sc} は短絡電流 I_{sc} (図3参照)を太陽電池の有効受光面積で除したものである。 F は図3の破線で囲まれた領域の面積と一点破線で囲まれた領域(図のグレー部分)の比である。例えばBlack Dye⁸⁾(図2)について報告されている η の値は10.4%である。素子を最適化すればそれが19%程度になるとの指摘がある⁹⁾。

Fig. 4 IPCE of N3 dye, Black Dye, and TiO₂⁸⁾

η 以外のDSSCの発電特性として、太陽光のスペクトルの特徴から、より広い波長領域で発電ができるこ

とも望まれる。生成する光電流の波長依存性は量子収率に相当する IPCE (Incident Photons to Current conversion Efficiency) によって評価される。実際の DSSC の IPCE⁸⁾ を図 4 に示す。この図から、N3 色素、Black Dye を用いると可視領域の光で発電でき、特に後者ではより長波長の光を利用できることがわかる。

DSSC に関する理論計算化学の研究課題は、図 3 の I-V 特性と図 4 の IPCE を予測する理論的手法を開発し、それを用いた解析を通じて、分子材料による発電特性の違いを明確にし、最適化条件をより明確にすることである。この課題を達成するためには、前述の (a)-(g) を含み、素子全体を対象とする計算シミュレーションが必要である。しかし、電子状態、分子構造のレベルから見ると、(a)-(g) の現象は空間スケール、時間スケールの両面で大きな幅がある。従って、光吸収、光誘起電子移動、およびマクロスケールでのキャリア（荷電担体）の輸送、のように現象を分けて解析しているのが現状である。

■ 3. 色素増感太陽電池研究のための量子論の概要

DSSC の素子特性は、光吸収とそれによって起こる電子移動に由来する。光吸収も電子移動も電子状態が関与する過渡的な現象であるから、量子力学的状態の時間発展を求めればよい。すなわち、色素増感太陽電池の理論研究で必要なのは、系の波動関数の時間発展を解析することである。よく知られているように、系の状態を表す波動関数 $|\Phi\rangle$ は時間依存シュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial |\Phi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Phi\rangle \quad (2)$$

の解である。ここで

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne} \quad (3)$$

であり、各項は順に原子核の運動エネルギー、原子核間の相互作用エネルギー、電子の運動エネルギー、電子間の相互作用エネルギー、原子核と電子の相互作用エネルギーに相当する演算子である。

DSSC に関して言えば時間に依存する電磁波（光）を照射し、電流が流れるのであるから、光子場の効果を含めてこの方程式を解けばすべてがわかるはずである。しかしながら、系の大きさと複雑さのために、DSSC 全体に関してこの方程式を解くことはできない。このため様々なモデル系が用いられる。計算するモデル系が決まれば、それに対する $\hat{H}$ を用いて (2) 式を解けばよい。状態遷移については、遷移確率が検討される。

ここでは光吸収による状態遷移を考える。最初に光照射前の状態を考えると、この状態は定常状態であるので

波動関数は

$$|\Phi\rangle = \exp(-iEt/\hbar) |\Psi\rangle \quad (4)$$

と表される。このとき $|\Psi\rangle$ は時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (5)$$

を満たす。原子核は電子に比べて十分に重いことから、原子核が静止しているとして電子の状態を求め、そのあとで原子核の状態を考えるという断熱近似を採用すると、まず原子核の位置を固定して電子に対するシュレーディンガー方程式を解き、電子波動関数と電子エネルギーを計算すればよい。電子エネルギーは原子核の位置に依存するものであり、静止した原子核に対するエネルギーであるから、それに対するポテンシャルエネルギーに相当する。このポテンシャルエネルギーを用いると原子核の振動状態の波動関数を計算することができる。このようにして計算された電子波動関数と核の波動関数を用いると、全波動関数はそれらの積で近似される。

$$|\Psi\rangle = |\Psi_n\rangle |\Psi_e\rangle \quad (6)$$

これはシュレーディンガー方程式の解（近似解）、即ち 1 つの状態に対応する。光を照射すると電子状態が変化して励起状態に遷移する。このとき電子励起状態のポテンシャル面が基底状態とは異なるために核の波動関数も基底状態とは異なったものになる。

時間を含む摂動論によれば、状態 i から状態 f への遷移確率は Fermi の黄金律¹⁰⁾

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (7)$$

で表わされる。光励起の場合、通常問題になるのは電気双極子遷移である。このとき、摂動演算子は電子の位置演算子になるので、(6) 式の関係を用いると、遷移確率は遷移双極子モーメントと Franck-Condon 因子と呼ばれる原子核波動関数の重なり積分の積

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{ef} | H' | \Psi_{ei} \rangle|^2 |\langle \Psi_{nf} | \Psi_{ni} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8)$$

となる。

電子移動は、電荷分離前の始状態のポテンシャル面から電荷が分離した終状態のポテンシャル面への乗り移りに相当する現象である。この場合、摂動演算子は電子の位置演算子ではなく、非断熱カップリング¹¹⁾を表す演算子となる。

電子状態理論の基礎となる理論は Hartree-Fock 法のような軌道理論である。Hartree-Fock 法では電子波動関数が適当な一電子波動関数（軌道）からなるスレーター行

列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

と表されるとする。分子における軌道を分子軌道と呼ぶ。エネルギー

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 \cdots dr_n \quad (10)$$

が最小値を与えるとの条件を課すると、分子軌道関数は Hartree-Fock 方程式

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (11)$$

を満たす関数となる。ここで F は Fock 演算子と呼ばれる演算子であり、シュレーディンガー方程式のハミルトニアンに相当する。

現在錯体化学研究で広く用いられている密度汎関数 (DFT) 法も Hartree-Fock 法と同様に軌道近似を用いる方法である。このため、電子波動関数の解析は普通分子軌道の形状やエネルギー準位に基づいてなされる。ただし、実験と比較して議論すべきものは、電子状態の全エネルギーと全波動関数である。軌道の概念は数学的な便宜のために導入されたものであり、それ自身が物理的な実体である保障はない。従来、半導体の電子状態の解析にはバンド理論が用いられるが、これは本質的に Hartree-Fock 方程式のような電子方程式に基づく理論である。一方、色素の光吸収については全波動関数に対応するエネルギー固有値が問題とされる。従って、DSSC に関する電子状態研究では、軌道理論と全電子系の理論の概念が混在している。

■ 4. 光増感剤の光吸収スペクトルと金属錯体の電子状態学

本節では、光増感剤となる色素分子について、電子状態理論による光吸収スペクトル解析の方法、および実際の計算例から見た光吸収スペクトル (電子状態) に影響を与える諸因子を紹介する。これらの研究では、時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TDDFT)¹²⁾ あるいは半経験的分子軌道法¹³⁾ が用いられているが、現在の主流は TDDFT 法による解析である。

検討対象としては最近金属を含まない有機色素であるスクアレン (squaraine)¹⁴⁾、クマリン¹⁵⁾、トリフェニルアミン系分子¹⁶⁾ や天然に存在するベタレイン (betalain)¹⁷⁾ などに関する報告があるが、ここでは最も研究例の多い Ru(II) 錯体に関する報告を紹介する。

4.1. 光吸収スペクトルに関する電子状態計算の概要

まず、光吸収スペクトルの計算手法について簡単に述べる。光が電場の振動に由来することから、本来は電子波動関数の時間発展を計算し、波動関数の時間相関関数のフーリエ変換によって、周波数領域 (すなわちエネルギー領域) での励起スペクトルを計算することができる。しかし、計算量が膨大であるために、モデル系あるいは単純な分子以外には用いられない。

普通よく用いられるのは、励起状態の波動関数と励起エネルギーを計算し、遷移確率を時間依存摂動論により導出される公式 ((8) 式) に従って求める方法である。励起エネルギーを DFT 理論に基づいて計算する方法として TDDFT 法があり、これは DSSC の色素に限らず様々な分子に応用されている。TDDFT 法は複数の市販ソフトでも利用でき、簡単かつ比較的短い計算時間で励起状態を精度良く計算できる。より高精度に励起状態を計算するためには、CASPT2 法¹⁸⁾ や SAC-CI 法¹⁹⁾ などの高精度の *ab initio* 法を用いるべきと考えられているが、これらの方法を用いて DSSC の色素材料を検討した例は筆者の知る限りないと思われる。

TDDFT 法の報告例は数多く、実験結果の解析を行う上で十分信頼できるものと思われる^{20,21)} が、交換相関汎関数の種類に由来する欠点も指摘されており、計算精度を個々の系で確認するのが無難である。いくつかの有機分子²²⁾ や金属錯体^{23,24)} について Adamo らが TDDFT 計算の精度を系統的に検討しているので適宜参照されたい。

光吸収スペクトルの吸収バンドは、電子基底状態から電子励起状態への Franck-Condon 遷移によって生ずる。吸収波長は電子状態間のエネルギー差と励起状態での振動エネルギー準位を反映する。分子において量子準位は離散的であるので、本来得られるスペクトルは (自然幅を除いて) 線スペクトル的なシャープなピークとなるが、低分解能の分光器による測定、あるいは揺らぎの大きい (温度が高いあるいは凝縮系にある) 系の測定では、吸収バンドは線スペクトルをつなぐ包絡線となる。このような実験との比較の際、電子状態計算により得られる線スペクトルでは不都合が生じることがある。この場合、計算により得られた各ピークが適当な幅 (1500-3000 cm⁻¹) の Gauss 関数で表現されたとし、その重ね合わせとして理論スペクトルが求められる。

4.2. 金属錯体色素に関する電子状態の解析

4.2.1. N3 色素の電子スペクトルと電子状態

Ru 錯体系色素として最も代表的な N3 色素について述べる。この錯体の分子式は [Ru(dcbpyH₂)₂(NCS)₂] (図 2、6 参照) と表される。ここで、H₂ はカルボキシル基がプロトン化されていることを明示的に示すために付し

た。カルボキシル基は TiO_2 表面への結合のために導入されている。以下の議論のために、便宜的に dcbpyH_2 の様に置換基のプロトン酸を通じて半導体表面に結合する結合配位子 (L_B)、結合に関与しない NCS 配位子を補助配位子 (L_A) と呼ぶことにすると、N3 色素のような錯体の一般式は (二座配位子の場合) $[\text{Ru}(\text{L}_\text{B})_n(\text{L}_\text{A})_{6-2n}]$ のように書ける。一種類の L_B からなる錯体は homoleptic 錯体、複数の場合は heteroleptic 錯体と呼ばれる。heteroleptic 錯体の 1 つの配位子は表面に結合するためではなく、電子状態の調節のために導入される場合もあるので、以下ではこの種の配位子を調整配位子 (L_M) と呼ぶことにする。容易にわかるように、DSSC の金属錯体系色素の開発においては、 L_B を置換する、 L_B のプロトンを他のイオン (例えば tetrabutyl ammonium (TBA) イオン) に置換する、適当な L_M を導入する、 L_A を置換する、などの分子設計がこれまでになされている。

N3 色素の光吸収スペクトルの理論計算については、Monat ら²⁵⁾、De Angelis²⁶⁻²⁸⁾ ら、Adamo^{29,30)} らが報告している。ここでは最近報告された Adamo らの研究³⁰⁾を紹介する。彼らは TDDFT 計算によってカルボキシル基の効果やその脱プロトン化の効果、溶媒効果を検討した。

Table 1 TDDFT excitation wavelength (in nm) of $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ complexes ($\text{L} = \text{bpy}$, dcbpyH_2 , dcbpy^{2-}). A value in a parenthesis is oscillator strength for each excitation.³⁰⁾

	bpy	dcbpyH ₂	dcbpy ²⁻	assignment
Band I	546(0.027)	651(0.046)	542(0.034)	MLCT
	467(0.132)	540(0.163)	468(0.185)	
	447(0.040)	467(0.118)	442(0.043)	
		447(0.116)		
		425(0.060)		
		422(0.051)		
Band II	384(0.024)	416(0.022)	380(0.033)	MLCT+LBCT
	354(0.049)	413(0.042)	374(0.078)	
		412(0.028)	371(0.061)	
		363(0.073)	357(0.068)	
			354(0.021)	
			350(0.022)	
			344(0.072)	
			343(0.020)	

表 1 に Adamo らによる励起エネルギーの計算結果を示す。彼らの計算では Polarizable continuum model (PCM)³¹⁾ と呼ばれる方法で溶媒効果が考慮されている。PCM 法は、溶媒を誘電体 (電気分極する連続体) として記述し、分子の形状と電子分布を反映するように誘電分極を決定する方法である。この方法は、本節で紹介する以下の計算を含めて、溶媒効果に関する理論研究で最近広く用いられている。計算された励起エネルギー

から、低エネルギー側に予測される 2 つのバンドについて検討された。この結果によれば、第一バンドは Metal-to-ligand charge transfer (MLCT) 励起に帰属され、第二バンドは MLCT 励起の性質と Ligand-based charge transfer (LBCT) 励起の性質を有するものと帰属された。

彼らの論文ではバンド幅を考慮した理論スペクトルが計算されていないため、Monat ら²⁵⁾ が TDDFT 計算で得た理論スペクトルを実験スペクトルと比較して図 5 に示す。図 5 (a) は TDDFT 計算によって直接得られた線スペクトルであり、(b) の点線は幅をつけて重ね合わせたものである。Monat の論文では溶媒効果は考慮されていないが、実験スペクトルの形状をほぼ再現していることがわかる。表 1 および図 5(a) からわかるように、実験的に観測される吸収バンドは複数の電子遷移からなる。これは 2 つの bpy 配位子が存在し、N3 色素では更にカルボキシル基によって準位が分裂するためである。

N3 色素の MLCT 励起において重要となるのは、HOMO から LUMO (およびそれらと性質の類似した軌道) への遷移である。HOMO は Ru 4d 軌道の性質を有しているが、NCS 配位子の軌道の寄与も比較的大きい。Ru と配位する N 原子の間は反結合的に相互作用する。LUMO は dcbpy(bpy) の π^* 軌道に帰属できる。このため、HOMO-LUMO 遷移は MLCT と帰属できる。このような分子軌道の特徴から、例えば MLCT 励起を長波長側にシフトしたい場合は、HOMO を不安定化する、あるいは LUMO を安定化するという指針を立てることができ

Fig. 5 Theoretical and experimental UV/Vis spectra of fully deprotonated N3 dye.²⁵⁾

る。これらの軌道が比較的局在化しているため、HOMOとLUMOを独立に調整できる点が重要である。

分子軌道のエネルギー準位と性質の制御を目指した金属錯体色素の設計とその実例についてはNazeeruddinとGrätzelの総説³²⁾および杉原・荒川らの解説³³⁾を参照されたい。

4.2.2. 調整配位子による電子状態の制御

Heteroleptic 錯体の例として、Nazeeruddinらは最近dcbpyのカルボキシル基の代わりにelectron-richなヘテロ共役系分子を結合したbpy配位子(EDOT-bpy:図6参照)を有するRu錯体を合成した³⁴⁾。これはN3色素の結合配位子(L_B)の一つを調整配位子(L_M)に置き換えたものである。

Fig. 6 Ligands of Ru(II) complexes theoretically studied as photosensitizers for DSSC

TDDFT法による励起状態計算では、538nmに第一バンドが現れる実験スペクトルの特徴を再現できた。このバンドはN3色素と同様、多数のMLCT励起の重ね合わせによるものである。重要なMLCT遷移はHOMOとLUMOの間の遷移である。前者はRu 4d軌道とNCS配位子およびEDOT-bpyの π^* 軌道と反結合的に相互作用する軌道であり、後者はdcbpy配位子に局在化した軌道であった。HOMO-LUMOギャップは2.47eVと計算された。これはNazeeruddinらにより計算されたN3色素のHOMO-LUMOギャップ(2.59eV)³⁵⁾よりも小さい。このギャップの減少は、electron-richなヘテロ共役系分子の結合によってHOMOが相対的に不安定化したためである。N3色素ではHOMOにおいてbpy(dcbpy)配位子の寄与は見られないが、Ru(EDOT-bpy)錯体ではEDOT-bpyの結合によってbpy配位子が寄与するようになったためである。これはd軌道由来の被占軌道の準位を不安定化するための一つの例と言える。なお、EDOT-bpy配位子由来の π^* 軌道はLUMOとして現れず、dcbpyの π^* 軌道がLUMOとなる。従って、HOMO-LUMO遷移によってRuからTiO₂側へ電子が偏ることになり、TiO₂への電子注入が期待される。調整配位子の効果の電子状態計算による検討は、例えばBlack Dyeの誘導体に関してAigaとTaga³⁶⁾が、phenやdppz(図6)を配位子とす

るN3色素の誘導体に関してはKitaoとSugihara³⁷⁾が行っている。

4.2.3. 補助配位子による電子状態制御

図7にN3色素およびそのNCS配位子をCl、CN配位子に置換した錯体のIPCE⁶⁾を示す。この結果から明かなように、DSSCの特性は補助配位子の種類によっても変化する。

Fig. 7 IPCE of RuL₂X₂ complexes (X = SCN, Cl, CN; L = dcbpy)⁶⁾

Table 2 Excitation wavelength (nm) of M(bpy)₂L₂.²⁹⁾ A value in a parenthesis is the calculated oscillator strength.

	Ru			Os		
	in vacuum	in aq. soln.	exptl.	in vacuum	in aq. soln.	exptl.
$S_0 \rightarrow S_1$						
CN	357(0.08)	367(0.06)	376	364(0.14)	370(0.13)	382
NCS	412(0.08)	397(0.02)	398	427(0.03)	415(0.02)	412
$S_0 \rightarrow S_2$						
CN	532(0.13)	478(0.17)	496	538(0.14)	487(0.17)	508
NCS	554(0.02)	482(0.09)	538	546(0.04)	498(0.09)	530

Adamoら²⁹⁾はN3色素に類似したM(bpy)₂L₂(M = Ru, Os; L = CN or NCS)に関するTDDFT計算を行い、補助配位子の違いおよび溶媒効果の有無による励起スペクトルの変化について検討した(表2)。彼らの計算によれば、CN配位子をNCS配位子に置換すると、励起波長は実験と同様に長波長シフトする傾向がみられた。

Adamoらは最近NCS配位子の末端のSをSe、Teに変えた計算を行っている³⁰⁾。この場合、LUMOの変化は無視できるほど小さく、HOMOについてはS、Se、Teの順に不安定化し、HOMO-LUMOギャップが減少する傾向が見られた。

N3色素よりも良好な特性を与えるRu(tcterpy)(NCS)(Black Dye)に関するTDDFT計算が行われている^{36,38,39)}。この錯体は、結合配位子をdcbpyからtcterpyに置換したものであり、スペクトルは両者の性質の違いによると考えられるが、同時に補助配位子であるNCS配位子の数の増加によるものとも考えられる。AigaとTada³⁶⁾は、溶媒効果を考慮せずにBlack Dyeに関するTDDFT計算を行った。彼らの計算結果では、Black Dyeの第一励起状態は1101 nm(1.13 eV)に計算された。これは他のRu錯体色素に比べて励起状態が大きく低エネルギー側にシフトすることを意味する。この変化は、NCS

配位子の数の増加によって HOMO が不安定化し、terpy に置換されると同時に、ポリピリジン配位子の LUMO が安定化されると考えることによって定性的に説明できる。

Ghosh ら³⁸⁾ は Black Dye の NCS 配位子が N 配位の場合と S 配位の場合の両方を計算し、吸収スペクトルが異性体間でどのように異なるかを調べた。配位する原子の違いによる MLCT バンドの変化は 0.1eV 程度と計算され、HOMO-LUMO ギャップの変化もそれほど顕著ではなかった。

Fig. 8 Orbital energy levels of N886, N719 and TiO_2 . For N886, the protonated and deprotonated forms are compared.⁴¹⁾

補助配位子の関連する電子状態制御の例として、2つの NCS 配位子が trans 位に配位した錯体があげられる。N3 錯体は cis 型であるが、trans 型にすると吸収バンドが低エネルギー側にシフトする⁴⁰⁾。Barolo ら⁴¹⁾ は四座配位子 bcqpyH₂ (図 6 参照) を利用して NCS 配位子が trans 位に位置する錯体 N886 を合成し、DFT 計算によって電子状態を解析した。N719 (N3 色素の 2つのプロトン TBA で置き換えたもの) の軌道エネルギーと比較すると (図 8)、N886_2H (カルボキシル基にプロトンが付加したもの) では HOMO、LUMO とも安定化し、特に LUMO は大きく安定化するので HOMO-LUMO ギャップが減少することがわかった。

4.2.4. 配位子のプロトン化の効果

pH による Black Dye の吸収スペクトルの変化⁸⁾ を図 9 に示す。このスペクトル変化は、pH の増加に伴ってカルボキシル基からプロトンがはずれ、その結果 MLCT 励起が高エネルギー側にシフトすることを示している。Black Dye について、電子状態計算を用いてカルボキシ

ル基のプロトン化/脱プロトン化による電子状態変化を比較検討した報告はない。N3 色素については、De Angelis ら²⁷⁾ が溶媒効果を考慮した TDDFT 計算を行い、dc bpy から脱プロトン化によって MLCT バンドが高エネルギー側にシフトすることを示した。分子軌道単位 (図 10) を調べたところ、HOMO-LUMO ギャップが広がっていた。このとき、HOMO、LUMO ともに不安定化するが、相対的に LUMO がより大きく不安定化する。プロトンは正電荷を有するので、分子に付加すれば静電的に電子 (分子軌道) を安定化する。逆に脱離すれば分子軌道を不安定化する。脱離によって分子はイオンになるから、分子 (イオン) の分子軌道はすべて不安定化されるが、特にプロトンが脱離した部位に局在した分子軌道ではその変化が特に顕著になる。

Fig. 9 pH dependence of UV/Vis spectrum of Black Dye.⁸⁾

Fig. 10 Orbital energy levels of fully protonated and deprotonated forms of the N3 dye.²⁷⁾

Kitao と Sugihara³⁷⁾ は N3 色素の 2 つある dcbpy 配位子を phen あるいは dppz (図 6) に置換した錯体について検討した。dcbpy 配位子が完全にプロトン化されている場合には、HOMO-LUMO ギャップはともに 2.58eV であり、差がみられない。脱プロトン化された場合には、phen 錯体の場合にギャップは 3.00eV と大きくなるのに対して、dppz の場合は 2.43eV と減少した。phen を dppz に置換することによる影響が、dcbpy 配位子のプロトン付加状態によって異なることは興味深い。

分子軌道の性質に関する定量的な解析結果によれば、プロトン化/脱プロトン化による変化は LUMO で見られる。プロトンが dcbpy に付加している場合は LUMO の成分が変化する。phen の場合はプロトンが付加していると LUMO における dcbpy の寄与が 92% であるが、脱プロトン化するとそれが 36% にまで低下し、phen の寄与が 61% になり、dcbpy と phen の両方に非局在化した状態 (ただし phen 側に偏っている状況) になる。一方、dppz の場合は phen の場合とは逆の傾向がみられる。プロトンが dcbpy に付加している場合は LUMO における dppz の寄与は 34%、dcbpy の寄与は 61% となって、非局在化した状況になる。dcbpy のプロトンが除去されると、LUMO は完全に dppz に局在化する。この変化は、dppz、(脱プロトン化した) dcbpy、phen の π^* 軌道がこの順に不安定になるためと考えると理解できる。dcbpy をプロトン化すると π^* 軌道が安定化するので dppz と共鳴した状態になり、一方 phen との組み合わせの場合は phen の準位に比べて dcbpy の準位がより安定となるために LUMO が dcbpy に局在化するように考えると考えられる。HOMO については、phen、dppz あるいはプロトンの有無にかかわらず、Ru の寄与が 46-53% 程度、NCS の寄与が 36-44% 程度であり、成分的にはあまり変化しない。

phen の場合、HOMO はプロトンが付加していると -5.60eV、プロトンが外れると -5.36eV と不安定化する。LUMO はこの順に -3.02eV から -2.36eV と変化する。従って、プロトンの有無によって LUMO が相対的に大きく不安定化するための、HOMO-LUMO ギャップが大きくなる。一方 dppz の場合には、HOMO はプロトンを外すことによって -5.62eV から -5.40eV に、LUMO は -3.04eV から -2.97eV に変化する。この場合、HOMO の不安定化が相対的に大きいため、HOMO-LUMO ギャップが減少しており、LUMO の成分の変化は影響していない。

4.2.5. 溶媒効果による電子状態の変化

Ghosh ら³⁸⁾ および Li ら³⁹⁾ は溶媒効果を考慮して Black Dye に関する TDDFT 計算を行い、溶媒効果によって UV/Vis スペクトルの吸収バンドが高エネルギー側

Fig. 11 Solvent dependence of the theoretical UV/Vis spectrum of Black Dye.³⁹⁾

Fig. 12 Solvent dependence of orbital energy levels of Black Dye.³⁹⁾

Table 3 “Atoms-in-Molecules” analysis on net charges for $M(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2$ in the singlet ground state.²⁹⁾

	M = Ru			M = Os		
	Ru	bpy	NCS	Os	bpy	NCS
In vac.	1.35	0.08	-0.75	1.55	0.02	-0.76
In aq.	1.31	0.18	-0.84	1.51	0.10	-0.86
soln.						

に大きくシフトすることを示した。図 11 に Li らの結果を示す。図 12 のエネルギー準位から、分子軌道は溶媒効果によって安定化し、HOMO-LUMO ギャップは広がる傾向にある。Adamo ら²⁹⁾ が $M(\text{bpy})_2\text{L}_2$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$; $L = \text{CN or NCS}$) について溶媒効果を検討した結果でも、 $M(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2$ 錯体では溶媒効果によって吸収波長が短波長側にシフトすることが示された。表 3 に電荷分布の計算結果を示す。溶媒効果の有無によって中心金属の電荷にはあまり差は現れないが、bpy 配位子は溶媒効果によって電子を失い、NCS 配位子が電子を受容してより負に帯電することがわかる。これは NCS 配位子側での静電ポテンシャルが正となり、bpy 側が負となることを意味する。これは末端の S 原子の非共有電子対による

ものと考えられる。補助配位子が溶媒効果の影響を受ける際に重要な役割を演じていることを示唆しているものと考えられる。

4.2.6. 酸化チタンとの結合による電子状態の変化

色素から半導体への電子注入に関する興味から、色素が吸着した半導体に関する電子状態計算が行われている。Persson らは、 TiO_2 単結晶のモデルとしてクラスターモデルを採用し、N3 色素や $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ をその表面に結合した系に関する DFT 計算を行った^{42,43)}。N3 色素に関しては、 $(\text{TiO}_2)_{38}$ クラスターの表面に 1 つの dcbpy 配位子を介して結合した構造が構造最適化によって得られた⁴²⁾。TDDFT 法による励起状態計算では、 S_1 、 S_2 状態のような低い励起状態として、N3 色素の MLCT 励起状態が計算された。計算された MLCT 励起状態のうち、振動子強度の大きなものは HOMO-LUMO 遷移に相当する S_2 状態への遷移である。表面との結合によって、2 つの dcbpy 配位子が非等価になり、LUMO は TiO_2 側の dcbpy、LUMO+1 は反対側の dcbpy に局在化するものであった。LUMO では TiO_2 の寄与は見られなかった。

$[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ については、クラスターモデルを $(\text{TiO}_2)_{46}$ とし、半導体表面に結合するためのアンカー部位をカルボキシル基にした場合とリン酸基にした場合について検討された。またアンカー部位と金属錯体の間に架橋部位としてフェニル基を挿入した系についても検討された。 $(\text{TiO}_2)_{46}$ クラスターにおける最低励起エネルギーは 3.97 eV であったのに対して、 $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 錯体を結合した際の最低励起エネルギーは 2.18-2.17 eV であり、光増感作用が説明できる。 $(\text{TiO}_2)_{46}$ の表面にアンカー部位である HPO_3H_2 および HCOOH のみを結合した系に関する励起状態計算は行われていないが、基底状態における HOMO-LUMO ギャップは 4.62-4.64 eV と計算された。これは色素を結合しない $(\text{TiO}_2)_{46}$ クラスターの HOMO-LUMO ギャップ (4.71 eV) とほぼ同じである。一方、これらのアンカー部位を通じて $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ が結合された系では、HOMO-LUMO ギャップは大きく減少し、2.55-2.79 eV 程度となった。

Persson らは半導体との結合による $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ の分子軌道のエネルギー幅を求め、Newns-Anderson モデル⁴⁴⁾に基づいて電子移動の時間スケールを見積もった。その結果、 COOH により直接結合した系では LUMO を介した電子移動は 9.5 fs 程度で起こると予測された。これは、金属錯体から TiO_2 への電子移動が 100 fs 以下で起こるという実験結果に対応している。彼らの計算によれば、 COOH よりも PO_3H_2 で結合した方が電子移動速度は遅く、アンカー部位と錯体の間に Ph 基を導入するとそれがさらに 2 倍以上遅く起こると予測された。

$[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ の計算は、2 分子の PF_6^- を対イオンとし

て含めて行われた。詳細については述べられていないが、対イオンを考慮しない場合は電子励起が TiO_2 から Ru 錯体に起こるようである。これは、 $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ は正の分子電荷を有するためと思われる。このことから、Persson らは半導体への電子注入に関して検討する場合は対イオンまで含めることが必要であると結論している。N3 色素については、表面への結合の際に dcbpy 配位子からプロトンが脱離していなければ中性であるので、計算において対イオンは含まれていない⁴³⁾。

De Angelis らは $(\text{TiO}_2)_{38}$ クラスターを用いて N719 色素に関する DFT 計算を行った⁴⁵⁾。構造は Car-Parrinello 法⁴⁶⁾によって最適化された。N719 色素は dcbpy のカルボキシル基から 2 つのプロトンが外れ、代わりに 2 つの TBA が結合したものである (実際には Na^+ に置き換えて計算している)。プロトンが外れる位置によってこのイオン対は 3 種類の配座異性体を有する。De Angelis らはこれら 3 つのうちの 2 種類の配座異性体が TiO_2 表面で結合した合体系に関する DFT 計算を行い、分子軌道のエネルギー準位を調べた。図 13 に示すように、この 2 つの配位モードは、表面への結合が 1 つの dcbpy 配位子によるのか (モード C'、C'')、2 つの dcbpy 配位子が関与するのか (モード A、B) で異なっている。これらの HOMO は Ru 4d 軌道によるものであり、LUMO は TiO_2 によるもの (伝導帯のバンドの下端に相当) であった。LUMO+1 には dcbpy の π^* 軌道が計算された。配位モードによる準位の変化を調べたところ (図 14)、2 つの dcbpy で結合したモードから 1 つの dcbpy で結合したモードに変わると HOMO は不安定化され、LUMO は安定化した。dcbpy の π^* 軌道はほとんど変化しない。この結果、1 つの dcbpy 配位子で結合したモードでは

Fig. 13 Optimized structures of the N3 dye adsorbed onto the $(\text{TiO}_2)_{38}$ cluster.⁴⁵⁾

Fig. 14 Energy levels of the HOMO, LUMO and LUMO+1 of the A, B, C', and C'' clusters shown in Fig. 13.⁴⁵⁾

2つのカルボキシル基から TiO₂ に移動すると、TiO₂ の伝導帯に相当する LUMO が大きく安定化され、HOMO-LUMO ギャップが大きく減少することが予測された (図 14)。

また De Angelis らは同じクラスターモデルの最適化構造で TDDFT 法による励起状態計算を行い、実験的に測定された UV/Vis スペクトルと比較した⁴⁷⁾。この研究では dcbpy 配位子の 2つのカルボキシル基 (表面との結合に使われていないもの) がプロトン化されたままの状態であるモデル (モデル A) と、2つのプロトンが酸化チタンの表面に移動したモデル (モデル B) の 2つについて検討された。相対的な安定性を調べたところ、表面へプロトンが移動したモデル B の方が 36.7kcal/mol も安定であった。2つのモデルにおける吸収バンドのピーク位置はモデル A の方が実験的に観測されたピーク位置に近いものの、モデル B でも 0.3eV 程度しかずれていなかった。このため、プロトン化状態の違いを UV/Vis スペクトルで識別することは困難であると結論している。吸収バンドに寄与する空軌道の形状を調べたところ、モデル A では Ru 錯体の分子軌道と酸化チタンの分子軌道の相互作用は顕著ではなく、光励起によって直接酸化チタンに電子移動が起こる断熱的電子移動が起こると予想された。一方、モデル B においては Ru 錯体と酸化チタンと分子軌道の相互作用がみられることから、表面がプロトン化した場合は非断熱的電子移動が起こると考えられる。

本節では、Ru 錯体を TiO₂ 表面に結合した系に関する電子状態計算の結果を紹介した。有機分子を表面に結合した系としては、Persson らが catechol と安息香酸⁴⁸⁾、ペリレン⁴⁹⁾ およびイソニコチン酸⁵⁰⁾、Vittadini らが蟻酸⁵¹⁾、De Angelis らがスクアレレン⁵²⁾ に関する DFT 計算を行っている。ペリレンについては、[Ru(terpy)₂]²⁺ に関

HOMO-LUMO ギャップが減少した。

N719 にはプロトンが残ったままの 2つのカルボキシル基がある。De Angelis らの計算では、これらのカルボキシル基のプロトンが TiO₂ 表面に移動した構造 (図 13 の B と C'') も予測された。興味深いことに、1つの dcbpy で表面に結合したモードの場合、

する検討と同様にアンカー部位による違いが検討されている。

■ 5. 色素増感太陽電池での電子移動に関する理論解析

光増感剤から半導体への電子移動 (電子注入) については、時間分解スペクトルによる研究が活発に行われている⁵³⁻⁵⁷⁾。これ以外にも DSSC 研究では、電解質による色素の再生のための電子移動⁵⁸⁾ やパーコレーション系と言える半導体微粒子凝集系での電子移動⁵⁹⁾ なども重要と思われるが、筆者の知る限り色素-半導体界面での光誘起電子移動に関する研究がほとんどである。

光増感剤から酸化チタンへの電子移動 (光誘起界面電子移動) に関する理論解析としては、(1)Fermi の黄金律から得られる電子移動反応の速度定数に基づいて解析する^{60,61)}、(2)モデルハミルトニアンに基づいて電子ダイナミックスを検討するもの⁶²⁾、(3)非断熱遷移を考慮して電子状態の時間発展方程式を直接数値的に解くもの⁶³⁾、(4)キャリアダイナミックスに関して Random Walk モデルに基づく Monte Carlo シミュレーションを用いるもの⁶⁴⁻⁶⁶⁾、がある。それ以外にも半導体に注入された電子に関する散乱問題を解くもの⁶⁷⁾ も報告されているが、ここでは (1)-(4) について紹介する。

(1) のタイプの研究は、Sakata、Hashimoto、Hiramoto (SHH) により行われた⁶⁰⁾。このモデルは最近 Kitao⁶¹⁾ によって拡張されたが、SHH モデルの原著論文では実験結果との対比が直接なされているのでそれに従って紹介する。基礎とするのは、分子系での電子移動理論と同様 Fermi の黄金律から導かれる式

$$k_{et} = (2\pi/\hbar)v^2(FCWD) \quad (12)$$

である。 k_{et} は電子移動の速度定数である。ここで、 v は電子カップリングを表し、FCWD は Franck-Condon 因子を表す。FCWD はポテンシャル面を調和振動子で近似するとすべての温度領域に対応する式を導出することができるが、通常は高温極限で成立する式、

$$FCWD = \frac{1}{(4\lambda kT)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\Delta G_0 + \lambda)^2}{4\lambda kT} \right] \quad (13)$$

が用いられる。もし半導体の準位の中でエネルギー E の状態に電子が移動するとすれば、速度定数は

$$k_{et}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{v^2}{(4\lambda kT)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(E - \Delta E + \lambda)^2}{4\lambda kT} \right] \quad (14)$$

のように表わされる。Fermi 分布関数 $f(E)$ および軌道の状態密度 $\rho(E)$ を考慮する必要があるので、光励起された色素から半導体への電子移動速度定数は

Fig. 15 Correlation between energy gap and electron transfer rate.⁶⁰⁾

$$k_{et} = \int k(E) \rho(E) \{1 - f(E)\} dE \quad (15)$$

と表される。この式に関する考察から、Sakata らは電子の有効質量 (m_e) を用いて最終的に

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} v^2 \rho_0 (\Delta E - \lambda) \left(\text{ただし } \rho_0(E) = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sigma_0 E^{1/2} \right) \quad (16)$$

と表せると結論した。この式によれば、電極への電子移動速度は温度に依存せず、エネルギーギャップ E に対して $E^{1/2}$ の依存性を示すことになる。このモデルによる結果は、様々な金属酸化物において Ru(II) 錯体を光増感剤とした場合の実験結果 (図 15) をよく説明する。

次にモデルハミルトニアンを用いた解析を紹介する。この解析では、系において重要と思われる電子自由度および振動自由度を取り出してハミルトニアンを作り、シュレーディンガー方程式を解いて解が求められる。これは電子移動だけでなく物性理論全般において標準的な理論解析手法である。DSSC での光誘起電子移動に注目し

た研究としては Thoss ら⁶⁸⁾ の研究がある。彼らは系のハミルトニアンが

$$H = H_s + H_b + H_{sb} \quad (17)$$

と表されるものとした。ここで H_s は電子系のハミルトニアン

$$H = |\psi_d\rangle E_d \langle\psi_d| + \sum_k |\psi_k\rangle E_k \langle\psi_k| + \sum_k (|\psi_d\rangle V_{dk} \langle\psi_k| + |\psi_k\rangle V_{kd} \langle\psi_d|)$$

であり、 H_b は核の振動を表すハミルトニアン、 H_{sb} は電子と核の相互作用を表すハミルトニアンである。電子自由度については、色素および半導体に局在化した基底 (分子軌道) が考慮されている。その分子軌道およびそれらの間の相互作用などの計算に必要なパラメータは TiO₂ クラスターの表面に色素が吸着した系に対する電子状態計算 (DFT 計算とそれに基づく基準振動解析) から求めた。電子移動速度は Fermi の黄金律に基づく式ではなく、ドナー準位のポピュレーションの時間変化から計算した。

彼らは coumarin343 からの光誘起電子移動について解析し、電子移動が 200 fs 以内の時間スケールで起こることを示すとともに、分子振動の効果を含めなければ (すなわち振動モードが凍結していれば) 電子状態のコヒーレンスが電子移動ダイナミクスにおいてみられることを予測する結果を得た。(逆に言うと、分子振動の効果があると電子のコヒーレンスが消失する。)

Thoss らの計算は、第一原理計算の結果を用いているものの、電子自由度や振動自由度の一部を選んだモデルハミルトニアンに基づくものであるから、完全な第一原理計算とはなっていない。しかし、モデル自身やそれに含まれるパラメータを変えて電子移動ダイナミクスとの相関を調べることができる点で、明確な物理的描像を得ることができるメリットがある。固体表面での電子移動に関する他のモデル理論研究としては、バンド幅の効果や熱浴の効果⁶⁹⁾、界面における電子状態の局在化現象⁷⁰⁾、量子効果⁷¹⁾ などに関する様々な研究があり、界面での光誘起電子移動についてもこれらの効果を調べることは今後の興味深い課題である。

色素増感太陽電池に関する電子ダイナミクス研究は Prezhdo ら⁶³⁾ によって行われている。彼らは Kohn と Sham による DFT のエネルギー表式から導かれる Kohn-Sham 軌道の時間発展方程式を解くことによって、TiO₂ 表面に結合した alizarin からの電子移動を過程について解析した。彼らは周期境界条件を課すスーパーセル法によってこの系をモデル化し、TiO₂、色素 (alizarin) に加えて電解質 (ただし I₂/I₃⁻) も考慮している。この方法は、励起状態のポテンシャル面間の非断熱遷移も考慮した第一原理計算分子動力学法であることから、Nonadiabatic Molecular Dynamics (NAMD) と呼ばれている。

Prezhdo らはこの計算法によって、フェムト秒領域での電子移動を追跡し、反応の時定数を求めた。またその過程における断熱的電子移動と非断熱的電子移動の両方の寄与が見積もられた。この研究は計算時間の関係からフェムト秒領域というごく短い時間でのシミュレーションであるが、温度の効果を含めることができ、界面の電子状態もあらわに計算される点で重要である。

時間スケールの問題に関しては、DSSC での色素から TiO_2 への光誘起電子移動はフェムト秒領域 (100 fsec) で起こるとの実験結果があることを考えると、NAMD 法は大変有用な方法であると思われるが、最近 Durrant ら^{55a)} は添加物を加えることによって電子注入が 150 ps 程度の時定数でゆっくりと進行する場合があることを報告しており、NAMD 法的高速化による長時間の電子ダイナミックスの解析は今後重要な研究課題であろう。

Fig.16 Illustration explaining the random walk model. ^{65a)}

これまで述べてきた理論解析手法は、主に色素から半導体への電子注入の速度論あるいはダイナミックスに関するものである。実際の電子注入過程においては、色素から半導体への電子移動の後に電子が逆方向に移動したり、半導体内部のいわゆる“トラップサイト”に捕獲され、再結合が起こるなど、様々な電子過程が考えられる。特に半導体内部でのキャリアダイナミックスに関しては、現時点ではその化学種の種類が何かという問題も含めて不明な点が多く、第一原理的な解析を行うことはできない。このような状況においてもキャリアダイナミックスを解析する理論手法として、Random Walk モデルと呼ばれる確率論的なシミュレーションモデルが提唱されている⁶⁴⁻⁶⁶⁾。この方法では、例えば図 16 のような格子点を電子が移動することで電子移動過程を表現する。電子はこの格子点を Random Walk するのであるが、この格子点のいくつかは電子の捕獲中心であるとし、この捕獲中心のエネルギー準位とそれに依存する時定数で電子が捕獲されたり再放出されるものとして計算が進められる。Nelson⁶⁴⁾ が検討した励起色素の survival probability の計算結果は実験を良く再現しており、このシミュレーション解析は、DSSC のキャリアダイナミックスに関する分光データ解析に用いられている⁷²⁾。

■ 6. 色素増感太陽電池の電気特性に関する理論

DSSC の特性として重要なものは、出力特性 (電流-電圧特性) と光電変換効率 (IPCE) である³⁾。IPCE は、

$$\text{IPCE} = 1240 \times I_{sc} / \lambda \Phi \quad (19)$$

ここで I_{sc} 、 λ 、 Φ はそれぞれ短絡電流 (mA/cm^2 単位)、光の波長 (nm 単位)、入射光のフラックス (W/cm^2 単位) である。短絡電流とは、電流-電圧特性 (印加された電圧 V と流れる電流 I との関係を示す曲線) において $V = 0$ での電流値である。従って、理論としては、光照射下での図 3 のような I - V 特性を予測・解析できればよい。

筆者の知る限り、量子論的な電子ダイナミックスを用いて DSSC の I - V 特性を検討した理論研究は未だ報告されていない。現在報告されているのは、半導体物理学で古くから知られている荷電担体の拡散モデルを基礎としたものである⁷³⁾。DSSC に関するモデル (すなわち光電流の生成を考慮したモデル) としては、荷電担体 (電子あるいは正孔) の密度 n が次の拡散方程式を満たすと考える。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n(x) - n_0}{\tau_n} + \Psi_0 \alpha e^{-\alpha x} \quad (20)$$

普通注目するのは光定常状態 ($\partial n / \partial t = 0$) である⁷⁴⁾。電極に対して垂直方向のみを考えた 1 次元モデル (すなわち n は垂直方向のみの関数 $n(x)$ とする) についてこの方程式を適当な境界条件の下で解くことにより、 I - V 特性が (21) 式のように求められる：

$$I = I_{sc} - \frac{q D n_0 \sinh(d/L)}{L \cosh(d/L)} (e^{qV/kT_m} - 1) \quad (21)$$

ここで

$$I_{sc} = \frac{[-L\alpha \cosh(d/L) + \sinh(d/L) + L\alpha e^{-d\alpha}]}{(1 - L^2\alpha^2) \cosh(d/L)} L\alpha q \Phi \quad (22)$$

である。この式から、量子収率 $\phi (= I_{sc} / q \Phi)$ を求めることができる。電子の拡散長 L が膜厚 d よりも短ければ、これは

$$\phi = \frac{L\alpha}{1 + L\alpha} \quad (23)$$

となる。従って、(当然ではあるが) 吸収係数 α が大きければ、IPCE は高くなる。

Lewis らは Marcus の電子移動理論を念頭において、Södergren らのモデルを拡張した⁷⁵⁾。Lewis のモデルでは、拡散方程式は

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} + \frac{u_i}{\xi} \quad (24)$$

と表される。ここで i は DSSC を構成する半導体 (s)、色素 (d)、色素に接触する相 (c: これは色素および半導体に接触する電解質を意味し、Lewis らは contacting phase と呼んでいる) の電子あるいは正孔 (d については励起状態) を表す。 n_i, u_i はそれぞれ i の密度 (あるいは濃度)、生成速度である。 ξ は色素が分子膜を形成することを考慮するための因子 (定数) である。例えば励起された色素の生成速度 u_{d^*} は

$$u_{d^*} = u^* - d^* \left[k_{d^*c} \sqrt{K_1 \frac{p_c}{n_c}} + k_d + k_{d^*s} (1 - R_{d^*s}) \right] \quad (25)$$

で与えられる。これは光照射によって励起色素が速度 u^* で生成され、その後接触相 c への電子移動 (速度定数 k_{d^*c})、基底状態への失活 (速度定数 k_d)、半導体相 s への電子移動 (速度定数 k_{d^*s}) の 3 つの過程によって励起された色素の濃度が減少することを考慮するものである。その他の記号の物理的意味については原著論文を参照されたい。

反応速度 (例えば u_{d^*}) は各素過程の速度定数 k を含む。例えば励起された色素から半導体への電子移動の速度定数は、

$$k_{d^*s}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{d^*s} kT}} |H_{d^*s}|^2 \rho_s I(\lambda_{d^*s}, E) \quad (26)$$

で与えられた。ここで

$$I(\lambda_{d^*s}, E) = \int_{\epsilon_{CB}}^{\infty} [1 - F(\epsilon, E)] \exp \left[-\frac{(\Delta G_{d^*s}^0(\epsilon) + \lambda_{d^*s})^2}{4\lambda_{d^*s} kT} \right] d\epsilon \quad (27)$$

である。この式は、各素過程における電子移動パラメーターである電子カップリング H 、自由エネルギー変化 (駆動力 (driving force) と呼ばれる) ΔG^0 、および再構成エネルギー λ からなっている。

Lewis らはこのモデルを用いて、反応速度定数の値の変化によって I-V 特性がどのように変化するかを系統的に調べた⁷⁶⁾。例えば、色素からの励起電子移動 (電子注入) の速度定数の影響を調べた結果、実験的に観測されるような曲線が得られた。速度定数を増加させて計算したところ、光起電力と短絡電流が増加することが確認された。興味深いことに、速度定数がある値を超えると I-V 特性が変化しない傾向がみられる。他のパラメーターの組み合わせによっては、実験の I-V 曲線とは異なる形状のものが得られている。

Lewis らは反応速度定数が (26) 式のように電子パラメーターで決定されると提案しているが、I-V 特性のシミュレーションでは速度定数 k を可変パラメーターとして

シミュレーションしており、電子移動パラメーターと I-V 特性の直接の相関は調べられていない。しかしながら Lewis のモデルは、伝統的な物性物理のキャリア輸送の理論モデルと化学分野で用いられる反応素過程の電子移動に分解して考えるモデルの両方の特徴を併せ持つものとして大変ユニークであり、今後の展開に興味をもたれる。

半導体微粒子の形状もキャリア輸送に大きな影響を与えると考えられる。微粒子系でのキャリア輸送を同様の拡散モデルで検討した研究としては Cass らの報告⁷⁷⁾がある。

■ 7. 分子システム研究としての色素増感太陽電池研究の位置づけ

DSSC は固体電極、微粒子、色素、電解質、溶媒からなり、光エネルギーによって電子移動を引き起こす。この様な分子システムは、錯体化学分野を中心として、多くの研究者によって今後数多く構築されるものと思われる。基本的には複数成分によるヘテロな集合体であり、電子や正孔、励起エネルギー (励起子)、イオン性物質、あるいは中性の分子の輸送現象がその共通の特徴と言えるであろう。

素子機能の発現には凝縮系物質による電子状態の変調、および輸送現象が重要となる。この観点から、分子システムの研究では、用いる分子材料の電子的応答と輸送現象の役割を十分に理解する必要があり、「反応 (電子過程) の連鎖」に関する新たな学術研究の展開が必要と思われる。

本稿では DSSC の理論研究を 3 つの階層に分けて整理したが、これは北尾の編集により 2005 年に出版された「ファインケミカル」誌の特集「色素増感太陽電池における光誘起電子移動とエネルギー変換に関する理論的研究」⁷⁸⁾の域を本質的に出していない。これは、分子システム研究のための理論的手法の進展が遅れていることを意味している。今後、錯体化学者が開発する様々な分子システムをよい題材として、理論研究の新しい展開がなされることを期待したい。特に人工的に構築された分子システムは構成要素を可変であるので、自然界に存在する分子システムよりは理論を構築しやすいはずである。

一方、冒頭で述べた分子システムに関するもう一つの特徴である「組み合わせの多様性」については、分子構造と観測される素子特性との相関に関する「記述的理解」を「定量的理解」に広げて行くことが重要と思われる。本稿では N3 色素をはじめとする様々な Ru 錯体色素の計算例を紹介したが、現在のところ色素分子の種類と DSSC の特性 (短絡電流、開放電圧、フィルファクターなど) の相関を系統的に整理する概念、定式化のため

の理論は確立していない。グラフの横軸を「分子の種類」から「定量的尺度」に置き換え、観測される物理量との相関を調べるのが課題であるように思われる。その一つの良い例は、Sakata らによって得られた (16) 式、およびその妥当性を証明した図 15 であろう。

もう一つの参考となる例を図 17 に示す。これは、生体内物質の可視化 (bio-imaging) のために開発された Tokyo Green⁷⁹⁾ と呼ばれる色素の発光量子収率と、電子状態計算により得られた軌道エネルギーの相関を調べたものである。横軸が分子の種類ではなく、軌道エネルギー (正確には Tokyo Green の電子ドナー部位の軌道エネルギー) という定量的指標であることに注目されたい。このように、電子状態計算のような理論計算手法を用いて分子の特徴を定量的に表示し、注目する物理量との相関を調べる、謂わば“情報学的アプローチ”のような解析は定量的理解の一つの方法であろう。

電子移動に関する理論研究での進展⁸⁰⁾に見られたように、金属錯体の化学では金属原子や配位子を系統的に置換することが可能であることから、金属錯体を用いた分子システムの研究はシステム全体を理解する上で重要な役割を演ずるものと思われる。

Fig.17 Correlation between the HOMO energy of the benzene moiety of TokyoGreen molecules and their fluorescence quantum yield.⁷⁹⁾

8. まとめ

本稿では、現代の錯体化学研究においてその重要が高まっている「分子システムの科学」の観点から、分子システムの典型と言える色素増感太陽電池 (DSSC) に注目し、当該分野での理論計算化学研究の進展の一部を紹介した。

実験的には DSSC は分子設計から素子構築までがシームレスになされるが、現在の理論研究では分子レベルの性質から素子の電気特性をつなぐ手法、所謂“マルチスケール・フィジックス”の方法論が確立されていない。このため、これまでの理論研究は、大きく分けて、(1) 光増感剤となる色素の研究、(2) 光増感剤-半導体界面での光誘起電子移動の研究、(3) 現象論的なキャリア輸送の研究から成り、各々が独立に進展している。本稿では、夫々の分野の理論的手法とその応用によって得られた知見を紹介した。特に色素材料について、本稿では金属錯体色素の光吸収スペクトルに影響を与える因子の役割を、これまでの電子状態計算の結果に基づいて議論した。

最近の錯体化学分野においては、分子ワイヤー、分子センサー、分子吸蔵材料、分子反応場、分子ローター、分子磁石、分子導体、分子強誘電体、分子触媒、分子発光材料、分子エネルギー変換材料など、様々な機能性分子が開発されている。今後これらが更に組み合わせられて新たな分子システムが数多く構築されると思われるが、そのような研究展開において、「組み合わせの多様性」と「構造的階層性」の本質を理解し、知見を体系化することは重要であろう。この意味で、錯体化学分野を中心に、実験家と理論家による創造的な議論が更に活発になされ、分子システムに関する学問の体系化が進むことを期待したい。

謝辞

本稿の執筆をお勧め頂いた石谷治教授に感謝する。色素増感太陽電池については、北尾修博士に多くのことをご教授いただいた。本稿の執筆に際して酸化チタンの光化学に関する大谷文章教授との議論とご提供いただいた情報は大変有益であった。分子システムの重要性については、阿波賀邦夫教授との議論を通じて認識を深めた。各先生方にお礼申し上げます。また、研究室の学生諸君の金属錯体の励起状態に関する研究成果と議論は、本稿を取りまとめる上で大変参考になった。ここに感謝したい。

文献

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737(1991).
- 2) A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269(2000).
- 3) 荒川裕則企画監修, *色素増感太陽電池の最新技術*, シーエムシー (2001).
- 4) (a) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987);
(b) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151(1998).
- 5) DSSC における構造的階層性に注目し、各階層をつなぐ理

- 論計算化学研究を行うことが重要であることは、北尾によって指摘されている。詳細は、北尾修, ファインケミカル, **34(1)**, 7(2005)を参照されたい。
- 6) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, V. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382(1993).
 - 7) P. Chen, J. H. Yum, F. De Angelis, E. Mosconi, S. Fantacci, S. -J. Moon, R. Humphry-Baker, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.*, **9**, 2487(2009).
 - 8) M. K. Nazeeruddin, P. Pèchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613(2001).
 - 9) 東レリサーチセンター調査研究部門編, 色素増感太陽電池—技術と市場の最新動向, 東レリサーチセンター (2004).
 - 10) San Fu Tuan 編 (桜井明夫訳), *J. J. Sakurai, 現代の量子力学*, 吉岡書店 (1989).
 - 11) 近藤保編, 大学院講義 物理化学, 東京化学同人 (1997).
 - 12) (a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 454(1996); (b) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahuc, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4439(1998); (c) J. B. Foresmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8218(1998); (d) (総説として) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105**, 4009(2005).
 - 13) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 1999.
 - 14) (a) D. Rocca, R. Gebauer, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, S. Baroni, *Chem. Phys. Lett.*, **475**, 49(2009); (b) J. -H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10320(2007); (c) M. J. Paterson, L. Blancafort, S. Wilsey, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11431(2002).
 - 15) Y. Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, Y. Nishikitani, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5544(2007).
 - 16) D. P. Hagberg, J. -H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6259(2008).
 - 17) C. Qin, A. E. Clark, *Chem. Phys. Lett.*, **438**, 26(2007).
 - 18) (a) K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5483(1990); (b) (総説として) B. O. Roos, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 137(1999).
 - 19) (a) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 344(1979); (b) (総説として) H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1705(2005).
 - 20) 例えば, TDDFT, CASPT2, SAC-CI 法の計算精度を比較した研究として Z. -L. Cai, M. J. Crossley, J. R. Reimers, R. Kobayashi, R. D. Amos, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15624(2006).
 - 21) (a) R. Sakamoto, S. Kume, M. Sugimoto, H. Nishihara, *Chem. Euro. J.*, **15**, 1429(2009); (b) R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 1215 (2005); (c) 杉本 学, ファインケミカル, **34(2)**, 38(2005).
 - 22) D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.*, **4**, 123(2008).
 - 23) L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.*, **1**, 953(2005).
 - 24) J. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 326(2009).
 - 25) J. E. Monat, J. H. Rodriguez, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7399(2002).
 - 26) S. Fantacci, F. De Angelis, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4381(2003).
 - 27) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, *Chem. Phys. Lett.*, **389**, 204(2004).
 - 28) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 115(2005).
 - 29) J. -F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11354(2002).
 - 30) M. Rekhis, F. Labat, O. Ouamerali, I. Cofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 13106(2007).
 - 31) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **105**, 2999(2005).
 - 32) M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Structr. Bond.*, **123**, 113(2007).
 - 33) 杉原秀樹, 荒川裕則, 色素増感太陽電池の最新技術, 荒川裕則企画監修, 第 10 章, pp.103-111, シーエムシー (2001).
 - 34) A. Abboto, C. Barolo, F. De Angelis, M. Grätzel, N. Manfredi, C. Marinzi, S. Fantacci, J. -H. Yum, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Comm.*, 5318(2008).
 - 35) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16835(2005).
 - 36) (a) F. Aiga, T. Tada, *J. Mol. Struct.*, **658**, 25(2003); (b) F. Aiga, T. Tada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **85**, 437(2005).
 - 37) O. Kitao, H. Sugihara, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 712(2008).
 - 38) S. Ghosh, G. K. Chaitanya, K. Bhanuprakash, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, P. Y. Reddy, *Inorg. Chem.*, **45**, 7600(2006).
 - 39) M. -X. Li, H. -X. Zhang, X. Zhou, Q. -J. Pan, H. -G. Fu, C. -C. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171(2007).
 - 40) M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 213(2000).
 - 41) C. Barolo, M. K. Nazeeruddin, S. Fantacci, D. Di Censo, P. Comte, P. Liska, G. Viscardi, P. Quagliotto, F. De Angelis, S. Ito, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **45**, 4642(2006).
 - 42) P. Persson, M. Lundqvist, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11918(2005).
 - 43) M. J. Lundqvist, M. Nilsing, S. Lunell, B. Åkermärk, P. Persson, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20513(2006).
 - 44) J. P. Muscat, D. M. Newns, *Prog. Surf. Sci.*, **9**, 1(1978).
 - 45) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.*, **7**, 3189(2007).
 - 46) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471(1985).
 - 47) F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14156(2007).
 - 48) P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, L. Ojamäe, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10348(2000).
 - 49) M. Nilsing, P. Persson, S. Lunell, L. Ojamäe, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12116(2007).
 - 50) P. Persson, S. Lunell, L. Ojamäe, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 469(2002).
 - 51) A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1300(2000).
 - 52) D. Rocca, R. Gebauer, F. De Angelis, M. K. Nazeerudin, S. Baroni, *Chem. Phys. Lett.*, **475**, 49(2009).
 - 53) (a) C. She, J. Guo, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6903(2007); (b) J. B. Asbury, N. A. Anderson, E. Hao, X. Ai, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7376(2003); (c) E. Hao, N. A. Anderson, J. B. Asbury, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10191(2002); (d) J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. N. Ghosh, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4545(2001); (e) J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11957(2000).
 - 54) (a) M. Wang, P. Chen, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem*, **10**, 290(2009); (b) F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D.

- Cahen, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6347(2001).; (c) D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2977(1982).
- 55) (a) S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4808(2009); (b) P. R. F. Barnes, A. Y. Adnerson, S. E. Koops, J. R. Durrant, B. C. O'Regan, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1126(2009); (c) A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49(1995); S. E. Koops, J. R. Durrant, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 663(2008).
- 56) K. A. Walters, D. A. Gaal, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5139(2002).
- 57) (a) J. Halme, G. Boschloo, A. Hagfeldt, P. Lund, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5623(2008); (b) M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1035(2007); (c) A. Solbrand, A. Henningsson, S. Södergren, H. Lindström, A. Hagfeldt, S. – E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1078(1999); (d) A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S. – E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2514(1997).
- 58) (a) A. L. Smeigh, J. E. Katz, B. S. Brunswig, N. S. Lewis, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12065(2008); (b) H. Wang, J. Bell, J. Desilverstro, M. Bertoz, and G. Evans, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15125(2007); (c) I. Montanari, J. Nelson, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12203(2002); (d) N. W. Duffy, L. M. Peter, R. M. G. Rajapakse, K. G. U. Wijayantha, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8916(2000).
- 59) 吉田起國, まてりあ, **33**, 133(1994).
- 60) T. Sakata, K. Hashimoto, M. Hiramoto, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3040(1990).
- 61) O. Kitao, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15889(2007).
- 62) (a) J. Li, M. Nilsing, I. Kondov, H. Wang, P. Persson, S. Lunell, M. Thoss, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12326(2008); (b) I. Kondov, M. Čížek, C. Benesch, H. Wang, M. Thoss, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11970(2007).
- 63) (a) O. V. Prezhdo, W. R. Duncan, V. V. Prezhdo, *Acc. Chem. Rec.*, **41**, 339(2008); (b) W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9756(2008); (c) W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 143(2007); (d) W. R. Duncan, C. F. Craig, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8528(2007); (e) W. R. Duncan, W. M. Stier, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7941(2005); (f) C. F. Craig, W. R. Duncan, O. Prezhdo, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 163001(2005); (g) W. Stier, O. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8047(2002).
- 64) (a) J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **59**, 15374(1999); (b) J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug, J. R. Durrant, *Phys. Rev. B*, **63**, 205321(2001).
- 65) (a) J. A. Anta, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 387(2009); (b) J. A. Anta, I. Mora-Seró, T. Dittrich, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13997(2007); (c) I. Mora-Seró, J. A. Anta, T. Dittrich, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *J. Photochem. Photobio. A, Chem.*, **182**, 280(2006).
- 66) A. V. Barzykin and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4356(2002).
- 67) A. Shtygashev, Yu. Ovchinnikov, V. Shklover, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **76**, 75(2003).
- 68) I. Kondov, M. Čížek, C. Benesch, H. Wang, M. Thoss, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11970(2007).
- 69) M. Tsukada, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **106**, 257(1991).
- 70) B. B. Smith, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2459(1997).
- 71) S. Tanaka, C. –P. Hsu, *J. Chem. Phys.*, **111**, 11117(1999).
- 72) (a) J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5225(2004); (b) J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug, J. R. Durrant, *Phys. Rev. B*, **63**, 205321(2001).
- 73) S. M. ジー, 半導体デバイス, 南日康夫, 川辺光央, 長谷川文夫訳, 産業図書 (1987) .
- 74) S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S. –E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5552(1994).
- 75) J. –M. Lee, G. M. Coia, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5269(2004).
- 76) J. –M. Lee, G. M. Coia, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5282(2004).
- 77) M. J. Cass, F. L. Qiu, A. B. Walker, A. C. Fisher, L. M. Peter, *J. Phys. Chem.*, **107**, 113(2003).
- 78) 北尾修 編集, ファインケミカル, **34(1)**, 7-51(2005); **34(2)**, 7-63(2005).
- 79) Y. Urano, M. Kamiya, K. Kanda, T. Ueno, K. Hirose, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4888(2005).
- 80) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265(1985).

Profile

杉本 学

熊本大学大学院自然科学研究科准教授 博士(工学)

[経歴] 1988年京都大学工学部卒業、1993年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、同年住友金属工業株式会社研究員、1996年熊本大学工学部講師、1999年熊本大学大学院自然科学研究科講師、2003年同助教授、2007年より現職。

[専門] 理論計算化学、機能分子科学