

1. はじめに

色素増感太陽電池は、酸化半導体光電極、増感色素、電解質溶解液、酸化還元対等からなる複合材料で、シリコン系太陽電池と比較して、材料および製造が安価で、かつ後者に匹敵する変換効率が期待でき、その高性能化に向けての研究開発が行われている[1]。その重要構成要素である増感色素には、Grätzel以降[2]、ルテニウム・ポリピリジル錯体が多用される。この錯体の励起状態が電池の光電変換効率を制御するので、その詳細、特に可視光領域の励起状態の情報は極めて重要である。ZINDOによる計算は既に多数行われているが[3, 4]、非経験的量子化学計算はまだ少ない: Red-Dye (RD)、cis-[Ru(4, 4'-COOH-2, 2'-bpy)₂(NCS)₂][5-7] (図1); RD⁻⁴, cis-[Ru(4, 4'-COO-2, 2'-bpy)₂(NCS)₂]⁻⁴ [6-8]; Black-Dye (BD)、Ru(4, 4', 4''-tricarboxy-2, 2':6, 2'-tetrapyridine) [9]。ここではRDの励起状態への溶媒和効果とpH変化の影響とを非経験的量子化学計算を用いて研究した結果を報告する。

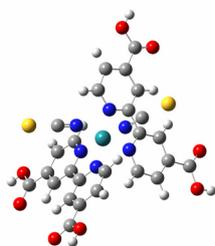


図1 cis-[Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂]

RDでの溶媒和効果とpH変化によるblue-shiftに関する実験結果を表1にまとめた。I、II、IIIはスペクトルの主ピークであり、前2者がMLCT

(metal-to-ligand charge transfer)、3番目がLBCT(配位子間あるいは配位子内電荷移動で構成されるligand-based charge transfer)とされている。pHが1.5の条件では、RD⁻⁴の4つのカルボキシル基全部がプロトン化される[11]。真空中のRDの測定はないが、メタノールのほうが水よりも非誘電率は低い(メタノールが $\epsilon=32.63$ であるのに対し水は $\epsilon=78.39$)ので、

I、IIに関しては溶媒の誘電率が高くなるほどblue-shiftし、脱プロトン化すれば更にblue-shiftする。同時にIIIのピークは溶媒やpHの変化を受け難い。非経験的量子化学計算を色素増感太陽電池の研究開発に役立たせる為には、まず、これらの実験事実が定量性をもって再現されることを検証しなければならない。

表1 実験によるRDのSolvatochromic shift*

Solvent (pH)	I	II	III
C ₂ H ₅ OH [10, 11]	2.30 (13.1)	3.12 (13.0)	3.95 (49.4)
H ₂ O (pH=1) [10, 11]	2.38	3.18	3.97
H ₂ O (pH=7) [11]	2.48 (13.1)	3.33 (12.4)	4.03 (49.0)

*各欄上の数字は eV、下の括弧内は振動子強度 ($\epsilon \times 10^3 [M^{-1} cm^{-1}]$)

2. 計算法

計算はGaussin03[12]に導入されているSAC(Symmetry adapted cluster)-CI(Configuration interaction)法[13-15]で行い、溶媒和効果は水の影響をPCM(Polarizable continuum model)法[16]で取り込んだ。pH変化の影響は酸性溶媒の主形態であるRDと中性溶媒での主形態である4価の錯体RD⁻⁴の夫々の励起スペクトルの比較で調べた。構造はRD(+5DMSO)のX線結晶構造[10]を初期値として、非経験的量子化学計算で基底状態に関して最適化した構造を用いた。後述するように、C₂対称の幾何学的対称性により、SAC-CI計算で一重項B対称の励起状態を40根求めた。一重項A対称や三重項の励起状態は計算しなかったが、今回の研究の目的は光学的許容な励起状態なので、RDが実際の色素増感太陽電池の中で稼働する際に、分子振動によって幾何学的対称性がC₂より崩れているとしても、今回対象とした一重項B対称の励起状態が大きな振動子強度を持つはずである。エネルギー的には三重項励起状態も今回取り上げた一重項B対称の励起状態と同様なエネルギー領域か少し下にあるはずだが、色素増感太陽電池の最初の光励起電子移動に関与するのは、まず今回対象とした一重項B対称の励起状態であるの

*osamu-kitao@aist.go.jp

で、他は取り上げなかった。

励起スペクトルの情報だけでよければ TD-DFT 法[17]が極めて簡便に実施できるが、我々は、非経験的量子化学計算にて得た色素励起状態の情報に基づいて、色素増感太陽電池での光励起電子移動動力学を研究するのが最終目的である為、可変電荷分子力学力場 CQFF (Consistent charge equilibration with general force field) [18-21]へ電子励起状態の静電場情報を供給する必要がある。従って SAC-CI 法を採用することは必須である。CQFF は汎用的でかつ定量的に使える可変電荷分子シミュレーション手法として、材料やバイオの課題において有用な道具となることが期待されるもので、既にその初期バージョンにて紅色細菌光合成反応中心[22, 23]や今回の主目的である色素増感太陽電池[24, 25]における光誘起電子移動現象への適応例を報告している。

3. 計算結果

3. 1 RD の構造

RD の構造については RD(+5DMSO)の X 線結晶構造[10]が報告されているが、興味深いのは4つのカルボキシル基が全てビピルジル基平面から傾いて、4つのうち3つは10度、残り1つは30度であると整理されている点である。計算では、その振れを再現できた報告[5]と再現できなかった報告[4]がある。今回我々は RD に関し CEP-4G、LANL2MB、CEP-31G、並びに LANL2DZ の基底関数を用いて HF 並びに DFT/B3LYP レベルで真空中にて最適化を行い、4つのカルボキシル基はいずれもビピルジル基と共平面となることを確認した。

X 線結晶解析は RD 単独ではなく、その結晶構造の中に DMSO を5分子含むものであるから、[10]に報告されている情報に基づいて RD(+5DMSO)の構造最適化を HF/CEP-4G で行ってみた。この際、Ru 原子と DMSO の炭素・酸素との相対構造は X 線構造解析の結果の位置に固定した。その結果、4つのカルボキシル基が全てビピルジル基平面から傾く構造が安定であることを確認した。振れの程度は 15 ~ 25 度であり大凡実験結果を再現している。従って、RD 本体の励起スペクトルの計算には4つのカルボキシル基がビピルジル基と共平面となる構造で良いと判断し、本論文を通して、基底状態を真空中にて HF/CEP-4G で構造最適化後、溶媒和効果を考慮しつつ、励起状態を計算した。PCM にて溶媒和効果を考慮した構造最適化も試みたが、DFT/3-21G*、LANL2DZ、DGDZVP での構造最適化の試み[6]で報告されているように、我々も最終的な最適化構造を見つけられなかった。

RD の HF/CEP-4G レベルでの最適化構造では、Ru-N(bpy-cis)、Ru-N(bpy-trans)、Ru-N(NCS)の

距離(以下単位はÅ)が 2.06(2.12)、2.07(2.14)、2.07(2.09)となり(括弧内は HF/LANL2MB での構造最適化の結果)、これは RD(+5DMSO)の X 線結晶構造[10]で整理されている 2.03, 2.01, 2.04, 2.06, 2.05, 2.05 を十分再現していると判断した。CEP-4G と LANL2MB によるこの部分の最適化構造の比較で、CEP-4G のほうが X 線結晶構造により近いので、本研究では以後の計算は CEP-4G だけを用いている。なお X 線結晶構造では上記カルボキシル基がビピルジル基平面からバラバラに振れることから対称性が失われているが、我々の計算では C_2 対称が保持された。構造最適化の初期値として対称性の壊れている X 線結晶構造を用いたので、RD の構造にてカルボキシル基がビピルジル基と共平面となるのは確かなことであろう。また Ru⁴⁺ の最適化構造は Ru-N(bpy-cis)、Ru-N(bpy-trans)、Ru-N(NCS)の距離が 2.08、2.08、2.09 であり、僅かの変化ではあるが、Ru 周囲の6個の N 原子が Ru からの位置を等しくする方向に変化した。

RD を始めビピルジル基が配位した Ru 錯体では、配位子から Ru への σ ドネーションと Ru から配位子への π バックドネーションが錯体構造決定の基本となるが、HF/CEP-4G (LANL2MB) での最適化構造において、Ru、bpy、NCS の総電荷は Mulliken 分布で整理すると夫々、+2.8(+0.5)、-1.0(+0.9)、-1.7(-1.4)であった。形式的に配位結合だけだとすれば夫々+2、±0、-2 であるから、bpy 基並びに NCS 基から電子が Ru に渡されて遷移金属—配位子間に共有結合性があることが分かる。HF/CEP-4G の場合は、Ru からは π バックドネーションの機構で bpy に電子が戻されているのに対し、LANL2MB の場合にはそこまでの電子のやり取りがない。また RD⁴⁺ についての Mulliken 電荷分布を表 2 にまとめた。[8]の論文では DFT/LANL2DZ を採用し、Ru に関し+1.051 であることが報告されている。[8]では X 線結晶構造[10]のままの計算で構造最適化していないので、表 2 で用いている構造とは完全には一致していないが、Ru の電荷に関しては両者でほぼ同じ結果がえられている。

表 2 RD⁴⁺ についての Mulliken 電荷分布の整理

Methods	Ru	Bpy	NCS
HF/CEP-4G	+3.0	-5.0	-2.0
DFT/CEP-4G	+3.2	-5.3	-2.0
HF/LANL2MB	+0.5	-3.0	-1.5
DFT/LANL2MB	+0.2	-2.8	-1.4
DFT/LANL2DZ	+1.1	-4.0	-1.6

表 2 では計算結果により相当の幅があることが見て取れる。今回採用した計算手法は必要最低限なので最終的判断は下せないが、重なり積分を落

とした ZINDO[4]の結果が-0.38、+0.71、-0.52 と Ru が負となっていることを考えれば、非経験的計算法で RD を扱うことの重要性が認識される。

3. 2. RD の励起スペクトル

RD、水溶液中の RD、RD⁻⁴、水溶液中の RD⁻⁴ の計算による励起スペクトルを図 2 から図 5 に示す。

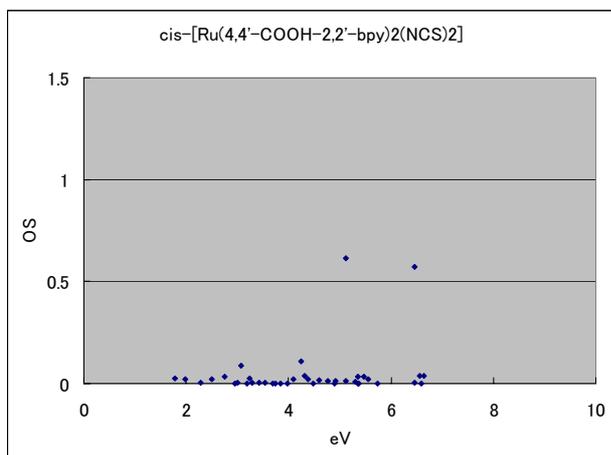


図 2 RD の励起スペクトル

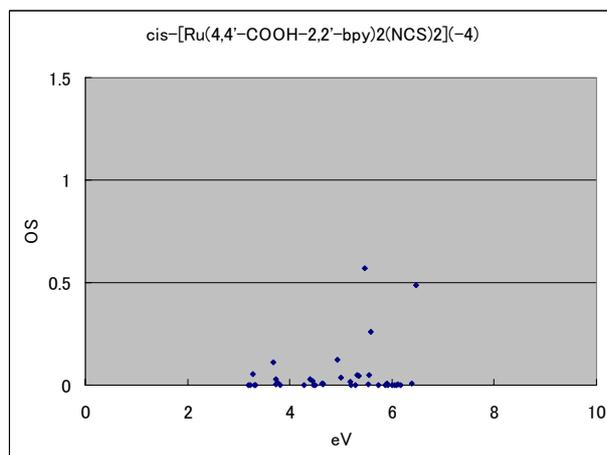


図 4 RD⁻⁴ の励起スペクトル

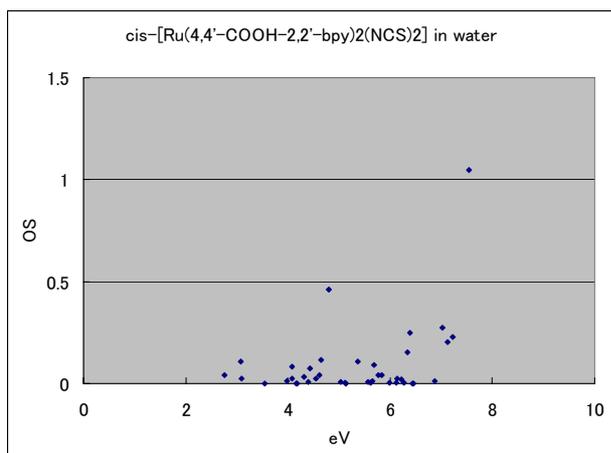


図 3 水溶液中の RD の励起スペクトル

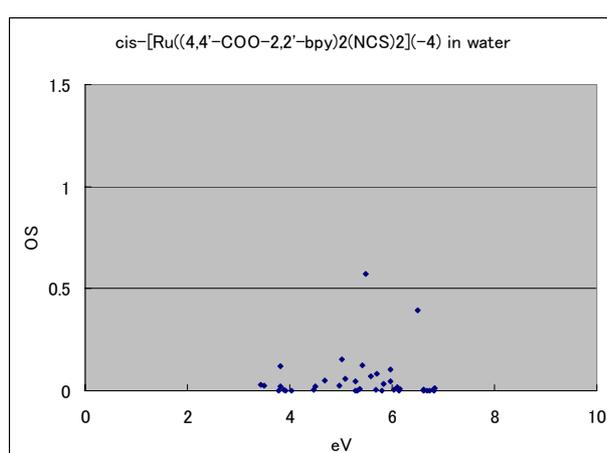


図 5 水溶液中の RD⁻⁴ の励起スペクトル

太陽光エネルギー主要部である可視光は 1.5-3eV であり、図 2-図 5 で示されている 2-3eV 付近の MLCT に帰属される励起状態が色素増感太陽電池での光誘起電子移動にとって重要である。まず表 1 での I、II (MLCT) の励起状態が定量的に再現されている。次に溶媒和効果 (図 2→図 3)、pH 変化の影響 (図 3→図 5) で夫々 MLCT の励起状態が blue-shift する事を定量的によく再現できた。これらの blue-shift の要因は溶媒和の効果が HF モデルでの非占有軌道を上にシフトさせることで説明される。その際占有軌道は溶媒和の影響をさほど受けない。これは溶媒和の影響で非占有軌道の上へのシフトと同時に占有軌道が下にシフトすると説明した [5] とは少し違う描像である。

pH 変化 (pH1→pH7) の影響は占有、非占有軌道両者を上にシフトさせるが、カルボキシル基が電荷を持つことで不安定化し、非占有軌道のシフトの程度が若干大きい。これは [6] の説明と同じである。さらに 4 価の錯体 RD⁻⁴ の場合には溶媒和効果をさほど受けない事も整理でき、これはイオン化による電荷分布の変形から理解できる。

RD に関しては既に膨大な実験データがあり、今回の計算結果はその再現に成功したに過ぎないが、これらの結果は、今後色素増感太陽電池の高性能化に向け、実際の新規増感色素の合成に先立ち、非経験的量子化学計算法で吸収スペクトル並びにスペクトルへの溶媒和効果と pH 変化の効果を定量的によく予見する道を開いている。

4. おわりに

SAC/CEP-4G による非経験的量子化学計算を用いてルテニウム・ポリピリジル錯体を研究した。RD と RD⁻⁴ に関する HF 法での真空中における構造最適化の後、PCM 法により溶媒和効果を考慮し、SAC-CI 法により光学的許容な励起状態、さらにその

励起状態への溶媒和効果とpH変化の影響を取り上げた。実験で整理されている励起スペクトルへの溶媒和効果とpH変化の影響を非経験的計算により定量性よく再現できた。これは色素増感太陽電池の高性能化にむけて、理論的研究の援用により、材料探索・条件探索の研究開発時間の大幅な短縮が期待できることを示す。

参考文献

- [1] 太陽光発電技術研究開発 革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発 高性能色素増感太陽電池技術の研究開発、独立行政法人 産業技術総合研究所 (平成 15 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託業務成果報告書、平成 16 年 3 月)。
- [2] B. O' Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737-740 (1991).
- [3] Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, and M. Grätzel, *Cord. Chem. Rev.*, 208, 213-225 (2000).
- [4] K. Srikanth, V. R. Marathe, and M. K. Misha, *Int. J. Quantum Chem.*, 89, 535-549 (2002).
- [5] S. Fatnacci, F. De Angelis, and A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4381-4387 (2003).
- [6] F. De Angelis, S. Fatnacci, and A. Selloni, *Chem. Phys. Lett.*, 389, 204-208 (2004).
- [7] M. Sugimoto, private communication.
- [8] J. E. Monat, J. H. Rodriguez, and J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. A*, 106, 7399-7406 (2002).
- [9] F. Aiga and T. Tada, *J. Molec. Struct.* 658, 24-32 (2003).
- [10] V. Shklover, Yu. E. Ovchinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Chem. Meter.*, 10, 2533-2541 (1998).
- [11] Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fisher, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 38, 6298-6305 (1999).
- [12] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [13] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 59, 362-364 (1978).
- [14] H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 68, 2053-2065 (1978).
- [15] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 67, 329-333 (1979).
- [16] S. Miertus and J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 65, 239-245 (1981).
- [17] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 109, 8218-8224 (1998).
- [18] O. Kitao and T. Ogawa, *Mol. Phys.*, 101, 3-17 (2003).
- [19] T. Ogawa, O. Kitao, N. Kurita, H. Sekino, and S. Tanaka, *Chem-Bio Informatics Journal*, 3, 78-85 (2003).
- [20] T. Ogawa, N. Kurita, H. Sekino, O. Kitao, and S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 374, 271-278 (2003).
- [21] T. Ogawa, N. Kurita, H. Sekino, O. Kitao, and S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [22] O. Kitao, K. Aoki, and T. Ogawa, *Nonlinear Optics*, 26, 265-269 (2000).
- [23] O. Kitao, K. Aoki, and T. Ogawa, *J. Comp. Aided Chem.*, 1, 57-62 (2000).
- [24] O. Kitao, T. Ogawa, K. Aoki, and H. Arakawa, *J. Comp. Aided Chem.*, 1, 63-67 (2000).
- [25] T. Ogawa, Y. Ishikawa, O. Kitao, S. Tanaka, C. Wen, J. Otomo, H. Takahashi, and H. Arakawa, *J. Comp. Aided Chem.*, 3, 15-36 (2002).