



## 励起子の電荷分離の基礎機構 と太陽光の効率利用

東京大学 田村宏之

人工光合成と呼ばれているものとして、1) 太陽電池の起電力を水の電気分解等で化学エネルギーに変換するもの、2) 本多-藤嶋効果に端を発する固液界面を利用した光触媒、3) 光誘起電荷分離を起こす人工分子会合体等があり、4) 藍藻の培養等による天然光合成系の効率的な活用も広い意味での人工光合成かもしれません。製造・メンテナンスコスト等の経済性や環境負荷を含めた総合的な効率や用途に応じて最適な方式があるように思えます。

上記の方式に共通する基礎過程として、1) 光吸収、2) (分子系の場合) 励起子の拡散、3) 電子-正孔対の電荷分離、4) 電荷輸送、5) 電子-正孔による酸化還元反応があります。

筆者は光電変換系とりわけ有機太陽電池や光合成系の理論研究に取り組んでいます[1]。太陽電池や人工光合成系を効率化するために、将来的に網羅的な材料探索やビッグデータ解析を活用する場合も、エネルギー変換機構や因果関係の理解が基盤になります。

太陽電池の効率は「開放電圧×短絡電流×フィルファクター」で決まりますが、開放電圧および光吸収スペクトルは理論計算で予測・設計し易い部分です。電流とフィルファクターに関わる内部量子効率や励起子・電荷移動に関しても、近年、第一原理計算や量子ダイナミクス計算に基づいた解析が行われています。電荷がポテンシャルを下ることによって発電するので、その際の発熱等によるエネルギー損失を最小化する必要があります。有機太陽電池の場合、ドナー-アクセプター界面のバンドオフセットを最小限にして励起子を電荷分離させ

る必要があります。この際、電子-正孔対が界面にトラップされると、電荷再結合によるロスが生じます。

有機太陽電池や天然光合成のような分子系と、シリコン、化合物太陽電池、ペロブスカイト太陽電池との違いとして、電子-正孔結合エネルギーの大きさがあります。有機分子中では励起子結合エネルギーは数百 meV 程度あり、一見、電荷分離に不利ですが、ドナー-アクセプター材料の最適化やタンデム化等により、有機薄膜太陽電池の効率の最高記録として 15~17%が報告されています[2]。また、導電性高分子とフラーレンの界面等でサブピコ秒の超高速の電荷分離が観測されています。

誘電率の小さい有機材料で、どのように静電引力を超えて効率的な電荷分離が起こるのでしょうか。電子と正孔がドナー-アクセプター界面で一旦トラップされると熱活性過程での電荷分離が困難になると考えられます。近年の時間分解分光と理論計算から、界面で励起子の余剰エネルギーが熱的に緩和する前に電子-正孔が電荷分離する「ホットエキシトン機構」が提案されています[3]。この際、電荷が多分子に非局在する効果も電荷分離を促進すると考えられます。また、不規則な界面と結晶性の部分でポテンシャル勾配が形成される描像も提案されています。

分子集合体の中には励起子から2倍の電子-正孔対を生成するシングレット・フィッシュョンを起こすものがあります。有機薄膜によるシングレット・フィッシュョンでシリコン太陽電池を補完しバンドギャップ以上の光吸収を有効利用する研究も行われています。

[1]「応用物理」87巻4号 p.267 (2018).

[2] Science **361**, 1094 (2018).

[3] J. Am. Chem. Soc. **135**, 16364 (2013).