

## 3D10

有機薄膜太陽電池の電荷再結合に分子軌道の非局在化が与える影響

(東大院・工<sup>1</sup>, 独立行政法人科学技術振興機構, CREST<sup>2</sup>) 星野 聖良<sup>1</sup>, ○藤井 幹也<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

### Effects of delocalization of molecular orbitals on charge recombinations in organic solar cells

(Dept. of Chemical System Engineering, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>) Seira Hoshino<sup>1</sup>, ○Mikiya Fujii<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

#### 【序】

有機太陽電池や有機 LED 等是有機分子を材料とする新しい電子デバイスとして注目されている。特に、有機薄膜太陽電池は、近年の化石燃料枯渇問題や原子力エネルギー問題への対処策の一つとして注目されているが、光電エネルギー変換効率が 11%程度[1]と未だ十分ではなく、さらなる効率化が望まれている。そのため、多くの電子供与分子や電子受容分子が提案され、さらには分子構造の置換基を様々に変化させた誘導体も検討されている。また、分子構造といったミクロな要因のみでなく、 $\mu\text{m}$  スケールの界面構造についても検討され、現在はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる界面構造が最適であろうと考えられている。

有機薄膜太陽電池の理論的な解析としては、構成分子の量子化学計算による電子状態や電荷移動速度の解析[2,3]から、半導体科学に根ざしたデバイスモデル[4]による解析など様々な時空間スケールでの研究が行われているが、未だ有機薄膜太陽電池を高効率化する具体的かつ体系的な理論指針は確立しておらず研究が続けられている。ここで、有機薄膜太陽電池の発電機構を簡単に説明すると、(1)電子供与体による光吸収と励起子生成、(2)電子供与体および電子受容体界面への励起子の拡散、(3)界面における励起子解離と自由電荷生成、(4)自由電荷の拡散、(5)自由電荷の電極による捕集、という複数の素過程からなっている。特に、過程(3)や(4)の途中で励起電子と正孔が再結合してしまい電子基底状態に戻ることが光電エネルギー変換効率を下げる要因の1つと知られている。そこで、我々は電子受容体 PCBM に対して、電子供与体となる複数の有機高分子を用いて、電子供与体の分子構造の差異と分子軌道の非局在化が再結合過程に与える影響を考察した。

#### 【対象・方法】

電子受容体(アクセプター)として PCBM(図 1(a)), 電子供与分子(ドナー)として P3HT, MEH-PPV, PTB7 の3つを対象とした(図 1(b)~(c))。まずは、PCBM と各ドナーの組み合わせについて密度汎関数法により構造最適化を行った。次に電荷制限 Hartree-Fock 法 (Constrained Hartree-Fock; CHF)法を用いてドナーアクセプター界面における電荷移動状態を求めた。そして、この CHF 法による電荷移動状態および HF 法による基底状態の分子軌道を用いて、電荷再結合反応における電子カップリングを求めた。電子カップリングとはマーカス理論：

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{RP}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

の前因子として現れる $V_{RP}$ であり，本研究にお

いては電荷再結合反応の速度定数の大きさの1つの指標になる．次に，分子構造のゆらぎがこの電子カップリングに与える影響を考察するために，分子動力学法によって P3HT の構造ゆらぎをサンプリングし，分子軌道の広がりや電子カップリングの大きさを考察した．特に，P3HT は側鎖の形状によって電荷分離効率が大きく異なることが知られておるので，本研究でも側鎖の異なる

Regioregular(RR)-P3HT と Regiorandom(RRa)-P3HT の双方の解析を行った．計算パッケージについては，密度汎関数法(B3LYP/6-31G\*)による構造最適化，CHF 法(6-31G\*)による電荷移動状態解析には第一原理計算パッケージ NWChem[5]を用いて，構造ゆらぎのサンプリングには分子動力学パッケージ Gromacs[6]を用いた．

### 【結果と考察】

各有機分子ポリマーと PCBM の複合体において，ポリマーの重合度を変化させたところ，重合度が大きくなるほど電子カップリングが小さくなることが示された．これは，ドナーであるポリマーの HOMO が主鎖上に非局在化するため，電荷移動状態において正孔と電子の軌道間の重なりが小さくなるのが原因と考えられる．この分子軌道の非局在化と電子カップリングの相関はポリマー間の相違を理解するのにとも有用であり，本研究が対象としたポリマーのうちで内部量子収率が最も高い P3HT は，他のものと比べて軌道が非局在化しており，電子カップリングが小さいことが本計算からわかった．P3HT/PCBM はこの電子カップリングが小さく再結合が抑制され内部量子効率が高くなっていると考えられる．当日は，RR-P3HT および RRa-P3HT の構造ゆらぎの違いが与える影響も含めて報告する．

### 【参考文献】

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 1 (2013)
- [2] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, Chem. Rev. 104, 4971 (2004)
- [3] M. Fujii and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 514, 146-150 (2011)
- [4] Koster L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B 72, 085205 (2005)
- [5] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, Comput. Phys. Commun. 181, 1477 (2010)
- [6] Berendsen, et al., Comp. Phys. Comm. 91, 43-56, (1995)

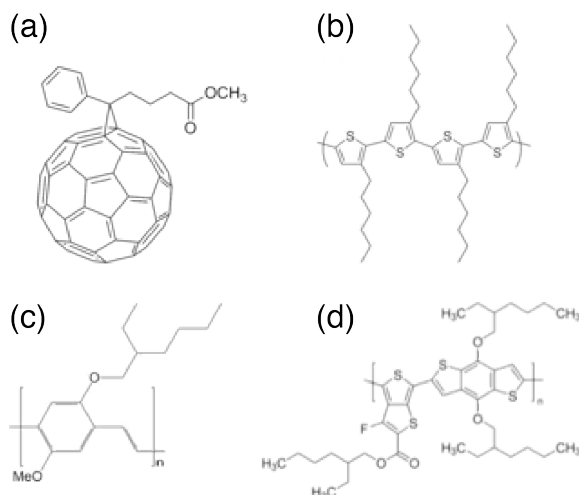


図 1, 対象分子．(a)PCBM, (b)P3HT, (c)MEH-PPV, (d)PTB7