

3D07

P3HT/PCBM 界面における hot process 電荷分離に関する計算化学的考察

(東京大学大学院工学系研究科<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>)

○藤井幹也<sup>1,2</sup>, 幸田 奨平<sup>1,2</sup>, 川嶋 英佑<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

Computational study of hot dissociation of electron and hole pairs in

P3HT/PCBM organic photovoltaics

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>)

○Mikiya Fujii<sup>1,2</sup>, Shohei Koda<sup>1,2</sup>, Eisuke Kawashima<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 【序】

有機薄膜太陽電池は次世代のエネルギー材料として注目されているものの、未だ 11%程度と高くなく[1]、今後の高効率化が望まれている。高効率化のためには有機薄膜太陽電池の動作原理の深い理解が必要とされるが、現在に至っても動作原理の十分な理解は得られていない。歴史的には、電荷分離についてはマーカス理論やブラウン・オンサーガー理論といった界面の電荷移動状態で緩和した後に熱ゆらぎによって電荷分離が起きるという考えが主流であった。これは一度電荷移動状態に熱緩和することから Cool プロセスと呼ばれている。しかし、この理論では、一般に電子と正孔の結合エネルギーは 0.5eV と言われており、これを熱揺動 26meV で乗り越えることがいかに可能なのか不明である。さらには、最近の過渡吸収分光によれば、電荷分離は数百フェムト秒程度の高速な電荷分離をしている。このような高速で電荷移動状態に熱緩和しない解離過程はホット・プロセスと呼ばれている。Cool プロセスと Hot プロセスはその有意さをめぐって論争状態にあり、Cool プロセスを指示する報告もあるが、Hot プロセスを支持するものもあり、未だ決着がついていない。Hot プロセスのように電子と正孔のダイナミクスを考察する一方で、電子と正孔が解離する際にエントロピーが駆動力になっているとも言われている[2,3,4]。これは電子と正孔が統計的ランダムな運動をすることが背景にあるが、Hot プロセスと呼ばれるダイナミックな運動とは相異なる運動形態である。以上、概観したように有機薄膜太陽電池の創電メカニズムは未だに十分な解明がされていない。

## 【研究方法】

我々は Cool vs Hot そしてダイナミクス vs スタティスティカルといった相反する論争の最終的な解決を目指して、統計力学粗視化モデル、分子動力学計算、電子状態計算を用いることで電荷分離機構の詳細を複数の時空スケールで解析した。特にドナーとアクセプター分子からなる現実的な界面の atomistic モデルにおける電子励起状態を大規模並列計算によって行い電子と正孔の解離経路を量子化学計算で直接解析した。

## 【結果】

動力学と統計的力学を切り分けるスケールを知るためにデバイススケールの解析から始めた。そのために、電子と正孔が運動する場である BHJ における相分離構造(モルフロジー)を 150nm 立方の空間スケールでモデル化した。このモルフロジーはレピュテーションと呼ばれる手法によって生成した(図 1(a))。この作成したモルフロジー上でエントロピーを含む自由エネルギーを電子と正孔間距離に対して計算した。図 1(b)には電子正孔間距離に対してクーロン相互作用、エントロピー、自由エネルギーがプロットしてある。この図 1(b)から電子と正孔を無限遠に離す

には、クーロン相互作用は非常に大きく、電子正孔間距離に対して単調増加している。その一方で、自由エネルギーを見ると、6nm で自由エネルギーが最大となりそれ以上に電子と正孔が解離するのは自由エネルギーを下げる統計的に可能な解離運動が生じることがわかる。この自由エネルギーが電子正孔間距離の増大にともない自由エネルギーが減少するのは、エントロピーが増大しているためだとわかる。つまり、6nm より電子と正孔が離れる際にはエン

トロピー駆動で解離が生じる。例えば、励起直後の運動によって電子正孔間距離が 3 nm まで到達できれば、自由エネルギー障壁は 25 meV (クーロン相互作用は 130 meV) であり、4nm (クーロン相互作用は 97 meV) まで到達できれば、障壁は 7 meV となりその後は十分に熱ゆらぎ(26 meV) による統計的な解離が可能となる。そのため、以降では電子と正孔が 4 nm まで解離する運動を解析することとした。

図 2 には界面の atomistic モデルにおける電子状態計算の結果にもとづき溶質と溶媒の再配向を考慮した結果を示した。cool process は最低電荷移動エネルギー状態(51th 励起状態)で一度熱平衡状態に達すると考えられるが、その熱平衡状態から 4.0 nm まで電子と正孔が解離するには 0.5 eV 以上のエネルギーが必要であり熱ゆらぎによって解離するという cool process は起きないであろうことがわかる。それでは、最低電荷移動エネルギー状態(51th 励起状態)を経由しない解離がどのようなものか考えると、例えば 600nm(2.07eV)のエネルギー帯で光吸収したのち、生成したキャリアが失活することなく、電子と正孔が解離する経路である。その途中では、電子や正孔が 2 つ以上の有機分子に非局在化した状態(266th, 268th, 282th)を経由する。この後者が hot process と呼ばれる解離経路であろうと考えられる。つまり、電子と正孔が界面で解離するにあたって、両者の距離が閾値に達するまでは、Hot プロセスと呼ばれる高電子励起状態間の遷移による数百フェムト秒以内の解離運動が生じて、閾値以上に解離する時にはエントロピー駆動によって解離が進行する、というメカニズムを提唱する。

### 【参考文献】

[1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 47). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 24, 3 (2016), [2] B. A. Gregg, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 3013 (2011), [3] P. Giazitzidis, P. Argyrakis, J. Bisquert, and V. S. Vikhrenko, Organic Electronics 15, 1043 (2014), [4] N. R. Monahan, K. W. Williams, B. Kumar, C. Nuckolls, and X.-Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. 114, 247003 (2015)

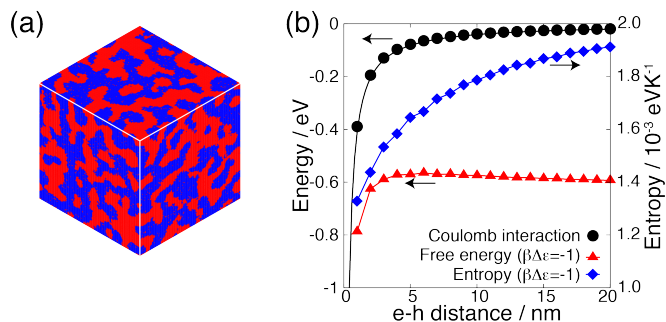


図 1 (a) ドナーアクセプターの相分離構造. (b) 相分離構造における電子・正孔のクーロン相互作用, エントロピー, 自由エネルギー

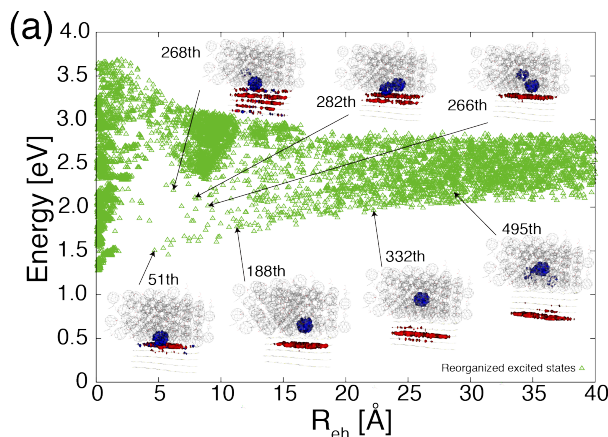


図 2 電子・正孔分離に対する電子状態計算