

太陽電池設計に向けた非断熱分子動力学シミュレーションの実装

¹理化学研究所 計算科学研究機構

○嶺澤範行¹, 中嶋隆人¹

Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation toward Understanding of the Mechanisms of Photovoltaic Solar Cells

○Noriyuki Minezawa¹, Takahito Nakajima¹

¹Advanced Institute for Computational Science, RIKEN, Japan

【Abstract】 Organic photovoltaic solar cells (OPV) are useful devices that convert the abundant solar energy to electric energy. The photogenerated electron-hole pair, so called exciton, plays a critical role in determining the efficiency of OPV materials. The exciton dynamics such as diffusion, migration, and recombination, however, remains unclear. Thus, it is highly desirable to observe directly the microscopic dynamics occurred on the interface between the donor and acceptor molecules. For that purpose, we implemented the hybrid method of linear-response time-dependent density functional theory/Tully's fewest switch surface hopping simulation technique to the program package NTCChem. We adopted an efficient algorithm for the computation of nonadiabatic coupling based on the wave-function overlap. The resultant nonadiabatic simulation code is as fast as usual Born-Oppenheimer simulation. We performed an exemplary nonadiabatic simulation for the candidate donor molecule of OPV.

【序】 太陽電池は、莫大な太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる分子装置である。有機薄膜太陽電池は、材料の多様性や加工の容易さから将来が有望視されている。本研究の目標は、理論化学計算によって反応機構を明らかにし、変換効率を高める因子を特定し、コンピュータによる太陽電池の理論設計(太陽電池シミュレータ)を実現することである。

その第一歩として、太陽電池の基本的な反応機構を解明することを目指す。特に光吸収により生成した電子・ホール対(励起子)のダイナミクスに注目する。励起子の拡散やドナー-アクセプター界面における電子移動、あるいはその緩和過程が問題となる。また、励起子の再結合は変換効率を下げる要因となりうる。

数値シミュレーションを行うためには、量子化学計算で複数の電子励起状態を記述する必要がある。特に、太陽電池という複雑かつ巨大な分子システムを扱うため、計算コストが低く大規模分子系への応用が容易である計算手法が求められる。さらに、状態間の遷移をあらわに取り扱う非断熱分子動力学シミュレーションが必須である。そこで、時間依存密度汎関数法にもとづく非断熱分子動力学シミュレーションの導入を検討した。

【方法】 非断熱遷移を記述するために、時間依存密度汎関数法による非断熱カップリングを、最近報告された効率の良いアルゴリズム[1]をもとに計算した。また、非断熱遷移を取り扱うアルゴリズムとして Tully の Surface Hopping 法[2]を採用した。これらを統合した計算手法をプログラムパッケージ NTCChem[3]へ実装した。

【結果・考察】本研究で採用した非断熱カップリングの計算コストは、従来の行列式による方法と比べて無視できるほど小さくなっている (Table 1). 結果として、エネルギーおよびエネルギー微分の計算が律速となっていると考えられる. したがって、通常の断熱的な分子動力学シミュレーションとほぼ同じ計算コストで実行が可能である. 計算例として、色素増感型太陽電池でよく用いられているクマリン分子のトラジエクトリーを示した (Fig. 1). 非置換クマリンは、蛍光を発しない無輻射遷移として分子環が開く反応経路が存在する[4].

今後の課題として、太陽電池の候補分子について実際にシミュレーションを行い、実用上の課題および計算手法の展開を検討していきたい. 特にコスト面では、時間依存密度汎関数法におけるエネルギー計算をいかに高速化するかが重要となる.

【謝辞】本研究は、文部科学省ポスト「京」重点課題5「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」の一環として実施し、結果は理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである (課題番号: hp170259).

【参考文献】

- [1] I. G. Ryabinkin *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4200 (2015).
- [2] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [3] T. Nakajima *et al.* *Int. J. Quantum. Chem.* **115**, 349 (2015).
- [4] Y. Gan *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12094 (2017).

Table 1. CPU times (seconds) for computing the nonadiabatic coupling matrix elements of thiophene.

Basis function	$N(\text{occ}) \times N(\text{virt})$	# of states	Determinant	This work
cc-pVDZ (99)	1694	5	109	< 1
		10	123	< 1
		20	177	< 1
cc-pVTZ (215)	4296	5	679	< 1
		10	745	< 1
		20	1018	< 1

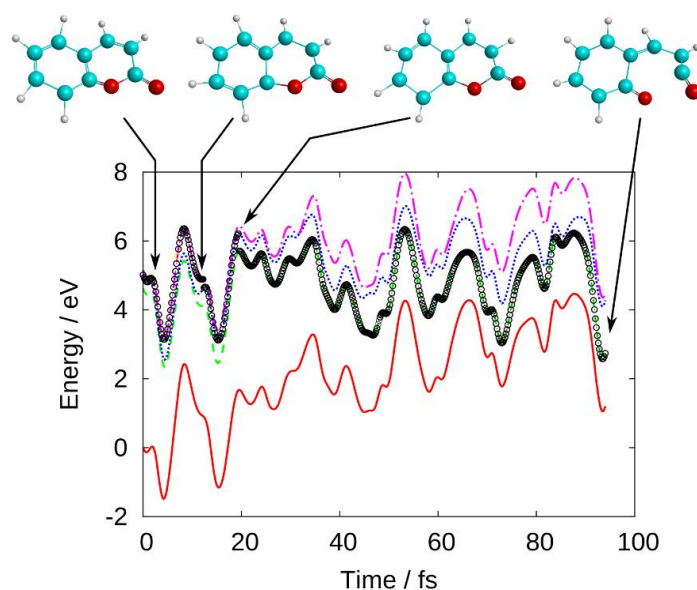


Fig. 1. Typical trajectory of ring-opening pathway of coumarin starting in S_2 ($\pi\pi^*$)