

凝縮相超高速長距離電子・正孔分離における 非マルコフ量子・古典ラチェット

¹分子研, ²総研大
○加藤彰人¹, 石崎章仁^{1,2}

Non-Markovian Quantum-Classical Ratchet for Ultrafast Long-Range Electron-Hole Separation in Condensed Phases

○Akihito Kato¹, Akihito Ishizaki^{1,2}

¹ Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, Japan

² School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies, Japan

【Abstract】 In organic photovoltaic systems, a photogenerated molecular exciton in the donor domain dissociates into a hole and an electron at the donor-acceptor heterojunction, and subsequently separates into free charge carriers that can be extracted as photocurrents. The recombination of the once-separated electron and hole is a major loss mechanism in photovoltaic systems, which controls their performance. Hence, efficient photovoltaic systems need built-in ratchet mechanisms, namely, ultrafast charge separation and retarded charge recombination. In order to obtain insight into the internal working of the experimentally observed ultrafast long-range charge separation and protection against charge recombination, we theoretically investigate a potential ratchet mechanism arising from the combination of quantum delocalization and its destruction by performing numerically accurate quantum-dynamics calculations on a model system. We demonstrate that the non-Markovian effect originating from the slow polaron formation strongly suppresses the electron-transfer reaction back to the interfacial charge-transfer state stabilized at the donor-acceptor interface and that it plays a critical role in maintaining the long-range electron-hole separation.

【序】 異種分子混合型の有機太陽電池では、光吸収によって生成した励起子が DA 界面において分離し、長距離電荷分離状態を得て自由電荷として取り出される。しかしながら有機物質の低誘電性の為、室温よりもはるかに強い電子・正孔束縛力が働くため、通常では DA 界面での電荷移動状態を安定化すると考えられる。従って、どのように電荷が分離するかその機構を明らかにすることは量子動力学観点から重要な問題である。近年、分光実験によりこのような長距離電荷分離状態が数百フェムト秒以内に生ずるという報告がなされた。この超高速電荷分離は過剰エネルギーを持った励起子及び電荷の非局在化による束縛エネルギーの減少が原因であると議論されている。しかしながら、このような機構に基づいて分離した電荷がどのように界面への再結合を防ぐのかに関しては一般的な了解は得られていない。

【方法】 本研究では、超高速電荷分離及び再結合の抑制を可能とする次のような機構を考えた (Fig.1) : コヒーレント運動により電荷が素早く分離する。この時、量子非局在化の効果によりエネルギー障壁を越えトラップされることを防いでいる。しかしながら、このような量子非局在化はまた再結合過程も素早く生じさせる。従って、次の過程は電荷とフォノンとの相互作用によるデコヒーレンスでそれにより電荷が局在化する。その後生ずる、再結合過程はインコヒーレントな古典運動によって記述

されるが、この場合、自由エネルギー障壁を乗り越える必要があるため電荷再結合過程は抑制される。本研究では、このような量子・古典運動を組み合わせることにより生ずる電荷の整流（ラチェット）効果をモデル系に対して正確な量子動力学計算を行うことによって検証した [1]。

【結果・考察】

Fig. 1 のような電子と正孔間の距離に反比例するようなクーロン束縛が働く 1 次元サイトモデルを考えた。各サイトにおける電荷はフォノンと相互作用し、それにより電荷と周りのフォノンから成るポーラロンが形成される。本研究ではフォノンの緩和関数として $\Psi(t) = \lambda \exp(-t/\tau)$ を仮定した (λ は再配置エネルギー, τ はポーラロン形成時間)。このような系に対しては階層型運動方程式 [2] を用いることで正確な量子動力学計算が可能である。

Fig. 2 は平均電子・正孔間距離の時間発展を各ポーラロン形成時間 τ に対してプロットしたものである。50fs 以内の短時間領域においてポーラロン形成時間に依存しない長距離電荷分離が達成されている。この超高速電荷分離は量子非局在化によってもたらされる。その後、電荷分離から再結合への転移（電子・正孔間距離の減少）が生ずる。これは電荷・フォノン相互作用によるポーラロン形成により、電荷移動ダイナミクスが量子非局在化によるものから、古典ホッピングによるものへと転移したことを示している。古典ホッピングによる遷移は詳細釣り合いに従うため、エネルギー的に安定な DA 界面に向かう電荷再結合が生ずる。電荷再結合過程が起こる長時間領域においては、ポーラロン形成時間が長い方が電荷の再結合を抑制しており、調教理電荷分離状態を長時間維持している。この再結合遷移の抑制は有極性溶媒中電子移動における動的溶媒効果（遷移率が τ^{-1} に比例）と一致している。

【参考文献】

- [1] A. Kato and A. Ishizaki, *Physical Review Letters* **121**, 026001 (2018).
 [2] Y. Tanimura, *Journal of Physical Society of Japan* **75**, 082001 (2006).

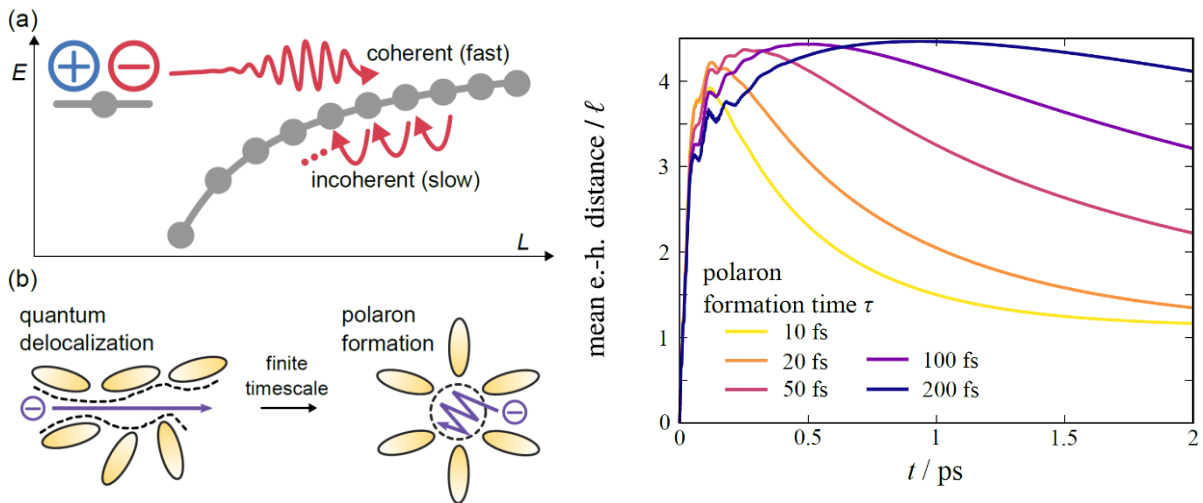


FIG. 1. Schematics of the charge separation dynamics.

FIG. 2. Time evolution of the mean electron-hole distance for various values of the small polaron formation time τ