

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センター

○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

¹RIKEN Center for Computational Science, Japan

【Abstract】 Organic photovoltaic solar cells (OPV) are environmentally friendly energy materials which can convert the abundant solar energy to electric energy. The photogenerated electron-hole pair, so-called exciton, plays an essential role in determining the power conversion 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. It is necessary to take explicitly into accounts the interaction between the exciton and surrounding molecules because the charge separation depends critically on the surrounding media. Thus, we develop the Tully's fewest switch surface hopping simulation in the framework of quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) approach. We implement the energy and analytic energy gradient at the linear-response time-dependent density functional/MM level of theory to the program package NTChem and exemplify the nonadiabatic simulation for the candidate donor molecule of OPV.

【序】 太陽電池は、ほぼ無限に存在する太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる有用な分子装置である。なかでも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。変換効率を左右するのは、光吸収にともない生成する励起子の電荷分離過程である。本研究の目標はコンピューターシミュレーションの手法をもちいて、(1) 励起子の生成・消滅のダイナミクスを解析し、(2) 変換効率を高める因子を特定し、(3) 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。電荷分離状態は、ホール (正電荷) と電子 (負電荷) が無限遠に離れるため、周囲の分子との (静電) 相互作用が重要となってくる。

昨年度、我々は時間依存密度汎関数法 (TDDFT) にもとづく非断熱分子動力学シミュレーションを実装した。本研究では、その拡張として分子力場 (MM) との統合を目指す。特に、TDDFT/MM 法による非断熱分子動力学シミュレーションを実現する。

【方法】まず、分子力場のパラメータとしてプログラムパッケージ TINKER[1]を採用した。電子状態計算プログラム NTCChem[2]に実装されている TDDFT 法のエネルギーおよび解析的なエネルギー微分を計算するルーチンと TINKER を結合した。非断熱遷移をとりあつかうアルゴリズムとして、Tully の Surface Hopping 法[2]を採用した。

【結果・考察】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を示す。非置換クマリンには、分子環が開く反応経路上に円錐交差が存在し、蛍光を発しない無輻射遷移の緩和過程として示唆されている[4]。テスト計算として水 300 分子に水和させたクマリン分子のシミュレーションをおこなった。結果を Fig. 1 に示す。過去の孤立したクマリン分子の計算と同様に、エーテル結合の解離が見られる。クマリン分子のカルボニル酸素原子と水分子の水素原子間で水素結合が存在し、シミュレーションの時間内では少なくともひとつは結合が維持されている。

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。

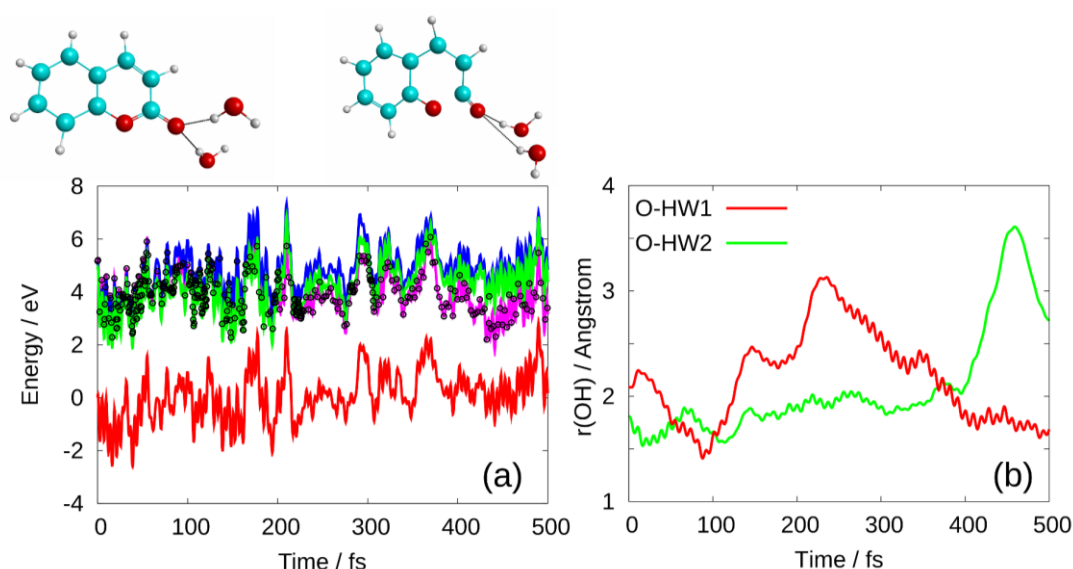


Fig. 1. Representative trajectory of hydrated coumarin: (a) energy profile and (b) bond lengths between carbonyl oxygen and water hydrogen atoms.

【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、結果の一部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：hp180216）。

【参考文献】

- [1] J. A. Rackers, M. L. Laury, C. Lu, Z. Wang, L. Lagardère, J.-P. Piquemal, P. Ren, J. W. Ponder, TINKER 8: A Modular Software Package for Molecular Design and Simulation. 2018.
- [2] T. Nakajima *et al.*, Int. J. Quantum. Chem. **115**, 349 (2015).
- [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [4] Y. Gan *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 12094 (2017).