

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05374

研究課題名(和文)大規模電子状態計算と量子ダイナミクス計算を統合した有機光電変換系の研究

研究課題名(英文) Combined Electronic Structure and Quantum Dynamical Study of Organic Photovoltaics

研究代表者

田村 宏之 (Tamura, Hiroyuki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任准教授

研究者番号：60390655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池のドナー-アクセプター界面でのフリーキャリアの生成と電荷再結合との競合は太陽電池のエネルギー変換効率を決定する重要な過程である。有機半導体は誘電率が低く静電引力が電子-正孔対を界面にトラップさせる傾向があるため、効率的なフリーキャリアの生成がどのように起こるのかが議論的となっている。研究代表者は、第一原理計算と量子ダイナミクス計算を統合した理論解析を用いて、励起子が界面に局在した電荷移動状態を経てフリーキャリアへ解離する過程を解析し、界面の結晶性による電荷の非局在化の効果と励起子の余剰エネルギーの効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In organic photovoltaics, charge separation from photo-generated exciton occurs at donor-acceptor interfaces on a time scale of few hundred second despite the small permittivity of organic materials. Our quantum dynamics calculations revealed the role of charge delocalization and hot exciton in the ultrafast charge separation.

研究分野：物理化学、物性物理

キーワード：有機太陽電池 励起子 電荷分離

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、軽量、低コスト、柔軟性などの利点を持つことから、次世代の太陽電池として期待されている。有機薄膜太陽電池の現在のエネルギー変換効率はシリコン太陽電池と比較して低いため、効率の向上が課題となっている。このため、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を決定する要因に関心が集まっている。

有機薄膜太陽電池のドナー-アクセプター界面でのフリーキャリアの生成と電荷再結合との競合は太陽電池のエネルギー変換効率を決定する重要な過程である。有機半導体は誘電率が低く静電引力が電子・正孔対を界面にトラップさせる傾向があるため、効率的なフリーキャリアの生成がどのように起こるのが議論の的となっている。

有機薄膜太陽電池のドナーとしては導電性高分子等の共役分子が用いられる。また、アクセプターとしてはフラレンの誘導体が用いられている。フラレンは電子移動度に優れている反面、可視光を吸収しないというデメリットがある。近年、非フラレン電子アクセプターを用いた有機薄膜太陽電池も開発されている。

また分子集合体中で光生成した一重項励起子から二つの三重項励起子が生成するシングレットフィッションは太陽電池への応用が期待されているが、そのメカニズムは明らかとなっていない。

2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池の効率向上の指導原理を得るため、光電変換機構を分子レベルから理解することが重要である。本研究では光電変換効率を決定する因子として、励起子拡散長、電荷移動度、及び界面でのキャリア生成を支配するメカニズムを理論的に解明する。第一原理的にハミルトニアンを決定した量子ダイナミクス計算でドナー-アクセプター界面を含む分子集合体中の電子、正孔、励起子を解析する。

また、近年エネルギー変換効率が向上している非フラレン電子アクセプター分子について光吸収効率や電子移動度を理論解析し、分子材料設計の指導原理を与える。

同様に、太陽電池への応用が期待されているシングレットフィッションのメカニズムを解明し、分子構造による反応機構の違いなどを明らかにする。

3. 研究の方法

電荷・励起子移動積分、再配列エネルギー、サイトポテンシャルを第一原理計算によって求める。第一原理的に決定したハミルトニアンに基づいたMulti-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH)法及び半古典波束動力学法で、有機薄膜太陽電池の励起子拡散長、電荷移動度、及びドナー-アクセプター界面でのキャリア生成のダイナミクス

を解析する。励起状態の計算のために、長距離補正を考慮した時間依存密度汎関数法を用いる。第一原理計算で得られる電子励起状態から励起相互作用や電荷移動積分を求める方法を開発した。

4. 研究成果

研究代表者は、第一原理計算と量子ダイナミクス計算を統合した理論解析を用いて、励起子が界面に局在した電荷移動状態を経てフリーキャリアへ解離する過程を理論解析した。電子ドナーとなる共役分子と電子アクセプターとなるフラレン分子の界面を考慮し、光吸収による励起子の生成、励起の界面での電荷分離、フリー電荷の生成を量子ダイナミクス計算で解析した。これにより、界面の結晶性による電荷の非同在化の効果と励起子の余剰エネルギーの効果を明らかにした。

また、非フラレン電子アクセプターの光吸収スペクトルを時間依存密度汎関数法で解析し、化学修飾によって吸収波長を低波長化することにより太陽光の吸収効率を高める指針を得た。また、ドナーとアクセプターのバンドオフセットを設計することにより、開放電圧を増大させる指針を得た。

シングレットフィッションに関して、第一原理計算と量子ダイナミクス計算による解析を行った。一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成する過程を明らかにした。ペンタセン等の分子では電荷移動状態を経た超交換機構でシングレットフィッションが起こることが明らかとなった。これに対し、ルブレン等の分子では2電子相互作用によってシングレットフィッションが起こることが分かった。また、分子が高い対称性でスタックしている場合には、シングレットフィッションが起こりにくいことを理論計算によって明らかにした。

続いて、三重項励起子のペアがフリーな三重項へと解離する過程を理論解析し、活性化障壁を持つ吸熱反応であることを明らかにした。また、実験で観察されるフリー三重項の生成速度の分子構造依存性を電子的相互作用から説明した。

本研究の理論計算の結果は、有機薄膜太陽電池に関する時間依存過渡吸収スペクトルの実験結果を良く説明するものであり、光電変換の微視的なメカニズムに新たな知見を与えた。本研究によって、有機薄膜太陽電池の光吸収、励起子拡散、電荷分離、シングレットフィッションの過程に関する理解が深まり、エネルギー変換効率の向上につながる知見が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計17件)

1. “Robust singlet fission in pentacene thin films with tuned charge transfer interactions”
K. Broch*, J. Dieterle, F. Branchi, N. Hestand, Y. Olivier, H. Tamura, C. Cruz, V. Nichols, A. Hinderhofer, D. Beljonne, F. Spano, G. Cerullo, C. Bardeen, and F. Schreiber, *Nature Communications* **9**, 954-1-9 (2018). 査読あり
2. “Impact of charge-transfer excitons in regioregular polythiophene on the charge separation at polythiophene-fullerene heterojunctions”,
M Polkehn, H Tamura, I Burghardt*,
J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics **51**, 014003-1-12 (2018). 査読あり
3. “Quantum dynamical studies of ultrafast charge separation in nanostructured organic polymer materials: Effects of vibronic interactions and molecular packing”
M. Polkehn, P. Eisenbrandt, H. Tamura, and I. Burghardt*,
Int. J. Quant. Chem. (Special Issue ISTCP IX), **118**, 25502-1-15 (2018). 査読あり
4. “The entangled triplet pair state in acene and heteroacene materials”
C. K. Yong*, A. J. Musser, S. L. Bayliss, S. Lukman, H. Tamura, O. Bubnova, R. K. Hallani, A. Meneau, R. Resel, M. Maruyama, S. Hotta, L. M. Herz, D. Beljonne, J. E. Anthony, J. Clark*, and H. Sirringhaus*,
Nature Communications **8**, 15953-1-12 (2017). 査読あり
5. “ π -electron $S = \frac{1}{2}$ quantum-spin-liquid state in an ionic polyaromatic hydrocarbon”
Y. Takabayashi, M. Menelaou, H. Tamura, N. Takemori, T. Koretsune, A. Štefančič, G. Klupp, A. J. C. Buurma, Y. Nomura, R. Arita, D. Arčon, M. J. Rosseinsky*, and K. Prassides*, *Nature Chemistry* **9**, 635–643 (2017). 査読あり
6. “Dynamics of the triplet pair state reveals the likely co-existence of coherent and incoherent singlet fission in crystalline hexacene”, N. R. Monahan, D. Su, H. Tamura, K. W. Williams, B. Xu, Y. Zhong, B. Kumar, C. Nuckolls, A. R. Harutyunyan, G. Chen, H.-L. Dai, D. Beljonne*, Y. Rao*, X.-Y. Zhu*, *Nature Chemistry*, **9**, 341–346 (2017). 査読あり
7. “Comparative study of single and dual gain-narrowed emission in 2 thiophene/furan/phenylene co-oligomer single crystals”, H. Shang, H. Shimotani, S. Ikeda, T. Kanagasekaran, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, Y. Yamamoto, H. Tamura, K. Abe, M. Kanno, M. Yoshizawa, and K. Tanigaki*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2364–2368 (2017). 査読あり
8. “Diabatization for time-dependent density functional theory: Exciton transfers and related conical intersections”, H. Tamura*,
J. Phys. Chem. A, **120**, 9341-9347 (2016). 査読あり
9. “Control of optical and electrical properties of nanosheets by the chemical structure of the turning point in a foldable polymer”,
T. Ikeda*, H. Tamura, T. Sakurai, and S. Seki, *Nanoscale* **8**, 14673–14681 (2016). 査読あり
10. “Molecular packing determines charge separation in a liquid crystalline bithiophene–perylene diimide donor–acceptor material”, M. Polkehn, H. Tamura, P. Eisenbrandt, S. Haacke, S. Méry, and I. Burghardt*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1327–1334 (2016). 査読あり
11. “Two different ground states in K-intercalated polyacenes”, Q. T. N. Phan, S. Heguri, H. Tamura, T. Nakano, Y. Nozue, and K. Tanigaki*, *Phys. Rev. B* **93**, 075130-1-6 (2016). 査読あり
12. “First-principles quantum dynamics of singlet fission: coherent versus thermally activated mechanisms governed by molecular π stacking”, H. Tamura*, M. Huix-Rotllant, I. Burghardt, Y. Olivier, D. Beljonne, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 107401-1-5 (2015). 査読あり
13. “Concurrent effects of delocalization and internal conversion tune charge separation at regioregular polythiophene-fullerene heterojunctions”, M. Huix-Rotllant, H. Tamura*, I. Burghardt*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1702-1708 (2015). 査読あり
14. 「量子化学計算による有機薄膜太陽電池の発電機構解明」
田村宏之、*応用物理* **87**, 4月号 最近の展望 (2018). 査読なし
15. 「Multi Configuration Time Dependent Hartree法による有機光電変換系の研究」
田村宏之、*分子シミュレーション研究会会誌* **18**, 244-247 (2016). 査読なし
16. “Ultrafast energy and charge transfer in functional molecular nanoscale aggregates”H. Tamura, K. H. Hughes, R. Martinazzo, J. Wahl, R. Binder, and I. Burghardt: *Ultrafast Dynamics at the Nanoscale: Biomolecules and Supramolecular Assemblies*, (Eds.) I. Burghardt and S. Haacke, Pan Stanford Publishers, Chapter 11, p. 407 (2017). 査読なし
17. “Theoretical analysis on optoelectronic properties of organic materials: Solar cells and light-emitting transistors”, H. Tamura : *Progress in Nanophotonics* **3**, (Eds.) M. Ohtsu and T. Yatsui, Springer, p. 57 (2015). 査読なし

[学会発表](計11件)

1. 田村宏之, “有機薄膜太陽電池の光電変換機構の理論研究” 応用物理学会シンポジウム、東京工業大学 (2016).
2. 田村宏之, “第一原理計算と量子ダイナミックス計算を統合した有機光電変換系の理論研究” 次世代有機太陽電池シンポジウム「次世代有機太陽電池の動向と展望～実験と理論の連携～」, 首都大学東京 (2015).
3. 田村宏之, “Charge and Exciton Dynamics in Organic Photovoltaics and Singlet Fission” 分子科学研究所、理論・計算セミナー (2017)
4. H. Tamura, “Charge and Exciton Dynamics in Organic Photovoltaics” Conference for Professor Mark Gordon’s 75th birthday, Kauai, Hawaii, 1/15-18 (2017).
5. H. Tamura, “Mechanism of Singlet Fission in π -stacked Molecules: First Principles Calculations and Quantum Dynamics Calculations”, International Conference on Molecular Electronics and Bio-electronics, 金沢 (2017).
6. H. Tamura, “Charge separation mechanisms at donor-acceptor *heterojunctions* in organic photovoltaics”, International Conference on Theoretical and High Performance Computational Chemistry, 青島、中国 (2015).
7. H. Tamura, “Quantum dynamics of excitonic processes in functional organic polymer materials” IUPAC-2015, 釜山、韓国 (2015).
8. H. Tamura, “Theoretical study on mechanisms of photo-induced charge separation in organic photovoltaics”, Energy Materials and Nanotechnology, 青島、中国、(2015)
9. H. Tamura, “Charge and exciton dynamics in organic photovoltaic and singlet fission”, Quantum Dynamics and Spectroscopy of Functional Molecular Materials and Biological Photosystems 2017, Les Houches, France (2017).
10. H. Tamura, “Charge and exciton dynamics in organic photovoltaics and singlet fission”, Excited states bridging scale 2016, Marseille, France (2016).
11. H. Tamura, “Quantum dynamics of singlet fission in acene crystals”, TSRC Workshop: Quantum dynamics and spectroscopy in condensed-phase materials and bio-systems, Telluride, Colorado, USA (2015).

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田村 宏之 (TAMURA, Hiroyuki)
 東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・
 特任准教授
 研究者番号：60390655

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()