

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	CAINELLI MAURO
論文題目	Exciton Transfer in Organic Photovoltaic Cells: A Theoretical Study. (有機太陽電池における励起子移動の理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機系太陽電池は、シリコン系太陽電池に比べて製造コストが低く、軽量で設計の自由度が高いが、現状では光電変換効率が低い。本論文では、有機薄膜太陽電池 (OPV) のドナー領域における励起子移動過程を理論的に研究し解析している。局所モードと非局所モードのスペクトル分布関数が得られているテトラセンを参照ドナー分子として、局所および非局所の電子-フォノン相互作用が及ぼす効果について調べた。さらに、ペリレンビスイミド (PBI) 誘導体を用いて、フレンケル (F) 状態と電荷移動 (CT) 状態の混合が分光スペクトルに及ぼす影響について解析した。CT状態を含むと励起子の局在化が促進され、コヒーレンスの減少につながることを示された。</p> <p>テトラセンについては、ホルスタイン・パイエルス・ハミルトニアンで記述されるモデルを考え、そこに熱平衡にある局所及び非局所の分子振動モードの効果を記述する複数のブラウニアン熱浴系を付加し、そこから生じる非マルコフ的な揺動の効果を考慮した。モデルを解くためブラウニアン熱浴系に対する量子階層型運動方程式 (HEOM) を導入し、電子-フォノン結合強度と温度の関数として、環境の影響を受けたテトラセン系のダイナミクスを解析した。回転波近似や平均場近似を用いることなく、局所および非局所的なモードを環境として考慮し、様々な物理条件下で、モデルで記述される励起子のダイナミクスをシミュレーションした。計算結果は、低温において実験的に報告されている超高速コヒーレント振動の存在と、それに特徴づけられた励起子が減衰する過程に要する時間スケールを再現している。また、非局所的な電子-フォノン結合が強いほど、励起状態間の励起子移動が促進されることが示され、励起結合が低い物質においても、励起子移動過程の効率を高める鍵となる可能性があることが理解された。</p> <p>PBIに関しては励起F状態とCT状態からなるモデルを考え、単一のF状態のみを含むPBI四量体、CT状態を無視した二量体、単量体のダイナミクスをホルンスタイン・ポーラロンモデルに対するHEOMを用いて解析した。吸収スペクトルと時間ゲート蛍光 (TGF) スペクトルを計算し、さらに励起子のコヒーレンス長を用いて評価した。計算された吸収スペクトルは過去に得られた実験結果と一致した。TGFスペクトルにおいてホットステートピークと0-1ピークの強度低下と0-0発光ピークの強度上昇に現れ、局所熱浴の周波数のみに依存する超高速励起子ダイナミクス (高周波分子モード) の存在が予測された。さらに、励起ホット状態ピークの出現を観測し、その強度は初期の励起子非局在化に強く相関し、系の緩和時間に依存した一定の時間で減衰することが示された。すべての計算結果はF-CT相互作用が励起子の局在化を促進し、コヒーレント長の減少をもたらすことを示した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、開放系の量子力学を基礎として、有機系太陽電池の電子-正孔対(励起子)と分子振動モード間の量子コヒーレンスが、光電変換効率に及ぼす影響を調べることを目的としている。申請者はテトラセンとペリレンビスイミド(PBI)誘導体の励起子を記述するため、ホルスタイン・パイエルモデルと、ホルンスタインモデルを用いた。

エネルギー移動メカニズムには、局所的(分子内)な電子-フォノン結合に加えて、非局所的(分子間)な電子-フォノン結合が、電荷輸送過程の鍵となっていることに着目し、それぞれの結合を記述する分子モードが、さらに熱的に平衡な調和振動子熱浴と相互作用している状況を考え、励起子系に有限温度のブラウニアン熱浴を加えた。エネルギー緩和や位相緩和の効果を正しく考慮するためには、励起子とフォノンの間の量子エンタングルメントを、環境との相互作用が非摂動、かつ非マルコフ的に取り扱うことが重要である。そこで幅広いパラメーター領域に記述できる階層型運動方程式(HEOM)を導入し、それぞれのモデルを対象とした数値計算プログラムを開発し、非常に精度の高い数値計算を行った。そして単に励起子の時間発展を追うだけではなく、実験とも比較可能である吸収スペクトルや時間ゲート蛍光(TGF)スペクトルを計算し、計算結果の正統性を確認するとともに、実験的に得られるスペクトルプロファイルが、どのような機構で決定されているのか解析した。

特に励起子のコヒーレント長は効率を決める上で重要であり、F-CT相互作用が励起子の局在化を促進し、コヒーレンス長の減少をもたらすことを示した。これまで、励起子と局在分子モードを正確に記述し研究・解析した例はなく、得られた情報は学術的に重要である。本論文は単にシミュレーション結果を示しただけではなく、光合成系などを含めた幅広い励起子過程を統合的に研究する手法を提供することにも成功しており、当該分野の実験・理論に与える影響も非常に大きい。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降