

(千葉大学審査学位論文)

有機半導体界面における励起子の散乱過程：
界面乱れとエネルギー散逸

2016年2月

千葉大学大学院理学研究科
基盤理学専攻物理学コース

飯塚 秀行

目次

第1章	背景と研究目的	4
1.1	太陽電池の種類と特徴	4
1.2	無機太陽電池と有機太陽電池	4
1.3	励起子解離に関するこれまでの先行研究	8
1.3.1	励起子解離のダイナミクスに関する先行研究	8
1.3.2	励起子解離と界面構造の関係についての先行研究	10
1.4	高エネルギー・高密度励起での（荷電）励起子散乱に関する先行研究	14
1.5	本研究の目的と、論文の構成	18
第2章	モデルと計算方法	20
2.1	モデル	20
2.2	計算方法	23
2.2.1	励起子波束の意味と初期状態の用意	23
2.2.2	数値計算方法：時間発展の方法	29
2.2.3	自由度の大きさと計算コスト・安定性	29
2.3	本研究で用いるモデルの長所・短所	33
2.4	2章のまとめ	34
第3章	乱れた界面における励起子の散乱過程	35
3.1	界面における励起子散乱過程の基本的な性質	35
3.1.1	散乱終状態の定義	35
3.1.2	散乱終状態確率のバンドオフセット依存性	37
3.1.3	界面構造の次元性と励起子解離確率の関係	39
3.1.4	クーロン相互作用の長距離性と解離確率の関係	40
3.2	乱れた界面のモデル	44
3.3	乱れた界面における励起子の解離	47
3.3.1	周期的に乱れた界面構造における励起子の解離	47
3.3.2	非周期的に乱れた界面における励起子の解離	50
3.4	3章のまとめ	52
第4章	高エネルギー・密度励起における散乱過程	53
4.1	乱れた界面における hot 励起子の解離	53

4.1.1	hot 励起子について	53
4.1.2	hot 励起子の解離	54
4.2	D/A 界面における荷電励起子の散乱過程	56
4.2.1	モデル	56
4.2.2	計算方法	58
4.2.3	界面における荷電励起子散乱過程の基本的な性質	62
4.2.4	界面束縛状態への荷電励起子散乱過程	68
4.3	4 章のまとめ	72
第 5 章	エネルギー散逸系における散乱過程	73
5.1	格子振動のある時の励起子散乱過程：分子内格子振動の効果	73
5.1.1	ホルスタインモデル	73
5.1.2	バルク中での運動	75
5.1.3	清浄界面での散乱	78
5.1.4	乱れた界面での散乱	82
5.2	格子振動のある時の励起子散乱過程：分子間格子振動の効果	85
5.2.1	パイエルスモデル	85
5.2.2	バルク中での運動	86
5.2.3	清浄界面での散乱	88
5.2.4	乱れた界面での散乱	89
5.3	束縛されやすい励起子の特徴とその散乱過程	92
5.3.1	界面に束縛されやすい励起子の特性	92
5.3.2	乱れた界面における束縛過程	96
5.4	励起子の束縛化過程と荷電励起子の束縛化過程の比較	100
5.4.1	非局所的にエネルギー散逸する励起子の束縛過程	100
5.4.2	励起子束縛過程と荷電励起子束縛過程の比較	104
5.5	5 章のまとめ	108
第 6 章	まとめと課題	109
6.1	本研究のまとめ	109
6.2	課題と展望	110
付 録 A	典型的な D/A 分子組におけるバンドオフセットの値	115
参考文献		117

第1章 背景と研究目的

1.1 太陽電池の種類と特徴

近年、エネルギー源の一つとして太陽光が注目されている。太陽光を利用する一つの手段が太陽電池である。

太陽電池はこれまでは既存技術を応用した Si 太陽電池 [1, 2] で主に研究・開発・応用化が進んできた。ところが Si 太陽電池は製造コストや重量等を理由に、近年では他の材料を太陽電池に用いる研究がなされている。最近注目されている太陽電池の例を表 1.1, 1.2 に挙げる [1–13]。本研究では、最近注目を集めている有機半導体ベースの薄膜太陽電池（有機薄膜太陽電池; Organic PhotoVoltaics; OPV [4–7]）に注目する。

OPV の最大の特徴は、用いられる材料特性を反映して低コストに、そして簡単に作れる点である。Si 太陽電池に比べると低寿命だが軽量で、無機太陽電池と共に一長一短である。Si 太陽電池がやや不得意とする、日常生活に密接な場面や高度な技術施設を整備しにくい環境での応用が期待される。

1.2 無機太陽電池と有機太陽電池

太陽電池にはさまざまな種類があるが、光を電気に変換する機構はどれも似ている。この節ではまず最も研究が進んでいる Si 太陽電池の発電機構を紹介し、その次に OPV の場合について述べる。

Si 太陽電池

太陽電池の発電機構は次の 4 段階に分類される。図 1.1 には Si 太陽電池での発電過程を示した。この過程すべてが成功すると、図 1.1 に示した電流 I と電圧 V を得る。発電電力の向上のためにはこうしたミクロな電子状態を理解・制御する事が重要である。

- (1) 光を吸収し、系の電子状態が励起され、pn 接合付近の内蔵電位が印加される領域に励起子が発生する。
- (2) 発生した励起子は内蔵電位（図中の傾斜ポテンシャル）に従い運動し、電子とホールがクーロン束縛を破る（解離）。
- (3) 解離したキャリアを電極近くまで運ぶ。
- (4) 運んだキャリアを電極へ取り出し、太陽電池の外に出力する。

表 1.1: 最近注目されている主な太陽電池の素材

		主な素材	エネルギー変換効率
無機太陽電池	Si 系 [1,2]	Si	20 % (単層)
			40 % (タンデム型)
	化合物系 [8,9]	Ga, As, In, P, Cd, Te, Cu, Se	20 %
無機/有機太陽電池	ペロブスカイト系 [10,11]	Pb, I, NH ₃ , CH ₃ 基	20 %
有機太陽電池	色素増感型 [12]	TiO ₂ , 有機色素分子 (Rb の錯体)	10 %
	有機薄膜太陽電池 [4-7]	π 電子系のポリマー,	5-10 % (単層)
		フラーレン誘導体	11 % (タンデム型)
その他	量子ドット系		10 %

表 1.2: 最近注目されている主な太陽電池の特徴

	特徴
Si 系	高性能、高耐久
	高コスト、重い
化合物系	高性能、薄膜化可能
	高コスト、原材料の一部が有毒
ペロブスカイト系	高性能、試料の再現性に課題有り
色素増感型	低性能
	色素分子の設計、液体の封入に課題あり
有機薄膜太陽電池	低コスト、簡易、軽量、フレキシブル
	低性能
量子ドット系	吸収光の波長を調整できるため、 変換効率の理論限界が高い (～60 %) [13]
	低性能

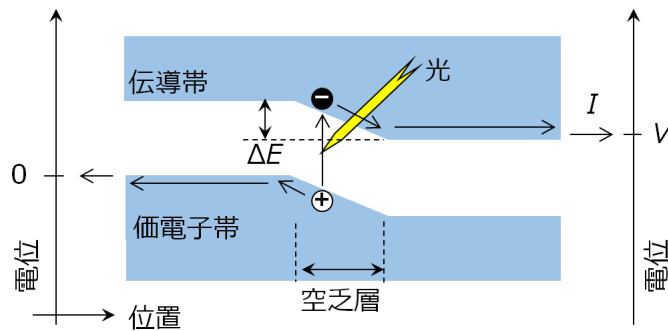


図 1.1: 無機太陽電池の発電過程を表した模式図。電極と回路部分は省略した。

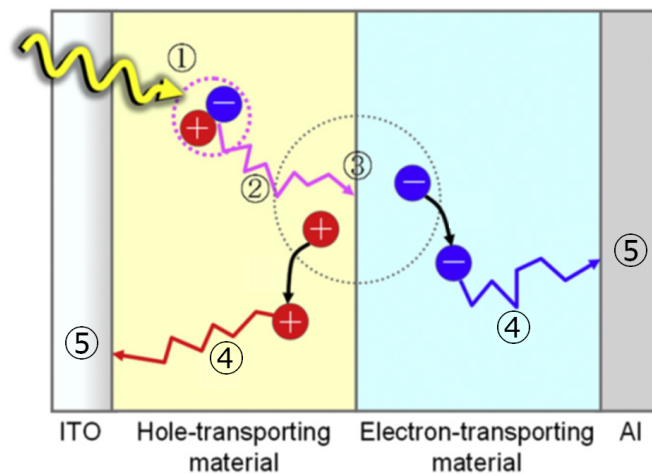


図 1.2: 有機薄膜太陽電池の発電過程を表した模式図。[14] より一部を改変して引用した。

有機薄膜太陽電池

OPVにおける発電過程の概略 有機薄膜太陽電池の発電過程は、図 1.2 の様に 5 段階になると考えられている [14]。図 1.3 には発電過程をエネルギーバンド図で表現した。

- (1) 光を吸収し、系の電子状態が励起され、バルク中に励起子（フレンケル励起子）が発生する。
- (2) バルク中の D/A 界面付近に発生した励起子は拡散して D/A 界面に移動する。
- (3) D/A 界面に達した励起子が解離し、電子はアクセプター領域へ、ホールはドナー領域へ移動する。
- (4) 解離したキャリアを電極近くまで運ぶ。
- (5) 運んだキャリアを電極へ取り出し、太陽電池の外に出力する。

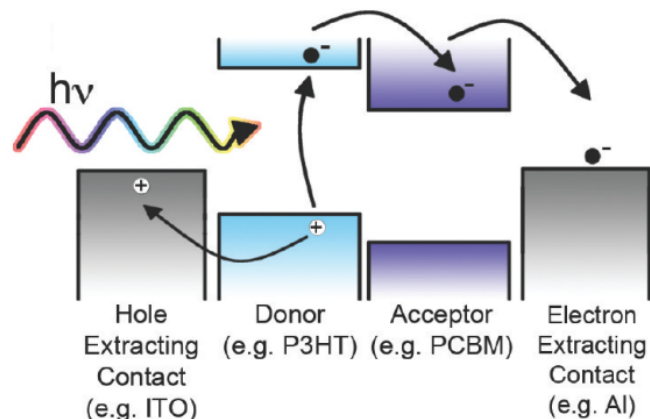


図 1.3: 有機薄膜太陽電池のエネルギーバンドの概略図。文献 [15] より引用した。

無機太陽電池と比べた有機薄膜太陽電池の特徴 OPV の発電過程ではフレンケル励起子の解離過程が重要である。発電効率の高い Si 太陽電池ではワニエ励起子が光生成される。ワニエ励起子のクーロン束縛は浅く、室温の熱エネルギー程度で解離できる。一方で OPV ではフレンケル励起子が光生成される。フレンケル励起子のクーロン束縛は深く、OPV 用いられる有機半導体（比誘電率 ~ 3 ）の場合、束縛エネルギーはおおよそ 0.5eV 程度である。このエネルギーは室温の熱エネルギーより十分大きい。そのため、OPV の発電性能向上にはこの強いクーロン束縛をいかに破りキャリアに解離させるかが重要となる。

励起子解離の主なエネルギー源は界面の準位差である。Si 太陽電池では励起子は熱エネルギーや界面に存在する内蔵電位からエネルギーを得る。OPV の場合には自由キャリアに乏しいために励起子解離に十分な内蔵電位が発生していないが、ドナー分子とアクセプター分子とで分子軌道にエネルギー差 (band offset) が生じている。励起子はこのエネルギー差から励起子解離のエネルギーを得る。

OPV と Si 太陽電池では、励起子の界面準位差の感じ方が異なる。Si 太陽電池で光生成する励起子はワニエ励起子である。このワニエ励起子は半径が Si 原子数百個程度に広がるため、半導体中の電子状態を連続ポテンシャルとして感じながら励起子解離すると考えられる。一方 OPV ではフレンケル励起子を作る電子とホールは分子軌道に強く束縛されており、1、2 分子程度にしか広がっていない。そのため OPV 中の励起子解離では band offset を不連続なポテンシャルとして感じると考えられる。

こうした束縛エネルギーやポテンシャルの感じ方の違いから、OPV に特徴的な励起子解離・散乱現象が期待される。

1.3 励起子解離に関するこれまでの先行研究

この節では、OPVにおける励起子解離過程に関する主な先行研究を紹介する。1.3.1節では励起子解離過程が速い断熱的過程である事について、1.3.2節では励起子解離過程が界面のミクロな構造乱れと強く関係している事について述べる。

1.3.1 励起子解離のダイナミクスに関する先行研究

遅い励起子解離・キャリア移動の理論 これまでの OPV における励起子散乱過程の研究では、発電性能に大きな影響力を持つキャリア回収過程 (iv) に注目されることが多かった。その過程は例えば次にあげる理論・モデルを用いて考察されてきた。これら理論・モデルでは励起子解離が確率的なパラメータとして扱われ詳細は考察されていない。まず Marcus 理論に基づく考察がある [16–18]。この理論ではキャリア移動が熱活性的な分子変形・移動に支配されると考える。その熱依存性はボルツマン因子で扱われる。この理論で考える分子変形・移動は nsec 程度の遅い過程である。次に Onsager 理論に基づくモデルがある [19, 20]。このモデルでは、電子とホールが互いにクーロン引力相互作用を及ぼしあいながら、系全体に印可される電場に従ってブラウン運動する様子を考察している。ここでは電子とホールを点電荷として扱う。励起子解離に必要な電場は少なくとも 10^6V/cm ($= 0.1 \text{V/nm}$ ~ クーロン束縛エネルギー/励起子の半径) 以上だった。また drift-diffusion モデルを用いた考察がある [21, 22]。このモデルでは、キャリアが系全体に印可される電場から力を受けつつ、キャリア密度勾配に従って拡散するモデルである。このモデルでは、励起子解離で生じたキャリアが電極まで移動する過程を考えている。

速い励起子解離過程に関する先行研究 最近 10 年でポンプ・プローブ光法を用いた実験が多く行われ、励起子解離過程は従来考えられてきた機構とは大きく異なる過程である事が分かってきた。特にキャリア生成時間と熱依存性について定性的に異なる。

Kaake らは励起子解離によるキャリア生成の時間を測定した [23]。図 1.4 にはキャリア生成量を励起子を光生成してから時間の関数として示した。図中黒丸がキャリア生成量で、赤実線は測定結果を適当な関数でフィッティングした結果である。キャリア生成は測定結果から励起子が光生成されてから $80 \pm 20 \text{ fs}$ という短時間で起きている。

米澤らは励起子解離によるキャリア生成の温度依存性を測定した [24]。図 1.5 には ΔOD のポンプ光の波長の関数として測定した結果を示した。ここで ΔOD はポンプ光の有無による発電電流の比を表し、この値が大きいほど発電電流量が多い事を意味する。図から、キャリア生成量が 300K と 80K の場合で大きく変わらない事が分かる。そのため温度依存性は弱く断熱的な過程でキャリアが作られたと考えられる。

Granicini らは励起子解離過程におけるキャリア生成ダイナミクスを測定した [25]。図 1.6 には、励起子の解離過程でどのような状態のキャリアがどの位生じたかを時刻の関数として示した。励起子からのキャリア生成 (図中 polaron) は CT (Charge Transfer) 状態の発

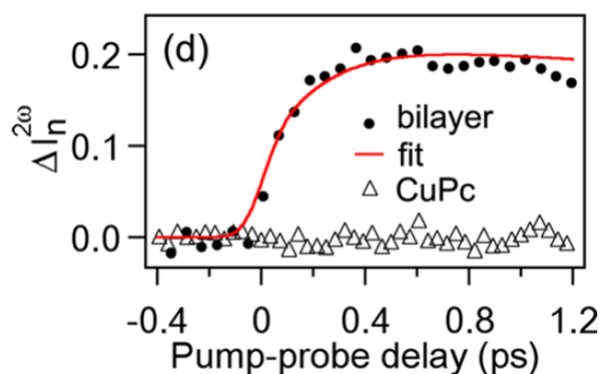


図 1.4: ポンプ光照射後の各時刻におけるキャリア生成量。キャリア生成時間は 80 ± 20 fs であった。黒三角：CuPc 層におけるキャリア生成量、黒丸：CuPc/C₆₀ ヘテロ界面におけるキャリア生成量、赤実線：ヘテロ界面におけるキャリア生成量を適当な関数でフィッティングした結果 [23] より引用。

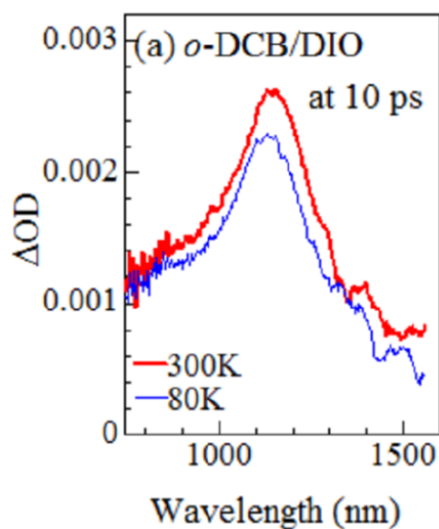


図 1.5: ポンプ光の有無による透過光強度の変化率。ポンプ光照射後 10ps に測定した。赤実線：サンプルが 300K の場合、青実線：サンプルが 80K の場合。[24] より引用。

生と同程度の時間（ ~ 50 fs）かより早く起きている。この結果からは励起子は界面に束縛されずに（CT 状態になってからではなく）解離できていると考えられる。

これら先行実験研究から、励起子解離過程は界面に束縛されず早くに（ $\sim$ 数 10 – 100fs）断熱的に起きていると考えられる。その過程は従来考えられてきた遅い熱活性的過程とは定性的に異なる。

先行理論研究では速く断熱的な励起子解離過程のダイナミクスを考察している [26–29]。

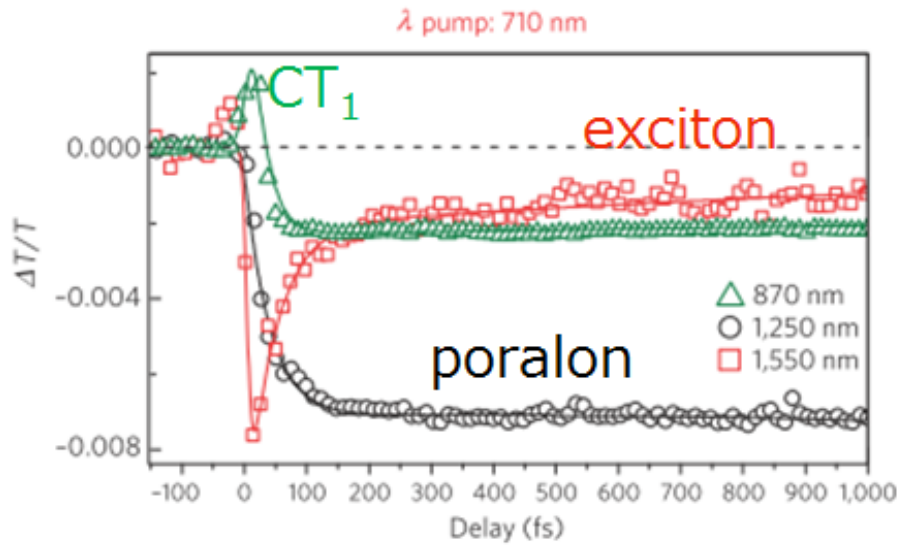


図 1.6: ポンプ光照射後の電子状態を時間の関数として描いた。緑三角：最も束縛が深い CT 状態 (CT_1)、黒丸：解離したキャリアの状態 (polaron)、赤四角：束縛励起子 (exciton)。文献 [25] より引用した。

田村らはモデル D/A 界面における励起子解離のダイナミクスを考察した [29]。図 1.7 (a) にはモデル界面構造を載せる。モデル界面はドナー分子列とフラーレン分子 (C_{60}) からなる。図 1.7 (b) には電荷の空間分布 (実際は状態の分布) が時間発展する様子を載せた。state 軸が D/A 界面からの距離を表していると捉えると理解しやすい。 $t = 0$ fs ではドナー中に励起子 (XT) が置かれている。 $t = 3$ fs 程度から励起子から charge transfer 状態 (CT)、電荷解離状態 (CS) となり、電子が D/A 界面を越えてアクセプター分子側に移動し始めている事が分る。 $t \sim 100$ fs には励起子が十分解離している。この先行研究から、実験結果と同様に励起子解離は光生成後 0.1psec 程度の短時間で起きている事が分かる。

先行理論研究では、解離した状態への励起子散乱過程のみが考えられており、他の状態への散乱過程は考察されていない。また界面で散乱された励起子がどのような状態に散乱されるか、もし存在するならそれら状態への散乱と励起子解離の関係はどのようなのかよく分かっていない。

1.3.2 励起子解離と界面構造の関係についての先行研究

最近の実験では、OPV の発電性能やキャリア生成率と D/A 界面構造乱れの関係が調べられている。

大き目のスケールの界面構造乱れと発電性能の関係 先行実験 [30] では、OPV の発電効率と比較的大きめな D/A 界面構造乱れの関係が調べられた。ここでの「大きめ」とは

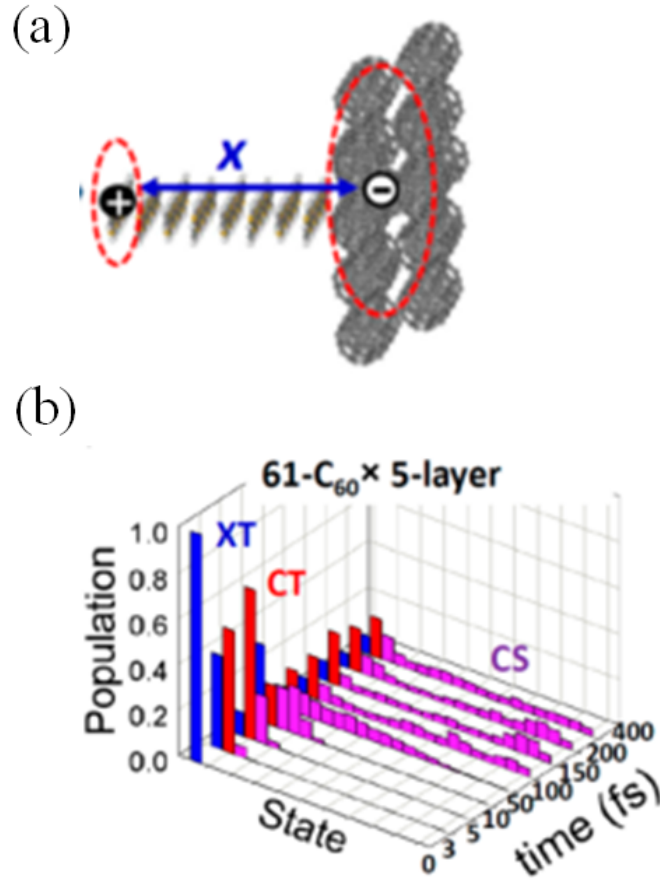


図 1.7: (a) : 先行理論研究で用いられた D/A 界面モデルの模式図。左側がドナーポリマーの鎖からなるドナー領域、右側がフラーレン分子 (C_{60}) からなるアクセプター領域である。(b) : 電荷の空間分布が時間発展する様子。[29] より引用。

OPV 中のフレンケル励起子 ($\sim 1 - 2\text{nm}$) より大きいという意味である。その大きさは数 10nm 程度である。

表 1.3 には乱れた界面構造の大きさ L とエネルギー変換効率 (Power Conversion Efficiency; PCE) の関係を表にまとめた [30]。PCE は入射光のエネルギーに対し発電して得られたエネルギーの比である。表を見ると L が小さくなる程発電効率が大きくなっており、1.5 倍くらいの変化が見られる。D/A 界面構造が発電性能に影響し重要であると分かる。

表を見ると、 10nm オーダーの構造の大きさ L は励起子の拡散長に比べると 4~8 倍位長い。励起子が D/A 界面に達するには励起子の拡散長の 2~4 倍程度を移動する必要がある。エネルギー変換効率 (PCE) の違いには、OPV 中における dead layer の割合の違いが強く影響していると思われる。例えば、励起子の拡散長 l を用いて dead layer でない割合は $2l/L$ なので、 $l = 10\text{nm}$ [30, 31] とすると $L = 75, 45\text{nm}$ では発電に寄与する励起子の割合

表 1.3: 10nm オーダー構造の大きさ L とエネルギー変換効率 (PCE) の関係。文献 [30] より引用。 $2l/L$ は dead layer でない割合、 l は励起子拡散長で、ここでは $l = 10\text{nm}$ [30, 31] とした。

溶媒	CB	CB+DIO	DCB	DCB+DIO
$L(\text{nm})$	75	65	-	45
PCE(%)	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.2	3.6 ± 0.3	4.4 ± 0.2
$2l/L$	0.27	0.31	-	0.44

が 1.7 倍程度になる。

ミクロな界面構造乱れと発電性能の関係 先行実験 [32–34] では、OPV の発電電流量と D/A 界面のミクロな乱れ構造の関係が調べられた。ここで考えるミクロな構造は OPV 中のフレンケル励起子 ($\sim 1 - 2\text{nm}$) と同程度である。先行実験 [32] ではドナーポリマー pBTTT- C_{14} とアクセプター分子 PC $_{71}$ BM で作成した OPV サンプルを用いて調べた。実験ではドナー分子とアクセプター分子の混合比 (重量比) を変えたサンプル (1:0, 10:1, 1:1, 1:4) を複数用意した。混合比 10:1, 1:1, 1:4 の場合における D, A 分子配置が図 1.8 の上部に描かれている。混合比を変える事でミクロな界面構造が変化している。

界面にミクロな構造ができると発電電流は図 1.8 下部の様に増えた。ドナー分子のみの場合 (D:A=1:0) に比べ、アクセプター分子の割合が増えると (D:A=10:1)、発電電流が増える。これは励起子が D/A 分子の間で解離したためである。この混合の比の場合、分子量の比から、アクセプター分子は励起子の拡散長の範囲に少なくとも 1 つは存在していると思われる。アクセプター分子の割合が更に増えると (D:A=1:1)、発電電流が約 2 倍に増えている。この時の D/A 界面構造の変化は励起子の拡散長より短いスケールで起きている。そのため励起子は界面に到着できており、D/A 界面におけるキャリア生成過程が変化していると思われる。アクセプター分子の割合がより多くなる (D:A=1:4) と、発電電流が急激に増える。これは D:A=1:4 のサンプルではアクセプタードメインが形成され、D/A 界面から電極までのキャリアの移動経路が形成されたためである。

ミクロな界面構造乱れとキャリア生成率の関係が発光強度の減衰から調べられた。図 1.9 には、図 1.8 の場合と同じサンプルにおける発光強度の時間変化の測定結果を引用した [32]。D/A 界面が形成されると、両サンプル共にドナーポリマーのみの場合と比べて PL が早く減衰する。D/A 界面で励起子が解離し再結合する割合が減った影響だと思われる。

ドナーポリマーのみの場合と intercalation が起きた pBTTT- C_{14} /PC $_{71}$ BM サンプルの場合に PL 強度の寿命 τ が測定された。ドナーポリマーのみの場合は $\tau_n \simeq 950\text{ps}$ 、D:A 混合比=10:1 の場合に $\tau_b \simeq 290\text{ps}$ だった。この値を用いて実験 [32] では、混合比 10:1 の場合、キャリア生成率を $1 - \tau_b/\tau_n = 0.7$ 以上と見積もられた。¹ D, A 分子がより混じりあった場合 (D:A 混合比=1:1) は PL 強度を測定できなかったためキャリア生成率を評価でき

¹ $1 - \tau_b/\tau_n = (\tau_b^{-1} - \tau_n^{-1})/\tau_b^{-1}$ より、単位時間当たりの発光量がどの位変化したかで評価していると思われる。

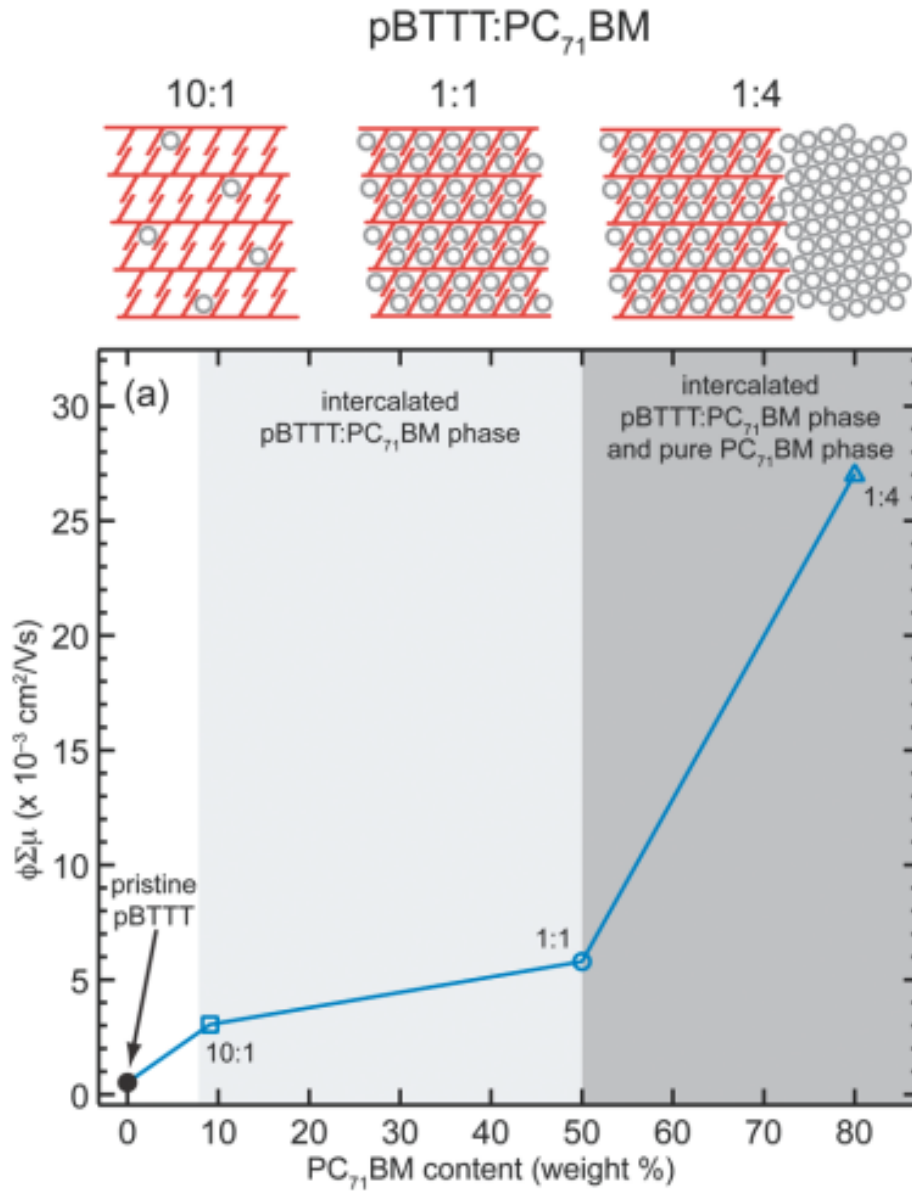


図 1.8: 上段：各 D/A 分子混合比における分子配置のイラスト。赤線はドナーポリマー pBTTT-C₁₄、黒丸はアクセプター分子 PC₇₁BM を表す。下段：各 D/A 分子混合比で作ったサンプルの場合における発電電流量。文献 [32] より引用。

なかったが、PL 強度がほぼ測定されてないことから、キャリア生成率は 70 – 100 % の範囲で D:A 混合比 10:1 の場合より大きいと見積もられている。

これら結果から、OPV の発電性能や励起子の解離過程は 1 分子スケールの D/A 界面構造に強く影響されていると分かる。界面構造の変化により、解離確率は数 10 % 程度変わる

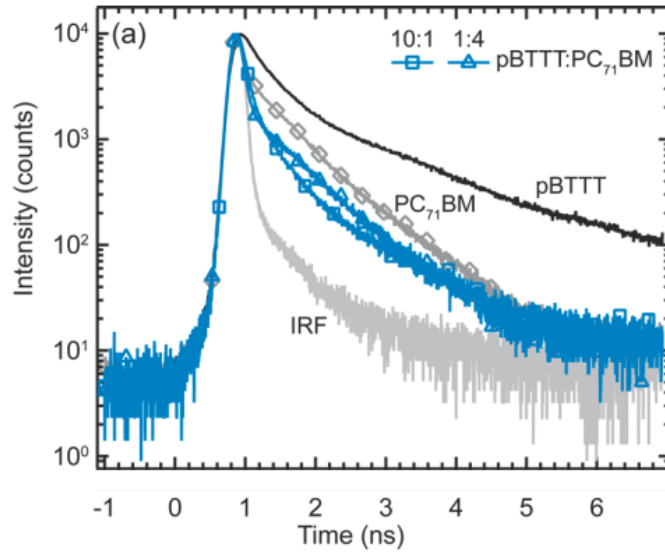


図 1.9: 発光強度の時間変化の測定結果。intercalation が起きた pBTTT- C_{14} /PC $_{71}$ BM サンプルの場合である。黒：ドナーポリマー pBTTT- C_{14} のみの場合、灰菱形：PC $_{71}$ BM のみの場合、青四角：pBTTT- C_{14} /PC $_{71}$ BM (D:A=10:1) の場合、青三角：pBTTT- C_{14} /PC $_{71}$ BM (D:A=1:4) の場合、灰実線 (IRF)：instrument response function. [32] より引用。グラフを抜粋するために改変した。

と見積もられる。

1.4 高エネルギー・高密度励起での（荷電）励起子散乱に関する先行研究

OPV 中の hot 励起子に関する最近の先行研究 太陽電池のエネルギー源である太陽光のスペクトルは地球地表上だと 1.2-3.1eV (400 - 1000 nm) の範囲に広がっている。図 1.10 には地球地表における太陽光を模した擬似太陽光スペクトル (AM1.5) を載せる [35]。そのため光生成される励起子には高エネルギーな束縛励起子 (hot 束縛励起子) も含まれると考えられる。D/A 界面のごく近傍に光生成された hot 束縛励起子は高エネルギー状態のまま界面で散乱されると期待できる。太陽光の幅広いスペクトルを効率よく利用するために、例えばタンデム型の有機薄膜太陽電池に関する研究が進められている [7]。

励起子解離に関する多くの理論先行研究では、最もエネルギーの低い束縛励起子の量子的な解離過程や [26, 28, 29]、type-II 半導体界面に束縛された charge-transfer 励起子 (CT 状態、CT 励起子) の熱的解離過程に注目している [20]。確かに、OPV の発展を目指すうえで重要なのは、クーロン束縛の強い励起子が解離する過程である。しかし界面における励起子の散乱過程について基礎的な理解を深めるためには、クーロン束縛が強い場合だけ

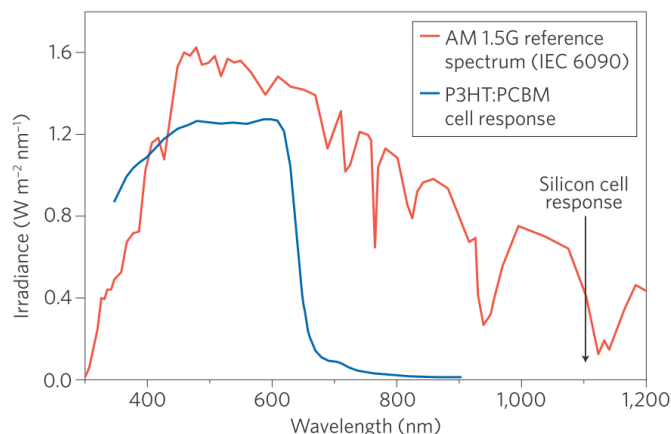


図 1.10: 地球地表における太陽光を模した擬似太陽光スペクトル (AM1.5)。中緯度地域における大気圏の厚みと太陽光の入射角が考慮されている。文献 [35] より引用。

に限らず、高エネルギーな hot 励起子の場合を理解し、低エネルギーの束縛励起子の場合と比較することも重要である。

先行実験研究 [25] では hot 束縛励起子からどの位の時間でキャリア生成されるかが調べられた。この実験では PCPDTBT/PC₆₀BM (1:4 比) からなる OPV を作成し、ポンプ・プローブ光法を用いた。² ポンプ光の波長を変えてドナーポリマー中に最もクーロン束縛が強い S_1 状態と、より高エネルギーな S_2, S_4 状態の励起子を光生成し、キャリア生成過程を比較した。図 1.11 には、 S_1, S_2, S_4 励起子それぞれの場合における電子状態の変化を測定した結果を載せた。まず図 1.11 (a) を見ると、 S_1 励起子からは 45fs でキャリアが解離してポーラロンを形成している。次に図 1.11 (b) を見ると、エネルギーが高い S_2 励起子からは、 S_1 励起子の場合よりも短い 38fs でキャリアが解離する事が分かる。更にエネルギーが高くなって S_4 励起子の場合には (図 1.11 (c))、より短い 22fs でキャリアが解離した。この実験からは、界面で散乱される励起子が高エネルギーになる程速く解離すると考えられる。図 1.11 (d) には、実験結果をまとめた励起子解離のダイナミクスをイラストにした。hot 励起子からキャリアが生成しやすい事は別の先行実験 [36] でも指摘されている。

有機分子中における荷電励起子に関する先行研究 キャリアがトラップされやすくなると、その周辺でキャリア密度が高くなりやすい。その様な場所に新たな励起子が光生成されると、励起子とキャリアが出会い合体して、荷電励起子が発生しやすくなる。荷電励起子はこれまで、キャリアを狭い場所に閉じ込めれる量子ドット系で観測されてきた [37, 38]。最近の実験ではポリマー中でも荷電励起子が測定されるようになってきた [39]。図 1.12 (a) には $\lambda = 313\text{nm}$ の光で励起した CzEh-PPV を用いて観測した熱刺激ルミネッセンス

²PCPDTBT : Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b0]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]

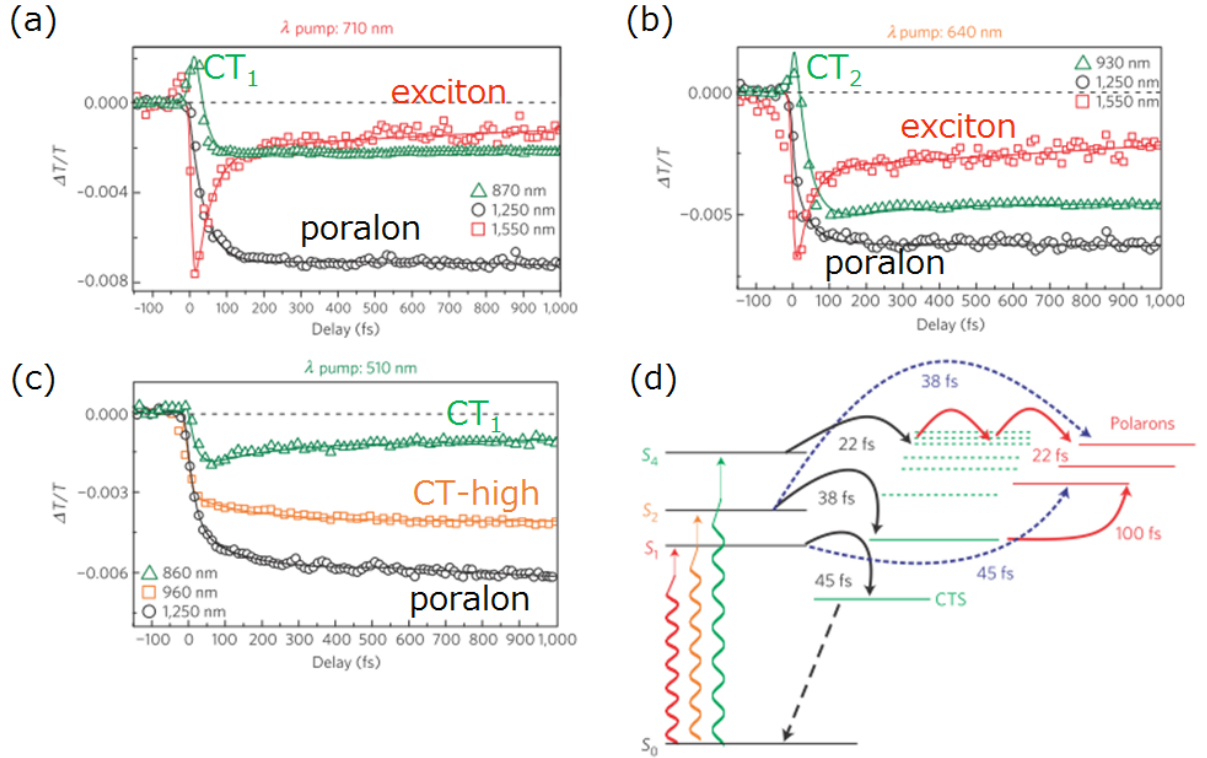


図 1.11: (a) S_1 , (b) S_2 , (c) S_4 励起子の場合における透過率の変化 $\Delta T/T$ を測定した結果。各グラフにおけるマーカーは、プローブ光の波長の違いで、それぞれ異なる電子状態のダイナミクスを測定している。(d) : 実験結果をまとめた励起子解離のダイナミクスを表したイラスト。黒実線：ドナーバルク中における束縛励起子準位、緑実線・緑破線：D/A 界面における (CT) 励起子準位、赤実線：解離した非束縛励起子（解離した電子とホールの組）の準位。黒破線矢印は CT₁ 状態が失活して再結合する過程を表していると思われる。[25] より引用。

(Thermally Stimulated Luminescence; TSL) を温度の関数として描いた³。図中複数のグラフは、光励起してから TSL を観測するまでの時間である。TSL 強度は時間経過してもグラフの形が変わらず時刻 10s 付近を境に減衰する。この TSL 強度は複数回測定しても同じ信号が得られたため、光励起した CzEh-PPV に発生した電子状態は可逆的な状態と考えられる。図 1.12 (b) には $\lambda = 351, 363 \text{ nm}$ の二つの波長の光で励起した CzEh-PPV に対して spin 1/2 PhotoLuminescence-Detected Magnetic Resonance (PLDMR) を測定した結果である。グラフには $H = 3340$ 付近に二つのピークが見られる。これは距離の違う電荷の組が 2 つ発生し、それぞれに対応するピークが重ね合わさった結果と考えられている。この特徴は光励起でバイポーラロンもしくは荷電励起子が発生するとあわられる特徴である。

³CzEh-PPV : poly[2-(N-carbazolyl)-5-(2'-ethyl)-hexoxy-(1,4-phenylene-vinylene)]

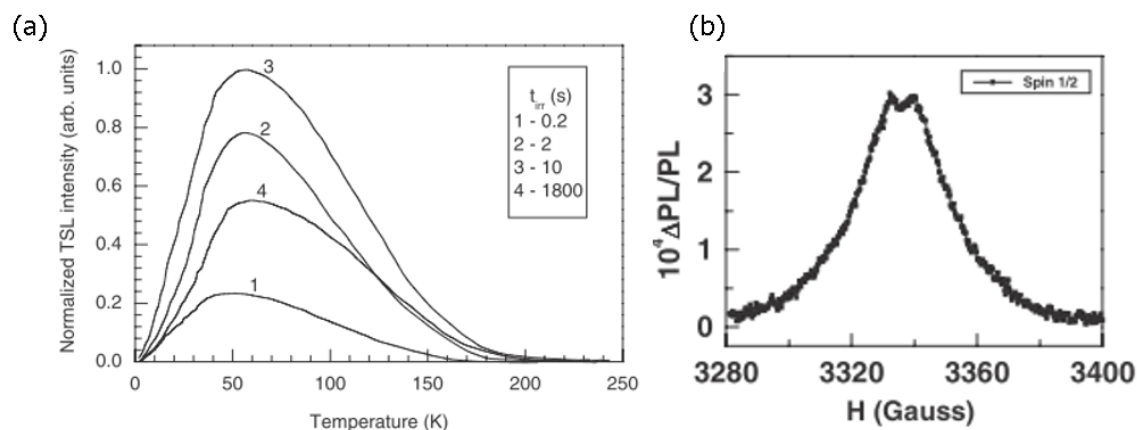


図 1.12: (a) : $\lambda = 313\text{nm}$ の光で励起した CzEh-PPV を用いて観測した TSL 強度を温度の関数として描いた。光励起してから時間 $t_{irr} = 0.2(1), 2(2), 10(3), 1800(4)$ 秒後に測定した結果である。(b) : $\lambda = 351, 363\text{nm}$ の二つの波長の光で励起した CzEh-PPV に対して spin 1/2 PLDMR を測定した結果。[39] より引用。

バイポーラロンは同じ電荷を持つポーラロンが接近し合体すると発生する。荷電励起子はポーラロンと励起子が合体すると発生する。どちらの場合もキャリア同士の接近で発生するが、前者の場合はクーロン斥力を乗り越えて発生するのに対し、後者の場合はクーロン斥力をあまり感じない。励起子は遠くから見ると中性だからである。こうした生成時に乗り越えるべきクーロン斥力の違いを理由に、先行実験 [39] での測定結果は CzEh-PPV 中に荷電励起子が発生したと解釈された。

1.5 本研究の目的と、論文の構成

本節では、以上で述べてきた研究背景の問題点を整理し、本研究の目的を述べると共に、本論文の構成を説明する。

有機薄膜太陽電池 (OPV) の発電において、光励起で生成した励起子のドナー/アクセプター界面 (D/A 界面) での解離は基礎過程の 1 つであり、そのミクロな理解は重要である。有機分子固体では電子・格子相互作用が強いため、当初、励起子はエネルギー散逸しながら界面の束縛状態 (CT 状態) につかまり、そこからゆっくり熱解離する過程が研究の主な対象であった。しかし、ここ 10 数年の実験研究により、多くの励起子は界面でごく短時間 ($\sim 0.1\text{ps}$) に断熱的 (エネルギー散逸せず) に解離することがわかってきた。そこで最近の理論研究は、様々な分子がつくる乱れのない清浄 D/A 界面での励起子の解離を研究の対象として、速い解離現象を説明してきた。しかし、これらの理論先行研究は、理論としていくつかの問題点を含むと共に、最近の様々な実験結果を説明するものではない。

理論的な問題の 1 つは、励起子の様々な終状態を扱う理論が未だないことである。これまでの実験によって遅く解離する励起子と速く解離する励起子の両方が存在することが分かっているが、先行理論ではそれらを別々に考えていて、両者を同時に統一的に扱うことができていない。例えば、多くの理論研究では、励起子が CT 状態になる過程のみを追ったり、予め終状態として CT 状態と解離状態だけを仮定してそのダイナミクスを調べているだけである。しかし、励起子が界面に近づけば、励起子自身の透過や反射も当然起こるはずがあるが、こうした様々な終状態を同じ理論の枠組みで同時に調べた研究は未だない。本研究の目的の 1 つは、界面で起こる励起子の多様な散乱過程を等価に扱うモデルと手法を開発することである。

一方、最近では実験はさらに進んで、界面での励起子解離の多様な現象・性質が明らかになってきた。その 1 つは、界面構造乱れの効果である。D/A 界面に構造乱れが存在すると、励起子解離によるキャリア生成確率は数 10 % 増え、発電効率が上がるが示されているが、未だ理論研究によるその妥当性は確認されていない。別の現象として、hot 励起子の解離がある。今までの多くの理論研究では、最低エネルギーの励起子しか対象としていない。しかし、太陽光を初めとして光励起実験は一般に最低状態だけを励起するわけではなく、多くの場合は高エネルギーの hot 励起子を励起する。特に界面近傍で生成された hot 励起子は、エネルギー散逸を受けずに hot なまま界面で散乱される。最近の実験によると、hot 励起子からは基底励起子よりキャリアが生成されやすいことが報告されているが、これを説明する理論も未だない。また最近では、高密度に光励起を行うと、励起子とキャリアが合体した荷電励起子有機固体にもつくられることが示されているが、これらを扱った理論も未だ存在しない。本研究のもう一つの目的は、開発したモデル・手法を用いて、これら乱れた界面、hot 励起子、荷電励起子などの多様な散乱過程を調べることである。

本論文の構成は次のようである。まず 2 章で、本研究で提案するモデルと計算方法を説明する。励起子の解離現象を扱うためには、励起子と単独の電子・正孔キャリアを同時に扱う必要がある。そのために最も簡単なモデルを作成する。一方、励起子の界面での散乱

により発生する多様な終状態を調べるためには、初期状態の時間変化を追うのが1つの方法である。そこで次には、そのために開発した、励起子波束の時間発展法を説明する。

3章ではまず、界面での励起子の透過、反射、解離といった基本的な散乱過程を説明する。次に、開発した方法を用いて、乱れた界面での励起子の散乱過程を明らかにする。特に、励起子の解離確率は、界面のどのような形態やスケールに支配されるかを検討し、実験で見られている解離増加の妥当性を明らかにする。4章では、高エネルギー励起で発生した hot 励起子、および高密度励起で発生した荷電励起子の散乱過程を明らかにする。前者では、実験で見られている hot 励起子の解離確率の増加の起源を明らかにする。後者では、未だ実験でも研究されていない3粒子の散乱がどのような終状態を生むかに注目する。

5章では、励起子のエネルギー散逸も取り入れたモデルをつくり、CT状態に捉えられる励起子と解離する励起子を同時に扱った場合の、励起子の散乱過程を明らかにする。エネルギー散逸の方法としては、有機固体中で最も可能性が高い分子内及び分子間の格子振動を考え、キャリア・格子振動相互作用を介しての散逸を採用する。どのような時にCT状態や解離状態が増えるかを、透過や反射と同時に扱って検討する。特に、乱れた界面においては局在した界面状態が多く発生するために現象が顕著になると期待される。そこでエネルギー散逸のある乱れた界面における散乱も検討する。

6章では、本論文の成果をまとめ、残された課題についても議論する。

第2章 モデルと計算方法

2.1 モデル

この節では本論文で用い最も基本となる界面での励起子を表すモデルについて述べる。

モデル Hamiltonian 本研究では乱れた D/A 界面構造と励起子解離・散乱過程の関係を調べたいため、幾何的に最低2次元以上の構造が必要になる。そこで単純な2次元正方格子系を用いて界面構造を考察する。励起子解離過程と界面構造の次元性との関係性も考察するため、1次元直線鎖格子系も用意した。図2.1-2.2に本研究で用いるモデルを図示する。

図2.1には本研究で用いるモデルの空間配置を図示した。(a)が1次元直線鎖格子系における清浄界面、(b)が2次元正方格子系における乱れた界面（周期的に乱れた構造）の場合である。図中の白丸・黒丸（ドナーサイト、アクセプターサイト）はそれぞれ電子ドナー・アクセプター分子1個を想定しており、本研究では $N_x = 200$ サイト（1次元格子系）、 $N_x \times N_y = 250 \times 60$ サイト（2次元格子系）を用意した。サイト数は有限時間の数値計算で散乱された励起子が界面から十分離れるように用意した。ドナー・アクセプターサイトを系の左・右半分の領域に並べ、100（1次元系）、 $x \sim 125$ （2次元系）付近で両分子が接合するドナー/アクセプター界面 (D/A 界面) を作った。

本研究では励起子を記述するのに、図2.2に図示される様な強束縛近似モデルを用いた。用いたハミルトニアンは次式で書かれる。

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i^e a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} v_{ij}^e a_i^\dagger a_j + \sum_i \epsilon_i^h b_i^\dagger b_i + \sum_{i,j} v_{ij}^h b_i^\dagger b_j - \sum_{i,j} U_{ij} a_i^\dagger b_i^\dagger b_i a_i \quad (2.1)$$

ここで $a_i^\dagger, a_i$ はそれぞれサイト $i = (x, y)$ における電子の生成・消滅演算子で、 $b_i^\dagger, b_i$ はホールに対する生成・消滅演算子である。各サイトでは最高被占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) と最低非占有分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) のみを考え、各軌道にはホールと電子をそれぞれ一つずつ配置する。 ϵ_i^e はサイト i における電子の on-site エネルギーで、 v_{ij}^e は最近接サイト i, j 間の電子 transfer energy である。ホールに対しても同様に ϵ_i^h, v_{ij}^h を定義する。 U_{ij} はサイト i の電子とサイト j のホールの間に働くクーロン引力相互作用で、次の関数形 [40] を用いた。

$$U_{ij} = \begin{cases} U_0 & (i = j) \\ \frac{U_1}{|i - j|} & (i \neq j) \end{cases} \quad (2.2)$$

電子とホールが異なるサイトに居る場合 ($i \neq j$) は、両キャリア間に距離 $|i - j|$ に反比例したクーロン相互作用が働く。電子とホールが同じサイトに居る場合 ($i = j$)、両キャリアはサイトの大きさ ($\sim$ 分子軌道の広がり) 程度に広がるためクーロン相互作用は発散せず有限値となる。式 (2.2) ではこの有限値をパラメータ U_0 として書いた。 U_0 と U_1 の比 U_1/U_0 は、分子軌道の広がり、分子間距離、誘電率でおよそ決まる [41]。本研究ではこの比に $3/4$ [40, 42] を用いた。励起子解離過程の U_1/U_0 依存性は 3.1.4 節 で考察する。

ドナーサイトとアクセプターサイト間における on-site エネルギー $\epsilon_i^e, \epsilon_i^h$ の差はバンドオフセットと呼ばれ、それぞれを本論文ではこれ以降 $V_{\text{off}}^e, V_{\text{off}}^h$ と書く。バンドオフセットは

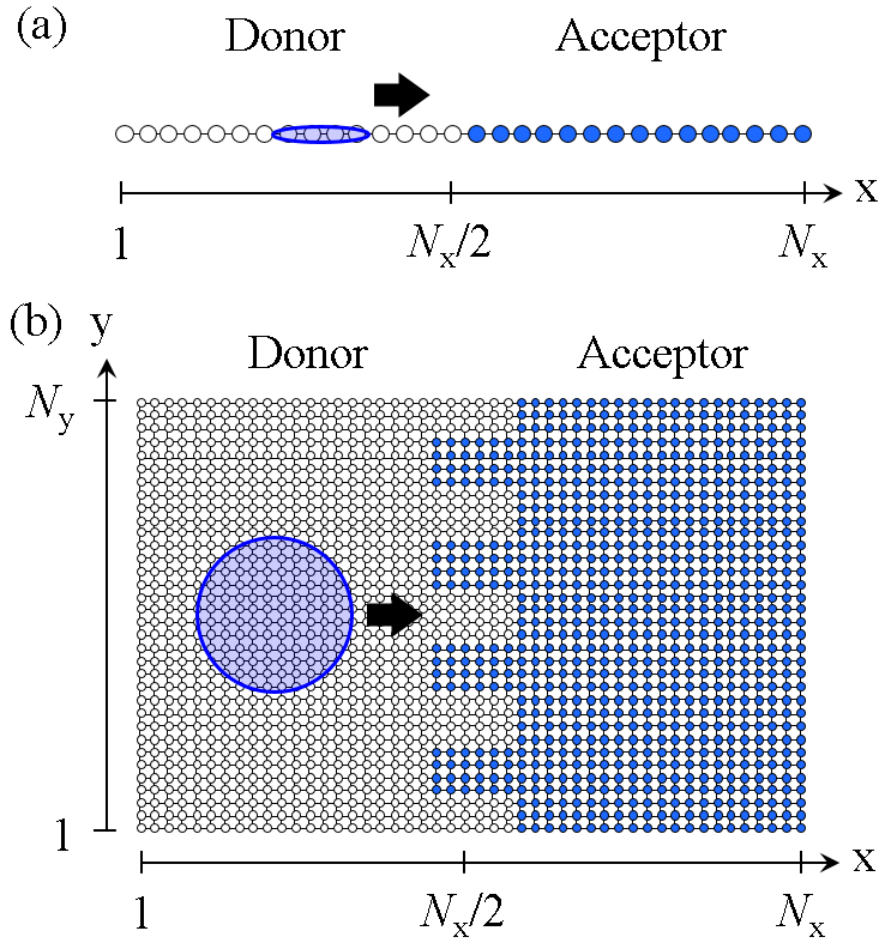


図 2.1: 本研究で用いる D/A 界面モデルの空間配置図。白丸・青丸はそれぞれドナーサイト、アクセプターサイトで、それぞれ有機分子（またはモノマー）1 つ程度を表現している。ドナー領域に書かれている濃い青丸は初期励起波束の範囲を示した模式図で、この範囲内にフレンケル励起子（半径 $1 \sim 2[a]$ ）の重心が分布する。黒矢印は初期波束に付与した重心運動量を表す。(a) 1 次元清浄界面の場合、(b) 2 次元周期構造 ($L_x = 6, L_y = 4$) の場合。

ドナー・アクセプター分子の組み合わせに依存するため、本研究では様々な V_{off} の場合における励起子の散乱過程を調べる事にする。単純化のために $V_{\text{off}} \equiv V_{\text{off}}^e = V_{\text{off}}^h$ とした。代表的なオフセットを付録 A に示した。

有機半導体で光生成された励起子は、電子とホールが強くクーロン束縛された状態で、電子・ホール間距離（励起子半径）は 1 分子程度以下と小さい。このような励起子はフレンケル励起子と呼ばれ、昔からその状態は $|i\rangle = A_i^\dagger|0\rangle$ と書かれた。ここで $A_i^\dagger$ は位置 i の分子にフレンケル励起子を作る生成演算子で、 $|0\rangle$ は励起子が無い状態（基底状態）である。この方法では励起子の重心座標 i で状態を書く。しかしこの方法では電子・ホール間距離の変化を扱わないため、励起子の解離過程を記述できない。

励起子の解離過程の様に電子・ホール間距離が変化する状態を扱うには、ワニエ励起子に用いられる記述方法で代用することが多い。この方法では励起子の状態を $|i, j\rangle \equiv a_i^\dagger b_j^\dagger|0\rangle$ と書く。 $|0\rangle$ は基底状態で、 $|i, j\rangle$ はサイト $i = (x_i, y_i)$ に電子、サイト $j = (x_j, y_j)$ にホールがいる励起子の状態である。励起子の重心座標は $(i + j)/2 = (x_i + x_j, y_i + y_j)/2$ で、励起子半径は $|i - j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}$ となる。本研究ではこの方法を用いて、励起子半径が十分小さい状態を Frenkel 励起子、十分大きい状態をクーロン束縛から解離した電子とホールとして扱う。

計算単位 有機半導体の場合、モデル中のパラメータが示す典型的な値は $v_{ij}^e, v_{ij}^h \sim 0.05 - 0.15$ eV, $U_0 \sim 0.5$ eV である。また最近接分子間隔は $a \sim 1$ nm である。本研究では $v \equiv v_{ij}^e = v_{ij}^h$, $U_0 = 5v$ とし、これ以降エネルギーの単位に v 、時間の単位に $\hbar/v$ 、運動量（波

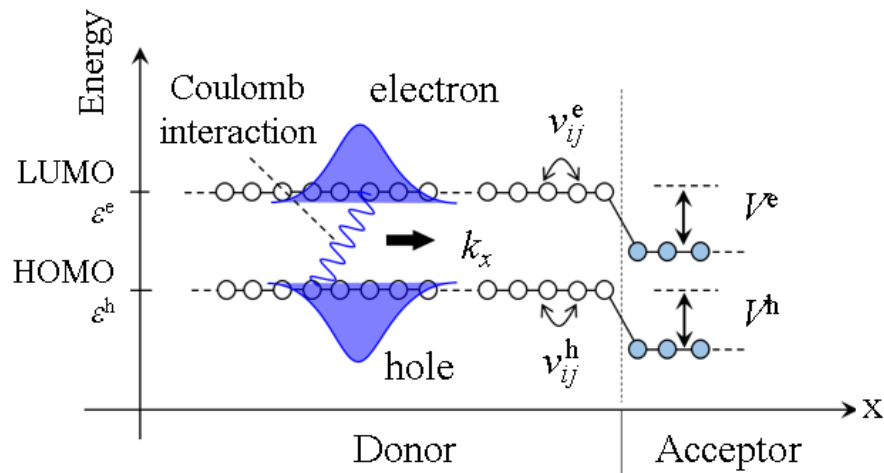


図 2.2: 本研究で用いた D/A 界面モデルにおける各サイトのエネルギー準位を描いた図。白丸、青丸はそれぞれドナーサイト、アクセプターサイトを表す。上段、下段のサイト列はそれぞれ各分子の LUMO, HOMO を表し、 $V_{\text{off}}^e, V_{\text{off}}^h$ は D/A 界面で電子とホールが感じるエネルギー準位差（band offset）である。

数) の単位に $\hbar/a$ ($1/a$) を用いる。

2.2 計算方法

この節では本研究で用いる波束シミュレーションの方法について述べる。

2.2.1 励起子波束の意味と初期状態の用意

励起子波束の意味 本研究では励起子の状態を波動関数 $|\phi\rangle = \sum_{i_e, j_h} \phi_{(i_e, j_h)} |i_e, j_h\rangle$ で表現する。波動関数は波束になっており、二つの分布で特徴付けれる。励起子の重心位置に関する分布（以下「重心分布」）と電子・ホールとの相対位置に関する分布（以下「相対分布」）である。

相対分布は、ホール（電子）の周りに電子（ホール）がどの位置に、どの位の確率で存在するかを意味する。この確率分布は励起子波動関数 $\phi_{(i_e, j_h)}$ を用いて

$$\rho_{\Delta(i_e - j_h)} \equiv \sum_{i_e + j_h} |\phi_{(i_e, j_h)}|^2 \quad (2.3)$$

$$i_e = (x_{e,i}, y_{e,i}) \quad (2.4)$$

で求められる。全空間で和をとると、波動関数のノルムに一致する。この分布を用いると、電子・ホール間距離の期待値（励起子半径）は

$$r_{\text{exc}} \equiv \sum_{i_e, j_h} \sqrt{(x_{e,i} - x_{h,j})^2 + (y_{e,i} - y_{h,j})^2} |\phi_{(i_e, j_h)}|^2 \quad (2.5)$$

$$= \sum_{i_e - j_h} \sqrt{(x_{e,i} - x_{h,j})^2 + (y_{e,i} - y_{h,j})^2} \rho_{\Delta(i_e - j_h)} \quad (2.6)$$

で求まる。励起子半径が十分小さい場合 ($r_{\text{exc}} \sim a$) をフレンケル励起子、一方 $r_{\text{exc}} \gg a$ な場合を非束縛な電子とホール（非束縛励起子）と考えることができる。

重心分布は、励起子の重心がどの位置にどの位の確率で存在するかを意味する。この確率分布は励起子波動関数 $\phi_{(i_e, j_h)}$ を用いて

$$\rho_{\text{G}(i_e + j_h)} \equiv \sum_{i_e - j_h} |\phi_{(i_e, j_h)}|^2 \quad (2.7)$$

で求められる。全空間で和をとると、相対分布の場合と同様に波動関数のノルムに一致する。この分布を用いると励起子重心座標の期待値は

$$\langle x_G \rangle \equiv \sum_{i_e, j_h} \frac{(i_e + j_h)}{2} |\phi_{(i_e, j_h)}|^2 \quad (2.8)$$

$$= \sum_{i_e + j_h} \frac{(i_e + j_h)}{2} \rho_{G(i_e + j_h)} \quad (2.9)$$

で求まる。重心分布は励起子の拡散・重心運動の様子を表現する。

初期励起子波束の準備 時間発展の初期状態には、有限サイトのハミルトニアンを対角化して得る最低値エネルギー固有状態を用いた。対角化には LAPACK の dsyevd ルーチンを用いたが、サイト数が大きくなると計算コスト・精度を理由に対角化が難しくなるので、大きなサイト数の場合は最急降下法を用い、最低値固有状態のみを求めた。

最急降下法はもっとも単純な変分法の一つで、収束条件の精度で波動関数が固有値方程式を満たす。収束条件は、 10×10 サイト系の最低値固有状態について、LAPACK を用いた場合と最急降下法で求めた波動関数が十分な精度で一致するように定めた。求めた状態が重心運動に関し井戸型ポテンシャルの基底状態 (0 ノード)、相対運動に関しクーロンポテンシャルにおける基底状態 (1s 状態) であれば、最急降下法で求めた状態が最低値固有状態であると判断した。

求めた最低値固有状態のエネルギーと励起子の半径は、用いたサイト数に依存する。図 2.3 には初期状態の準備に用いたサイト数と、得た波動関数から求めた束縛エネルギー $E_{\text{bind}}(U_0)$ と励起子半径 r_{exc} の関係を示す。束縛エネルギーはクーロン相互作用の有無によるエネルギー固有値の差 $\epsilon_{(U_0=0)} - \epsilon_{(U_0=5)}$ で定義した。初期波束の用意に用いたサイト数が十分多ければ、 $r_{\text{exc}}, E_{\text{bind}}(U_0)$ のサイト数依存性は小さい。モデルハミルトニアンが一様な系においては重心座標と電子・ホール間相対座標に関し変数分離型なので、有限サイトの境界の影響が小さくなれば重心分布と相対分布がよく分離され、クーロン相互作用で決まる束縛励起子を用意できていると考えられる。

サイト数を十分取ることで、初期波束の用意に用いるサイト数は、光生成した励起子の重心位置に関する分布幅と対応する。つまり、光生成位置に関するアンサンブル平均を考慮出来る。また、このサイトを置く位置によって光生成の場所も指定できる。しかしサイト数が多いと、後述の Crank-Nicolson 法 (式 (2.11)) に要する計算コストが大きくなり、初期波束を大きくし過ぎると数値計算が難しくなる。そのため計算コストの観点からは初期波束の用意に用いるサイト数をなるべく減らしたい。

そこで本研究では 2 次元系の初期波束を有限 18×18 サイトで用意した。この初期波束の励起子半径と束縛エネルギーは $1.2 \pm 0.8[a], 2.4[v]$ であった。ここで励起子半径については標準偏差も書いた。偏差が大きいのは、典型パラメータにおいて励起子の半径が $0 - 2[a]$ と小さいためである。1 次元系の初期波束は、光生成位置に関するアンサンブル平均の範囲を 2 次元系の場合とそろえて、有限 18 サイト系で用意した。図 2.4 には、この方法で求めた励起子波束の相対分布、重心分布を載せた。相対分布、重心分布共に、全体に広がる

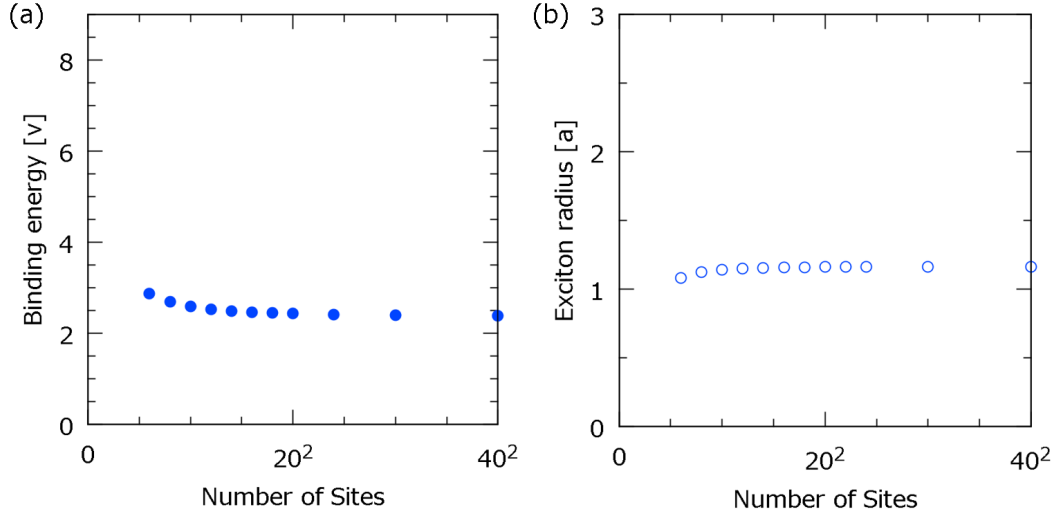


図 2.3: (a) 束縛エネルギー $E_{\text{bind}}(U_0)$ と (b) 励起子半径 r_{exc} を初期波束の用意に用いたサイト数の関数として描いた。2次元 $N \times N$ サイト系で求めた。

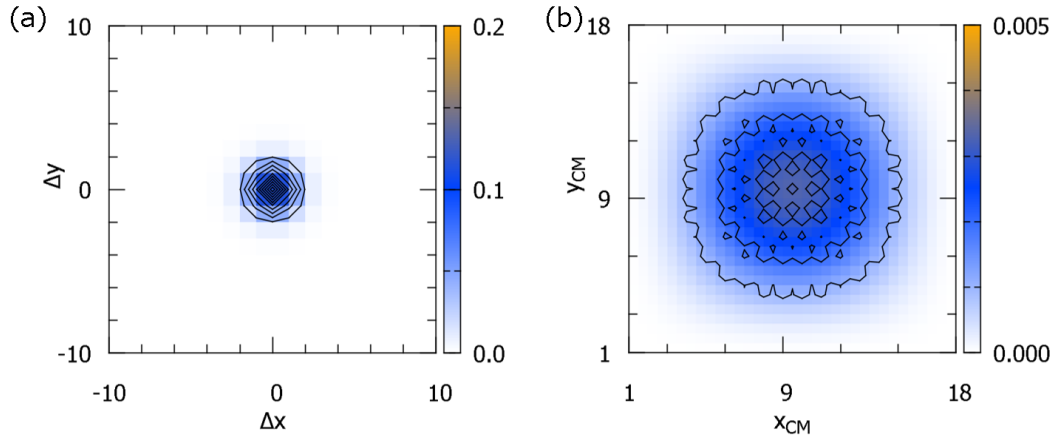


図 2.4: 最急降下法で用意した励起子波束の (a) 相対分布と (b) 重心分布。それぞれホールから見た電子の相対座標と、励起子の重心座標の関数として描いた。励起子波束は $U_0 = 5$ 、2次元 18×18 サイト系で用意した。

大きなノードは発生していない。重心分布が多少ギザギザしているが、この幅は1サイト以下であり、描写時の内挿により人為的に発生したもので無視してよいと考えられる。

図 2.5 には最低値固有状態のクーロン束縛エネルギー $E_{\text{bind}}(U_0)$ をクーロン相互作用 U_0 の関数として示す。1次元系では $E_{\text{bind}}(U_0=5) = 3.6$, 2次元系では $2.4 [eV]$ だった。

図 2.6 には最低値固有状態の励起子半径 r_{exc} をクーロン相互作用 U_0 の関数として示す。本研究で主に用いる2次元励起子の場合について載せてあり、 $U_0 = 5.0$ の場合には r_{exc} の

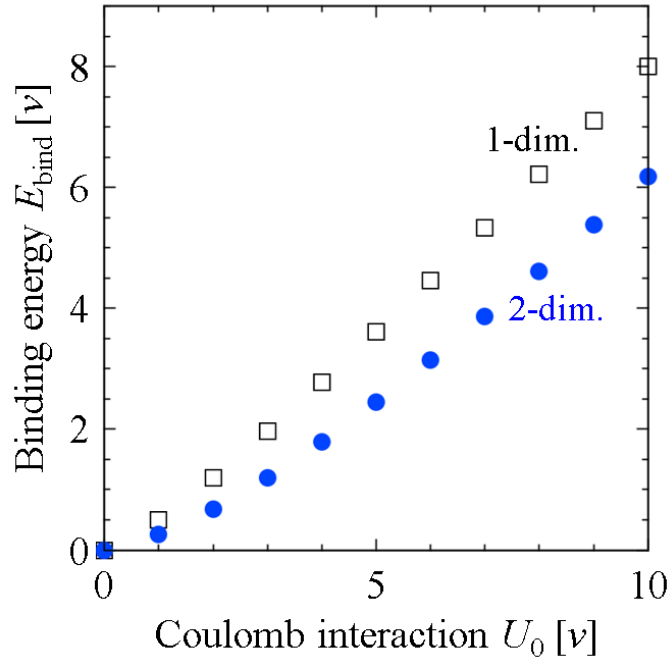


図 2.5: 励起子のクーロン束縛エネルギー $E_{\text{bind}}(U_0)$ の期待値をクーロン相互作用 U_0 の関数として描いた。黒四角：1次元 18 サイト系の場合、青丸：2次元 18×18 サイト系の場合。

標準偏差をエラーバーで描いた。励起子半径 r_{exc} には分子間距離に近い $1[a]$ 程度の標準偏差が見られる。これは格子の離散性が原因ではないかと思われる。これは、前述した「励起子半径の期待値 $1.2[a]$ に対する大きな標準偏差 $\pm 0.8[a]$ 」と「ギザギザした重心分布」が生じた原因でもあると思われる。

OPV では光吸収された位置近傍に励起子が生成される。照射される光のスペクトルと有機分子の吸収スペクトルの関係から、アクセプター分子よりドナー分子で光吸収され励起子が生成されやすい [43]。そこで、本研究では界面に入射する励起子はドナー側からの入射を考える。この状況を作り出すため、用意した初期波束を界面から離れたドナーバルク中に置き、励起子に x 方向の重心運動量 $\hbar\vec{k} = (\hbar k_x, 0)$ を与え、界面に入射させる。重心運動量を与えた励起子波束は

$$|\phi(t)\rangle = \sum_{j_e, k_h} e^{ik_x \frac{x_{ej} + x_{hj}}{2}} \phi_{(j_e, k_h)} |j_e, k_h\rangle \quad (2.10)$$

と書かれる。ここで i は虚数単位である。図 2.7 には、 x 方向の重心波数 k_x を与えた 2次元初期励起子波束を波数空間上で描いた。励起子波束を電子とホール座標に関しフーリエ変換し、フーリエ係数から励起子密度を求めた。電子・ホールそれぞれの y 方向の波数 k_{ey}, k_{hy} について励起子密度の和を取り、 x 方向の波数 k_{ex}, k_{hx} の関数として波数空間で描いている。 x 方向の重心波数 k_x が与えられると波数空間上で $k_{ex} + k_{hx}$ 方向に波束がシフト

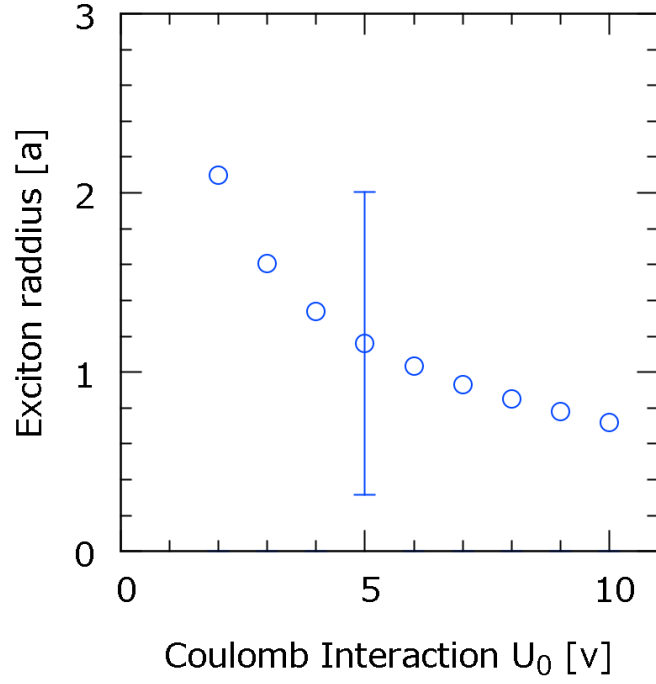


図 2.6: 2次元系モデルの場合における励起子半径 r_{exc} の期待値を U_0 の関数として描いた。今回注目している $U_0 = 5$ の場合は r_{exc} の標準偏差をエラーバーとして描いた。

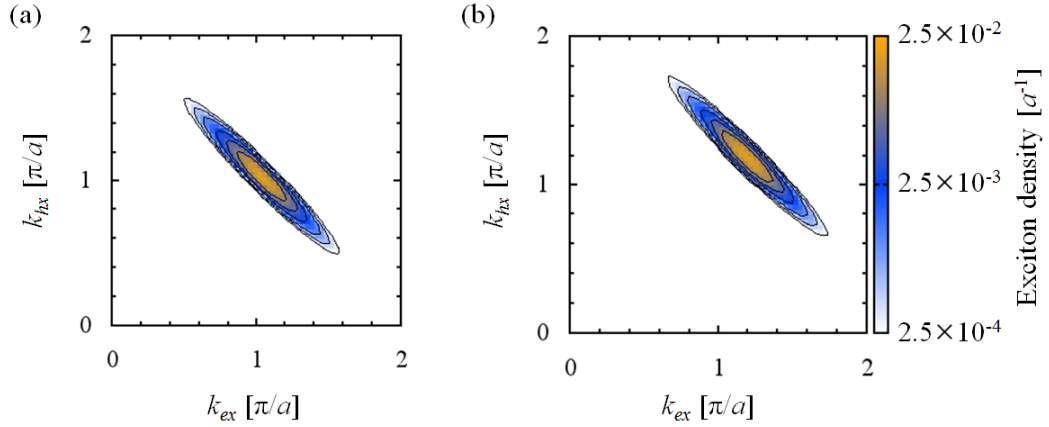


図 2.7: 2次元初期励起子波束の波数分布。 x 方向の重心波数が (a): $k_x = 0.0$ 、(b): $k_x = 1.0$ の場合。電子・ホールそれぞれの x 方向の波数 k_{ex}, k_{hx} の関数として波数空間で描いた。

トする。

図 2.8 には、シミュレーションで得た波束の重心運動エネルギー $E_{\text{kin}}(k_x)$ を初期重心波数 $\vec{k} = (k_x, 0)$ の関数として示す。重心運動エネルギーは $N = 250 \times 60$ サイト系に置いた波動関

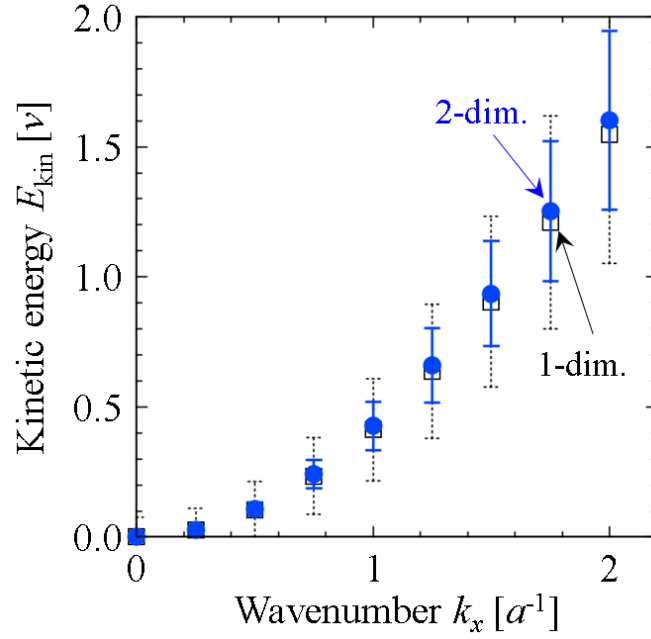


図 2.8: 励起子の重心運動エネルギー $E_{\text{kin}(k_x)}$ の期待値を初期波束に与えた重心波数 k_x の関数として描いた。黒四角：1次元 18 サイト系の場合、青丸：2次元 18×18 サイト系の場合。

数 $|\phi_{(k_x, U_0)}\rangle$ を用いて、 $E_{\text{kin}(k_x)} \equiv \langle \phi_{(k_x, U_0=5)} | \mathcal{H} | \phi_{(k_x, U_0=5)} \rangle - \langle \phi_{(k_x=0, U_0=5)} | \mathcal{H} | \phi_{(k_x=5, U_0=0)} \rangle$ で定義した。エラーバーはエネルギー期待値の標準偏差 ΔE_{kin} で、運動エネルギー分布の幅を意味する。 k_x が小さ過ぎるとシミュレーションに時間がかかるため計算コストの関係で考察し難くなる一方、 k_x が大きくなると運動エネルギーに幅が大きくなる。運動エネルギーに幅が生じたのは、初期波束を有限サイト数で用意したため、 k_x が大きくなると重心運動と相対運動を十分に分離できなくなったからだと考えられる。本研究では、なるべく k_x が大きく ΔE_{kin} があまり大きくない $k_x = 1[a^{-1}]$ を選んで考察した。この時 $E_{\text{kin}(k_x)} \pm \Delta E$ は 1次元系で 0.4 ± 0.2 、2次元系で $0.4 \pm 0.1[v]$ である。光生成された励起子はもともと運動量を持たないし、この運動エネルギーは、 $0.4v \sim 500K$ と、室温に比べて大きい、注目する解離は v の数倍のエネルギーで起こるために、非常に小さな k_x を用いても散乱の性質は変化しないと考えている。

2.2.2 数値計算方法：時間発展の方法

波束の時間発展は時間依存の Schrödinger 方程式を数値的に解いて実現した。計算コストを下げるため、Crank-Nikolson 法

$$|\phi_{(t+\Delta t)}\rangle = \exp\left(-\frac{i\Delta t}{\hbar}\mathcal{H}\right)|\phi_{(t)}\rangle \sim \frac{1 - i\frac{\Delta t}{2\hbar}\mathcal{H}}{1 + i\frac{\Delta t}{2\hbar}\mathcal{H}}|\phi_{(t)}\rangle \quad (2.11)$$

を時間の初期 $\text{stept} = 0 \rightarrow t = \Delta t$ に用い、それ以降では改良 Euler 法

$$|\phi_{(t+\Delta t)}\rangle = |\phi_{(t-\Delta t)}\rangle - i\frac{2\Delta t}{\hbar}\mathcal{H}|\phi_{(t)}\rangle \quad (2.12)$$

を用いた。式中の i は虚数単位である。式 (2.11) 右辺において、分母と分子に書かれた行列は同時刻のハミルトニアンとスカラーの和なので可換である。Crank-Nicolson 法は波動関数のノルムを保存しつつ一つの初期条件で用いれる方法のため、この式で求めた波動関数 $\phi_{(\Delta t)}$ を使うと改良 Euler 法を安定して実行できる。Crank-Nicolson 法は、式の通り右辺の行列を直接求めて計算するには逆行行列を陽に要し、改良 Euler 法よりずっと高コストな手法である。そこで式 (2.11) を次のように分解し連立一次方程式の問題に帰着した。

$$\left(1 + i\frac{\Delta t}{2\hbar}\mathcal{H}\right)|\phi_{(t+\Delta t)}\rangle = \left(1 - i\frac{\Delta t}{2\hbar}\mathcal{H}\right)|\phi_{(t)}\rangle \quad (2.13)$$

ここで左辺の丸括弧内と右辺全体はそれぞれ既知の行列とベクトルで、左辺のケットは求めたい未知なベクトルである。逆行行列を陽に求めなくてもベクトル $\phi_{(t+\Delta t)}$ さえ求めれば時間発展を実行できる。本研究ではハミルトニアンが大規模疎行列である事も考慮し、この観点から式 (2.13) を解けるソルバー PARDISO を用いて $\phi_{(t+\Delta t)}$ を求めた (2.2.3 節参照)。

2.2.3 自由度の大きさと計算コスト・安定性

自由度の多さ OPV における励起子散乱過程では、D/A 界面で散乱された励起子は解離し、クーロン束縛から解き放たれたキャリアは界面から離れて電極へ向かい飛び去る。また有機半導体中における励起子拡散長は短い。そのため、界面で散乱された励起子やキャリアが再び界面に戻ってくる状況は期待しにくい。また電子・ホールがクーロン束縛から解離した状態は非束縛な連続状態である。強束縛近似で連続状態を表すには、十分多くのサイト数（すなわち自由度）が必要になる。

D/A 界面におけるこのような励起子解離過程を考察するため十分なサイト数を用意したところ、本研究に用いたモデルは $N = 250 \times 60$ サイト（2次元系モデルの場合）になった。励起子の自由度（従ってハミルトニアンの次元）が $N^2 = 2.25 \times 10^8$ と巨大になる。ハミルトニアンの巨大化により、モデルのエネルギー固有状態・固有値に関する完全な情報を得るのが難しくなる。しかしエネルギー固有状態に関する全情報¹を得なくても時間発展シミュレーションは実行可能で、散乱過程を考察できる。この際、数値計算の演算コストと安定性が課題となる。

¹この中には不要なエネルギー域もある。

	(1,1)	(2,1)	(3,1)	(4,1)	(5,1)	(1,2)	(2,2)	(3,2)	(4,2)	(5,2)	(1,3)	(2,3)	(3,3)	(4,3)	(5,3)	(1,4)
(1,1)	ϵ_{11}	v_{12}^e				v_{12}^h										
(2,1)	v_{21}^e	ϵ_{21}	v_{23}^e				v_{12}^h									
(3,1)		v_{21}^e	ϵ_{31}	v_{34}^e				v_{12}^h								
(4,1)			v_{43}^e	ϵ_{41}	v_{45}^e				v_{12}^h							
(5,1)				v_{54}^e	ϵ_{51}					v_{12}^h						
(1,2)	v_{21}^h					ϵ_{12}	v_{12}^e				v_{23}^h					
(2,2)		v_{21}^h				v_{21}^e	ϵ_{22}	v_{23}^e				v_{23}^h				
(3,2)			v_{21}^h				v_{21}^e	ϵ_{32}	v_{34}^e				v_{23}^h			
(4,2)				v_{21}^h				v_{43}^e	ϵ_{42}	v_{45}^e				v_{23}^h		
(5,2)					v_{21}^h			v_{54}^e	ϵ_{52}						v_{23}^h	
(1,3)						v_{32}^h					ϵ_{13}	v_{12}^e				v_{34}^h
(2,3)							v_{32}^h				v_{21}^e	ϵ_{23}	v_{23}^e			$\ddots$
(3,3)								v_{32}^h				v_{21}^e	ϵ_{33}	v_{34}^e		
(4,3)									v_{32}^h				v_{43}^e	ϵ_{43}	v_{45}^e	
(5,3)										v_{32}^h				v_{54}^e	ϵ_{53}	
(1,4)											v_{43}^h					ϵ_{14}
												$\ddots$				$\ddots$

図 2.9: モデルハミルトニアンの一部を書き下した図。1 次元 5 サイト系の場合を書いた。図中上端と左端に書かれている数字組 (i, j) は基底関数 $|i, j\rangle$ の index を表す。対角成分 $\epsilon_{i,j}^{e/h}$ は on-site energy と電子・ホール間クーロンエネルギーの和、非対角成分 $v_{ij}^{e/h}$ は電子・ホールの transfer energy である。値が書かれていない成分は 0 である。このハミルトニアンの場合非零成分の割合は 16.8% で、多くの成分が 0 だと分かる。

計算コストの削減 ハミルトニアンに関する計算コストを下げるため、その構造に現れる特徴を活用する。モデルハミルトニアンの成分を書き下すと図 2.9 のようになる。このハミルトニアンの特徴は、(1) 成分の大半が零である、(2) 非零成分の出現位置が分かっていることである。

前者の性質 (1) を示す行列は「疎行列」と呼ばれ、行列に関する和と積を非零成分に限定すれば、計算コストが大幅に低下する。具体的な削減率は行列の全成分に対する非零成分の割合で決まり、本研究の二次元モデル場合は $9N^2/(N^2 \times N^2) = 9/N^2$ 程度である。² 係数 9 は対角成分 1 個 (on-site energy, Coulomb 相互作用) + 非対角成分 8 個 (= $2 \times$ 最近接サイトの個数) による³。後者の性質 (2) からは計算コストの削減率 $9/N^2$ を保ったまま波動関数を時間発展させる事を意味する。性質 (2) のためにデータの構造が変化しな

²2 次元 150×60 サイト系の場合、 $N = 9000$, $9/N^2 = 1.1 \times 10^{-7}$ である。ハミルトニアンの非零成分の個数を数えてみたところ、非零成分の割合は $7.2144 \times 10^8 / (9 \times 10^3)^4 = 1.10 \times 10^{-7}$ であった。

³電子とホールそれぞれに transfer energy の成分があるため 2 倍される

いため、数値計算する際にデータ処理しやすい。

ハミルトニアンに関するこれら性質を活用するため、式 (2.12) には Intel Math Kernel Library の `mkl_ccsrsymv` ルーチンを、式 (2.11) には同ライブラリ中に実装されている `PARDISO` ルーチン [44, 45] を用いた。`mkl_ccsrsymv` ルーチンは疎行列とベクトルの積を、疎行列の非零成分のみ用いて実行する。`PARDISO` は既知の疎行列 A とベクトル $\mathbf{b}$ に関する連立一次方程式 $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ を未知のベクトル $\mathbf{x}$ について解くソフトウェアで、 A^{-1} が直接求まらなくても $\mathbf{x}$ が求まれば良い場合に使える。本研究の式 (2.13) とは

$$A = 1 + i \frac{\Delta t}{2\hbar} \mathcal{H} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{x} = |\phi_{(t+\Delta t)}\rangle \quad (2.15)$$

$$\mathbf{b} = \left(1 - i \frac{\Delta t}{2\hbar} \mathcal{H}\right) |\phi_{(t)}\rangle \quad (2.16)$$

の対応関係である。`PARDISO` では次の手順をとる。

- (1) A を適当に置換する PAP^T .
- (2) PAP^T を上三角行列と下三角行列に分解 (LU 分解) した後に後退代入・前方代入を用いて、連立一次方程式 $(PAP^T)(P\mathbf{x}) = P\mathbf{b}$ を解く。この時、行列 PAP^T の性質に応じて共役勾配法を実施し、計算結果の精度を高める。
- (3) 手順 2 で十分な精度の解を得られたならば、算出したベクトル $\mathbf{z}$ を置換して、求めるべき解とする $\mathbf{x} = P^T \mathbf{z}$ 。

手順 (1) で M を置換することで、(2) で得る三角行列になるべく 0 成分を増やし計算コストを減らせる [45]。

本研究のモデルで 20×20 サイトの場合、手順 (2) で得た L, U の非零成分の割合はそれぞれ 0.96%, 0.95%、また実施された共役勾配法は 4 回であった。

計算の安定性とコスト 計算の安定性は波動関数のノルムから確認した。図 2.10 (a) には、2 次元系モデル (250×60 サイト) における励起子波束のノルム $\langle \phi_{(t)} | \phi_{(t)} \rangle$ を時刻の関数として示す。図 2.10 (b) はノルムの 1 からのズレ $\langle \phi_{(t)} | \phi_{(t)} \rangle - 1$ である。時間刻み幅 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-3}$ で $t = 0$ から $t = 150.0$ まで (1.5×10^5 step) シミュレーションした。全ハミルトニアンの期待値から $\langle \mathcal{H} \rangle \times \Delta t = -9.91 \times 10^{-3} \ll 1$ で、式 (2.11), (2.12) で無視した時間差分に関する高次項の影響は十分小さいと考えられる。ノルムは $1 \times 10^{-4.5}\%$ 程度の範囲で保存しており、十分な精度を得た。ここで用いた他の主なパラメータは $U_0 = 5, V_{\text{off}} = 5.0, \mathbf{k} = (1, 0)$ で、初期波束は 18×18 サイトで用意した最低値固有状態 (1s 励起子) である。界面構造は 3 章で扱う $L_x = L_y = 6$ の周期的に乱れた構造の場合である。

演算コストは計算回数・時間で評価した。時間ステップ 10^5 回 (1.5psec 程度の散乱過程に相当) の時間発展を計算するには、ハミルトニアン行列と波動関数の積を 10^5 回程度計算する必要がある。ハミルトニアン行列と波動関数 (列ベクトル) の次元は 2×10^8 程度である。演算量を単純計算で見積もると次のようになる。ハミルトニアンを密行列として

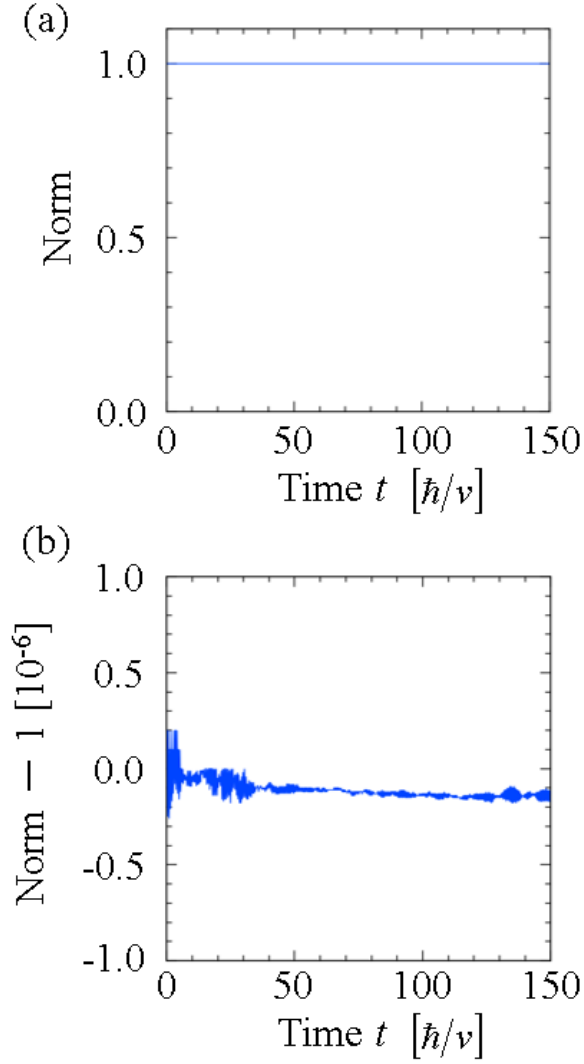


図 2.10: (a) : 各時刻における波動関数のノルム $\langle \phi(t) | \phi(t) \rangle$ 、(b) : 各時刻における波動関数のノルムの計算誤差 $\langle \phi(t) | \phi(t) \rangle - 1$. 2次元 250×60 サイト系モデルを用い、時間刻み幅 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-3}$ で $t = 0$ から $t = 150.0$ まで (1.5×10^5 step) シミュレーションした。主なパラメータは $U_0 = 5, V_{\text{off}} = 5.0, \mathbf{k} = (1, 0)$ で、初期波束は 18×18 サイトで用意した最低値固有状態 (1s 励起子) である。界面構造は $L_x = L_y = 6$ の周期的に乱れた構造の場合である。

扱った場合、時間発展させるための総演算回数はおおよそ $2 \times (2 \times 10^8)^2 \times 10^5 = 8 \times 10^{21}$ 回になる。1 秒間に 10^9 回⁴ 処理できるとすると 25 万年以上の時間を要する。一方でハミルトニアンを疎行列として扱った場合、演算量は非零成分の割合 10^{-7} 程度に削減される。そ

⁴最近の計算機の演算速度が概ねこれくらいのオーダーである。

の結果演算回数は 8×10^{14} 回、計算時間は 9 日程度になる。実際に要した計算時間は 2-4 週間程度であった。最近の十分高性能な計算機であれば現実的な時間で計算が終わる。

2.3 本研究で用いるモデルの長所・短所

この節では、本研究で用いる D/A 界面・励起子波束モデルと計算方法の特色について述べる。

モデルの特色 このモデルの最大の長所は多様な散乱過程・界面構造を一つのモデルで扱える点にある。界面構造についてはドナー、アクセプターサイトの空間的配置を変える事で様々な構造を扱える。励起子の散乱過程については様々な散乱終状態、例えば励起子解離と界面への束縛 (CT 状態) を同一の枠組み上で扱える。そのため、先行研究 [18, 20, 23-29] では別の立場から考察されてきた散乱過程を比較できる。これは十分に広い空間を用意したため可能になった。

しかし現実の物質における散乱過程と比較するには、モデルに様々なパラメータを増やしていく必要がある。例えば、分子の分極・イオン化を取り入れるには、キャリア密度に応じて分子軌道のエネルギー値や transfer energy を変える必要がある。これは 5 章におけるホルスタインモデル、パイエルスモデルで導入したパラメータ β, α で表現できる。分子の大きさや形・異方性については、transfer energy v_{ij} を場所や方向によって変える必要がある。分子が大きければ隣接する分子軌道同士が離れて transfer energy は小さくなる。また励起子の再結合過程を扱うには、ハミルトニアンに例えば $-i\tau^{-1}a_j^\dagger a_j b_j^\dagger b_j$ といった非エルミートな追加項が必要になる。ここで i は虚数単位、 j はサイト位置座標である。この項は励起子を τ 程度の時間で消す。

計算方法の特色 本研究で用いた計算方法は、演算コストの削減に特色がある。

様々な状態への散乱過程の時間発展を扱うため、二つの理由で計算コストが巨大になる。一つ目は、様々な状態への散乱過程を扱うために十分広い空間を用意したので、ハミルトニアン行列の次元が数億と巨大になる。二つ目は、時間発展を追うためにこの行列と波動関数の積を数十万回計算する必要がある。

本研究では計算コストを大幅に削減するため、ハミルトニアンを疎行列として扱った。このアルゴリズムの採用による削減率 10^{-7} は行列に含まれる非零成分の割合から決まる。この手法を用いる事で励起子の散乱過程を、十分な精度を保ちつつ現実的な計算コストで扱えるようになる。

2.4 2章のまとめ

本節では、2章の内容を簡単にまとめる。有機分子固体界面での励起子の解離現象を扱うためには、励起子と単独の電子・ホールキャリアを同時に扱う必要がある。そこで、2.1節では、そのための最も簡単なモデルを作成して、その詳細を説明した。次に、このモデルを解いた時の発生する多様な散乱の終状態を調べるためには、初期状態の時間変化を追うのが1つの方法である。そこで2.2節では、開発した励起子波束の時間発展法を説明した。この方法では、まず well-defined な初期状態（波束）を用意する必要があるので、まずその状態について議論した。次に、波束の運動に対する時間依存のシュレーディンガー方程式の数値計算方法を説明した。正直に数値計算を行うと巨大なハミルトニアン行列を反復作用させることが不可欠で膨大な計算コストを必要とする。そこで本論文では、行列が疎行列である事を活用したアルゴリズムを作成しこれを実現させた。

2.3節では、本研究で提案・開発した以上のモデルの長所と短所を説明した。特にこのモデルで優れている点は、モデルが簡単であるが故に、以下の章で見るように、励起子の界面での様々な散乱過程を同一の枠組みの中で扱うことができる点である。つまり様々な散乱過程を相互に比較することができるだけでなく、今まで考えていなかったような新しい散乱過程も見出すことができる。

第3章 乱れた界面における励起子の散乱過程

3.1 界面における励起子散乱過程の基本的な性質

3.1.1 散乱終状態の定義

典型的な散乱過程 1次元モデル、2次元モデル、どちらの場合でも散乱の様子に定性的な違いは見られなかったため、ここでは2次元モデルの場合を詳細に見る。図3.1には、2次元モデルの場合に励起子波束が散乱される様子を、適当な時刻における電子密度とホール密度で表現した。図3.1では電子密度（上段）、ホール密度（下段）を等高線とカラーマップで描写した。入射波束は重心波数が $k_x = 1$ 、電子・ホール間クーロン引力相互作用 $U_0 = 5, U_1 = 3U_0/4$ 、バンドオフセット $V_{\text{off}} = 3.0$ 、初期波束のサイト数 18×18 の場合である。モデルの左半分はドナーサイト領域、右半分はアクセプター領域で、全サイト数は $N = 150 \times 60$ である。モデル中央には凹凸構造 $L_x = 6, L_y = 4$ を持つ D/A 界面がある。D/A 界面の凹凸構造は図中の赤線で示した（凹凸界面モデルの設定は 3.2 節参照）。

図3.1から、時間経過とともに励起子は次の様に散乱される事が分る。時刻 $t = 12.0$ で入射波束が界面に達し界面における励起子散乱が始まる。 $x = 75, y = 30$ 付近を見ると、励起子波束の形が崩れ励起子が散乱され始めている。 $x = 75 - 85, y = 35 - 40$ と $x = 75, y = 23 - 28$ 付近（凹凸周辺）を見ると、電子とホールの密度に差がある。電子が界面を越えだし、ホールはあまり界面を越えていない様子が伺える。時刻 $t = 27.1$ で $x = 80 - 90, y = 20 - 40$ 付近を見ると、電子とホールの密度差がより広い範囲で見られる。また電子とホールの波束の形に大きな差が見られる。時刻 $t = 42.0$ では、界面からキャリアが離れ始め、多くの電子はアクセプターへ、ホールの多くはドナー領域へ移動している。しかし電子の一部はドナーへ、ホールの一部がアクセプターへ移動している事も図から読み取れる。時刻 $t = 57.1, 72.0$ になると、散乱された励起子は界面から離れ、電子はドナーへ、ホールはアクセプター領域へ広がって散乱している。一方、ドナー領域へ反射された電子の一部では密度が濃く（ $t = 57.1, x = 50, y = 30$ 付近）、同じ場所でホール密度が濃くなっている。同様に、アクセプター領域におけるホール密度の高い場所（ $t = 57.1, x = 110, y = 30$ 付近）でもキャリア密度の相関が見られる。これは、束縛を保ったまま運動している成分のためと思われる。

図3.1より、入射励起子波束は時刻 $t = 12$ で界面に入射し始め、最初に界面に到達した成分は時刻 $t = 27$ には界面から十分離れている。この時間差は $15[\hbar/v]$ で、シミュレーションから得た励起子解離時間の典型的な値である。本研究が用いた transfer energy の典型値 $v = 100\text{meV}$ の場合、解離時間は 150fs 程度になり、実験値の $80 \pm 20\text{fs}$ [23] に近い値を示

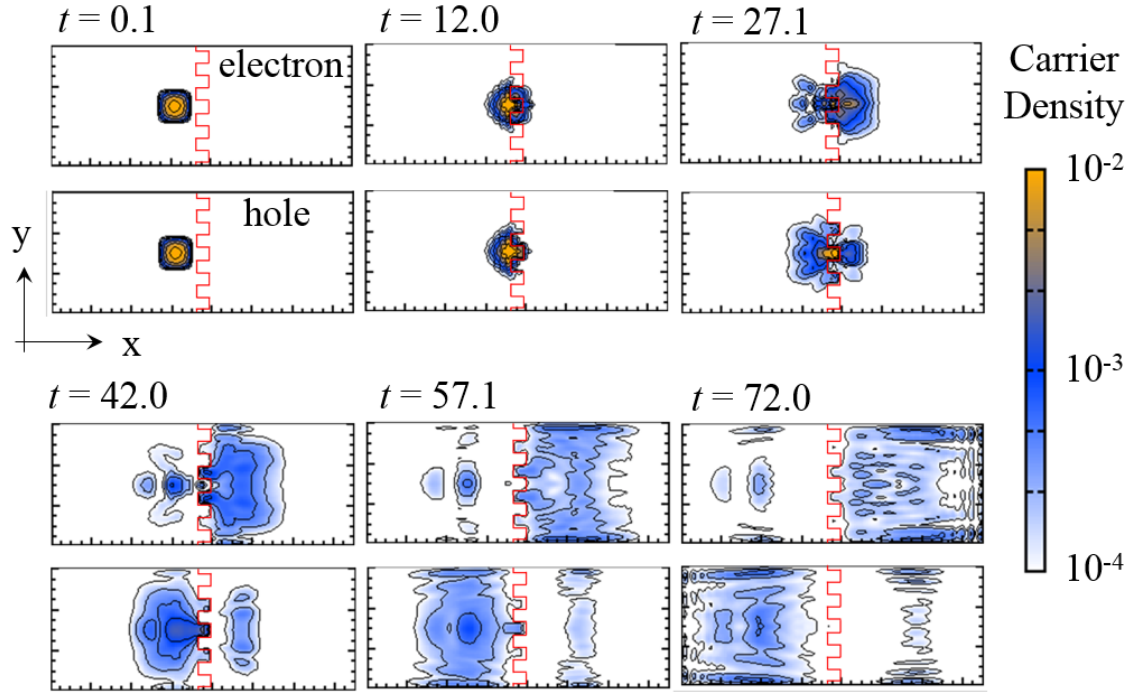


図 3.1: 2次元モデル界面系で励起子波束が散乱される様子。キャリア密度の空間分布をカラーマップと等高線で表現した。各図の中央 ($x \sim 75$) に描かれた赤線は $L_x = 6, L_y = 4, V_{\text{off}} = 3.0$ の周期構造を持つ2次元 D/A 界面。各図は適当な時刻 t におけるスナップショットである。上段：電子密度、下段：ホール密度。

す。ここで、この解離時間は界面から離脱する時間が加味されている。そのため離脱に要する分だけ解離時間を過大評価している。過大評価の幅は数 10fs 程度ではないかと思われる。

一方波束が入射した時刻 $t = 12$ からキャリアが界面を離れる時刻 $t = 72$ までには、長い時間を要している。解離したキャリアの運動量に幅があり、全キャリアが界面から離脱するには時間を要していると考えられる。

終状態の定義 界面で散乱された励起子はドナー・アクセプター領域に移動し、時刻 $t = 70 - 100$ 程度になると界面から全キャリアが離れた（エネルギーが保存するので界面に束縛されない）。上記した観測から散乱された励起子の終状態は透過（T）、反射（R）、解離（D）の3つに分類できる。各終状態の定義は次の通りである。

- T：電子・ホール共にアクセプター領域へ移動
- R：電子・ホール共にドナー領域へ戻る
- D：電子はアクセプター領域へ移動し、ホールはドナー領域へ戻る

各終状態を見出す確率を、十分時間が経った時の波束 $\phi(t \geq 70)$ を用いて次式のように定義したところ、これらは確率保存 $P_T + P_R + P_D = 1$ を満たした。

$$P_T = \sum_{i_e, j_h \in A} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (3.1)$$

$$P_T = \sum_{i_e, j_h \in D} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (3.2)$$

$$P_D = \sum_{i_e \in A, j_h \in D} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (3.3)$$

時刻 $t = 57.1, 72.0$ に見られた、電子とホールが同じ場所で高密度になった波束は R, T 状態の励起子波束である。

先行研究の結果との比較 散乱終状態の扱い方について、本研究と先行研究と比較をしてみる。先行研究では、励起子解離状態と透過・反射状態の関係については議論されていない。例えば先行実験 [24, 25] では散乱終状態のうち解離状態に注目している。また先行理論研究 [18, 20, 26–29] では、励起子の運動は解離過程に限られており、他の状態へは散乱されない。一方で本研究では十分広い空間で励起子を散乱させた。励起子の運動を解離過程に限らず散乱させて終状態を分類し、それらを同じ枠組み上で扱い比較できるようにした。

励起子解離に要する時間は、本研究では 150fs 程度だった。これには界面から離脱する時間が加味されており、数 10fs 程度過大評価していると思われる。また、 v の値を分子に依って変えると、この値も変化する。本研究で得た解離時間は先行研究で得られた解離時間 80 ± 20 fs (実験、[30])、約 100fs 理論、[35]) に近い値である。

3.1.2 散乱終状態確率のバンドオフセット依存性

各終状態を見出す確率とバンドオフセットの関係 図 3.2 には散乱された励起子が解離、透過、反射する確率 P_D, P_T, P_R を band offset V_{off} の関数として示した。

V_{off} が小さい場合 ($V_{\text{off}} < 1.0$)、電子とホールは共に D/A 界面を越えてアクセプター領域に移動し、大きな透過確率 P_T を得る。 V_{off} が少し大きくなって $1.0 < V_{\text{off}} < 1.5$ になると、電子とホールは D/A 界面で反射され始め、 P_T の減少と共に反射確率 P_R が増え始める。 V_{off} が更に大きくなり $V_{\text{off}} \sim 2.0$ となると、解離確率 P_D が急増すると同時に P_T, P_R が減る。この時 band offset V_{off} 、励起子のクーロン束縛エネルギー E_{bind} 、励起子の重心運動エネルギー E_{kin} はそれぞれ $V_{\text{off}} = 2.0, E_{\text{bind}} = 2.4, E_{\text{kin}} = 0.3 - 0.5$ である。入射励起子のうち最大の運動エネルギーを持つ成分が $V_{\text{off}} > E_{\text{bind}} - E_{\text{kin}} = 2.0 - 0.5 = 1.9$ となる事から、励起子が band offset より十分なエネルギーを得てクーロン束縛を破ったと考えられる。

P_D は $V_{\text{off}} \sim 3.5$ でピーク値を示し、更に大きな V_{off} では減少すると同時に P_R が増える。 V_{off} が大きいために D/A 界面の両側では電子の運動エネルギーが大きく異なり、D/A 界面の両側で波動関数の波数に大きな差が生じる。その結果ドナー領域から入射した電子波動関数が D/A 界面を越えにくくなるため、励起子解離（電子が D/A 界面を越える過程）は起きにくくなり、 P_D の減少と共に P_R が増加する。大きな波数差による波動関数の反射は、階段ポテンシャルにおける一電子の散乱過程でも見られる。

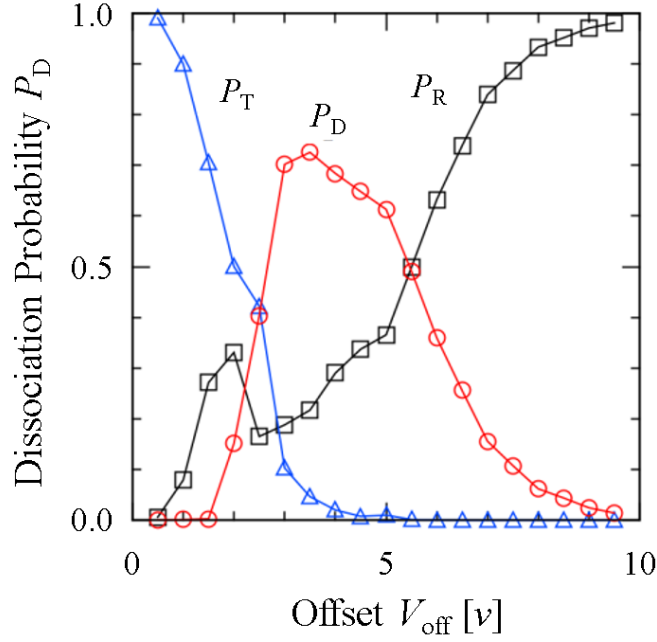


図 3.2: D/A 界面で散乱された束縛励起子が解離、透過、反射状態に至る確率 P_D, P_T, P_R を band offset V_{off} の関数として描いた。 $L_x = 6, L_y = 4$ の周期的に乱れた 2 次元界面の場合で、 $k_x = 1.0$ における結果である。

V_{off} がより大きくなり $V_{\text{off}} \sim 10$ になると $P_R = 1$ となる。ドナードアクセプターの電子・励起子の準位が十分大きくずれたため（すなわちバンドの重なりがなくなったため）、エネルギー保存してドナーに移れなくなったためである。

以上の結果は 1 次元系の場合にもみられる。

本研究で使ったモデルには電子・ホールそれぞれに 1 つの分子軌道を用意した。実際の有機分子ではより多くの分子軌道が存在し、散乱過程に複数の軌道が関わりと予測される。例えば、電子がドナー領域で占有する分子軌道とアクセプター領域で占有する分子軌道の間では、様々なバンドオフセットがとられる。そのため最も単純な近似では、こうした様々なバンドオフセットにおける界面の散乱過程を足した結果が多くの分子軌道を持つ物質での散乱過程と考えられる。その結果、高 V_{off} で起きる励起子の反射確率は抑えられ、その分解離確率大きくなると考えられる。

先行研究の結果との比較 励起子解離に必要な V_{off} の条件は先行研究の指摘と定性的に合致する。本研究の結果からはクーロン束縛以上のエネルギー $E_{\text{bind}} - E_{\text{kin}}$ を V_{off} から得ると解離が起こる。例えば、(HOMO, LUMO の transfer energy $v = 100\text{meV}$ の場合) 解離は $V_{\text{off}} > 190\text{meV}$ で起きた。先行研究 [46, 47] では同様に数 100meV 以上のバンドオフセットがキャリア生成に必要と指摘されている。

これ以降の節では界面構造と励起子解離過程の関係を調べるため、様々な構造を持つ

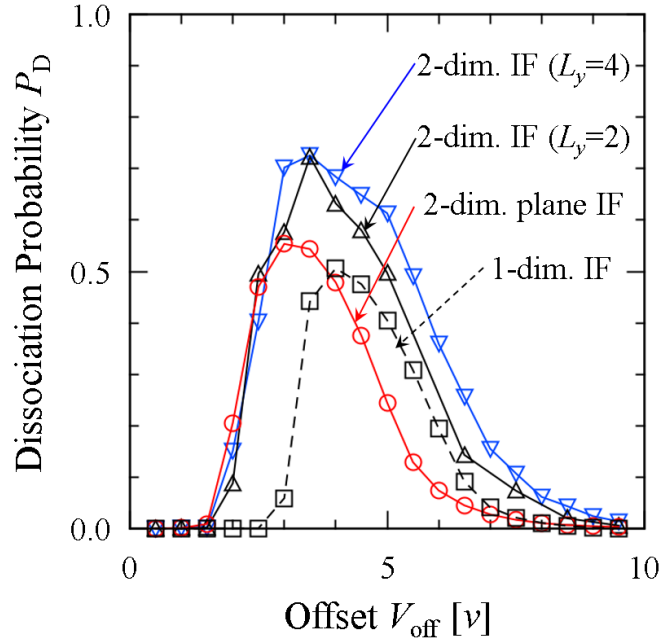


図 3.3: 各 D/A 界面における解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数としてプロットした。黒四角破線は 1 次元清浄界面、赤丸実線は 2 次元清浄界面、青三角と黒三角はそれぞれ $L_y = 4, 2$ の周期的に乱れた 2 次元界面の場合である。周期的に乱れた 2 次元界面構造の凹凸長は $L_x = 6$ である。

D/A 界面における励起子解離確率について考察する。ここで用いた界面構造は 1 次元清浄界面、2 次元清浄界面、2 次元周期構造界面の 3 種類である。界面構造モデルの詳細は 3.2 節で説明する。図 3.3 にはこれら 3 種の D/A 界面における解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数としてプロットした。黒丸破線は 1 次元清浄界面、赤丸実線は 2 次元清浄界面、青三角と黒三角は 2 次元周期構造界面の場合である。全ての界面において、解離確率はある offset の周りでピークとなる。しかしピークとなる offset や解離確率は界面の次元性や構造によって大きく異なっている。

3.1.3 界面構造の次元性と励起子解離確率の関係

図 3.3 に見られる通り、1 次元清浄界面の場合と比べて、各 2 次元界面における解離確率 P_D は大きなピーク値をより低い V_{off} でピークを示している。これは、2 次元系励起子のクーロン束縛エネルギー ($E_{\text{bind}} \sim 2.4$) が 1 次元系励起子の場合 ($E_{\text{bind}} \sim 3.6$) より小さいためである。励起子波束に付与した運動エネルギーの最大値は $E_{\text{kin}} = 0.6$ (1 次元系の場合)、 0.5 (2 次元系の場合) で、励起子解離するのに必要な offset は $V_{\text{off}} > E_{\text{bind}} - E_{\text{kin}} = 3.0$ (1 次元), 1.9 (2 次元) となる。同様の理由で、クーロン相互作用 U_0 が大きくなると解離ピークはより高 V_{off} 側にシフトする。

3.1.4 クーロン相互作用の長距離性と解離確率の関係

用いたクーロン相互作用の関数形における U_1/U_0 比は、系の特性によって変わるパラメータである。このパラメータはサイト1つの大きさ、サイト間の距離、誘電率でおよそ決まる [41]。 U_1/U_0 比は、 $1/r$ の関数形を示す長距離相互作用と、電子とホールが同じサイトに居る場合の相互作用の比率である。この節ではパラメータ U_1/U_0 と励起子解離過程の関係を調べてみる。 U_1/U_0 比を変える度に用意する初期波束も作り直した。前節の結果から1次元系と2次元系での散乱過程は定性的に似てゐるため、ここでは低コストに計算できる1次元系モデルを用いた。

図 3.4 には初期励起子波束のクーロン束縛エネルギー、運動エネルギー E_{kin} と励起子半径を U_1/U_0 比の関数として描いた。運動エネルギーは標準偏差をエラーバーで描いた。 U_1/U_0 が小さくなると、電子とホールが同じサイトに居るとポテンシャルエネルギーを得るが、transfer energy を損する。そのため励起子半径 r_{exc} は小さくなるがクーロン束縛エネルギーは浅くなる。また電子・ホール間距離が短くなると、様々な波数差 $k_{\text{ex}} - k_{\text{hx}}$ を持つ状態が初期励起子に含まれる。相対運動の持つ運動エネルギーの幅が広くなり、 E_{kin} 幅が大きくなったと思われる。 U_1/U_0 を変えても初期波束の持つ運動エネルギーの最大値はあまり変わらず $0.6[v]$ だった。

図 3.5 には、様々な U_1/U_0 比の場合における励起子解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数として描いた。どの場合の結果も大きな違いは見られず、解離確率が $V_{\text{off}} \sim 4.5$ 周辺でピーク値を示す。 U_1/U_0 比が小さくなると励起子が解離し始める V_{off} が小さくなっている。クーロン束縛エネルギーが小さくなり、束縛エネルギー差 $E_{\text{bind}(U_1/U_0=7/8)} - E_{\text{bind}(U_1/U_0=3/16)} = 3.9 - 2.6 = 1.3[v]$ の分だけ低い V_{off} で $V_{\text{off}} > E_{\text{bind}} + E_{\text{kin}}$ を満たせるようになったからである。

解離確率がピークとなる $V_{\text{off}} \sim 4.5$ の周辺では、ピークの低 offset 側では解離確率が減り、高 offset 側では解離確率が増えた。初期波束には様々な波数差 $k_{\text{ex}} - k_{\text{hx}}$ の状態が含まれる。こうした状態には $k_{\text{ex}} < k_{\text{hx}}$ な励起子と $k_{\text{ex}} > k_{\text{hx}}$ な励起子が含まれる。前者の状態は電子の運動量が小さいので、低 $V_{\text{off}} \sim 4.0$ でも入射電子が反射されやすい。入射励起子は offset からエネルギーを貰えなくなって励起子は解離できなくなり、反射する。後者の状態では電子の運動量が大きくホールの運動量は小さいので、高 $V_{\text{off}} \sim 5.5$ でも電子だけが D/A 界面を乗り越えられる（解離）。 U_1/U_0 比が小さくなると励起子半径は小さくなって、電子とホールの波数差 $\propto$ 運動量差が大きくなる。そのため解離確率のピークがやや高 V_{off} 側に偏った。

U_1/U_0 比は、 $1/r$ の関数形を示す長距離相互作用と、電子とホールが同じサイトに居る場合の相互作用の比率である。相互作用が届く距離の指標と見ることも出来て、 U_1/U_0 比が小さくなると相互作用が短距離化する。そこでクーロン相互作用の長距離性という観点から他のクーロン相互作用、例えば短距離の相互作用として典型的な湯川型ポテンシャル

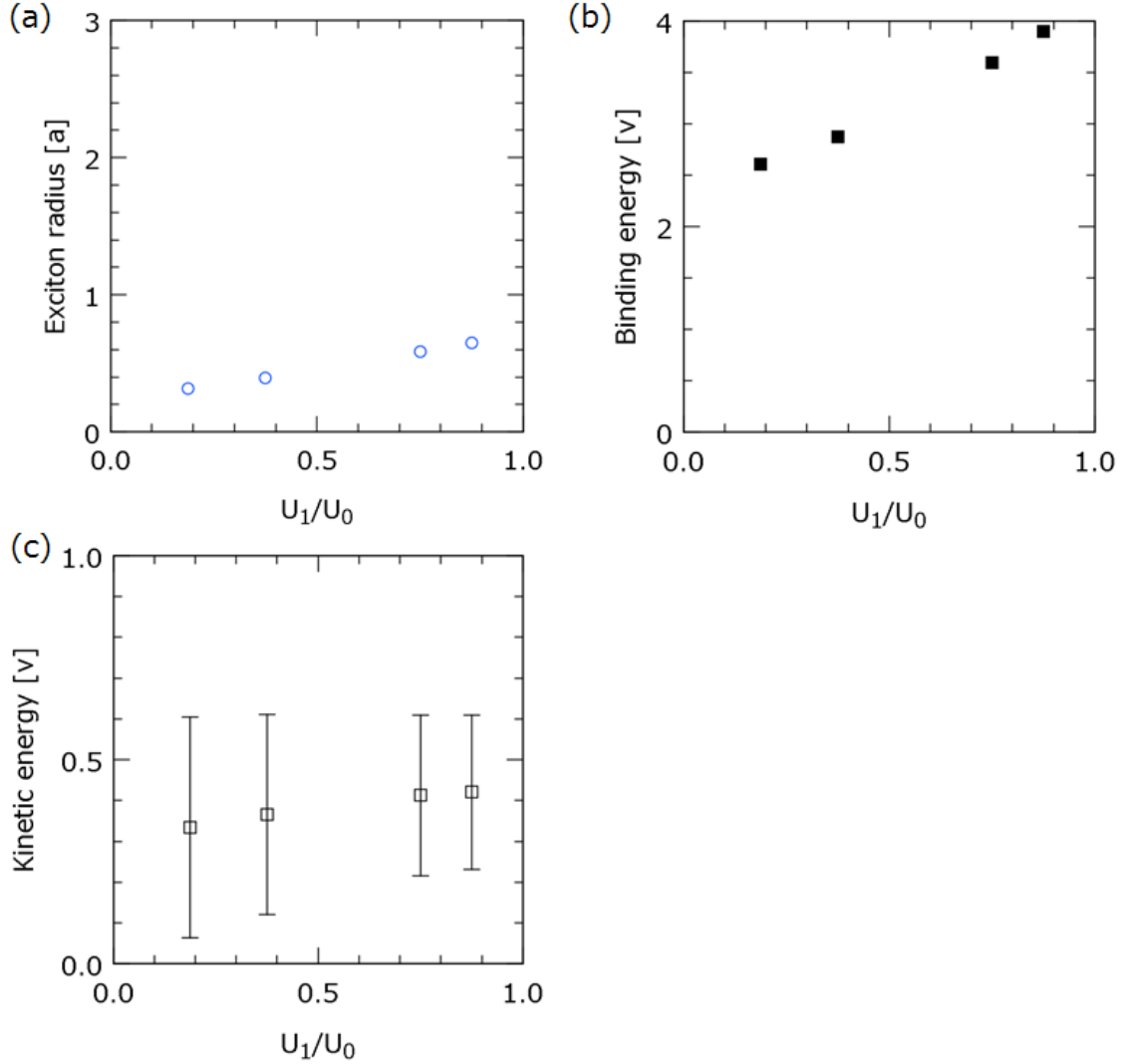


図 3.4: 初期励起子波束の (a) 励起子半径、(b) クーロン束縛エネルギー、(c) 運動エネルギーとその標準偏差、を U_1/U_0 比の関数として描いた。初期励起子波束は $U_0 = 5$ の場合に有限 18 サイト系を対角化して用意し、重心波数 $k_x = 1.0$ を与えた。

$-Ue^{-r/r_{\text{scr}}}$ を模した

$$U_{i,j} = \begin{cases} -U_0 (i = j) \\ -\frac{3}{4}U_0 \exp(-r/r_{\text{scr}}) (|i - j| > 1) \end{cases} \quad (3.4)$$

でも同様の解析を行った。 r_{scr} は遮蔽半径で、この距離程度までしかクーロン相互作用が届かない。結果を図 3.6 に載せる。図から分かるように、定性的には、上記した相互作用距離の変化と同じ結果が得られた。 $r_{\text{scr}} = \infty$ の場合は図 3.5 における $U_1/U_0 = 3/4$ の場合

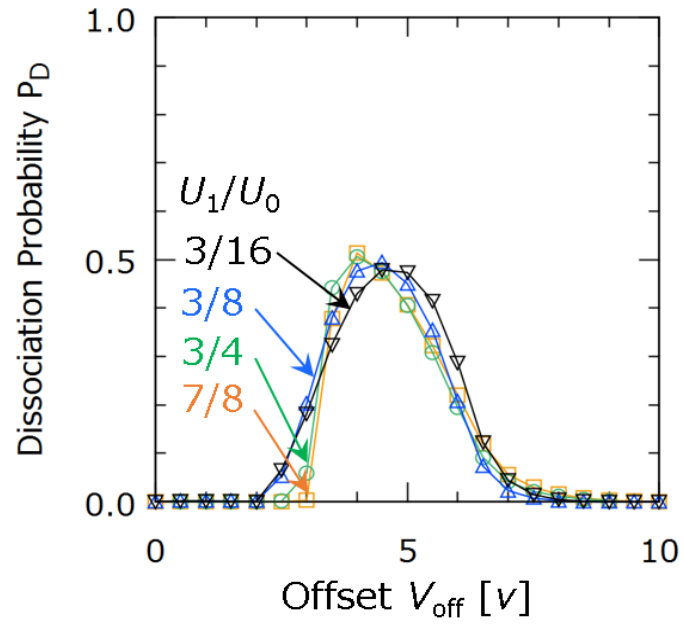


図 3.5: 様々な U_1/U_0 比の場合における励起子解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数として描いた。 $U_1/U_0 = 3/16$ (黒下三角)、 $3/8$ (青上三角)、 $3/4$ (緑丸)、 $7/8$ (橙四角) の場合である。

に対応する。

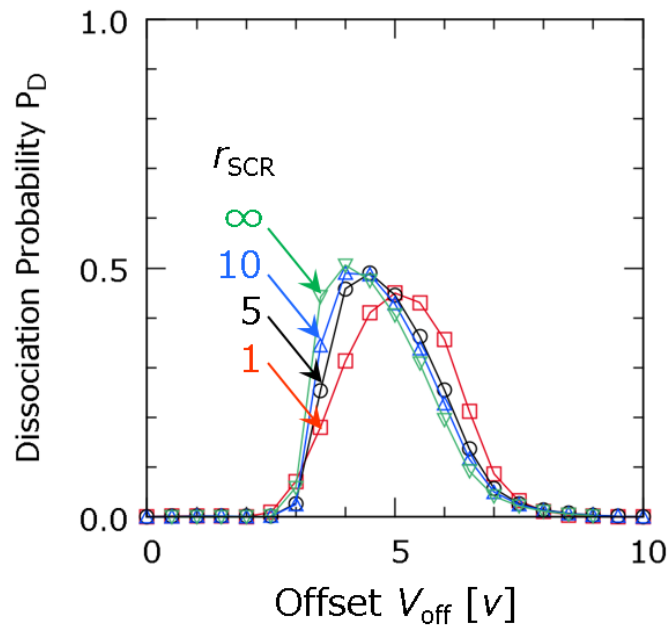


図 3.6: 様々な r_{scr} の場合における励起子解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数として描いた。 $r_{\text{scr}} = 1$ (赤四角)、5 (黒丸)、10 (青上三角)、 ∞ (緑下三角) の場合である。 $r_{\text{scr}} = \infty$ の場合は図 3.5 における $U_1/U_0 = 3/4$ の場合に対応する。

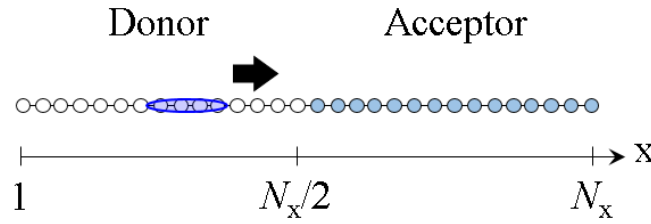


図 3.7: 1次元清浄界面のモデル。白丸がドナーサイトで、青丸がアクセプターサイトである。ドナー領域に書かれている濃い青丸は初期励起波束の範囲を示した模式図である。

3.2 乱れた界面のモデル

この節では、界面構造と励起子解離過程の関係を調べるため、乱れた界面構造のモデルを用意する。モデル界面構造には2次元清浄界面、単純な周期的2次元界面構造、非周期的に乱れた2次元構造の3種類を用意した。3つ目の構造を考える事で界面構造の周期性の影響を考察した。比較として1次元清浄界面も用意した。

清浄界面構造のモデル 構造を持たない綺麗な界面として1次元清浄界面、2次元清浄界面モデルを用意した。図3.7, 3.8に構造を図示する。図3.7が1次元清浄界面、図3.8が2次元清浄界面の場合である。

周期的に乱れた界面構造のモデル 周期的で単純な構造モデルとして2次元凹凸構造を用いた。ここで「周期的」とは同じ大きさ・形状の構造が繰り返し並んでいるの意味であり、周期境界条件（例えば $y = 1$ と $y = N_y$ が繋がってる）の意味ではない。モデルは前章同様に有限閉鎖系（ $y = 1$ と $y = N_y$ は、また $x = 1$ と $x = N_x$ は繋がっていない）である。

図3.9にモデル構造を載せる。白丸がドナーサイト、青丸がアクセプターサイトである。この構造は励起子解離で発生したキャリアの輸送過程を妨げ難く、界面構造と解離過程の関係を調べやすい。このモデル構造を特徴づける量は凹凸の幅 L_y と長さ L_x で、 y 方向のすべての凹凸で同じ長さ・幅である。 L_x と L_y は実験的にはD,A分子種の大きさや試料作成条件（アニール温度・時間）に依存し、 $L_y = \infty$ は清浄界面の場合に対応する。本研究では L_x と L_y をパラメータとしてそれぞれ $1 \leq L_x \leq 10, 1 \leq L_y < \infty$ の範囲で調べた。 L_x を大きくすると必要なサイト数が、したがって計算コストが大きくなるため、 L_x の値を有限にした。

非周期的に乱れた界面構造のモデル 非周期的で単純な構造モデルには、周期構造モデルの L_y を各凹凸でランダムにしたものを用いた。ランダムな L_y には乱数 λ を用いて次式で用意した。

$$L_y = \text{int}(\overline{L_y} + \lambda \Delta L_y + 0.5) \quad (3.5)$$

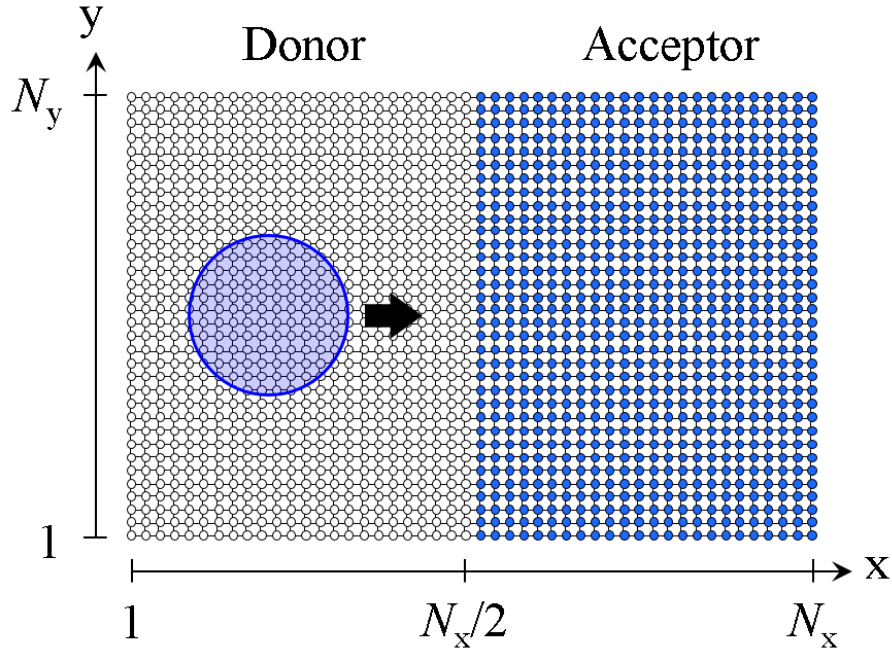


図 3.8: 2次元清浄界面のモデル。白丸がドナーサイトで、青丸がアクセプターサイトである。

$\overline{L_y}$ は L_y の平均値、 ΔL_y は L_y の分布幅で、 λ には Mersenne-Twister [48] で発生させた一様乱数 $-1 \leq \lambda \leq 1$ を用いた。式中の $\text{int}(\dots + 0.5)$ は小数点以下四捨五入を意味する。今回は乱数列 λ を十分多く発生させ、各凹凸の幅を独立に決定した。図 3.10 に用いたモデル構造の代表例を載せる。白い領域がドナーサイトの集まった領域、青い領域がアクセプターの集まった領域である。簡単のため $\overline{L_y} = 4, \Delta L_y = 3$ を、また L_x は全ての凹凸で同じ値 $L_x = 6$ に設定した。この様な乱れ界面構造を 30 通り用意して、励起子解離過程を考察した。

先行研究の結果との比較 本研究で用いるモデル界面構造の特色を、D/A 界面構造とキャリア輸送に関する先行研究の結果と比べてみる。本研究で用いた界面構造モデルは、キャリアや励起子を閉じ込め難い構造である。バルク中と凹凸構造の間にキャリアの移動経路が確保されているためである。その様な移動経路が界面構造により寸断されている場合、解離で生じたキャリアは閉じ込められる [49, 50]。本研究ではこのような輸送過程におけるキャリアのトラップ・閉じ込めには注目していない。そのためキャリアや励起子を閉じ込め難い構造をモデル界面構造として用いた。

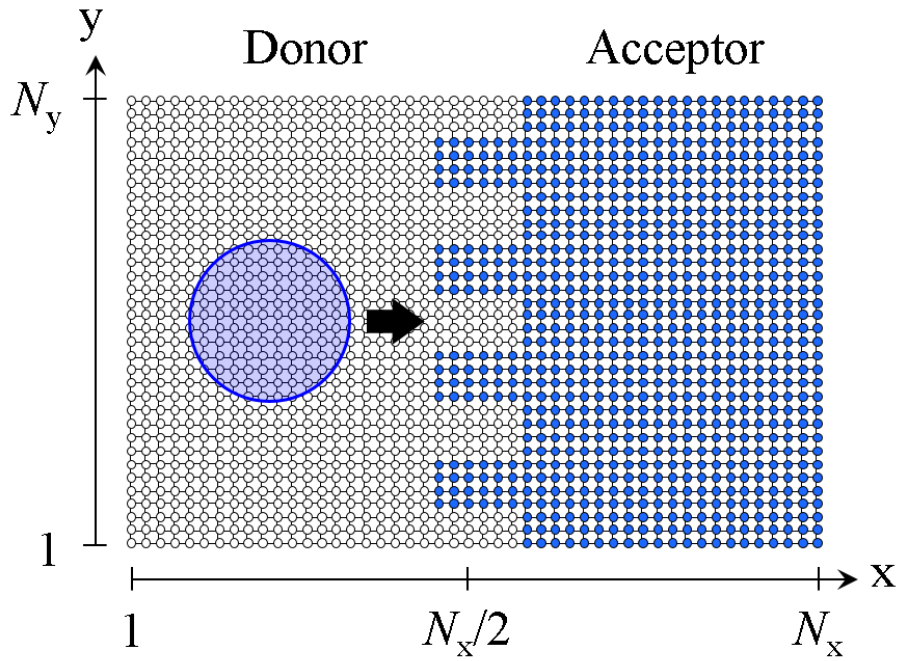


図 3.9: 周期的に乱れた構造を持つ2次元界面のモデルの例。 $L_x = 6, L_y = 4$ の場合を載せた。白丸がドナーサイト、青丸がアクセプターサイトである。

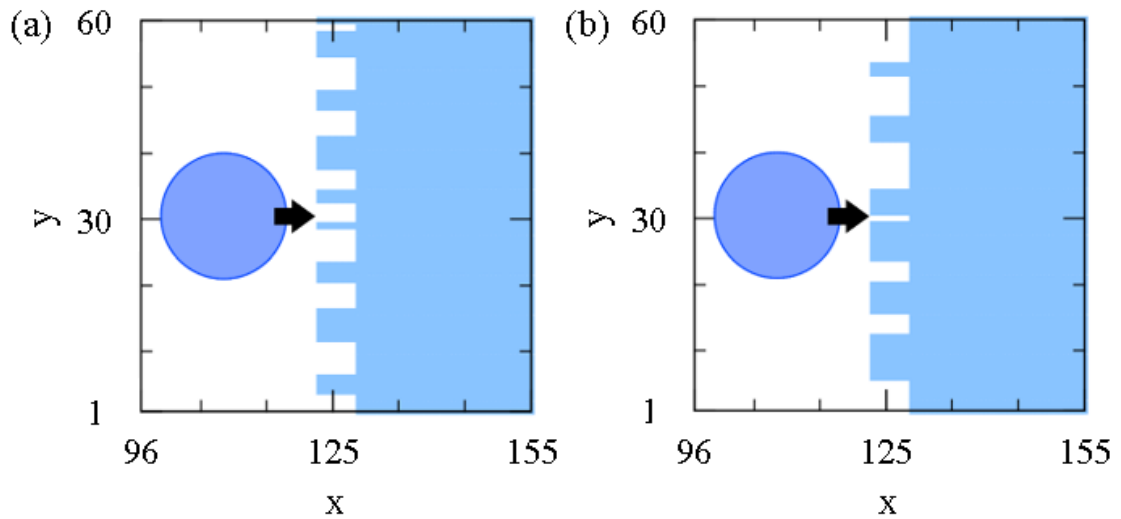


図 3.10: 非周期的に乱れた構造を持つ2次元界面のモデルの例。(a)(b) 共に $\overline{L_y} = 4, \Delta L_y = 3$ の場合に得られた一例である。白い領域がドナーサイトの集まった領域、青い領域がアクセプターの集まった領域である。

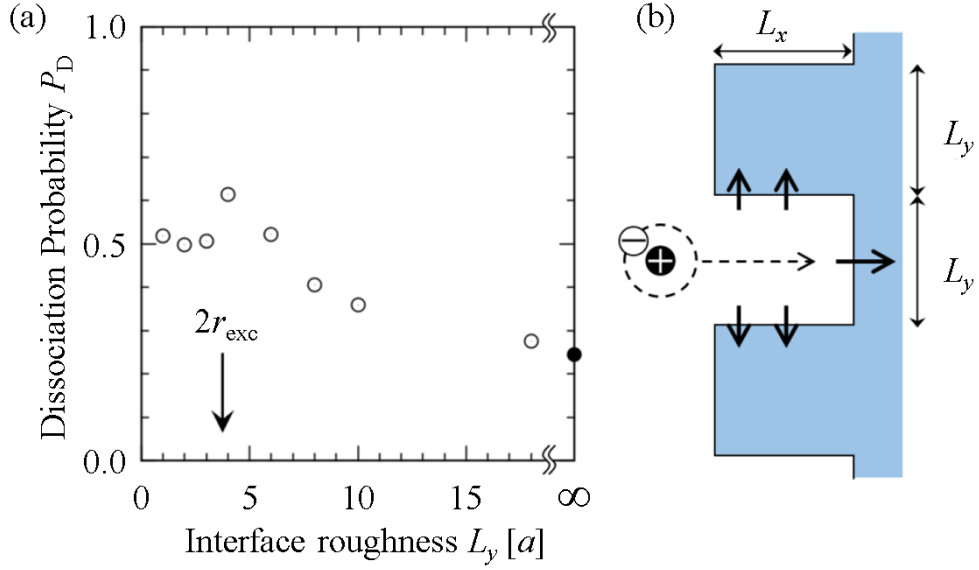


図 3.11: (a) : 2 次元清浄界面及び周期的に乱れた 2 次元界面における解離確率 P_D を凹凸幅 L_y の関数としてプロットした。band offset $V_{\text{off}} = 5.0$ の場合である。 $L_y = \infty$ が 2 次元清浄界面の場合である。(b) : 束縛励起子が周期的に乱れた 2 次元界面に入射する様子のイラスト。 L_y が $2r_{\text{exc}}$ より大きい場合 ($L_y > 4$) である。

3.3 乱れた界面における励起子の解離

3.3.1 周期的に乱れた界面構造における励起子の解離

励起子解離確率の凹凸幅 L_y 依存性 2 次元清浄界面と 2 次元周期構造界面における励起子解離確率を比べる。注目すべき特徴として、清浄界面の場合に比べて界面に構造ができると解離確率 P_D が大きくなっている。特に解離ピークの高 V_{off} 側で顕著に変化している。興味深い事に、清浄界面 ($L_y = \infty$) の場合から $L_y \geq 4$ の範囲で L_y が小さくなっていくと P_D は増加する一方で、 L_y が更に小さくなると P_D は減少し始める。 L_y に対し P_D が非単調に変化している事が分かる。

この特性を詳しく調べるため、図 3.11 (a) には P_D を L_y の関数としてプロットした。ここでは P_D の L_y 依存性が大きい $V_{\text{off}} = 5.0$ を選んだ。前述したとおり、 L_y が ∞ (清浄界面の場合) から小さくなるにつれ P_D が増加し、 $L_y \sim 4$ で P_D は最大となる。 $L_y < 4$ になると P_D はやや減少している。

P_D が $L_y \sim 4$ で最大になった事は界面に入射する束縛励起子の大きさに関係している。図 2.6 には 2 次元系モデルにおける励起子半径 r_{exc} の期待値を U_0 の関数として描いた。今回注目している $U_0 = 5$ の場合は r_{exc} の標準偏差をエラーバーとして描いた。今回用いたクーロン相互作用 $U_0 = 5$ の場合、入射束縛励起子の直径は $2r_{\text{exc}} \sim 4[a]$ 程度である。ここでは励起子半径 r_{exc} の標準偏差も加味している。

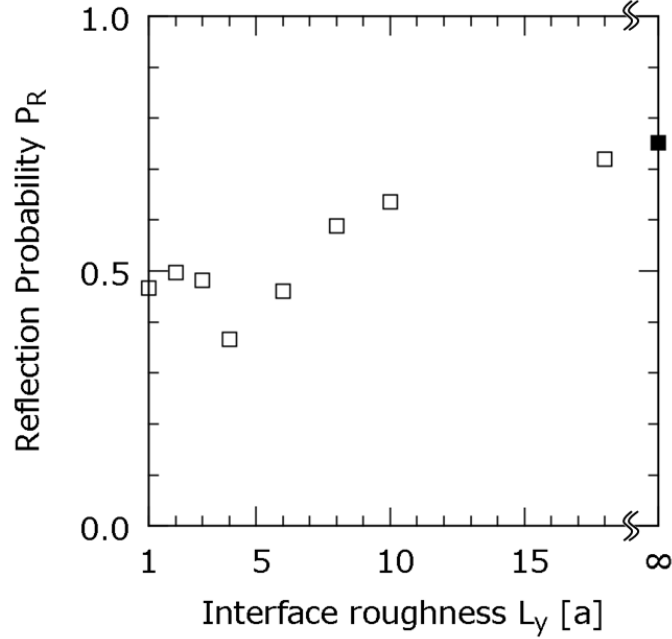


図 3.12: 2 次元清浄界面及び周期的に乱れた 2 次元界面における反射確率 P_R を凹凸幅 L_y の関数としてプロットした。band offset $V_{\text{off}} = 5.0$ の場合である。 $L_y = \infty$ が 2 次元清浄界面の場合である。 L_y が $2r_{\text{exc}}$ より小さくなると ($L_y < 4$)、入射束縛励起子は界面凹凸構造内に進入し難くなって反射確率が増える。

L_y が $2r_{\text{exc}}$ より大きい場合 ($L_y > 4$) は、図 3.11 (b) の様に、入射束縛励起子は界面凹凸構造間に進入できる (図中黒破線矢印)。凹凸構造内部に進入した束縛励起子は x 方向の解離だけでなく、 y 方向にも解離できる (図中の y 方向を向いた黒実線矢印)。 y 方向単位長さ辺りの界面長が $1 + L_x/L_y$ なので、図 3.11 (a) の様に P_D は $1/L_y$ の依存性を示し、 L_y の減少するにつれて P_D が増加すると考えられる。一方で L_y が $2r_{\text{exc}}$ より小さくなると ($L_y < 4$)、入射束縛励起子は界面凹凸構造内に進入し難くなるので、上記のような P_D の増加は抑制される。図 3.12 には反射確率 P_R を凹凸幅 L_y の関数としてプロットした。図 3.12 に見るように、確かにその分反射確率増えていることがわかる。この結果、 P_D は $L_y = 2r_{\text{exc}} \sim 4$ で最大値を示すと考えられる。

励起子解離確率の凹凸長 L_x 依存性 次に、解離確率 P_D の界面凹凸構造長 L_x に対する依存性を考察する。図 3.13 (a) には P_D を L_x の関数として示した。ここで界面構造は $L_y = 2, 4, 6, 8$ の場合を用いた。 U_0 と V_{off} は P_D の L_y 依存性を考察した際と同様に、 $U_0 = 5, V_{\text{off}} = 5.0$ である。

L_y が入射励起子直径より小さい場合 ($L_y = 2 < 2r_{\text{exc}}$)、解離確率 P_D は L_x に依存せず一定値となる。入射励起子が界面凹凸構造内に進入できないため、励起子解離が界面構造

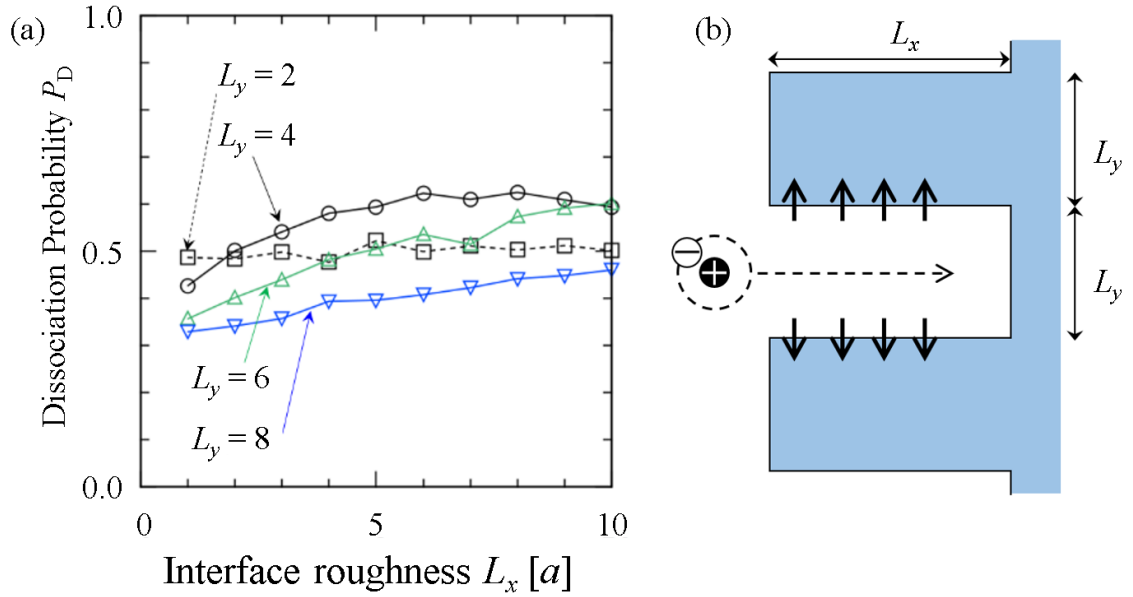


図 3.13: (a) : 周期的に乱れた 2 次元界面における解離確率 P_D を凹凸長 L_x の関数としてプロットした。 $k_x = 1.00$, band offset $V_{\text{off}} = 5.0$ の場合である。(b) : 束縛励起子が周期的に乱れた 2 次元界面に入射する様子のイラスト。 L_x が長い場合を描いた。

(したがって L_x) に依らないからである。 L_y が大きい場合 (例えば $L_y = 8$)、 x 方向に平行な界面の長さが L_x に比例して増えるため、 P_D も L_x に比例して増加する。興味深い事に、 $L_y = 4, 6$ の場合も P_D は L_x に比例して増加する一方で、ある程度以上の L_x では P_D が飽和する。界面凹凸構造内に入射した励起子は x 方向に平行な界面に何度も衝突し、 y 方向に解離する。その結果、 L_x がある程度長さ $L_{x-\text{max}}$ 以上に長くなると y 方向に平行な界面 (凹凸構造の深部) に到達するまえに十分解離するため、 P_D が L_x の変化に対し飽和すると考えられる (図 3.13 (b))。これに関連して、束縛励起子の入射速度 $\propto \hbar k_x$ を小さくすると、 $L_{x-\text{max}}$ も短くなる。図 3.14 には $k_x = 0.75$ の場合における P_D を L_x の関数として示した。 $k_x = 1.00$ であった図 3.13 (a) の場合と比べ、 $L_{x-\text{max}}$ が 0.75 倍程度に短くなっていることが分かる。

これら考察から、半導体界面における励起子の解離確率は、界面構造の影響を強く受けると言える。特に、界面構造の大きさが入射束縛励起子の直径程度の場合に励起子解離確率が最も大きくなる。

先行研究の結果との比較 界面構造乱れによる解離確率の増加は先行実験研究の結果を定性的に説明できる。界面構造乱れは励起子のぶつかる界面の面積を増加させる。その結果、解離確率は界面構造凹凸乱れが励起子と同程度の場合に最大となり、本研究では 30~40 %程度増えた (図 3.11 (a))。ドナーバルク中のフレンケル励起子の大きさは 1nm 程度なので、一分子スケールの界面構造乱れにより解離確率が数 10 %増えるといえる。これは先

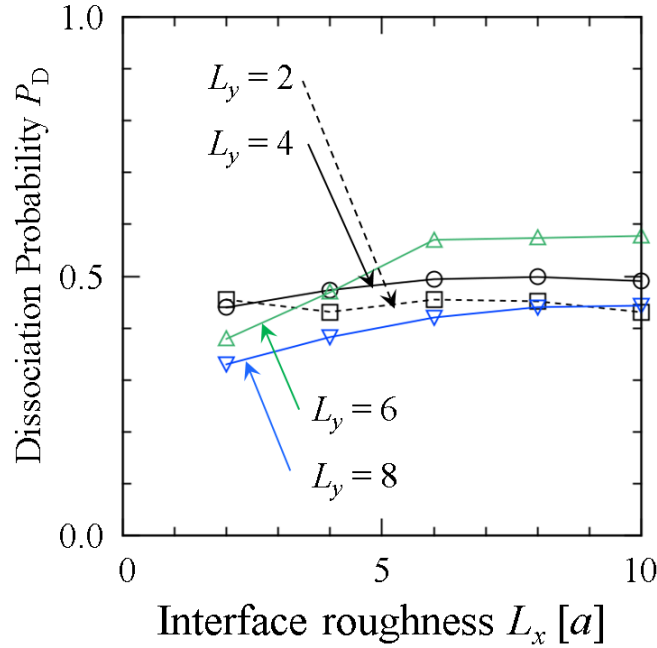


図 3.14: 周期的に乱れた 2 次元界面における解離確率 P_D を凹凸長 L_x の関数としてプロットした。 $k_x = 0.75$, band offset $V_{\text{off}} = 5.0$ の場合である。

行実験の結果、すなわち D/A 界面構造が一分子スケールで入り乱れると解離確率が数 10 % 程度上昇すること（図 1.9, 文献 [32]）を定性的に説明できる。

3.3.2 非周期的に乱れた界面における励起子の解離

非周期的に乱れた界面（以下、単に「乱れ界面」と呼ぶ）における励起子解離を考える。

図 3.15 には用意した 30 通りの乱れ界面における解離確率 P_D を示した。周期的構造の界面の場合と同様に、band offset $V_{\text{off}} = 5$, クーロン相互作用 $U_0 = 5$ の場合である。比較のため $L_y = 4 (= \bar{L}_y)$, $7 (= \bar{L}_y + \Delta L_y)$ の周期構造界面における P_D を青破線で示した。図 3.15 より、乱れ界面における P_D は $L_y = 4$ の周期構造界面における P_D より小さい。周期構造界面における P_D は $L_y = 4 = 2r_{\text{exc}}$ で最大になる事、また乱れ界面における P_D は大まかには $1 \leq L_y \leq 7$ の周期構造界面における P_D が混じった結果になるためである。

興味深い事は、一部の乱れ界面における P_D が $L_y = 7$ の周期構造界面における P_D より小さい事である。このような場合の界面構造を図 3.10 (b) に載せた。図 3.10 (b) から分かるように、 $y = 30$ 付近でドナー領域からとても細い凹凸構造がアクセプター側に伸びている。この領域はとても細いため、ドナーから入射する束縛励起子はこの凹凸内に進入し難く、励起子解離にあまり効かない。その結果、両側にあるアクセプター領域は一つに繋がった幅広い界面として効き、 P_D が低くなったと考えられる。

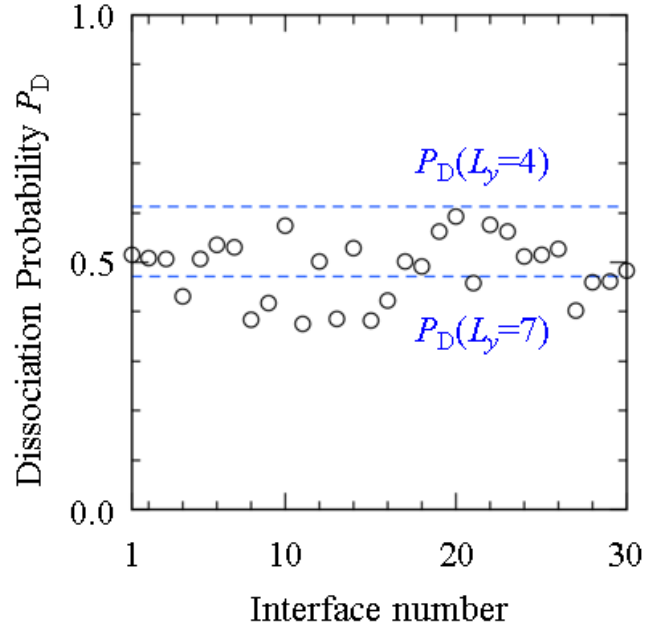


図 3.15: 用意した 30 通りの 2 次元乱れ界面における解離確率 P_D 。band offset $V_{\text{off}} = 5.0$ の場合である。比較のため $L_y = 4(= \bar{L}_y)$, $7(= \bar{L}_y + \Delta L_y)$ の周期構造界面における P_D を青破線で示した。

この結果から、ドナー分子が作るとても細い界面構造は励起子解離に有効ではないと言える。

3.4 3章のまとめ

本節では、3章の内容を簡単にまとめる。まず3.1節では、最も典型的な散乱過程を例に、散乱の基本的な性質を論じた。つまり、散乱の終状態には透過・反射・解離状態があること、LUMO、HOMO エネルギーの不連続量である界面のバンドオフセット V_{off} を変化させると、これら状態に遷移する確率がどのように変化するか等である。特に、解離は束縛エネルギーと波動関数の界面での接続が原因となって、限られた V_{off} 値の領域でのみ値を持つことを示した。また、解離にかかる時間、解離に必要な V_{off} の具体的な値、解離の界面次元依存性、解離のキャリア間相互作用依存性等の基本的な性質も議論した。

次に、3.2節で乱れた界面のモデルを設定し、3.3節で開発した方法を用いて乱れと励起子解離確率の関係を調べた。乱れとしては、界面の周期的・非周期的な凸凹を採用した。結果を解析することで、解離確率は界面の凸凹を考慮した”界面長”に比例すること、凸凹のスケールが励起子の大きさ程度で最大の解離確率となること、凸凹が不規則になると解離確率が減少すること等を明らかにした。この結果は、D/A 界面に構造乱れが存在すると、励起子解離によるキャリア生成確率は数10%増え発電効率が上がるという最近の実験結果の妥当性を説明するものである。特に、10%という order は妥当な大きさであることがわかった。乱れた界面を扱った理論研究は、本研究は初めてである。

第4章 高エネルギー・密度励起における散乱過程

4.1 乱れた界面における hot 励起子の解離

4.1.1 hot 励起子について

ドナーバルク中に光生成した励起子は、界面へ拡散する間に電子・格子相互作用を通じてエネルギーを散逸し、より低エネルギーの束縛励起子状態に至ることが多い。一方で励起子が D/A 界面ごく近傍に光生成した場合は、高エネルギーの束縛励起子状態 (hot 励起子) のまま D/A 界面に入射して散乱されると期待される。この節では D/A 界面における hot 励起子の解離過程について考察する。

初期 hot 励起子波束の用意 hot 励起子の波束には有限 10×10 site 系の固有状態を用いた。有限 site 系の対角化で得る状態のうち、低エネルギー領域における固有状態の多くは励起子の重心運動が励起された状態である。高エネルギーの束縛励起子状態 (特にその固有ベクトル) を得るには、十分な数値計算精度を保ちつつハミルトニアン (式 (2.1)) を対角化する必要がある。これを踏まえ、前節で用いた有限 18×18 site 系よりは小さな有限 10×10 site 系のエネルギー固有状態を初期波束として用いた。

図 4.1 (a) には 10×10 site 系における励起子の状態密度 $D(E)$ をエネルギー E の関数として描く。 $E > -8.0$ に見られる連続状態は 2 次元非束縛励起子の準位で、 $D(E) \propto E$ になっている。運動の自由度が D 次元の系では一般に状態密度 $D(E)$ は $D(E) \propto E^{D/2-1}$ となる。2 次元非束縛励起子の場合、運動の自由度は 4 (電子の 2 自由度とホール の 2 自由度の和) なので $D(E) \propto E^{4/2-1} = E$ となる。一方で $E < -8.0$ のエネルギー固有状態を調べたところ、 $E = -10.25$ に s -like な束縛励起子状態が、 $E = -8.64$ に p_x, p_y -like な束縛励起子があった。図 4.1 (b)-(d) にそれぞれの場合における、ホールから見た電子密度の分布 (式 (2.3)) を位置の関数として示した。これら状態の広がり幅は 10×10 site 系より十分小さく、初期励起子として用いることが出来る。 $E < -8.0$ に見られる他のエネルギー固有状態は、重心運動が励起された s -like な束縛励起子状態であった。

この節の以下では p_x, p_y -like な束縛励起子状態 (以下、単に p_x 励起子、 p_y 励起子と呼ぶことにする) を初期 hot 励起子状態として用い、hot 励起子に関して D/A 界面における励起子解離確率を前節と同様に考察する。

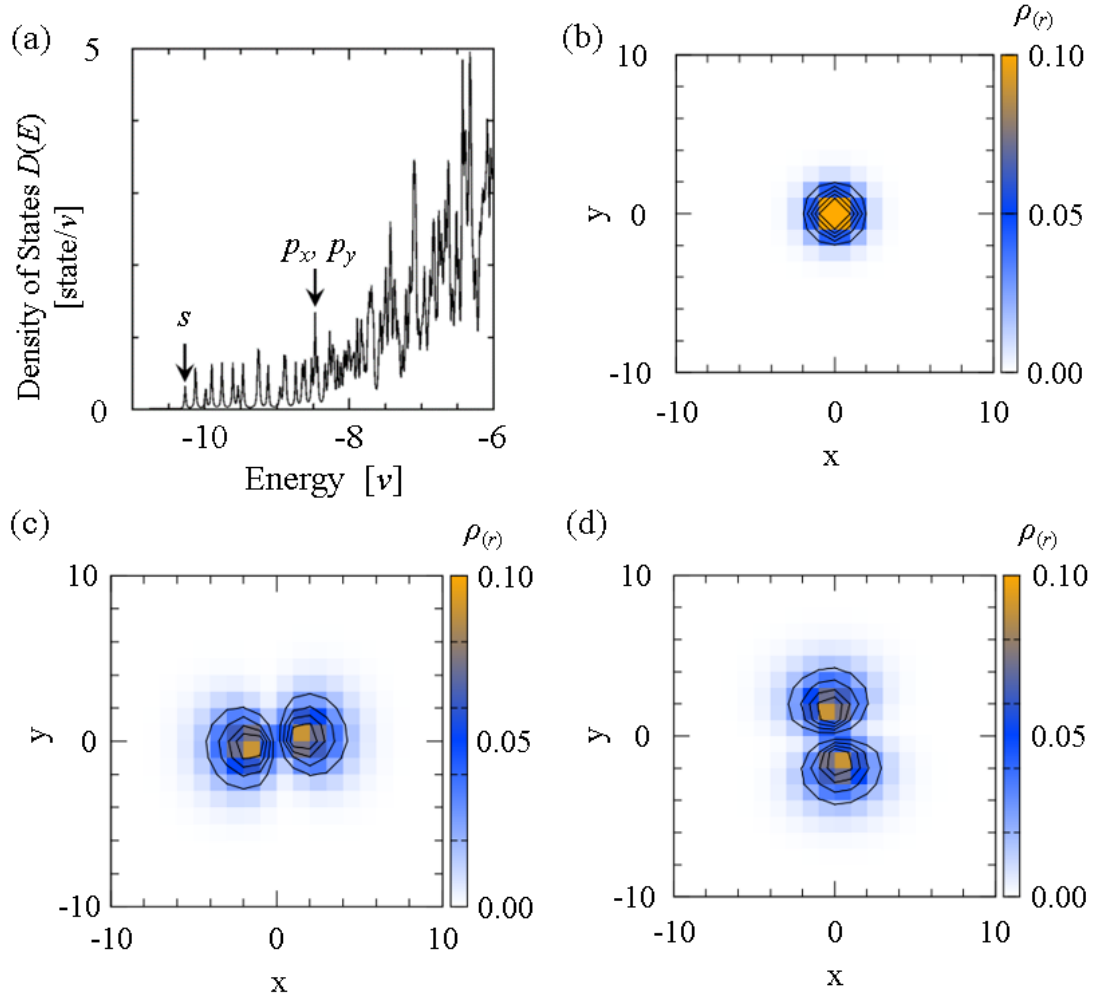


図 4.1: (a): 有限 10×10 site 系における励起子の状態密度 $D(E)$ をエネルギー E の関数として描いた。図中には s, p_x, p_y -like な束縛励起子の準位を矢印で示した。(b)-(d): s, p_x, p_y -like な束縛励起子における電子密度の分布 $\rho_{\Delta(x,y)}$ (式 (2.1)) を位置 x, y の関数として描いた。図ではホールが原点 $x = y = 0$ に置かれている。

4.1.2 hot 励起子の解離

清浄界面の場合 図 4.2 (a) には、 s -like な束縛励起子（以下、単に s 励起子と呼ぶことにする）と p_x, p_y 励起子の場合における励起子解離確率 P_D を band offset V_{off} の関数として示した。ここでは 2 次元清浄界面を用いた。図で見られる様に、 s 励起子に比べて p_x, p_y 励起子の P_D ピークはピーク値が高くなると同時に低 V_{off} 側にシフトする。 s 励起子に比べて p_x, p_y 励起子のクーロン束縛が浅いためである。また p_y 励起子の P_D は p_x 励起子の場合に比べ、全般的に大きくなっている。図 4.2 (c) に図示した様に、 p_y 励起子は y 方向に長く、

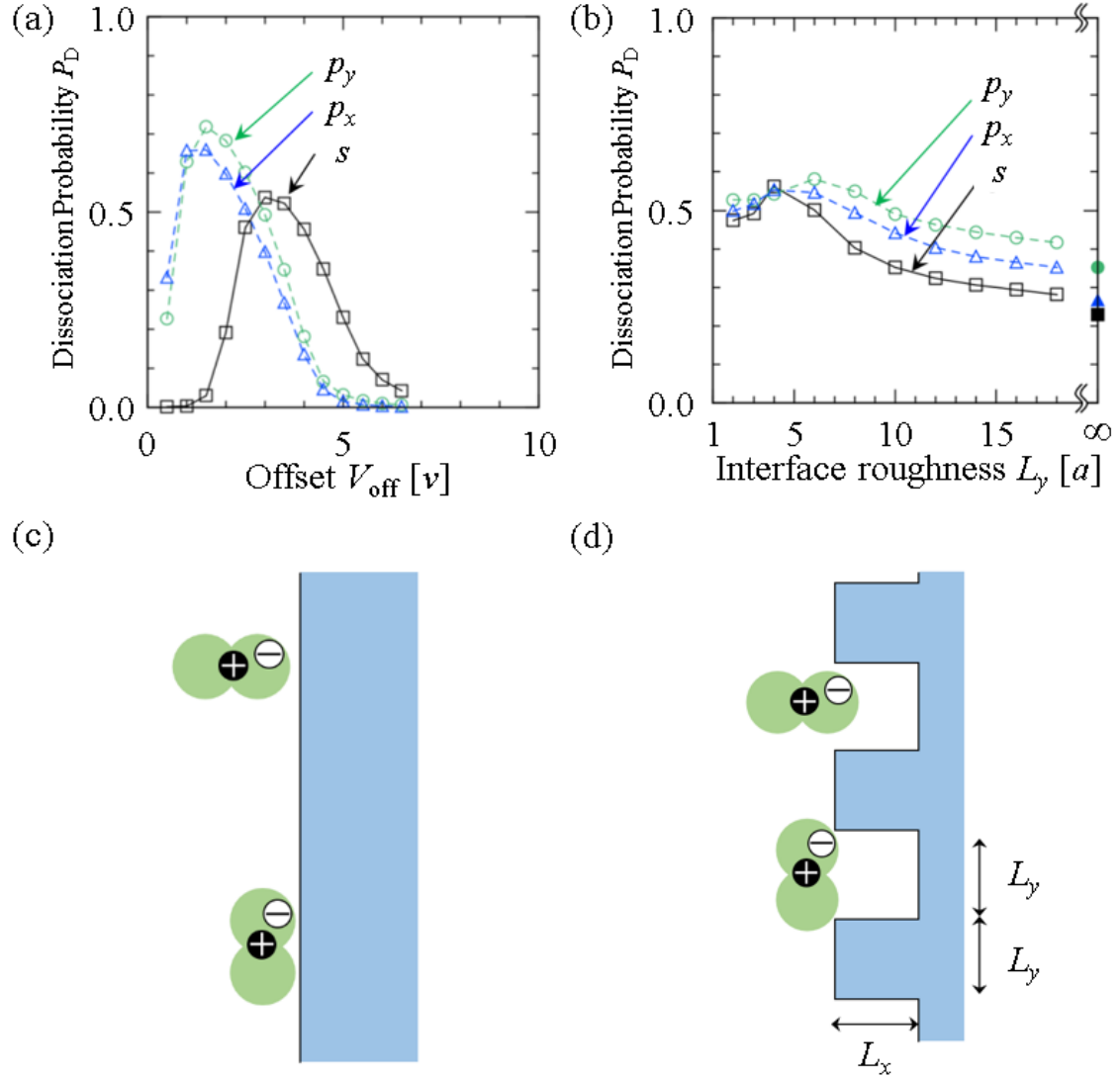


図 4.2: (a)、(b) : s, p_x, p_y 励起子の解離確率 P_D を (a) band offset V_{off} 及び (b) 界面凹凸構造の幅 L_y の関数として示した。(a) は 2 次元清浄界面、(b) は周期的に乱れた 2 次元界面 ($L_x = 6, V_{\text{off}} = 5.0(s), 3.5(p_x, p_y)$) の場合である。黒四角実線 : s 励起子、青三角破線 : p_x 励起子、緑丸破線 : p_y 励起子の場合である。(c)、(d) : 2 次元の (c) 清浄界面及び (d) 周期的に乱れた界面へ入射する p_x, p_y 励起子と界面の位置関係を表した模式図。白い領域がドナー領域、青い領域がアクセプター領域で、図中央の黒線が D/A 界面である。ドナー領域で 8 の字状に緑で塗られた図形は p_x (上側)、 p_y (下側) 励起子を表す。

2 次元清浄界面で感じる衝突散乱断面積が p_x 励起子の場合より大きくなったためだと考えられる。

乱れた界面の場合 図 4.2 (b) には周期構造を持つ 2 次元界面における s, p_x, p_y 励起子の解離確率を、界面凹凸構造の幅 L_y の関数として描いた。用いた界面凹凸構造の長さは $L_x = 6$ である。 s 励起子と p_x, p_y 励起子はクーロン束縛エネルギーが異なるため、ここでは s 励起子に関し $V_{\text{off}} = 5.0$ の、 p_x, p_y 励起子に関し $V_{\text{off}} = 3.5$ の界面で調べた。

前節の図 (3.11) (a) の場合と同様に、 L_y が励起子直径より大きい限りでは、 L_y の減少と共に P_D が増加する。ところで s, p_x 励起子と比べると、 p_y 励起子は y 方向に長く界面凹凸構造内に進入し難いため (図 4.2 (d))、 s, p_x 励起子より大きな L_y で P_D が最大となる。その結果 L_y が小さな界面構造の場合、 p_y 励起子の感じる実効的な散乱断面積は s, p_x 励起子の場合に比べて減ってしまう。合わせて、清浄界面 ($L_y = \infty$) では p_x 励起子より p_y 励起子の方が解離しやすいのに対し、 L_y が小さな構造の界面においては p_x 励起子と p_y 励起子の解離確率差が小さくなっている。

4.2 D/A 界面における荷電励起子の散乱過程

界面近くには、解離したキャリアが多く、光励起がそのキャリアと結合した荷電励起子が生成される。この節では、荷電励起子の散乱を考える。荷電励起子では粒子が増えるために、計算が困難になる。そこでここでは 1 次元系のみを考える。

4.2.1 モデル

サイト・分子軌道・キャリア配置の設定 図 4.3 にモデル界面と初期荷電励起子波束の様子を図示する。ここでは電子が 1 個・ホールが 2 個の場合を書くが、電子が 2 個・ホールが 1 個の場合も同様である。励起子の場合と異なり、HOMO には 2 つのホール h_1, h_2 を置いた。ホール間にはクーロン斥力が、両ホールと電子間にはクーロン引力が働く。ホール間の粒子統計性については、考慮しない場合 (Trion) と考慮した場合 (Trion (anti-sym.)) の両方で結果を比べた。考慮しない場合は、ホールが別のバンドにいる場合、または別の正の粒子がいる場合と考えてもよい。それ以外は励起子の場合 (2 章) に用いた 1 次元清浄界面と同様である。

ハミルトニアン 荷電励起子モデルに用いたハミルトニアンを式 (4.1) に書く。ここでは電子が 1 個・ホールが 2 個の場合を書く。

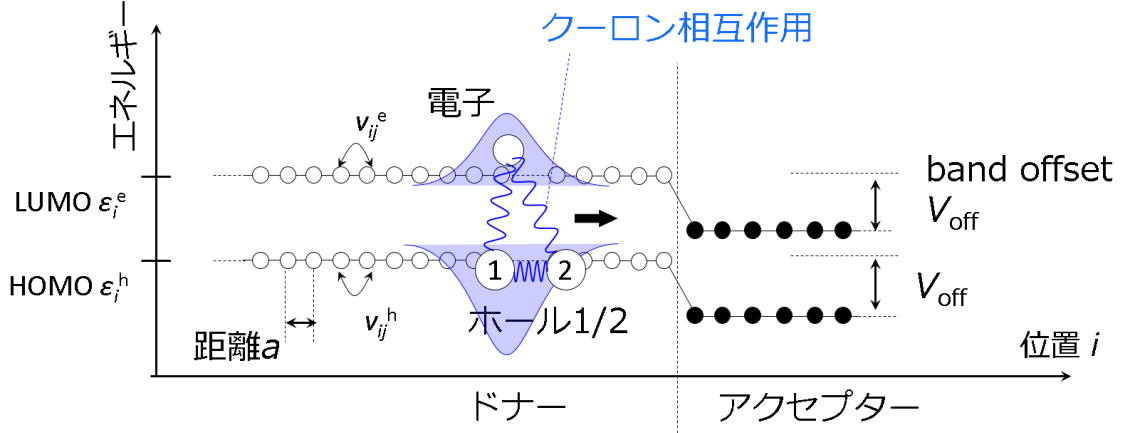


図 4.3: 荷電励起子モデルにおける D/A 界面と初期荷電励起子波束の様子。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \sum_i \epsilon_i^e a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j} v_{ij}^e (a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) \\
& + \sum_{\sigma=1}^2 \left\{ \sum_i \epsilon_i^{h\sigma} b_{h\sigma,i}^\dagger b_{h\sigma,i} + \sum_{i,j} v_{ij}^{h\sigma} (b_{h\sigma,i}^\dagger b_{h\sigma,j} + b_{h\sigma,j}^\dagger b_{h\sigma,i}) \right\} \\
& - \sum_{\sigma=1}^2 \sum_{i,j} U_{i,j} a_i^\dagger b_{h\sigma,j}^\dagger b_{h\sigma,j} a_i + \sum_{i,j} U_{i,j} b_{h1,i}^\dagger b_{h2,j}^\dagger b_{h2,j} b_{h1,i} \quad (4.1)
\end{aligned}$$

第 1,2 項は電子の on-site energy と transfer energy、第 3 項はホール h_σ ($\sigma = 1, 2$) の on-site energy と transfer energy、第 4、5 項はそれぞれ電子-ホール間クーロン引力相互作用、ホール間クーロン斥力相互作用である。ここで $b_{h\sigma,i}^\dagger, b_{h\sigma,i}$ はそれぞれサイト i におけるホール h_σ の生成・消滅演算子である。2 ホールの生成・消滅演算子の反交換関係は、ホール間の粒子統計性を考慮しない場合は $\{b_{h\sigma,i}, b_{h\sigma',j}^\dagger\} = 0$ 、考慮する場合は $\{b_{h\sigma,i}, b_{h\sigma',j}^\dagger\} = \delta_{i,j} \delta_{h\sigma,h\sigma'}$ とした。ホール間の粒子統計性を考慮する場合はハミルトニアンから σ の和を削除すればいい。ここで δ はクロネッカーのデルタである。 $\epsilon_i^{h\sigma}, v_{ij}^{h\sigma}$ はそれぞれホール h_σ の、サイト i における on-site エネルギーと最近接サイト i, j 間の transfer energy である。その他の記号は励起子の場合 (2 章) と同様である。

荷電励起子波束の記述方法 励起子の場合 (2.2.1 節) と同様に、荷電励起子の状態を波動関数 $|\phi\rangle = \sum_{i_e, j_{h1}, k_{h2}} \phi_{(i_e, j_{h1}, k_{h2})} |i_e, j_{h1}, k_{h2}\rangle$ で表現する。基底関数は $|i_e, j_{h1}, k_{h2}\rangle \equiv a_i^\dagger b_{h1,j}^\dagger b_{h2,k}^\dagger |0\rangle$ で定義する。 $|0\rangle$ は基底状態である。

基底関数を現す添え字について述べる。2 ホールの粒子統計性を考慮しない場合、 j_{h1}, k_{h2} は独立に値を取って $j_{h1}, k_{h2} = 1, \dots, N$ である。2 ホールの粒子統計性を考慮する場合、

j_{h1}, k_{h2} の関係に制限がついて、 $j_{h1}, k_{h2} = 1, \dots, N$ かつ $j_{h1} < k_{h2}$ である。1次元系モデルでは粒子統計性により2つのホールが入れ替われない。これは1次元系の特異性だが、本研究で注目した範囲では、後に見るように、この特異性に由来する目だった結果は特には見られなかった。

基底関数を反対称化する際、例えばサイト1と2にホールが居る状態 $|12\rangle, |21\rangle$ を用いて、第2量子化しない場合は $(|12\rangle - |21\rangle) / \sqrt{2}$ を新たな基底関数とする。ここではホール座標のみを書いた。この方法では、粒子の位置座標に制限をつけず、ハミルトニアンでは粒子に関する和 $\sum_{\sigma}$ が必要となる。一方本研究ではハミルトニアンが巨大なため、なるべくハミルトニアンが疎となるように工夫して計算コストを減らしたい。そのため、今回は粒子の位置座標に制限をつけ、用いる基底関数の個数を減らした。つまり、反対称化した基底関数 $(|ij\rangle - |ji\rangle) / \sqrt{2}$ を本研究では $|ij\rangle, i < j$ と呼んでいる。粒子統計性を考慮しない場合と同じハミルトニアンのうち、ホール座標を制限された基底関数で表現すると、ごく一部の行列要素だけが生き残る。これを活用すると、励起子の場合と同じアルゴリズムを用いて容易に計算コストを減らせる。

荷電励起子に関する相対分布は、あるキャリアの周りに他二つのキャリアどの位置に、どの位の確率で存在するかを意味する。例えば電子の周りに居る2ホール密度の分布で、この確率分布は励起子波動関数 $\phi_{(i_e, j_{h1}, k_{h2})}$ を用いて

$$\rho_{\Delta(j_{h1}-i_e, k_{h2}-i_e)} \equiv \sum_{i_e} |\phi_{(i_e, j_{h1}, k_{h2})}|^2 \quad (4.2)$$

で求められる。全空間で和をとると波動関数のノルムに一致する。

パラメータの設定 励起子の場合と同様に $U_0 = 5$ を使い、band offset についてはドナー・アクセプター分子種の組み合わせを表すパラメータとして $0 \leq V_{\text{off}} \leq 10.0$ の範囲を調べた。初期波束に与えた波数 k_x は $0.5 \leq k_x \leq 1.5$ の範囲で調べた。

4.2.2 計算方法

初期波束の用意

初期荷電励起子波束は有限 N サイト系を対角化して用意した。基底関数を反対称化していない場合は $N = 20$ サイト系を用いた。基底関数を反対称化するとホール同士がパウリ排他律で反発し波束が広がるため、反対称化していない場合より大きな $N = 30$ サイト系を用いた。

反対称化していない場合に得られた初期波束について、電子周りの2ホール密度分布を図4.4に載せる。電子が二つのホールの間に位置し、ホールを束縛している様子が見られる。キャリア間距離は電子・ホール間が約 $1[a]$ 、ホール間が約 $2[a]$ になっている事が分る。反対称化した場合は2ホールを区別できないため基底関数が制限され、 $x_{h1} < x_{h2}$ のみに

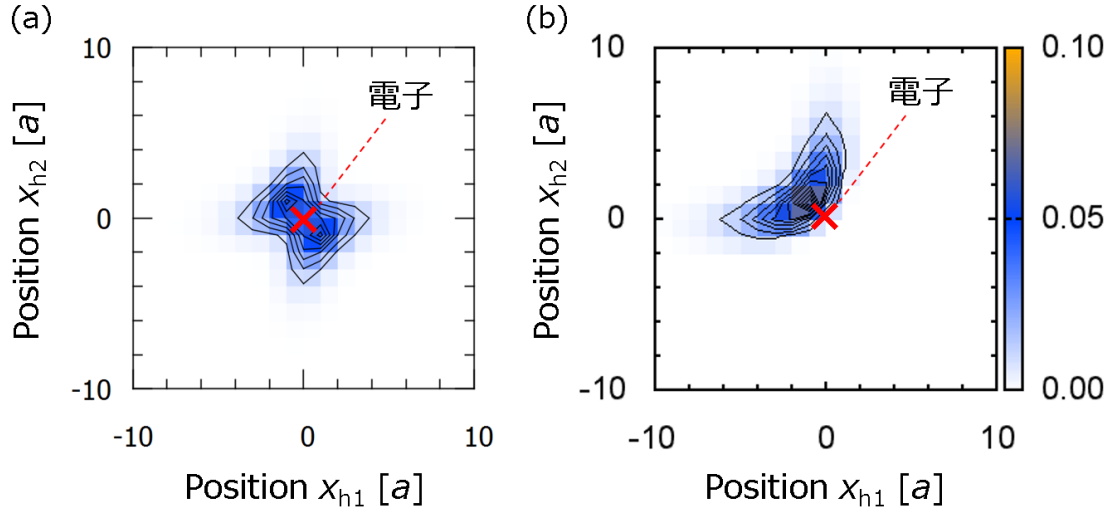


図 4.4: 電子周りの 2 ホール密度分布を、ホール位置座標の組 (x_{h1}, x_{h2}) の関数として描いた。(a) : 反対称化していない場合、(b) : 反対称化した場合。キャリア密度は $(x_{h1}, x_{h2}) \sim (1, -1), (-1, 1)$ で大きくなっており、電子が二つのホールの間に位置してホールを束縛している様子が見られる。反対称化した場合は 2 ホールを区別できないため基底関数が制限され、 $x_{h1} < x_{h2}$ のみに分布が現われる。

分布が現われる。反対称化するとホール同士がパウリ排他律で広がる。この影響で電子・ホール間距離も伸びたと思われる。

図 4.5 には最低値固有状態のクーロン束縛エネルギー $E_{\text{bind}(U_0)}$ をクーロン相互作用 U_0 の関数として示す。図 4.5 (a) に、荷電励起子について、2 ホールの統計性を考慮した場合としない場合の両方を載せた。比較のため励起子と自由ホールの組の場合も載せた。この場合のクーロン束縛エネルギーは励起子のクーロン束縛によるものである。図 4.5 (b) には、「励起子と自由ホールの組」と荷電励起子の $E_{\text{bind}(U_0)}$ 差 $\Delta E = E_{\text{Trion}} - E_{\text{Exciton+free}}$ (つまり荷電励起子の束縛エネルギー) をプロットした。 $-\Delta E$ は荷電励起子からホールを一つ引き剥がすのに必要なエネルギーである。 $U_0 = 5$ の場合、 $E_{\text{bind}(U_0)} = -4.0$ (荷電励起子、反対称化せず), -3.8 (荷電励起子、反対称化あり), -3.6 (励起子+自由ホール)、また $-\Delta E = 0.4$ (荷電励起子、反対称化せず), 0.2 (荷電励起子、反対称化あり) だと分かる。反対称化するとホール同士がパウリ排他律で広がる。この影響で電子・ホール間距離も伸び、反対称化しない場合と比べてクーロン束縛エネルギーが少し小さくなったと思われる。

時間発展の方法と計算コスト

励起子の場合と同様に、時間依存の Schrödinger 方程式を数値的に解いて波束を時間発展させた。励起子と同様にクランク・ニコルソン法 (式 (2.11)) と改良オイラー法 (式 (2.12))

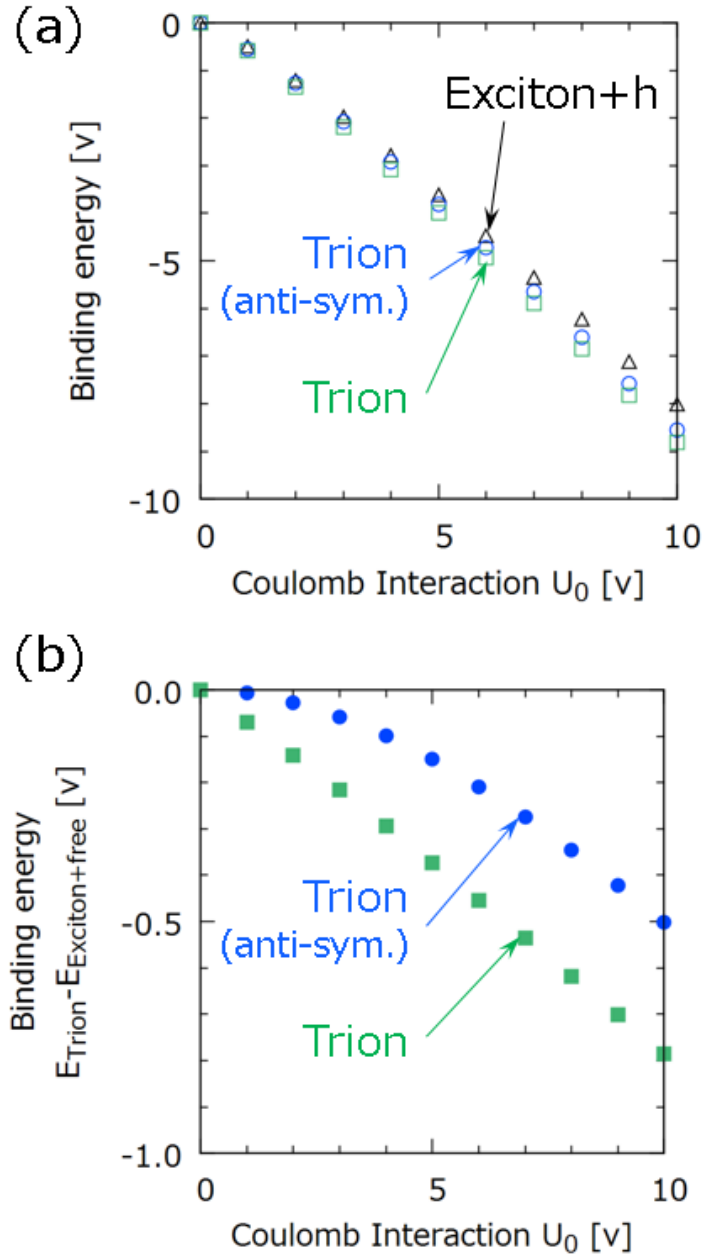


図 4.5: (a) : 初期荷電励起子波束のクーロン束縛エネルギー $E_{\text{bind}(U_0)}$ をクーロン相互作用 U_0 の関数として描いた。(b) : 「励起子と自由ホールの組」と荷電励起子の $E_{\text{bind}(U_0)}$ 差 ΔE をクーロン相互作用 U_0 の関数として描いた。 $-\Delta E$ は荷電励起子からホールを一つ引き剥がすのに必要なエネルギーである。緑四角 : 2 ホールの統計性をしない場合の荷電励起子、青丸 : 2 ホールの統計性をした場合の荷電励起子、黒三角 : 励起子と自由ホールの組。

を用いた。

荷電励起子は3粒子なので N サイト系でモデルハミルトニアンが N^3 次元となる。 N が大きくなる程励起子の場合より計算コストが高くなる。本研究では計算コストが比較的少ない1次元400サイトの清浄界面を用いて考察した。¹

¹単純計算するところの場合計算コストは励起子モデルの場合における2次元 134×60 サイト系と同程度になる。

4.2.3 界面における荷電励起子散乱過程の基本的な性質

終状態の定義

図 4.6 には、荷電励起子が界面で散乱される様子を、適当な時刻における電子密度とホール密度で表現した。電子が 1 個、ホールが 2 個の場合で、ホール密度は 2 個分の密度である。 $k_x = 1, U_0 = 5, V_{\text{off}} = 2.0$ 、初期波束を対角化したサイト数は 20 である。モデル中央には赤破線で示した D/A 界面がある。

図 4.6 を見ると、荷電励起子は時刻 $t = 63$ 頃に界面で散乱されていると分かる。波束の一部が界面を乗り越えている。時刻 $t = 126$ 頃では波束の多くが界面から離れ複数成分に分裂している。各成分を色分けし、同じ色の矢印で運動方向を描いた。興味深いことに、界面 $x = 200.5$ (赤破線) 付近に一部の波束が束縛されている (青線)。この成分では界面に電子とホールが 1 個ずつ残り、残り 1 個のホールがドナー側に反射されている。

散乱された荷電励起子の終状態を、励起子の場合 (3.1 節) と同様に分類したところ、5 つに分類できた。² 各終状態の定義は次の通りで、模式図を図 4.7 に載せる。

- (1)
 - Ref : 電子・ホール (2 つとも) 全てがドナー領域へ戻る
 - Tra : 電子・ホール (2 つとも) 全てがアクセプター領域へ移動

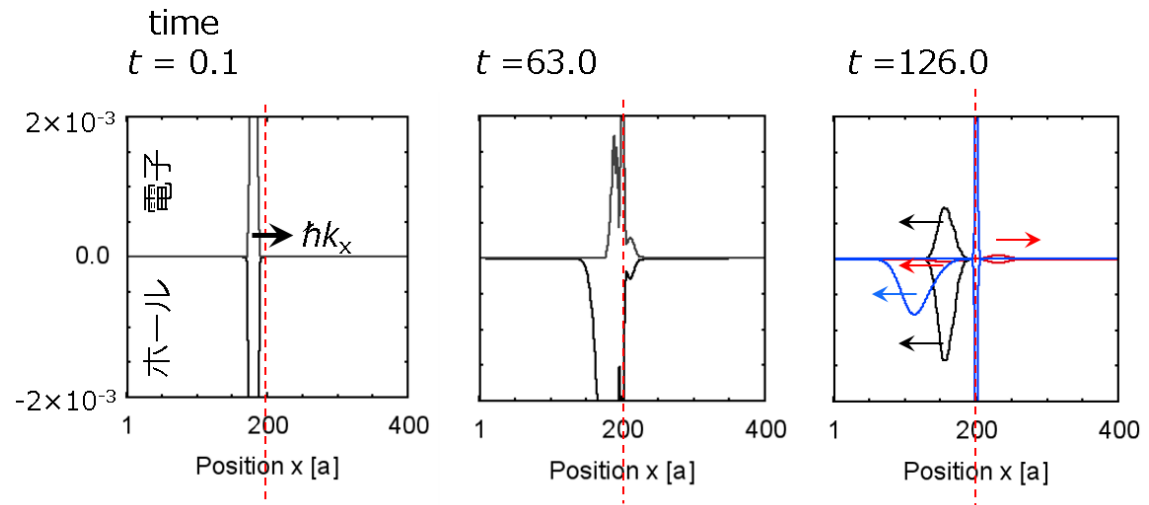


図 4.6: (a)-(c) : 時刻 $t = 0.1, 63.0, 126.0$ におけるキャリア密度分布。各図の上段が電子密度、下段がホール 2 個分の密度である。ホール密度は上下逆さまに描いた。中央の赤破線は D/A 界面の位置。 $V_{\text{off}} = 2.0, U_0 = 5.0, k_x = 1.0$ の場合である。(c) : キャリア密度分布を各終状態に色分けし、波束の運動方向を同じ色の矢印で描いた。黒 : 反射 (Ref.)、青 : 反射ホール + CT 状態 (h+CT)、赤 : 反射ホール + 透過励起子 (h+Tra.)

²散乱終状態の説明にある charge transfer 状態 (電荷移動状態) は束縛状態である。電子とホールが界面を挟んで反対側に束縛されている状況を、charge が少しずれた所に transfer されている状態と表現している。キャリアがどこかへ移動していく状態ではない。

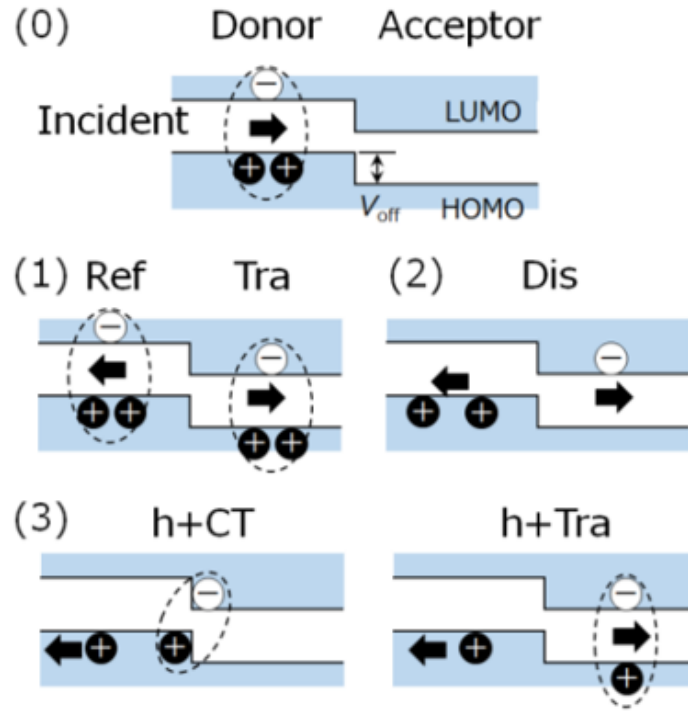


図 4.7: 荷電励起子の入射状態と散乱終状態を表すイラスト。(0)Incident:入射荷電励起子、(1)Ref:束縛荷電励起子の反射、Tra:束縛荷電励起子の透過、(2)Dis:荷電励起子の解離、(3)h+CT:ホールが反射し励起子が界面に束縛される状態 (charge transfer 状態; CT 状態)、h+Tra:ホールが反射し束縛励起子が透過する状態。

- (2) ● Dis: 電子がアクセプター領域へ移動し、2つのホールが共にドナー領域へ戻る
- (3) ● h+CT: 電子とホール (1つ) が界面に束縛され (charge transfer 状態; CT 状態)、他のホールがドナー領域へ戻る
- h+Tra: 電子とホール (1つ) が界面に束縛されず共にアクセプター領域に移動し、他のホールがドナー領域へ戻る

終状態 (1)、(2) は励起子の場合にも同様の状態が見られた。一方、終状態 (3) は励起子の場合に見られなかった。特に h+CT 状態では荷電励起子の一部が界面に束縛されており、励起子の場合と定性的に異なる過程が起きていると考えられる。図 4.6 の時刻 $t = 126.0$ に見られた各状態はそれぞれ黒: Ref、青: h+CT、赤: h+Tra である。

各終状態を見出す確率を、十分時間が経った時の波動関数を用い式 (4.3) - (4.7) の様に定義する。もちろん、これらは確率保存 $P_{Ref} + P_{Tra} + P_{Dis} + P_{h+CT} + P_{h+Tra} = 1$ を満たす。

$$P_{\text{Ref}} = \sum_{i_e, j_{h1}, k_{h2} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \quad (4.3)$$

$$P_{\text{Tra}} = \sum_{i_e, j_{h1}, k_{h2} \in A} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \quad (4.4)$$

$$P_{\text{Dis}} = \sum_{i_e \in A, j_{h1}, k_{h2} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} P_{h+\text{CT}} &= \sum_{i_e, j_{h1} \in \text{IF}, k_{h2} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \\ &+ \sum_{i_e, k_{h2} \in \text{IF}, j_{h1} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} P_{h+\text{Tra}} &= \sum_{i_e, j_{h1} \in A, k_{h2} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \\ &+ \sum_{i_e, k_{h2} \in A, j_{h1} \in D} |\langle i_e, j_{h1}, k_{h2} | \phi_{(t)} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

散乱終状態確率のバンドオフセット依存性

図 4.8 4.9 には各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。2 ホールの粒子統計性を考慮してもしなくても似た振る舞いをするので、ここでは 2 ホールの粒子統計性を考慮しない場合を考える。界面における荷電励起子の散乱は V_{off} の変化により定性的に大きく変化している。特に低 $V_{\text{off}} \sim 2.3$ における束縛状態の発生が特徴的である。

低オフセット V_{off} の場合は V_{off} に対して次のように変化する。 V_{off} を 0 から大きくしていくと、少しの V_{off} ($V_{\text{off}} \sim 0.5$) で透過確率 P_{Tra} は減り荷電励起子は反射される $P_{\text{Ref}} \sim 0.9$ 。これは荷電励起子のもつ電子・ホール個数が非対称なためである。ホールが 2 個の荷電励起子の場合、荷電励起子がアクセプターバルク中で感じる位置エネルギーはドナーバルク中より HOMO のバンドオフセット分だけ高い。その結果 2 ホールの荷電励起子は小さな V_{off} で反射されてしまう。 $V_{\text{off}} \sim 0.2$ 程度のオフセットでは、初期荷電励起子に与えた重心運動エネルギー E_{kin} が大きかったために、ホールの離脱が見られる ($P_{h+\text{Tra}}, P_{h+\text{CT}}$)。初期荷電励起子に与えた運動エネルギーは $E_{\text{kin}} = 0.15 - 0.44$ 、束縛エネルギーは $E_{\text{bind}} = 0.37$ であった。この運動エネルギーの最大値が E_{bind} より大きかったため、 V_{off} からエネルギーを得ずにホールを捨てることが出来た。 E_{kin} を小さくするとこの確率は十分小さくなる。このように (ホール 2 個の) 荷電励起子は小さな V_{off} で簡単に反射される。ホール 2 個ゆえに反射されやすかったことを除けば、励起子の場合 (3 章) と定性的に似ている。

中程度の V_{off} の場合は V_{off} に対して次のように変化する。 $V_{\text{off}} \sim 2.3$ 付近では界面に束縛状態を作り、 $P_{h+\text{CT}} > 0.90$ ときわめて大きくなっている。束縛状態の様子を調べるため、図 4.10 には $V_{\text{off}} = 2.0$ の場合におけるキャリア密度の界面近くの空間分布を、散乱終状態の波動関数を用いて描いた。界面に残った励起子は CT 状態でエネルギー固有状態になっ

ていた。同様に $V_{\text{off}} \sim 4 - 6$ では高励起の CT 状態 ($h+CT_2, 3, \dots$) への束縛が P_{h+CT} のまともなピークとして現れている。 $V_{\text{off}} \sim 2.3$ 付近で P_{h+CT} が大きい理由は 4.2.4 節で荷電励起子散乱におけるキャリアの運動との関係から考察する。中程度の V_{off} で見られるこうした界面への束縛過程は、エネルギー散逸しない励起子の場合 (3 章) には見られなかった。

高 V_{off} の場合は V_{off} に対して次のように変化する。 $V_{\text{off}} \sim 5$ で荷電励起子の解離 (P_{Dis}) が見られる。オフセットから得れるエネルギーが荷電励起子の束縛エネルギー ($E_{\text{bind}} = 4.0$) より大きくなったためである。より V_{off} が大きくなると ($V_{\text{off}} > 10$) 荷電励起子は反射される ($P_{\text{Ref}} \simeq 1$)。これら散乱過程は励起子の場合 (3 章) と同様である。

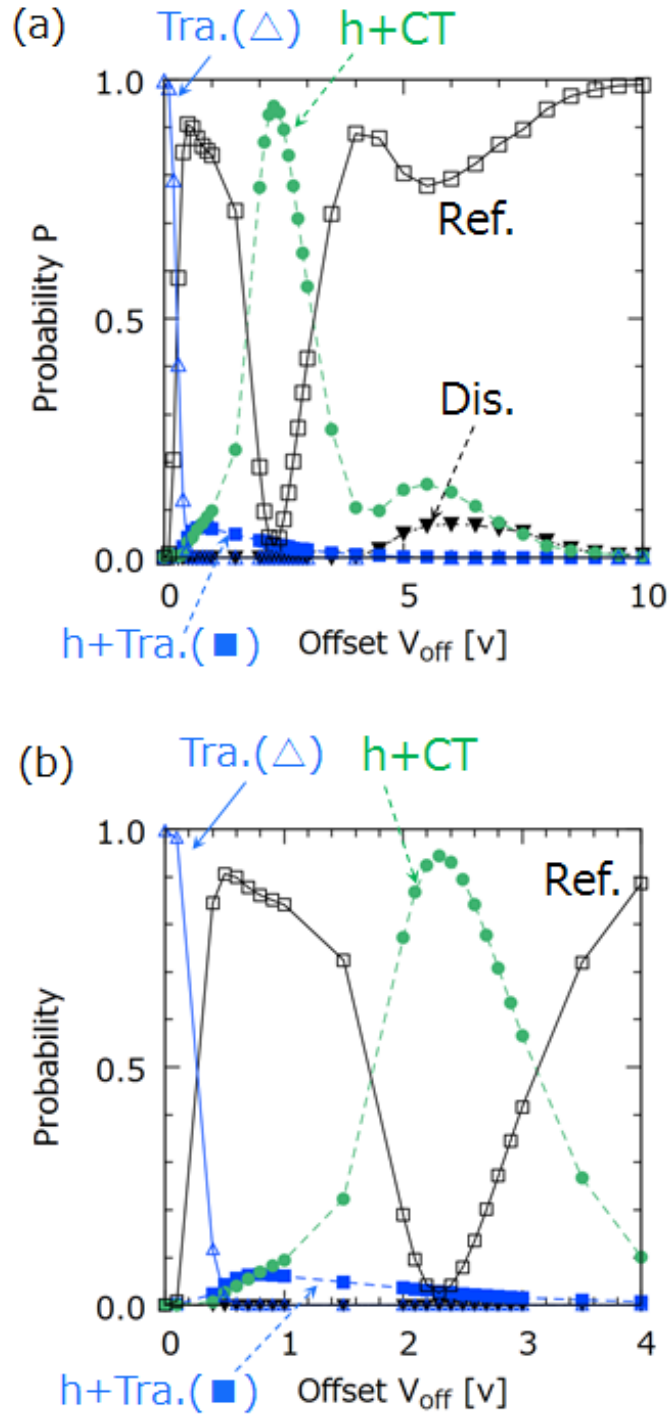


図 4.8: 散乱終状態確率を V_{off} の関数として描いた。2 ホールの粒子統計性を考慮しない場合。

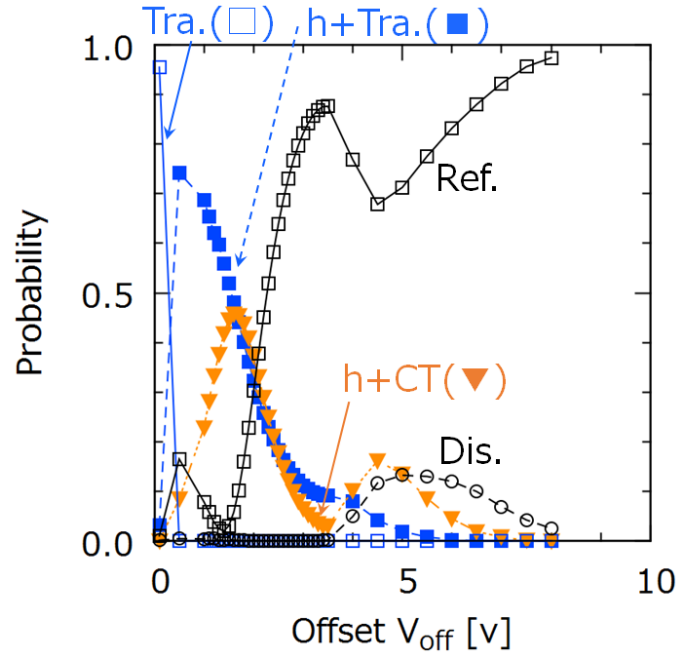


図 4.9: 散乱終状態確率を V_{off} の関数として描いた。2 ホールの粒子統計性を考慮した場合。

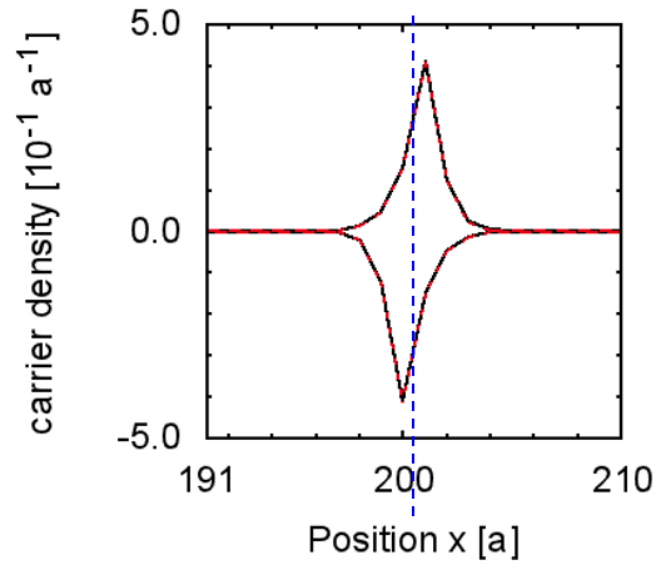


図 4.10: 散乱終状態になった励起子波束（黒実線）と界面の励起子エネルギー固有状態（赤破線）。固有状態は charge transfer 状態になっている。中央の青破線は D/A 界面の位置。 $V_{\text{off}} = 2.0, U_0 = 5.0, k_x = 1.0$ の場合である。

4.2.4 界面束縛状態への荷電励起子散乱過程

h+CT 状態への束縛過程 この節では P_{h+CT} が、特に $V_{\text{off}} \sim 2.3$ で大きかった理由を、キャリアの運動と関連付けて考察してみる。

界面に入射する荷電励起子の運動として 図 4.11 に描いた過程を考える。ここでは h+CT 状態への束縛過程を理解するために、比較として近い V_{off} で発生した h + Tra 状態も考える。考えるキャリアの運動は次の通りである。(a) は入射荷電励起子状態におけるキャリア配置。(b), (c) は荷電励起子から電子が界面を越えてアクセプターへ移動する過程。(d) は残った 2 ホールが動く過程で h + CT 状態 (d-1), h + Tra 状態 (d-2) になる。

図 4.11 に描いたキャリアの運動を、オフセット V_{off} とクーロン相互作用 U_0 に対して transfer energy v が小さいという近似で摂動論で扱ってみる。各状態のエネルギーと時間

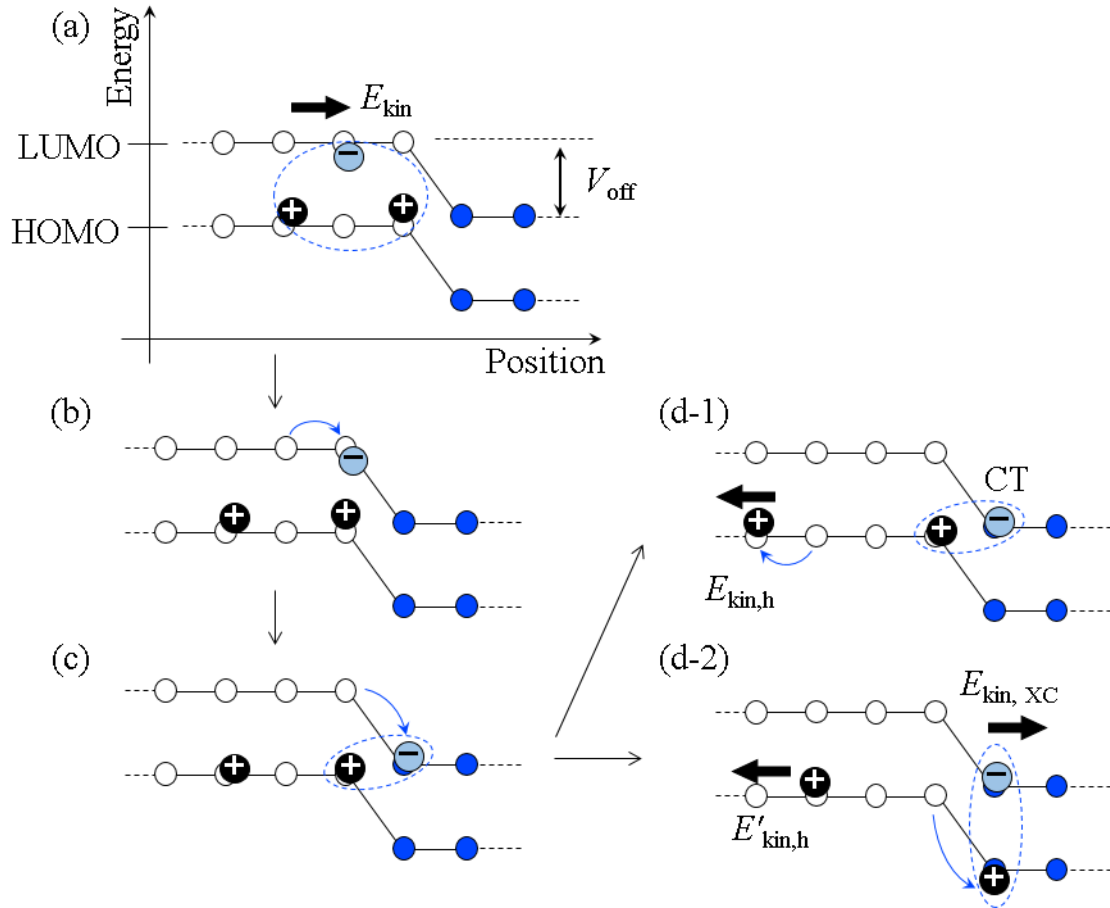


図 4.11: 界面付近でキャリアが移動する様子。(a) : 入射荷電励起子状態、(b),(c) : キャリアが移動している中間状態、(d) : キャリアが移動した後の状態。h+CT 状態 (d-1) と h+Tra 状態 (d-2) である。白丸 : ドナーサイト、濃い青丸 : アクセプターサイト。

依存の摂動論から求めた $h + CT$ 状態への遷移確率を式 (4.8) に示した [51, 52]。 $h + Tra$ 状態への遷移確率も同様である。

$$P_{h+CT} = \left| \frac{v^3}{(E_{(a)} - E_{(b)}) (E_{(a)} - E_{(c)})} \right|^2 \delta(E_{(a)} - E_{h+CT}) \quad (4.8)$$

$$E_{(a)} = -9U_0/8 + E_{kin} \quad (4.9)$$

$$E_{(b)} = -U_0 + E_{kin} \quad (4.10)$$

$$E_{(c)} = -5U_0/8 - V_{off} + E_{kin} \quad (4.11)$$

$$E_{(h+CT)} = -11U_0/16 - V_{off} + E_{kin,h} \quad (4.12)$$

$$E_{(h+Tra)} = -U_0 + E'_{kin,h} \quad (4.13)$$

遷移確率 P_{h+CT} はエネルギーについて次の関係が成り立つと大きくなる。 P_{h+Tra} についても同様である。

- (1) 中間状態に関する関係： $E_{(a)} = E_{(b)}, E_{(a)} = E_{(c)}$
- (2) 始状態と終状態のエネルギー保存則： $E_{(a)} = E_{h+CT}$
(これは当然成り立たないといけない)

エネルギー関係式 (1), (2) を用いて P_{h+CT} ピークのあわられる理由を考えてみる。まず中間状態に関する関係式 (1) からは $V_{off} = U_0/2$ を得る。 $U_0 = 5$ では $V_{off} = 2.5$ に P_{h+CT} ピークとなることが分かり、図 4.8 のピーク位置 $V_{off} \sim 2.3$ とよく合う。またこの関係は P_{h+CT} ピークとなる V_{off} と U_0 の関係 (図 4.12) もよく説明する。一方でエネルギー保存則 (2) からは $V_{off} \sim U_0/2$ の近傍で $E_{kin,h} = V_{off}/8 + E_{kin}$ となる。これは V_{off} を特に制限するわけではない。むしろ、解放されるホールの運動エネルギーを示していると考えたほうが良い。以上をまとめると、 P_{h+CT} はキャリアが共鳴的に移動できる $V_{off} \sim U_0/2$ で大きくなった。

$h+CT$ 状態と $h+Tra$ 状態への散乱確率の比較 $h + CT$ 状態と $h + Tra$ 状態への散乱は似ており図 4.11 の過程 (a)-(c) が共通している。しかし両状態への散乱確率は大きく異なっていた ($P_{h+CT} > 0.9, P_{h+Tra} < 0.1$ 、図 4.8)。そこでここでは両状態への散乱確率が大きく違う理由を考えてみる。

$h + Tra$ 状態へ遷移する過程をエネルギーの関係 (1), (2) から考えてみる。まず中間状態に関する関係式 (1) からは $h + CT$ 状態の場合同様に $V_{off} = U_0/2$ を得る。これから $h + Tra$ 状態への遷移は U_0 程度に大きな V_{off} で起きやすいと分かる。一方でエネルギー保存則 (2) からは、 $V_{off} \simeq U_0/2$ の近傍で $E'_{kin,h} = E_{kin} - V_{off}/4$ の関係を得る。 $E'_{kin,h} \geq 0$ でなくてはいいけないので、 $h + Tra$ 状態への遷移は、初期状態の運動エネルギー E_{kin} 程度の小さな V_{off} でないと起きないと分かる。その理由は、束縛励起子が感じる位置エネルギーがドナー・アクセプターバルク中で同じために、運動エネルギー E_{kin} を消費して荷電励起子からホールを解放しているからである。これは荷電励起子の運動エネルギー E_{kin} を大きくしたり

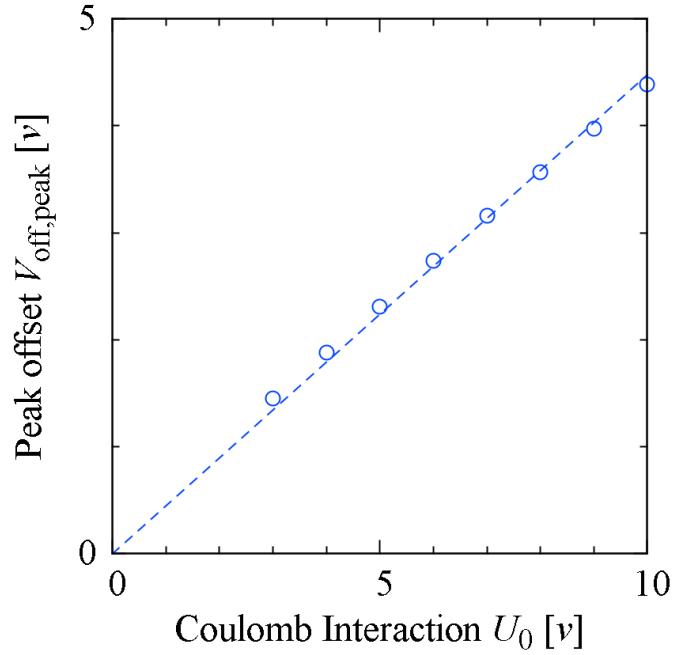


図 4.12: P_{h+CT} ピークが現れる V_{off} (青丸) を U_0 の関数として描いた。青破線：線形にフィッティングした結果 ($V_{\text{off}} = 0.45U_0$)。

クーロン束縛エネルギーを小さくすると $h + \text{Tra}$ 状態に散乱されやすいことを説明している (図 4.9, 4.13)。以上から、二つの関係式 (1), (2) は V_{off} について相反する条件を求めているため、 $P_{h+\text{Tra}}$ はあまり大きくならなかった。それに対し、 P_{h+CT} の場合は V_{off} について特に競合しない条件が求められたので、 $P_{h+\text{Tra}}$ に比べかなり大きくなった。

荷電励起子散乱過程の興味深い特徴 荷電励起子の散乱過程は、大きな散乱確率で界面束縛状態 (CT 状態) を作る点が特に興味深い。この過程では、荷電励起子から CT 状態が共鳴的に生じ、とても高い確率 (> 0.95) で発生した (図 4.8)。その特性を用いると、例えば界面に励起子を大量にトラップさせることができるといった、特徴的な現象が予測される。またこれまでの先行研究では、界面に励起子を束縛する過程はエネルギー散逸する励起子の散乱過程として研究されてきた [29, 53, 54]。この系はエネルギー保存則や粒子数に関し、この節で扱った荷電励起子散乱過程と定性的に異なっている。それでいながら、どちらの散乱過程でも CT 状態への束縛が見られている事は興味深い。

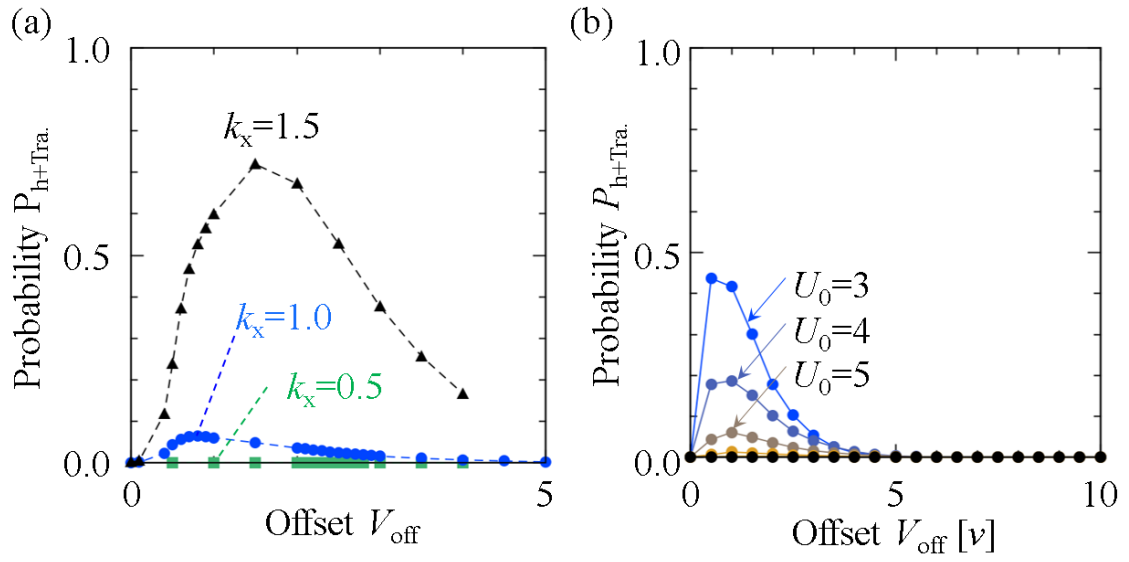


図 4.13: 入射荷電励起子における (a) 重心運動量 $\hbar k_x$ と (b) クーロン相互作用 U_0 を変えた場合における P_{h+Tra} を V_{off} の関数として描いた。

4.3 4章のまとめ

この節では、4章の内容を簡単にまとめる。まず4.1節では、高エネルギー励起で発生する p_x, p_y 型の hot 励起子の解離過程について考察した。hot 励起子は、束縛エネルギーが小さいために小さなオフセットで解離が始まること、束縛半径が大きいために散乱断面積が増えて解離確率の最大値が基底エネルギーの励起子より大きくなること、特に凸凹界面では断面積が大きくなり解離が促進されること等の性質を明らかにした。この結果は、hot 励起子からは基底励起子よりキャリアが生成されやすいという最近の実験結果の原因を初めて説明するものである。

次に4.2節では、高密度励起で発生する荷電励起子の散乱過程を考察した。荷電励起子は同種粒子を含むため、パウリの原理を考慮した波束を考える必要があった。特に、ハミルトニアン行列がなるべく疎となる様に基底関数の取り方を工夫した。その結果、3粒子からなる荷電励起子の終状態は主に5つに分類されること、1キャリアだけが解離して励起子が界面に束縛されるというユニークな終状態が発生すること等を見出した。特に界面束縛励起子に準位は離散的であるため、特定のオフセット値でその終状態の確率が共鳴的に増加することを明らかにした。荷電励起子の散乱過程に関する実験は未だ行われていないが、こうした過程を用いると界面に多量の励起子をトラップさせることができるなど興味深い現象が予想されるので、将来実験が行われることを期待したい。

第5章 エネルギー散逸系における散乱過程

荷電励起子の散乱では、 P_{h+CT} 状態においてホールがエネルギーを持って飛び去ったように、エネルギーの散逸があると CT 状態が作られやすいと考えられる。エネルギー散逸がある場合に発生する CT 状態と他の終状態とはどのような関係があるのだろうか。ここでは、格子振動があるときの励起子の散乱を用いて、この関係を議論する。ところで、有機系の格子振動は分子内と分子間に分かれる。各々、局所的、非局所的なエネルギーの散逸に関係する。これらの散逸が CT 状態を生むか、これらの散逸の間にどのような違いがあるかを明らかにする。

5.1 格子振動のある時の励起子散乱過程：分子内格子振動の効果

5.1.1 ホルスタインモデル

モデルハミルトニアン 分子内振動の効果は、単一キャリアの対しては次式 (5.1) のホルスタインモデル [55, 56] で表せることが知られている。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{XC} + \mathcal{H}_{HC} + \mathcal{H}_{HQ} \quad (5.1)$$

$$\mathcal{H}_{HC(\xi, \pi)} \equiv \sum_i \left(\frac{\pi_{i(t)}^2}{2M_i} + \frac{1}{2} M_i \omega_i^2 \xi_{i(t)}^2 \right) \quad (5.2)$$

$$\mathcal{H}_{HQ(\xi)} \equiv \sum_i \xi_{i(t)} \left(\beta_i^e a_i^\dagger a_i (1 - b_i b_i^\dagger) + \beta_i^h (1 - a_i a_i^\dagger) b_i^\dagger b_i + \beta_i^{XC} a_i^\dagger a_i b_i^\dagger b_i \right) \quad (5.3)$$

$$= \sum_i \xi_{i(t)} \left(\beta_i^e a_i^\dagger a_i + \beta_i^h b_i^\dagger b_i + \left(\beta_i^{XC} - \beta_i^e - \beta_i^h \right) a_i^\dagger a_i b_i^\dagger b_i \right) \quad (5.4)$$

$\mathcal{H}_{XC}$ は式 (2.1) のハミルトニアンと同じ。 $\mathcal{H}_{HC}$ は各サイトの分子振動を表す古典力学的な項で、調和振動子の質量と振動数を M_i と ω_i で、時刻 t における変位と運動量を $\xi_{i(t)}$, $\pi_{i(t)}$ でそれぞれ書いた。 $\mathcal{H}_{HQ}$ はキャリアと分子振動の相互作用を表す。係数 $\beta_i^e, \beta_i^h, \beta_i^{XC}$ はそれぞれ、サイト i に電子だけ、ホールだけ、電子とホール両方（すなわち励起子）が居る場合の相互作用係数である。サイトの帯電価数に応じて異なる係数を用いた。

運動方程式 励起子波束と分子振動の運動方程式を式 (5.5)-(5.8) に書いた。

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\phi_{(t)}\rangle = (\mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{Hq}}) |\phi_{(t)}\rangle \quad (5.5)$$

$$\frac{d\xi_{i(t)}}{dt} = \frac{\partial}{\partial \pi_i} \mathcal{H}_{\text{HC}(\xi, \pi)} \quad (5.6)$$

$$= \pi_{i(t)} / M_i \quad (5.7)$$

$$\frac{d\pi_{i(t)}}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \xi_i} (\mathcal{H}_{\text{HC}(\xi, \pi)} + \langle \mathcal{H}_{\text{HQ}(\xi)} \rangle_{(t)}) \quad (5.8)$$

式 (5.5) はキャリアの Schrödinger 方程式で、 $\beta_i^e, \beta_i^h, \beta_i^{\text{XC}} = 0$ なら前章の場合になる。式 (5.6), (5.8) は格子振動のハミルトン方程式である。

数値計算では式 (5.5)-(5.8) を次式のように扱った。時刻 $0 \leq t \leq \Delta t$ では式 (5.5) をクランク・ニコルソン法で扱い、式 (5.6)-(5.8) を時間に関する変位 $\xi_{i(t)}$ の 2 階微分までの範囲で近似した。

$$\begin{aligned} & \left\{ 1 + \frac{i\Delta t}{2\hbar} (\mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}(\xi(t=\Delta t/2))}) \right\} |\phi_{(\Delta t)}\rangle \\ &= \left\{ 1 - \frac{i\Delta t}{2\hbar} (\mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}(\xi(t=\Delta t/2))}) \right\} |\phi_{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\xi_{i(\Delta t)} = \xi_{i(0)} + \frac{\Delta t}{M_i} \pi_{i(0)} + \frac{\Delta t^2}{2M_i} (-M_i \omega_i^2 \xi_{i(0)} + F_{i(0)}) \quad (5.10)$$

$$\pi_{i(\Delta t)} = \pi_{i(0)} + \Delta t (-M_i \omega_i^2 \xi_{i(0)} + F_{i(0)}) \quad (5.11)$$

$$F_{i(t)} \equiv -\frac{\partial}{\partial \xi_i} \langle \phi_{(t)} | \mathcal{H}_{\text{HQ}(\xi(t))} | \phi_{(t)} \rangle \quad (5.12)$$

時刻 $t > \Delta t$ では式 (5.5)-(5.8) を次の様な改良オイラー法で扱った。

$$|\phi_{(t+\Delta t)}\rangle = |\phi_{(t-\Delta t)}\rangle - \frac{2\Delta t}{\hbar} (\mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}(t)}) |\phi_{(t)}\rangle \quad (5.13)$$

$$\xi_{i(t+\Delta t)} = \xi_{i(t-\Delta t)} + \frac{2\Delta t}{M_i} \pi_{i(t)} \quad (5.14)$$

$$\pi_{i(t+\Delta t)} = \pi_{i(t-\Delta t)} + 2\Delta t (-M_i \omega_i^2 \xi_{i(t)} + F_{i(t)}) \quad (5.15)$$

主なパラメータの設定と計算の安定性 パラメータの単位には 3 章と同じく transfer energy v 、(最安定位置における) サイト間距離 a 、プランク定数 $\hbar$ を用いて、 $\omega_i = \sqrt{0.1} [v/\hbar]$, $M_i = 1000 [\hbar^2/(va^2)]$ とした。電子・格子相互作用の強さは簡単のために $\beta \equiv \beta_i^e = \beta_i^h = \beta_i^{\text{XC}}/0.6$ とし [57]、 β をエネルギー散逸量を表すパラメータとして扱った。 β の単位は $[v/a]$ である。 $v = 0.1\text{eV}$ の場合 $2\pi/\omega_i = 19.9 [\hbar/v] \simeq 199\text{fs}$ である。OPV に使われる有機分子の場合、典型的な値は $\beta \sim 15 [v/a]$ 程度である [57]。その他の主なパラメータは 3 章と同じく $U_0 = 5[v]$, $k_x = 1[a^{-1}]$, $\Delta t = 1.0 \times 10^{-3} [\hbar/v]$, $0 \leq V_{\text{off}} \leq 10[v]$ を設定した。

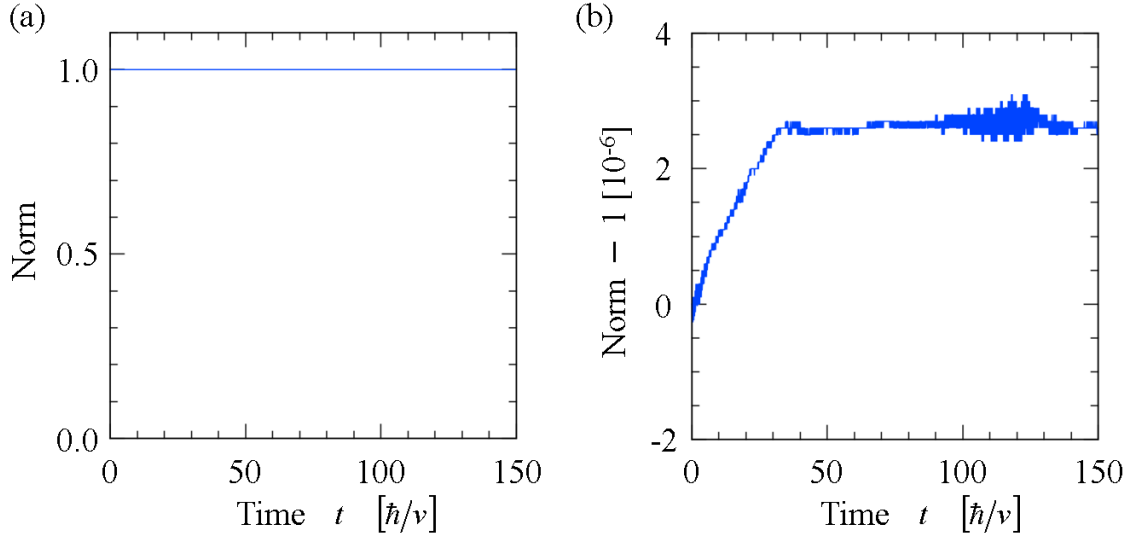


図 5.1: ホルスタインモデルにおける励起子波動関数の (a) ノルムと (b) ノルムの誤差を時間の関数として描いた。 $U_0 = 5, k_x = 1, \Delta t = 1.0 \times 10^{-3}, \beta = 15, V_{\text{off}} = 0$ の場合である。

ホルスタインモデルにおける励起子波動関数のノルムを時間の関数として図 5.1 に載せた。2.2.3 節に比べるとノルムの誤差は大きい、ノルムは $3 \times 10^{-4}\%$ 程度の範囲で保存し、系全体のエネルギー（励起子のエネルギーと格子振動のエネルギーの和 $= \langle \mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}} \rangle + \mathcal{H}_{\text{HC}}$ ）も保存し計算は安定していた（図 5.4 参照）。エネルギー散逸があるときの励起子の散乱過程を調べるには十分だと思われる。ここではこの精度で考察を進めた。

5.1.2 バルク中での運動

界面での散乱を考える前に、ここでは格子振動によって一様なバルク中で励起子の運動がどうなるかを調べる。ホルスタインモデルにおける電子密度分布の典型的な動きを、図 5.2 に載せる。適当な時刻におけるスナップショットを集めた。 $\beta = 0, 15$ の場合にバルク中を移動する様子を描いた。 $\beta = 0$ の場合（図 5.2(a)）、波束は与えた重心運動量の方向（ $+x$ ）に進む。キャリア密度の等高線はおよそ同心円状のまま拡散して広がる。 $\beta = 15$ の場合（図 5.2(b)）も $+x$ 方向に進むが、全体的に減速して、キャリア密度の等高線は同心円状から崩れている。特に高密度部分の減速が顕著である。

図 5.3 には各サイトで電子の感じる on-site エネルギーが時間発展する様子を載せる。適当な時刻におけるスナップショットを集めた。 $\beta = 15$ の時に励起子波束がバルク中を移動する場合を描いた。 $\beta_i^e = \beta_i^h$ によりホールが感じる on-site energy はこれと同じで、励起子が感じる on-site energy はこれの $\beta_i^{\text{XC}}/\beta_i^e = 0.6$ 倍である。図に載せた on-site energy の変化は、係数 β の違いを除けば、各サイトにおける分子内格子振動の配位座標に等しい。波束が通過しているサイト（たとえば $t = 30, x = 55, y = 30$ ）では on-site energy が小さく

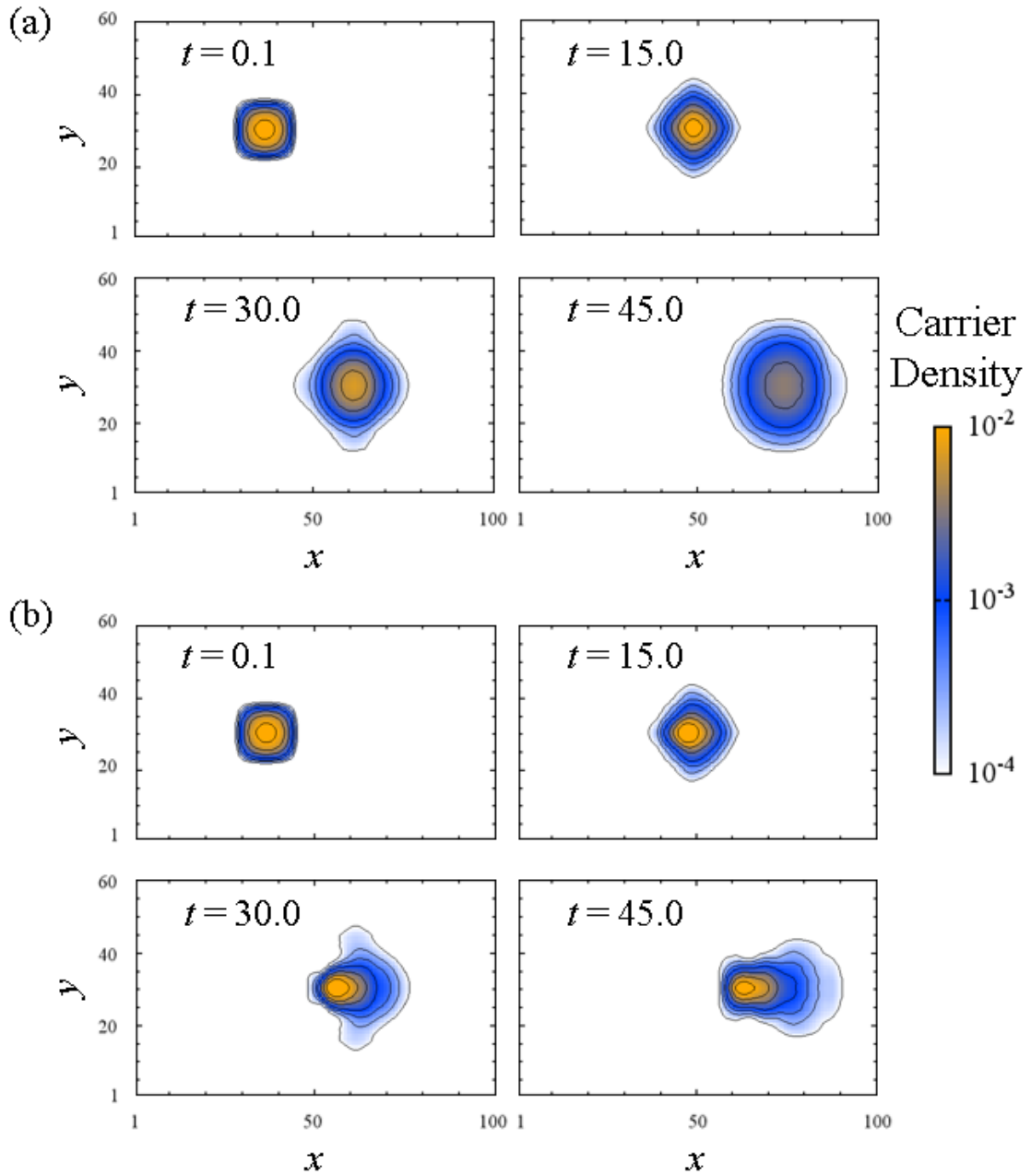


図 5.2: ホルスタインモデルにおける電子密度分布の典型的な動き。(a):電子・格子相互作用の無い場合 ($\beta = 0$)、(b): $\beta = 15$ の場合。パルク中を移動する様子を描いた。

なっている。格子振動は電子・格子相互作用を通じて波束から力 (式 (5.8)) $\propto -\xi$ を受け、分子内振動の配位座標 ξ は負になる。その結果有効な (断熱な) on-site energy $\epsilon_i^e + \xi_i\beta$ が ϵ_i^e より小さくなる。波束が通過し離れたサイト (例えば $x = 35, y = 30$) では on-site

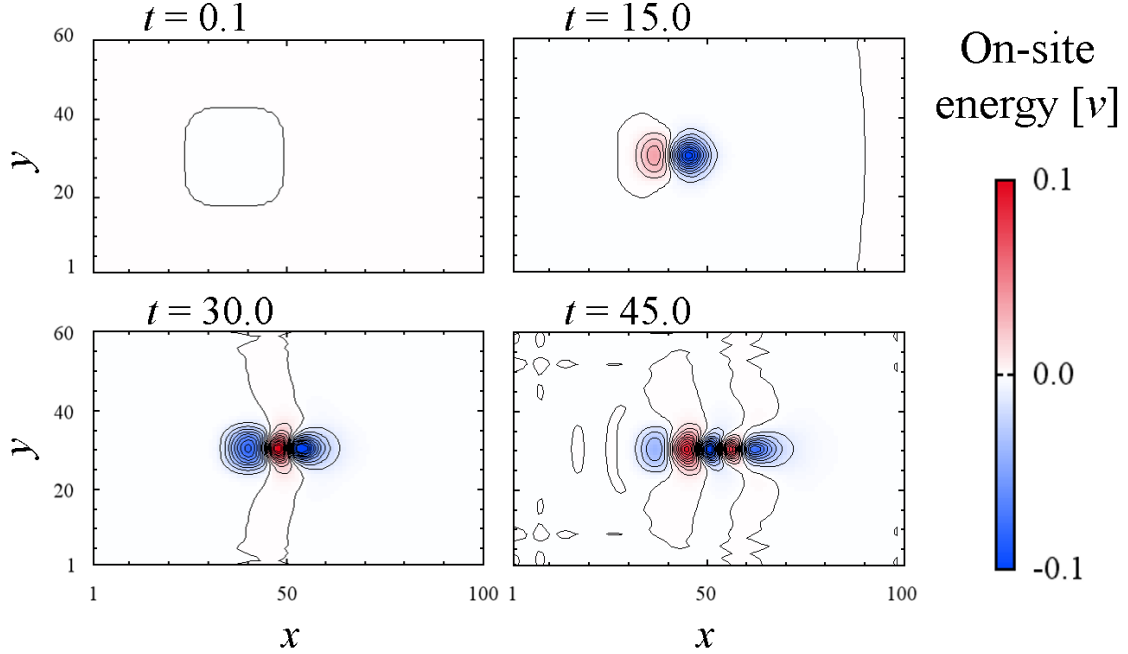


図 5.3: ホルスタイン モデルにて電子の感じる on-site energy が時間発展する様子。青い (赤い) 領域で on-site energy が小さく (大きく) なっている。 $\beta = 15$ の時に励起子波束がバルク中を移動する場合を描いた。

energy が時間と共に振動する (振動数 ω_i による)。分子内格子振動は各サイト毎に独立しているの、励起子波束の居ない領域では、時間が経っても on-site energy の振動する範囲は広がらない。

図 5.4 には各時刻におけるエネルギー (期待値) $\langle \mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}} \rangle_{(t)}$, $\mathcal{H}_{\text{HC}}$ を載せる。格子振動のエネルギー $\mathcal{H}_{\text{HC}}$ は運動エネルギー $\sum_i \frac{\pi_i^2(t)}{2M_i}$ と弾性エネルギー $\sum_i \frac{1}{2} M_i \omega_i^2 \xi_i^2(t)$ に分解して描いた。励起子のエネルギー期待値 $\langle \mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{HQ}} \rangle_{(t)}$ が時間と共に減り、その分格子振動のエネルギー $\mathcal{H}_{\text{HC}}$ が増えている。励起子から格子振動にエネルギーが散逸している様子が分かる。分子内格子振動では運動エネルギーと弾性エネルギーの間でエネルギーが振動数 $2\omega_i$ で行き来している。振動数が ω_i の 2 倍になる理由は、分子内格子振動の変位 ξ_i と運動量 π_i は振動数 ω_i で振動するために、弾性エネルギー $\propto \xi_i^2 \propto (e^{i\omega_i t})^2 = e^{i2\omega_i t}$ と運動エネルギー $\propto \pi_i^2$ の振動数は $2\omega_i$ になるからである。

ハミルトニアンの電子・格子相互作用項 (式 (5.4)) を見ると、キャリア密度が大きい程エネルギー散逸しやすい。この結果、図 5.2(b) で見られたように、高密度部分の運動が影響を受けやすい。

特に、 $t > 30$ ではエネルギーの励起子から格子振動への移動が終わって、励起子と格子振動のエネルギーはほぼ一定になる。しかし、励起子は運動を続ける。これは、励起子ポー

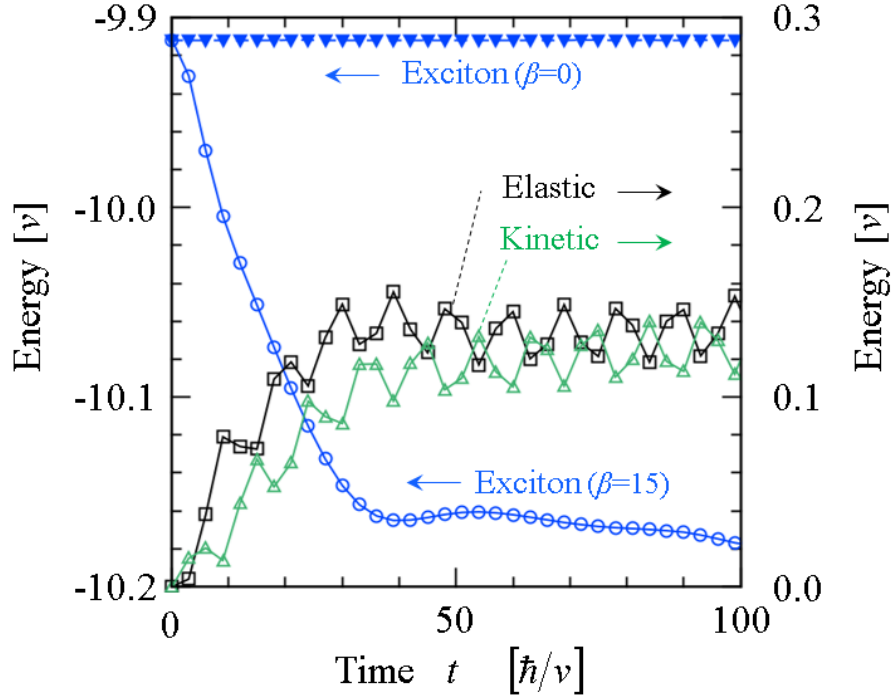


図 5.4: ホルスタイン モデルにおける励起子と格子振動のもつエネルギーの時間変化する様子。 $\beta = 15$ の時に励起子波束がバルク中を移動する場合を描いた。青丸:励起子のエネルギー期待値、緑三角:格子振動の運動エネルギー、黒四角:格子振動の弾性エネルギー。比較のため $\beta = 0$ の場合における励起子のエネルギー期待値（青三角破線）を描いた。

ラロンが形成されたためと思われる。一方、ここでは示さないが、 β の大きさが更に大きくなると ($\beta > 20$) 励起子は止まり自己束縛する。

5.1.3 清浄界面での散乱

ここでは励起子が格子と相互作用しながら界面で散乱される過程を考える。電子・格子相互作用があまり強くなく、励起子が自己束縛しない場合を考える。電子・格子相互作用の大きさは $\beta = 15$ に設定した。

励起子波束の界面への束縛 図 5.5 には 2 次元清浄界面で散乱される励起子波束の様子を載せた。電子・格子相互作用が無い場合 (3.1 節, 3 章) と同様に、 $t \sim 15$ で界面に入射した励起子は透過状態や反射状態に散乱される。

興味深い事に、界面に入射した励起子の一部は時間が経っても ($t \geq 60$) 界面に残って束縛されている。図 5.6 (a) には $t = 63, 75$ における界面付近 ($41 \leq x \leq 60, 1 \leq y \leq 30$) の電子密度分布を描いた。 $t = 63$ で $y \sim 25$ にあった密度のピークは $t = 75$ で $y \sim 20$ へ移動し

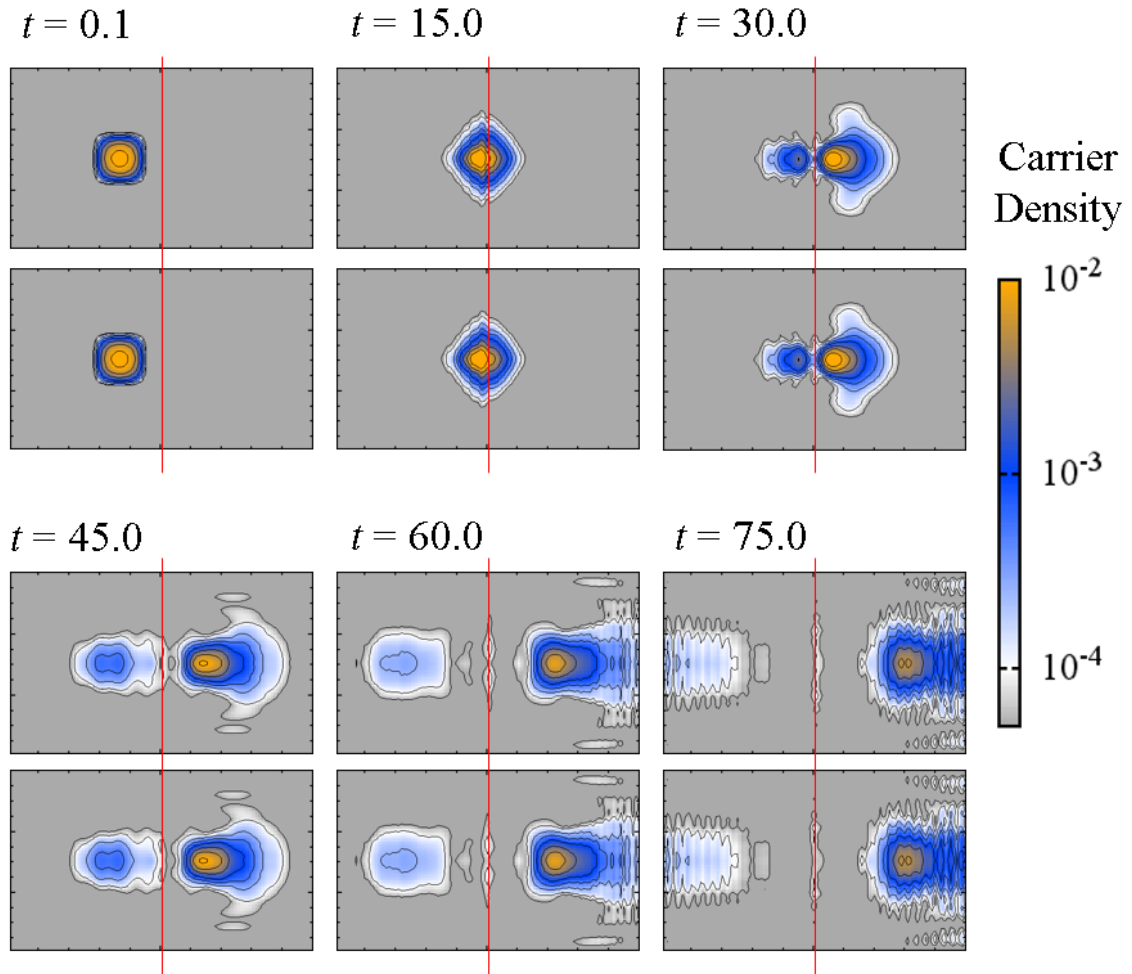


図 5.5: 電子・格子相互作用を受けながら 2 次元清浄界面で散乱される励起子波束の様子。上段：電子密度分布、下段：ホール密度分布、赤実線：D/A 界面の位置。

ている。時間が経つと界面に束縛された励起子は界面に沿って拡散してく。図 5.6 (b) には時刻 $t = 75$ における界面付近 ($41 \leq x \leq 60, 1 \leq y \leq 30$) の励起子波束を描いた。赤線は D/A 界面を示す。D/A 界面のアクセプター側に電子が、ドナー側にホールが偏っており、界面に束縛された励起子は CT 状態になっていると思われる。

ここで用いた電子・格子相互作用強度の場合、励起子の自己束縛は起きない。また電子・格子相互作用が無い場合、界面による励起子の束縛も起きない。ここで見られる界面への束縛は、界面と電子・格子相互作用の二つがそろった時に起きる散乱過程だと考えられる。

散乱終状態の定義 散乱されされた励起子の終状態は透過 (T)、反射 (R)、解離 (D)、束縛 (IF) の 4 つに分類できた。各終状態の定義は次の通りである。

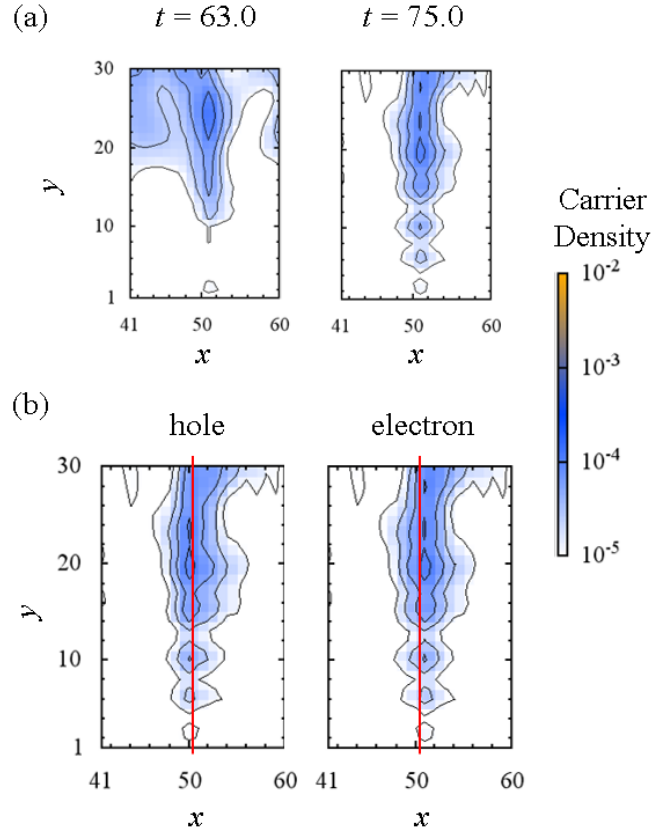


図 5.6: (a) : D/A 界面に束縛された電子が界面に沿って拡散する様子。(b) : D/A 界面に束縛された電子とホールの密度分布。界面付近 $41 \leq x \leq 60, 1 \leq y \leq 30$ を描いた。左がホール密度分布、右が電子密度分布、赤実線は D/A 界面の位置。

- T : 電子・ホール共にアクセプター領域へ移動
- R : 電子・ホール共にドナー領域へ戻る
- D : 電子はアクセプター領域へ移動し、ホールはドナー領域へ戻る
- IF : 電子・ホール共に D/A 界面近傍に束縛される

各終状態を見出す確率を、十分時間が経った時の波束 $\phi_{(t \geq 70)}$ を用いて次式のように定義したところ、これらは確率保存 $P_T + P_R + P_D + P_{IF} = 1$ を満たした。

$$P_T = \sum_{i_e, j_h \in A} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (5.16)$$

$$P_R = \sum_{i_e, j_h \in D} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (5.17)$$

$$P_D = \sum_{i_e \in A, j_h \in D} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (5.18)$$

$$P_{IF} = \sum_{i_e, j_h \in IF} |\langle i_e, j_h | \phi(t) \rangle|^2 \quad (5.19)$$

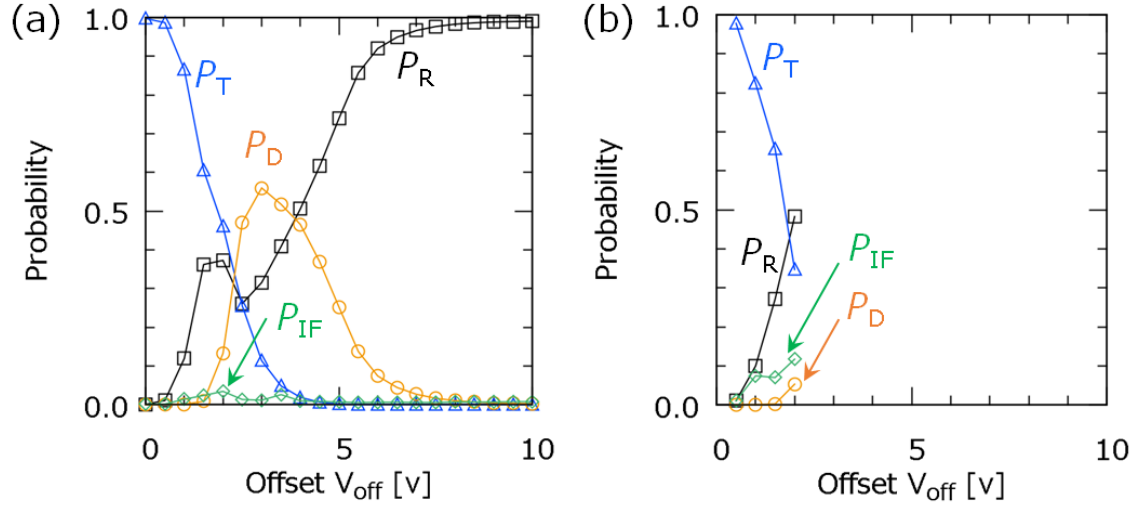


図 5.7: 代表的な D/A 界面における各散乱終状態を band offset V_{off} の関数として描いた。(a) : 2 次元清浄界面の場合、(b) : 周期的に乱れた 2 次元界面の場合 ($L_x = L_y = 6$). $k_x = 1.0, U=5$ の場合である。青三角：透過確率 P_T 、黒四角：反射確率 P_R 、橙丸：解離確率 P_D 、緑菱形：束縛確率 P_{IF} 。

散乱終状態を見出す確率とバンドオフセット依存性 図 5.7 には各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。ホルスタインモデルで電子・格子相互作用 ($\beta = 15$) を受けながら励起子が散乱される場合である。用いた界面構造は 2 次元清浄界面と周期的に乱れた 2 次元界面の場合 ($L_x = L_y = 6$) である。

透過、反射、解離確率の V_{off} 依存性は電子・格子相互作用がない場合 (3.1 節) に似ている。励起子は $V_{\text{off}} \sim 0$ で透過しやすく、 $V_{\text{off}} > 10$ で反射する。励起子の束縛エネルギーを超えたエネルギーを V_{off} から貰えと、励起子は解離する ($2 \leq V_{\text{off}} < 10$)。

電子・格子相互作用がない場合 (3.1 節) と異なり、 $V_{\text{off}} \sim 2$ に束縛確率 P_{IF} が生じている。界面が周期的に乱れて構造を持つと (図 5.7(b)) 束縛確率は大きくなる。 $V_{\text{off}} = 2.0$ の周りで変化が大きい。特に、清浄界面の場合 (図 5.7(a)) と比べて P_D, P_{IF} の大小関係が逆転している点は注目したい。図 5.7(b) の界面では、 V_{off} が大きくなると ($V_{\text{off}} \geq 2.5$) 散乱された励起子の一部は界面からあまり動かず遠くまで広がる状態になった。励起子が電子・格子相互作用で失ったエネルギーと、D/A 界面から得たエネルギーの差が小さくなって、界面の浅い束縛状態に捕まったと思われる。こうした場合には散乱された励起子波動関数を十分な精度で分離できず、各確率を求められなかった。そのためグラフでは $V_{\text{off}} \geq 3.0$ の点が描かれていない。図 5.8 には時刻 $t = 75$, band offset $V_{\text{off}} = 3.0$ での電子密度・ホール密度の空間分布を載せる。更に V_{off} が大きくなると、励起子は界面に束縛されずに解離したりドナー中へ反射された。

この章では励起子が界面に強く束縛される過程に注目したい。そこでこれ以降では $V_{\text{off}} = 2.0$ の場合を考察する。

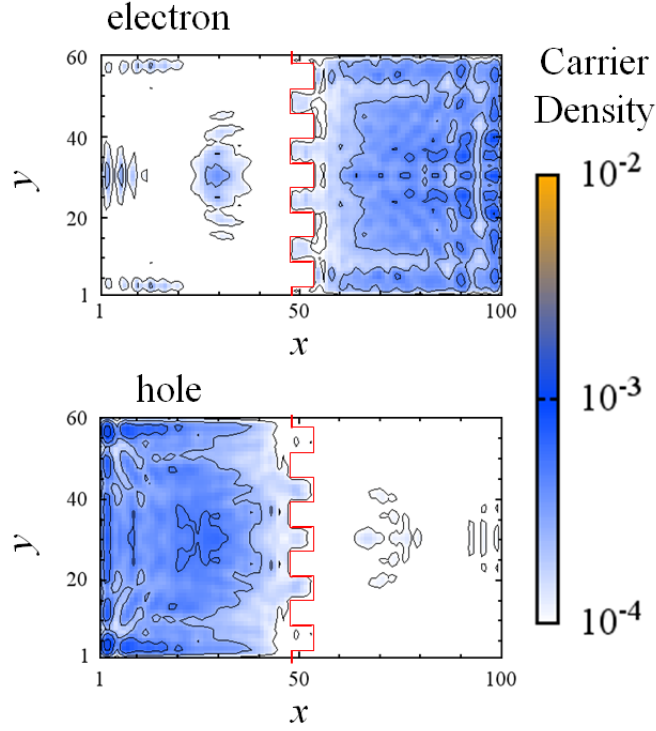


図 5.8: 時刻 $t = 75$ における電子密度（上段）・ホール密度（下段）の空間分布。図中央には赤線で周期的に乱れた構造を持つ D/A 界面が描かれている。 $V_{\text{off}} = 3.0, L_x = L_y = 6$ の場合。

5.1.4 乱れた界面での散乱

図 5.9 には 2 次元周期構造界面における励起子束縛確率 P_{IF} を界面凹凸構造の幅 L_y の関数として描いた。 $L_y = \infty$ は 2 次元清浄界面の場合である。清浄界面の場合から L_y が小さくなっていくと束縛確率は大きくなり、 $L_y \sim 4 = 2r_{\text{exc}}$ で P_{IF} は約 13 % になる。一方 L_y が更に小さくなると P_{IF} は減って 5 % 程度になり、 $L_y \sim 4 = 2r_{\text{exc}}$ で P_{IF} は最大値を示す。

図 5.10(a) には $V_{\text{off}} = 2.0$ の 2 次元周期構造界面における励起子解離確率 P_{D} を L_y の関数として描いた。電子・格子相互作用が無い場合 ($\beta = 0$) とある場合 ($\beta = 15$) を並べて描いた。 L_y にあまり依らず、解離確率は電子・格子相互作用により 10 % 程度減っている。エネルギー散逸すると励起子のエネルギーが減るので、励起子解離に必要な V_{off} が大きくなる。そのため $V_{\text{off}} = 2.0 \sim E_{\text{kin}} + E_{\text{bind}} = 1.9$ の band offset では励起子が解離し難くなって、 P_{D} が減る。 $E_{\text{kin}}, E_{\text{bind}}$ にはエネルギー散逸が起きてない時刻 $t = 0$ の値を用いた。

電子・格子相互作用による P_{D} の変化幅は L_y にあまり依存しておらず、 P_{IF} の L_y 依存性に比べると単調である。図 5.10(b) には励起子反射確率と透過確率の和 $P_{\text{R}} + P_{\text{T}}$ を L_y の関数として描いた。2 次元清浄界面における $P_{\text{R}} + P_{\text{T}}$ は電子・格子相互作用で約 5 % 増えている。 β による $P_{\text{R}} + P_{\text{T}}$ の変化は L_y と共に小さくなり、 $L_y = 2r_{\text{exc}}$ ではとても小さい。

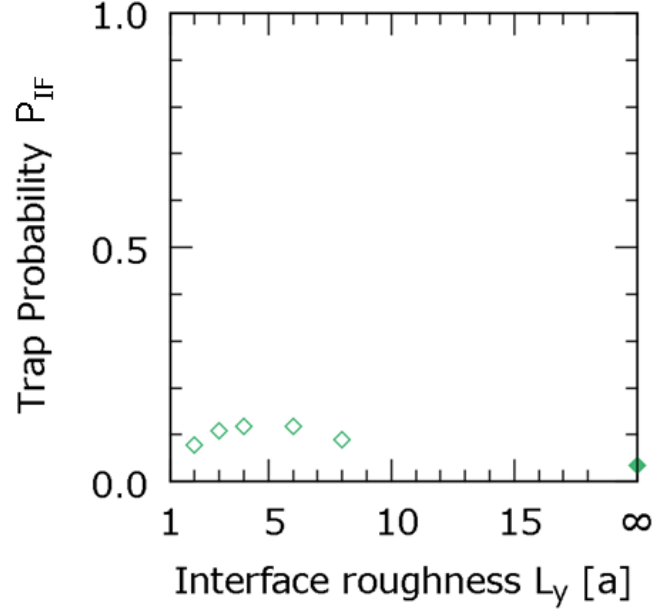


図 5.9: 周期的に乱れた 2 次元界面における束縛確率 P_{IF} を L_y の関数として描いた。 $L_y = \infty$ は 2 次元清浄界面の場合。band offset $V_{off} = 2.0$ 、電子・格子相互作用 $\beta = 15$ の場合。

エネルギーを散逸し解離できなくなった励起子は、一部が界面に束縛されて残りがバルク中へ移動し始める。清浄界面の場合、界面を離れた励起子はすぐドナー・アクセプター領域へ移動できる。界面に凹凸構造があると、凹凸構造内部からバルク中へ移動している励起子には D/A 界面と再衝突する機会が生まれる。その頻度は y 方向単位長さ辺りの界面長さ $\propto 1/L_y$ 程度に変化する。そのため小さな L_y 程界面に束縛されやすくなって P_{IF} が増えると同時に、バルク中へ移動し難くなり $P_R + P_T$ は電子・格子相互作用であまり変化しない。

一方 $L_y < 2r_{exc}$ になると界面凹凸構造が励起子より小さいので、励起子は凹凸界面に束縛状態を作りにくくなる。そのため $L_y < 2r_{exc}$ では P_{IF} が減って、 $P_R + P_T$ が増えていく。

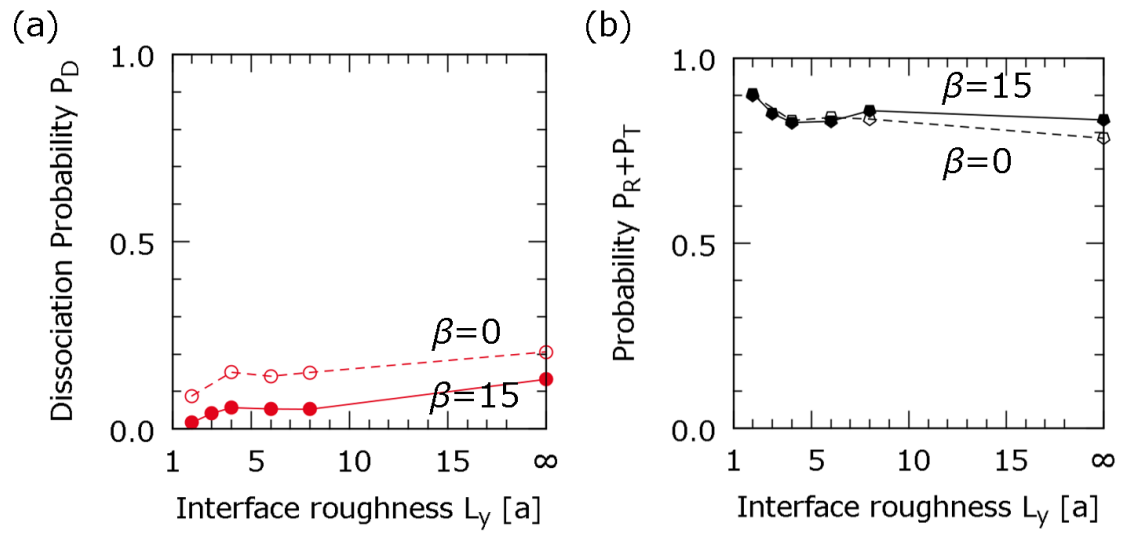


図 5.10: 散乱終状態を見出す確率を界面凹凸構造の幅 L_y の関数として描いた。電子・格子相互作用が無い場合 (破線: $\beta = 0$) とある場合 (実線: $\beta = 15$) を並べた。(a): 解離確率 P_D 、(b): P_R と P_T の和。 $V_{\text{off}} = 2.0$ である。

5.2 格子振動のある時の励起子散乱過程：分子間格子振動の効果

5.2.1 パイエルスモデル

モデルハミルトニアン 有機分子固体での分子間格子振動は、式(5.20)-(5.22)に示すパイエルスモデル [56, 58] で扱えることが知られている。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{PC}} + \mathcal{H}_{\text{PQ}} \quad (5.20)$$

$$\mathcal{H}_{\text{PC}}(\{\mathbf{q}\}, \{\mathbf{p}\}) \equiv \sum_i \frac{\mathbf{p}_{i(t)}^2}{2m_i} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{2} k_{ij} (\mathbf{q}_{i(t)} - \mathbf{q}_{j(t)})^2 \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{PQ}}(\{\mathbf{q}\}) &\equiv \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\alpha_{ij}^e (a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) + \alpha_{ij}^h (b_i^\dagger b_j + b_j^\dagger b_i) \right] \\ &\quad \times (|\mathbf{q}_{i(t)} + \mathbf{Q}_i - \mathbf{q}_{j(t)} - \mathbf{Q}_j| - |\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_j|) \end{aligned} \quad (5.22)$$

$\mathcal{H}_{\text{XC}}$ は式 (2.1), (5.1) のハミルトニアンと同じ。 $\mathcal{H}_{\text{PC}}$ は古典力学的な項で、各サイトの安定位置周辺の振動およびサイト間を結ぶバネの運動を表す。ここでサイト i の質量とサイト i, j 間のバネ定数を m_i, k_{ij} で、時刻 t におけるサイトの位置と運動量を $\mathbf{q}_{i(t)} + \mathbf{Q}_i, \mathbf{p}_{i(t)}$ でそれぞれ書いた。 $\mathbf{q}_{i(t)}$ は安定位置 $\mathbf{Q}_i$ からの変位で、 $\mathbf{q}_{i(t=0)} = 0$ である。 $\mathcal{H}_{\text{PQ}}$ はキャリアと分子振動の相互作用を表す。サイト i, j 間の電子、ホール of transfer energy v_{ij}^e, v_{ij}^h はそれぞれ相互作用係数 $\alpha_{ij}^e, \alpha_{ij}^h$ を通じて、変位 $\mathbf{q}_{i(t)} - \mathbf{q}_{j(t)}$ と共に変化する。

運動方程式 励起子波束と分子振動の運動方程式を式 (5.23)-(5.26) に書いた。

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = (\mathcal{H}_{\text{XC}} + \mathcal{H}_{\text{PQ}}) |\phi(t)\rangle \quad (5.23)$$

$$\frac{d\mathbf{q}_{i(t)}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H}_{\text{PC}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (5.24)$$

$$= \mathbf{p}_{i(t)} / m_i \quad (5.25)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{i(t)}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{q}_i} (\mathcal{H}_{\text{PC}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \langle \mathcal{H}_{\text{PQ}}(\mathbf{q}) \rangle(t)) \quad (5.26)$$

$$= - \sum_{j \in \langle i,j \rangle} k_{ij} (\mathbf{q}_{i(t)} - \mathbf{q}_{j(t)}) \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} &- \sum_{j \in \langle i,j \rangle} \left\{ \alpha_{ij}^e \langle a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i \rangle(t) + \alpha_{ij}^h \langle b_i^\dagger b_j + b_j^\dagger b_i \rangle(t) \right\} \\ &\quad \times \frac{\mathbf{q}_{i(t)} + \mathbf{Q}_i - \mathbf{q}_{j(t)} - \mathbf{Q}_j}{|\mathbf{q}_{i(t)} + \mathbf{Q}_i - \mathbf{q}_{j(t)} - \mathbf{Q}_j|} \end{aligned} \quad (5.28)$$

式 (5.23) は励起子の Schrödinger 方程式で、 $\alpha_{ij}^e, \alpha_{ij}^h = 0$ なら前章の場合になる。式 (5.24), (5.26) は格子振動のハミルトン方程式である。

数値計算では式 (5.23)-(5.26) を Holstein モデルの場合と同様に扱った。

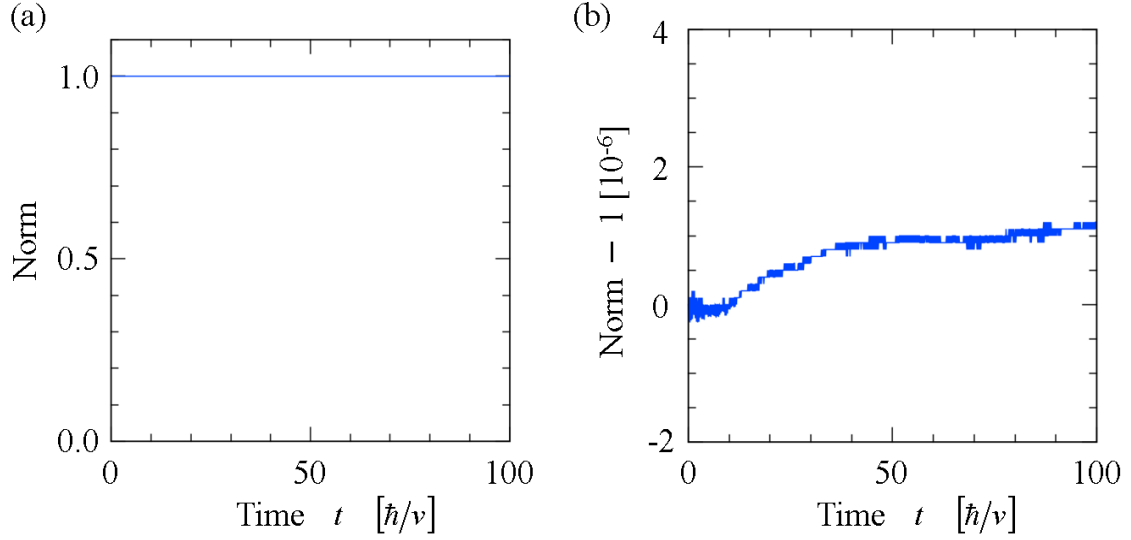


図 5.11: パイエルス モデルにおける励起子波動関数の (a) ノルムと (b) ノルムの誤差を時間の関数として描いた。 $U_0 = 5, k_x = 1, \Delta t = 1.0 \times 10^{-3}, \alpha = -10, V_{\text{off}} = 0$ の場合である。

主なパラメータの設定と計算の安定性 パラメータの単位には3章と同じく transfer energy v 、(最安定位置における) サイト間距離 a 、プランク定数 $\hbar$ を用いて、 $k_{ij} = 100[v/a^2]$, $m_i = 1000[\hbar^2/(va^2)]$ とした。¹ 電子・格子相互作用の強さは簡単のために $\alpha \equiv \alpha_{ij}^e = \alpha_{ij}^h$ とし、 α をエネルギー散逸量を表すパラメータとして扱った。式 (5.22) より、 $\alpha < (>) 0$ の場合は、サイト間距離が短くなると transfer energy が大きく (小さく) なる。本研究では $\alpha < 0$ の場合で考察した。 α の単位は $[v/a]$ である。その他の主なパラメータは3章と同じく $U_0 = 5[v], k_x = 1[a^{-1}], \Delta t = 1 \times 10^{-3}, 0 \leq V_{\text{off}} \leq 10[v]$ を設定した。

パイエルス モデルにおける励起子波動関数のノルムを時間の関数として図 5.11 に載せた。ホルスタイン モデルの場合と同程度にノルムが保存していた。

5.2.2 バルク中での運動

パイエルス モデルにおける励起子波束の典型的な動きを、図 5.12(a) に載せる。適当な時刻におけるスナップショットを集めた。 $\alpha = -10$ の場合にバルク中を移動する様子を描いた。 $\alpha = 0$ の場合における波束の動きは図 5.2(a) に載せた。ホルスタイン モデルの場合と同様に、励起子は減速し波束が崩れている。特に高密度部分の減速が目立つ。一方で波束の崩れ方はホルスタイン モデルの場合と異なり、波束は細長く引き伸ばされている。

図 5.12(b) には各サイトが振動する様子を図示した。励起子波束が動いている領域の周辺 ($30 \leq x \leq 60, 20 \leq y \leq 40$) を拡大して描いた。 $\alpha = -10$ の場合に適当な時刻における

¹ホルスタイン モデルでのバネ定数は $M_i \omega_i^2 = 100[v/a]$ となり、パイエルス モデルでのバネ定数と同じになる。

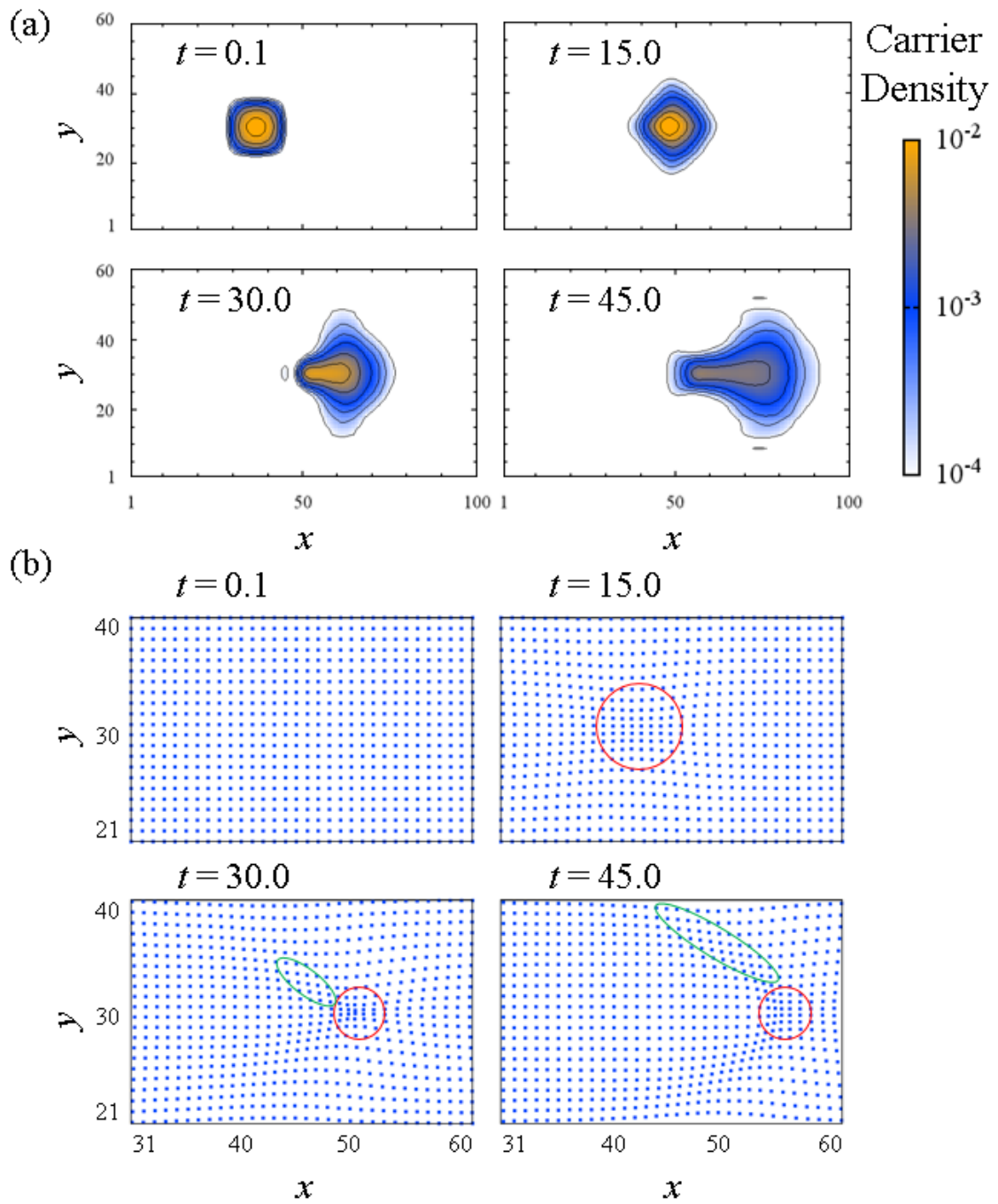


図 5.12: パイエルス モデルにおける (a) 電子密度と (b) サイトの変位の典型的な動き。 $\alpha = -10$ である。(b) にはサイト同士が近づき高密度になっている領域のうち、赤丸：励起子波束と共に移動する部位と、緑楕円：遠くに離れていく部位を示した。各サイトの変位を 150 倍に強調して描いた。

スナップショットを集めた。図では各サイトの変位を 150 倍に強調し描いた。

時刻 $t = 15, x = 40, y = 30$ では各サイトが初期波束から力を受けて、サイト間距離が短くなっている（図中赤丸）。 $y = 30$ で励起子波束の移動方向（ $+x$ 方向）に沿ってサイトの変位を見ると、サイト同士が近づき高密度になっている領域（図中赤丸）が波束の運動に合わせて x 方向に移動している。一方 $x = 50$ 付近で y 方向に沿ってサイトの変位を見ると、サイト同士が接近している領域（緑楕円）は $y = 30$ から離れていく。各サイトは互いにバネで繋がり運動しているため、分子間格子振動が疎密波になって広がっていく。ホルスタインモデルの場合と異なり、励起子から格子振動に移動したエネルギーはこの疎密波に乗って系全体に広がっていく。パイエルスモデルにおけるエネルギー散逸は非局所的と言える。

5.2.3 清浄界面での散乱

ここでは励起子が格子と相互作用しながら界面で散乱される過程を考える。電子・格子相互作用があまり強くなく、励起子が自己束縛しない場合を考える。電子・格子相互作用の大きさは $\alpha = -10$ に設定した。

励起子波束の界面への束縛 図 5.13 には 2 次元清浄界面で散乱される励起子波束の様子を載せた。電子・格子相互作用が無い場合（3.1 節, 3 章）と同様に、ホルスタインモデルの場合同様に、 $t \sim 15$ で界面に入射した励起子は透過状態や反射状態に散乱され、一部の励起子は時間が経っても ($t \geq 45$) 界面に残って束縛されている。時間が経つと ($t \geq 45$) 界面に束縛された励起子は入射地点にとどまらず、界面に沿って拡散してく。界面に束縛された励起子は、D/A 界面のアクセプター側に電子が、ドナー側にホールが偏っており、CT 状態になっていると思われる。

ここで用いた電子・格子相互作用強度の場合、励起子の自己束縛は起きない。また電子・格子相互作用が無い場合、界面による励起子の束縛も起きない。ここで見られる界面への束縛は、界面と電子・格子相互作用の二つがそろった時に起きる散乱過程だと考えられる。

散乱終状態の定義 ホルスタインモデルの場合と同様に、散乱されされた励起子の終状態は透過 (T)、反射 (R)、解離 (D)、束縛 (IF) の 4 つに分類できた。各終状態を見出す確率を、十分時間が経った時の波束 $\phi_{(t \geq 70)}$ を用いて式 (5.16)-(5.19) と同様に定義したところ、これらは確率保存 $P_T + P_R + P_D + P_{IF} = 1$ を満たした。

散乱終状態を見出す確率とバンドオフセット依存性 図 5.14 には 2 次元清浄界面の場合に各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。パイエルスモデルで電子・格子相互作用 ($\alpha = -10$) を受けながら励起子が散乱される場合である。

各終状態を見出す確率はホルスタインモデルの場合（図 5.7）と同様の V_{off} 依存性を示した。ホルスタインモデルの場合と比べて、束縛確率 P_{IF} が $V_{\text{off}} \simeq 1.0$ で最大になっている。

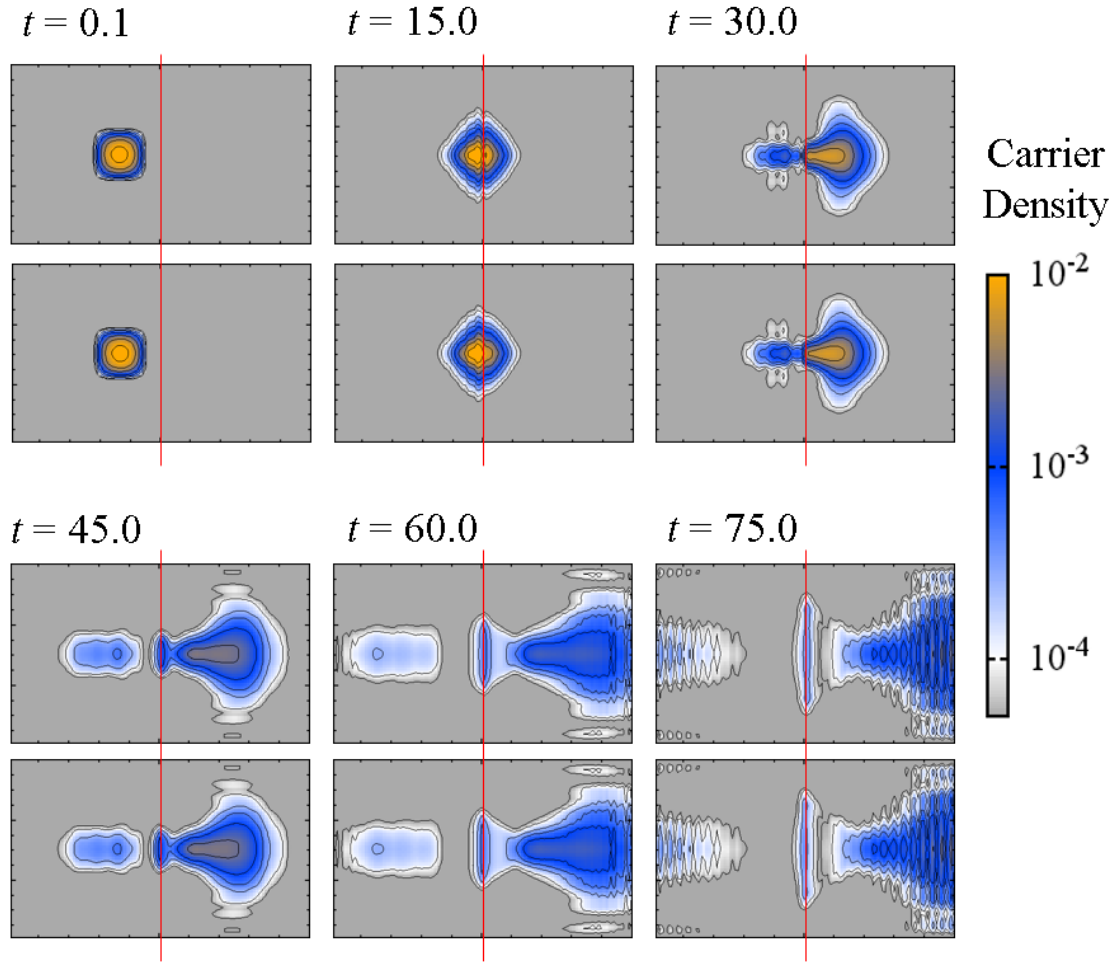


図 5.13: 電子・格子相互作用を受けながら2次元清浄界面で散乱される励起子波束の様子。上段：電子密度分布、下段：ホール密度分布、赤実線：D/A 界面の位置。

この節ではホルスタインモデルの場合と結果を比べながら界面に強く束縛される過程に注目したい。そのため束縛確率が最大にはならないが、 $V_{\text{off}} = 2.0$ の場合を考察する。

5.2.4 乱れた界面での散乱

図 5.15 には2次元周期構造界面における励起子束縛確率 P_{IF} を界面凹凸構造の幅 L_y の関数として描いた。 $L_y = \infty$ は2次元清浄界面の場合である。ホルスタインモデルの場合に得た結果と定性的に同じであった。すなわち、清浄界面の場合から L_y が小さくなっていくと束縛確率は大きくなり、 $L_y \sim 4 = 2r_{\text{exc}}$ で P_{IF} は約 10 % になる。一方 L_y が更に小さくなると P_{IF} は減って 5 % 程度になり、 $L_y \sim 4 = 2r_{\text{exc}}$ で P_{IF} は最大値を示す。

図 5.16(a) には $V_{\text{off}} = 2.0$ の2次元周期構造界面における励起子解離確率 P_{D} を、(b) に

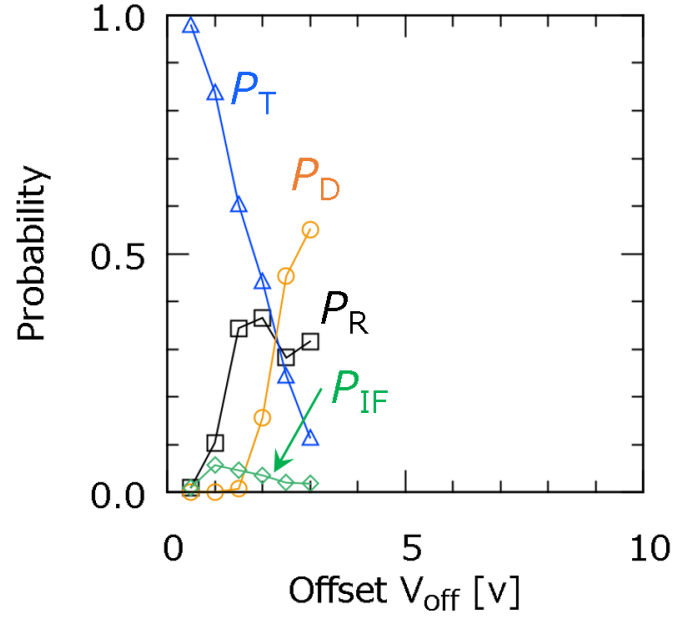


図 5.14: 2次元清浄界面における各散乱終状態を band offset V_{off} の関数として描いた。 $k_x = 1.0, U = 5, \alpha = -10$ の場合である。青三角：透過確率 P_T 、黒四角：反射確率 P_R 、橙丸：解離確率 P_D 、緑菱形：束縛確率 P_{IF} 。

は励起子反射確率と透過確率の和 $P_R + P_T$ を、それぞれ L_y の関数として描いた。電子・格子相互作用が無い場合 ($\alpha = 0$) とある場合 ($\alpha = -10$) を並べて描いた。ホルスタインモデルの場合に得た結果と定性的に同じであった。すなわち、 L_y にあまり依らず、解離確率は電子・格子相互作用により 5 % 程度減っている。エネルギー散逸すると励起子のエネルギーが減るので、 $V_{\text{off}} = 2.0 \sim E_{\text{kin}} + E_{\text{bind}} = 1.9$ の band offset では励起子解離に必要なエネルギーを十分に得られなかった。

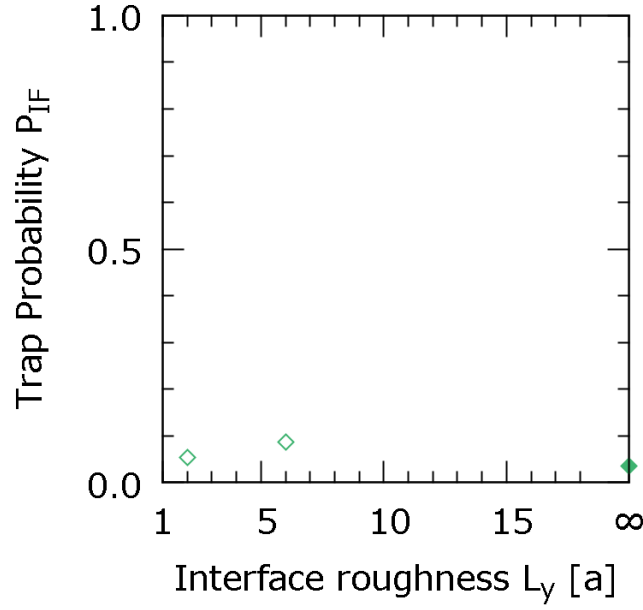


図 5.15: 周期的に乱れた 2 次元界面における束縛確率 P_{IF} を L_y の関数として描いた。 $L_y = \infty$ は 2 次元清浄界面の場合。band offset $V_{\text{off}} = 2.0$ 、電子・格子相互作用 $\alpha = -10$ の場合。

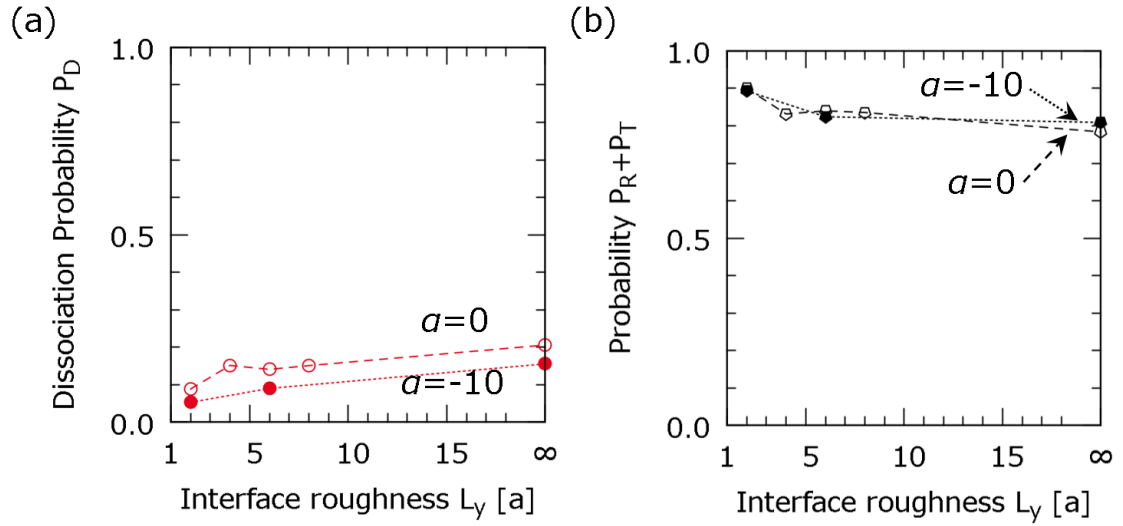


図 5.16: 散乱終状態を見出す確率を界面凹凸構造の幅 L_y の関数として描いた。電子・格子相互作用が無い場合 (破線: $\alpha = 0$) とある場合 (点線: $\alpha = -10$) を並べた。(a): 解離確率 P_D 、(b): P_R と P_T の和。 $V_{\text{off}} = 2.0$ である。

5.3 束縛されやすい励起子の特徴とその散乱過程

界面における励起子束縛確率は入射励起子の状態によって大きく変わると考えられる。hot 励起子の解離過程では CT 状態へ束縛されずに励起子解離が起きると実験から示唆されている [25, 59]。これは界面束縛確率が小さい場合である。一方先行研究 [18, 29, 53, 54] では CT 状態への束縛や CT 状態からの解離過程を考察している。これは界面束縛確率が大きい場合である。そこでこの節では、どういう励起子が界面に束縛されやすいか、またその時の束縛過程と界面構造の関係を考察する。ここでは計算コストをなるべく抑えたいため、ホルスタインモデルを用いた。

5.3.1 界面に束縛されやすい励起子の特性

この節ではどういう励起子が界面に束縛されやすいかを調べる。入射励起子の状態と束縛確率の関係について次の 2 つを変えながら調べた。(a) 初期励起子の速度： $\bar{k}_x$, (b) クーロン引力相互作用の大きさ： U_0 。

励起子解離には V_{off} と運動エネルギーがクーロン束縛を超えることが必要である。そのため、重心運動エネルギー（運動量 $\bar{k}_x$ ）を小さくしクーロン束縛（ U_0 ）を大きくすれば解離し難くなり束縛しやすいと期待できる。

初期励起子波束に与える重心運動量 $\hbar k_x$ がより遅い場合の束縛確率を調べた。図 5.17 には $k_x = 1.00, 0.75$ の場合における各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。界面束縛確率 P_{IF} のピーク値は $5 \rightarrow 13\%$ 程度に大きくなっている。これは次の理由による。図 5.18 には 2 次元清浄界面 $V_{\text{off}} = 1.5$ 近傍における励起子状態密度をエネルギーの関数として描いた。図中のエネルギー $E > -10.3$ 程度にあるバルク中を運動する束縛励起子連続状態の状態密度が、また $E < -10.3$ 程度には CT 状態の作る 1 次元バンドの状態密度が見られる。このバンドは、CT 状態が界面に沿って 1 次元重心運動できるために発生し、低エネルギー端には状態密度の大きなファンホープ特異点が発生する。初期速度が遅くなると入射励起子のエネルギーはより低くなり、CT 状態バンドの低エネルギー端により近いエネルギーで入射する（図 5.18 中の黒破線）。そのため初期速度が遅くなると、入射励起子のつながる CT 状態密度は大きくなり、界面に束縛されやすくなったと考えられる。

次に、クーロン引力相互作用がより大きい場合における束縛確率を調べた。図 5.19 には、 $U_0 = 8$ の場合における各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。ここでは励起子が束縛されやすかった $k_x = 0.75$ を選んだ。 $U_0 = 5$ の場合（図 5.17）と比べ、 P_{IF} に 2 つのピークが現れていることが分かる。しかし、 U_0 の変化による P_{IF} ピーク値の変化は数%程度と小さい。

P_{IF} に 2 ピーク出る理由を調べるため、各 V_{off} における CT 状態の状態密度を調べた。図 5.20 にはピーク周辺の $V_{\text{off}} = 1.5, 3.0, 4.0$ における励起子状態密度を描いた。どの V_{off} の場合にも共通し（図 5.20 (a)-(c)）、低エネルギー域（ $E < -12.5$ ）には最もクーロン束縛の深い CT 状態（ここでは CT₁ 状態と呼んでおく）のバンドが見られる。このバンドは CT 状態が清浄界面界面に沿って 1 次元的な重心運動するため発生する。 $V_{\text{off}} = 1.5$ の場合

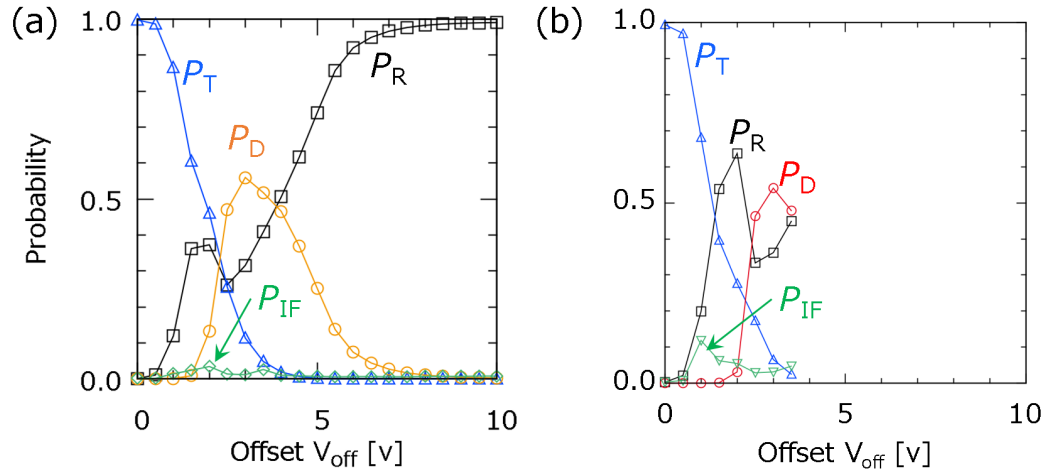


図 5.17: 各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。(a) : $k_x = 1.00$ 、(b) : $k_x = 0.75$ の場合である。初期励起子と界面の距離は $l = 5$ である。青三角：透過確率、黒四角：反射確率、赤丸：解離確率、緑菱形：束縛確率。

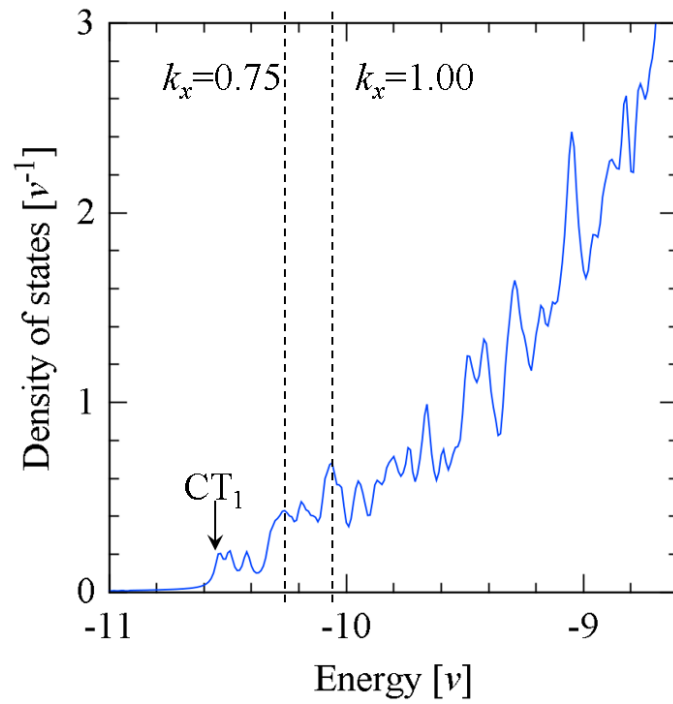


図 5.18: 2次元清浄界面 $V_{\text{off}} = 1.5$ 近傍における励起子状態密度をエネルギーの関数として描いた。黒破線 : $k_x = 0.75, 1.00$ の場合における入射束縛励起子のエネルギー。

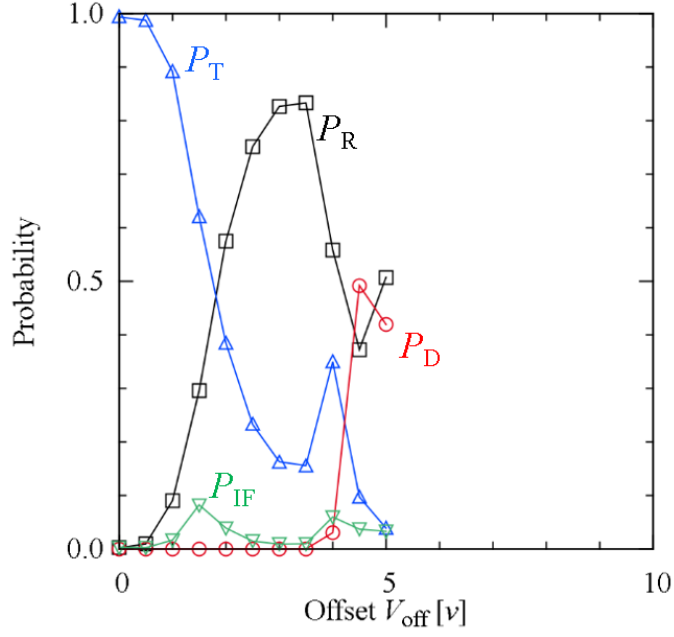


図 5.19: $U_0 = 8$ の場合における各散乱終状態を見出す確率を V_{off} の関数として描いた。 $k_x = 0.75$ 、初期励起子と界面の距離は $l = 5$ である。青三角：透過確率、黒四角：反射確率、赤丸：解離確率、緑菱形：束縛確率。

(図 5.20 (a))、入射励起子のエネルギー ($E \sim -12.3$) 付近で CT_1 状態の状態密度が大きい。入射励起子は CT_1 状態に束縛されたと考えられる。 $V_{\text{off}} = 3.0$ の場合 (図 5.20 (b))、 CT_1 状態の束縛が深くなりファンホープ点が低エネルギー側にシフトする。そのため CT 状態の状態密度が小さくなって束縛され難くなった。 $V_{\text{off}} = 4.0$ の場合 (図 5.20 (c))、入射励起子と近いエネルギーを持った CT_2 , CT_3 状態が現れ状態密度が大きくなる。まとめると、2 ピーク現れた理由は、入射励起子に近いエネルギーを持つ CT 状態の状態密度が $V_{\text{off}} = 1.5, 4.0$ の界面で大きくなったからと考えられる。

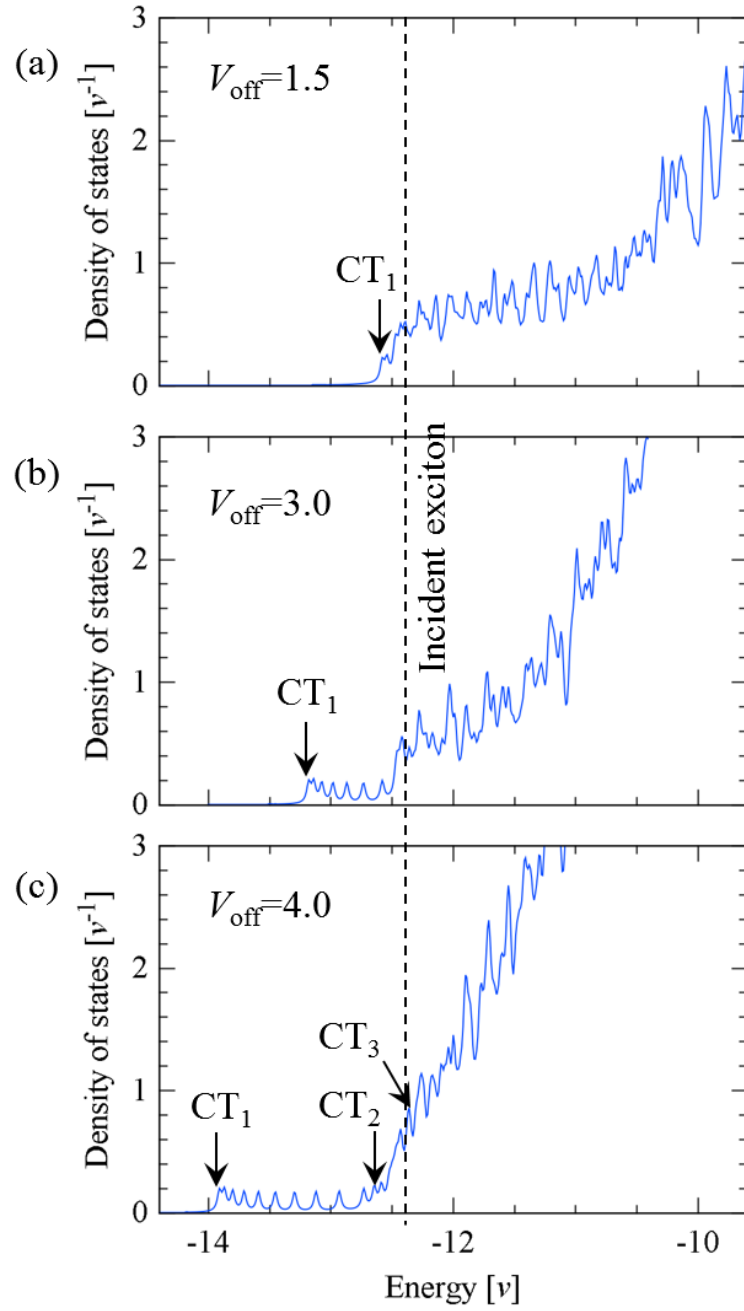


図 5.20: 2次元清浄界面における励起子状態密度をエネルギーの関数として描いた。(a) $V_{\text{off}} = 1.5$ 、(b) 3.0 、(c) 4.0 の場合。 $U_0 = 8.0$ である。黒破線：入射励起子のエネルギー期待値、黒矢印： CT_n 状態のバンド下端。

5.3.2 乱れた界面における束縛過程

前節で調べた励起子の場合、束縛確率の V_{off} 依存性が CT 状態の状態密度に敏感だった。CT 状態の DOS は界面凹凸構造に応じて、特に $L_y < (\text{励起子の大きさ})$ の場合定性的に変化すると考えられる。この節では、比較的束縛されやすかった場合 ($U_0 = 8, k_x = 0.75$) における束縛確率と界面構造の関係を考察する。

図 5.21 には 2 次元の清浄界面 ($L_y = \infty$) と 2 種類の凹凸構造界面 ($L_y = 6, 2$) における束縛確率 P_{IF} を V_{off} の関数として描いた。清浄界面と $L_y = 6$ の場合を比べると P_{IF} が 2 ピークのまま値が大きくなりピーク値は 30 % 程度になっている。

図 5.22 には各時刻における電子密度分布を位置の関数として描いた。清浄界面と $L_y = 6$ の場合である。時刻 $t = 42 - 84$ 、位置 $y \sim 30, x = 40 - 50$ 付近における波束の動きを見ると、界面に凹凸構造が出来ると励起子が凹凸内に長時間居る様子が分かる。そのため励起子が凹凸構造内で多重に散乱され、束縛確率が大きくなる。

界面凹凸構造による励起子状態密度の変化の影響について述べておく。界面に凹凸構造ができると界面長に比例して CT 状態の DOS が増える。これは CT 状態が界面に沿って重心運動する状態の数が増えるためである。その結果、多重散乱してる間の毎回の散乱で束縛される確率は大きくなっているのではないかと思われる。つまり、界面長が長くなると、それに比例して CT 状態の数が増えると共に、多重散乱の回数も増えて、凸凹は CT 状態形成に有利に働く。この効果は、3 章 で見られた凸凹界面での解離確率の上昇と似ている。

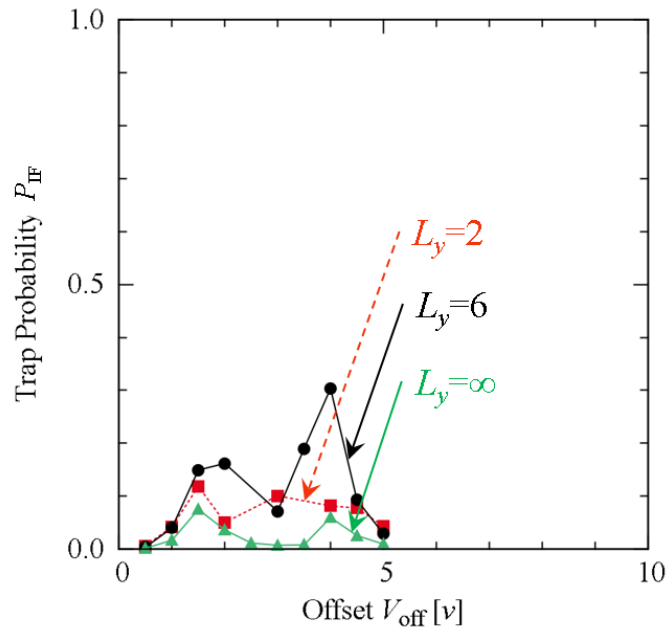


図 5.21: 励起子束縛確率 P_{IF} を V_{off} の関数として描いた。緑三角: 2 次元清浄界面 ($L_y = \infty$)、黒丸: $L_y = 6$ 、赤四角: $L_y = 2$ の場合。

しかし、解離の場合は解離状態の数が増えるわけではなく、界面長の増加に伴う多重散乱の効果だけが働いていた。

図 5.21 を見ると、 $L_y = 2 < 2r_{\text{exc}}$ では P_{IF} は小さくなりピークが見られない。 P_{IF} が小さくなったのは、励起子が凹凸構造内に入れず反射されるためである（図 5.22, $t = 21 - 63$ ）。 $L_y = 2$ における束縛確率ピークが無くなった理由を明らかにするため、励起子状態密度の特徴を調べる。図 5.23 に $L_y = 2, V_{\text{off}} = 4$ における励起子状態密度をエネルギーの関数として描いた。清浄界面の場合と同様に、状態密度の低エネルギー端には CT_1 状態のバンドが見られる。 $L_y = 6, \infty$ の場合と異なり、 CT_1 状態バンド中に幅の狭いサブバンドが複数みられる。サブバンド中の励起子は、凹凸構造の領域内で電子・ホールが強く束縛しあいながら、 x, y 方向に重心運動が励起されていた。こうした状態が広いエネルギー領域にあったため、 V_{off} を変えても CT 状態の状態密度が大きくは変わらない。そのため P_{IF} の V_{off} 依存性が緩やかになったと考えられる。

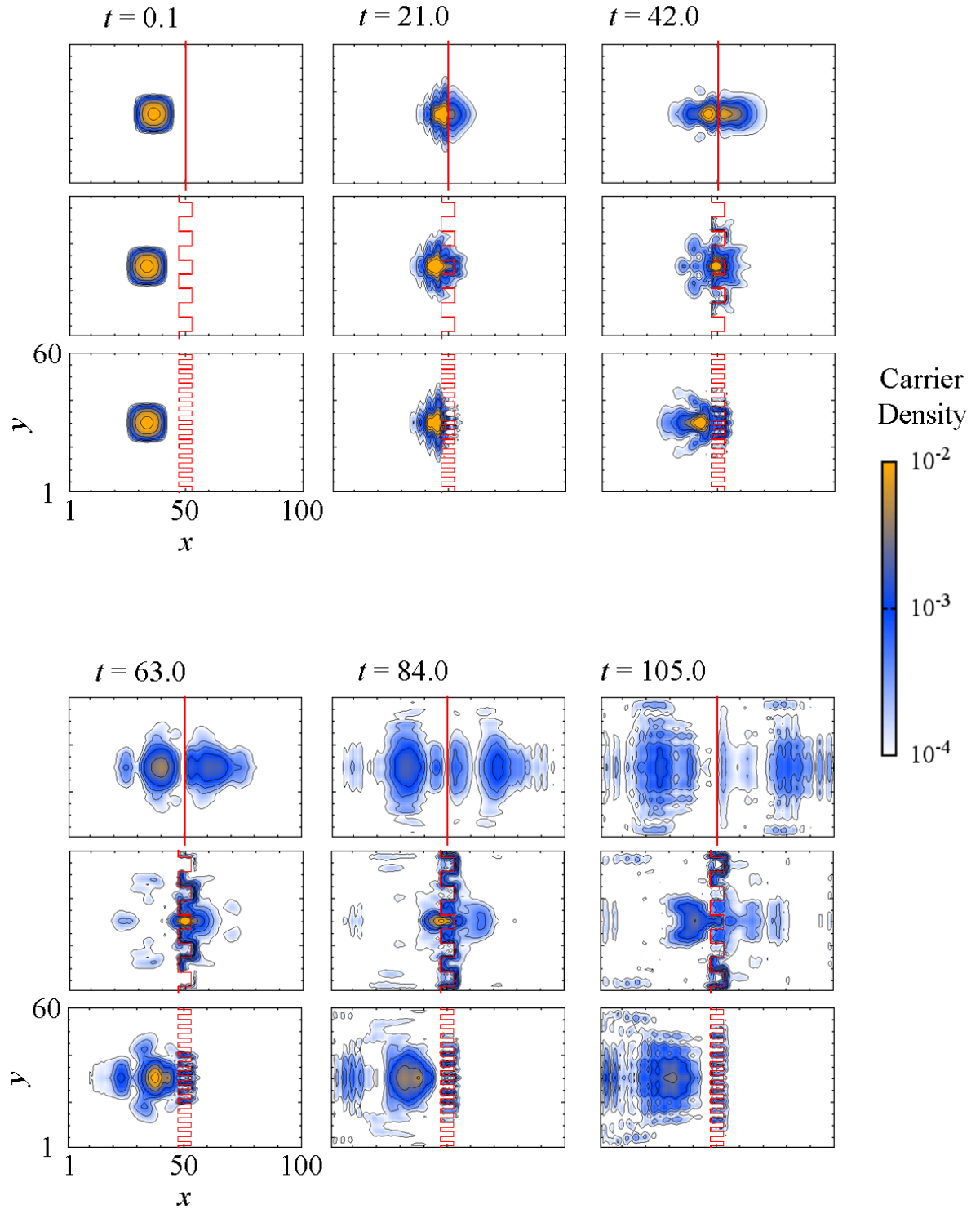


図 5.22: $L_y = \infty, 6, 2$ の場合における各時刻の電子密度分布を位置の関数として描いた。2次元清浄界面 ($L_y = \infty$, 上段)、励起子より大きい凹凸界面 ($L_y = 6$, 中段)、励起子より小さい凹凸界面 ($L_y = 2$, 下段) の場合。 98

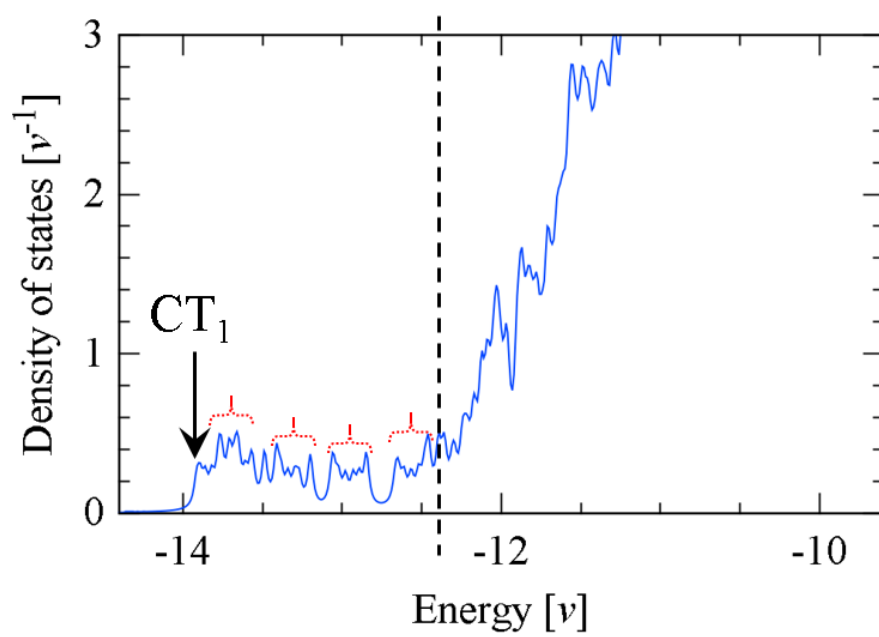


図 5.23: 2次元凹凸構造界面 ($L_y = 2$) における励起子状態密度をエネルギーの関数として描いた。 $U_0 = 8.0, V_{\text{off}} = 4.0$ の場合である。黒破線：入射励起子のエネルギー期待値、黒矢印： CT_n 状態のバンド下端、赤破線中括弧：サブバンドの範囲。

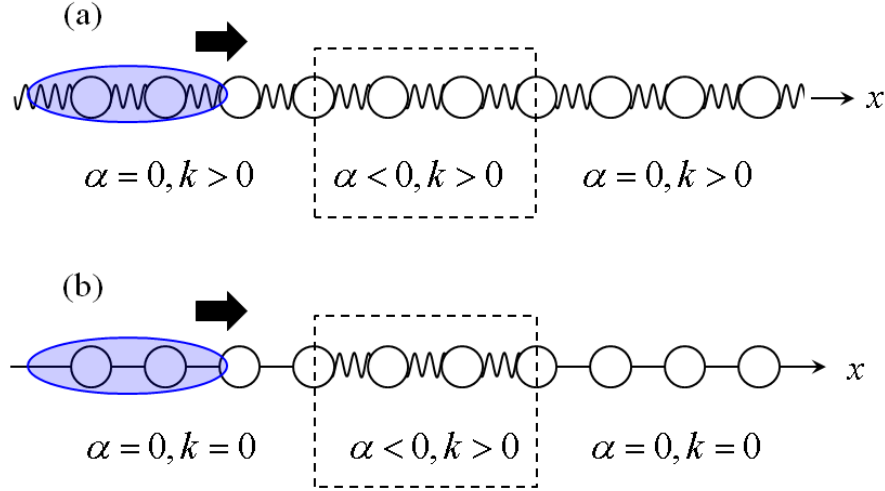


図 5.24: モデルの模式図。破線で囲まれた領域でだけ電子・格子相互作用が起きる ($\alpha < 0$)。 (a) : すべてのサイトがバネで繋がっている場合、 (b) : 一部のサイトだけがバネで繋がっている場合。

5.4 励起子の束縛化過程と荷電励起子の束縛化過程の比較

この節では励起子の束縛過程と荷電励起子の束縛過程を比較し、励起子からエネルギーが移動する過程の相違について考察する。

5.4.1 非局所的にエネルギー散逸する励起子の束縛過程

この節ではエネルギー散逸の非局所性と励起子束縛過程の関係を調べる。

励起子からのエネルギー散逸特性が異なる 2 つのモデルを用意した。その模式図を図 5.24 に描いた。これは 1 次元の パイエルス モデルである。白丸は各サイトを表す。サイト間の波線はサイトをつなぐバネである。バネが繋がったサイトのみ運動するモデルである。キャリア・格子相互作用はモデル中央で黒破線に囲まれた領域でのみ起きる。この領域を以下では「摩擦領域」と呼ぶことにする。摩擦領域に向かって励起子波束（図中青楕円）を入射させる。

格子振動のエネルギーは 2 つのモデルで拡散の特性が異なる。格子振動のエネルギーは、モデル (a) では系全体に広がり、モデル (b) では系の一部のみに閉じ込められている。励起子のエネルギーが前者では非局所的に、後者では局所的に散逸していく。

局所・非局所エネルギー散逸モデルでの励起子運動の違いを比べるため、キャリア密度分布の運動を図 5.25, 5.26 に載せる。図 5.25 はすべてのサイトがバネで繋がっている場合、図 5.26 は一部のサイトだけがバネで繋がっている場合の結果である。まず、すべてのサイトがバネで繋がっている場合の波束を見てみる（図 5.25）。波束は時刻 $t = 15$ で摩擦領域に入

射する。摩擦領域では電子・格子相互作用により transfer energy が時間変化する。transfer energy が変化したので、波束は摩擦領域で散乱され一部が反射される。時刻 $t = 42$ では摩擦領域でキャリア密度が大きくなっている。強い電子・格子相互作用により励起子が自己束縛された。時刻 $t \geq 60$ では波束の動きに大きな変化は見られない。摩擦領域で自己束縛した励起子はその場に束縛され続ける。次に、一部のサイトだけがバネで繋がっている場合の波束を見てみる (図 5.26)。時刻 $t = 42$ 頃までの波束の運動に大きな違いは見られない。摩擦領域での強い電子・格子相互作用により励起子が束縛されている。しかし時刻 $t > 60$ での運動は定性的に異なっている。摩擦領域にいる励起子波束は 2 山に崩れ分裂し始めている。崩れた波束は $t = 99$ になると摩擦領域から抜け出し、透過・反射される。これら波束の運動から、エネルギー散逸特性の違いにより、励起子束縛過程に定性的な違いがあると分かる。

エネルギー散逸特性と励起子束縛過程の関係を明らかにするため、励起子と格子振動のエネルギーが時間発展する様子を調べる。図 5.27 には、図 5.25, 5.26 の場合における励起子のエネルギー期待値 E_{XC} と格子振動の弾性エネルギー、運動エネルギーを時刻の関数として載せる。図 5.27(a) はすべてのサイトがバネで繋がっている場合、(b) は一部のサイトだけがバネで繋がっている場合である。どちらの場合も $t < 15$ では励起子は摩擦領域に到達していないので E_{XC} は一定値を示し、 $15 < t < 42$ では摩擦領域での電子・格子相互作用により E_{XC} が減少し E_{ela}, E_{kin} が増える。 $t > 42$ になるとエネルギー変化の時間特性が定性的に異なる。図 5.27(a) では格子振動にわたったエネルギーの多くが格子振動に渡されたままなのに対し、図 5.27(b) では大部分が励起子に戻ってきている。エネルギーが格子振動から励起子へ戻る過程の違いが束縛過程を変えたと考えられる。エネルギー移動の違いとエネルギー散逸特性の関係は次のように考えられる。電子・格子相互作用により摩擦領域に入射した励起子は分子間格子振動を発生させる。発生した分子間格子振動は、すべてのサイトがバネで繋がっている場合 (図 5.27(a)) 摩擦領域の外までエネルギーを持って遠くへ広がっていく。摩擦領域の外では電子・格子相互作用が起きないため、励起子は遠くへ広がっていった格子振動のエネルギーを回収できなくなる。一方で、一部のサイトだけがバネで繋がっている場合 (図 5.27(b)) 格子振動のエネルギーは摩擦領域から遠くまでは広がっていけない。格子振動が狭い範囲に閉じ込められているので、有限時間経つと電子・格子相互作用を通じ、エネルギーが格子振動から励起子に戻っていく。そのため一時的に自己束縛のような状態になった励起子は束縛から抜け出した。これらの結果から、励起子からのエネルギー散逸が非局所的であるほど励起子はエネルギーを失いやすく束縛しやすいと考えられる。

ホルスタインモデルとパイエルスモデルにおける励起子束縛過程の違い ホルスタインモデルとパイエルスモデルにおけるエネルギー散逸特性を比べてみる。ホルスタインモデルで扱った分子内格子振動は、分子から分子へ格子振動が移動しない局所的な格子振動である。格子振動のエネルギーは局所的にとどまる。パイエルスモデルで扱った分子間格子振動は、分子から分子へ格子振動が移動する非局所的な格子振動である。格子振動のエネルギーは系全体に広がり非局所的なエネルギー散逸が起きる。格子振動の運動特性からは、

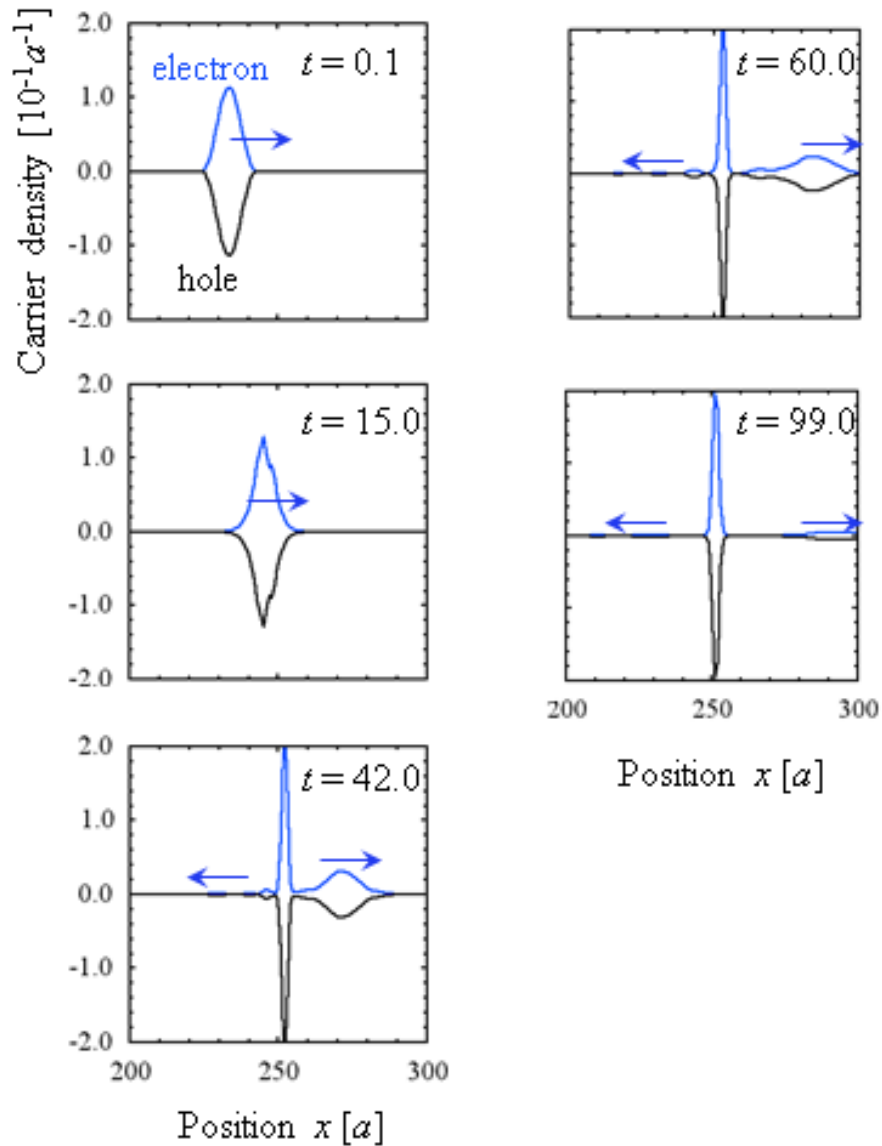


図 5.25: 各時刻におけるキャリア密度分布を位置の関数として描いた。すべてのサイトがバネで繋がっている場合である。青：電子密度分布、黒：ホール密度分布、青矢印：波束の運動方向、赤四角：摩擦領域。ホール密度分布は上下逆さまに描いた。

パイエルス モデルの方が励起子はエネルギーを散逸させやすく束縛されやすいと考えられる。

ホルスタインモデルとパイエルスモデルで格子振動の運動特性が異なっているが、励起子の解離・束縛確率は定性的に似ていた。 V_{off} 依存性については図 5.7(a) と図 5.14 で、界面構造 L_y 依存性については図 5.10 と図 5.15 で、定性的に同じ結果が見られる。

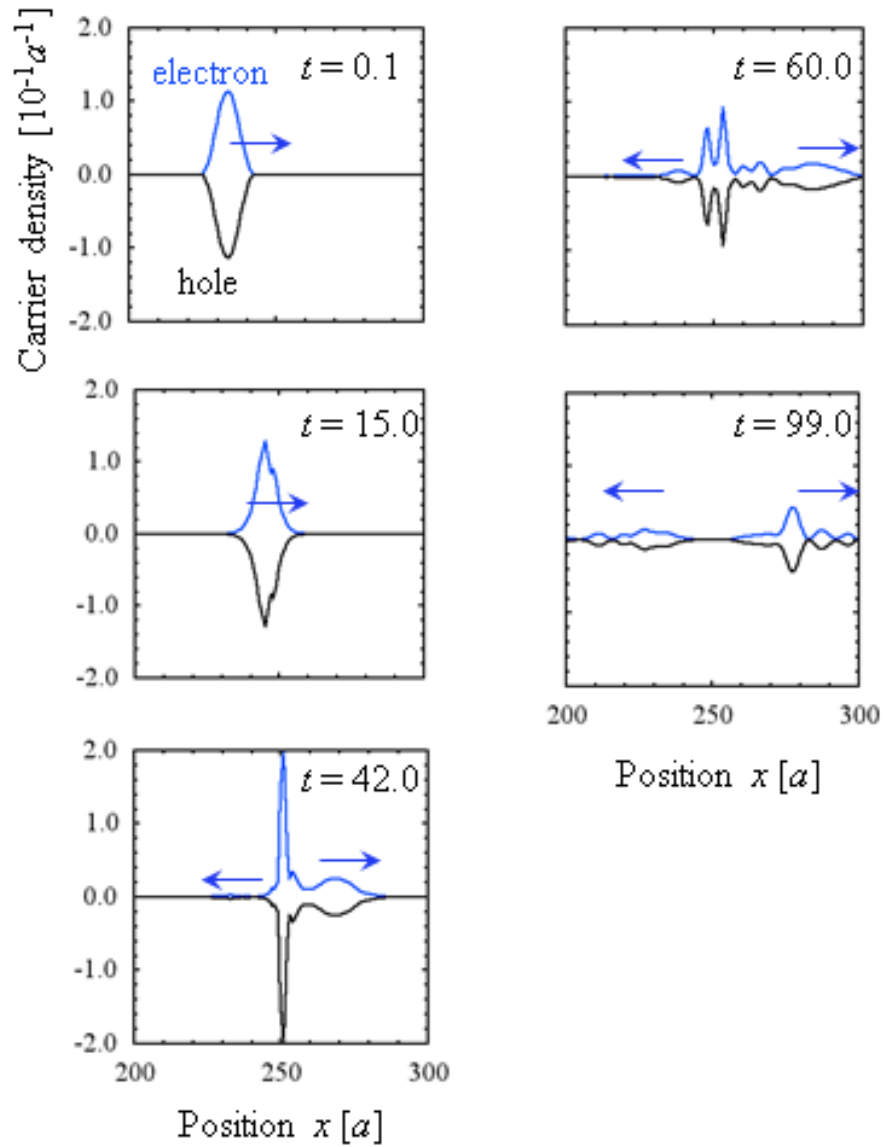


図 5.26: 各時刻におけるキャリア密度分布を位置の関数として描いた。一部のサイトだけがバネで繋がっている場合である。青：電子密度分布、黒：ホール密度分布、青矢印：波束の運動方向、赤四角：摩擦領域。ホール密度分布は上下逆さまに描いた。

束縛確率に定性的に同じ振る舞いが見られた理由を、励起子波束の移動との関係から考察する。界面に入射してくる励起子は適当な速度で格子中を移動してくる。励起子が格子中を運動すると電子・格子相互作用により励起子から格子振動にエネルギーが移動する。このエネルギーが格子振動から励起子に戻ってくるには有限の時間がかかる。そのためこの時間内に励起子が別の場所へ移動すれば、格子振動から励起子にエネルギーが戻り難くなる

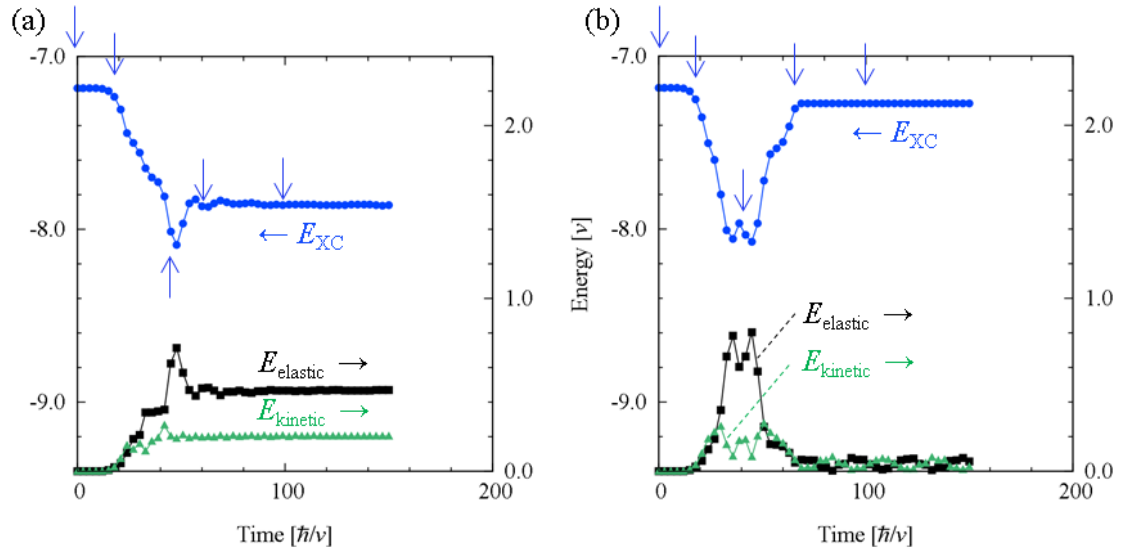


図 5.27: 励起子のエネルギー期待値（青丸）と格子振動の弾性エネルギー（黒四角）、運動エネルギー（緑三角）を時刻の関数として描いた。(a)：すべてのサイトがバネで繋がっている場合、(b)：一部のサイトだけがバネで繋がっている場合。青矢印：図 5.25, 5.26 に載せた時刻における励起子のエネルギー期待値。

(図 5.28 (b))。このエネルギー散逸過程は励起子の移動によっておきるため、ホルスタインモデルと パイエルス モデルのどちらの場合でも起きる。この結果 ホルスタイン モデルと パイエルス モデルにおける励起子の解離・束縛確率が定性的に似たと思われる。

5.4.2 励起子束縛過程と荷電励起子束縛過程の比較

この節では励起子束縛過程と荷電励起子束縛過程をエネルギー散逸の視点から比較してみる。図 5.29 には励起子、荷電励起子が界面で散乱され束縛状態を作る過程の模式図を描いた。

荷電励起子束縛過程における励起子からホールへのエネルギー移動を考える。荷電励起子が界面に入射すると、電子がオフセットから得たエネルギーはホールへ渡される（図 5.29 左図）。エネルギーをもらったホールは励起子からすばやく離れやすくなる。というのは、励起子は遠くから見れば中性のため、短い距離でホール - 励起子間のクーロン相互作用はとて弱くなるためである（図 5.29 右図）。ホールが離れてしまうと励起子にエネルギーが戻り難い。以上の過程を励起子の立場から見るとエネルギーをホールへ散逸させたと捉えられる。

両束縛過程におけるエネルギー散逸特性の違いについて考えてみる。(1) 励起子からのエネルギー移動は、励起子束縛過程では電子・格子相互作用により格子振動へ渡される。対して、荷電励起子束縛過程ではクーロン相互作用によりホールへ渡される。相互作用の大き

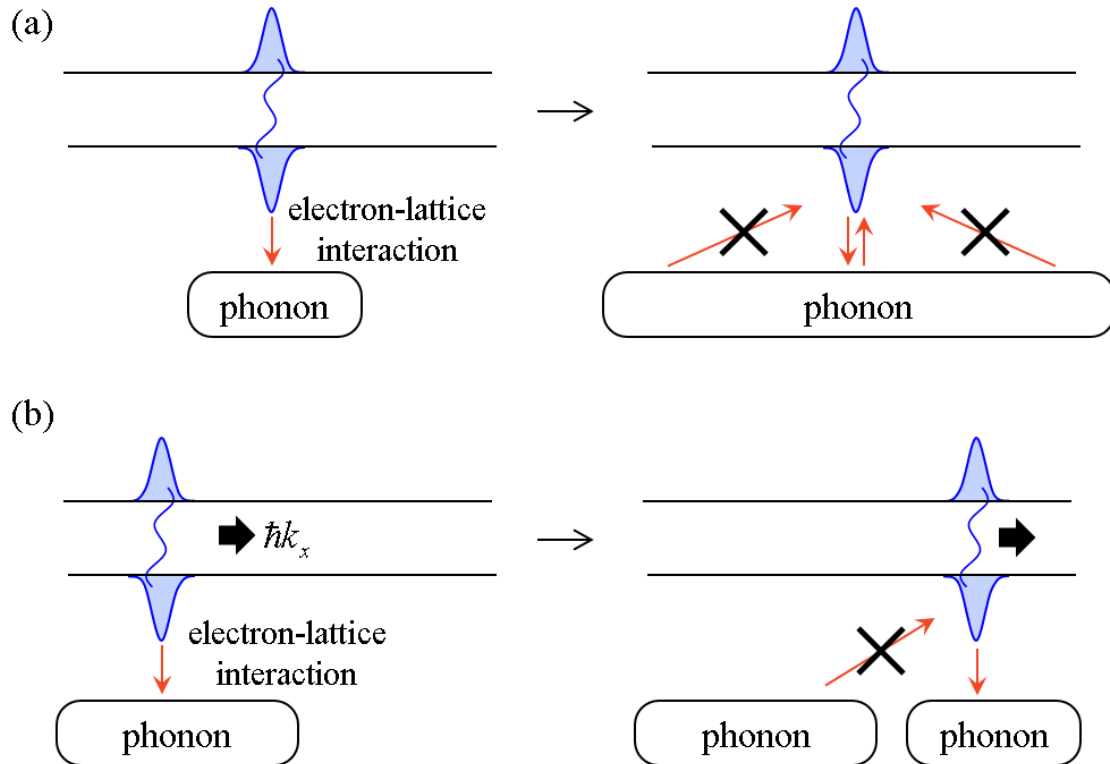


図 5.28: 電子格子相互作用により励起子がエネルギーを失う過程の模式図。(a): 止まっている励起子波束から分子間格子振動へエネルギーを散逸させる過程、(b): バルク中を運動する励起子波束が運動しつつ徐々にエネルギーを散逸させる過程。ガウス関数型の青図形: 励起子波束、赤矢印: 電子・格子相互作用によるエネルギーの移動、太い黒矢印: 励起子波束の移動。

さは、電子・格子相互作用による on-site energy の変化 $\sim 0.1[v]$ とクーロン相互作用 $U_0 \sim 5$ の比から、後者の方が大きい。(2) 励起子からのエネルギー散逸は、励起子束縛過程では入射励起子が移動してきたバルク中全体で起きる。その時間は $30[\hbar/v] \sim 0.3\text{fs}$ 程度のオーダーである。一方で荷電励起子の場合、エネルギー散逸は界面入射からホールが離れるまでの非常に短い間で起きる。

エネルギー輸送強度とエネルギー散逸効率を用いた励起子散乱過程の整理 本研究が 2～5 章で扱ってきた散乱過程は多様な振舞いを示した。ここではこれらの振舞いを、「エネルギー輸送の強度」と「エネルギー散逸の効率」という観点で整理してみようと思う。

エネルギーが励起子から散逸する過程を「エネルギー輸送」と「エネルギー散逸」の二つに分けて考えてみる。まず励起子からのエネルギー散逸は最初に、励起子から格子振動やホールへのエネルギーの輸送が起きる。これはキャリア・格子相互作用やクーロン相互作用

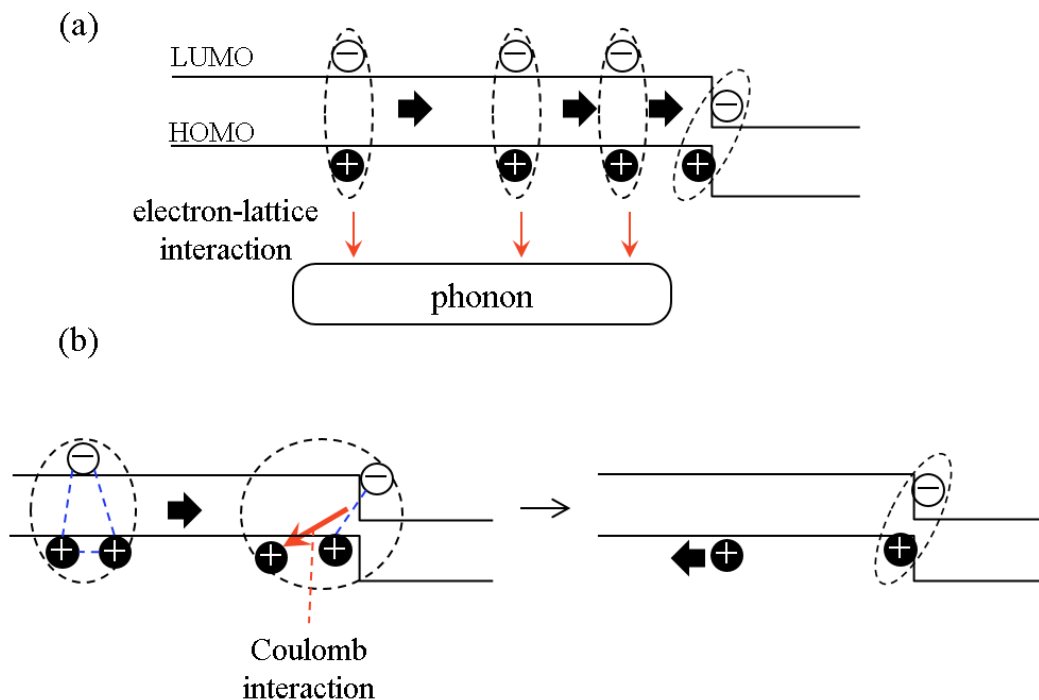


図 5.29: (a) : 励起子+格子振動モデルの場合、(b) : 荷電励起子モデルの場合に、界面で散乱された（荷電）励起子が界面に束縛状態を作る過程の模式図。黒丸：ホール、白丸：電子、赤矢印：エネルギーの移動、黒矢印：キャリアの移動。

用で起きる。その相互作用の強さはエネルギーが輸送する速さや量を表し、ここでは「エネルギー輸送の強度」と呼んでみる。また格子振動やホールに渡されたエネルギーの振舞いはエネルギー散逸の時間特性を大きく左右した。これまでに散乱が非局所的なほど散逸しやすいと述べた。これは散逸の特性という観点からは「散逸の効率」と言い換える事が出来る。

本研究が各章で扱ってきた各散乱過程では、「エネルギー輸送の強度」と「エネルギー散逸の効率」は次のような特性を示すと考えられる。まず3章と4章前半（4.1節）で扱った散乱過程では、励起子のエネルギーが保存する。これは輸送強度が0という事である。またここではサイト間のエネルギー移動といった機構を取り入れてない。そのため、これら散乱過程は散逸効率がとても悪い場合と言える。

次に4章後半（4.2節）で扱った荷電励起子散乱過程の場合を考える。4.2節で述べたように、この散乱過程では励起子からホールにエネルギーが輸送される。その輸送は有機半導体中の強いクーロン相互作用 ($U_0 \sim 5[eV]$) によるため、輸送強度は大きい。また励起子からエネルギーを受け取ったホールは短時間で励起子から離れ、エネルギーが励起子に戻らなかった。これは散逸効率がとても良い場合と言える。

最後に5章で扱った格子振動をとまなう励起子の散乱過程を考える。まず散逸効率につ

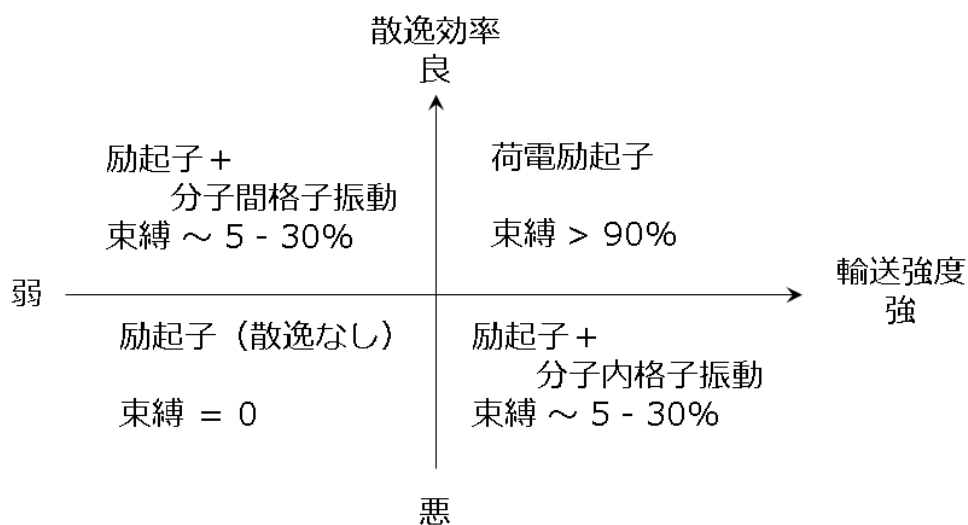


図 5.30: 本研究が考察した 4 つの散乱過程を、輸送強度と散逸効率の観点から分類した図。

いては、前述したように分子内格子振動は局所的なために散逸効率が悪く、分子間格子振動は非局所的なために散逸効率が良いと言える。次に励起子から分子内・分子間格子振動への輸送強度について考えてみる。輸送強度を荷電励起子の場合と比べたいため、ハミルトニアン成分の変化量で評価してみる。すなわち on-site energy と transfer energy の変化量である。ホルスタインモデルの場合 on-site energy の変化量は $0.10[v]$ 程度で (図 5.3)、パイエルスモデルの場合 transfer energy の変化量は $0.08[v]$ 程度であった。実際の分子では、分子内振動 (ホルスタインモデル) より分子間振動 (パイエルスモデル) の方が格子振動の換算質量が大きく振動周期が長くなりやすいので、格子振動とキャリアの運動はより断熱的な関係になると思われる。そのため励起子との相互作用はホルスタインモデルよりパイエルスモデルの方が小さい。この様に格子振動については、輸送強度と散逸効率の一方は大きい可他方はあまり大きくないと分類できる。

これら 4 つの散乱過程を輸送強度と散逸効率の観点から分類したものを図 5.30 に示す。図には束縛確率の大きさについても書いた。この図からは、輸送強度と散逸効率が共に大きいほど短時間に多くのエネルギーが散逸し、界面に束縛されやすい傾向が見られる。本研究が 2~5 章で考察した多様な散乱過程は一見定性的に異なるように思える。しかし輸送強度と散逸効率という観点をを用いると、これら散乱過程を見通しよく議論できる。

5.5 5章のまとめ

この節では5章の内容を簡単にまとめる。

現在までの実験によると、励起子には界面に束縛されて遅く解離するものと、界面で速く解離するものがある。しかしこれまでの理論は各々を別々に扱うだけであり、両者の関係はよく分かっていなかった。そこで本章では、前章までのモデルにエネルギー散逸を取り込んで、両方の励起子を同時に扱い、その特徴を議論した。

まず5.1～5.3節で、エネルギー散逸する先として重要な分子内・分子間振動を考え、励起子の界面束縛・解離過程を調べた。その結果、界面束縛は小さいエネルギーで起こるので解離の低オフセット側に現れること、特に凸凹界面では時間をかけて多重散乱していずれの確率も増大するが、解離は界面面積に依存するだけだが界面束縛は状態密度にも依存するために凸凹の効果が大きいことが明らかになった。この結果から、それぞれの過程を別々に扱うためには、オフセットとの整合性に注意する必要があることが分かった。

次に5.4節で、分子内振動のような局所型エネルギー散逸と、分子間振動のような非局所型エネルギー散逸を比較した。両者を定量的に比較することは難しいが、分子内振動は相互作用強度は大きい散逸効率が悪く、分子間振動は相互作用は小さい散逸効率が良いという特徴を、モデルを使って明らかにした。この観点から考えると、散逸を考えなかった4章までの散乱過程は相互作用がなく散逸効率が悪い場合に対応する。一方、荷電励起子の散乱は、強いクーロン相互作用によりエネルギー輸送が短時間に起こり、ホールがオフセットのエネルギーを持ち去るため、相互作用が大きく散逸効率も高い場合に相当する。

以上のように、エネルギー輸送とエネルギー散逸という観点から、励起子の様々な散乱過程を議論できると思われる。高密度励起による荷電励起子の散乱（特にその時間）などを実験で調べることにより、こうした観点からより一般的な特徴のいくつかがさらに明らかになることを期待したい。

第6章 まとめと課題

6.1 本研究のまとめ

有機薄膜太陽電池（OPV）の発電において、光励起で生成した励起子のドナー/アクセプター界面（D/A 界面）での解離は基礎過程の1つであり、そのミクロな理解は重要である。これを理解するために、本研究ではまず単純なモデル・手法を開発し、続いてこの手法を用いて多様な散乱過程を同時に扱って比べ、最後にこれら多様な散乱過程の特徴をエネルギー散逸・輸送という観点から整理することを試みた。

まず2章では界面で起こる励起子の多様な散乱過程を等価に扱うモデルと手法を開発した。多様な散乱の終状態を調べるために、励起子波束の時間変化を追った。そのための巨大な計算コストを削減するために、ハミルトニアン行列が疎である事を活用しアルゴリズムを作成した。このモデルの特徴は、励起子の界面での様々な散乱過程を同一の枠組みの中で扱える点にある。そのため様々な散乱過程を相互に比較できるだけでなく、今まで考えていなかった様な新しい散乱過程も見出すことができる。

次に開発したモデル・手法を用いて、乱れた界面、hot 励起子、荷電励起子に対する多様な散乱過程を調べた。最初に3章では散乱の基本的な性質を論じ、界面構造乱れと励起子解離確率の関係を調べた。界面構造乱れは界面長を増やし、励起子解離によるキャリア生成確率は数10%増えた。この結果は、界面構造乱れと解離の関係に関する実験結果を初めて説明する。次に4章では高エネルギー励起で生じる hot 励起子と高密度励起で生じる荷電励起子の散乱過程を調べた。hot 励起子は小さな束縛エネルギーと大きな断面積により解離しやすいと分かった。これは最近の実験結果の原因を初めて説明する。荷電励起子の散乱過程では、界面束縛状態への共鳴的な散乱というユニーク過程が発生すると分かった。この過程を用いると、界面に多量の励起子をトラップさせるといった興味深い現象が予想されるので、将来実験が行われることを期待したい。そして5章（5.1-5.3節）では、エネルギー散逸も取り入れる事で、励起子の解離過程と界面への束縛過程を同時に扱い比較した。先行研究の様にそれぞれの過程を別々に扱うためには、オフセットとの整合性に注意する必要があると分かった。また凸凹界面では励起子が多重散乱してどちらの過程への散乱確率も増大するが、解離と束縛でDOSの効き方が違っていた。この様に、本研究の手法を用いる事で、界面構造乱れ・エネルギー散逸により励起子散乱過程が多様な振舞いを示すことが分かった。すなわち界面構造乱れは解離・束縛確率を増やし、エネルギー散逸は界面への束縛を引き起こす。

最後に5章の終わり（5.4節）では、エネルギー輸送とエネルギー散逸という観点から、励起子の様々な散乱過程を整理しなおした。3章、4章（高エネルギー励起）の様に、励起

子からエネルギーが散逸しない過程では、界面への束縛は起きない。5章の様な励起子の界面への束縛過程は、エネルギーが熱浴へ輸送され散逸する事で起きる。こうした散乱過程では、輸送強度や散逸効率が大きいほど束縛確率が大きくなる。特に輸送強度も散逸効率も大きな荷電励起子の散乱過程（4章、高密度励起）では、高い束縛確率を示すユニークな散乱過程が現れた。この様に、励起子の様々な散乱過程をエネルギー輸送とエネルギー散逸という観点から議論できると思われる。

以上のように、界面における励起子の散乱過程は、界面構造乱れと励起子からのエネルギー散逸により多様な過程を示す。この事から、界面における励起子解離・散乱を理解・制御するためには、多様な散乱過程を同時に扱い比べる事が重要だという事を示している。本研究の結果が、今後の励起子散乱に関する様々な理解を深める基礎になることを期待したい。

6.2 課題と展望

最後に今後の課題と展望について述べる。

本研究では1次元モデルとして単純な直線鎖格子、2次元モデルとして x, y 方向を分離しやすい正方格子系を用いた。励起子の散乱は励起子のクーロン束縛エネルギーに強く依存した。また散乱過程と界面構造の関係では、束縛励起子の大きさ・異方性と界面構造の大きさの大小関係が重要であった。こうした関係は格子系に依存して変化する。他の格子として例えば、1次元系のペンローズ格子、2次元系の三角格子やカゴメ格子がある。励起子解離確率の band offset 依存性や界面構造依存性は格子系に強く影響されると思われ、系統的にまとめておく事は重要である。

本研究ではパラメータを単純に設定して定性的な議論を進めた。on-site energy (band offset) については、ホルスタインモデルでの小さな変化を除き、電子 (LUMO) とホール (HOMO) で同じとした。transfer energy については、パイエルスモデルでの小さな変化を除き、モデル全体で、また電子 (LUMO) とホール (HOMO) で同じ値を設定した。各サイトの準位数や格子振動数については、モデル全体で一様に設定した。より現実の物質ではこれらが場所や分子軌道ごとに異なることが多い。界面の束縛状態や、励起子解離確率の band offset 依存性はこれらに強く影響されると思われる。より現実の物質に近づけた研究として、散乱過程とこれらの関係を明らかにし、分子種依存性を調べ上げる事は課題として残っている。

本研究では、励起子からのエネルギー散逸先（すなわち熱浴）のモデルとして、格子振動という比較的現実的な実体を用いた。ところでエネルギー散逸には、実体を特に規定しない熱浴を用いることも出来る。例えば分子動力学では実体のない Nose-Hoover サーモスタットがよく用いられる。この様なより抽象的な熱浴の場合におけるエネルギー散逸と励起子散乱過程の関係には興味を持たれ、今後の課題である。

界面における励起子の散乱過程の理解には、局所的な状態と長距離的な相互作用・ポテンシャルを同時に扱う必要がある。その取り扱いは解析的にはまだ難しく、現時点では上

手く扱えていない。しかし計算コスト的に難しい大型系での考察や、界面における励起子の散乱理論の完成を目指すには、現象を解析的に整理・理解する事が望まれる。

以上で述べたように、本研究では有機半導体界面における励起子の散乱過程について検討した。今後、太陽電池や散乱理論の発展を目指し議論する際に、本研究の結果が基礎的な知見として新たな展開に繋がることを期待したい。

謝辞

本研究を遂行していくあたり、中山隆史先生には日ごろから熱心にご指導頂きました。筑波大学の守友浩先生、石井宏幸先生、物質・材料研究機構の安田剛先生からは貴重なご意見を多く頂きました。ナノサイエンス研究室の飯塚将太君、枡潟慶充君、川端康平君、OBの佐藤紅介君、佃真吾君からは活発な議論を頂きました。両親からは長年にわたり経済的サポート頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

付 録 A 典型的な D/A 分子組におけるバンドオフセットの値

OPV によく用いられる分子の、HOMO 準位のエネルギー、LUMO 準位のエネルギーの測定値およびバンドオフセットを表 A.1, A.2 に載せる。

表 A.1: 主な分子の LUMO 軌道のエネルギー値 E_{LUMO} とバンドオフセット V_{off}^e

	アクセプター	PC ₆₁ BM [64, 65]	PC ₇₁ BM [66]
ドナー	E_{LUMO}	-3.75 ~ -3.70	-3.76
P3HT [60]	-3.53	0.22 ~ 0.17	0.23
PTB7 [61]	-3.31	0.44 ~ 0.39	0.45
MEH-PPV [62, 63]	-3.30 ~ -3.09	0.66 ~ 0.40	0.67 ~ 0.45

表 A.2: 主な分子の HOMO 軌道のエネルギー値 E_{HOMO} とバンドオフセット V_{off}^h

	アクセプター	PC ₆₁ BM [64]
ドナー	E_{HOMO}	-6.10
P3HT [60]	-5.20	0.90
PTB7 [61]	-5.15	0.95
MEH-PPV [62, 63]	-5.25	0.85

参考文献

- [1] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 25, 676 (1954).
- [2] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. 73, 1991 (1998).
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 1 (2015).
- [4] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986).
- [5] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Science 270, 1789 (1995).
- [6] R. F. Service, Science 332, 293 (2011).
- [7] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. C. Chen, J. Gao, G. Li and Y. Yang, Nat. Commun. 4, 1446 (2013).
- [8] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli and G. S. Higashi, Proc. IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 37, 2011, p.4.
- [9] S. H. Demtsu and J. R. Sites, Proc. IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 31, 2005, p.347.
- [10] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009).
- [11] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. H. Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N. G. Park, Sci. Rep. 2, 1 (2012).
- [12] B. O'Regan and M. Grätzel, Nature 353, 737 (1991).
- [13] A. Luque and A. Martí, Phys. Rev. Lett. 78, 5014 (1997)
- [14] H. Ohkita and S. Ito, Polymer 52, 4397 (2011).
- [15] R. Giridharagopal and D. S. Ginger, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1160 (2010)
- [16] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966 (1956).

- [17] R. A. Marcus, Rev. Mod. Phys. **65**, 599 (1993).
- [18] R. A. Marsh, C. Groves and N. C. Greenham, J. Appl. Phys. **101**, 083509 (2007).
- [19] L. Onsager, Phys. Rev., **54**, 554 (1938)
- [20] P. Peumans and S. R. Forrest, Chem. Phys. Lett. **398**, 27 (2004).
- [21] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, J. M. Kramer and R. A. J. Janssen, Appl. Phys. Lett. **87**, 122104 (2005).
- [22] J. A. Barker, C. M. Ramsdale and N. C. Greenham, Phys. Rev. B **67**, 075205 (2003).
- [23] L. G. Kaake, A. Jailaubekov, K. J. Williams, and X. Y. Zhu, Appl. Phys. Lett. **99**, 083307 (2011).
- [24] K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han and Y. Moritomo, Appl. Phys. Lett. **103**, 173901 (2013).
- [25] G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, and G. Lanzani, Nature Materials **12**, 29 (2013).
- [26] H. Tamura, I. Burghardt and M. Tsukada, J. Phys. Chem. C **115**, 10205 (2011).
- [27] H. Tamura and M. Tsukada, Phys. Rev. B **85**, 054301 (2012).
- [28] H. Tamura and I. Burghardt, J. Phys. Chem. **117**, 15020 (2013).
- [29] H. Tamura and I. Burghardt, J. Am. Chem. Soc. **135**, 16364 (2013).
- [30] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu and S. B. Darling, Nano Lett. **11**, 3707 (2011).
- [31] P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, Adv. Mater. **20**, 3516 (2008).
- [32] W. L. Rance, A. J. Ferguson, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, D. S. Ginley, D. C. Olson, G. Rumbles and N. Kopidakis, ACS Nano **5**, 5635 (2011).
- [33] N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. E. Miller, M. F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch and M. D. McGehee, Nano. Lett. **9**, 4153 (2009).
- [34] F. Liu, Y. Gu, J. W. Jung, W. H. Jo and T. P. Russell, J. Polym., Sci. Part B: Polym. Phys. **50**, 1018 (2012).
- [35] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang **6**, Nat. Photon (2012).

- [36] G. Grancini, M. Binda, L. Criante, S. Perissinotto, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, and G. Lanzani, *Nature Materials* **12**, 595 (2013).
- [37] M. Baier, F. Findeis, A. Zrenner, M. Bichler, and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **64**, 195326 (2001).
- [38] M. Ediger, P. A. Dalgarno, J. M. Smith, B. D. Gerardot, R. J. Warburton, K. Karrai and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 211909 (2005).
- [39] A. Kadashchuk, V. I. Arkhipov, C.-H. Kim, J. Shinar, D.-W. Lee, Y.-R. Hong, J.-I. Jin, P. Heremans and H. Bässler, *Phys. Rev. B* **76** 235205 (2007).
- [40] H. Ishii, T. Nakayama and J. Inoue, *Phys. Rev. B* **69**, 085325 (2004).
- [41] 石井 宏幸、修士論文、千葉大 (2006).
- [42] 佐藤 紅介、修士論文、千葉大 (2013).
- [43] K. Yonezawa, H. Kamioka, T. Yasuda, L. Han and Y. Moritomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 062405 (2013).
- [44] <http://www.pardiso-project.org/>
- [45] Intel Math Kernel Library ver.10.3 Reference Manual.
- [46] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006).
- [47] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **21**, 1323 (2009).
- [48] <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/m-mat/MT/SFMT/index-jp.html>
- [49] S. Nunomura, X. Che and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **26**, 7555 (2014).
- [50] S. Nunomura and I. Sakata, *AIP Advances* **4**, 097110 (2014).
- [51] 猪木 慶治、川合 光／著 「量子力学II」 講談社サイエンティフィク (1998).
- [52] Rodney Loudon 著、小島 忠宣、小島 和子 共訳 「光の量子論」 内田老鶴園新社 (1981).
- [53] H. Tamura, E. R. Bittner nad I. Burghardt, *J. Chem. Phys.* **126**, 021103 (2007).
- [54] H. Tamura, E. R. Bittner nad I. Burghardt, *J. Chem. Phys.* **127**, 034706 (2007).
- [55] T. Holstein, *Ann. Phys.* **281**, 706 (2000)

- [56] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, and P. A. Bobbert, Phys. Rev. B **69**, 075211 (2004).
- [57] Y. Masugata, private communication.
- [58] A. Troisi and G. Orlandi, Phys. Rev. Lett. **96**, 086601 (2006).
- [59] T. Hahn, J. Geiger, X. Blase, I. Duchemin, D. Niedzialek, S. Tscheuschner, D. Beljonne, H. Bässler, and A. Köhler, Adv. Funct. Mater. **25**, 1287 (2015)
- [60] M. A.-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, and S. Sensfuss, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **85**, 13 (2005) .
- [61] B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, and Luping Yu, J. Am. Chem. Soc. **133**, 20468 (2011) .
- [62] S.-H. Yang, P.-S. Chuang, and W.-K. Chang, J. Electron. Mater. **37**, 11 (2008).
- [63] D. Verma, A. R. Rao, and V. Dutta, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 1482 (2009).
- [64] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, and L. Yu, J. Am. Chem. Soc. **131**, 7792 (2009).
- [65] J. M. Frost, M. A. Faist, and J. Nelson, Adv. Mater. **22**, 4881 (2010).
- [66] B. Carsten, J. M. Szarko, L. Lu, H. J. Son, F. He, Y. Y. Botros, L. X. Chen, and L. Yu, Macromolecules **45**, 6390 (2012)