

## 1E14 Pentacene/C<sub>60</sub>の局所励起・電荷移動励起エネルギー：

### 長距離補正密度汎関数法に基づくアプローチ

○南拓也<sup>1</sup>、Frédéric Castet<sup>2</sup>、中野雅由<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup>ISM Université de Bordeaux)

【序】 持続可能な社会の実現に向けた新たなエネルギー源として太陽電池が注目を集めている。特に有機太陽電池は作製法が比較的容易で安価に大量生産が可能であることから、次世代の太陽電池として期待されている。有機太陽電池において光から電気へとエネルギーを変換するためには、光吸収による電子-ホール対の生成の後、ドナー(D)/アクセプター(A)界面のポテンシャル差による電子-ホール分離を経て自由電荷を生成させる必要がある。すなわち、D/A 界面での電荷分離機構の解析には界面近傍の励起状態の電子構造、特に電荷分離の推進力である局所励起状態と D/A 間電荷分離励起状態との間のエネルギー差を定量的に予測することが重要である。有機太陽電池で扱われる比較的大規模な分子集合体の励起状態計算には、計算コストの少ない密度汎関数法 (DFT) が有用であるが、その結果の信頼性は汎関数に大きく依存するためその適用には十分な注意を要する。近年、交換相互作用を以下の式のように短距離、長距離成分に分割し、長距離電子間の交換相互作用を Hartree-Fock 交換項で扱う長距離補正密度汎関数 (LC-DFT) 法が提案され、電荷移動励起エネルギーの半定量的な予測が可能となった[1]。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

しかし、一般に近似汎関数には delocalization error が存在することが知られている。これは、非整数電子系のエネルギーが整数電子系のエネルギーに対して線形依存性を示す、 $E(N + \delta) = (1 - \delta)E(N) + \delta E(N + 1)$ [2] という条件を満たさないことに起因している。近年、LC-DFT 法の range separating parameter ( $\mu$ ) をこのエネルギー線形条件を課して最適化することで、非経験的にパラメータを最適化する方法が提案されている[3]。本研究では、有機太陽電池として用いられるペンタセン/C<sub>60</sub> の局所励起状態と電荷分離励起状態を各種量子化学計算 (CIS, TD-B3LYP, TD-LC-BLYP) により計算した結果を、実験値から推測した励起エネルギーと比較し、delocalization error free 条件を課して最適化された TD-LC-BLYP 法の適用性について議論する。

【計算手法とモデル】ペンタセンと C<sub>60</sub> のモノマーを各々 B3LYP/6-31G\*\* により構造最適化した。Delocalization error の解析のため、無限遠に離れた荷電ダイマーモデル (R-R)<sup>±</sup> を考慮し、電荷の非局在化状態と局在化状態との間のエネルギー差、 $\Delta E_{\text{DE}} = E(\text{R}^{0.5\pm} - \text{R}^{0.5\pm}) - E(\text{R}^{\pm} - \text{R})$  を求める。エネルギーの線形依存性より  $\Delta E_{\text{DE}}$  がゼロに等しいとき delocalization error free 条件が満たされるため、 $\mu$  に対する  $\Delta E_{\text{DE}}$  の変化を計算することで、最適  $\mu$  値を非経験的に決定できる。ペンタセン/C<sub>60</sub> モデル複合体として、D/A 界面で予想される分子配向を再現するように、C<sub>60</sub> に対してペンタセンの長軸が垂直に配向した構造を考慮した (図 1)。ペンタセンの吸収波長は太陽光のピーク波長にほぼ一致することから、この系ではペンタセンが光を吸収した後 D/A 界面で電荷分離が生じると考えられる。したがって、

本研究では、電荷分離を引き起こす推進力となるペンタセンの局所励起エネルギーとペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギーの間のエネルギー差に注目する。励起エネルギーの参照値として、ペンタセンの局所励起エネルギーに関しては気相中のペンタセンの励起エネルギーの実験値 (2.312 eV) [4]を採用し、ペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギーは以下の式により推測した。

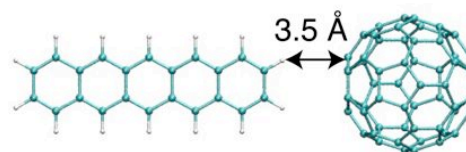


Fig. 1. Pentacene/C<sub>60</sub> モデル

$$\omega_{CT}^{\text{estimate}} = \left( IP_{\text{pentacene}} - EA_{C_{60}} \right) + \sum_{\substack{i \in \text{Pentacene} \\ j \in C_{60}}} q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \quad (2)$$

第三項はペンタセン上のホールと C<sub>60</sub>上の過剰電子との間のクーロン引力であり、*i*番目の原子上電荷 *q<sub>i</sub>*を CIS/6-31G(d)で求めた電荷分離励起状態の natural charge を用いて計算した。IP<sub>pentacene</sub>と EA<sub>C<sub>60</sub></sub>はそれぞれ気相中の実験値 (6.589 eV, 2.683 eV) [5][6]を採用し、第三項の寄与を加えて最終的に電荷分離励起エネルギーを  $\omega_{CT}^{\text{estimate}} = 2.479 \text{ eV}$  と推測した。

**【結果】** 図2に  $\Delta E_{DE} (= E(R^{0.5\pm} - R^{0.5\pm}) - E(R^{\pm} - R))$  の  $\mu$  依存性を示す。ペンタセン二量体と C<sub>60</sub>二量体のカチオンとアニオン全てにおいて、 $\mu = 0.20$  近傍で電荷非局在状態と局在状態のエネルギーが一致しており、ペンタセン/C<sub>60</sub>の HOMO と LUMO に関しては、LC-BLYP( $\mu = 0.20$ )法が delocalization error free 条件を近似的に満たすことを示している。Table 1 にペンタセンの局所励起エネルギー(LXP)とペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギー(CTX)、及びそれらの差(CTX-LXP)を示す。CTX-LXP 値について実験値に基づく推測値 (estimate value) と比較すると、CIS 法は 1 eV 程度過大評価する一方、TD-B3LYP 法は逆に過小評価して定性的にも再現しない。TD-LC-BLYP 法においても同様に、通常用いられるパラメータ ( $\mu = 0.33, 0.47$ ) は CIS 法同様 1 eV 程度過大評価しており、逆に小さなパラメータ ( $\mu = 0.00, 0.10$ ) を用いた場合、励起状態の順序が逆転してしまう。これらに対して、delocalization error free 条件を満たす TD-LC-BLYP( $\mu = 0.20$ )法は、CTX-LXP 値をやや過大評価するものの、CTX および LXP の値を比較的良く再現しており、従来法よりも結果が改善されることが判明した[7]。ここで提案した方法は  $\mu$  値を非経験的に決定できるため、任意の DA 系の局所励起および電荷分離励起のエネルギーを高精度に予測することができると期待される。

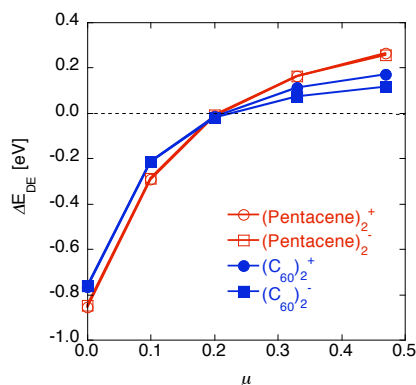


Fig. 2. Delocalization error vs.  $\mu$

Table 1. Excitation Energies [eV] in the Pentacene/C<sub>60</sub> Model Complex

Method	$\mu$	LXP	CTX	CTX-LXP
Estimate value	---	2.312	2.479	0.167
CIS	---	2.898	4.192	1.294
TD-B3LYP	---	1.946	1.087	-0.859
TD-LC-BLYP	0.47	2.604	3.997	1.393
	0.33	2.500	3.668	1.168
	0.20	2.258	2.950	0.691
	0.10	1.903	1.724	-0.179
	0.00	1.662	0.390	-1.272

**【参考文献】** [1] Y. Tawada et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004). [2] J. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982). [3] T. Stein et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2818 (2009). [4] E. Heinecke et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 906 (1998). [5] N. Gruhn et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7918 (2002). [6] X-B Wang *J. Chem. Phys.* **123**, 051106 (2005). [7] T Minami et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1725 (2011).