

## ペンタセン/フラーレン界面の電荷移動状態に関する理論的研究

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>鳥取大

○藤田貴敏<sup>1</sup>, MD Khorshed Alam<sup>1</sup>, 星健夫<sup>2</sup>

### Theoretical Study on Charge Transfer States at the Pentacene/Fullerene Interface

○Takatoshi Fujita<sup>1</sup>, MD Khorshed Alam<sup>1</sup>, Takeo Hoshi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Mathematics, Tottori University, Japan

**【Abstract】** The electronic structure at organic-organic interfaces is of great importance in the performance of various organic electronic devices. In organic photovoltaic devices, charge transfer states at the interface between electron donor and electron acceptor materials play a major role in both charge separation and charge recombination processes. In this study, we investigate the interfacial charge transfer states by means of excited state calculations using the fragment molecular orbital method. As a model system, we consider the organic/organic interface comprising pentacene molecules as electron donor and fullerene molecules as electron acceptor. We characterize the interfacial charge transfer states of the pentacene/fullerene interface and discuss their implications for the charge separation process.

#### 【序】

近年、有機薄膜太陽電池が新規エネルギー材料として注目されている。さらなる高効率化のためには、界面での電荷分離・再結合に対する理解が必要不可欠であるが、電荷分離機構に関しては未だに議論が続いている。特に界面で形成される電荷移動状態が電荷分離・再結合に関与する中間状態として存在することが示唆されているものの、電子レベルでの知見は十分に明らかにされていない。そこで本研究では電子ドナーとしてペンタセン・電子アクセプターとしてフラーレンからなる界面を扱い、量子化学計算による励起状態計算を行うことにより、界面電荷移動状態を解析し、電荷分離機構についての議論を行う。

#### 【方法】

まずペンタセン、フラーレンの結晶構造から、Face-on と Edge-on の2種の界面の初期構造を作成した。Gromacs による分子動力学シミュレーションの後に、力場での構造最適化を行うことにより、構造を作成した。得られた構造から local な界面構造を切り出して、量子化学計算のインプットとして用いた(図 1(a),(b))。また、local な界面構造の周囲の分子は外部電荷として取扱い、local な界面構造を QM 領域とする QM/MM 計算により、界面構造の量子化学計算を行う。

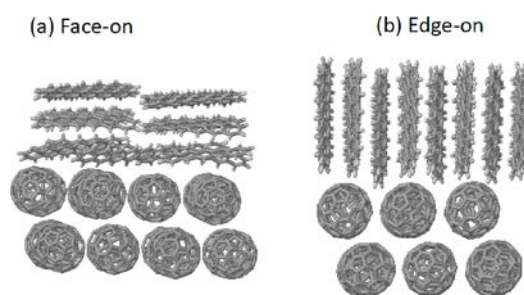


Figure 1: Gromacs を用いて作成した、ペンタセン/フラーレンの界面構造

得られた構造について、フラグメント分子軌道(FMO)法を用いた励起状態計算を行った。FMO 法のような手法では、部分系に局在化した励起の取り扱いが容易ではあったが、電荷移動励起状態や協同的な励起状態など、非局在化励起を取扱うことができなかった。近年、我々は多層 FMO 法を非局所的な励起状態を取り扱えるように拡張し、有機半導体系などへの応用を行ってきた[1,2]。本研究では、励起状態計算を FMO-CIS/6-31G\*\*レベルで行う。KS/TDDFT と HF/CIS のエネルギー差を補正項として考慮し、FMO 計算からの励起状態ハミルトニアンに対角項に補正項を加えて解析を行う。FMO 計算は ABINITMP で行った[3]。

### 【結果・考察】

図 2 に FMO 計算により得られた界面電荷移動状態について、(a)(b)励起エネルギー vs 電子-正孔距離、(c)(d)励起エネルギー vs 電子-正孔距離の分散の結果を示す。電子-正孔距離の分散は、励起子波動関数を構成する電子・正孔の波動関数が非局在化するほど大きくなり、電荷移動状態の非局在化の度合いを示している。Brigeman ら[4]が外部量子収率の測定から、edge-on 配向のペンタセン/フラーレン界面の電荷移動状態のエネルギーを見積もっており、最低エネルギーの CT 状態が 0.96 eV 程度報告している。対応する計算結果である edge-on の最低 CT 状態のエネルギーが 0.89eV であり、定性的には一致していることがわかる。

また、得られた計算結果から次のようなことがわかった。(1)face-on 系よりも edge-on 系のほうが、CT 状態のエネルギーが小さくなる傾向があり、これは主に軌道エネルギー差の界面依存性に起因している。(2)ペンタセン吸収領域(1.5-2.0eV)より低い CT 状態は局在化している傾向にある一方で、非局在化した CT 状態は高いエネルギーを持つ。より詳細な議論については当日発表する。

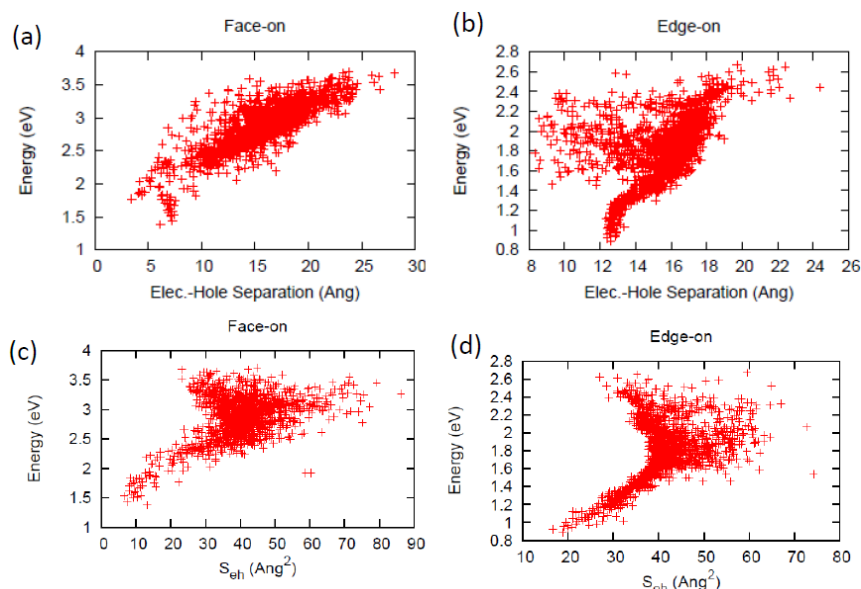


Figure 2: FMO 計算により算出した界面 CT 状態。

- [1] T.F. *et al.* J. Phys. Chem. Lett. 7, 1374 (2016).
- [2] T.F. and Y. Mochizuki, Submitted.
- [3] S. Tanaka *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 10310 (2014).
- [4] A. N. Brigeman *et al.* Adv. Energy Mater. 6, 1601001 (2016).