

第一原理計算による有機半導体の電子励起状態の解析: 分子間相互作用の影響

First-principles study on electronically excited states of organic semiconductors: effects of intermolecular interactions

分子研 ○藤田 貴敏

IMS. Takatoshi Fujita

E-mail: tfujita@ims.ac.jp

[序論] 気相中と結晶中のイオン化ポテンシャル(IP)や電子親和力(EA)の差は分極エネルギーと呼ばれ、静電相互作用・電子分極効果・バンド分散の効果を反映している。IP や EA は一電子準位のエネルギーに対応する。一方、光デバイスのエネルギー変換過程を理解するためには、電子励起状態のエネルギー準位を知る必要がある。本研究では有機分子間の相互作用が電子励起状態に与える影響を第一原理計算により解析する。計算対象としてペンタセン薄膜を選ぶ。ペンタセンの3量体を基準として、3量体周囲の分子を増やしていったときに(図1)、3量体領域の励起状態がどのような影響を受けるかを調べた。計算はABINIT-MPプログラム[1]を用いて、FMO-GW/BSE法[2-4]により電子励起状態を解析した。

[結果] 図1(a)にペンタセンの分子数を増やしていった時の励起エネルギー変化を示す。局所励起状態(LE 状態, 電子-正孔対がペンタセン一分子に局在)と電荷移動状態(CT, 電子・正孔が別のペンタセン分子に局在)をプロットしている。LE 状態に関しては、 $N=3, 13, 33$ と分子数を増やしても励起エネルギーに大きな差は見られない。しかし、電子-正孔の相互作用である励起子束縛エネルギーは大きく減少していることがわかる(図1(b))。分子集積に伴う電子分極の影響として、HOMO-LUMO ギャップを減少させる効果と励起子束縛エネルギーを減少させる効果が打ち消しあい、励起エネルギーがあまり変化しないということがわかった。より詳細な解析結果や他の分子系の解析事例については当日報告する。

[1] S. Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 10310. [2] T.F. and Y. Mochizuki, J. Phys. Chem. A 122 (2018) 3886.

[3] T.F. and Y. Noguchi, 98 (2018) 205140. [4] T.F. and Y. Noguchi, in preparation.

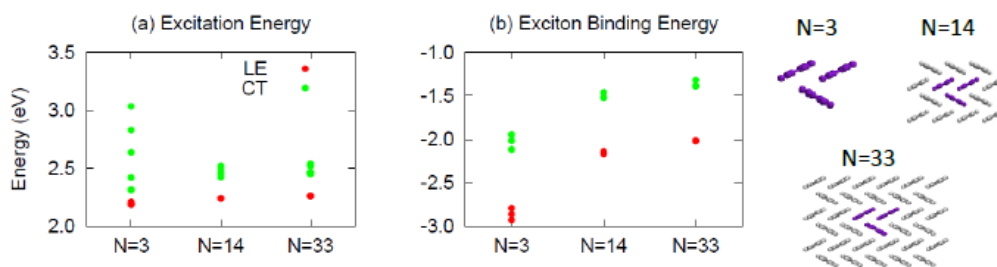


Fig 1:(a) Excitation energies and (b) exciton binding energies of local excited (LE) states and intermolecular charge-transfer (CT) states in the pentacene trimer, as well as the calculated pentacene structures ($N=3, 14$, and 33).