3D02

ジナフトチエノチオフェン薄膜の励起状態ダイナミクスに関する理論的研究

（京大院・理 [1], トッブ大 [2],ハーバード大 [3]）
○藤田 貴敏 [1], Athahan-Evrenk Sule[2], Sawaya Nicolas[3], Aspuru-Guzik Alán[3]

A theoretical study of excited-state dynamics in DNTT thin films

(Kyoto Univ.[1] Tobb ETU[2], Harvard Univ.[3])
○Takatoshi Fujita[1], Athahan-Evrenk Sule[2], Sawaya Nicolas[3], Aspuru-Guzik Alán[3]

[序] 近年、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)[1]やその誘導体[2]が高い正孔易動度、大気中の安定性などの利点から注目を集めている。最近の過渡吸収スペクトルの解析によると、DNTT 薄膜の励起緩和過程において、電荷移動(CT)型励起子が生成され、Frenkel 型励起子と混合していることが示唆されている[3]。励起子解離過程において CT 型励起子は電荷分離状態の前駆体あること[4]、singlet fission を促進することから[5]、励起状態の CT 性を考慮することは効率的な有機太陽電池を設計する上で重要である。本研究では DNTT 薄膜の励起ダイナミクスのシミュレーションを行い、励起緩和過程における CT 型励起子の役割を解明することを目指す。

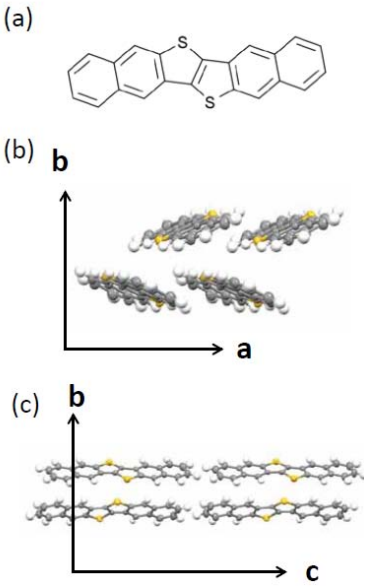

図 1 (a) DNTT 分子構造
(b),(c)DNTT 結晶構造[1]

[手法] 著者らはフラグメント分子軌道法と量子開放系の手法を組み合わせて、分子集合体の励起ダイナミクスをボトムアップで取り扱える方法を開発してきた。分子集合体の電子状態のモデルとして、それぞれの分子の HOMO と LUMO の 2 軌道を考慮する。電子と正孔が同じ分子に局在化したフレンケル型励起子と、異なった分子に局在化した CT 型励起子を基底として、分子集合体の励起子ハミルトニアンを記述する。ハミルトニアンのパラメータはフラグメント分子軌道法と Fujimoto により提案された TDFI-TI 法[6]を基に算出した。

原子核の振動を考慮しつつ電子励起ダイナミクスを取り扱うため、本研究では Zhong and Zhao により開発された次の確率シュレディンガー方程式を用いる[7]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi(t)\right\rangle = H_e\left|\psi(t)\right\rangle + \sum_n L_n u_n(t)\left|\psi(t)\right\rangle - i\sum_n\left[\int_0^t d\tau C_n(\tau)e^{-\frac{iH_e\tau}{\hbar}}L_n e^{\frac{iH_e\tau}{\hbar}}\right]\left|\psi(t)\right\rangle$$

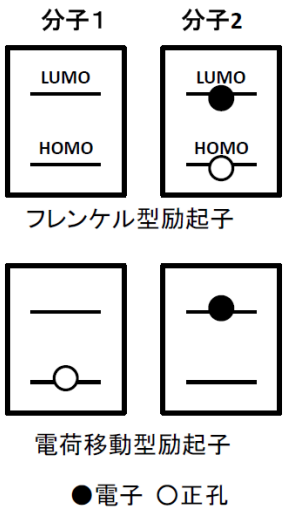

図 2 分子集合体の電子ハミルトニアン

ここで H_eは分子集合体の励起子ハミルトニアンである。分子振動の効果は熱浴相関関数 C_n(t)やランダム力 u_n(t)を通じて考慮でき、いずれもスペクトル密度より計算することができる。スペクトル密度の計

算は分子動力学法と時間依存密度汎関数法を用いて行った。

[結果] 図 3 に DNTT 薄膜の吸収スペクトルと励起状態の CT 性を示す。励起子ハミルトニアンを対角化し、エネルギー固有状態の遷移双極子モーメントから吸収スペクトルを計算した。励起子波動関数を解析した結果、CT 型励起子がフレンケル型励起子に 20%~40%程度混合していることが明らかになった。続いて励起状態のダイナミクスの結果を図 4 に示す。励起ダイナミクスは DNTT 分子 18 量体を用いて計算し、1 分子に局在化したフレンケル型励起子を初期状態とした。熱浴との相互作用により 1.5ps 程度で最低のエネルギー準位に緩和する。また、励起状態のフレンケル性と CT 性と解析した結果、100fs 以内のタイムスケールで Frenkel 型励起子と CT 型励起子が強く混じり合い、1.0~1.5ps 程度で熱平衡に緩和していく過程が見られる。より詳細な解析は当日報告する。

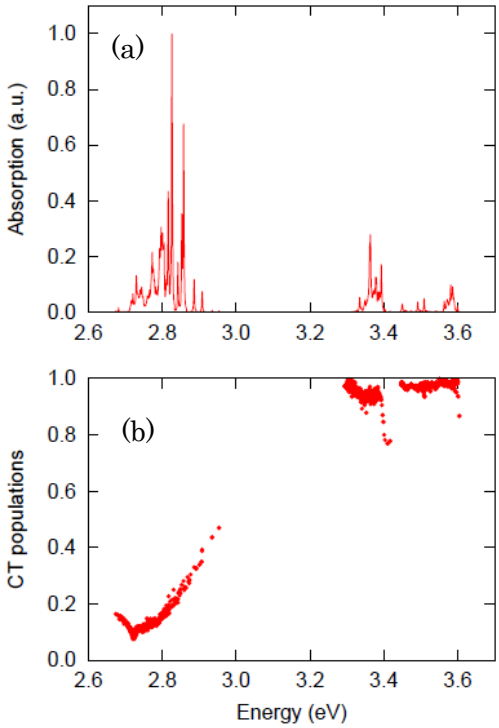

図 3　(a)DNTT 薄膜の吸収スペクトル
(b)励起状態の CT 性

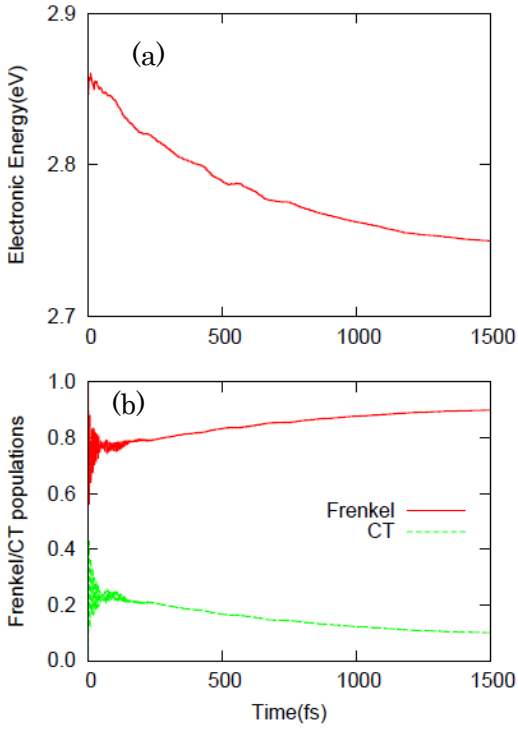

図 4 (a) 励起エネルギーの緩和過程
(b)フレンケル性と CT 性のダイナミクス。

[参考文献] [1]T. Yamamoto and T. Takimiya, J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 2224. [2]M.J. Kang et al., Adv. Mater. **23** (2011) 1222.; A. N. Sokolov et al., Nature Commun. **2** (2011) 437. [3]Y. Ishino et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 7501. [4]T.M. Clarke and J. R. Durrant, Chem. Rev. **110** (2010) 6736. [5] N. Monahan and X.-Y. Zhu, Annu. Rev. Phys. Chem. **66** (2015) 601. [6]K. J. Fujimoto, J. Chem. Phys. 139 (2013) 084511. [7] X. Zhong and Y. Zhao, J. Chem. Phys. **138** (2013) 014111.