

CASSCF法を用いた一重項励起子分裂の電子相互作用計算

筑波大・計算科学研究センター

○鬼頭(西岡)宏任, 佐藤竜馬, 重田育照

Singlet Fission Couplings Calculated with Complete-Active-Space Self-consistent Field (CASSCF) Theory

○Hiroataka Kitoh-Nishioka, Ryuma Sato, Yasuteru Shigeta

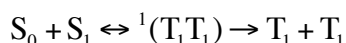
Center for Computational Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】 We have developed a method to calculate the electronic coupling for the singlet fission (SF) at complete active space self-consistent field (CASSCF) level of theory. Our method is based on a diabaticization scheme consisting of the following two-step unitary transformations; the first one is carried out on the coefficients of the active orbitals to obtain the fragment molecular orbitals and the second one on the coefficients of Slater determinants in the CAS-configuration interaction (CAS-CI) space. The CASSCF calculations with the diabaticization scheme can effectively produce the Hamiltonian matrix in the quasi-diabatic states representation (which includes locally neutral excited states, $^1(S_1S_0)$ and $^1(S_0S_1)$, charge-transfer ones, $^1(CA)$ and $^1(AC)$, and multi-excited state $^1(T_1T_1)$).

We apply this method to several oligoacene dimer models extracted from their crystal structures and demonstrate the efficient calculations of the SF couplings by using the obtained quasi-diabatic configuration state functions.

【序】 一重項励起子分裂(SF)は、1つの一重項励起子から2つの三重項励起子が生成される現象で、テトラセンやペンタセンなどの分子結晶で観測される。SFは、単一接合太陽電池の持つ太陽エネルギーの利用効率限界(Shockley-Queisser limit): 約34%を(約46%まで)大きく改善する可能性を持つ[1]ことから注目され、最近盛んに研究がなされている。

SFは通常、以下の過程によって説明される。



光吸収直後の S_1 状態から、隣接した2つの分子が作る”correlated triplet pair” $^1(T_1T_1)$ へスピン許容遷移にて変換し、その後スピン・デコーヒレンスによって2つの三重項励起子が生成される。 S_0+S_1 から $^1(T_1T_1)$ への変換は、分子結晶のモフォロジーに依存して、数十フェムト秒から数百ピコ秒と大きく異なった反応時間が観測されている。本講演では、この反応速度を決定する因子である S_0+S_1 と $^1(T_1T_1)$ 間の電子的相互作用 (SF 相互作用) を、CAS-SCF を用いて簡単に計算する手法を紹介する。

【方法】

本研究では、以下の手順による2段階のユニタリー変換を用いて、SFを記述する(準)透熱基底ハミルトニアンを作成する。

1. 分子結晶から、二量体モデルを作成
2. GS~S5までの6状態に対して State-averaged(SA-)CAS-SCF(4,4)/6-31G(d)を実行
3. 手順(2)の最適化活性軌道をユニタリー変換し、フラグメント局在軌道を作成
4. 手順(3)の局在活性化軌道を用いて CAS-CI(4,4)を実行し、CI係数(C^A)とエネルギー

- ーを保存
- 手順(3)の局在活性化軌道を用いて S_0S_1 や S_1S_0 、電荷移動励起子 AC, CA、 ${}^1(T_1T_1)$ などの波動関数を ORMAS-CI[2]法から求め、その CI 係数($C^{D,ref}$)を保存
 - 特異値分解から $C^{D,ref}$ を再現するような C^A のユニタリー変換行列 U を決定
 - 手順(5)のエネルギーを対角成分に持つ(準)断熱基底ハミルトニアンを行列 U からユニタリー変換して、準透熱基底ハミルトニアン H^D を計算

SF 相互作用の計算では、Dexter 機構による S_1S_0 と ${}^1(T_1T_1)$ の直接的な相互作用と共に、超交換機構から AC, CA をヴァーチャルに介した相互作用も考慮する。

$$V = \langle S_1S_0 | \hat{H}^D | T_1T_1 \rangle - \frac{\langle S_1S_0 | \hat{H}^D | CA \rangle \langle CA | \hat{H}^D | T_1T_1 \rangle}{\langle CA | \hat{H}^D | CA \rangle - E_{\text{min}}} - \frac{\langle S_1S_0 | \hat{H}^D | AC \rangle \langle AC | \hat{H}^D | T_1T_1 \rangle}{\langle AC | \hat{H}^D | AC \rangle - E_{\text{min}}}$$

CI 計算は、GAMESS に実装されている determinant CI コードを用いた。

【結果・考察】

Hsu らは、Spin-flip CIS(SF-CIS)と fragment spin difference(FSD)法を組み合わせ、ペンタセンとテトラセン、及びそれらの誘導体の分子結晶から二量体モデルを作成し、SF 相互作用の第一原理計算を実行した[3]。そこで表 1 には、我々の手法を用いた計算結果と、Hsu らの計算結果を比較している。ペンタセンと 6,13-di(2'-thienyl)テトラセン(DTT)以外では、良く一致していることが分かる。SF-CIS 計算では、 ${}^1(T_1T_1)$ を記述するためのスピン電子配置の一部が無視されている。またスピン汚染の影響も含んでいる。これらの理由から、ペンタセンや DTT に対して、Hsu らの結果が我々の結果から外れた可能性がある。

Table 1. Comparison of Singlet Fission Couplings (meV) from Our Method with Those from Yang&Hsu (SF-CIS/DZ* + FSD)[2] Performed on Several Oligoacene Dimer Models.

	Pentacene	TIPS-P	DTP	DBTP	DBP	DPP	Tetracene	Ruburene	DTT
Ours	50.19	23.52	6.12	0.082	0.001	0.072	17.09	0.014	2.686
Hsu	14.75	43.83	8.21	0.054	0.023	0.087	11.38	0.012	20.7

講演では、Nakamura&Truhlar の four-fold way 透熱基底変換[4]との比較や、多参照摂動理論[5,6]からの SF 相互作用に動的相関効果を考慮する方法についても紹介する。

【参考文献】

- [1] M.C. Hanna, and A. Nozik, *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006)
- [3] J. Ivancic *J. Chem. Phys.* **119**, 9364 (2003)
- [3] C.-H. Yang, and C.-P. Hsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1925 (2015)
- [4] H. Nakamura, and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **115**, 10353 (2001); **117**, 5576 (2002)
- [5] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992); **196**, 397 (1993); *Int. J. Quant. Chem.* **S26**, 517 (1992)
- [6] H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **99**, 7983 (1993); *Chem. Phys. Lett.* **207**, 372 (1993);