

オリゴアセンの光励起電子スピン偏極機構の理論的研究

¹京大院理

○松澤優太¹, 倉重佑輝¹

Theoretical study on the mechanism of photo-induced electron spin polarization of oligoacene molecules

○Yuta Matsuzawa¹, Yuki Kurashige¹,

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We have investigated a mechanism of electron spin polarization induced by photoexcitation of pentacene molecules. For this purpose, we calculated accurate energy profiles of the low-lying triplet states with the DMRG-CASPT2 method. We also calculated the spin-orbit coupling (SOC) to evaluate the efficiencies of the transitions between S₁ and the substates of the low-lying triplet states T_m^μ for each orientation μ (μ = x, y, z). It is suggested that most likely path of ISC is transition from S₁ to x component of T₂ substates, which is consistent with experimental observations that substate |x⟩ is selectively populated. These results indicate that the spin-selective transition from S₁ to T₂^x state is the origin of photo-induced electron spin polarization of pentacene.

Besides, we have implemented a DMRG-SOCI method, in which relativistic Hamiltonian including SOC effect is diagonalized in CAS space with the DMRG method, in order to evaluate the lifetime of the spin polarization. We have calculated the zero field splitting of a tetranuclear cobalt cluster compound with the DMRG-SOCI method. The resulting D-value is in good agreement with the experimental value.

光照射により励起されたペンタセンはS₁状態から項間交差などを経てT₁状態へと緩和する。このときT₁の3つのサブレベルのうち、分子短軸方向のスピン射影演算子の固有値0の固有状態T₁^xが選択的に生成し電子スピン偏極を引き起こすことが知られている[1]。この現象は動的核偏極法[2]やレーザー[3]など応用が進められる一方、なぜ選択的にT₁^x状態が生じるのかそのメカニズムは明らかになっていない。本研究ではS₁状態とエネルギー的に近接するT_m状態への項間交差においてスピン選択的な遷移が起こるという仮説を立て、T_m状態の同定とT_m状態のサブレベルも含め、スピン軌道相互作用に基づく状態間の結合強度の見積りから電子スピン偏極の起源を解析した。またスピン軌道相互作用を精密に予測し、スピン偏極寿命の解析を行うためにDMRG法を用いてCAS空間の相対論ハミルトニアンを対角化するDMRG-SOCI法を開発した。実装と計算には量子化学計算ソフトウェアORZを用いた[4]。

一重項から三重項状態への項間交差を引き起こす状態間要素の $H_{nm} = H_{nm}^{(1)} + H_{nm}^{(2)}$ は、非相対論的電子ハミルトニアンの固有状態を基底とする場合、次の式で近似される。

$$H_{nm}^{(1)} = \langle {}^1\Phi_n(q, 0) | H_{SO}(0) | {}^3\Phi_m(q, 0) \rangle \langle \Lambda_n | \Lambda_m \rangle$$

$$H_{nm}^{(2)} = \sum_{ki} (\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_i \rangle \langle {}^3\Phi_i | \partial / \partial Q_k | {}^3\Phi_m \rangle + \langle {}^1\Phi_n | \partial / \partial Q_k | {}^1\Phi_i \rangle \langle {}^1\Phi_i | H_{SO} | {}^3\Phi_m \rangle)_{Q_k=0} \langle \Lambda_n | Q | \Lambda_m \rangle$$

$H^{(1)}$ はスピン軌道ハミルトニアンによる始状態と終状態の直接(direct)相互作用を表し、 $H^{(2)}$ は中間状態 Φ_i を介したvibronic SO相互作用を表す。まずRAS-SI法により式中のスピン軌道相互作用因子を計算した。また、各状態のエネルギー準位については

全 π 軌道を active 軌道とする DMRG-CASPT2 法を用いて計算した。エネルギー準位の結果から T_1 , T_2 , T_3 状態をそれぞれ 1^3B_{2u} , 1^3B_{1g} , 1^3B_{3u} に同定した。Direct 項の $\langle^1\Phi_n|H_{SO}|^3\Phi_m^x\rangle$ は分子対称性から T_1 , T_2 , T_3 のいずれについても小さく、遷移に対して主要な寄与をするのは $H^{(2)}$ の項と考えられる。直接項 $\langle^1\Phi_n|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$ および $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$, $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$ のうち0でないものをエネルギー準位と共に Table 1 に示した。エネルギー準位の結果から、 S_1 に近接した 1^3B_{1g} が T_m と考えられ、 $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ の計算結果からも、 T_2 への遷移では $1B_{2g}$ 状態を中間状態とする因子 $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^x\rangle$ が大きい値をもっており、 $|x\rangle$ 状態へのスピン偏極が起きるといふ実験事実と矛盾しない。今後はスピン偏極において主要な役割を果たす振動モードについて更に解析をすすめる。

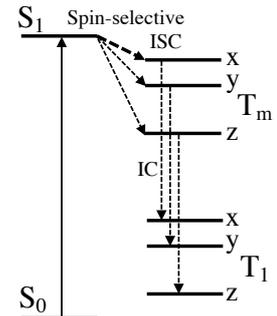


Fig. 1. Path of the electronic spin polarization of pentacene.

Table 1. Energies of the candidate states for T_m and corresponding SOC matrix elements.

T_m	$\Delta E_{S1}/\text{eV}$	$H_{SO} / \text{cm}^{-1} (^3\Phi_i ^1\Phi_i], \mu=X,Y,Z)$	
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{2u}$	-1.006	Direct	0
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y), 0.025 (1^3B_{3u} , Z)
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{1g}$	0.193	Direct	0
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y), 0.025 (1^3B_{3u} , Z)
		$\langle^1\Phi_i H_{SO} ^3\Phi_m^\mu\rangle$	2.581 (1^1B_{2g} , X), 0.942 (1^1B_{3g} , Y)
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{3u}$	1.211	Direct	0.025 (Z)
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y)
		$\langle^1\Phi_i H_{SO} ^3\Phi_m^\mu\rangle$	1.160 (1^1B_{1u} , X), 1.472 (1^1A_u , Y)

単分子磁石の性質を示すことが知られている Co 4核錯体 $[\text{Co}_4(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_4]^+$ [5]のゼロ磁場分裂を、主に Co の 3d 軌道からなる 14 軌道を CAS 軌道とした場合と、これに他の Co 3d 軌道および配位子 N 原子の 2p 軌道からなる計 15 軌道を加えた 29 軌道を CAS 軌道とした場合のそれぞれについて DMRG-SOCI 法を用いて計算し、ゼロ磁場分裂パラメータ D を求めた。結果を Table 2 に示す。29 軌道を含む CAS で $M=512$ とした計算では実験値に近い D 値が得られた。今後は本手法を用いたスピン寿命の解析をすすめる。

Table 2. ZFS parameters calculated with DMRG-SOCI method.

Active space	M	D / cm^{-1}
CAS(19 in 14)	512	-2.71
CAS(49 in 29)	128	-6.06
	256	-9.36
	512	-10.90
Expr.		-12.34

【参考文献】

- [1] D. J. Sloop, H. Yu, T. Lin, and S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 8, pp. 3746–3757, 1981.
- [2] K. Takeda. (2009). Triplet state dynamic nuclear polarization. Saarbrücken, Germany: VDM Verlag Dr. Müller.
- [3] J. Breeze, K. J. Tan, B. Richards, J. Sathian, M. Oxborrow, *et al.*, *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–6, 2015.
- [4] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 115, 283–299 (2014).
- [5] Khetpakorn Chakarawet, Philip C. Bunting, and Jeffrey R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (6), 2058–2061.