

1P088

有機ナノ結晶における励起状態ダイナミクス of 理論研究

(筑波大学計算科学研究センター) ○鬼頭・西岡 宏任, 重田 育照

Theoretical Study on Excitation Dynamics in Organic Nano Crystal

(Center for Computational Science, University of Tsukuba)

○Hiroataka Kitoh-Nishioka, Yasuteru Shigeta

[序]

有機ナノ結晶はバルク分子性結晶とは異なった光・電子物性を示すことから、新規材料としての応用が期待されている。最近の単一分子分光技術の発展により、有機ナノ結晶が示す吸収・蛍光スペクトルのサイズ・形状効果を高精度で観測できるようになってきた[1]。無機半導体ナノ粒子(量子ドット)の光学特性のサイズ効果は、「量子閉じ込め」機構により説明されるが、弱い分子間力による有機分子の集合体である有機ナノ粒子にはこの機構が当てはまらない。そこで、熱揺らぎや界面の影響を強く受けることで生じる「構造閉じ込め」という新しい概念が実験的に提案されている[1]が、この機構を検証した理論研究は無く、その実態も不明なところが多い。

本研究では、実験的に良く調べられているペリレンナノ結晶を対象として、古典分子動力学(MD)シミュレーション、量子化学計算、kinetic Monte Carlo 法などを組み合わせることで励起状態ダイナミクスシミュレーションを実行し、その光物性[1,2]に「構造閉じ込め」機構がどのように働いているかを明らかにすることを旨とした。

[分子動力学シミュレーション]

ペリレンナノ結晶の界面構造緩和や熱構造揺らぎを再現するために、 α -ペリレンバルク結晶構造から $5 \times 5 \times 5$ スーパーセルを取り出し、水中での古典 MD シミュレーションを行った。筑波大計算科学研究センターの HA-PACS 上で GPU 版 GROMACS を使い、300K、1 気圧の NPT シミュレーションを 220ns 実行した後に得られた構造(緑色)をバルク結晶(青色)に重ね合わせたものが図 1(a)である。界面では大きな構造緩和が起こっている一方、内部ではバルク結晶と良く重なっている。図 1(b)は、ナノ結晶内部のペリレン($3 \times 3 \times 3$ スーパーセルに対応)について、バルク結晶に対する RMSD を 140ns から 220ns まで計算した結果で、約 0.65 \AA を中心に安定して揺らいでいることが分かる。

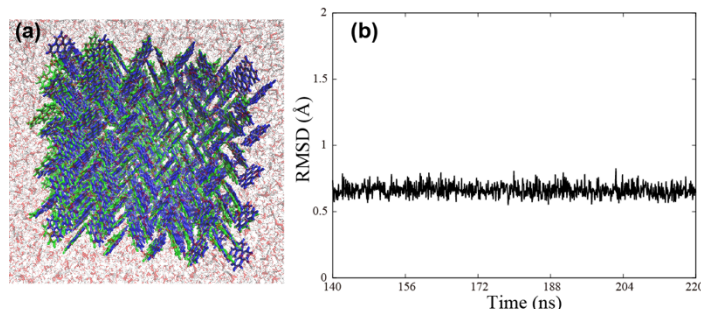


図 1(a)ナノ結晶(緑)の MD スナップショット(NPT、 $t=220\text{ns}$)とバルク結晶(青色)の重ね合わせ。(b)ナノ結晶内部構造のバルク結晶に対する RMSD

[励起子相互作用計算]

MDシミュレーションで観測された界面や内部の構造の乱れが励起状態ダイナミクスに与える影響を調べるためには、MD スナップショットに対して量子化学計算を実行し、励起子サイトエネルギー、励起子間相互作用、励起子・格子相互作用などのパラメータを求める必要がある。そこでまず、ペリレンバルク結晶に対する励起子相互作用計算を例に、有機ナノ結晶に適用する理論手法を説明する。

バルクのペリレン結晶はユニットセル当たり4つのペリレン分子を持ち、図2(a)のように二量体になっている。光吸収直後の自由偏在励起子状態から、自分の作り出した構造の歪みによって局在励起子状態(自己束縛励起子、エキシマー)へトラップされて蛍光を出す。ナノ結晶では、このエキシマー蛍光にサイズ・形状効果が現れる。そこでまず、 C_i 対称性を持つこの二量体を結晶構造から取り出し、時間依存密度汎関数法(TD-LC-BLYP/6-31G(d))計算を実行した。この二量体はH会合体のため、フレンケル(FE)励起子分裂した低エネルギー側は光学遷移禁制、高エネルギー側は遷移許容になる。電荷移動(CT)励起子の影響も考慮するため、遷移原子電荷を参照値としてTD-DFT計算から得られたS4までの励起エネルギー(表1)を透熱基底表示にユニタリー変換[3]することで、FE型/CT型励起子間相互作用を求めた(図2(b))。FE-CTエネルギーギャップは0.157eVと小さく、FE-CT相互作用は0.122 eVと大きいため、S1状態で約10%、S2状態で約44%CT状態が混成していることが分かった。

表 1 バルク結晶二量体に対する垂直励起エネルギー

State	Γ	E(eV)	f_{osc}
S1	Ag	3.092	0.0000
S2	Au	3.246	0.4912
S3	Ag	3.442	0.0000
S4	Au	3.528	0.1587

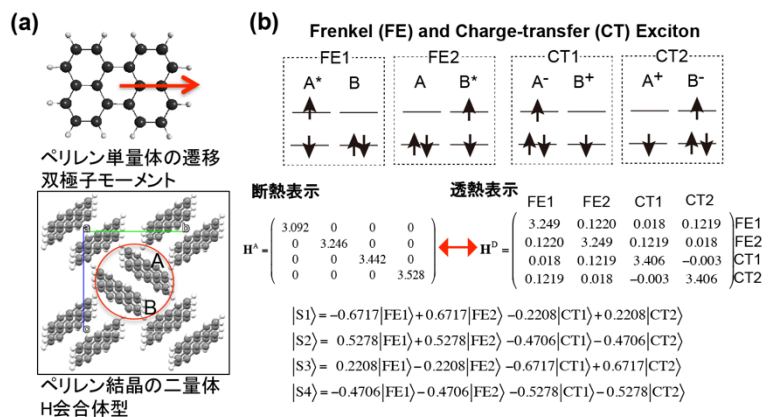


図 2(a)ペリレンバルク結晶(b)垂直励起エネルギーのユニタリー変換から得られた励起子相互作用(eV)

ペリレン結晶の光物性の解析では、上述したように FE-CT 混成を正しく考慮する必要がある。講演では、ナノ結晶の内部や界面に対してこの励起子相互作用計算を行い、励起状態ダイナミクスがバルク結晶と比べてどのように変化するかを報告する。

[文献]

1. T. Asahi, et al. *Acc. Chem.* **41**, 1790-1798 (2008).
2. (a)T. Seko et al. *Chem. Phys. Lett.* **291**, 438-444 (1998). (b) H. Kasai, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L221-L223 (1996). (c) H. Oikawa, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L111-L113 (2003). (d)H. Ishino, et al. *Phys. Rev. B* **84**, 041303 (2011).
3. J. Arago and A. Troisi *J. Chem. Phys.* **142**, 164107 (2015).