

博士論文

π 共役 dendrimer および C_{60} 異種分子接合の
励起ダイナミクス・シミュレーション
－ 有機薄膜太陽電池に向けて
(Excited-state dynamics simulations of
a π -conjugated dendrimer
and molecular heterojunction of C_{60}
- toward organic thin film solar cells)

国立大学法人 横浜国立大学大学院
工学府

兒玉 泰伸
Yasunobu Kodama

2010年3月

Contents

1	序論	1
2	理論	11
2.1	密度汎関数理論	11
2.2	時間依存密度汎関数理論	18
2.3	断熱局所密度近似	19
2.4	Ehrenfest の定理	21
2.5	計算の基礎となる仮定	22
2.6	スペクトル法	24
2.7	全電子混合基底法	27
2.8	計算条件	31
3	結果と考察-1 : π 共役 dendrimer	33
3.1	π 共役 dendrimer	33
3.2	π 共役 dendrimer-1 : SSS1Pc	33
3.3	π 共役 dendrimer-2 : phDG2	43
4	結果と考察-2 : C_{60} 異種分子接合	53
4.1	C_{60} -ZnPc	53
5	まとめ	64

Chapter 1

序論

我々が生活する世の中では、様々な物理現象が起きており、それらが利用されている。最近の例ではベル研究所の W. Boyle、G. E. Smith の撮像半導体回路 CCD (Charge Coupled Device) センサの発明による 2009 年ノーベル物理学賞の受賞が有名である。CCD はデジタルスチルカメラ等に搭載されており、光学系から来た光をもとに光電変換を行い、変換された電荷を電気信号に変える機能を持つ。そのほかにも様々な光機能に関連したデバイスが開発されており、各方面で研究が盛んに行われている。本論文ではこの中でも特に以下の 3 種類の分子の光機能について基礎計算物理学的な立場から考えてみたい。

- (1) デンドリマー 効率的に光を集める
- (2) 有機薄膜太陽電池 光を電気エネルギーに変換する
- (3) デンドリマーと有機薄膜太陽電池の組み合わせ 広帯域の光を電気エネルギーに変換する

まず、一つ目にデンドリマーの光捕集機能について説明しよう。デンドリマーとは、樹枝状の構造を持つナノメータースケールの分子である。光捕集性デンドリマーと呼ばれる種類のデンドリマーは、デンドリマーの側鎖で光エネルギーを吸収すると、そのエネルギーが自発的にコアに移動するという光捕集機能を持っており [1, 2]、この光捕集機能を用いた様々な応用が期待されている [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]。近年、赤井ら [11, 12] が π 共役デンド

リマー star-shaped stilbenoid phthalocyanine (SSS1Pc) (Fig. 1.1) [13] や phenylene-based dendrimer (phDG2) (Fig. 1.2) [14] において光捕集機能を実験的に明らかにした。SSS1Pc は Zn フタロシアニン をコア分子として持ち、phDG2 はポルフィリン をコア分子としている。どちらの dendrimer も oligo phenylene-vinylene (OPV1) を側鎖分子として持ち、アンテナのように外側に広がっている。石田ら [15] は、超高速分光により SSS1Pc の光捕集機能の分子運動による効果を研究している。その研究により、エネルギー移動効率は低い温度では低く、高い温度では高くなることなどが分かった。この結果から、側鎖からコアへのエネルギー移動は側鎖部分のねじれ振動により引き起こされるものであると解釈された。関連する計算からのアプローチとして、赤井ら [16] が dendrimer SSS1Pc について側鎖分子の構造最適化を実施し、側鎖間の立体障害が生じている様子を確認している。しかし、電子準位や励起状態のダイナミクスの計算による詳細な結果はまだ明らかにされていない。例えば、光捕集性 dendrimer ではフェルスター機構と呼ばれる双極子-双極子相互作用による長距離エネルギー移動のメカニズムが知られているが、フタロシアニンやポルフィリンをコアとする π 共役 dendrimer (Fig. 1.1, 1.2) ではこの機構では説明できない実験結果が報告されている [11, 12]。

二つ目に、有機薄膜太陽電池について説明しよう。太陽電池とは、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する発電素子である。太陽電池には使用する物質により様々な種類があり、無機系のものにはシリコン太陽電池、化合物半導体系太陽電池、また有機系のものには色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池がある。無機系のものは、シリコン太陽電池も化合物半導体系太陽電池も数多くの研究によりどちらも 20% 以上の高い変換効率をもち、研究室レベルでは 2009 年にはドイツの Fraunhofer Institute が GaInP を使用した太陽電池で 41.1% まで変換効率を高めたと発表している [17]。しかし、これら無機系のものはシリコンやインジウムを使用している点などから発電コストが高い欠点がある。一方、有機系のうち、色素増感太陽電池は安価であり高い変換効率を有しているが、電解質溶液を使用している為には実用時には液層の液漏れの可能性がある欠点を持つ。この欠点に対しては、電解質の固体化に向けた研究がなされている [18]。

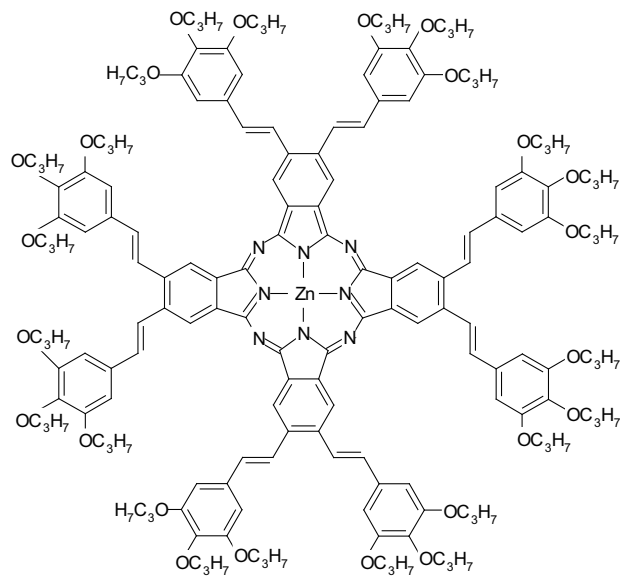


Figure 1.1: π 共役 dendリマー SSS1Pc の構造。

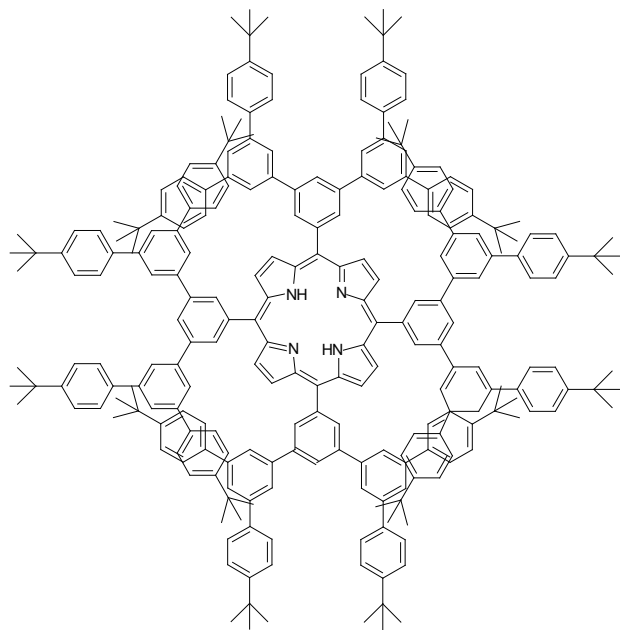


Figure 1.2: π 共役 dendリマー phDG2 の構造。

これらの種類の太陽電池に対して、有機薄膜太陽電池 (Fig. 1.3) が最近注目を集めているが、これは、光を吸収する有機分子を電子供与体とし、 C_{60} 等を電子受容体とするものである [19]。エネルギー変換効率が従来のシリコンを使用した太陽電池と比較して低いことが報告されているが、有機薄膜太陽電池は安価であることや軽く折り曲げることが可能など使用しやすい点が多いことから実用に向けての期待がされている。

有機薄膜太陽電池は、Fig. 1.3 および Fig. 1.4 に示すようにカソード、p 型電子供与体、n 型電子受容体、アノードという順序で物質が並んでいる。p 型側の + 電極 (カソード) には透明電極である ITO (Indium-Tin-Oxide)、n 型側の - 電極 (アノード) には Al 等が使用されている [20]。ITO は透明であり不導体の酸化インジウムにスズをドーピングすることにより導電性を有しているものである [21]。カソードとしては、ITO の代わりにカーボンナノチューブ薄膜を使用することも提案されている [22]。電流が流れるメカニズムは以下のようになる (Fig. 1.4)。(1) 太陽光をカソード側に当てると、カソードを通過して p 型部分で光吸収し、励起子が生成される。(2) そうすると、励起子が拡散により pn 界面へ移動する。このとき、界面に到着する前に励起子が再結合することもある。(3) pn 界面までたどり着いた励起子が解離して電荷分離が起こる。電子はエネルギーが低い状態へ行くほど安定し、ホールはエネルギーが高いところへ移るほど安定することから、電子は n 型半導体の方へ移動し、ホールは p 型半導体にとどまる。(4) n 型半導体に移動した電子はさらにアノード側の電極へ移動しマイナスに帯電する。一方、p 型半導体にとどまったホールにカソードから電子が移動することで、カソードはプラスに帯電する。

現在最も普及しているシリコン太陽電池と有機薄膜太陽電池を比較すると pn 接合界面の光電変換層の幅が有機薄膜太陽電池の方が薄いという点がある。これを説明するにあたってシリコン太陽電池の原理をまず説明する [23]。シリコンに 3 価のホウ素をドーピングすると、ホウ素周辺に電子が欠乏しシリコンから電子を 1 個ずつ奪う。つまり、ホールが多く存在する p 型半導体になる。同様に、シリコンに 5 価のヒ素をドーピングすると、シリコンへ電子を 1 つ渡すことになり、結果、電子が多く存在する n 型半導体になる。これら p 型および n 型の半導体を接合すると、p 型と n 型の接合領域付近で電子・ホールが再結合して、空乏

層が生じる。この空乏層に光を当てることによって、電子、ホールがそれぞれ n 型半導体、p 型半導体へ移動する。一方、有機薄膜太陽電池の場合、pn 接合部分は p 型電子供与体と n 型電子受容体をそれぞれ構成する分子が接している数ナノメートル程度の薄い部分のみが光電変換層となり、これはシリコン太陽電池の空乏層よりも非常に薄いものとなる。そのため、電荷分離を発生させるためには p 型半導体での電子生成による励起子の生成および拡散による界面への移動というプロセスが必要になる。これらのプロセスにおいて励起子が界面に行く前に再結合が発生すると、電荷分離は起こらなくなる。このような違いがエネルギー変換効率に影響していると指摘されている [24]。

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上については、様々な研究がなされている。その中でも、pn 接合をなす有機分子の選定に関する研究が実験的に多くされている。p 型半導体については、Zn フタロシアニン [25, 26, 27] (Fig. 1.5)、Cu フタロシアニン (CuPc) [28, 29, 30]、フタロシアニン (H_2Pc) [31] や、Zn ポルフィリン [32, 33] などイオン化エネルギーが小さく電子を出しやすい有機分子が使用されている。一方、n 型半導体については C_{60} など電子親和力が大きく電子を捕まえやすい有機分子が使用されている。計算からのアプローチとして、フタロシアニンと C_{60} との有機分子ヘテロ接合において、第一原理計算により複数の系でエネルギー準位の計算がされている [34, 35]。しかし、これらは最安定構造の基底状態の計算をしているだけで、分子の配置や電荷分離の関係に言及しておらず、電荷分離が本当に起こるかどうかはエネルギー準位のみから判断することは難しい。分子ヘテロ接合での電荷分離のダイナミクスを理解するには、大規模な電子ダイナミクスシミュレーションを行うことが不可欠である。

三つ目に、 dendritic と有機薄膜太陽電池の組み合わせについて説明しよう。 dendritic の光捕集機能や有機薄膜太陽電池それぞれは多くの研究がなされているが、これらを融合させた研究、つまり、有機薄膜太陽電池の p 型半導体に dendritic を採用したような研究はこれまでにされていない。エネルギー変換効率向上の達成には電子供与体の光の吸収効率が一つの課題となるが、このような 2 つの融合により光捕集機能と光エネルギー吸収の広帯域化による光エネルギーの吸収効率および変換効率の向上が期待される。

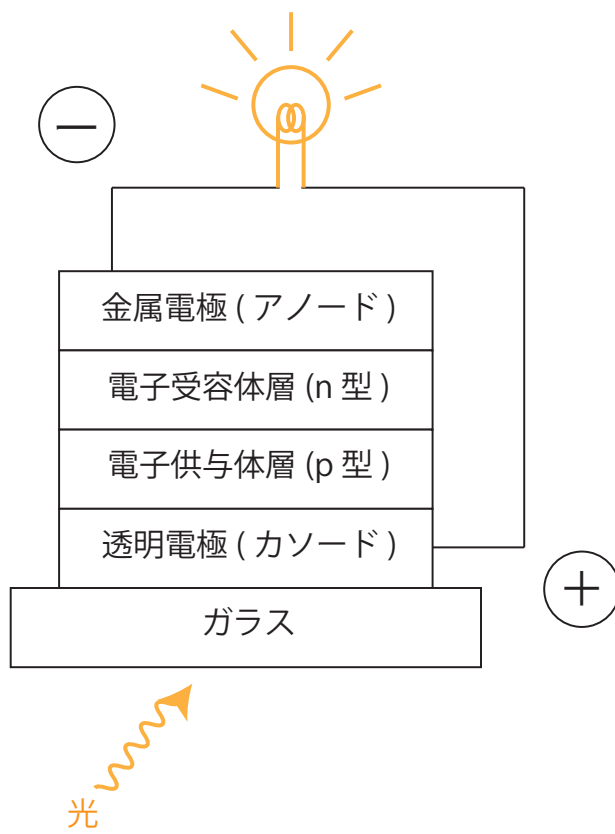


Figure 1.3: 有機薄膜太陽電池の構造。

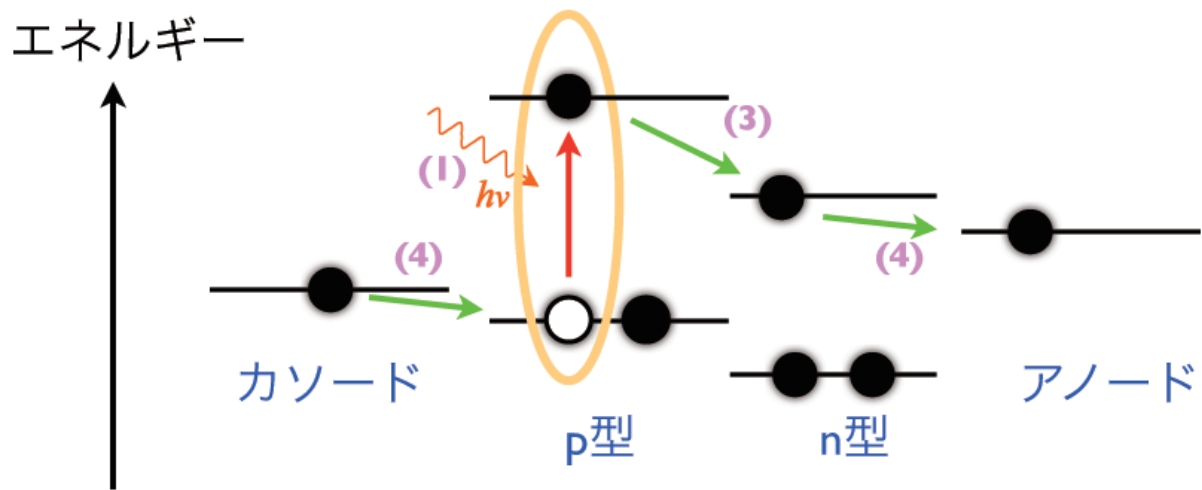


Figure 1.4: 有機薄膜太陽電池の電荷分離のメカニズム。

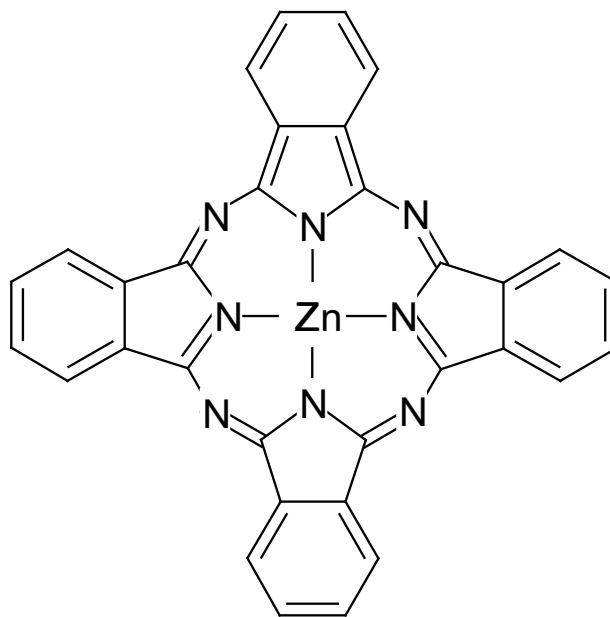


Figure 1.5: ZnPc の構造。

これらの光機能に関する研究を理論的に行うには励起状態の扱いが不可欠であり、近年ではいくつかの手法がいくつか提案されている。例えば、分子集合体モデルを用いる方法は、上記で説明した dendrimer のエネルギー移動などを定性的に議論することが可能となるが、より詳細な機構を解明するためには実在分子系を直接扱うシミュレーションが必要となる [36, 37]。また、配置間相互作用 (CI) 法 [38] は多電子波動関数を複数のスレーター行列式の線形結合で表すことで電子相関を取り入れるため計算精度が高い手法であるが、非常に計算が重い為大きな系に適応することが難しいという一面がある。このような手法に対し、実在分子を直接扱うことができ、さらに計算量も比較的少なくてすむ時間依存密度汎関数理論 (TDDFT: Time Dependent Density Functional Theory) に基づく手法がある。

TDDFT は、基底状態に限らず任意の系に対して時間に依存する密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) が成り立つとする理論である [39]。DFT とは、電子系の基底状態の全エネルギーを密度の汎関数として厳密に表すことができるとする理論であり、励起状態や電子の動力学が絡むような計算はほとんど行われてこなかった。しかし、この理論は電子が時間発展する系に拡張することが可能であり、励起状態の動力学にまで計算対象を拡張することができる。例えば、線形応答理論による光吸収スペクトル計算 [40, 41] や化学反応を取り扱う系 [42, 43] や電磁波 (レーザー光) による電子の励起 [44]、光異性化ダイナミクス [41] などの計算が行われている。TDDFT に基づく第一原理計算は杉野・宮本ら [42]、矢花ら [44] や Rubio ら [41, 45] など様々なグループにより精力的に行われているが、それらと比較して本研究の特徴となっているものは共に我々のグループで開発されたスペクトル法 [43, 46, 47, 48] と全電子混合基底法 [49, 50] である。時間発展の計算を行う上で電子波束のユニタリー性を保つことは重要であり、テーラー展開の 3~4 次までの近似を用いる方法 [44, 45] や鈴木トロッタ法を用いる方法 [42] が提案されているが、スペクトル法は通常的第一原理計算プログラムの固有値問題をそのまま利用できてインプリメントが簡単である上、ユニタリー性が自動的に保証されるので汎用性がある計算手法である。一方、全電子混合基底法とは、原子軌道関数と平面波との線形結合により軌道を表現する

ものであり、芯電子状態から自由電子状態まであらゆる電子状態を表現することが可能となる。また、スペクトル法を使用する為には原理的には完全系をなす基底関数を使用しなければならないが、全電子混合基底法の基底関数はほぼ完全系を成しており、スペクトル法を使用する上で有効な方法である。これらの方法を使用することで、精度良く励起状態を扱うことができる。

本論文の目的は、 π 共役 dendrimer の光捕集機能、有機薄膜太陽電池の pn 接合部分である C_{60} と ZnPc の分子ヘテロ接合の電荷分離機構、および、dendrimer と C_{60} との組み合わせによる光捕集電荷分離機構について理論的に解明することである。具体的には、密度汎関数理論 (DFT) に基づく基底状態の計算と時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) の断熱局所密度近似 (adiabatic LDA) に基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションを用いて以下を明らかにすることを目的とする。

- (1) 光捕集機能を有する π 共役 dendrimer SSS1Pc および phDG2 の光励起状態での側鎖部分からコア部分へのエネルギー移動のメカニズム
- (2) 有機薄膜太陽電池の pn 接合部分 (p 型: Zinc-phthalocyanine (ZnPc)、n 型: C_{60}) の電荷分離のメカニズムおよび距離依存性
- (3) p 型の π 共役 dendrimer (SSS1Pc) と n 型の C_{60} との組み合わせによる有機薄膜太陽電池の光捕集電荷分離機構に基づく光吸収領域の広帯域化のメカニズム

本学位論文の構成は 5 章からなる。第 1 章は序論である。ここでは、本研究の背景および目的について述べる。

第 2 章では研究の手法を紹介する。本研究で使用した時間依存密度汎関数理論とそれに基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションの方法について説明する。

第 3 章は π 共役 dendrimer に関する計算結果を示し考察を行う。まず、2 種類の π 共役 dendrimer SSS1Pc および phDG2 について、側鎖の本数を変化させた構造を対象としたシミュレーションの結果について紹介する。具体的には、側鎖部分の電子を励起させた

状態から時間発展の計算を進めていき、励起された電子およびそれにより生じたホールがどのような振る舞いをするかを説明する。さらに、側鎖の本数を変化させたことによる側鎖同士の立体障害が及ぼす電子・ホールの移動効率の変化についても議論する。

第4章は有機薄膜太陽電池に関する計算結果を示し考察を行う。まず、(SSS1Pcのコア分子である)ZnPcとC₆₀との2分子系を対象としたシミュレーションの結果について紹介する。ZnPcの電子を励起させた状態から時間発展の計算を進めていき、第3章と同様に励起された電子およびそれにより生じたホールの振る舞いを説明する。さらに、ZnPcとC₆₀との分子間距離を変化させた場合の結果についても説明する。最後に、ZnPcをSSS1Pcにすることにより、光吸収バンドを広げることができるとともに、光捕集電荷分離機構が実現される可能性を示す。

第5章は結論である。本研究のまとめおよび今後の課題について述べる。

Chapter 2

理論

本研究では dendrimer や ZnPc-C_{60} 系の分子内あるいは分子間のエネルギー・電子移動のダイナミクスを扱う。この問題に対して多電子方程式を時々刻々と解くことは難しいので、そのかわりに時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) に基づくダイナミクス・シミュレーションにより解析する。本章では、まず Hohenberg-Kohn の密度汎関数理論 (DFT) [52] について述べ、Runge-Gross [39] による時間依存密度汎関数理論の 4 つの定理を示し、その [定理 4] に基づく断熱局所密度近似 (adiabatic LDA) [51] について述べる。シミュレーションではさらに、原子核系については Newton 方程式によって扱う半古典 Ehrenfest ダイナミクスを使用する。これらについて述べた後に、本研究で用いる仮定をまとめるとともに、計算アルゴリズムとしてスペクトル法と全電子混合基底法について紹介し、最後に計算条件について記述する。

2.1 密度汎関数理論

まずはじめに時間に依存しない Hohenberg-Kohn の密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) [52] について説明する。密度汎関数理論とは、縮退のない基底状態の電子系の全エネルギーを電子密度の汎関数として表現することができるものであり、簡単に述べると次のようになる。

外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に依存しない、電子密度分布 $n(\mathbf{r})$ の一意的でユニバーサルな汎

関数 $F[n(\mathbf{r})]$ が存在し、電子系の全エネルギーは

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

となり、 $n(\mathbf{r})$ が真の基底状態の電子密度に一致したときに E は最低値をとる。ここで $F[n(\mathbf{r})]$ は次の式で与えられる。

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

ここで、右辺第一項 $T_s[n(\mathbf{r})]$ は相互作用のない仮想的な系の基底状態の運動エネルギー、右辺第二項は平均場的な電子間クーロン相互作用エネルギー、右辺第三項は交換相関エネルギーである。交換相関エネルギーは、右辺第一項、第二項以外のすべての多体効果を含む。交換相関エネルギーの厳密な形は分からないので、後述の局所密度近似で取り扱う。

Hohenberg-Kohn の密度汎関数理論 [52] は以下の [定理 1] と [定理 2] に基づいているが、これらの定理を示す前に、まず N 個の電子からなる電子系のハミルトニアン H が運動エネルギー、

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

電子間クーロン相互作用、

$$U = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.4)$$

外部ポテンシャル、

$$V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.5)$$

の和として、

$$H = T + U + V \quad (2.6)$$

と書かれ、その基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ が

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

と書かれることから出発する。上に述べたユニバーサルな汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ は、 $T + U$ の期待値として

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

で定義されるものである。また、外部ポテンシャルの期待値は

$$\begin{aligned} \langle \Psi | V | \Psi \rangle &= \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right] \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right] \Psi d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

で与えられることに注意しておく。ここで電子密度と N 電子波動関数の間の関係

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int |\Psi|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.10)$$

を用いた。さて、それでは2つの定理を述べよう。

[定理 1]

縮退のない基底状態において外部ポテンシャル $V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。

(証明)

同じ $n(\mathbf{r})$ を与える2種類の異なる外場 $v(\mathbf{r})$ 、 $v'(\mathbf{r})$ が存在すると仮定する。

$v(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンを H 、 $v'(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンを H' と仮定し、

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.11)$$

$$H'\Psi' = E'\Psi' \quad (2.12)$$

$$H = T + U + V \quad (2.13)$$

$$H' = T + U + V' \quad (2.14)$$

であるとする。量子力学の変分原理により、

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | (H' - V' + V) | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.15)$$

および

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | (H - V + V') | \Psi \rangle \\ &= E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

なる不等式が得られる。(2.15)、(2.16)の両辺を加えると、

$$E + E' < E + E' \quad (2.17)$$

となり、矛盾する。つまり、始めの仮定が間違っているということになり、 $v(\mathbf{r})$ は $n(\mathbf{r})$ の唯一の汎関数であることが証明される。 $v(\mathbf{r})$ が $n(\mathbf{r})$ の汎関数なので、式(2.11)を解いて得られる $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ も $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。

[定理 2]

基底状態の電子系の全エネルギーは $E[n(\mathbf{r})]$ は正しい $n(\mathbf{r})$ に対して最小になる。

(証明)

量子力学の変分原理により、式(2.1)の電子系の全エネルギーは $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ が基底状態の波動関数のときに最小になる。さらに、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ はある電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって一意的に決まることから、 $n(\mathbf{r})$ が基底状態の電子密度のときに電子系の全エネルギーは最小になる。

このように密度汎関数理論に基づき電子系の全エネルギーを計算することができる。

続いては、ここから導かれる Kohn-Sham 方程式について説明する。Kohn-Sham 軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ を導入し、電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

であるとする。(2.1) のエネルギーに対して $\phi_i^*(\mathbf{r})$ に関する変分をとると、

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} \left[E[n(\mathbf{r})] - \epsilon_i \left(\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0 \quad (2.19)$$

となる。ここで、 ϵ_i は $\phi_i(\mathbf{r})$ の規格化条件

$$\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (2.20)$$

を満たすために導入されるラグランジュの未定係数である。有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ は以下のようにして求めることができる。相互作用のない仮想的な系の基底状態の運動エネルギー $T_s[n]$ は

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

で定義される。これは正確な電子の運動エネルギーとは異なるため、その差 $T[n] - T_s[n]$ は交換相関エネルギーに含められる。すると、式 (2.19) を満たす解は、式 (2.1), (2.2), (2.18), (2.21) より、以下の有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ 中の一電子方程式を解くことで得られる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

この式は Kohn-Sham 方程式と呼ばれ、 ϵ_i は先に導入したラグランジュの未定係数であるが、これは Kohn-Sham エネルギー固有値と呼ばれる。ここで、有効ポテンシャル v_{eff} は以下のようになる。

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n](\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

$\mu_{xc}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルと呼ばれ、

$$\mu_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.24)$$

となる。式 (2.22) は式 (2.18),(2.23) と合わせてセルフコンシステントに解く必要がある。しかし、この段階においても、 $\mu_{xc}[n](\mathbf{r})$ の形は分かっていないので、これについては後に述べる局所密度近似を導入して近似的に取り扱うことが必要となる。

続いて、 ϵ_i の意味を考える上でヤナックの定理を導出する。各準位の占有数 n_i を $0 \leq n_i \leq 1$ と考えると、式 (2.18) から、電子密度の占有数微分は

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial n_i} = |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

となる。一方、運動エネルギーの微分は式 (2.21),(2.22) より

$$\frac{\partial T_s[n]}{\partial n_i} = \epsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r}) |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

となる。よって、全エネルギー E の微分に関して

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial n_i} &= \frac{\partial T_s[n]}{\partial n_i} + \int \left\{ e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \right\} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ &= \frac{\partial T_s[n]}{\partial n_i} + \int v_{eff}(\mathbf{r}) |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_i \end{aligned} \quad (2.27)$$

が得られる。 ϵ_i は Kohn-Sham エネルギー固有値に等しい。密度汎関数理論は基底状態における理論であり、 n_i が非整数となるのは HOMO 準位に対してのみ成り立つ。また、 ϵ_i は HOMO 準位に対しては厳密にイオン化エネルギーに対応することが証明されている [53]。しかし、 ϵ_i と一電子励起エネルギーとの関連をみる為に遷移金属のバンド幅について実験値と計算値の比較がされているが、必ずしも値は一致していない [54]。このことから、本研究の結果の一部で提示している Kohn-Sham エネルギー固有値 ϵ_i は特に HOMO よりも上の準位については値を厳密に議論することはできないことをここで述べておく。

密度汎関数理論における電子系の全エネルギーの式 (2.1) に現れる $F[n(\mathbf{r})]$ を計算するにあたり、電子系の全エネルギーに現れる密度の汎関数である交換相関エネルギーを局所密度で表現することができる局所密度近似を使用する。

交換相関エネルギー $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は厳密に与えることができないため、

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \simeq \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

と近似する。ここで $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ は位置 \mathbf{r} の電子密度 $n(\mathbf{r})$ のみの関数である。これが局所密度近似である。この近似により、交換相関エネルギーを局所密度の関数として表現することができる。

局所密度近似による交換相関エネルギーの計算では、一様電子ガスの結果が適応される。本研究において、 $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ の計算には Perdew-Zunger の LDA 交換相関関数 [55] を使用している。これは、Ceperley-Alder による一様電子ガスの量子モンテカルロ計算による数値シミュレーション結果 [56] に Perdew-Zunger の内挿公式をフィッティングしたものである。

具体的な結果は以下のようなものである。

$$\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.29)$$

ϵ_x, ϵ_c はそれぞれ一電子あたりの交換エネルギー、相関エネルギーを表し、電子の有効体積の球の半径 r_s を使用して、

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= -\frac{0.4582}{r_s} \\ \epsilon_c &= \frac{\gamma}{1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s} \quad (r_s > 1) \\ &= A\ln r_s + B + Cr_s\ln r_s + Dr_s \quad (r_s < 1) \end{aligned} \quad (2.30)$$

となる。ここで、

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right)^{1/3} \quad (2.31)$$

であり、またスピン分極していない時、 $\gamma = -0.1423, \beta_1 = 1.0529, \beta_2 = 0.3334, A = 0.0311, B = -0.048, C = 0.0020, D = -0.0116$ となる。

後に述べる基底状態の計算結果では、式 (2.22) と式 (2.27) の Kohn-Sham エネルギー固有値 ϵ_i と Kohn-Sham 軌道 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ を示す。Kohn-Sham 軌道については、本研究で計算対象とする系に対して構成する原子位置とともに可視化することで、各準位の軌道が系のどのあたりに分布しているかを示すために用いる。これらは密度汎関数理論に基づく Kohn-Sham 方程式を解くことで得られる。密度汎関数理論における電子系の全エネルギーの式 (2.1) に現れる交換相関エネルギーについては、局所密度近似を使用することで密度の汎関数を局所密度の関数として近似している。Kohn-Sham 軌道の展開には、全電子混合基底法を使用して、原子軌道関数と平面波との線形結合で展開している。全電子混合基底法については後で説明する。

2.2 時間依存密度汎関数理論

前節で静的な系での密度汎関数理論を説明したが、この Hohenberg-Kohn の定理 [52] では任意の時間依存の系について論じることができなかった。そこで、ここでは Hohenberg-Kohn の定理を時間依存に拡張する、Runge-Gross の定理 [39] について述べる。

Runge-Gross の定理は次の 4 つの定理からなり、これが時間依存密度汎関数理論 (time-dependent density functional theory, TDDFT) を構成する。

[定理 1]

$t = t_0$ の周りでテーラー展開できるあらゆる一粒子ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ に対して、写像 $G : v(\mathbf{r}, t) \rightarrow n(\mathbf{r}, t)$ は次のように定義できる。一粒子ポテンシャル $v(\mathbf{r}, t)$ が得られれば、固定された初期状態 $\Phi(t_0) = \Phi_0$ での時間依存 Schrödinger 方程式を解き、対応する密度 $n(\mathbf{r}, t)$ を計算することができる。定理 1 はこの逆写像 $G^{-1} : n(\mathbf{r}, t) \rightarrow v(\mathbf{r}, t)$ が成り立つというものである。つまり、初期時刻から現在までの電子密度分布の時系列が与えられると、一粒子ポテンシャルの時系列がユニークに定まる。

[定理 2]

流体力学的流れの保存則が成り立つ。

[定理 3]

作用積分、

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{W} - \hat{V} \right) | \Psi(t) \rangle, \quad (2.32)$$

は密度のみの汎関数であり、その停留解が真の（時間依存の）密度を与える。

[定理 4]

停留解として、

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum \phi_j^*(\mathbf{r}, t) \phi_j(\mathbf{r}, t), \quad (2.33)$$

のもとで

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left\{ e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n](\mathbf{r}, t) + v(\mathbf{r}, t) \right\} \phi_j(\mathbf{r}, t), \quad (2.34)$$

が成り立つ。ここで、 $\mu_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ は交換相関ポテンシャルであり、電子密度分布の時系列のユニークな汎関数である。これを時間依存 Kohn-Sham (time-dependent Kohn-Sham, TDKS) 方程式という。

Runge-Gross の定理に基づくと、任意の系に対して時間に依存する密度汎関数理論が成り立つ。つまり、初期の N 電子波動関数が与えられると、電子系の全エネルギーを過去から現在までの密度分布の汎関数として厳密に表すことが可能となる。

2.3 断熱局所密度近似

時間依存密度汎関数理論における Runge-Gross の定理 4 の時間依存 Kohn-Sham (TDKS) 方程式 (2.34) に現れる交換相関ポテンシャル $\mu_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ は通常、現時刻の局所密度で近似される。このようにして得られる近似を断熱局所密度近似 (adiabatic LDA, ALDA) という

[51]. この近似の下で、TDKS 方程式を解く方法を一般に TDLDA(time-dependent LDA) という。本研究では、この近似のもとで式(2.34)を時間発展させながら解いていく。

断熱局所密度近似について説明するにあたり、まず断熱近似について説明する。時間に依存する系を考える。ハミルトニアンが変化すると各固有状態も連続的に変化するが、ハミルトニアンの変化が準静的なものであり、固有状態が変化しても準位同士の交差が起こらなければ、最終ハミルトニアンの固有状態は初期のハミルトニアンの固有状態と 1 対 1 対応が可能となる。つまり、ハミルトニアンが十分ゆっくりと変化する場合には、他の状態へ遷移せず同じ状態を保ち続けるというものである。このような場合には、初期時刻 t_0 のハミルトニアンの固有状態から時間発展して後の時刻 t にたどり着く状態は、時刻 t のハミルトニアンの固有状態であり、 t_0 の固有状態と 1 対 1 対応した状態である。このような状況を仮定する近似を断熱近似という。断熱近似が成り立つ場合、電子波束の時間発展は時間発展演算子 U を使用して以下のように表すことができる。

$$\psi_j(\mathbf{r}, t') = U(t', t)\psi_j(\mathbf{r}, t). \quad (2.35)$$

断熱近似に基づく多体摂動論にしたがって、時間発展演算子 $U(t', t)$ は電子系のハミルトニアンを使用して以下のように記述できる。

$$U(t', t) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} H(t'') dt'' \right]. \quad (2.36)$$

ここで、 T は時間順序積を表す。したがって、各瞬間での電子状態は過去の履歴にはよらず、直前の状態のみで決まる。これより、ハミルトニアンも近似的にその時刻の電子状態のみで決まると考えてよいことになる。式(2.36)の関係は後にスペクトル法の説明でも使用する。

時間依存密度汎関数における交換相関エネルギーは過去から現在までの密度の汎関数であり、それに対して断熱局所密度近似とは、電子系のハミルトニアンの時間変動部分が小さく時間とともにゆっくり変化する場合に、現時刻の局所密度で交換相関エネルギーを表現することができるというものである。この方法により、交換相関エネルギー $E_{xc}[n]$ は、

$$E_{xc}[n] \simeq \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}, t))n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

と近似できる。

さらに、電子系の取り扱いにおいて原子核を固定して考える近似をボルン・オッペンハイマー近似と呼ぶ。これは、原子核の質量に比べて電子の質量が十分に小さく、原子核の動きに電子が追従できるとみなすものである。なお、断熱近似が成り立たない例として非断熱遷移があるが、これについては次節で説明する。

2.4 Ehrenfest の定理

次に原子核の運動を古典的に扱う Ehrenfest の考え方について説明する。Ehrenfest の定理とは、量子的な観測値の平均値が古典的な運動方程式と対応するというものである。この定理により、原子核の運動を扱う場合に、原子核の波動関数が十分に局在していれば原子核の運動を古典的に扱うことができる、つまり、 $\langle \mathbf{R} \rangle \sim \mathbf{R}$ とすることができる。

この定理が成り立たない場合としては、以下のものが挙げられる。

1) 軽い原子核を扱う場合。

原子核の波束が局在している場合は、断熱ポテンシャル面がなだらかでなく、原子核のゆらぎが小さくなる為、 $\langle \mathbf{R} \rangle \sim \mathbf{R}$ が成り立つ。一方、水素原子など軽い原子核においては原子核の波束が局在せずに広がっており、断熱ポテンシャル面がなだらかである。このことから原子核のゆらぎが大きくなり、 $\langle \mathbf{R} \rangle \sim \mathbf{R}$ が成り立たない。

2) 非断熱遷移を扱う場合。

非断熱遷移とは、電子状態の変化が状態間の遷移として取り扱われるものである。原子核の急激な変動があるときには、電子状態がそれに追従できないことがある。このとき、二つの断熱ポテンシャル面が交わっているところで、ある遷移確率で断熱ポテンシャル間の乗り移りが発生することを非断熱遷移という。このような確率的な断熱ポテンシャル間の乗り移りを扱うには、原子核の量子性を考慮する必要がある。なお、原子核の量子性を考慮した方法として、surface hopping 法 [57, 58] があ

る。これは、断熱ポテンシャル面が交わっている領域で遷移確率を算出して非断熱遷移を取り入れる方法である。

これら 1) または 2) のような場合には、原子核の運動を古典的に扱うことができず、原子核の量子性を考慮する必要がある。しかし、これ以外の場合には原子核の運動は古典的に取り扱うことができ、本研究ではそのような近似が成り立つものと仮定する。

2.5 計算の基礎となる仮定

本研究で行うすべての電子励起ダイナミクス・シミュレーションの基礎となる仮定を以下にまとめる。

- (1) TDDFT [39] は電子励起状態で成り立つと仮定する。ダイナミクスの計算は励起状態からスタートし、この初期状態はより下の励起状態と基底状態すべてと直交する。このような TDDFT の適用法は Ref. [59] にて議論されており、ここで簡単に説明する。初期時刻 t_0 に系が基底状態にあれば、DFT により N 電子波動関数 Ψ_N は電子密度の汎関数として表すことができる。

$$\Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t = t_0) = \Psi[n(\mathbf{r}, t = t_0)]. \quad (2.38)$$

したがって、Runge-Gross の定理 1 に基づいて初期時刻の波動関数が与えられなくても、密度のみで任意の時刻のエネルギーが表わされる。同様に、初期時刻 t_0 に系が λ 番目の励起状態にあれば、 λ 番目の励起状態が基底状態および $\lambda - 1$ 番目までのすべての励起状態と直交していてユニークに定まるので、 N 電子波動関数 Ψ_N は電子密度の汎関数として表すことができる。

$$\Psi_N^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t = t_0) = \Psi[n^\lambda(\mathbf{r}, t = t_0)]. \quad (2.39)$$

このことは、この λ 番目の励起状態が基底状態および $\lambda - 1$ 番目までのすべての励起状態と直交しているとき、密度汎関数理論の節で述べた [定理 1] と同様に、異なる 2

つの外場 $v(\mathbf{r}), v'(\mathbf{r})$ から同じ電子密度 $n(\mathbf{r})$ 、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は得られないことから証明できる。よって、初期時刻に λ 番目の励起状態からスタートする場合でも、初期時刻の波動関数が与えられなくても、密度のみで任意の時刻のエネルギーが表わされることが分かる。このことから時間依存密度汎関数理論に基づく励起状態のダイナミクスに TDDFT の適用が可能となる。ただし、 $\mu_{xc}[n](\mathbf{r})$ に通常の断熱局所密度近似を用いることは近似となる。

- (2) 断熱局所密度近似 [51] に基づく TDLDA によって励起状態の電子ダイナミクスを扱うことができると仮定する。通常、TDLDA は2つの目的で使用される。1つは光吸収スペクトルであり、もう1つは励起状態の電子ダイナミクスシミュレーションである。1つ目は乱雑位相近似 (RPA) での線形応答理論に基づく計算方法である。2つ目は RPA や線形応答理論を超えて励起配置を扱うものである [60]。
- (3) 断熱局所密度近似を適応するにあたり、すべての原子の運動は十分に遅いものと仮定する。この条件下では、ハミルトニアンはあらゆる時間で一定であるとみなすことができ、時刻 t での交換相関汎関数は、時刻 t における電子密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ のみの関数であると近似することができる。
- (4) 電子系の全エネルギーに現れる交換相関相互作用の計算には、Perdew-Zunger の LDA 交換相関関数を使用し [55]、簡単のため、電子スピンの影響は考慮していない。ただし、基底状態ではスピン分極しておらず、励起状態では励起された電子と励起された後に生じるホールがスピンを持つ。

この影響について、一例としてヘリウム原子の基底状態および励起状態を軌道角運動量 l およびスピン角運動量 s を使用して説明する。ヘリウム原子は基底状態において $1s$ 軌道に2つの電子が入っている。このとき、パウリの排他原理により、スピンはお互いに逆方向を向いている。一方ヘリウム原子の電子を1つ励起させると、励起された電子は $2s$ 軌道に入り励起されていない電子は $1s$ 軌道にとどまる。そうすると、 $2s$ 軌道の電子スピンは $1s$ 軌道の電子のものと同方向もしくは逆方向のどちらで

もとることが可能となる。軌道角運動量とスピン角運動量を考慮すると、2つの電子とも $l = 0, s = 1/2$ であるので、基底状態においては $L = 0, S = 0$ となるが、励起状態においては2電子のスピンは限定されない為 $L = 0, S = 0$ または $S = 1$ 、つまり、一重項状態、三重項状態のどちらもとりうる。一方、本研究で対象とする系はフタロシアニンなどのヘリウム原子と比較して複雑な系であり、本論文で示す計算結果は電子スピンの影響を考慮していないが、電子スピンの影響を考慮することで計算結果への影響はどの程度に現れるか議論することは難しいため、これについては今後の課題として残される。

- (5) 原子核について、量子性を考慮していない。Ehrenfest の定理によると、量子的な観測値の平均値は古典的な運動方程式と対応する。この考えは、平均場 (mean-field, MF) 近似を導く。粒子は断熱エネルギー面がとても平坦である場合、または二つ以上の断熱エネルギー面が交差するときに、量子的に扱わなければならない。断熱エネルギー面が平坦な場合として、水素原子の扱いがある。質量が非常に小さいことから、水素原子はよく量子的に扱われている。断熱エネルギー面の交差については、Landau-Zener 型の非断熱遷移がある。非断熱遷移とは、一つの断熱面からもう一つの状態への遷移が起こるものである。しかしながら、本研究で対象とする系に関しては影響は少ないものと考えられる。実際に研究結果において、原子の運動はとても小さく量子性は重要なものにはならない。

2.6 スペクトル法

ここでは、いかにして時間依存 Kohn-Sham(TDKS) 方程式を時間発展させるか、という問題を考える。TDLDA [61] の枠組みで時間依存 TDKS 方程式は以下のように与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{r}, t) = H(t) \psi_j(\mathbf{r}, t). \quad (2.40)$$

ここで、 $H(t)$ は電子系のハミルトニアンであり、 $\psi_j(\mathbf{r}, t)$ は j 番目の準位の電子波束を表す。TDKS 方程式を正確に時間で積分するにあたり、スペクトル法を使用する [43, 46, 47, 48]。この方法では、各時刻でハミルトニアンの固有値問題

$$H(t)\phi_k(\mathbf{r}, t) = \epsilon_k(t)\phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (2.41)$$

を解く。ここで $\phi_k(\mathbf{r}, t)$ は固有状態、 $\epsilon_k(t)$ は固有値である。以下では、 $\epsilon_k(t)$ を TDKS エネルギー固有値と呼ぶことにする。電子波束 $\psi_j(\mathbf{r}, t)$ は固有状態によって、

$$\psi_j(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_{jk}(t)\phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (2.42)$$

と展開することができる。なお、初期時刻 $t = 0$ において、

$$\psi_j(\mathbf{r}, t = 0) = \phi_j(\mathbf{r}, t = 0) \quad (2.43)$$

である。時間間隔 Δt の中でハミルトニアンがほとんど変化しない場合、TDKS 方程式は以下のように表すことができる。

$$\psi_j(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_k \exp\left[-\frac{i\epsilon_k(t)\Delta t}{\hbar}\right] c_{jk}(t)\phi_k(\mathbf{r}, t). \quad (2.44)$$

ここで $c_{jk}(t)$ は

$$c_{jk}(t) = \langle \psi_j(\mathbf{r}, t) | \phi_k(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.45)$$

となり、固有状態 $\phi_k(\mathbf{r}, t)$ は時間発展により値が変化する。このことから、固有状態が時間発展により大きく変化し初期の固有状態と異なる場合は、固有状態の係数 $c_{jk}(t)$ と初期の固有状態 $\phi_k(\mathbf{r}, t = 0)$ とは対応が取れなくなる。つまり、電子波束の時間発展を初期の固有状態の重ね合わせとして表現することができなくなる。このため、初期の固有状態から大きな変動がない範囲でのみ $c_{jk}(t)$ は初期の固有状態と対応が取れ、電子波束の時間発展を初期の固有状態の重ね合わせとして近似することができる。固有状態の変動の有無を確認する為には、TDKS エネルギー固有値 ϵ_k とエネルギー期待値 $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$ を比較することが有効な方法となる。TDKS エネルギー固有値とエネルギー期待値が時間発展の計算を

進めてもほとんど一致している場合は、その時点では別の固有状態と混ざり合っていないとみなすことができる。

すべての時間ステップで行列の対角化を行うこの方法は、電子波束のユニタリー性が保存されることからとても安定している。特に、ハミルトニアンが時間によってほとんど変化しない場合、時間発展の時間刻み Δt を非常に大きくとることができる。(もし $H(t)$ が定数ならば、 Δt を無限大にとることさえできる。) ユニタリー性が保存される原理を以下に説明する。ハミルトニアン H が時間によってほとんど変化しない場合、式 (2.36) で与えられる時間発展のユニタリー演算子は、

$$U(t + \Delta t, t) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} H(t'') dt'' \right] \approx \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H(t) \Delta t \right] \quad (2.46)$$

と近似することができる。そうすると、式 (2.35), (2.42) より、

$$\psi_j(\mathbf{r}, t + \Delta t) = U(t + \Delta t, t) \psi_j(\mathbf{r}, t) = \sum_k \exp \left[-\frac{i\epsilon_k(t) \Delta t}{\hbar} \right] c_{jk}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (2.47)$$

というように、ノルムを保存したまま時間発展の計算が可能となる。

この方法は我々のグループ独自のものである。通常の第一原理計算プログラムの固有値問題をそのまま利用できてインプリメントが簡単である上、ユニタリー性が自動的に保証されるので汎用性がある計算手法であると思われる。このスペクトル法以外にも、テーラー展開の 3~4 次までの近似を用いる方法 [44] や鈴木トロツタ法を用いる方法 [42] がある。本研究ではスペクトル法を用いるが、この方法は各時間ステップでの固有状態への展開係数の時間発展が自動的に得られることから、電子状態の遷移を明示的に解析できるという、他の方法にはないメリットがある。

後に示す励起状態の計算結果では、式 (2.45) に示したスペクトル法における展開係数 $c_{jk}(t)$ を示す。これを算出するには、時間依存密度汎関数理論に基づく時間依存 Kohn-Sham(TDKS) 方程式を解き、そこで得られた電子系のハミルトニアン $H(t)$ 、TDKS エネルギー固有値 ϵ_k 、固有状態 $\phi_k(\mathbf{r})$ をもとにスペクトル法を使用する。時間発展の計算は、時間発展の時間刻み Δt ごとにこれらの値を算出しており、 Δt の間に電子系のハミルトニ

アンが時間によってほとんど変化しないという条件で行なっている。なお、スペクトル法では固有状態 $\phi_k(\mathbf{r})$ は時間発展により変化している。固有状態 $\phi_k(\mathbf{r})$ が初期の固有状態から大きな変動がない範囲でのみ展開係数 $c_{jk}(t)$ は初期の固有状態の重ね合わせに対する係数として近似的に表現される。時間依存密度汎関数理論における電子系の全エネルギーの式に現れる交換相関エネルギーについては、断熱局所密度近似を使用することで過去から現在までの密度の汎関数を現時刻の局所密度の関数として近似している。基底状態の計算と同様に、電子波束や固有状態の展開には、次節で述べる全電子混合基底法を使用している。一方、原子核系についてはニュートンの運動方程式により古典的に扱う。これは Ehrenfest の定理、つまり、原子核の波動関数が十分に局在しているとみなしている場合に成り立つ。原子核の運動についても、時間発展の時間刻み Δt ごとに電子系の全エネルギーの期待値と原子間のクーロンエネルギーを使用して計算している。

また、励起状態の計算結果で HOMO-LUMO 近傍の準位の TDKS エネルギー固有値 ϵ_k とエネルギー期待値 $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$ を示している。これらもスペクトル法による時間発展の時間刻み Δt ごとに算出しているものであり、本研究では時間発展による変動を調査している。TDKS エネルギー固有値と期待値の差が小さい場合は、電子密度に急激な変化が起きておらず、その計算での TDLDA の扱いが有効といえる。さらに、差が小さい場合にはその時点では別の固有状態と混ざり合っていないとみなすことができ、電子波束の時間発展を初期の固有状態の重ね合わせとして展開係数 $c_{jk}(t)$ を使用して表現することができる。しかし、これらの差が大きい場合には TDLDA の扱いが妥当でないといえる。また、複数の準位の交差が起きている場合は断熱近似が成り立たず、その交差が起こる前までの計算結果のみが有効となる。

2.7 全電子混合基底法

スペクトル法を使用するにあたり、完全系をなす基底関数を使用しなければならない。本研究では、我々のグループで開発された全電子混合基底法 [49, 50] を使用しているので、それについて説明する。

全電子混合基底法とは、 $\psi_j(\mathbf{r}, t)$ と $\phi_k(\mathbf{r}, t)$ を原子軌道関数 (atomic orbitals, AOs) と平面波 (plane waves, PWs) との線形結合で展開する方法である (Fig. 2.1)。

$$\begin{aligned}\phi_\nu(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_\nu^{\text{PW}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \sum_j \sum_{nlm} c_\nu^{\text{AO}}(jnlm) \phi_{jnlm}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \\ &\equiv \sum_{\xi} c_{\nu,\xi} f_{\xi}(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{2.48}$$

ここで、第1項は平面波、第2項は原子軌道関数である。 ϕ_{jnlm}^{AO} は原子軌道関数、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 Ω は単位胞の体積、 j, n, l, m はそれぞれ原子種、原子軌道の主量子数、角運動量子数、磁気量子数を表し、 $c_\nu^{\text{PW}}, c_\nu^{\text{AO}}(jnlm)$ はそれぞれ平面波および原子軌道関数の展開係数を表している。ただし、展開係数は基底関数に対する展開係数であり、スペクトル法における固有状態に対する展開係数とは異なる。原子軌道関数は重なりのない半径 r_c の原子球 (nonoverlapping atomic sphere) 内でのみ値を持つ関数として定義され、動径対数メッシュの Herman-Skillman の孤立原子の Kohn-Sham 軌道を用いる (価電子原子軌道関数は r_c でその値と傾きに等しい滑らかな2次関数を差し引いた関数を用いる)。基底関数の組 $f_{\xi}(\mathbf{r})$ が平面波と原子軌道関数の間で直交していない為、 ν 番目の Kohn-Sham エネルギー固有値 ε_ν を求めるには、一般化固有値方程式、

$$\sum_{\xi'} H_{\xi\xi'} c_{\nu,\xi'} = \varepsilon_\nu \sum_{\xi'} S_{\xi\xi'} c_{\nu,\xi'},\tag{2.49}$$

を解く。 $H_{\xi\xi'} = \langle f_{\xi}(\mathbf{r}) | H | f_{\xi'}(\mathbf{r}) \rangle$, $S_{\xi\xi'} = \langle f_{\xi}(\mathbf{r}) | f_{\xi'}(\mathbf{r}) \rangle$ はそれぞれ、基底関数 ξ, ξ' 間のハミルトニアン行列要素と重なり行列の行列要素を意味する。行列表示で、一般化固有値方程式は、

$$H \phi_\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu S \phi_\nu(\mathbf{r})\tag{2.50}$$

と表すことができ、これはコレスキー分解により解く。

行列要素を精度良く計算する方法として、全電子密度分布を局在した球対称部分とそれ以外の部分とに分け、それぞれ重なりのない原子球内の動径方向の一次元対数格子点と

高速フーリエ変換 (FFT) を行うための格子点とに分けて評価している。つまり、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は PW-PW、PW-AO、AO-AO の成分に分解される。PW-PW の寄与は逆格子空間で計算し、AO に関係する寄与の和は球平均 $\tilde{\rho}_j(r_j)$ によって重なりのない原子球内で動径対数メッシュで表す。重なりのない原子球内では、電子密度の球平均から LDA 交換相関ポテンシャルを計算している。LDA 交換相関ポテンシャル、球対称関数 $\tilde{\mu}_j^{xc}(\mathbf{r}_j)$ も価電子原子軌道関数と同様にカットオフ半径 r_c で滑らかに切断され、交換相互作用ポテンシャルへの切断された球対称の寄与 $\tilde{\mu}_j^{xc, trunc}(r_j)$ として保存される。これは、動径方向の一次元フーリエ変換で $\tilde{\mu}_j^{xc, trunc}(\mathbf{G})$ にも変換される。また、同時に単位胞中のグローバルメッシュの全格子点で全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求め、LDA 交換相関ポテンシャル μ^{xc} も求めている。 μ^{xc} から $\tilde{\mu}_j^{xc, trunc}(r_j)$ を引くことで、グローバルメッシュ上での滑らかな関数 $\mu^{xc, rest}(\mathbf{r})$ が得られ、これは FFT で $\mu^{xc, rest}(\mathbf{G})$ にフーリエ変換される。

全ポテンシャルの PW-PW 行列要素 $\langle \mathbf{G} | V | \mathbf{G}' \rangle = V(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ は

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V^{nuc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V^H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu^{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (2.51)$$

となる。 $V^{nuc}(\mathbf{G})$ は逆空間における原子核のクーロンポテンシャル、 $V^H(\mathbf{G})$ はハートリーポテンシャル、 $\mu^{xc}(\mathbf{G})$ は交換相関ポテンシャル、の PW-PW 行列要素を表し、

$$V^{nuc}(\mathbf{G}) = -\frac{4\pi}{\Omega} \sum_j Z_j \frac{e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j}}{G^2} \quad (2.52)$$

$$V^H(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.53)$$

$$\mu^{xc}(\mathbf{G}) = \mu^{xc, rest}(\mathbf{G}) + \sum_j \tilde{\mu}_j^{xc, trunc}(\mathbf{G}) \quad (2.54)$$

である。

一方、全ポテンシャルの AO 関連の行列要素は、

- (1) 滑らかな内挿されたクーロンポテンシャル $v_j^{interpo}(\mathbf{G})$ からの寄与
- (2) 滑らかな交換相互作用ポテンシャル $\mu^{xc, rest}(\mathbf{G})$ からの寄与

(3) PW-PW 電子密度 ρ^{PW-PW} に由来するハートリー・ポテンシャル

(4) 切断されたポテンシャルの和 $V_j^{trunc}(r_j)$

の和によって得られる。 $v_j^{interpo}(r_j)$ は原子球半径 $r = r_c$ の外でハートリー・ポテンシャル $v^H(r_j)$ と原子核クーロンポテンシャル $-Z_j/r_j$ を足した合計となり、原子球の外では $-Z_j^*/r_j$ であり、原子球半径内では原子球半径外でのポテンシャルと滑らかにつながるような2次多項式の関数となる。ここで、 Z_j^* は原子番号 Z_j から AO 関連の球対称電荷

$$Q_j = 4\pi \int_0^{r_c} \tilde{\rho}_j(r) r^2 dr \quad (2.55)$$

を引いたものである。 $v_j^{interpo}(\mathbf{G})$ はこの関数の解析的フーリエ変換である。

また、 $V_j^{trunc}(r_j)$ は

$$V_j^{trunc}(r_j) = v_j^H(r_j) - \frac{Z_j}{r_j} - v_j^{interpo}(r_j) + \tilde{\mu}_j^{xc,trunc}(r_j) \quad (2.56)$$

となる。これらと先述した PW-PW 行列要素により、全ポテンシャルの行列要素を計算することができる。

これまでに、全電子混合基底法は C_{60} への異原子挿入 [49, 50]、クラスターや結晶への GW 計算 [62]、 T -matrix 計算 [63] などさまざまな応用で使用されている。全電子混合基底法を使う利点としては、基底関数がほぼ完全系を成すことが挙げられる。他の手法として全電子を扱い原子軌道関数のみを基底関数とするものがあるが、原子軌道関数のみでは完全系を成すことができない。実際、それらの方法では真空準位よりも高いエネルギーを持つ連続状態を表現することは不可能である。そのような状態は平面波を導入しなければ表現できない。本研究で使用するスペクトル法は原理的には完全系を成す基底関数を使用しなければならず、このことから他の手法と比較して全電子混合基底法は全電子の枠組みでスペクトル法を使用する上で大変有効な方法となる。

原子核に関しては、ニュートンの運動方程式、

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_A = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} [\langle E \rangle + V^{cl}], \quad (2.57)$$

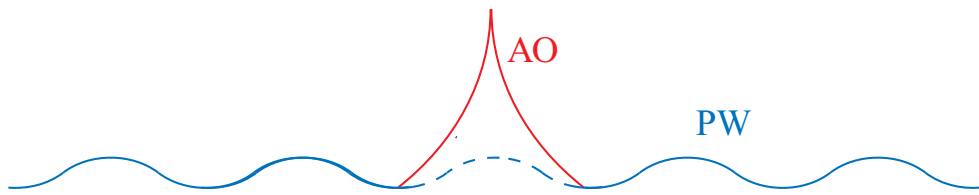


Figure 2.1: 全電子混合基底法による波動関数の表現。

により扱う。ここで、 $\langle E \rangle$ は電子系の全エネルギーのエネルギー期待値を表し、 V^{cl} は原子間のクーロンエネルギーを表す。 M_A と \mathbf{R}_A はそれぞれ原子核 A の質量と位置を表している。電子系からの力の計算には Hellmann-Feynman 力以外の変分力についても取り扱っている。本研究では原子核は古典的に扱われ、原子核の量子性は考慮されないことは先に述べた通りである。

2.8 計算条件

デンドリマーのダイナミクス計算において、次章で説明する SSS1Pc-1、SSS1Pc-2、phDG2-1、phDG2-2 の側鎖部分の電子を選択的に励起させた状態から計算を開始し、電子とホールが側鎖部分からコア部分へ移動する様子をシミュレーションする。計算で使用する原子軌道関数の数は SSS1Pc-1、SSS1Pc-2、phDG2-1、phDG2-2 においてそれぞれ 302、374、345、420 であり、平面波の数は 24405 (カットオフエネルギーは 7.0Ry) である。一方、 C_{60} と ZnPc の分子ヘテロ接合のダイナミクス計算においては、ZnPc の電子を選択的に励起させた状態から計算を開始し、ZnPc から C_{60} への電子が移動する様子をシミュレーションする。計算で使用する原子軌道関数および平面波の数は、530 および 24405 である。

初期の電子状態は励起状態の断熱面のもとでセルフコンシステントに決定される為、励起子配置および線形応答を超えた長距離相関の効果を含む [59]。電子系における TDKS 方程式と原子核系におけるニュートンの運動方程式は時間刻み $\Delta t = 0.25$ fs で積分する。時間刻みの正当性の確認の為、 Δt を 0.75 fs から 0.05 fs まで計算を行い、計算結果が変わらないことを確認している。電子系のエネルギーや原子核同士のポテンシャルエネルギー、原

子核系の運動エネルギーを含めた全エネルギーはこのシミュレーションでは保存される。

Chapter 3

結果と考察-1 : π 共役デンドリマー

3.1 π 共役デンドリマー

第1章で説明したように、 π 共役デンドリマー SSS1Pc と phDG2 は赤井ら [11, 12] や石田ら [15] により実験の面から研究が行われている。

本研究では、SSS1Pc と phDG2 に関して、側鎖が1本のものである SSS1Pc-1 [47] および phDG2-1 [48] と、側鎖が2本のものである SSS1Pc-2 [47] および phDG2-2 [48] を考える。Gaussian 03 [64] により得られた SSS1Pc-1 および phDG2-1 の最安定構造は二次元となり (Fig. 3.1(a), 3.2(a))、一方、SSS1Pc-2 および phDG2-2 の最安定構造は側鎖間の立体障害により三次元構造となる (Fig. 3.1(b), 3.2(b))。

ここでは、エネルギー移動の効率が側鎖間の立体障害によって抑制されることを示す。これは、電子とホールの移動効率が温度上昇とともに大きくなる実験結果を説明することができる [11, 12]。実験結果から、温度が高くなると側鎖のねじれ振動により側鎖部分とコア部分が同一面にある状態が現れ、エネルギー移動効率が大きくなると考えられる。

3.2 π 共役デンドリマー-1 : SSS1Pc

3.2.1 基底状態

SSS1Pc-1 と SSS1Pc-2 の Kohn-Sham エネルギー準位と Kohn-Sham 軌道をそれぞれ、Fig. 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 に示す。ここで、簡単のため、各準位がコア部分 (C) と側鎖部分 (P)

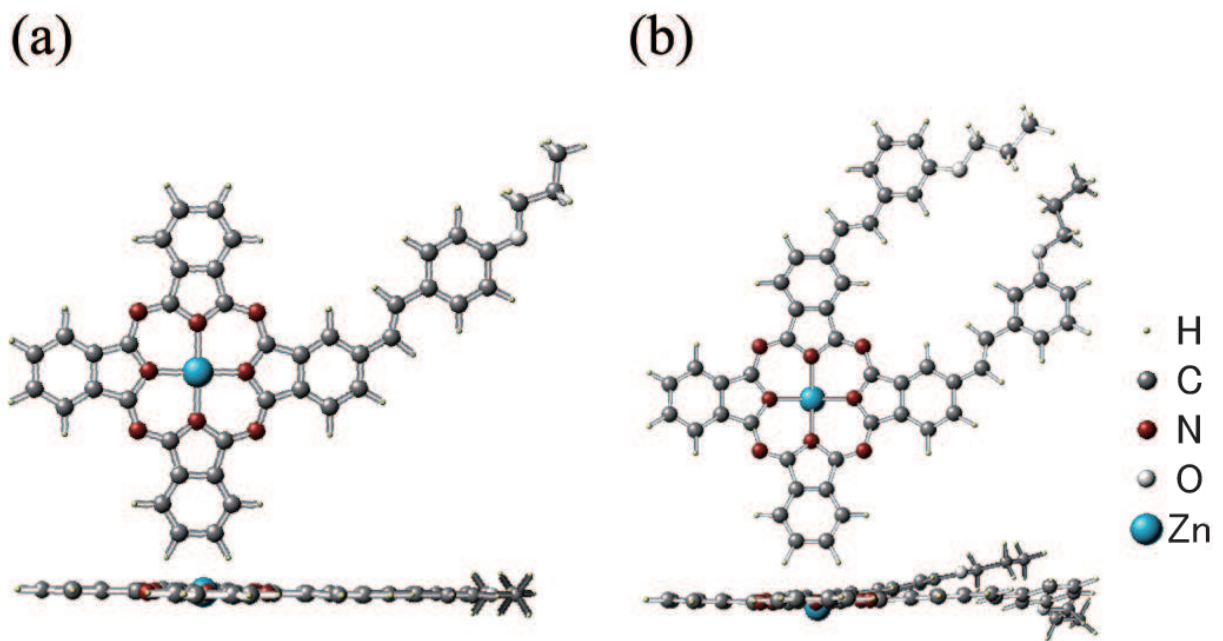
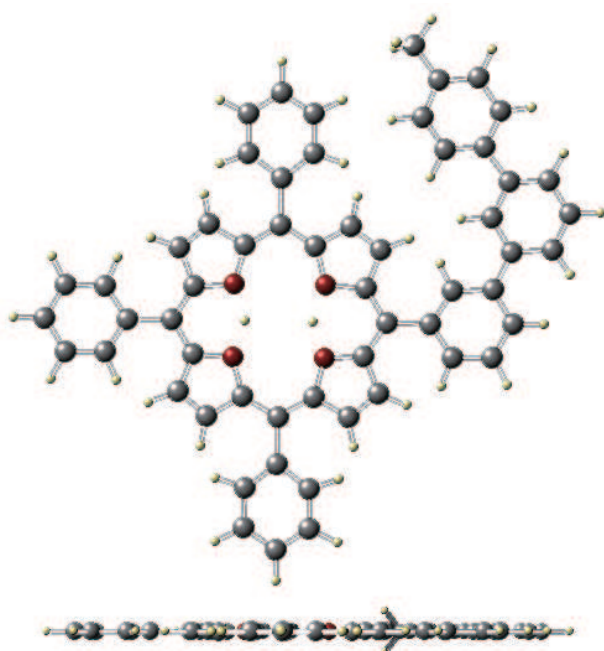


Figure 3.1: (a) SSS1Pc-1、(b) SSS1Pc-2 の構造。(a) および (b) において、上図は正面から見たものであり、下図は側面から見たものである。SSS1Pc-2 の構造は側鎖間の立体障害により三次元となっている。

(a)



(b)

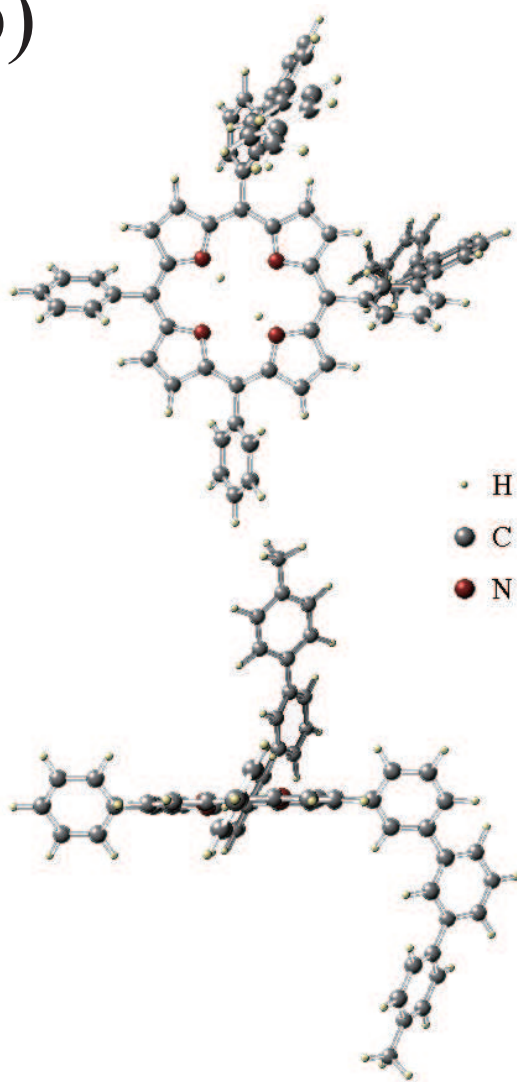


Figure 3.2: (a) phDG2-1、(b) phDG2-2 の構造。(a) および (b) において、上図は正面から見たものであり、下図は側面から見たものである。phDG2-2 の構造は側鎖間の立体障害により三次元となっている。

のどちらに属しているかを区別して表現する。各準位がどちらに属しているかを判断するには、Fig. 3.5, 3.6 に示した Kohn-Sham 軌道が側鎖とコアのどちらかに属しているかを見て判断する。Fig. 3.6 において、HOMO、LUMO、LUMO+1 の準位の Kohn-Sham 軌道はコア部分に広がっている。それゆえ、HOMO の準位を C-HOMO、LUMO、LUMO+1 の準位を C-LUMO と表現することにする。同様に、HOMO-2、HOMO-1、LUMO+2、LUMO+3 の準位の Kohn-Sham 軌道は側鎖部分に広がっていることから、HOMO-2、HOMO-1 の準位を P-HOMO、LUMO+2、LUMO+3 の準位を P-LUMO と表現することにする。また、SSS1Pc-1 の基底状態の電子状態は SSS1Pc-2 と同様の結果となる。これは、SSS1Pc-1 と SSS1Pc-2 の違いは側鎖の数のみであり、コア部分、側鎖部分の分子は同じものであるためである。SSS1Pc-1 と SSS1Pc-2 の電子状態の違いは、P-HOMO と P-LUMO の準位が SSS1Pc-1 は縮退はなく SSS1Pc-2 は二重縮退している点がある。計算したエネルギーギャップは実験に光吸収エネルギー (ZnPc 分子は $\sim 1.7\text{eV}$ 、(*p*-phenylenevinylene (OPV1)) 分子は $\sim 3.0\text{ eV}$) と良い一致をとれている [11, 12]。側鎖が光を吸収すると、P-HOMO の準位の電子が P-LUMO に励起される。そうすると、電子はエネルギーが減るほど安定しホールはエネルギーが増えるほど安定することから、側鎖からコアへの一方向のエネルギー移動が起こると考えられる。

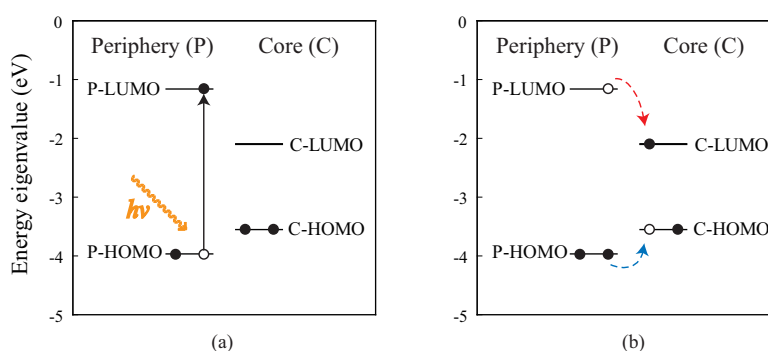


Figure 3.3: SSS1Pc-1 の Kohn-Sham エネルギー固有値。●、○はそれぞれ電子、ホールを表す。まず、側鎖側の電子を P-HOMO から P-LUMO(二重縮退)へ励起させる(矢印の実線)。そうすると、励起電子は P-LUMO から C-LUMO(二重縮退)へ移動し(矢印の破線)、電子の励起により生じたホールは P-HOMO から C-HOMOへ移動する(矢印の点線)。

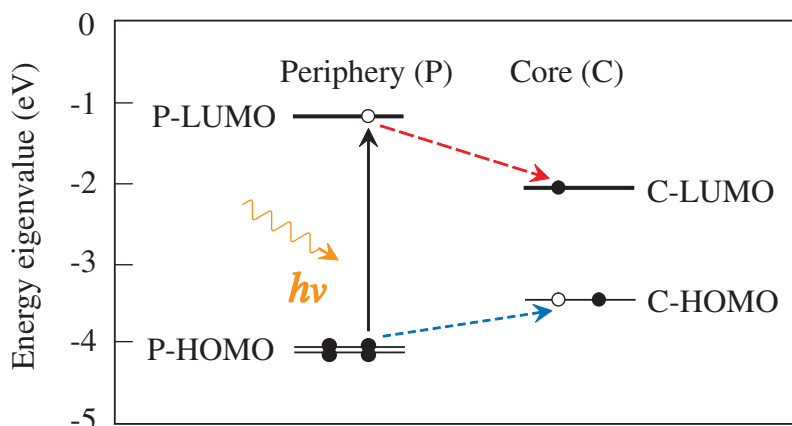


Figure 3.4: SSS1Pc-2 の Kohn-Sham エネルギー固有値。●、○はそれぞれ電子、ホールを表す。まず、側鎖側の電子を P-HOMO(二重縮退) から P-LUMO(二重縮退) へ励起させる (矢印の実線)。そうすると、励起電子は P-LUMO から C-HOMO(二重縮退) へ移動し (矢印の破線)、電子の励起により生じたホールは P-HOMO から C-HOMO へ移動する (矢印の点線)。

3.2.2 ダイナミクス

ダイナミクスのシミュレーションは、P-HOMO から P-LUMO に電子を励起させた状態から開始する。初期の電子状態は励起状態の断熱面のもとでセルフコンシステントに決定される。電子系における TDKS 方程式と原子核系におけるニュートンの運動方程式は時間刻み $\Delta t=0.25$ fs で積分する。電子系のエネルギーや原子核同士のポテンシャルエネルギー、原子核系の運動エネルギーを含めた全エネルギーはこのシミュレーションでは保存される。原子核を固定させた状態の計算において、時間発展による電子状態の変化は確認されないことがわかった。これは、初期の電子状態が TDKS 方程式の安定状態の解となる為である。一方、原子核を固定しない条件では、励起電子が側鎖からコアへ移動する様子を P-LUMO の準位の電子波束 ψ_{P-LUMO} を見ることで確認できる。P-LUMO の準位の電子波束 ψ_{P-LUMO} は、 $t=0$ における P-LUMO の準位の固有状態 ϕ_{P-LUMO} であり、時間発展により $c_{P-LUMO}\phi_{P-LUMO} + c_{C-LUMO}\phi_{C-LUMO}$ というように P-LUMO と C-LUMO の固有状態の線形結合となる。Fig. 3.7(a) は SSS1Pc-1、SSS1Pc-2 における P-LUMO の電

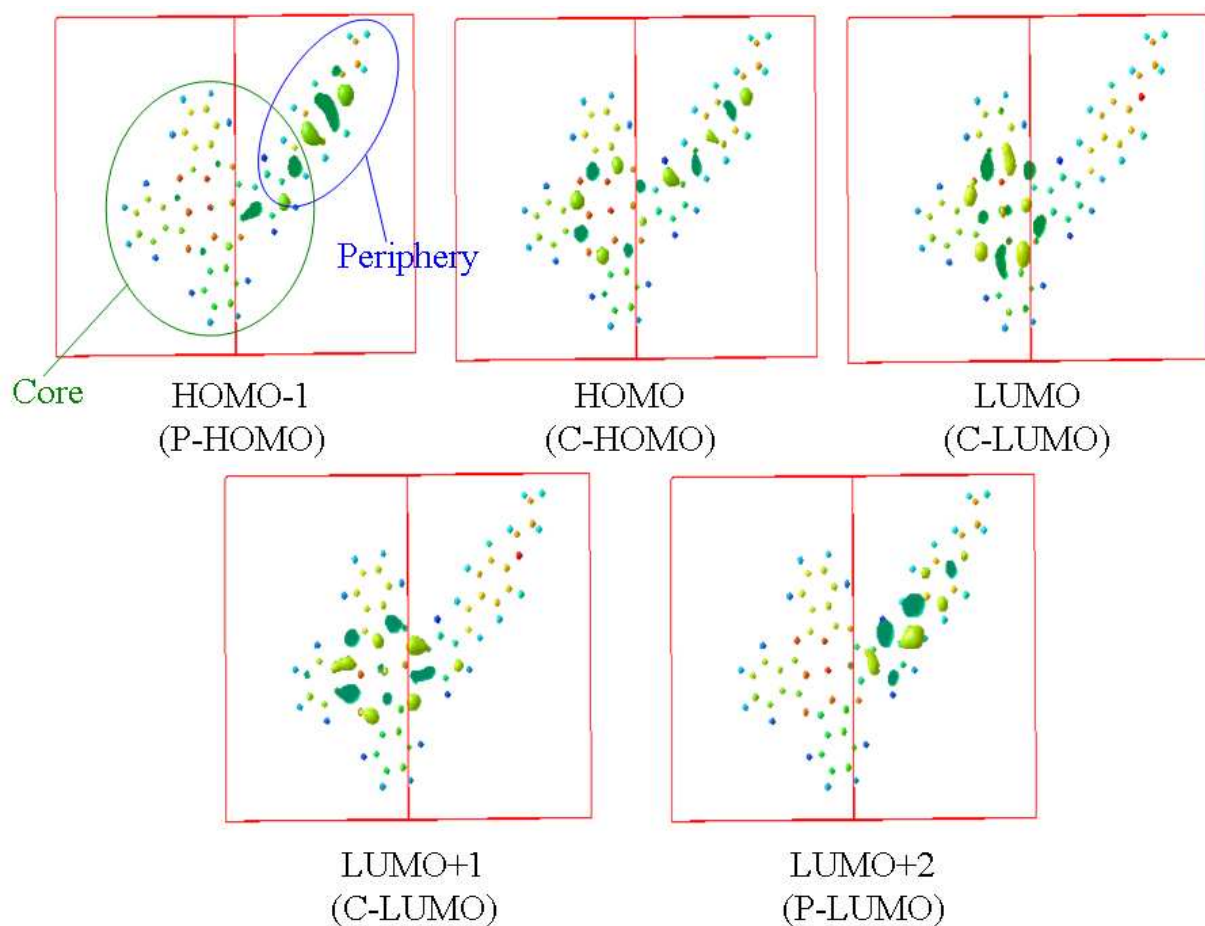


Figure 3.5: SSS1Pc-1 の基底状態における Kohn-Sham 軌道の振幅。各準位について、中心にある点の集まりと右上にある点の集まりはそれぞれコアおよび側鎖を表す。黄緑色と緑色の領域はそれぞれ Kohn-Sham 軌道の正負の値を表す。

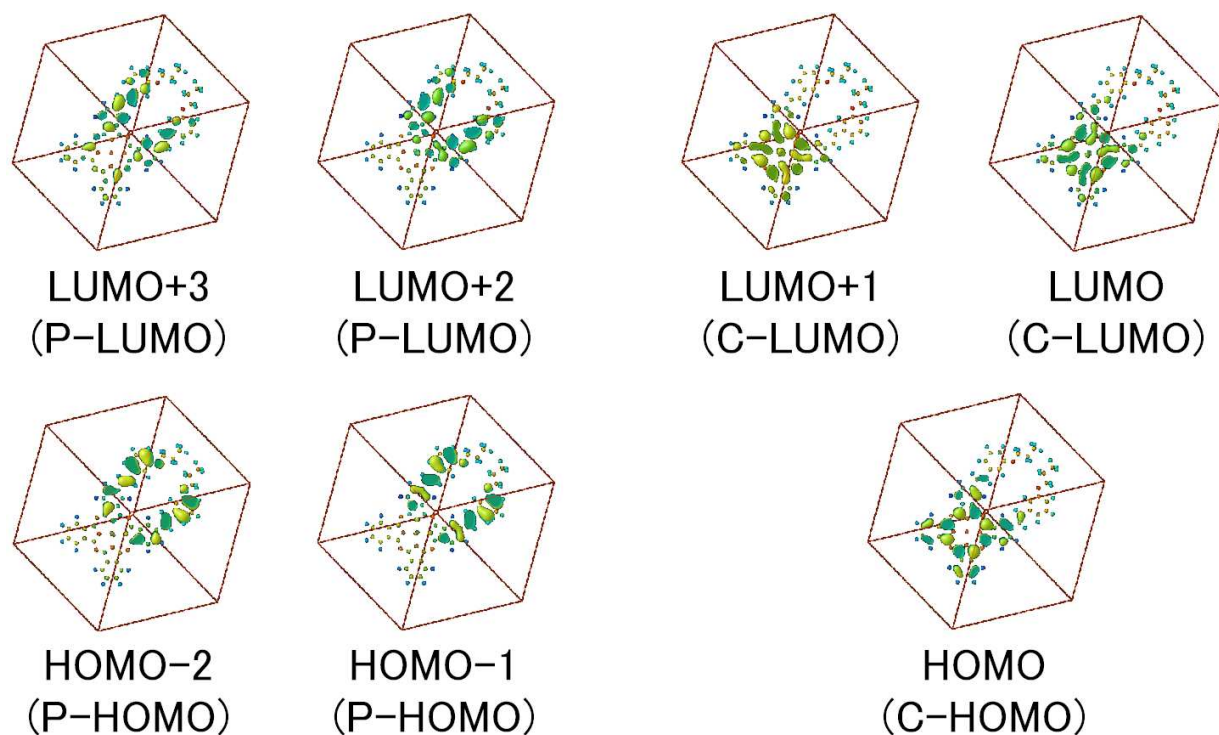


Figure 3.6: SSS1Pc-2 の基底状態における Kohn-Sham 軌道の振幅。各準位について、中心にある点の集まりと右上にある点の集まりはそれぞれコアおよび側鎖を表す。黄緑色と緑色の領域はそれぞれ Kohn-Sham 軌道の正負の値を表す。

子波束に占める、2つの固有状態の係数の絶対値の二乗 $|c_{P-LUMO}|^2$ 、 $|c_{C-LUMO}|^2$ の時間発展を表す。SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 の P-LUMO の電子波束は、時間発展の計算が始まり 10 fs および 4 fs 後に2つの固有状態が混ざり合う。これは、P-LUMO から C-LUMO への電子移動の確率があることを示す。SSS1Pc-1 における2つの固有状態の混ざり合いは SSS1Pc-2 よりも大きいことから、これは SSS1Pc-1 のほうが電子の移動効率が高いことを表す。これは、SSS1Pc-2 に現れる立体障害によるものと考えられる。

同様に、電子の励起により生じたホールが側鎖からコアへ移動する様子を P-HOMO の準位の電子波束 ψ_{P-HOMO} を見ることで確認できる。P-HOMO の準位の電子波束 ψ_{P-HOMO} は、 $t = 0$ における P-HOMO の準位の固有状態 ϕ_{P-HOMO} であり、時間発展により $c_{P-HOMO}\phi_{P-HOMO} + c_{C-HOMO}\phi_{C-HOMO}$ というように P-HOMO と C-HOMO の固有状態の線形結合となる。Fig. 3.7(b) は SSS1Pc-1、SSS1Pc-2 における P-HOMO の電子波束に占める、2つの固有状態の係数の絶対値の二乗 $|c_{P-HOMO}|^2$ 、 $|c_{C-HOMO}|^2$ の時間発展を表す。また、SSS1Pc-1 において、2つの固有状態は 8–12 fs 付近で混ざり合う。しかし、SSS1Pc-2 においては、混ざり合いは無視できるほど小さい。これは、SSS1Pc-2 における立体障害によりホールの移動が抑制されるためと考えられる。

これらの結果から、SSS1Pc において側鎖部分からコア部分への電子・ホールの移動が発生する様子を確認した。SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 において、電子移動の確率はホール移動の確率よりも大きいことがわかる。これは、LUMO 以上の準位の Kohn-Sham 軌道が HOMO 以下のものと比較して、側鎖部分とコア部分に大きく重なっている為である。SSS1Pc-1 の電子とホールの移動確率は SSS1Pc-2 よりも大きい。この結果から、電子・ホールの移動が π 共役により引き起こされるものであり、側鎖間の立体障害により抑制されるためであると言える。すなわち、エネルギー移動効率が側鎖間の立体障害に依存し、電子・ホールの移動が π 共役により引き落とされ、それが Förster メカニズムでは説明できないという実験結果 [11, 12, 15] と一致する。

Fig. 3.8(a) と 3.8(b) は、SSS1Pc-1、SSS1Pc-2 における P-LUMO と C-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値を示す。まず、Kohn-Sham エネルギー固有値

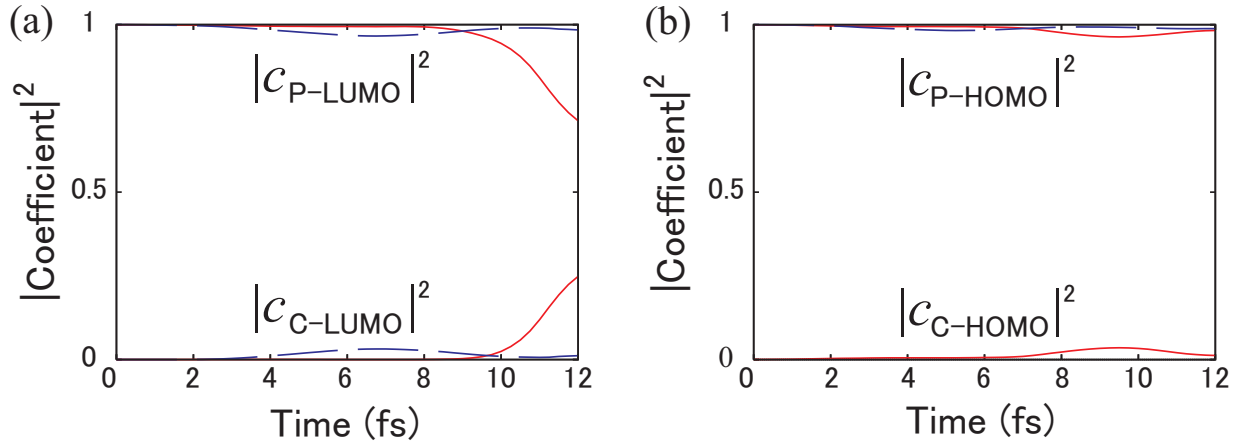


Figure 3.7: (a) P-LUMO、(b) P-HOMO の電子波束に占める側鎖側 (P-) およびコア側 (C-) の固有状態の係数の二乗の時間発展。グラフの上線および下線はそれぞれ、(a) P-LUMO および C-LUMO、(b) P-HOMO および C-HOMO の固有状態と対応する。実線および破線はそれぞれ、SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 を表す。

および期待値は非常にゆっくりと変化し、 $\Delta E = |\epsilon_k - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle|$ は大きくても 0.1 eV 程度であることから、電子密度に急激な変化が起きておらず、本計算での TDLDA の扱いが有効であるといえる。次に、Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値との差分 ΔE が大きくなるときに電子移動の確率も大きくなっていることがわかる。さらに、P-LUMO と C-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値が互いに接近するときに電子移動の確率が大きくなっている。一方、SSS1Pc-2 において P-LUMO と C-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値は、SSS1Pc-1 と比較してより差が小さくなっているが、電子の移動確率は SSS1Pc-1 の方が大きい。これは、SSS1Pc-2 における側鎖間の立体障害による影響であるといえる。これらの振る舞いは、側鎖からコアへの電子移動が発生する時の状態の混ざり合いとして説明できる。

同様に、Fig. 3.8(c) と 3.8(d) は、SSS1Pc-1、SSS1Pc-2 における P-HOMO と C-HOMO の Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値を示す。この場合でも、Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値との差分 ΔE が大きくなるときにホール移動の確率も大きくなっていることがわかる。電子移動と同様、Kohn-Sham エネルギー固有値および

期待値は非常にゆっくりと変化し、 $\Delta E = |\varepsilon_k - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle|$ は大きくても 0.1 eV 程度であることから、電子密度に急激な変化が起きておらず、本計算での TDLDA の扱いが有効であるといえる。これらの振る舞いは、側鎖からコアへのホール移動が発生する時の状態の混ざり合いとして説明できる。

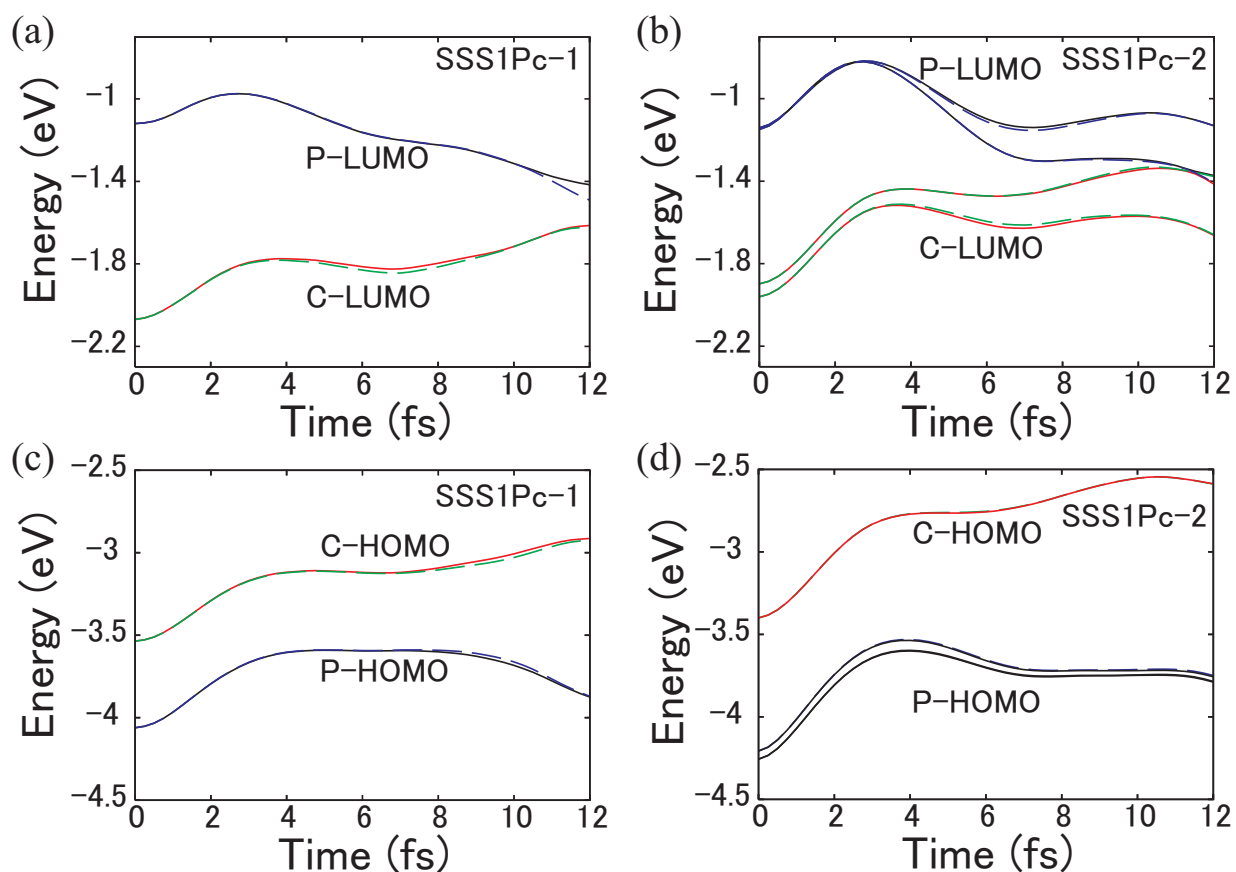


Figure 3.8: TDKS エネルギー固有値 (実線) およびエネルギー期待値 (破線)。(a)、(b) はそれぞれ SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 の P-LUMO と C-LUMO の TDKS エネルギー固有値と期待値を示す。(c)、(d) はそれぞれ SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 の P-HOMO と C-HOMO の TDKS エネルギー固有値と期待値を示す。

時間発展の計算で、水素原子と炭素原子との距離の平均値は、12fs の時間発展により SSS1Pc-1 については 0.072 Å、SSS1Pc-2 については 0.094 Å だけ、わずかに大きくなっている。この短い時間間隔において、SSS1Pc-1 および SSS1Pc-2 の構造は振動せず、互い

の原子は一方向に動いている。つまり、このような原子の非常に小さい動きにより、電子とホールとの移動が起きていることが確認できる。

3.3 π 共役デンドリマー-2 : phDG2

3.3.1 基底状態

phDG2-1 と phDG2-2 の Kohn-Sham エネルギー準位と Kohn-Sham 軌道をそれぞれ、Fig. 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 に示す。ここで、簡単のため、各準位がコア部分 (C) と側鎖部分 (P) のどちらに属しているかを区別して表現する。各準位がどちらに属しているかを判断するには、Fig. 3.11, 3.12 に示した Kohn-Sham 軌道が側鎖とコアのどちらかに属しているかを見て判断する。

Fig. 3.12 において、HOMO、LUMO、LUMO+1 の準位の Kohn-Sham 軌道はコア部分に広がっている。それゆえ、HOMO の準位を C-HOMO、LUMO、LUMO+1 の準位を C-LUMO と表現することにする。同様に、HOMO-2、HOMO-1、LUMO+2、LUMO+3 の準位の Kohn-Sham 軌道は側鎖部分に広がっていることから、HOMO-2、HOMO-1 の準位を P-HOMO、LUMO+2、LUMO+3 の準位を P-LUMO と表現することにする。また、phDG2-1 の基底状態の電子状態は phDG2-2 と同様の結果となる。これは、phDG2-1 と phDG2-2 の違いは側鎖の数のみであり、コア部分、側鎖部分の分子は同じものであるためである。phDG2-1 と phDG2-2 の電子状態の違いは、P-HOMO と P-LUMO の準位が phDG2-1 は縮退はなく phDG2-2 は二重縮退している点がある。側鎖が光を吸収すると、P-HOMO の準位の電子が P-LUMO に励起される。そうすると、電子はエネルギーが減るほど安定しホールはエネルギーが増えるほど安定することから、側鎖からコアへの一方向のエネルギー移動が起こると考えられる。

3.3.2 ダイナミクス

ダイナミクスのシミュレーションでは、P-HOMO から P-LUMO に電子を励起させた状態から開始し、電子・ホールが側鎖からコアへ移動する時間発展の様子を確認する。初

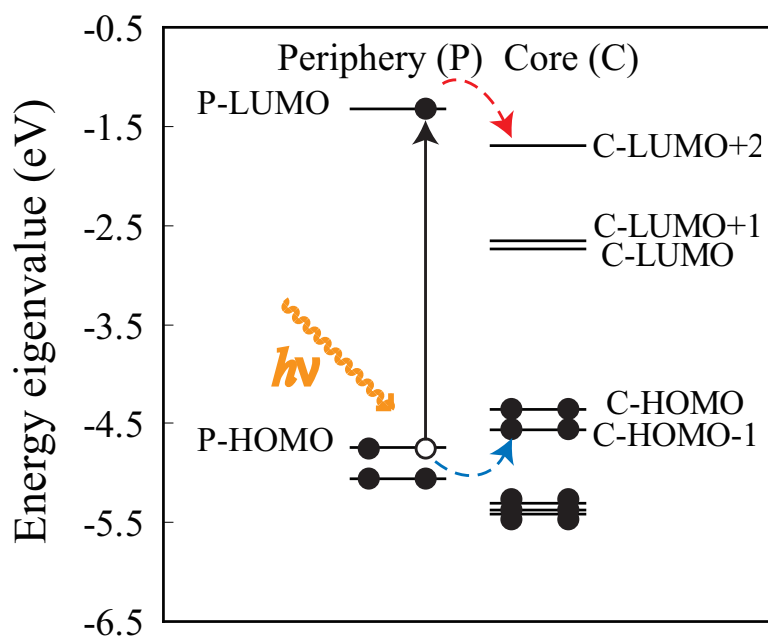


Figure 3.9: phDG2-1 の Kohn-Sham エネルギー固有値。●、○はそれぞれ電子、ホールを表す。まず、側鎖側の電子を P-HOMO から P-LUMO(二重縮退)へ励起させる(矢印の実線)。そうすると、励起電子は P-LUMO から C-HOMO へ移動し(矢印の破線)、電子の励起により生じたホールは P-HOMO から C-HOMO へ移動する(矢印の点線)。

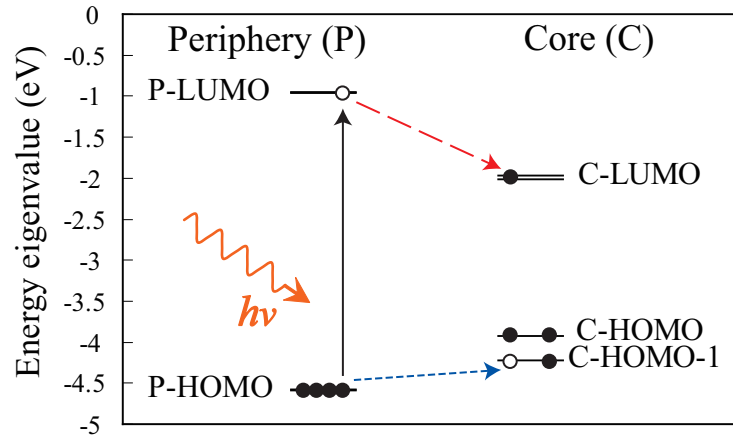


Figure 3.10: phDG2-2のKohn-Sham エネルギー固有値。●、○はそれぞれ電子、ホールを表す。まず、側鎖側の電子を P-HOMO(二重縮退) から P-LUMO(二重縮退) へ励起させる(矢印の実線)。そうすると、励起電子は P-LUMO から C-HOMO(二重縮退) へ移動し(矢印の破線)、電子の励起により生じたホールは P-HOMO から C-HOMO へ移動する(矢印の点線)。

期の電子状態は励起状態の断熱面のもとでセルフコンシステントに決定される。原子核を固定させた状態の計算において、時間発展による電子状態の変化は確認されないことがわかった。これは、初期の電子状態が TDKS 方程式の安定状態の解となる為である。一方、原子核を固定しない条件では、励起電子が側鎖からコアへ移動する様子を P-LUMO の準位の電子波束 ψ_{P-LUMO} を見ることで確認できる。同様に、電子の励起により生じたホールが側鎖からコアへ移動する様子を P-HOMO の準位の電子波束 ψ_{P-HOMO} を見ることで確認する。詳細は以下に説明する。P-LUMO の準位の電子波束 ψ_{P-LUMO} は、 $t = 0$ における P-LUMO の準位の固有状態 ϕ_{P-LUMO} である。時間発展により電子波束 ψ_{P-LUMO} は、 $c_{P-LUMO}\phi_{P-LUMO} + c_{C-LUMO}\phi_{C-LUMO}$ というように P-LUMO と C-LUMO の固有状態の線形結合となる。Fig. 3.13(a) は phDG2-1、phDG2-2 における P-LUMO の電子波束に占める、2つの固有状態の係数の絶対値の二乗 $|c_{P-LUMO}|^2$ 、 $|c_{C-LUMO}|^2$ の時間発展を表す。phDG2-1の P-LUMO の電子波束は、時間発展の計算が始まり 4fs 後に2つの固有状態が混ざり合う。これは、phDG2-1において P-LUMO から C-LUMO への電子移動の確率がある

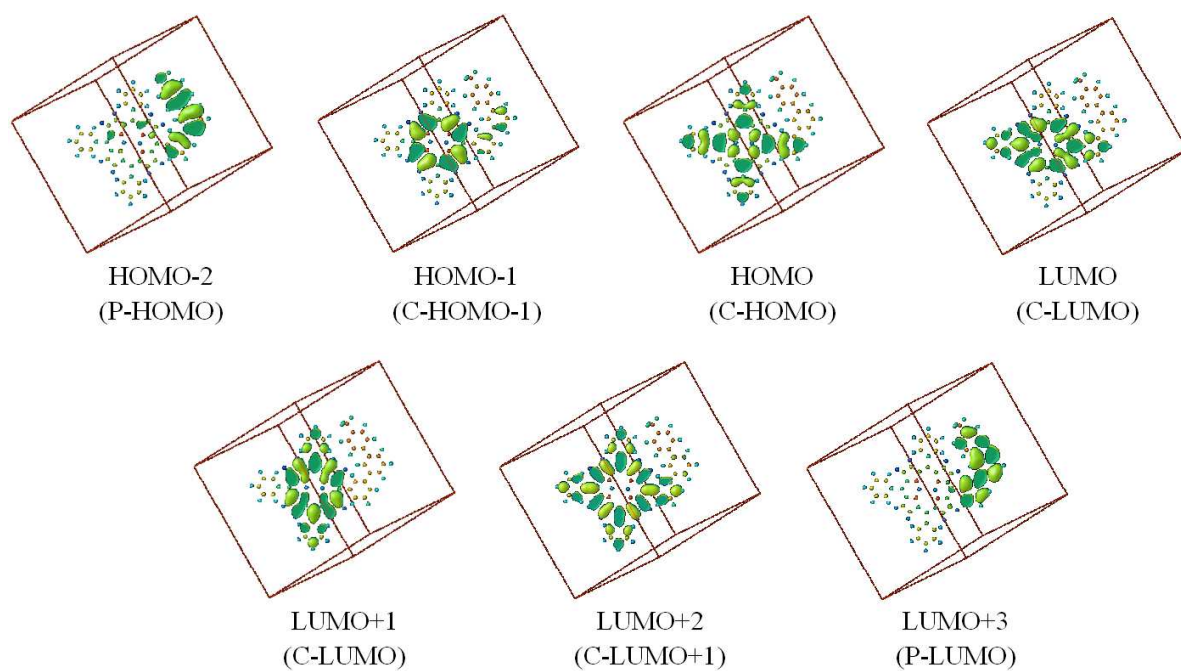


Figure 3.11: phDG2-1 の基底状態における Kohn-Sham 軌道の振幅。各準位について、中心にある点の集まりと右上にある点の集まりはそれぞれコアおよび側鎖を表す。黄緑色と緑色の領域はそれぞれ Kohn-Sham 軌道の正負の値を表す。

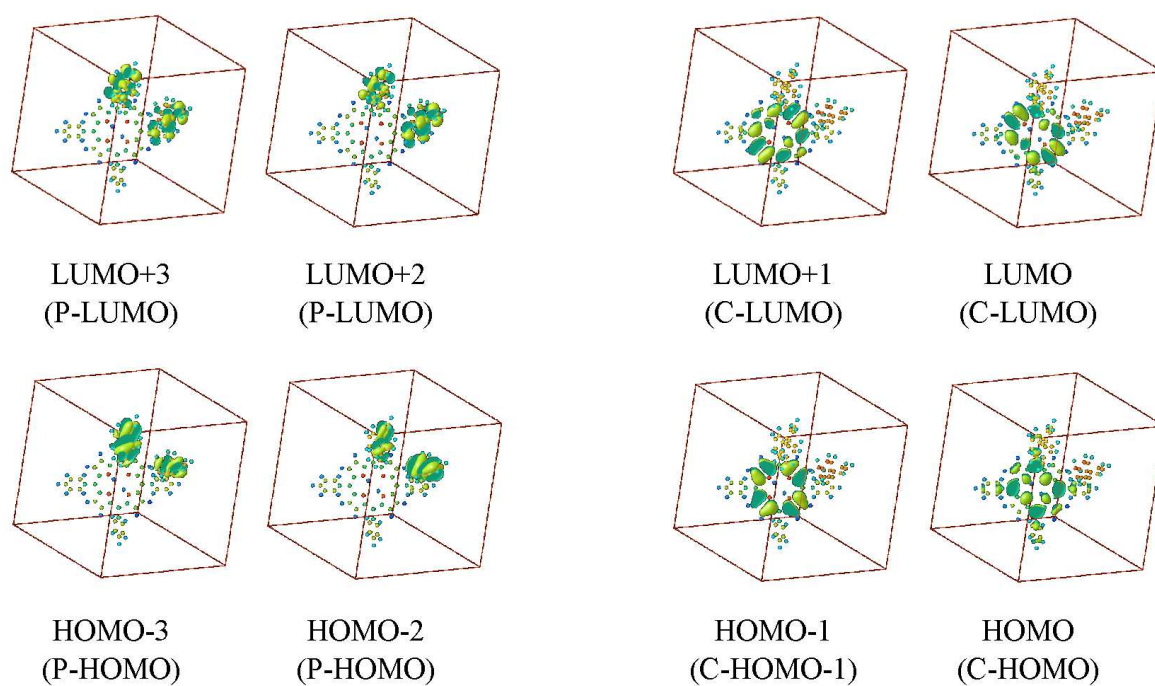


Figure 3.12: phDG2-2 の基底状態における Kohn-Sham 軌道の振幅。各準位について、中心にある点の集まりと右上にある点の集まりはそれぞれコアおよび側鎖を表す。黄緑色と緑色の領域はそれぞれ Kohn-Sham 軌道の正負の値を表す。

ことを示す。一方、phDG2-2の場合、固有状態の混ざり合いは無視できるほど小さい。これは、phDG2-2に現れる立体障害によるものと考えられる。

同様に、電子の励起により生じたホールが側鎖からコアへ移動する様子をP-HOMOの準位の電子波束 $\psi_{\text{P-HOMO}}$ を見ることで確認できる。P-HOMOの準位の電子波束 $\psi_{\text{P-HOMO}}$ は、 $t = 0$ におけるP-HOMOの準位の固有状態 $\phi_{\text{P-HOMO}}$ であり、時間発展により電子波束 $\psi_{\text{P-HOMO}}$ は、 $c_{\text{P-HOMO}}\phi_{\text{P-HOMO}} + c_{\text{C-HOMO-1}}\phi_{\text{C-HOMO-1}}$ というようにP-HOMOとC-HOMO-1の固有状態の線形結合となる。Fig. 3.13(b)はphDG2-1、phDG2-2におけるP-HOMOの電子波束に占める、2つの固有状態の係数の絶対値の二乗 $|c_{\text{P-HOMO}}|^2$ 、 $|c_{\text{C-HOMO-1}}|^2$ の時間発展を表す。phDG2-2において、 $\psi_{\text{P-LUMO}}$ と同様、2つの固有状態の混ざり合いは無視できるほど小さい。これは、phDG2-2に現れる立体障害によりホールの移動が抑制されるためと考えられる。phDG2-1において、2つの固有状態は2fs後に2つの固有状態が混ざり合う。 $|c(t > 0)|^2$ と $|c(t = 0)|^2$ の差分、 $|c_{\text{P-HOMO}}(t > 0)|^2 - |c_{\text{P-HOMO}}(t = 0)|^2$ 、 $|c_{\text{P-LUMO}}(t > 0)|^2 - |c_{\text{P-LUMO}}(t = 0)|^2$ を比較すると、 $|c_{\text{P-LUMO}}(t > 0)|^2 - |c_{\text{P-LUMO}}(t = 0)|^2$ の方が大きい。

これらの結果から、SSS1Pcと同様にphDG2において側鎖部分からコア部分への電子・ホールの移動が発生する様子を確認した。phDG2-1の電子とホールの移動確率はphDG2-2と比較して大きいことがわかる。この結果から、電子・ホールの移動が π 共役により引き起こされるものであり、側鎖間の立体障害により抑制されるためであると言える。すなわち、エネルギー移動効率が側鎖間の立体障害に依存し、電子・ホールの移動が π 共役により引き落とされ、それがFörsterメカニズムでは説明できないという実験結果 [11] と一致する。この結果および考察は、SSS1Pcの計算結果 [48] と同様のものである。

Fig. 3.14(a)と3.14(b)は、phDG2-1、phDG2-2におけるP-LUMOとC-LUMOのKohn-Shamエネルギー固有値とエネルギー期待値を示す。まず、Kohn-Shamエネルギー固有値および期待値は非常にゆっくりと変化し、 $\Delta E = |\varepsilon_k - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle|$ は大きくても0.1 eV程度であることから、電子密度に急激な変化が起きておらず、本計算でのTDLDAの扱いが有効であると言える。次に、Kohn-Shamエネルギー固有値とエネルギー期待値と

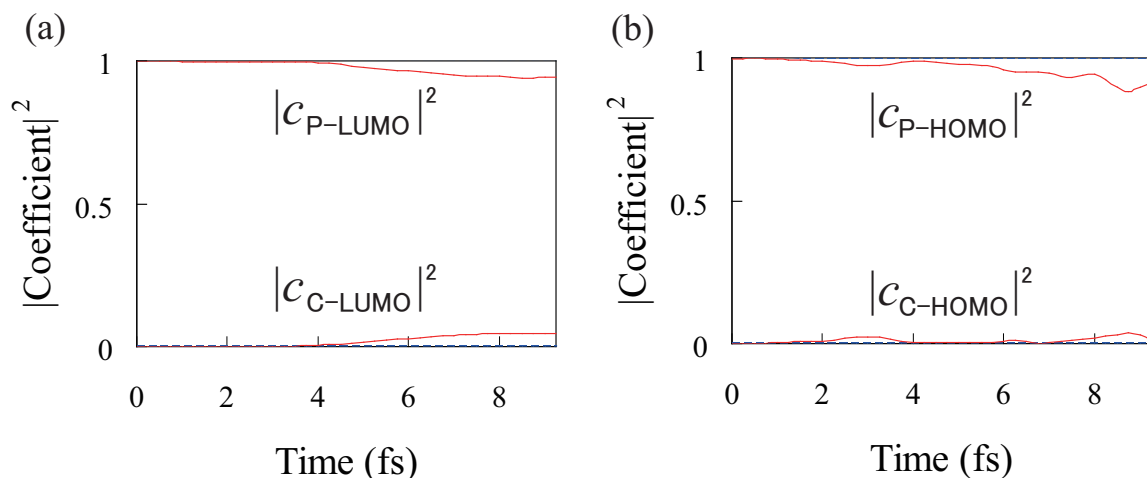


Figure 3.13: (a) P-LUMO、(b) P-HOMO の電子波束に占める側鎖側 (P-) およびコア側 (C-) の固有状態の係数の二乗の時間発展。グラフの上線および下線はそれぞれ、(a) P-LUMO および C-LUMO、(b) P-HOMO および C-HOMO-1 の固有状態と対応する。実線および破線はそれぞれ、phDG2-1 および phDG2-2 を表す。破線はほとんど横軸と平行している。

の差分 ΔE が大きくなるときに電子移動の確率も大きくなっていることがわかる。さらに、P-LUMO と C-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値が互いに接近するときに電子移動の確率が大きくなっている。一方、phDG2-2 において P-LUMO と C-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値は、phDG2-1 と比較してより差が小さくなっているが、電子の移動確率は SSS1Pc-1 の方が大きい。これらの振る舞いは、側鎖からコアへの電子移動が発生する時の状態の混ざり合いとして説明できる。

同様に、Fig. 3.14(c) と 3.14(d) は、phDG2-1、phDG2-2 における P-HOMO と C-HOMO-1 の Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値を示す。この場合でも、Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値との差分 ΔE が大きくなるときにホール移動の確率も大きくなっていることがわかる。電子移動と同様、Kohn-Sham エネルギー固有値および期待値は非常にゆっくりと変化し、 $\Delta E = |\varepsilon_k - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle|$ は大きくても 0.1 eV 程度であることから、電子密度に急激な変化が起きておらず、本計算での TDLDA の扱いが有効であるといえる。これらの振る舞いは、側鎖からコアへのホール移動が発生する時

の状態の混ざり合いとして説明できる。

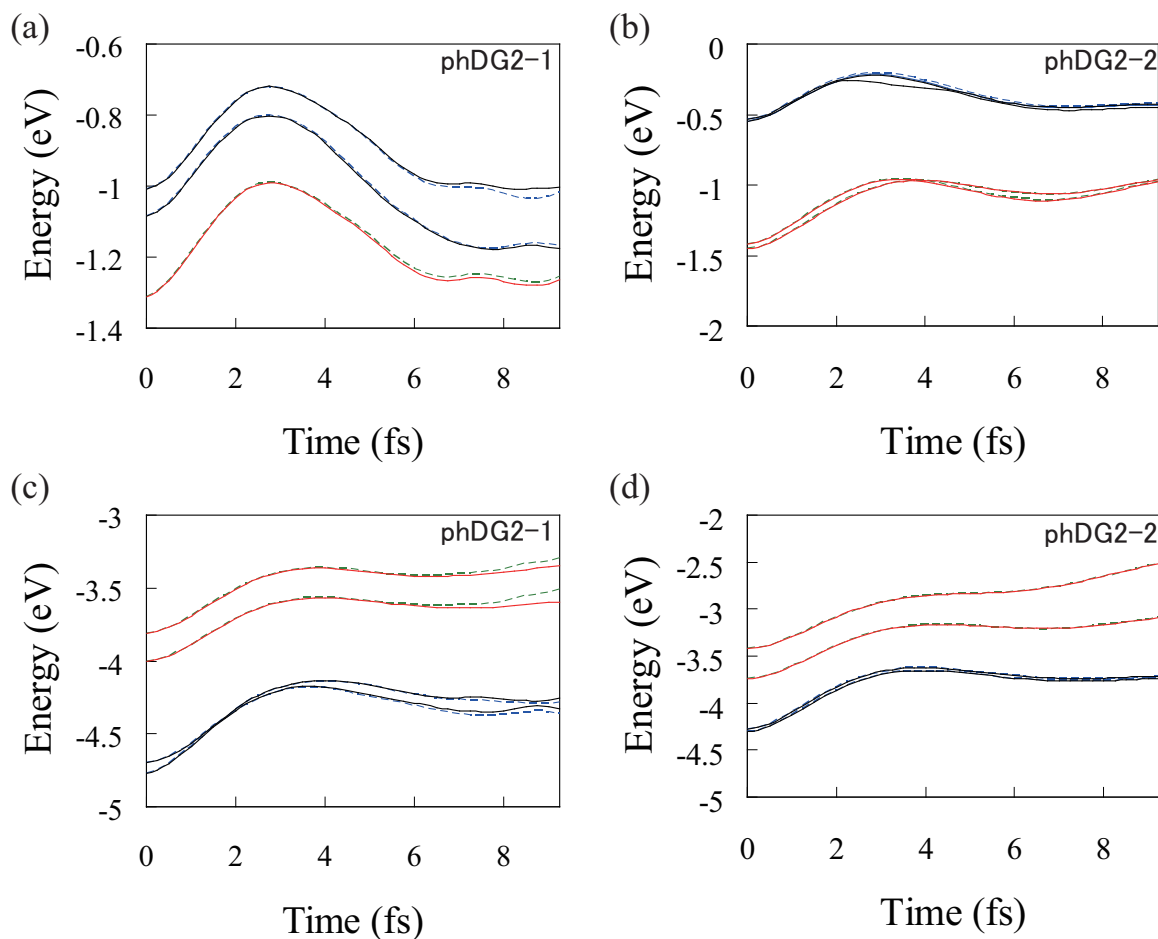


Figure 3.14: TDKS エネルギー固有値 (実線) およびエネルギー期待値 (破線)。(a)、(b) はそれぞれ phDG2-1 および phDG2-2 の P-LUMO と C-LUMO の TDKS エネルギー固有値と期待値を示す。(c)、(d) はそれぞれ phDG2-1 および phDG2-2 の P-HOMO と C-HOMO-1 の TDKS エネルギー固有値と期待値を示す。

時間発展の計算で、水素原子と炭素原子との距離の平均値は、9.25fs の時間発展により phDG2-1 については 0.078 \AA 、phDG2-2 については 0.085 \AA だけ、わずかに大きくなっている。この短い時間間隔において、phDG2-1 および phDG2-2 の構造は振動せず、互いの原子は一方向に動いている。つまり、このような原子の非常に小さい動きにより、電子

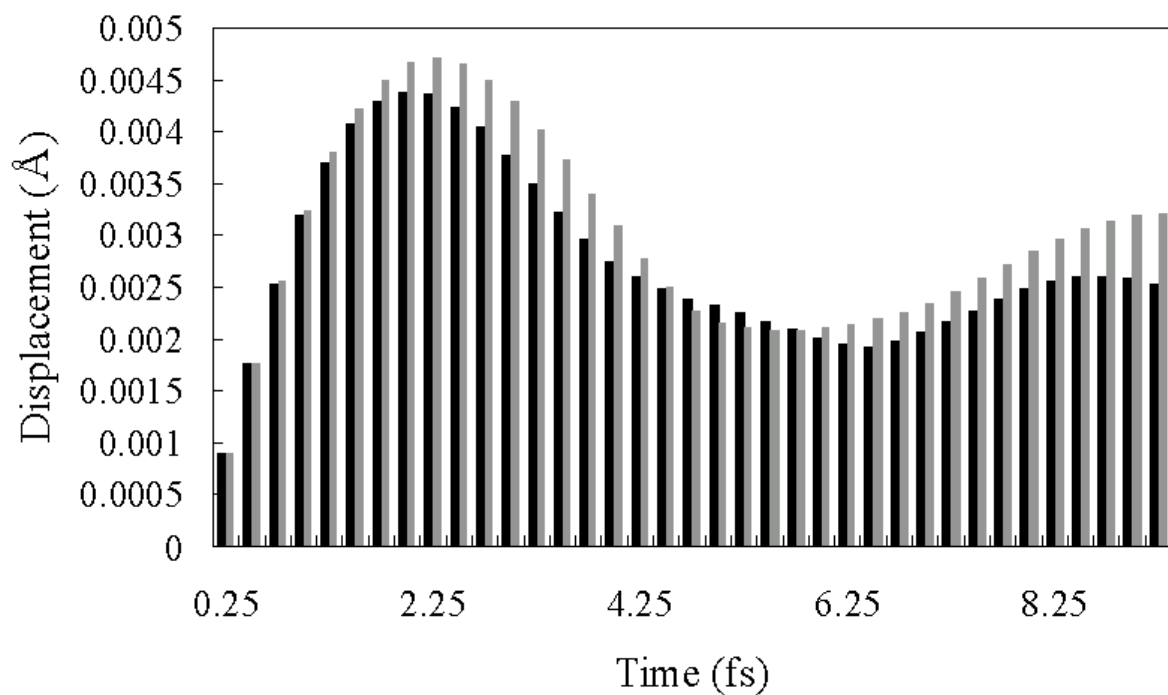


Figure 3.15: 時間刻み Δt での全原子の平均移動量 $(\sum_i^N |r_i(t) - r_i(t - \Delta t)|)/N$ の時間変化。グラフの黒線および灰線はそれぞれ phDG2-1、phDG2-2 を表す。

とホール移動が起きていることが確認できる。さらに、Fig. 3.15 に時間刻み Δt での全原子の平均移動量 $(\sum_i^N |r_i(t) - r_i(t - \Delta t)|)/N$ を示す。Fig. 3.14 , 3.15 から、Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値の変動が比較的大きい時に平均移動量も大きくなっていることがわかる。

Chapter 4

結果と考察-2 : C₆₀ 異種分子接合

4.1 C₆₀-ZnPc

構造

前章まで、コア分子が ZnPc [47]、ポルフィリン [48] であり、側鎖分子を持つ π 共役 dendrimer に関する研究結果を説明した。そこでは、側鎖部分のエネルギーギャップが ZnPc やポルフィリンの狭いギャップと比較して、広くそれを囲んでいる結果を説明し、高周波の光子が側鎖で吸収されることで励起電子とホールが生じ、コアへ移動するという、光捕集機能のシミュレーションを行った。

本章では、有機薄膜太陽電池における C₆₀ と ZnPc の分子ヘテロ接合の電荷分離についての研究結果を述べる。この研究の目的は、電荷分離がどのような原理で発生するかを確認し、さらにより高効率の電荷分離の方法を提案することである。高効率の電荷分離を目指すために、広い光吸収帯を持たせるよう ZnPc をコア分子として側鎖分子 OPV1 を加え、光捕集機能と組み合わせる。C₆₀ と ZnPc の分子ヘテロ接合について、4 種類の構造を考える。1 つは最安定構造であり、残りの 3 つは ZnPc の Zn 原子の上に分子間距離を 3 Å、4 Å、5 Å 離して C₆₀ を配置するものである。

最安定構造の計算には Gaussian03 [64] を使用する。計算する系は、C₆₀ と ZnPc との分子ヘテロ接合とする。さらに、C₆₀ と ZnPc-OPV1 との分子ヘテロ接合についても最安定構造の計算を行う。Gaussian03 を使用した計算では、計算方法および基底関数を SVWN/6-

31G(d)とする。ZnPc および ZnPc-OPV1 単体の最安定構造はどちらも完全に平面である。ZnPc や ZnPc-OPV1 の上部に C_{60} を配置した場合、Zn 原子と C_{60} とを結ぶ z 軸方向について、わずかに差が見られた (Fig. 4.1)。 C_{60} -ZnPc および C_{60} -ZnPc-OPV1 について、 C_{60} の一重結合は Zn と最至近にあり、一つの N-Zn-N の結合軸と平行であり (OPV1 が ZnPc と接続されている方向)、もう一つの N-Zn-N の結合軸と垂直である。 C_{60} -ZnPc について、平行方向および垂直方向のそれぞれ2つの N 原子は、Zn 原子よりも 0.31 \AA および 0.21 \AA だけ低い位置にあり、2つの N 原子と隣接している4つの C 原子は、Zn 原子よりも 0.27 \AA (平行方向) および 0.17 \AA (垂直方向) だけ低い位置にある。 C_{60} -ZnPc-OPV1 については、上記の値はすべて 0.02 \AA だけ小さくなっている。 C_{60} -ZnPc について、Zn 原子と C_{60} の一重結合に属する C 原子との距離は 2.42 \AA である。 C_{60} -ZnPc-OPV1 については、OPV1 側にある Zn 原子と C 原子との距離は 2.41 \AA であり、逆側の距離は 2.45 \AA となる。これらの値は、水関らによる C_{60} と Zinc tetra-butyl phthalocyanine の2分子系のハートリー・フォック計算による方法 (HF/3-21G) [34] の計算結果である 2.5 \AA と比較して近い値になっていることがわかる。さらに、 C_{60} との2分子系においては、ZnPc と ZnPc-OPV1 のどちらも原子位置がわずかに広がっている。ZnPc、ZnPc-OPV1 の C_{60} の一重結合と面する平行方向および垂直方向の傾きは、 0.5° および 2.0° となる。

4.1.1 基底状態

C_{60} -ZnPc と C_{60} -ZnPc-OPV1 の Kohn-Sham エネルギー準位と Kohn-Sham 軌道をそれぞれ、Fig. 4.2, 4.3 に示す。Fig. 4.2 に、分子間距離に依存した Kohn-Sham エネルギー準位を示す。 C_{60} が ZnPc と近い位置にあるとき、ZnPc-LUMO (二重縮退 e_g) の準位は2つの準位に分裂しており、 C_{60} -LUMO (三重縮退 t_{1u}) の準位は3つの準位に分裂し、さらに、 C_{60} -HOMO (五重縮退 h_{1g}) の準位は5つの準位に弱く分裂している。2つの図を見ると、これらの準位の Kohn-Sham 軌道はほとんど C_{60} 側に局在している。同様に、ZnPc-LUMO および ZnPc-HOMO の準位の Kohn-Sham 軌道はほとんど ZnPc 側に局在している。さらに、最安定構造についても各準位が C_{60} または ZnPc のどちらに属しているかが確認でき

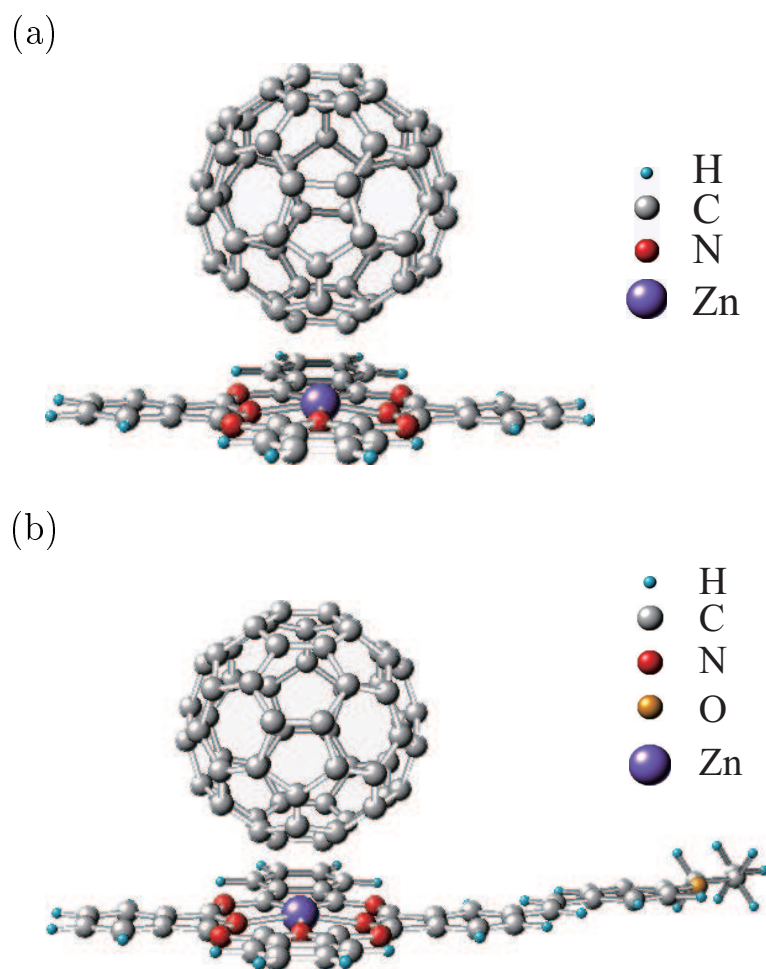


Figure 4.1: C_{60} と (a) ZnPc、(b) ZnPc-OPV1、の 2 分子系の最安定構造。

る。各準位がどちらに属しているかは、分子間の距離が長くなるほど明確に区別することができる。

OPV1 から ZnPc へのエネルギー (電子およびホール) の移動は第3章での光捕集機能の計算により確認されている。C₆₀ が存在するかどうかは、このエネルギー移動の効率にほとんど影響を与えないと考えられる。同様に、OPV1 が存在するかどうかは電荷分離のダイナミクス、つまり ZnPc-HOMO から ZnPc-LUMO に電子を励起させた後の ZnPc から C₆₀ への電子移動、にはほとんど影響を与えられないと考えられる。これらは、Fig. 4.2、4.3 に示す Kohn-Sham エネルギー準位の図が非常に類似していること、および ZnPc-OPV1 に C₆₀ を追加した時の光捕集機能と C₆₀-ZnPc に OPV1 を追加した時の電荷分離機構とのどちらにおいても、追加した分子はダイナミクスで関連する部分と離れていることから明らかである。これらのことから、ZnPc-HOMO から ZnPc-LUMO に電子を励起させた後の ZnPc (OPV1 を含まない) から C₆₀ への電子移動の時間発展のシミュレーションのみを実施することにする。

4.1.2 ダイナミクス

分子間距離を 3 Å、4 Å、5 Å 離れた系の結果を以下に示す。ZnPc-LUMO の準位の電子波束 $\psi_{\text{ZnPc-LUMO}}$ は、 $t = 0$ における ZnPc-LUMO の準位の固有状態 $\phi_{\text{ZnPc-LUMO}}$ であり、時間発展により $c_{\text{ZnPc-LUMO}}\phi_{\text{ZnPc-LUMO}} + c_{\text{C}_{60}\text{-LUMO}}\phi_{\text{C}_{60}\text{-LUMO}}$ というように ZnPc-LUMO と C₆₀-LUMO の固有状態の線形結合となる。Figure 4.4(a) は ZnPc-LUMO の電子波束に占める、2つの固有状態の係数の絶対値の二乗 $|c_{\text{ZnPc-LUMO}}|^2$ 、 $|c_{\text{C}_{60}\text{-LUMO}}|^2$ の時間発展を表す。ZnPc-LUMO の電子波束は、時間発展の計算が始まり 1fs 後に 2つの固有状態が混ざり合う。分子間距離を $d = 3 \text{ \AA}$ としたときの固有状態の混ざり合いは、分子間距離を $d = 4 \text{ \AA}$ 、 $d = 5 \text{ \AA}$ とした系と比較して非常に大きい。これは、ZnPc-LUMO から C₆₀-LUMO への電子移動の確率が分子間距離が 3 Å となるときに最も大きくなり、分子間距離が 5 Å の場合でも移動確率があることを示す。

同様に、ZnPc-HOMO の準位の電子波束 $\psi_{\text{ZnPc-HOMO}}$ は、 $t = 0$ における ZnPc-HOMO

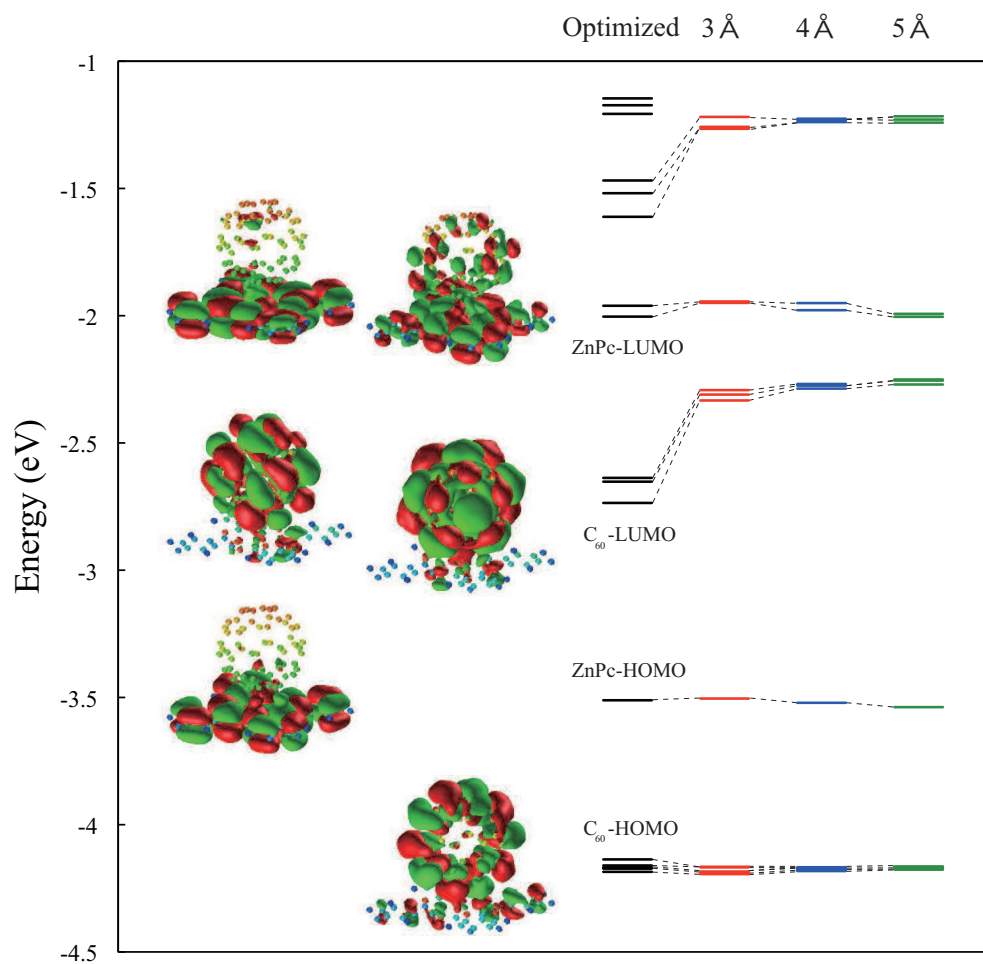


Figure 4.2: C₆₀ と ZnPc の 2 分子系の Kohn-Sham エネルギー固有値および対応する Kohn-Sham 軌道。2 分子系の最安定構造、2 分子間の距離が $d = 3, 4, 5 \text{ \AA}$ のものを示す。まず、ZnPc 側の電子を ZnPc-HOMO から ZnPc-LUMO へ励起させる。そうすると、励起電子は ZnPc-LUMO から C₆₀-LUMO へ移動する。

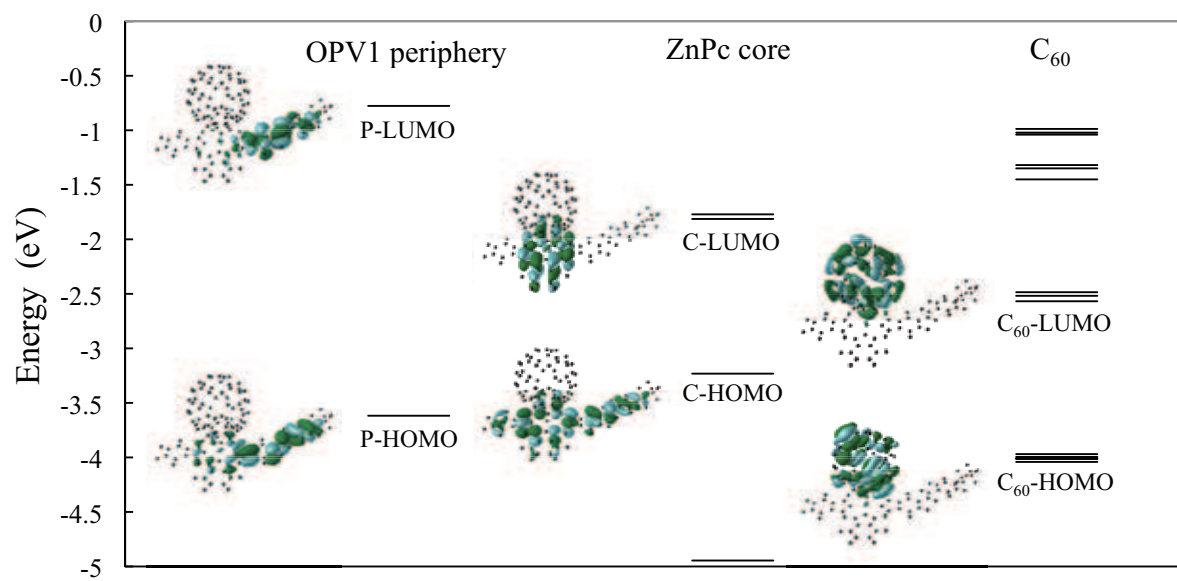


Figure 4.3: C₆₀ と ZnPc-OPV1 の 2 分子系の最安定構造での Kohn-Sham エネルギー固有値および対応する Kohn-Sham 軌道。まず、電子を OPV1-HOMO から OPV1-LUMO へ励起させる。そうすると、電子とホールが側鎖 OPV1 からコア ZnPc へ移動し、さらに、電子は ZnPc-LUMO から C₆₀-LUMO へ移動する。

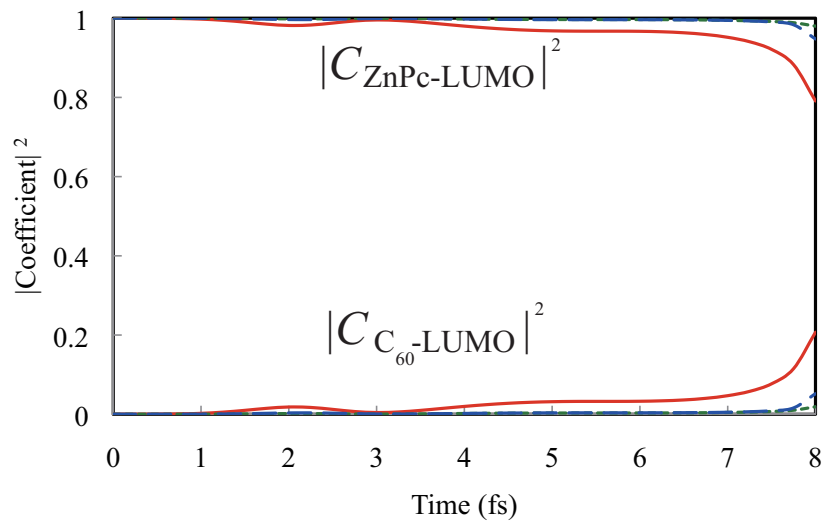
の準位の固有状態 $\phi_{\text{ZnPc-HOMO}}$ である。しかし、Fig. 4.4(b) に示すように、分子間距離によらず時間発展しても $\psi_{\text{ZnPc-HOMO}}$ は $c_{\text{ZnPc-HOMO}}\phi_{\text{ZnPc-HOMO}} + c_{\text{C}_{60}\text{-HOMO}}\phi_{\text{C}_{60}\text{-HOMO}}$ というように ZnPc-HOMO と C₆₀-HOMO の固有状態の線形結合とはならず、ZnPc-HOMO の準位の固有状態 $\phi_{\text{ZnPc-HOMO}}$ のみで占められる。これらの結果から、電子は ZnPc から C₆₀ へ移動し、一方、ホールは ZnPc にとどまる、つまり、電荷分離が起こる。 $d = 3 \sim 5 \text{ \AA}$ の3通りを比較すると、 $d = 3 \text{ \AA}$ の時に短い時間 $t = 2 \sim 4 \text{ fs}$ での電荷分離がもっとも起こりやすくなる。

Fig. 4.5(a), (b) はそれぞれ、分子間距離を 3 \AA とした時の LUMO および HOMO の準位における Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値を示す。まず、Kohn-Sham エネルギー固有値 ε_k および期待値 $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$ は非常にゆっくりと変化し、 $\Delta E = |\varepsilon_k - \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle|$ は大きくても 0.05 eV 程度であることから、電子密度に急激な変化が起きておらず、本計算での TDLDA の扱いが有効であるといえる。次に、Kohn-Sham エネルギー固有値とエネルギー期待値との差分 ΔE が大きくなるときに電子移動の確率も大きくなっていることがわかる。さらに、ZnPc-LUMO と C₆₀-LUMO の Kohn-Sham エネルギー固有値が互いに接近するときに電子移動の確率が大きくなっている。これらの振る舞いは、ZnPc から C₆₀ への電子移動が発生する時の状態の混ざり合いとして説明できる。

時間発展の計算で、 $d = 3 \text{ \AA}$ における水素原子と炭素原子との距離の平均値は、8fs の時間発展により 0.02 \AA だけ、わずかに大きくなっている。この短い時間間隔において、ZnPc および C₆₀ の構造は振動せず、互いの原子は一方向に動いている。つまり、このような原子の非常に小さい動きにより、電荷分離が起きていることが確認できる。

Fig. 4.6 に、ZnPc-C₆₀ の2分子系の最安定構造 ($d = 2.4 \text{ \AA}$) における、ZnPc-LUMO、C₆₀-LUMO の Kohn-Sham エネルギー期待値 $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$ および $\psi_{\text{ZnPc-LUMO}}$ の準位の電子波束に占める C₆₀ の固有状態の係数の二乗 $|c_{\text{C}_{60}\text{-LUMO}}|^2$ を示す。この図から、電子の移動確率が発生するのは、ZnPc-LUMO、C₆₀-LUMO の Kohn-Sham エネルギー期待値が互いに近づく $t \sim 30 \text{ fs}$ 付近となる。この振る舞いは、ZnPc から C₆₀ への電子移動が発生する時の2つの状態の混ざり合いとして説明できる。

(a)



(b)

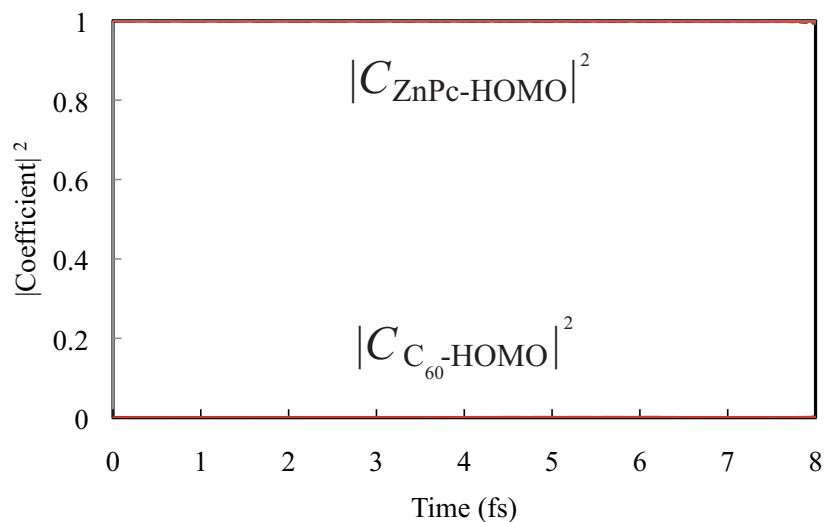
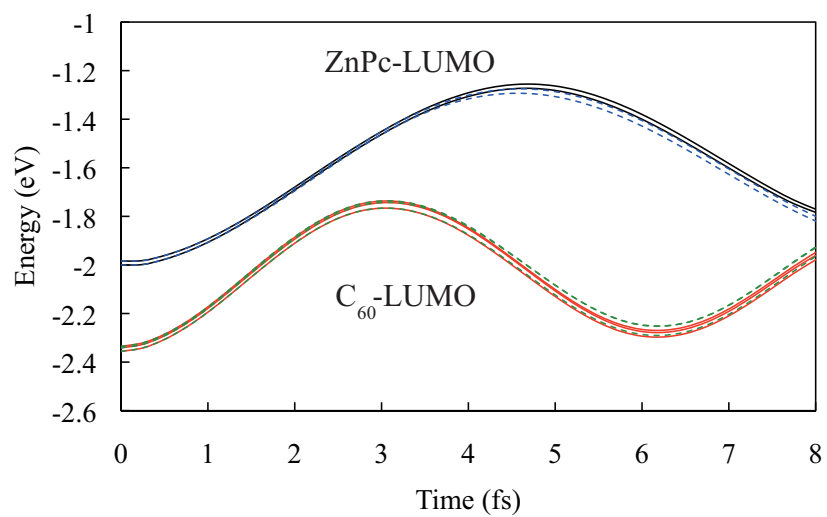


Figure 4.4: (a) ZnPc-LUMO、(b) ZnPc-HOMO の電子波束に占める ZnPc 側 (ZnPc-) および C₆₀ 側 (C₆₀-) の固有状態の係数の二乗の時間発展。グラフの上線および下線はそれぞれ、(a) ZnPc-LUMO および C₆₀-LUMO、(b) ZnPc-HOMO および C₆₀-HOMO の固有状態と対応する。実線 (赤線)、破線 (青線) および点線 (緑線) はそれぞれ、分子間距離を 3、4、5 Å とした時の 2 分子系の結果を表す。

(a)



(b)

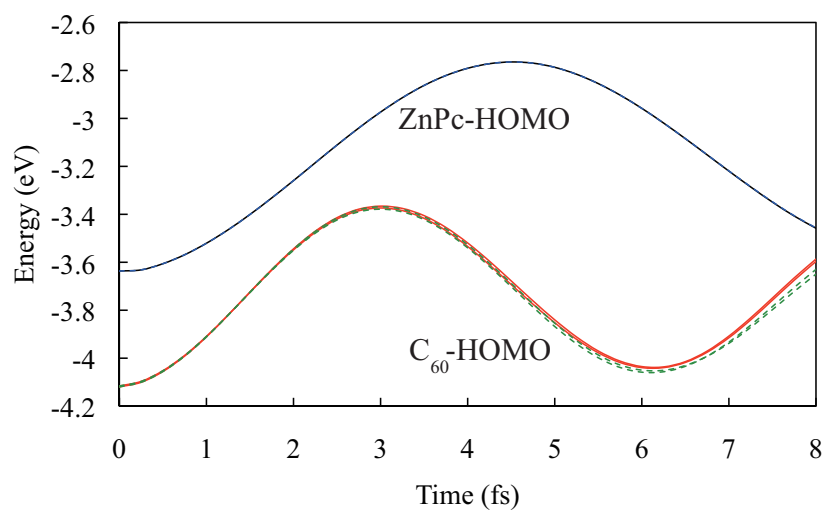


Figure 4.5: 分子間距離を 3 \AA とした時の TDKS エネルギー固有値 (実線) およびエネルギー期待値 (破線)。(a)、(b) はそれぞれ LUMO、HOMO の TDKS エネルギー固有値と期待値を示す。

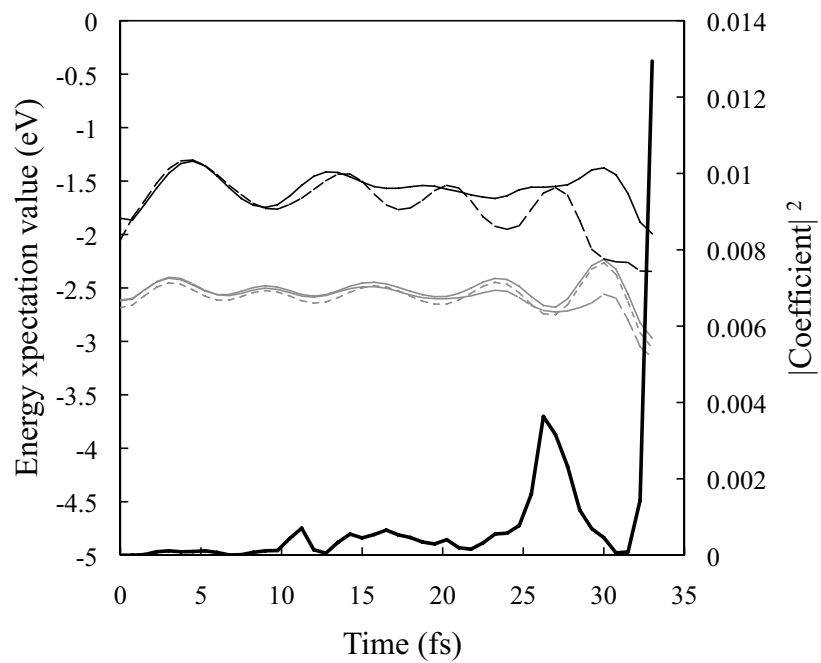


Figure 4.6: ZnPc-C₆₀ の 2 分子系の最安定構造 ($d = 2.4 \text{ \AA}$) における、ZnPc-LUMO、C₆₀-LUMO の Kohn-Sham エネルギー期待値 $\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle$ および $\psi_{\text{ZnPc-LUMO}}$ の準位の電子波束に占める C₆₀ の固有状態の係数の二乗 $|c_{\text{C}_{60}\text{-LUMO}}|^2$ 。

時間発展の計算で、 $d = 2.4 \text{ \AA}$ における水素原子と炭素原子との距離の平均値は 33fs の時間発展により 0.06 \AA だけ、わずかに大きくなっている。つまり、このような原子の非常に小さい動きにより、電荷分離が起きていることが確認できる。

Chapter 5

まとめ

本研究では、時間依存密度汎関数理論に基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションにより π 共役 dendrimer の光捕集機能、有機薄膜太陽電池の pn 接合に対応する ZnPc と C_{60} のヘテロ分子接合の電荷分離機構の出現、および、dendrimer と C_{60} との組み合わせによる光捕集電荷分離機構の有用性を確認し、そのメカニズムを明らかにした。

光捕集機能を有する dendrimer SSS1Pc および phDG2 については、光励起状態での側鎖部分からコア部分へのエネルギー移動のメカニズムを調べた。本研究では、光捕集機能の発生には側鎖部分のバンドギャップが広く、コア部分のバンドギャップがそれに挟まれていることが必要条件であり、これらの系ではいずれもこの条件が満たされていることがわかった。さらに、 π 共役性が維持されている状態、つまり側鎖間の立体障害がない状態で電子およびホールの移動が発生しやすいことがわかった。これらの結果は赤井ら [11, 12] や石田ら [15] により最近なされた実験結果と良い対応がとれる。

有機薄膜太陽電池の pn 接合部分の電荷分離機構については、ZnPc と C_{60} のヘテロ分子接合において ZnPc から C_{60} への一方向の電子移動のメカニズムを調べた。これは、ZnPc の電子を励起させることで電子が C_{60} へ移動する一方、電子の励起により発生したホールは ZnPc にとどまるというものである。本研究では、電荷分離の発生には pn 接合と同様の階段状のバンドギャップ構造が必要条件であり、ZnPc- C_{60} の系ではこの条件が満たされていることがわかった。さらに、分子間の距離が $d = 3 \text{ \AA}$ のときが、 $d = 2.4 \text{ \AA}$ (最安定構

造)、 $d = 4 \text{ \AA}$ 、 $d = 5 \text{ \AA}$ と比較して最も電子の移動確率が高くなることを明らかにした。

dendリマーと C_{60} との組み合わせについては、Fig. 4.3 に示すエネルギー図のように、ZnPc を SSS1Pc などの π 共役 dendリマーに置き換えることにより、光吸収領域の広帯域化の可能性を示した。

上述したそれぞれの研究結果に共通して明らかになったことは、電子やホールの遷移とバンドギャップ構造に明確な関係があるということである。つまり、バンドギャップ構造を調べることで、分子内や分子間の電子・ホールがどのように遷移するのかを理解することができるということである。そして、時間依存密度汎関数理論に基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションにより実際に遷移するかどうかを確かめることが可能となった。これは、本研究で確認した光捕集機能や電荷分離機構以外の現象でも同様に、バンドギャップ構造を明らかにすることで電子やホールの遷移を予測し、シミュレーションにより実際にその現象が発生することを確認することができる可能性を示している。

本研究では有機薄膜太陽電池の pn 接合部分である ZnPc と C_{60} のヘテロ分子接合において電荷分離機構を明らかにしたが、有機薄膜太陽電池の実用に向けての課題である変換効率向上に向けた研究を進めていく必要がある。今後は pn 接合を成す物質を変更した場合に電子の移動確率がどのように変化するかを調査する必要があり、また、pn 接合部分だけでなく、p 層、n 層内でのエキシトンや電荷分離後のキャリアの移動、そしてさらにはそれらを挟む電極をも考慮してシミュレーションを行うなど、太陽電池の実際の系とより近いものを計算することが望まれ、これらについては今後の課題として残される。

計算手法に関しては、我々のグループで開発されたスペクトル法や全電子混合基底法を使用することで、dendリマーの光捕集機能における立体障害の影響など実験結果と良い一致のとれる計算結果が得られ、励起状態の計算を精度良く扱うことを確認した。今後も、エネルギー移動や電荷分離に限らず励起状態が関係する様々な系にこの計算手法を応用する必要がある。しかし、電子スピンの影響や原子核の量子性を考慮していない点に関しては、計算手法の改良によりこれらを取り扱えるようにすることが望まれる。

補足

本学位論文を構成する学術論文

本論文と関連がある学術論文を以下に示す。

1) Yasunobu Kodama, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, “Dynamics simulation of a π -conjugated light-harvesting dendrimer”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**, 365242;1-8 (2007).

2) Yasunobu Kodama, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, “Dynamics simulation of a π -conjugated light-harvesting dendrimer II: phenylene-based dendrimer (phDG2)”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 064217;1-6 (2009).

3) Yasunobu Kodama and Kaoru Ohno, “Charge Separation Dynamics at Molecular Heterojunction of C_{60} and Zinc Phthalocyanine”, *Applied Physics Letters*, **96**, 034101;1-3 (2010).

4) 兒玉泰伸, 大野かおる “ π 共役デンドリマーの電子ダイナミクス計算”, *ナノ学会会報* 第 8 卷 1 号. pp. 15-21 (2009).

これらの学術論文についての私の寄与した部分は以下の通りである。

1), 2) デンドリマー SSS1Pc および phDG2 についての論文。

- 計算した系の選択

武田研究室で行われた熊本大学の赤井一郎教授のセミナーに参加し、その時にデンドリマー SSS1Pc および phDG2 の存在を知った。

デンドリマーの側鎖を変えてみる計算は自分で考案した。

- 計算

シミュレーションの実施には研究室の既存のプログラムを使用。

計算はすべて自分で実施。

- 論文執筆

自分で執筆を行った。

ただし、共同著者の数多くの修正あり。

3) ZnPc+C₆₀ の 2 分子系についての論文。

February 1, 2010 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology に選ばれた。

- 計算した系の選択

自分で論文検索等を実施し、ZnPc+C₆₀ の 2 分子系を探した。

- 計算

シミュレーションの実施には研究室の既存のプログラムを使用。

計算はすべて自分で実施。

- 論文執筆

自分で執筆を行った。

ただし、共同著者の数多くの修正あり。

4) SSS1Pc、phDG2、および、ZnPc+C₆₀ の2分子系についての論文。

・論文執筆

ナノ学会第7回大会 (May 9-11, 2009) にて若手優秀発表賞を受賞し、
それに伴い執筆依頼を受けた。

自分で執筆を行った。

ただし、共同著者の一部の修正あり。

Acknowledgments

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました横浜国立大学大学院工学研究院の大野かおる教授、石井聡先生、Hannes Raebiger 先生に厚くお礼申し上げます。

本論文の審査員として、ご指導、ご教授をいただきました横浜国立大学大学院工学研究院の先生方に感謝申し上げます。

最後に研究の遂行にあたり、自分の時間を割いてまで協力してくれた横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻物理工学コース大野研究室の皆様方に心から感謝申し上げます。

Bibliography

- [1] C. Devadoss, P. Bharathi, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9635 (1996).
- [2] M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, R. Kishi, T. Nitta, and K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **120**, 2359 (2004).
- [3] S. M. Milas, J. Y. Ye, T. B. Norris, L. P. Balogh, J. R. Baker, Jr., K. W. Hollman, S. Emelianov, and M. O'Donnell, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 994 (2003).
- [4] J. M. Serin, D. W. Brousmiche, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11848 (2002).
- [5] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. D. Cola, and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12187 (1998).
- [6] H. K. Shin, J. M. Kim, Y. S. Kwon, E. Park, and C. Kim, *Opt. Mater.* **21**, 389 (2002).
- [7] K. H. Jung, S. B. Jung, H. K. Shin, C. Kim, and Y. S. Kwon, *Synth. Met.* **152**, 285 (2005).
- [8] R. Kopelman, M. Shortreed, Z. Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim, and J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1239 (1997).
- [9] S. Raychaudhuri, Y. Shapir, V. Chernyak, and S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 282 (2000).

- [10] D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **34**, 40 (2001).
- [11] I. Akai, H. Nakao, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, and M. Kimura, *J. Lumin.* **112**, 449 (2005).
- [12] I. Akai, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, and M. Kimura, *J. Lumin.* **119-120**, 283 (2006).
- [13] M. Kimura, H. Narikawa, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, and N. Kobayashi, *Chem. Mater.* **14**, 2711 (2002).
- [14] M. Kimura, T. Shiba, M. Yamazaki, K. Hanabusa, H. Shirai, and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5636 (2001).
- [15] A. Ishida, Y. Makishima, A. Okada, I. Akai, K. Kanemoto, T. Karasawa, M. Kimura, and J. Takeda, *J. Lumin.* **128**, 771 (2008).
- [16] I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, A. Ishida, A. Yamada, I. Katayama, J. Takeda, and M. Kimura, *New J. Phys.* **10**, 12, 125024 (2008).
- [17] *Renewable Energy Focus*, **10**, 17 (2009).
- [18] R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam, and T. Mitate, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **164**, 123 (2004).
- [19] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* [*Applied Physics Review-Focused Review*] **93**, 3693 (2003).
- [20] 上原 赫, 吉川 暹, 「有機薄膜太陽電池の最新技術II」, シーエムシー出版 (2009).
- [21] 日本学術振興会編, 「透明導電膜の技術」, オーム社 (1999).

- [22] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H-J Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233506 (2006).
- [23] 濱川 圭弘, 「太陽電池」, コロナ社 (2004).
- [24] 「薄膜太陽電池の開発最前線」, NTS (2005).
- [25] Ch. Pannemann, V. Dyakonov, J. Parisi, O. Hild, and D. Wöhrle, *Synthetic Metals* **121**, 1585 (2001).
- [26] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 244102 (2005).
- [27] T. Taima, S. Toyoshima, K. Hara, K. Saito, and K. Yase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L217 (2006).
- [28] G. Matsunobu, Y. Oishi, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1321 (2002).
- [29] P. Sullivan, S. Heutz, S. M. Schultes, and T. S. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1210 (2004).
- [30] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4218 (2004).
- [31] K. Suemori, T. Miyata, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063509 (2005).
- [32] M. E. Milanesio, M. Gervaldo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, E. N. Durantini, *J. Phys. Organic Chem.* **15**, 844 (2002).
- [33] S. Ryuzaki and J. Onoe, *J. Appl. Phys.* **103**, 033516 (2008).

- [34] H. Mizuseki, N. Igarashi, R. V. Belosludov, A. A. Farajian, and Y. Kawazoe, *Synthetic Metals* **138**, 281 (2003).
- [35] M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4365 (2009).
- [36] M. Nakano, M. Takahata, H. Fujita, S. Kiribayashi and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 239 (2000).
- [37] M. Takahata, M. Nakano and K. Yamaguchi, *J. Theoret. Comp. Chem.* **2**, 459 (2003).
- [38] ナノシミュレーション技術ハンドブック委員会編, 「ナノシミュレーション技術ハンドブック」, 共立出版, pp. 122-123 (2006).
- [39] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [40] A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1561 (1980).
- [41] A. Castro, M. A. L. Marques, D. Varsano, F. Sottile, and A. Rubio, *C. R. Physique* **10**, 469 (2009).
- [42] O. Sugino and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 2579 (1999).
- [43] T. Sawada and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 234 (2005).
- [44] K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).
- [45] M. A. L. Marques, A. Castro, G. F. Bertsch, and, A. Rubio, *Comp. Phys. Comm.* **151**, 60 (2003).
- [46] Y. Kodama and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **125**, 054501 (2006).
- [47] Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365242 (2007).
- [48] Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064217 (2009).

- [49] K. Ohno, F. Mauri, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **56**, 1009 (1997).
- [50] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama, and K. Masumoto, Phys. Rev. Lett. **81**, 967 (1998).
- [51] G. Vignale and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **77**, 2037 (1996).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [53] C. -O. Almbladh and U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985).
- [54] D. E. Eastman, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, 95 (1980).
- [55] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [56] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [57] C. F. Craig, W. R. Duncan, and O. V. Prezhdo, Phys. Rev. Lett. **95**, 163001 (2005).
- [58] E. Tapavicza, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, Phys. Rev. Lett. **98**, 023001 (2007).
- [59] K. Ohno, Mat. Trans. **48**, 649 (2007).
- [60] J. Schirmer and A. Dreuw, Phys. Rev. A **75**, 022513 (2007).
- [61] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E. K. U. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- [62] E. Kikuchi, S. Iwata, S. Ishii, and K. Ohno, Phys. Rev. B **76**, 075325 (2007).
- [63] K. Ohno, Y. Noguchi, T. Yokoi, S. Ishii, J. Takeda, and M. Furuya, ChemPhysChem **7**, 1820 (2006).
- [64] GAUSSIAN 03, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.