

量子マスター方程式による一重項分裂ダイナミクス：
エネルギー適合条件との関係について

○中野 雅由¹, 永海 貴識¹, 伊藤聡一¹, 久保孝史²

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院理

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

一重項分裂 (Singlet fission (SF)) は1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光化学過程の一つであり、その初期過程は2つの相関した三重項からなる一重項状態へのスピン許容過程であるため極めて高速な過程である。これより一重項励起子のエネルギーが分裂した2つの三重項励起子によって効率よく保持され、また生成された三重項励起子の寿命が長いことから、近年、太陽電池の光電変換効率向上の観点から盛んに研究が行われている。最近では、分子の基底・励起電子状態、分子間相互作用、振電相互作用等に関する理論・実験研究、及びそれらを基にしたダイナミクスの理解が急速に進展しており、次々と新しい知見が得られつつある¹⁾。SFの研究は、(i) 関係する各励起状態のエネルギー準位適合に関する単分子レベルの研究、(ii) SF過程の遷移確率に関する分子間相互作用についての研究、(iii) 振電相互作用を含む励起子ダイナミクスの研究の三段階に分けられる。我々は以前の研究で、(i)についてはジラジカル因子に基づいた設計原理を提案し、それに基づいた幾つかの具体的な実在候補系を設計し²⁾、さらに最近、(ii)、(iii)についても第一原理計算に基づいた解析を進めている³⁾。一方、各段階での構造-特性相関の関係は未だ十分に解明されておらず、SF系のより統一的な設計指針の構築のためにはこれら三段階に亘る(単分子から分子集合系に至る)研究を推進する必要がある。その一つとして本研究では、典型的なSF分子であるペンタセンの二量体について、振電相互作用を含む量子マスター方程式を用いて数値シミュレーションを実行し、エネルギー準位適合条件とSFダイナミクスとの関係について議論する。

ペンタセン結晶構造について、各二量体からなるエキシトン基底、FE(一電子励起状態)、CT(電荷移動状態)、TT(三重項対状態)を用いた電子カップリングを算出(RB3LYP/cc-pVDZレベル)し、それが大きな値をとる二量体をモデルとして選定した。これらの結果を用いて振電相互作用を考慮したTime-convolutionless型量子マスター方程式による数値シミュレーションを実行し、緩和過程を解析した。TTに対してFEやCTのエネルギーを変化させたモデルを用いた300fsでのTTポピュレーションの結果を図1に示す。詳細は当日報告する。

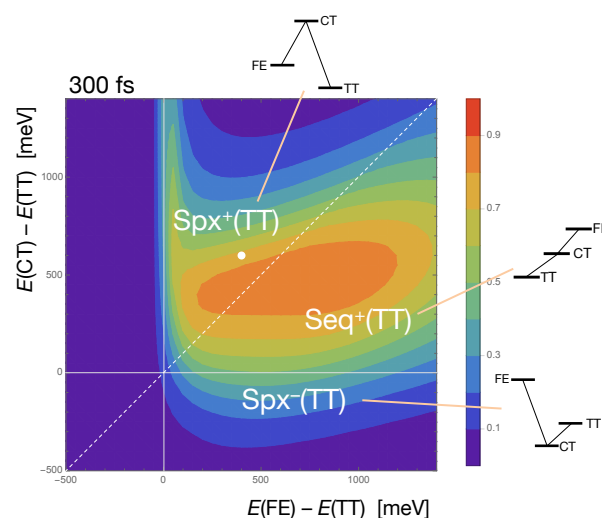


図1. ペンタセン二量体モデルでの(TT)のポピュレーションのエネルギー準位依存性。白丸は実在の結晶。

文献

- 1) (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) G. B. Piland et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2312.
- 2) (a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) S. Ito, T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19729. (c) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. (d) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2133. (e) S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148.
- 3) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972.