

1P126

量子マスター方程式アプローチによるシングレットフィッション

ダイナミクスの理論研究

(阪大院基礎工¹、阪大院理²) ○中野雅由¹、永海貴識¹、伊藤聡一¹、久保孝史²

Quantum master equation approach to singlet fission dynamics

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University and Graduate School of Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano, Takanori Nagami, Soichi Ito, Takashi Kubo

【序】一重項分裂 (Singlet fission (SF)) は光照射により生成した1つの一重項励起子 (S_1S_0) が2つの三重項励起子に分裂する光物理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 (double triplet 状態、TT と表す) 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その機構解明や高効率に一重項分裂を起こす物質の設計について盛んに研究が行われている[1]。最近は、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実験・理論研究、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。SF の研究は、(i) 関係する各励起状態のエネルギー準位整合条件 ($2E(T_1) < E(S_1)$ or $\sim E(S_1)$; $2E(T_1) < E(T_2)$) を満たす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 (電子カップリング) についての研究、(iii) 振電相互作用 (振電カップリング) を含むエキシトン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く設計原理」(比較的小さなジラジカル因子 y_0 ($0 < y_0 < \sim 0.4$) とずっと小さなテトララジカル因子 y_1 ($y_1 < \sim 0.2y_0$) を持つ分子が候補となる) 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 系に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。その第一段階として本研究では、典型的な SF 分子であるペンタセンの二量体モデルについて、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、エネルギー準位整合条件、エキシトンカップリング、振電カップリング等の因子と SF ダイナミクス (レートと収率) との関係を明らかにすることを目的とする。

【モデルと方法】まず、ペンタセン二量体の構造としては実在結晶に見られる herringbone タイプを考える。エキシトン基底としては、diabatic 状態の $\{|S_1S_0\rangle, |S_0S_1\rangle, |CA\rangle, |AC\rangle, |TT\rangle\}$ の5つを考える。ここで、 $\{|S_1S_0\rangle, |S_0S_1\rangle\}$ は、一重項フレンケルエキシトン状態、 $\{|CA\rangle, |AC\rangle\}$ は、電荷移動エキシトン状態、 $\{|TT\rangle\}$ は double-triplet エキシトン状態を表す。結晶構造より抽出した座標を用い、各モノマーの HOMO と LUMO を用いて、エキシトンハミルトニアン H_{ex} の非対角要素である電子カップリングを RB3LYP/cc-pVDZ 法により算出した。また、対角要素に関しては、 $E(S_1S_0) \approx E(S_0S_1) \equiv E(FE)$ (モノマーの一重項励起エネルギー)、 $E(CA) \approx E(AC) \equiv E(CT)$ 、 $E(TT) \approx 2E(T_1)$ (モノマーの三重項励起エネルギーの2倍) と近似し、

各値には、従来の理論及び実験研究から得られた典型的な値 ($E(\text{FE})=2120$ meV, $E(\text{CT})=2320$ meV, $E(\text{TT})=1720$ meV) を採用した。

エキシトンダイナミクスは以下に示す time-convolutionless(TCL)型の量子マスター方程式 [4]を数値的に解くことで実行する。

$$\frac{d}{dt}\rho_{\text{ex}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_{\text{ex}}, \rho_{\text{ex}}(t)] + \sum_{\omega, m} \gamma_m(\omega, t) \left(A_m(\omega) \rho_{\text{ex}}(t) A_m(\omega)^\dagger - \frac{1}{2} \{ A_m(\omega)^\dagger A_m(\omega), \rho_{\text{ex}}(t) \} \right) \quad (1)$$

ここで、 H_{ex} はエキシトンハミルトニアン、 $\rho_{\text{ex}}(t)$ はエキシトン縮約密度行列、 $A_m(\omega) = \sum_{E_\beta - E_\alpha = \hbar\omega} |\alpha\rangle\langle\alpha| A_m |\beta\rangle\langle\beta|$ は Lindblad 演算子 (ここで、 $\{|\alpha\rangle\}$ は $H_{\text{ex}}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$ の固有状態(adiabatic エキシトン状態)) である。 $\gamma_m(\omega, t)$ は緩和レートを表し、 m 番目の diabatic エキシトン基底に関する振動モード (本研究では Holstein カップリングを考える) のスペクトル密度 $J_m(\omega)$ の関数であり、本研究では Lorentz-Drude カットオフをもつオーム型を用いる[4]。従来の研究では、この関数形を特徴付ける再配置エネルギー λ_m やカットオフ周波数 Ω_m には近似的に単一の値が用いられる (FE 状態の値を代表値として用いる) ことが殆どであるが、本研究では、これらの diabatic 状態依存性を考慮し、ダイナミクスに与える効果を検討する。これらの緩和過程解析には、 H_{ex} を対角化した adiabatic エキシトン状態モデルに基づく相対緩和因子(RRF)[5]を用い、緩和レートと TT 収率の起源を解明する。

【結果】 diabatic エキシトン状態のポピュレーション $\{P(\text{FE}), P(\text{CT}), P(\text{TT})\}$ の時間変化について、一重項エキシトンカップリング依存性、 $E(\text{CT})-E(\text{TT})$ 依存性、 $E(\text{FE})-E(\text{TT})$ 依存性 (エネルギー整合条件との関係) 等について解析する。また、振電相互作用の diabatic 状態依存性については、すべての diabatic 状態について同じ振電相互作用パラメータ (λ, Ω) を用いた場合と、これらアセン系の特徴を定性的に反映した各状態依存の値を用いた場合について検討した。300fs での $P(\text{TT})$ 値のプロットから、状態依存 (λ_m, Ω_m) を用いた場合に、 $E(\text{CT})$ の高い superexchange (Spx⁺(TT)) 領域において、単一の (λ, Ω) を用いた場合に比べて TT 収率が増大し、SF が促進されることが判明した (図 1)。他の結果も含めた詳細は当日報告する。

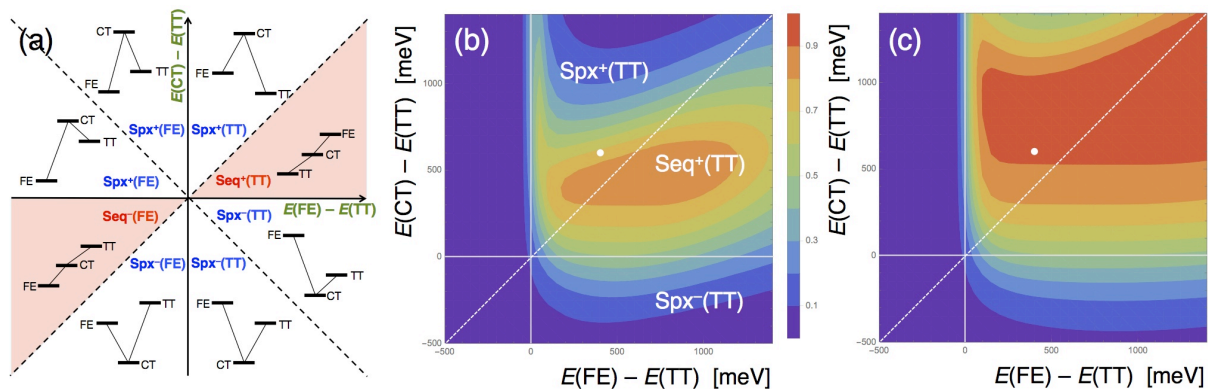


図 1. (a) $E(\text{FE})-E(\text{TT})$, $E(\text{CT})-E(\text{TT})$ 面上での diabatic エキシトン相対準位モデル領域; (b) と (c) は各々、同じ振電相互作用パラメータ (λ, Ω) を用いた場合、各状態依存の (λ_m, Ω_m) を用いた場合の 300fs での $P(\text{TT})$ 分布。図中の白丸は実在ペンタセン結晶のパラメータ値に対応。

【参考文献】 [1] (a) Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) Smith, M. B.; Michl, J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361. [2] (a) Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) Ito, S.; Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148. [3] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972. [4] Breuer, H.-P.; Petruccione, F. *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2002. [5] (a) Takahata, M.; Nakano, M.; et al. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422. (b) Nakano, M.; Takahata, M.; et al. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2359.