

2P095

## 量子マスター方程式アプローチによる分子集合系のシングレット フィッションダイナミクスの理論研究

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>阪大院理

○中野雅由<sup>1</sup>, 永海貴識<sup>1</sup>, 渡邊健一郎<sup>1</sup>, 山根正暉<sup>1</sup>, 伊藤聡一<sup>2</sup>, 岸亮平<sup>1</sup>, 久保孝史<sup>3</sup>

### Quantum Master Equation Approach to Singlet Fission Dynamics of Molecular Aggregates

○Masayoshi Nakano<sup>1</sup>, Takanori Nagami<sup>1</sup>, Kenichiro Watanabe<sup>2</sup>, Masaki Yamane<sup>1</sup>, Soichi Ito<sup>2</sup>,  
Ryohei Kishi<sup>1</sup>, Takashi Kubo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,  
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

<sup>2</sup> Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka  
560-0043, Japan

**【Abstract】** Singlet fission (SF), which is a photophysical process with splitting a singlet exciton generated by light irradiation into two triplet excitons, has attracted much attention both experimentally and theoretically due to its possibility of improving photoelectric conversion efficiency through multi-exciton generation in organic solar cells. In most previous theoretical studies, dimer models are employed to investigate the electronic coupling and dynamics for SF. In this study, we derive a model Hamiltonian for aggregate systems composed of  $N$  molecules and applied quantum master equation approach to the SF dynamics. It is found that in some cases excitonic coupling effects strongly affect the SF rate, which exhibits significant size dependences.

**【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つの相関した三重項からなる一重項状態 (double triplet 状態、TT) へのスピン許容過程を経て2つの三重項励起子に分裂する高速な光物理化学過程である。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]。特に、関係する励起状態のエネルギー準位整合条件 ( $2E(T_1) < E(S_1)$  or  $\sim E(S_1)$ ;  $2E(T_1) < E(T_2)$ ) を満たす単分子の設計、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)、振電相互作用を含むエキシトンダイナミクスについて、理論、実験双方から盛んに検討されている。我々は、これまで、単分子のエネルギー整合条件についてのジラジカル因子に基づく研究[2]、様々な分子間配置による電子カップリング依存性の研究[3]に加えて、振電相互作用を考慮したSFダイナミクスの量子マスター方程式による解析[4]を行ってきた。前回の発表では、ダイナミクスに関してSFの最小モデルである2量体モデルをもとに単量体の各状態のエネルギー依存性やエキシトンカップリング依存性、および振電相互作用の状態依

存性について明らかにした。しかしながら、通常 SF は、2 量体を超える分子集合系における現象であるため、ダイナミクスのサイズ依存性についても検討する必要がある。そこで本研究では、2 量体モデルを一般の  $N$  量体に拡張し、量子マスター方程式を定式化し、それを数値的に解くことで  $N$  量体の SF ダイナミクスの検討を行った。

**【方法】** まず、簡単のため 1 次元分子集合系を考える。分子間相互作用は隣接分子間のみ考慮する近似を用いる。単量体に関して HOMO, LUMO のみ考慮し、2 量体に関して、Frenkel エキシトン状態  $S_1S_0/S_0S_1$ 、電荷移動エキシトン状態 CA/AC (C: cation, A: anion)、相関三重項エキシトン対状態 TT を考慮する。これらからなる 1 次元  $N$  量体モデルの FE, CT, TT エキシトン状態基底を考慮し、電子カップリングハミルトニアン  $H_{ex}$  を構築する。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。

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

ここで、 $\rho_{ex}(t)$  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  $H_{ex}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$  の固有状態(断熱エキシトン状態)) である。 $\gamma_m(\omega, t)$  は緩和レートを表し、 $m$  番目の透熱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 (本研究では Lorentz-Drude カットオフをもつオーム型を用いる[4]) である。

**【結果・考察】** 例として、ペンタセンの 1 次元  $N$  量体を考える。分子間相互作用の算出には Fig. 1(a) に示すペンタセン 2 量体モデルを用いる。この分子間配置 (近接 C-C 間距離 3.5 Å、角度  $\theta = 60^\circ$ ) での各電子カップリングおよび CT エネルギーを RB3LYP/cc-pVDZ 計算により算出し、FE, TT エネルギーには文献値を用いた[4]。求めた電子カップリングと振電相互作用を用いた 1 次元  $N$  量体モデルについて、式(1) より各エキシトン状態のポピュレーションの時間変化を求めた。2 量体から 18 量体までの結果より求めた TT 収率と SF レート  $k$  [ $\text{ps}^{-1}$ ] の  $N$  依存性を Fig. 1(b) に示す。エキシトンカップリング ( $V_{ex} = 34.22$  meV) を考慮した場合は、考慮しなかった場合に比べて、 $N$  の増大に伴い、TT 収率はやや低下するが、SF レートのサイズ依存性は顕著であり、 $N=8$  では約 3 倍の増大が見られた。詳細は当日報告する。

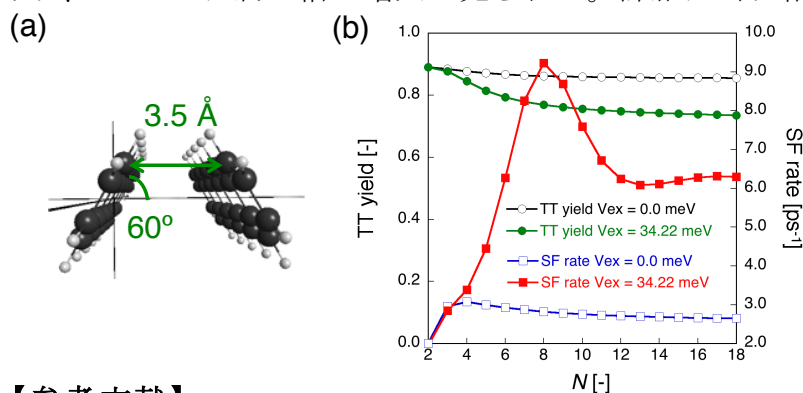


Fig. 1. Pentacene dimer model (a) and size dependences of TT yield and SF rate for  $N$ -mers ( $N = 2-18$ ) with excitonic coupling  $V_{ex} = 0.0$  and  $34.22$  meV at 300 K.

### 【参考文献】

- [1] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010).
- [2] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012).
- [3] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5737 (2017).
- [4] M. Nakano, S. Ito, T. Nagami, Y. Kitagawa, T. Kubo, *J. Phys. Chem. C* **120**, 22803 (2016).