

対称ヘテロ直鎖状ペンタセン 4 量体モデルの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・阪大基礎工²・阪大 CSRN³・阪大 IQIB⁴) ○中野 雅由^{1,3,4}・宮本 孟¹・徳山 和明²

Theoretical Study on Singlet Fission Dynamics of Symmetric Hetero Linear Pentacene Tetramer Models (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²School of Engineering Science, Osaka University, ³CSRN, Osaka University, ⁴IQIB, Osaka University) ○Masayoshi Nakano,^{1,3,4} Hajime Miyamoto,¹ Kazuaki Tokuyama²

Singlet fission (SF) is a photochemical process, where a singlet exciton splits into two triplet excitons, and has recently attracted much attention from the viewpoint of improving the photoelectric conversion efficiency of solar cells. In this study, we investigate the SF dynamics in a symmetric hetero linear tetramer model composed of two kinds of pentacene dimers with different intermolecular distances (r_i), where $r_1 = 4.0$ Å for the outer dimer and $r_2 = 4.0$ to 3.4 Å for the inner dimer, by numerical simulations based on the quantum master equation. The effect of the heterogeneity originating from the difference in these intermolecular interactions on the dynamics was clarified. The results show the usual increase in the population of the correlated triplet pair (TT), except for the middle $r_2 = 3.675$ Å, where the SF rate increases for $r_2 = 3.4$ Å compared to 4.0 Å. For the middle $r_2 = 3.675$ Å, however, it is found that there is a peculiar time evolution, where the TT population increases rapidly to 0.65 within 200 fs and then increases very slowly to 0.85 over 10 ps. From the relative relaxation factor analysis, it is found that this is due to the large superposition of singlet excitation and TT components in the region showing intermediate heterogeneity (around $r_2 = 3.675$ Å).

Keywords : Singlet Fission; Hetero Linear Molecular Aggregate; Quantum Master Equation; Pentacene; Exciton Dynamics

一重項分裂(SF)は、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であり、太陽電池の光電変換効率向上の観点から近年注目されている。本研究では、分子間距離(r_i)の異なる2種類のペンタセン2量体からなる対称ヘテロ線形4量体モデル(外側の2量体では $r_1 = 4.0$ Åに固定、内側の2量体では $r_2 = 4.0$ から 3.4 Åまで変化)におけるSFダイナミクスを、量子マスター方程式に基づく数値シミュレーション¹⁾により調べ、これらの分子間相互作用の違いに由来するヘテロ性がダイナミクスに与える影響を明らかにした。その結果、中間のヘテロ性をもつ $r_2 = 3.675$ Å付近を除いて、通常の相関三重項対(TT)のポピュレーション増加を示し、 $r_2 = 3.4$ Åの場合は 4.0 Åの場合に比べてSFレートが増加したが、中間の $r_2 = 3.675$ Å付近では、TTポピュレーションが200fs以内に0.65まで急激に増加し、その後10psかけて0.85まで非常に緩やかに増加するという特異な時間発展が見られた。相対緩和因子解析より、これは、中間ヘテロ性を示す領域($r_2 = 3.675$ Å付近)で、一重項励起成分とTT成分の大きな重ね合わせが生じることが原因であることが判明した。

1) M. Nakano et al. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 89.; *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 234305.