

## 分子内シングレットフィッションの 電子的相互作用解析と理論設計

○伊藤 聡<sup>1</sup>, 永海 貴識<sup>1</sup>, 久保 孝史<sup>2</sup>, 中野 雅由<sup>1</sup>

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

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

シングレットフィッション(singlet fission, SF)は光励起状態にある分子(一重項励起子)が隣接分子と相互作用して双方が三重項状態(三重項励起子対)へ遷移する過程である。このとき、二つの三重項励起子は互いに逆のスピンを持ち、全体で一重項を形成しているため、この遷移はしばしば ps 以下の速度で起きることが知られている<sup>1</sup>。SF は量子ドットなどで見られる多重励起子生成の有機化合物におけるアナロジーと考えることができ、そのためこれを用いた有機太陽電池の光電変換効率向上が期待されている。

SF のダイナミクスを支配する因子として現在重要と考えられているのは、(i) 一重項励起子と三重項励起子対のエネルギーが近い、または前者が後者よりやや高いこと<sup>2</sup>、(ii) 分子間の電子カップリングが十分に存在すること<sup>3</sup>、(iii) 振電カップリングが十分に存在すること<sup>4</sup>、などである。SF は複数の分子間の相互作用により生じるため、従来の研究の多くは固相を対象としており、この場合、電子カップリングは結晶構造(分子の相対配置)に強く依存する。しかし、結晶構造を制御することは一般に困難なため、電子カップリングを自在に制御する方法として、SF を起こしうる分子二つを化学結合で繋ぎ、分子内で SF を起こす方法が提案されている。2015 年に、典型的な SF 分子であるペンタセン二つを結合させた分子について溶液中で高効率な SF の発現が確認された<sup>5</sup>。そこでは Figure 1 に示す三種の異性体(置換基は省略)が合成・測定されたが、その SF 時定数  $\tau_{SF}$  は繋ぎ方に強く依存することが判明した。本研究ではこれらの系の電子カップリングを量子化学計算により解析し、この繋ぎ方に依る時定数の違いの原因を解明するとともに、分子内 SF 系の設計原理を提案することを目的とする<sup>3</sup>。

モデル分子として、Ref. 5 において合成された分子を選択した(Figure 1)。ただし、置換基は水素原子に置き換えた。Table 1 に、Green 関数法<sup>6</sup>より求めた有効電子カップリングの大きさ  $|V_{SF}|$ 、および以前に実験により測定された SF 時定数  $\tau_{SF}$  を示す。摂動論では SF 速度( $1/\tau_{SF}$ )は  $V_{SF}$  の二乗に比例すると考えられるが、これらの計算値と実験による速度の傾向は定性的に一致した。当日の発表では詳細な解析を示し、これをもとにした分子設計原理を提案する。

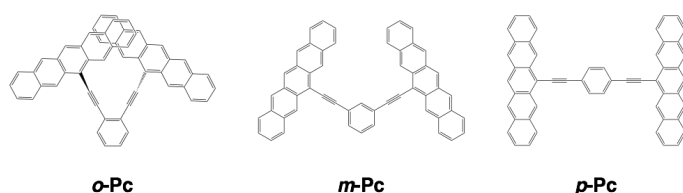


Figure 1. Molecular structures of model intramolecular singlet fission systems.

Table 1. Effective Singlet Fission Coupling  $|V_{SF}|$  [meV] and Experimental SF Time Constant  $\tau_{SF}$ <sup>5</sup> [ps]

	<i>o</i> -Pc	<i>m</i> -Pc	<i>p</i> -Pc
$ V_{SF} $	169	0.01	10
$\tau_{SF}$	0.5	90	2.7

[1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.

[2] Ito, S.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148.

[3] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *submitted*.

[4] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972.

[5] Zirzmeier, J. *et al. Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 5325.

[6] de Andrade, P. C. P.; Freire, J. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7811.