

### 3E03

## テトラセン二量体のシングレットフィッションにおける 二電子励起状態に関する振電相互作用の研究

(阪大院基礎工) ○伊藤 聡一、 中野 雅由

## Vibronic coupling effect on doubly excited state in singlet fission of tetracene dimer

(Osaka University) ○Soichi Ito and Masayoshi Nakano

### 【序論】

近年、有機太陽電池の光電変換効率を向上させるための一つの方法として、シングレットフィッション(singlet fission; SF)が注目を集めている[1]。SFは、量子ドットなどにおいて知られる、多重励起子生成の一種であり、光吸収により生成した励起子がより低いエネルギーをもつ複数の励起子へと分裂する過程である。SFの特徴としては、(i)主に有機化合物(の集合体)中で起きる光過程であること、(ii)最終生成物が二つの三重項励起子であること、などが挙げられる。(ii)の過程は近似的に以下のように表される。



ここで、二つの分子 A、B からなる二量体を考え、 $S_1S_0$ は分子 A 上の一重項励起子、 $D$ は分子 A と B 上にそれぞれ三重項励起子が存在し、かつそれらが相互作用して全体で一重項となっている状態(二電子励起状態)、 $T_1 + T_1$ は分子 A と B にある三重項励起子がそれぞれ独立に振る舞っている状態を示す。SFは一重項励起子から最終的にスピン状態の異なる三重項励起子を生成する過程であるにもかかわらず、その生成速度は数十 fs-数百 ps と非常に速いことが知られている[1]。これは SF が中間状態として  $D$ 、すなわち二つの三重項励起子が結合してできた一重項の状態、を介して起きるため、実質的にスピン許容遷移であるためである。また、SF が発熱的または等熱的に起きるためには、励起状態のエネルギーに関する条件  $E(D) - E(S_1S_0) < 0$  または  $\sim 0$  が成り立つことが必要であると考えられている[1, 2]。 $D$ 状態のエネルギーはしばしば独立した三重項励起子二つ分のエネルギー $2E(T_1)$ で近似される[1, 2]。

先に述べたように、SFは非常に高速な過程であるため、電子と原子核の運動(特に分子内振動)が関連し合った複雑なダイナミクスを示す可能性がある[3]。そこで本研究では、SFの初期過程に関わっていると考えられる、分子二量体における  $S$  状態(分子 A または B 上に一つの一重項励起子が存在する状態)および  $D$  状態の二つの状態に特に着目し、これら二状態間の遷移に関する分子振動の効果を量子化学計算により算出し、議論する。分子振動の効果を評価するため、この二状態間の遷移に関連する振電カップリング $\kappa_i^{(n)}$ および $\lambda_i^{(mn)}$ を算出した。ここで、 $m, n$ は透熱表示(diabatic representation)での電子状態  $S$  または  $D$  を表し、 $i$ は基準振動モードを表す。振電カップリングは核座標の変位に対するテイラー展開の係数として定義される[4]。

$$\kappa_k^{(n)} = \left( \frac{\partial H_{nn}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \quad (2)$$

$$\lambda_k^{(mn)} = \left( \frac{\partial H_{mn}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \quad (3)$$

ここで、 $Q_k$ は  $k$  番目の基準振動モードに沿った無次元変位の大きさを表す。微分は基底状態の安定構造に対する変位としてとる。

### 【計算】

モデル系として、実験的にも SF が起きることが確認されているテトラセンの二量体を考える。簡単のため、配向は $\pi$ 軌道が完全に重なった face-to-face 構造を仮定する。このとき、系の  $D_{2h}$  対称性により、固有状態  $S(1B_{1g})$  と  $D(2A_g)$  は透熱状態となる。分子間距離は光励起後に変動する可能性があるため[3]、4.2、4.5、5.0Å の三種類を考慮する。分子の構造、および振動モードは真空中の単分子に対して spin-flip TDDFT(BHLLYP)/6-311G\* レベルで求めた。励起状態の電子状態計算には complete active space self-consistent field (CASSCF)/6-31G\*法により求めた。振電カップリングは、各固有状態のエネルギーを振動モード方向に対する核座標変位の数値差分を行うことにより算出した。

### 【結果】

テトラセン二量体(分子間距離 4.2Å)において、S-D 状態間のエネルギー差は  $E(D)-E(S) = -0.442\text{eV}$  であり、S から D への遷移にはこのエネルギー差が障壁になると考えられる。さらに、この系における振電カップリングの計算結果を Table 1, 2 に示した。各カップリングについて、それが最も大きいものから三つの振動モードについてのみ載せている。 $\kappa_k^{(m)}$  は S、D 状態のエネルギー(対角項)を変化させる項であるが、その効果の大きさは各状態のエネルギーの勾配差に対応する  $\Delta\kappa_k = |\kappa_k^{(S)} - \kappa_k^{(D)}|$  で評価することができ、これが大きいと核座標の変位による S-D 状態間のエネルギー交差が起きやすいことを表す。Table 1 にあるように、1200–1600 $\text{cm}^{-1}$  の炭素-炭素の高速な伸縮振動(Figure 1a)において数百 meV 程度のカップリング  $\Delta\kappa_k$  を持つため、これらの状態間のエネルギー差は分子振動により非常に大きな影響を受けることが明らかになった。また一方で、S-D 状態間の遷移を表現する非対角項  $\lambda_k^{(SD)}$  は振動モードによって変化し、0–30meV 程度であった。これは、振動の効果を考慮しない場合の非対角項である電子カップリングの典型的な大きさ(< 5meV [5])よりもずっと大きい。また、その振動モードは  $\Delta\kappa_k$  が大きい振動モードより低い振動数を持った伸縮振動であった(Figure 1b)。これらの結果は、エネルギー障壁がある場合にも振動の効果によりエネルギー差の変化、および非対角項の増大が起きることにより S-D 状態間の遷移、すなわち SF が効率的に起きる可能性を示唆していると考えられる。分子間距離に対する依存性、結晶中での配向における結果は当日報告する。

Table 1. Vibrational frequencies and diagonal part of vibronic couplings

Mode $k/\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\kappa_k =  \kappa_k^{(S)} - \kappa_k^{(D)} $ [meV]
57/1271	192
65/1455	320
72/1623	191

Table 2. Vibrational frequencies and off-diagonal part of vibronic couplings

Mode $k/\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_k^{(SD)}$ [meV]
10/169	19
25/640	32
52/1193	14

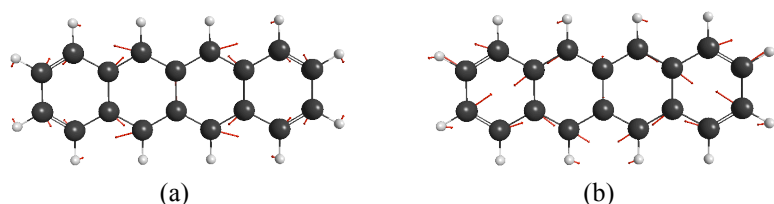


Figure 1. Normal modes of tetracene: (a) 65-th ( $1455\text{cm}^{-1}$ ) mode, (b) 25-th ( $640\text{cm}^{-1}$ ) mode.

【参考文献】 [1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] (a) Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) Ito, S. et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19729. (c) Minami, T. et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2133. [3] Zimmerman, P. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19944. [4] Köppel, H. et al. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59. [5] Chan, W.-L. et al. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321.