3P046

希薄溶液状態のペンタセンーラジカル誘導体における一重項分裂と励起状態ダイナミクス

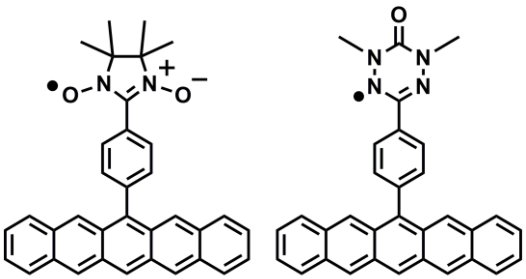
（阪市大院•理 [1]，阪市大複合先端研 [2]）〇清水 章皓 [1]，岸田 憲明 [1]，伊藤 亮孝 [1]，小澄 大輔 [2]，橋本 秀樹 [1,2]，手木 芳男 [1]

Singlet Fission and Excited-State Dynamics of Pentacene–Radical Derivatives in Diluted Solution

(Osaka City University) 〇Akihiro Shimizu, Noriaki Kishida, Akitaka Ito, Daisuke Kosumi, Hideki Hashimoto and Yoshio Teki

【序】一重項分裂は励起一重項状態の分子が基底状態の分子と反応して 2 分子の励起三重項状態種を生成する現象であり，1 光子で 2 分子以上の励起種を生成できるために太陽電池などへの応用が期待されている．この現象はこれまで固相や薄膜などの凝集相におけるアントラセンやペンタセンといった芳香族炭化水素を代表的な系として報告されてきた [1]．また，この現象はペンタセン誘導体の高濃度溶液 (≥10 mM) でもごく最近報告されたものの [2]，いまだ希薄溶液における報告例はない．

一方，ペンタセンは可視光下において酸素と容易に反応し分解する不安定な化合物であるが，昨年度我々はラジカル置換基を導入したペンタセン誘導体がその前駆化合物と比較して極めて安定であることを報告した [3]．電子的基底状態におけるペンタセンーラジカル誘導体の電気化学的特性および吸収スペクトルは，前駆化合物のものと同様であったことから，ペンタセンーラジカル誘導体の高い光安定性は励起状態の挙動の違いによるものと考えられる．そこで本研究では，これらのペンタセンーラジカル誘導体に対してフェムト秒およびナノ秒の過渡吸収分光測定を行い，それらの励起状態ダイナミクスの詳細を検討した．



Pn-Ph-NN　　Pn-Ph-OV

【実験】約 0.1 mM および 1.0 mM に調製した各化合物のジクロロメタン溶液をそれぞれ光路長 2 mm および 0.5 mm の薄層石英セル中においてアルゴン脱気し，フェムト秒およびナノ秒の過渡吸収分光測定 (励起波長: 590 nm) を行った．

【結果と考察】ペンタセンーラジカル誘導体の過渡吸収スペクトルでは，励起直後にペンタセン部位の励起一重項状態 (^{1}Pn*) に帰属される吸収帯が出現し，^{1}Pn*の吸収帯が減衰すると同時にペンタセン部位の励起三重項状態 (^{3}Pn*) に帰属される吸収帯が現れた．このスペクトル挙動の変化はこれまでに報告されているペンタセン誘導体のものと同様だったが，その時間スケールはピコ秒オーダーであり類似化合物のものより非常に速かった．このような非常に速い ^{1}Pn*から ^{3}Pn*への変換は，ラジカル置換

基の導入に伴う増強項間交差 [4] によるものと考えられ，ペンタセンーラジカル誘導体では ^{1}Pn*から ^{3}Pn*への高効率な変換が起こっていると予想できる．そこで，詳細なスペクトル解析から ^{1}Pn*から ^{3}Pn*への生成収率 (Φ_{ST}) を求めた．表 1 に示すようにいずれの化合物も両濃度において Φ_{ST} は 1 を超えた．この結果は希薄な本実験条件においても一重項分裂が起こっていることを示唆している．また Φ_{ST} の濃度依存性は，一重項分裂が二分子反応であるためにその濃度効果を表していると考えられる．

表 1. ペンタセンーラジカル誘導体の Φ_{ST}.

concentration	~0.1 mM	~1.0 mM
Pn-Ph-NN	1.30	1.41
Pn-PhOV	1.05	1.33

さらに，これらの化合物における過渡吸収ダイナミクスを詳細に検討した．ここでは例として，0.1 mM の **Pn-Ph-NN** およびその前駆化合物の ^{1}Pn*および ^{3}Pn*の吸収極大波長における過渡吸収信号の時間変化を，実験データに対するグローバルフィットによる解析結果とともに図 2 に示す．前駆化合物のダイナミクスは ^{1}Pn*の蛍光，内部転換，項間交差および ^{3}Pn*からの失活を考慮した解析モデル (黄色) により非常によく再現できたのに対して，**Pn-Ph-NN** においては同様のモデルでは充分なフィットが得られなかった．そこでさらに一重項分裂の寄与を考慮したモデルを導き解析することにより，緑色の曲線で示すように **Pn-Ph-NN** のデータを非常によく再現できた．以上より，励起状態ダイナミクスの解析からも一重項分裂の発現が支持された [5]．本講演では以上の詳細を報告する．

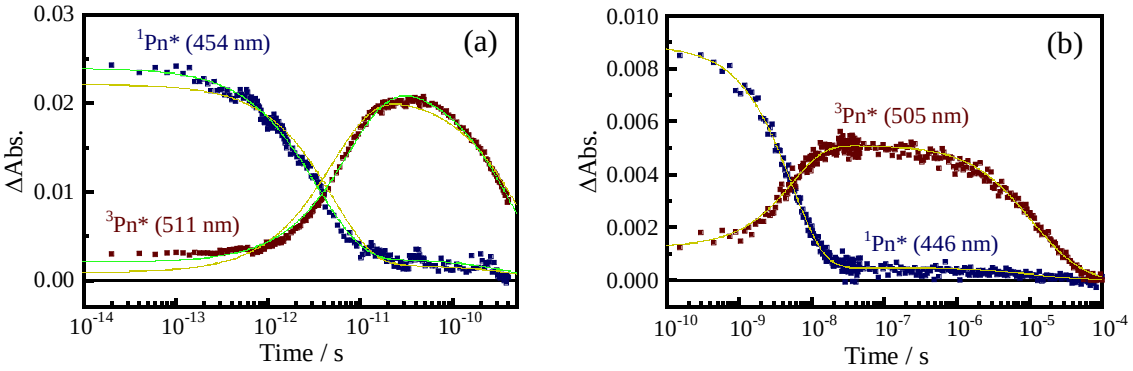


図 2. **Pn-Ph-NN** (a) およびその前駆化合物 (b) のジクロロメタン溶液 (0.1 mM) の過渡吸収ダイナミクス．緑色の曲線; 一重項分裂の寄与を考慮したモデルによる解析，黄色の曲線; 一重項分裂を含まないモデルによる解析

【参考文献】

[1] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6891–6936.
[2] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend, *Nature Chem.*, **2013**, 5, 1019–1024.
[3] 清水，岸田，伊藤，川中，小澄，橋本，手木，*第 7 回分子科学討論会 2013 京都 講演要旨*, **2013**, 2D06.: Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka and Teki, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6643–6647.
[4] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 294–305.: E. M. Giacobbe, Q. Mi, M. T. Colvin, B. Cohen, C. Ramanan, A. M. Scott, S. Yeganeh, T. J. Marks, M. A. Ratner and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3700–3712.
[5] A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6715–6719.