

3D03

## アセン誘導体結晶中の一重項励起子分裂機構の量子動力学的研究

(東北大 WPI-AIMR<sup>1</sup>, フランクフルト・ゲーテ大<sup>2</sup>, ベルギー・モンス大<sup>3</sup>,)

○田村宏之<sup>1</sup>, Miquel Huix-Rotllant<sup>2</sup>, Irene Burghardt<sup>2</sup>,  
Yoann Olivier<sup>3</sup>, David Beljonne<sup>3</sup>

## Quantum Dynamics of Singlet Fission in Acene Derivative Crystals

(WPI-AIMR Tohoku univ.<sup>1</sup>, Goethe univ.<sup>2</sup>, Univ. Mons<sup>3</sup>)

○Hiroyuki Tamura<sup>1</sup>, Miquel Huix-Rotllant<sup>2</sup>, Irene Burghardt<sup>2</sup>,  
Yoann Olivier<sup>3</sup>, David Beljonne<sup>3</sup>

【序】有機結晶や $\pi$ 共役高分子などの分子集合体中で一重項励起子が二つの三重項励起子へ分裂する現象は'Singlet Fission'と呼ばれ、一つの光子から二つの電子・正孔対を生成できることから有機太陽電池への応用も期待されている。三重項励起子の拡散長( $\sim\mu\text{m}$ )は一重項励起子( $\sim\text{nm}$ )より長いため、有機層を厚くできる利点も期待される。一重項励起子( $S_1$ )から三重項ペア(TT)が生成する過程では全スピンは保存され項間交差を伴わないため、サブピコ秒から数ピコ秒の高速の一重項分裂が観察されている。一重項分裂機構として、 $S_1$ からTTが二電子相互作用により直接生成する Direct 機構と、 $S_1$ から電荷移動状態(CT)を経てTTが生成する Super-exchange 機構が提案されている。

ペンタセンやその誘導体の TIPS ペンタセン結晶中(図 1A)では $\sim 100\text{fs}$ の超高速の一重項分裂が過渡吸収分光で観察されている[1]。この測定は $S_1 \rightarrow \text{TT}$ 遷移の過程で振動波束のコヒーレンスが保たれることを示唆している[1]。ペンタセンやテトラセンの一重項分裂の速度は温度に依存しないが[2]、テトラセン骨格を持つルブレン結晶中の一重項分裂は熱活性型で数十ピコ秒の時定数で起こる[3]。上記の分子の $S_1 \rightarrow \text{TT}$ 遷移はどれも発熱過程であるため、ルブレンのみで熱活性型一重項分裂が観察される理由はエネルギーレベルでは説明できない。

本研究では、コヒーレントな超高速一重項分裂を示す TIPS ペンタセンと熱活性型のルブレンに着目して、その対照的なメカニズムの起源を第一原理的な非断熱量子ダイナミクス計算に基づいて解明した[4]。

【方法】一重項分裂に関わる $S_1$ 、TT、CT 励起状態、及び電子状態と振動モードとの相互作用(振電相互作用)を含んだ透熱表現のハミルトニアンを考慮し、Multi-Configuration Time-Dependent Hartree 法による非断熱量子ダイナミクス計算を行った。 $S_1$ 、TT、CT のエネルギーレベル(対角項)と状態間相互作用(非対角項)を MRMP2 法による第一原理計算と断熱電子状態の透熱化により求め

た。各々の分子内振動モードとの振電相互作用を DFT 計算により求め、また状態間相互作用を変動させる重要な分子間振動モードを考慮した。

【結果と考察】MRMP2 計算による TIPS ペンタセンの Direct  $S_1$ -TT 二電子相互作用( $\sim 0.01\text{eV}$ )と Super-exchange  $S_1$ -CT-TT 経路の一電子相互作用( $\sim 0.08$ ,  $\sim 0.15\text{eV}$ )は十分に大きく、量子ダイナミクス計算は実験と一致する $\sim 100\text{fs}$  程度の超高速一重項分裂を示した(図 1B)。TIPS ペンタセンの CT 状態レベルは  $S_1$  より $\sim 0.4\text{eV}$  程度高いにも関わらず、 $S_1$ -CT-TT 経路の寄与が特に大きいことが分かった。ここで  $S_1$  励起直後に振動波束が Avoided-crossing を通過することで一重項分裂の過程でコヒーレンスが保たれる。

TIPS ペンタセンは結晶中で短軸方向にシフトした $\pi$ スタック構造(slip-stack)を取るのに対し、ルブレノ結晶中の平衡分子スタッキングは  $C_{2h}$  対称性を持つ(図 1A)。 $C_{2h}$  対称配置では  $S_1$ 、TT、CT 状態間相互作用は消えるので、一重項分裂は対称性を破る分子間振動モードに誘起されると考えられる。量子ダイナミクス計算により、ルブレノの熱活性型の一重項分裂は分子間非対称モードの振動励起が状態間相互作用を強めることで起こることが分かった(図 1C)。ルブレノの一重項分裂はインコヒーレントであり、また Direct  $S_1$ -TT 機構で起こる。

顕著なメカニズムの相違をもたらす $\pi$ スタッキングの対称性は、一重項分裂を起こす分子のデザインルールの一つとして重要だと考えられる。

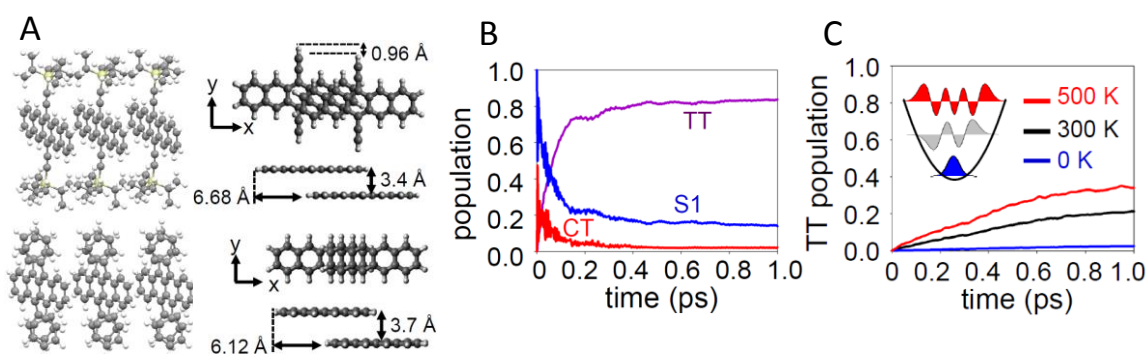


図 1 (A) TIPS ペンタセン(上)とルブレノ(下)の結晶中の $\pi$ 骨格のスタック構造。

(B) TIPS ペンタセンの一重項分裂の量子ダイナミクス計算による  $S_1$ 、TT、CT 状態のポピュレーション変化。(C) ルブレノの一重項分裂の温度依存性。初期波束の振動励起を Bose-Einstein 分布に基づいて考慮した。

[1] A. J. Musser et al., *Nature Phys.* **11**, 352 (2015).

[2] M. W. B. Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16680 (2013).

[3] L. Ma et al., *Phys. Rev. B* **87**, 201203 (2013).

[4] H. Tamura et al. *Phys. Rev. Lett.* (2015) in press.