

1G-07

オリゴリレン系のシングレットフィッションに関する 分子間パッキング効果の理論研究

(¹ 阪大院基礎工、² 阪大院理)

○永海貴識¹、伊藤聡一¹、久保孝史²、中野雅由¹

Theoretical study of intermolecular packing effects on singlet fission in oligorylenes
(¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ² Graduate School of Science,
Osaka University) ○Takanori Nagami¹, Soichi Ito¹, Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

【序】 シングレットフィッション (SF) は、発光分子の集合系内で光励起され生成した1つの一重項励起子が、隣接する別の基底状態にある分子と相互作用した後、2つの三重項励起子に分裂する現象である[1a]。2006年にSFによる有機太陽電池の光電変換効率向上の可能性が示唆されて以来[1b]、実験・理論両面から盛んに研究されている。励起エネルギー準位の観点から、以前我々は分子開殻性の指標であるジラジカル因子を基に、SF発現分子の設計指針を提案した[2a, 2b]。オリゴリレン系(Figure 1a)はこの指針に基づいて提唱されたSF候補分子系の一つであり[2b]、最近、オリゴリレン系に属すテリレンは実際にSFを発現することが報告された[3]。また、異なる結晶内分子配向をもつテリレン誘導体間では、同じ励起エネルギー条件下でもSFの効率が異なることが判明しており、分子間の相互作用が大きく影響を与えていると考えられる。ゆえに、SFにおける分子間相互作用を適切に評価し、高効率なSFを起こす分子配向を探索することは喫緊の課題である。そこで本研究では、SFの遷移確率に関する電子カップリングを種々のオリゴリレン二量体構造にて量子化学計算により算出し、SFに有効な分子間パッキングの設計指針構築を目指す。

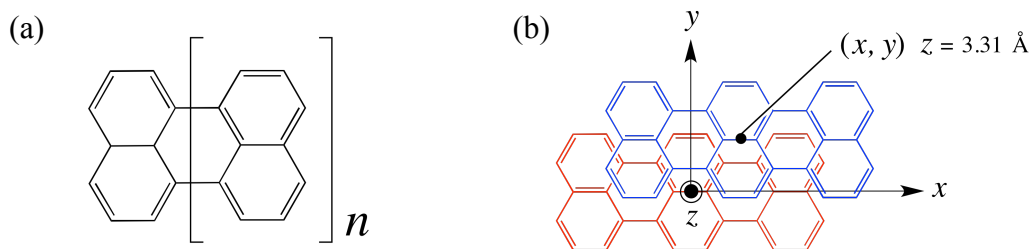


Figure 1. (a) Oligorylenes [terrylene ($n = 2$), quaterrylene ($n = 3$)]. (b) Terrylene dimer model. Interplane distance (z) is fixed at 3.31 Å. In quaterrylene dimer model, the axes definition is the same though z value is fixed at 3.41 Å.

【理論・計算】 SFにおける遷移確率はFermiの黄金律から、分子間の電子カップリングによって記述される。擬縮重摂動論における二次の展開を行うことで、電荷移動状態の電子カップリングへの寄与を取り入れることができ、次のSF遷移確率 w_{SF} を得る。

$$w_{\text{SF}} = 2\pi/\hbar |V_{\text{eff}}|^2 \rho(E_0) \quad (1)$$

$$|V_{\text{eff}}| = \left| \sqrt{3/2} \left(\langle h_A | F | h_B \rangle \langle h_A | F | l_B \rangle - \langle l_A | F | h_B \rangle \langle l_A | F | l_B \rangle \right) / \Delta E_{\text{CT}} \right|$$

ここで、 $\rho(E_0)$ はエネルギー状態密度、 $|V_{\text{eff}}|$ は有効電子カップリングであり、 F は Fock 演算子、 h_p は分子 p の HOMO、 l_q は分子 q の LUMO、 ΔE_{CT} は電荷移動状態と始状態（一重項励起状態）・終状態（相関三重項対状態）とのエネルギー差に関する項である。本研究では、対面テリレン二量体モデル (Figure 2) において、二分子の相対変位 (x, y) を変えることで生成する種々の二量体配置で $|V_{\text{eff}}|$ を算出した。また、クアテリレン二量体モデルおよび文献[3]で報告された実在テリレン結晶パッキング構造についても $|V_{\text{eff}}|$ を算出した。電子カップリングに関する Fock 行列要素は、Gaussian09 を用いて RB3LYP/6-31G(d) レベルで算出した。

【結果】 テリレン二量体モデルの $|V_{\text{eff}}|$ の計算結果を Figure 2 に示す。分子長軸 (x) 方向にスリップした構造において、 $|V_{\text{eff}}|$ が極大となる領域が存在することが判明した。このモデルにおいて $|V_{\text{eff}}|$ が最大となるのは、 $(x, y) = (0.0, 0.70 \text{ \AA})$ のスリップ構造であり、これは一方の分子を分子長軸方向に炭素(C)-炭素(C)結合長の半分だけずらして重ねた配置に相当する。当日の発表では、電子カップリング行列要素のフロンティア軌道分布に基づく解析、クアテリレン二量体モデルおよび実在テリレン結晶配向での $|V_{\text{eff}}|$ の計算結果についても報告する。

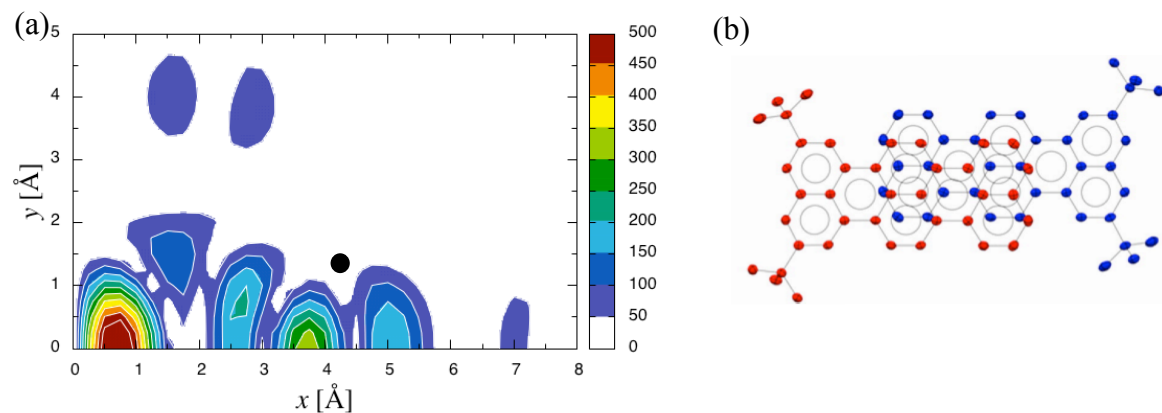


Figure 2. (a) Intermolecular configuration dependence of $|V_{\text{eff}}|$ [meV] in terrylene dimer model. The black circle in Figure 2a corresponds to the real crystalline packing shown in Figure 2b.

【参考文献】

- [1] a) M. B. Smith and J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. b) M. C. Hanna, A. J. Nozik *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- [2] (a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) T. Minami, S. Ito, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. (c) M. Nakano, *Chem. Rec.* **2016**, DOI: 10.1002/tcr.201600094.
- [3] S. W. Eaton et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4151.