

## ルブレン薄膜における一重項励起子分裂ダイナミクスの 集合構造依存性

(京大院・理) ○高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰

### Assembly structure dependence of singlet exciton fission dynamics in rubrene thin films

(Kyoto University) ○Shota Takahashi, Kazuto Yamada, Shunsuke Tanaka,  
Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto

【序】 一重項励起子分裂 (SF) とは、光励起によって生じた一重項励起子 ( $S_1$ ) が、2つの三重項励起子 ( $T_1$ ) に fs ~ ps の時間領域で分裂する過程であり[1]、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させる可能性があるとして注目を集めている。SF 過程は、中間状態としてトリプレット二量体が全体としてシングレットを形成する multiexciton 状態 ( $1(TT)$ ) を経由すると考えられている。SF の速度を決定するのは  $S_0S_1$  状態と  $1(TT)$  状態の電子的結合  $\langle S_0S_1 | H | 1(TT) \rangle$  であるが、ポリアセン系の分子では、2分子が HOMO→LUMO 遷移モーメントに平行な方向に slip stack した場合にこの電子結合は大きくなり、垂直な方向に slip stack した配置では対称性からゼロになる[2]。前者としてはペンタセン等の herringbone 構造を有する結晶が知られ、後者の例としてルブレン単結晶が挙げられる。我々はこれまでに  $\langle S_0S_1 | H | 1(TT) \rangle$  がゼロと考えられるルブレン単結晶においても、対称性を破る振動モードの励起により超高速 SF が起きうることを見出してきた[3]。ルブレン分子は孤立状態ではテトラセン骨格の捻れた  $D_2$  対称性の構造が安定構造であり、真空蒸着による成膜で形成される非晶質構造膜においては分子は捻れた構造をとっていると予想されている[4]。従って、非晶質膜においては先に述べた対称性による電子的結合の制約が著しく緩和されると期待され、SF を含む電子励起状態ダイナミクスの集合構造依存性を明らかにするために、非晶質ルブレン薄膜の過渡吸収測定を行った。

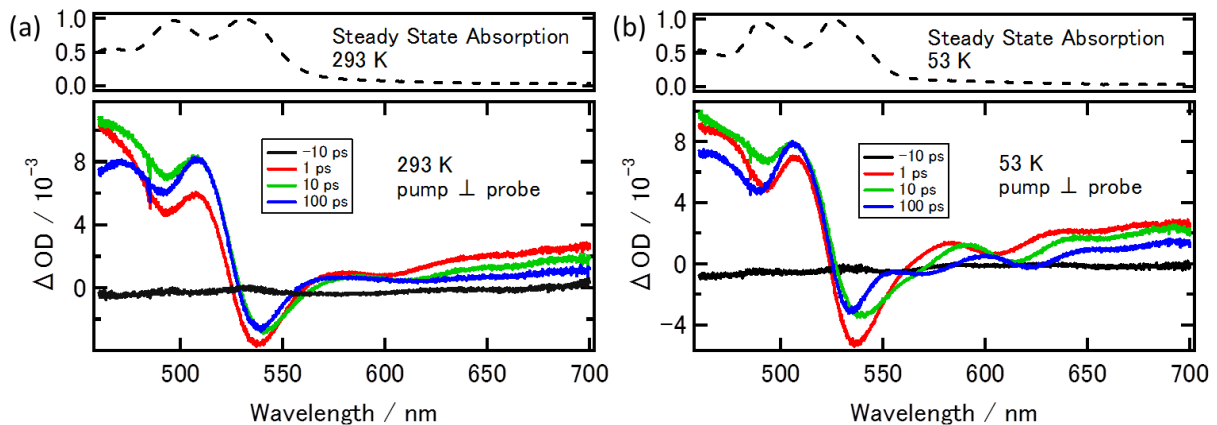


図1 異なる温度での非晶質膜ルブレンの過渡吸収スペクトル (a) 293 K (b) 53 K

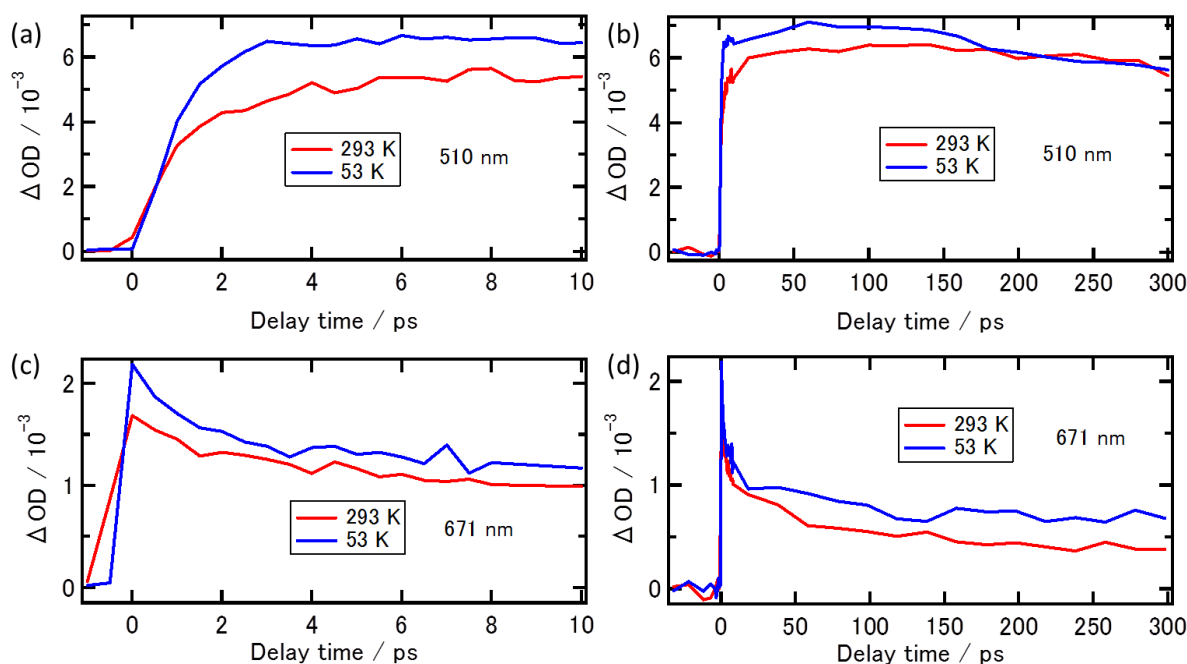


図2 (a),(b) 510 nmでの過渡吸収強度の時間変化 (c),(d) 671 nmでの過渡吸収強度の時間変化 (a),(c)  $-1 \sim 10$  ps (b),(d)  $-30 \sim 300$  ps

【実験】 非晶質ルブレ薄膜は、石英るつぼに入れたルブレ粉末 (Aldrich, 99.99 %) を高真空中で抵抗加熱し、室温の石英基板上に成膜した。蒸着速度と膜厚はそれぞれ  $8 \text{ nm / min}$ ,  $400 \text{ nm}$  であった。試料はヘリウムクライオスタッド付きの真空セルに保持し、 $53 \text{ K}$  まで冷却できるようにした。過渡吸収分光測定は、Ti : Sapphire 再生増幅器 ( $800 \text{ nm}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $150 \text{ fs}$ ) の第二高調波 ( $200 \text{ fs}$ ,  $1 \text{ mJ / cm}^2$ ) をポンプ光とし、基本波をサファイア板に集光して発生させた白色光をプローブ光として行った。

【結果・考察】 図1に  $293 \text{ K}$  および  $53 \text{ K}$  での過渡吸収スペクトルを示す。両者とも励起直後、 $600 \text{ nm}$  よりも長波長の領域に  $S_1$  由来のブロードな吸収が観測され、その信号の減衰とともに  $510 \text{ nm}$  付近の吸収量の増大が観測された。後者は  $T_1 \rightarrow T_N$  吸収に帰属され[5]、SFに伴う  $T_1$  の増大に対応すると考えられる。図2に  $293 \text{ K}$ ,  $53 \text{ K}$  における  $510 \text{ nm}$ ,  $671 \text{ nm}$  の過渡吸収強度の経時変化を示す。単結晶ルブレ[3]では時定数約  $25 \text{ ps}$  の熱活性型 SF が顕著に観測されたが、非晶質膜ルブレでは SF の時定数は約  $2 \text{ ps}$  であり、その時定数・ $T_1$  収量に顕著な温度依存性は観測されなかった。従って、非晶質膜ルブレでは SF 機構は本質的に単結晶と異なっており、集合構造に依存した SF ダイナミクスが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] M. B. Smith, *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010).
- [2] M. B. Smith, *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).
- [3] K. Miyata *et al.*, *Ultrafast Phenomena XIX*, **162**, 218 (2015).
- [4] M. Kytka, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 214507 (2009).
- [5] L. Ma, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8307 (2012).