

共有結合二量体のシングレットフィッションダイナミクスの理論研究

(阪大院基礎工¹, 阪大院理²) ○伊藤 聡一¹, 永海 貴識¹, 久保 孝史², 中野 雅由¹

Theoretical study on singlet fission dynamics in covalently-linked systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Graduate School of Science, Osaka University²) ○Soichi Ito¹, Takanori Nagami¹, Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

【序】シングレットフィッション(singlet fission, SF)は π 共役分子などの色素集合体において、一重項励起子が二つの三重項励起子へと分裂する、電子励起状態における状態遷移過程である¹。SFを起こすためには、(i)色素の励起状態エネルギー準位マッチング、(ii)色素間の π 軌道重なり相互作用(=電子カップリング)、(iii)振電相互作用が重要になると考えられている。(i)について、我々は開殻性を用いた分子設計指針を提案し、またこれにより種々の分子を設計してきた²。(ii)については様々な単結晶および多結晶においてその相互作用の違いが引き起こす効果について調べられてきた。一方、これら固相と比べ、色素間の相互作用を容易に制御できる利点から、化学結合で二つの色素を繋いだ、共有結合二量体のSFが研究されてきた。最近、我々は、この共有結合二量体SF系において、様々な大きさの電子カップリングの系を設計する指針を理論的に見出した³。また、(iii)についても tetracene 二量体モデルを用いてSFに重要となる振電相互作用を明らかにした⁴。本研究では、(i)の条件を満たすことが知られている terylene を用い^{2b}、文献[3]の方法に基づいて設計した種々の分子内SF系をモデル系として、それらの電子状態、および励起状態ダイナミクスの詳細を明らかにする。特に、従来あまり着目されてこなかった遷移双極子-遷移双極子型相互作用 J_{ex} のもたらす効果に着目する。これらにより、SF機構の理解の深化と有用なSF物質設計のための指針を得ることを目的とする。

【モデル系】考慮するモデル分子を Figure 1 に示す。これらは基本骨格として色素部分に terylene、橋部分に dihydro-*as*-indacene もしくは dihydro-*s*-indacene を持つ。図中赤線で示すように、*o*-、*m*-、*p*-位でそれぞれ色素と共役している。さらに、Figure 1 上段の三分子は色素二つが H-aggregate 的に配向し、下段の三分子は J-aggregate 的に配向している。

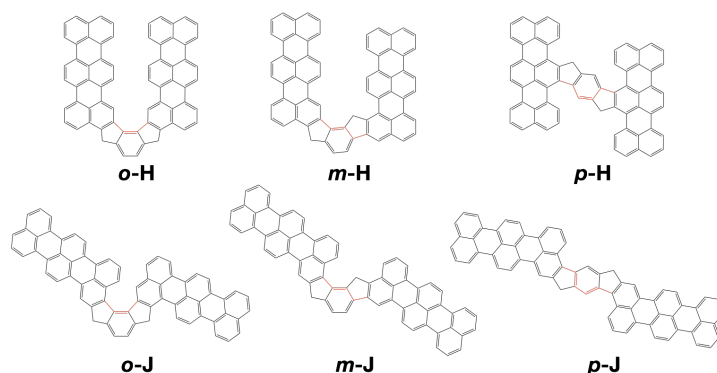


Figure 1. Molecular structure of covalently-linked singlet fission model systems. Red lines indicate π -conjugation between two chromophores through dihydroindacenes.

【結果】Figure 1 の分子に対し、電子状態計算を LC-BLYP/6-31G**により行った。電子カップリングの大きさの指標として、擬縮退二次摂動論に基づく有効SFカップリング V_{SF} をとり³、Table 1 にその結果を示す。 V_{SF} は H-型および J-型のそれぞれで、*o*-体 > *p*-体 > *m*-体の順であった。この傾向は以前に pentacene の二量体にて得られた結果とも一致する³。また J_{ex} は、色素間の距離が近い *o*-体で大きく、*p*-体で小さかった。その符号は Figure 1 上段の H-型で正、J-型で負であった。

以上の電子状態計算により得られた情報をもとに、マルコフ近似での量子マスター方程式^{5a}を用いて、片方の色素に一重項励起子が局在した状態を始状態とし、 $T = 300$ K での励起状態ダイナミクスを調べた。振電相互作用パラメータはこの種の縮環炭化水素系でよく用いられる、再配向エネルギー $\lambda = 50$ meV と特性振動数 $\Omega = 180$ meV を採用した。まず始めに、 $J_{ex} = 0$ とおいた仮想系を考え、これについて *o*-H と *o*-J の励起状態ダイナミクスの結果を Table 2 に示す。 $J_{ex} = 0$ の場

合、**o-H** と **o-J** はそれぞれ時定数 17.4 fs と 40.4 fs の非常に高速な SF を起こし、またその三重項収率 Φ_{SF} (収率 1 で一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成することを示す) はそれぞれ 0.575 と 0.834 であった。これに Table 1 に示す J_{ex} を考慮して再度ダイナミクスを計算すると、SF 時定数は **o-H** で 0.2 倍に、**o-J** で 0.5 倍にそれぞれ小さくなった。また、その収率は **o-H** で 0.575 から 0.113、**o-J** で 0.834 から 0.778 へとそれぞれ減少した。**o-H** は **o-J** に比べて J_{ex} の大きさが二倍あり、これが **o-H** において **o-J** より顕著に J_{ex} の効果が現れた理由と関連していると考えられる。

以上の結果を相対緩和因子 (relative relaxation factor (RRF))^{5b} を用いて解析した。RRF は電子状態 (固有状態) 間の配置間相互作用と振電相互作用と関連しており、正味の遷移速度を与える。Figure 2 にその解析結果を示す。Figure 2(a) に示す diabatic state について J_{ex} 以外の各電子カップリング項を考慮し対角化すると、Figure 2(b)(c) から、**o-H** と **o-J** ではいずれも最低励起状態は TT が主寄与であることがわかる。また、このとき RRF は S_1S_0/S_0S_1 主寄与の二状態間が最大であり、TT 主寄与の状態へは低い方の S_1S_0/S_0S_1 主寄与の状態を主に経由することがわかった。一方、 J_{ex} を考慮すると、**o-H** では大きな J_{ex} による状態スプリットにより、最低励起状態が S_1S_0/S_0S_1 主寄与のものに入れ替わり、これへ向かう非常に大きな RRF が存在した (Figure 2(b) 太線)。**o-J** では J_{ex} を考慮した場合、 J_{ex} の大きさが **o-H** ほど大きくなく、最低励起状態の交替は起こらず、TT 主寄与のままであった。これらの違いから、**o-H** においてのみ、 J_{ex} の効果により大きく TT 収率が低下したと考えられる。発表当日には *m*-体、*p*-体との比較、charge-transfer 状態のエネルギー準位依存性なども報告する。

Table 1. SF and transition dipole–transition dipole coupling constant [meV]

	SF coupling V_{SF}			J_{ex}		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
H	15.2	-0.3	-6.6	83.1	52.7	22.9
J	40.4	-0.1	7.8	-47.4	-35.5	-24.6

Table 2. SF time constant [fs] and yield by the second order quantum master equation

Molecule	SF time constant [fs]		SF yield Φ_{SF} (≤ 1)	
	J_{ex} なし	J_{ex} あり	J_{ex} なし	J_{ex} あり
o-H	17.4	3.5	0.575	0.113
o-J	39.7	20.8	0.834	0.778

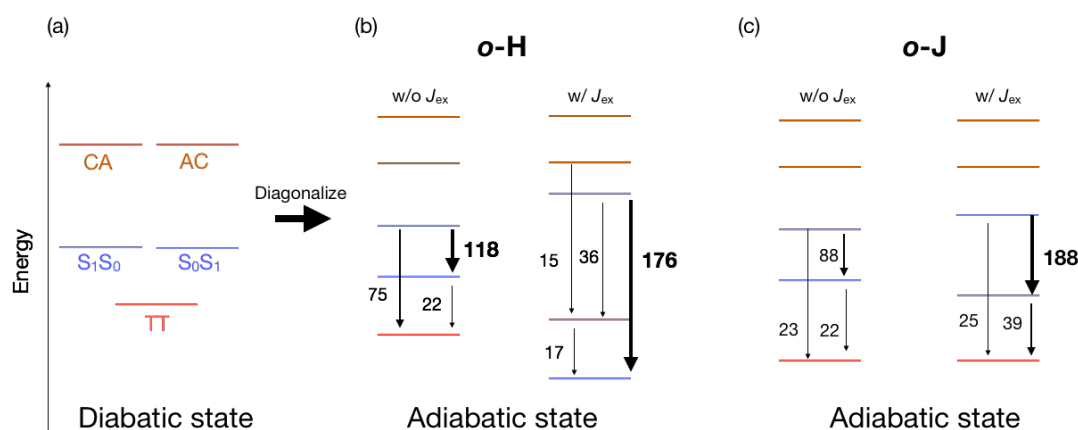


Figure 2. Diabatic energy of covalently-linked systems (a), adiabatic energy and relative relaxation factor (RRF) [ps^{-1}] in (b) **o-H** and (c) **o-J**. In (a), the red line indicates TT state, blue S_1S_0/S_0S_1 states and brown charge-transfer states (cation–anion and anion–cation pairs). In (b) and (c), the colors correspond to the main configuration in an adiabatic state. Small arrows indicate small RRF and big arrows large RRF.

【参考文献】 [1] J. Michl, M. B. Smith *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] (a) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. [3] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. A* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07153. [4] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972. [5] (a) 中野、永海、伊藤、久保, 第 10 回分子科学討論会ポスター**1P-126** (2016) (b) M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita and K. Yamaguchi *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422.