

テリレンの高効率シングレットフィッションを目指した 振電相互作用設計に関する理論研究

¹阪大院基礎工, ²分子科学研究所

○永海貴識¹, 伊藤聡一², 當波孝凱¹, 岡田健治¹, 中野雅由^{1,2}

Theoretical Study on the Design of Vibronic Coupling toward Efficient Singlet Fission in Terrylenes

○Takanori Nagami¹, Soichi Ito², Takayoshi Tonami¹, Kenji Okada¹, Masayoshi Nakano^{1,2}

¹Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

²Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 Singlet fission (SF) is a photophysical process, where a singlet exciton splits into two triplet excitons, and has attracted much attention due to its potential to improve photoelectric conversion efficiency in organic solar cells. Recently, several studies reported that vibronic coupling (VC) affects SF efficiency significantly in addition to the excitation energy matching and the electronic couplings. On the other hand, by VC density (VCD) analysis, we can further explore the microscopic origin of VC in terms of chemical structure, because VCD represents spatial contribution to VC by partitioning into electron density and potential derivative contributions. In this study, using VCD analysis, we investigate the relationship between the VC nature and chemical structures for terrylene, where efficient SF has been predicted and observed recently. Since SF is expected to be contributed by several different exciton states, we conduct VCD analysis for each exciton state.

【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系において、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光物理化学現象であり、有機太陽電池の光電変換効率向上の可能性から、近年盛んに研究されている。特に、SF過程に関係する励起エネルギー準位に基づいた弱開殻性を有するSF色素単分子の設計や、色素間の電子カップリングに基づいた分子配向の設計について、次々と新しい知見が得られている[1]。これらの知見に加え、SF過程での電子状態変化とそれに伴う原子核振動緩和との相互作用、すなわち振電相互作用 (vibronic coupling, VC) が、SF効率に大きな影響を与えることが報告されており、特にVCの増大はSF速度を向上させる可能性が示唆されている[2]。他方、近年提案されたVC密度[3]により、VCに対する空間的寄与の解析が可能となり、SFにおけるVCと化学構造との関係をより詳細に議論することができるようになった[4]。本研究では、前述の弱開殻性 (エネルギー整合) 条件から高効率SF分子と提案されたテリレン[1b]について、SFに関係するエキシトン状態におけるVC密度の解析を行う。また、テリレン骨格の炭素原子の一部を窒素原子に置換した分子 (7,8,15,16-tetraazaterrylene, TAT) も対象とし、化学修飾による電子状態変化がVCに与える影響について検討し、SF効率向上のためのVCの設計指針について議論する。

【理論・対象モデル】 本研究では、電子ハミルトニアンにおける対角項、すなわちSF

に関するエネルギー準位に関する振電相互作用である Holstein coupling に注目する。透熱エキシトン電子状態 m と振動モード α との振電相互作用の大きさ V_{α}^m (VC constant, VCC) は、VC 密度 $\eta_{\alpha}^m(\mathbf{r})$ の空間座標 \mathbf{r} に関する積分値として次式(1)で表される[3]。

$$V_{\alpha}^m = \int d\mathbf{r} \eta_{\alpha}^m(\mathbf{r}), \quad \eta_{\alpha}^m(\mathbf{r}) = \Delta\rho^m(\mathbf{r}) \times v_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\rho^m(\mathbf{r})$ は状態 m と参照状態（ここでは基底状態）との電子密度差であり、 $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ は核-電子ポテンシャルの振動モード α 方向に関する座標微分である。 $\eta_{\alpha}^m(\mathbf{r})$ はこれらの積として定義され、電子状態 ($\Delta\rho^m(\mathbf{r})$) と原子核振動 ($v_{\alpha}(\mathbf{r})$) それぞれの寄与に分けた解析が可能である。SF モデルの電子状態 m として、テリレンおよび TAT の二量体 (Fig. 1) の SF 始状態 S_1S_0 、カチオンとアニオンからなる中間遷移電荷移動状態 CT、終状態 (TT) を仮定し、SF に寄与する電子カップリングの値が大きくなる、分子長軸方向に 1.2 Å ずらして重ねた slip-stack 配置にて、単量体の振動モードの重ね合わせとして近似した VC 密度および VCC を算出した。

【結果・考察】 Fig. 2(a), (b) にテリレン、TAT の各 CT 状態における VCC の計算結果をそれぞれ示す。テリレンでは $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の低振動数領域において顕著なピークが見られ、一方 TAT では低振動数領域だけでなく、高振動数領域 ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) においても VCC の値が増大していることがわかり、芳香環内窒素原子置換が SF 速度増大に有利な化学修飾であることが示唆される。VC 密度による VCC の解析の一例として、高振動数領域におけるある C-C 伸縮振動モード (Fig. 2(a), (b) 中矢印、テリレン: 1576 cm^{-1} , TAT: 1606 cm^{-1}) の VC 密度を Fig. 2(c), (d) にそれぞれ描画する (単量体カチオンのみ示す)。Fig. 2(c) では分子全体に分布が広がっているが、Fig. 2(d) の TAT では末端ナフタレン部位に VC 密度が局在しており、さらに、窒素原子置換による $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ の変化がこのような局在性の違いに起因していることが判明した。詳細は当日報告する。

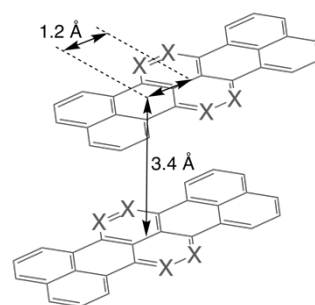


Fig. 1. Dimer model of terrylene (X = CH) and TAT (X = N).

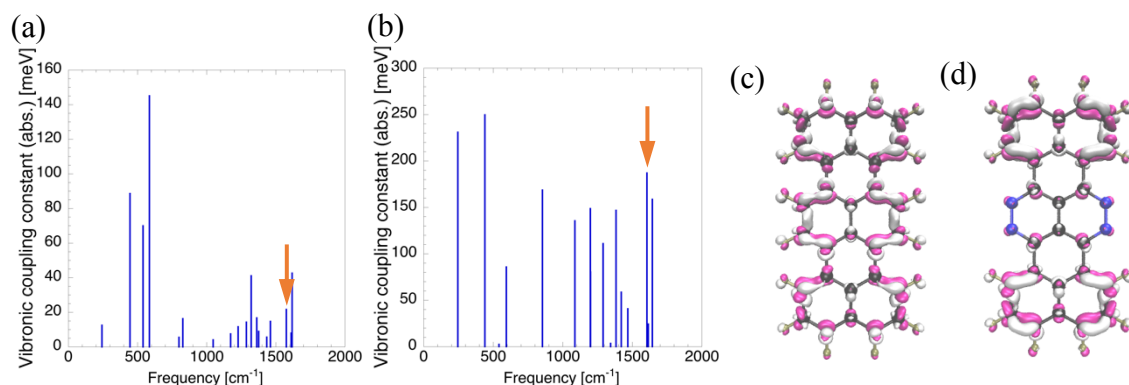


Fig. 2. Absolute values of VCC in CT states for (a) terrylene and (b) TAT, VCD in the cationic states of the monomer for (c) terrylene at 1576 cm^{-1} and (d) TAT at 1606 cm^{-1} with isosurface of 5×10^{-5} a.u. (indicated by arrows in Fig. 2(a) and 2(b), respectively).

【参考文献】

- [1] (a) M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). (b) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). (c) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **34**, 85 (2018).
- [2] M. Nakano, S. Ito, T. Nagami, Y. Kitagawa, T. Kubo, *J. Phys. Chem. C* **120**, 22803 (2016).
- [3] T. Sato et al. *J. Phys. Conference Series* **428** 012010 (2013).
- [4] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4972 (2015).