

一重項分裂誘起三次非線形光学特性の 分子間パッキング効果に関する理論研究

阪大院基礎工

○當波孝凱, 永海貴識, 山根正暉, 岡田健治, 岸亮平, 中野雅由

Theoretical Study on Intermolecular Packing Effect of Third-Order Nonlinear Optical Properties Induced by Singlet Fission

○Takayoshi Tonami, Takanori Nagami, Masaki Yamane,
Kenji Okada, Ryohei Kishi and Masayoshi Nakano

Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Nonlinear optical (NLO) phenomena have attracted much attention due to its potential for wide applications to future optoelectronics. Our previous studies have predicted that weak open-shell molecules have the possibility to enhance the second hyperpolarizability (γ), which is microscopic origin of third-order NLO property at molecular scale, by increasing the spin-multiplicity. Meanwhile, pentacene is known to have a weak open-shell singlet character and to efficiently create triplet excitons by singlet fission (SF) process. Therefore, pentacene is expected to be a good prototype for a new class of NLO materials by combining the small open-shell singlet character for efficient SF molecules and the design guideline for open-shell NLO systems. In this study, we investigate γ at the correlated triplet pair (TT) states created by SF process in various pentacene dimer configurations to explore the optimal molecular packing for SF-induced third-order NLO phenomena.

【序】 レーザー光のような強い光を物質に照射すると、光電場の高次に比例する非線形分極が誘起され、それに起因する様々な非線形光学(NLO)現象が生じる。特に三次NLO現象は、将来の光エレクトロニクスへの多様な応用が期待されているため、理論と実験の両面から盛んに研究がなされている。高効率なNLO現象の実現のためには、三次NLO物性の分子レベルの起源である第二超分極率(γ)の大きな分子系を見出すことが必要である。我々は、以前の理論研究において、(i)中間開殻一重項系が大きな γ を示すこと[1]、(ii)小さな開殻性を有する系ではスピン多重度の増加に伴い γ が増大すること[2]を明らかにした。(i)については数多くの高精度量子化学計算や実験による検証が行われ分子設計指針としての有用性が示される一方、(ii)については一般的に開殻性の小さな系では高スピン状態の生成が容易ではなく、実在系における適用性は未解明であった。

他方、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂(singlet fission, SF)という現象が、高効率に三重項を生成する過程として注目されている[3]。SFに関する励起エネルギーの観点から、以前我々は、開殻性に基づくSF発現分子の設計指針を提案した[4]。これにより、小さな開殻性を有する系が高効率SFの候補分子となることを見出している。実際に、弱開殻性を有するペンタセンは、その集合系で高効率にSFを起こし三重項励起子を生成することが知られている。これらSFと(ii)の開殻NLO設計指針を組み合わせると、ペンタセンはSF誘起の新奇開殻NLO系となることが期待される。そこで本研究では、種々のペンタセン二量体モデル構造においてSFにより生成される相関三重項状態(TT)における γ を量子化学計算により算出し、SF誘起三次NLO現象に有効的な分子配向を探索した。

【計算手法】ペンタセンの Herringbone 型結晶構造から SF 二量体モデルの二分子相対配置として **A, B** (Fig. 1(a))を検討した[5]。**A** は長軸方向へのスリップがないのに対し、**B** はベンゼン環が約 1 個分(2.2 Å)ずれ重なった配向をしている。また、対面二量体モデル(Fig. 1(b))を単量体に対して SF-BHLYP/6-311G*レベルで最適化した構造を用いて構築した。対面二量体モデルでは、二分子間の相対変位(x, z)を変化させることで生成する種々の二量体配置を考える。 γ の長軸(z 軸)方向成分を LC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-311+G*レベルで有限場法を用いて算出した。

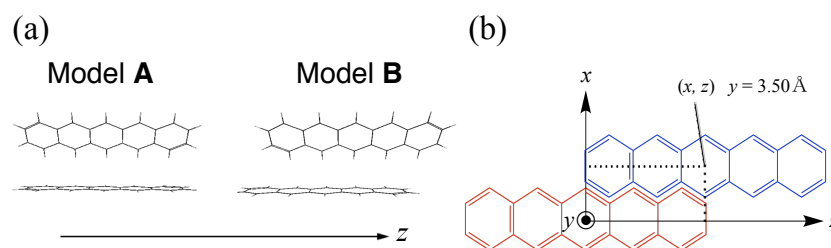


Fig. 1. Molecular packing of (a) herringbone and (b) face-to-face slip stack pentacene dimer models.

【結果・考察】二量体モデル **A, B** において算出した各スピン状態の γ_{zzzz} を Table 1 に示す。我々の設計指針通り、基底状態 S_0S_0 から SF で生成する相関三重項対 TT へとスピン状態が変化すると γ が增大することが判明した。さらに、モデル **B** の $^1(TT)$ における γ はその増大が顕著であり、 $^1(TT)$ は分子配向依存性を有することが示唆される。次に、対面二量体モデルを用いて $^1(TT)$ における γ の分子間配向依存性を検討した。このモデルにおいて算出した二量体 $^1(TT)$ 状態の γ 値を、単量体三重項状態(T_1)において算出した γ 値(5.71×10^5 a.u.)で割った値(単量体からの増大率)を Fig. 2 に示す。 $^1(TT)$ の γ が最大となるのは(x, z) = (1.5 Å, 7.0 Å)のスリップ構造であり、単量体 T_1 に比べ 10.3 倍(58.7×10^5 a.u.)の増大を示した。この顕著な γ 増大の起源を明らかにするため自然軌道や超分極率密度の空間分布を用いた解析を行った。さらに、各二量体配置において SF 速度に関する電子カップリング $|V_{SF}|$ を算出した。詳細な結果は当日報告する。

Table 1. Spin state dependence of γ_{zzzz} [a.u.]

| Model | S_0S_0 | $^1(TT)$ | $^5(TT)$ |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A | 1.66×10^5 | 5.22×10^5 | 5.32×10^5 |
| B | 1.86×10^5 | 9.33×10^5 | 6.00×10^5 |

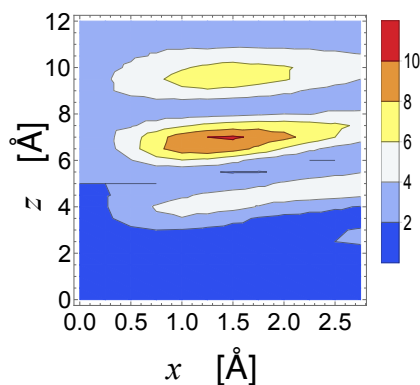


Fig. 2. Intermolecular packing dependence of $\gamma_{zzzz}(^1(TT), \text{dimer})/\gamma(T_1, \text{monomer})$ in pentacene dimer models.

【参考文献】

- [1] M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236.
- [2] H. Matsui *et al.*, *Phys. Rev. A* **2016**, *94*, 042515.
- [3] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
- [4] (a) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *34*, 85.
- [5] D. Holmes *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399.