

構造緩和と溶媒効果に着目したドナー-アクセプター連結分子の励起状態緩和過程の解析

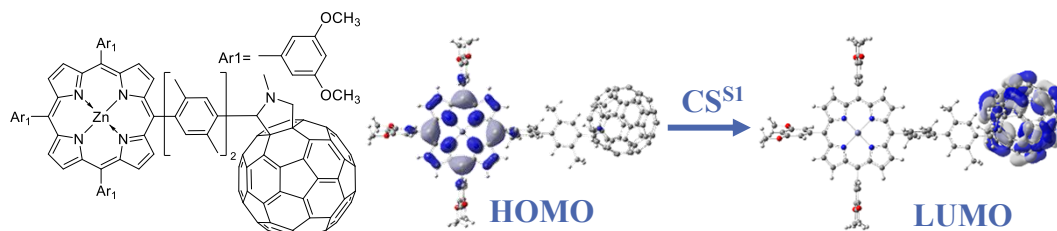
(京大院工¹・京大 ESICB²・京大福井センター³・京大 iCeMS⁴) ○木村 南¹・佐藤 啓文^{1,2,3}・今堀 博^{1,4}・東 雅大^{1,2}

Elucidation of photoexcited relaxation process of donor-acceptor linked molecule focused on structural relaxation and solvation effect (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*ESICB, Kyoto University*, ³*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ⁴*iCeMS, Kyoto University*) ○Minami Kimura¹, Hirofumi Sato^{1,2,3}, Hiroshi Imahori^{1,4}, Masahiro Higashi^{1,2}

Photoinduced electron transfer and charge separation are important processes for artificial photosynthesis and organic solar cells. The photoexcited relaxation pathways of ZnP-xy₂-C₆₀, which is one example of the donor-acceptor (D-A) linked molecules, were characterized by time-resolved transient absorption spectroscopy¹⁾. However, the detailed process is still unknown because some intermediate states cannot be identified by the measurement. It is also difficult to quantitatively evaluate the charge-separated states with theoretical methods. In this study, we analyzed the locally-excited and charge-separated states of ZnP-xy₂-C₆₀ in polar solvent with the time-dependent density functional theory and dielectric continuum solvation model. The calculated relaxation pathway is found to be consistent with the experimental results. It is also found that structural relaxation and solvation effect in the excited states are important for the proper description of photoexcited relaxation process.

Keywords: photoinduced electron transfer; charge-separated state; structural relaxation; solvation effect; donor-acceptor-linked molecules

太陽電池や人工光合成において光誘起電子移動と電荷分離は重要な過程である。ドナー-アクセプター連結分子の一つである ZnP-xy₂-C₆₀ の光励起緩和過程は時間分解過渡吸収分光法を用いて解析されてきた¹⁾。しかし、緩和途中の状態が不明であるなど未解明の部分も多い。また、理論計算で電荷分離状態を定量的に解析することは困難である。本研究では極性溶媒中の ZnP-xy₂-C₆₀ の局所励起状態や電荷分離状態を時間依存密度汎関数法と連続誘電体モデルを用いた理論計算で解析した。計算した結果、構造緩和により実験と同様の緩和経路が得られた。また、溶質の励起状態への溶媒の応答により電荷分離状態のエネルギーが 1.0 eV 以上低下した。これらより、光励起緩和過程では、励起状態における構造緩和と溶媒効果が重要であることがわかった。



1) Higashino, T.; Yamada, T. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (2), 629–633.