

分子内一重項励起子分裂で生成する多重励起子の構造変化:時間分解 EPR 法による解析

(神戸大学¹・慶應義塾大学²) ○楠本 遼太¹・中村 俊太²・婦木 正明¹・羽曾部 卓²・小堀 康博¹

Structural changes of the multiexciton generated by intramolecular singlet fission: Analysis by TR-EPR method (¹Kobe University, ²Keio University) ○ Ryota Kusumoto¹, Shunta Nakamura², Masaaki Fuki¹, Taku Hasobe², Yasuhiro Kobori¹

Singlet Fission (SF) is a photophysical process that one singlet exciton (S_1) creates two separated triplet excitons (T_1) after formations of triplet multiexciton (TT) and is expected to be applied to organic photovoltaics to boost the power conversion efficiency. In intramolecular SF systems, multiexciton dissociation accompanying structural changes of tetracene dimers was reported¹, but the mechanism of the nuclear motions remains elusive at cryogenic conditions. In this study, we employed 2,2'-bipheynyl bridged TIPS-pentacene dimers (Fig. 1) that undergo intramolecular singlet fission² to understand dissociation mechanisms accompanying structural changes. We confirmed formations of quintet multiexciton and their intramolecular exciton dissociation under low temperature conditions using the time-resolved EPR method and by transient absorption spectroscopy. Temperature dependences of the reaction rate constants were also investigated together with the conformation changes via the multiexciton dissociations by applying reported models³.

Keywords : Singlet Fission, Pentacene, Multiexciton, Electron Spin Resonance, Transient Absorption Spectroscopy

一重項励起子分裂(SF)とは、単一の一重項励起子(S_1)から多重励起子(TT)が生成し、その励起子解離で二つの三重項励起子(T_1)を生成する光物理過程で、太陽電池への応用により光電変換効率の向上が期待されている。特に分子内 SF において、多重励起子(TT)の励起子解離に伴った構造変化が観測された¹が、低温での機構や動的効果について不明な点が多い。本研究では、分子内 SF の発生が報告²されている 2,2'-bipheynyl bridged TIPS-pentacene 二量体(Fig. 1)を用い、生成する多重励起子の解離機構と構造変化の解明を目的とし、時間分解 EPR 法と過渡吸収分光法で低温における五重項多重励起子の生成と、その分子内での励起子解離を確認した。また報告されているモデル³を適用してこの反応速度定数を決定し、その温度依存性についても検討した。

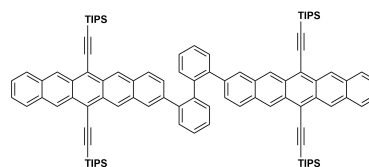


Fig. 1.

1) S. Nakamura, Nakamura, H. Sakai, H. Nagashima, M. Fuki, K. Onishi, R. Khan, Y. Kobori, N. V. Tkachenko, T. Hasobe *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 18287–18296.

2) T. Sakuma, H. Sakai, Y. Araki, T. Mori, T. Wada, N. V. Tkachenko, T. Hasobe, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1867–1875.

3) Y. Kobori, M. Fuki, S. Nakamura, T. Hasobe, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 9411– 9419