

一重項分裂過程に寄与する励起状態の振電相互作用についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 RCSEC²・阪大 QIQB³・阪大 CSRN⁴・阪大 ICS⁵) ○當波 孝凱¹, 岡田 健治¹, 宮本 孟¹, 岸 亮平^{1,2,3,4,5}, 北河康隆^{1,2,3,4,5}, 中野雅由^{1,2,3,4,5}
 Aziridination of Styrene Derivatives Using Iminoiodinane Catalyzed by Iodine and Ammonium Iodide (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²RCSEC, Osaka University ³CSRN, Osaka University, ⁴QIQB, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University) ○Takayoshi Tonami,¹ Kenji Okada,¹ Hajime Miyamoto,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4} Masayoshi Nakano^{1,2,3,4,5}

Singlet fission (SF) is a photophysical process where a singlet exciton is converted into a correlated triplet pair. The important factors governing SF dynamics are: (i) excitation energies (or diradical characters) of monomer, (ii) intermolecular electronic coupling, and (iii) vibronic coupling (VC). VC is one of the factors that are expected to affect the SF efficiency. For efficient SF materials design, constructing realistic models and establishing calculation methods for analysis of VC are needed. In this study, we investigate VCs in the excited states contributing to SF process by quantum chemical calculations.

Keywords : Singlet Fission; Vibronic Coupling; Pentacene Crystal; Excited State; Quantum Chemical Calculation

一重項分裂(SF)は光照射により生成した 1 つの一重項励起子(S_1S_0)から相関三重項対(TT)を生成する光物理化学過程であり、太陽電池等への応用が期待されている¹⁾。このような応用の実現には、TT を高速かつ高収率に生成することができる分子や集合系の設計が必要であり、(i)励起状態のエネルギー準位、(ii)分子間の π 軌道の重なりによる相互作用(電子カップリング)、(iii)分子振動と励起状態間の相互作用(振電相互作用, VC)が重要な要素として考えられている^{1,2)}。本研究では、(iii)に関して、SF 過程に関係する励起状態(Fig. 1)の VC を量子化学計算により検討する。VC が励起子ダイナミクスに影響することは多くの実験・理論研究で報告されており³⁾、SF に寄与し得る VC が大きければ、他の無輻射失活パスの抑制に繋がり、SF 速度の向上が期待できる。そのため、SF 材料設計には、実在系に近いモデルの構築や VC の計算法を確立することが必要である。当日は、代表的な SF 分子であるペンタセンの結晶構造を用いて計算した VC の結果について議論する。

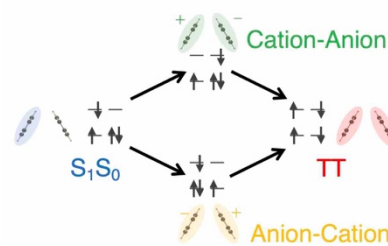


Figure 1. Excited states in SF process

1) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. 2) (a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145.; S. Ito et al., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *34*, 85., (b) Nagami et al., *J. Chem. Phys.*, **2020**, *153*, 134302. 3) K. Miyata et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 983., A. A. Bakulin et al., *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 16., T. C. Berkelbach et al., *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 114102.