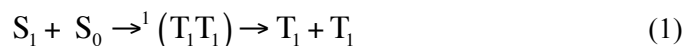


Theoretical design of open-shell singlet condensed-ring hydrocarbons for singlet fission

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Takuya Minami, Soichi Ito, Masayoshi Nakano

【序】シングレットフィッションは、一つの一重項励起子 (S_1) が二つの三重項励起子 (T_1) に分裂する、複数の分子間で起こる現象であり、ペンタセンなどの有機結晶中において実験的に観測されている。



この現象を利用することで、太陽電池の理論最大効率の上限を向上できることが示唆されており[1]、近年、有機太陽電池への応用に向けたシングレットフィッションの研究が開始されている[2]。しかし、シングレットフィッションを起こす分子の報告例は少なく、この現象を利用した新規機構有機太陽電池の実現には、理論化学に基づく分子設計が極めて重要な役割を果たすと考えられる。

我々はこれまでの研究において、モデル開殻分子系の量子化学計算に基づき、シングレットフィッションを起こす候補分子の開殻性に基づく設計指針を提案し、弱から中間的な開殻性をもつ一重項ジラジカル分子が有望であることを予測した[3]。また、それに該当する実在分子系として、テリレン等の縮環炭化水素分子系が重要であることを指摘[3]したが、最近、この予測は実験によって実証された[4]。我々の開殻因子に基づく設計理論をより確実に検証するには、これら縮環炭化水素分子系の励起エネルギーを量子化学計算により求め、シングレットフィッションの実現可能性を示すエネルギー適合条件と直接比較することが考えられる。そこで本研究では、以前提案したテリレンを含むオリゴリレン分子系 (図1) に焦点を当て、一重項開殻性や励起エネルギーの計算結果を基に、我々の設計理論の妥当性とこれらの分子系におけるシングレットフィッションの実現可能性を議論する。

【モデルと計算手法】本研究では、ペリレン ($n=1$)、テリレン ($n=2$)、クアテリレン ($n=3$)、ペンタリレン ($n=4$) を考慮する (図1)。シングレットフィッションを起こす分子には、以下の2つのエネルギー適合条件が要求されることが知られている[2]。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (2)$$

$$2E(T_1) - E(T_2) < 0 \quad (3)$$

式(2)はシングレットフィッションにより一重項励起子から二つの三重項励起子への分裂に要求される条件で、式(3)はシングレットフィッション後の阻害反応である $T_1 + T_1 \rightarrow T_2$ を抑制するための条件である。本研究では、オリゴリレンの励起エネルギー $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ 、 $E(T_2)$ を量子化学計算により求め、式(2)、(3)との対応を検討する。

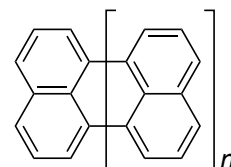


図1. オリゴリレン

励起状態計算には、非経験的に領域分割パラメータを最適化した長距離補正密度汎関数法 (Tuned LC-DFT 法) を用いる [5]。この方法は、最高占有軌道 (HOMO) エネルギーを垂直イオン化ポテンシャルと一致させるよう領域分割パラメータ (μ) を最適化した計算法であり、サイズの異なる共役分子系の低準位励起エネルギーを定量的に算出することに成功している。

分子の一重項開殻性を定量的に評価するために多重ジラジカル因子 (y_i) を用いる。本研究では非制限 Hartree-Fock (UHF) 計算から求めた自然軌道の占有数をスピン射影することにより多重ジラジカル因子 y_i ($y_i = n_i, n_i$: LUNO+ i の占有数) を求めた [6]。 y_i は 0 から 1 の値を取り、 $y_i \geq y_{i+1}$ である。 y_0 をジラジカル性の指標、 y_1 をテトララジカル性の指標と見なせる。

【結果】 表 1 に励起状態計算の結果を示す。 S_1 状態は全て光学許容な励起状態である。表のように、オリゴリレン系は分子サイズ (n) の増大につれて開殻性 (y_0, y_1) が増大する。どの分子においても、 $y_0 \gg y_1$ を満たしており、オリゴリレン系はジラジカル性が支配的で、テトララジカル性が弱い、一重項ジラジカル分子であることが確認できる。

一般に知られているように、 π 共役長の増大とともに励起エネルギー ($E(S_1), E(T_1), E(T_2)$) が減少する傾向が見られる。中でも、特に三重項第一励起エネルギー $E(T_1)$ の減少率が大きい。そのため、 $2E(T_1) - E(S_1)$ と $2E(T_1) - E(T_2)$ は系のサイズの増大とともに減少する。このように、ジラジカル性の指標 (y_0) の増大とともに $E(T_1)$ が相対的に減少する傾向は、過去の我々のモデル計算の結果 [3] と一致している。

計算結果より、今回検討した系の中でシングレットフィッションのエネルギー適合条件 [式 (2), (3)] を満たす分子は、 $n \geq 2$ 以上のテリレン ($n=2$)、クアテリレン ($n=3$)、ペントリレン ($n=4$) である。ただし、 $2E(T_1) - E(S_1)$ が負の大きな値をもつペントリレンはシングレットフィッションにおけるエネルギー損失が比較的大きく、有機太陽電池への応用には不向きである。従って、弱から中程度のジラジカル性をもつテリレン及びクアテリレンが、エネルギー効率の面からもシングレットフィッション候補分子として有望である。この結果は、過去の我々の分子設計指針 [3] と合致する。当日は、励起エネルギーの実験結果との対応や、過去の過渡吸収分光実験で未解明とされた THF 溶媒中クアテリレンの励起状態ダイナミクス [7] がシングレットフィッションである可能性についても議論する。

表 1. ジラジカル因子¹ (y_0, y_1) と励起エネルギー² (単位 eV)

	Perylene ($n=1$)	Terrylene ($n=2$)	Quaterrylene ($n=3$)	Pentarylene ($n=4$)
y_0	0.21	0.37	0.48	0.57
y_1	0.02	0.05	0.11	0.17
$E(S_1)$	3.04	2.29	1.88	1.60
$E(T_1)$	1.67	1.10	0.80	0.58
$E(T_2)$	3.17	2.33	1.78	1.41
$2E(T_1) - E(S_1)$	0.31	-0.08	-0.28	-0.44
$2E(T_1) - E(T_2)$	0.17	-0.13	-0.19	-0.25

¹ Occupation numbers of UNO/6-31+G*

² Tuned TD-LC-RBLYP/6-31+G*

【参考文献】 [1] M. C. Hanna, A. Nozik, *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006). [2] M. J. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). [3] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). [4] M. R. Wasielewski et al., "Terrylene-based dyes for singlet fission", Singlet Fission Workshop, Colorado, USA, June 17-20, 2012. [5] R. Baer, E. Livshits, U. Salzner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 85 (2010). [6] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, page 727, 1990. [7] Y. H. Meyer, P. Plaza, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 643 (1997).