

1E-12

開殻因子の制御に基づく新規なシングレットフィッション分子の提案

(阪大院基礎工) ○伊藤聡一、中野雅由

Proposal of new candidate molecules for singlet fission

based on the tuning of diradical character

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Soichi Ito, Masayoshi Nakano

【序】 シングレットフィッション(singlet fission: SF)は、多重励起子生成の一種であり、太陽電池の光電変換効率を劇的に向上させる可能性があるとして近年注目を集めている[1, 2]。これは主に分子集合体において起きる現象であり、その場合、初期過程として、光を受けて一重項励起状態となった分子(一重項励起子)が、近くの分子との相互作用を経て二つの分子上に三重項励起子をそれぞれ一つずつ、合計で二つ生成する。古くは 1960 年代にアントラセン分子結晶での遅延蛍光の測定で発見され、2009 年に Hanna ら[2]が太陽電池への応用の可能性を示唆したことにより研究が盛んに行われるようになった。多くの研究グループがそのメカニズムについて実験・理論両面から研究を進めているが、現在のところ、その対象分子は極めて少なく、SF に適した分子の理論設計指針の構築と具体的な分子の設計が喫緊の課題である。SF が効率的に生じる条件は完全には明らかになっていないものの、最低限の条件として、以下のエネルギー準位に関する適合条件が提案されている[1]。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (1), \quad 2E(T_1) - E(T_2) < 0 \quad (2)$$

ここで、 $E(S_1)$ は一重項最低励起エネルギー、 $E(T_1)$ 及び $E(T_2)$ は、各々、三重項の第一、第二励起エネルギーである。式(1)は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ための条件、式(2)は生成した三重項励起子が再結合してより高いエネルギー準位の三重項励起子になることを防ぐための条件である。一般に、多くの有機分子においては $E(T_1)$ が高く、この式(1)が満たされないことが研究対象の分子種を狭めている原因の一つである。我々は、最近の研究により、条件式(1)、(2)が開殻因子(化学結合の弱さの指標) y_i [3]と強い相関があることを明らかにした[4-6]。すなわち、条件式(1)、(2)を満たす系は、比較的小さいか中程度の $y_0 (> 0)$ と、非常に小さい $y_1 (<< y_0)$ を持つことを見出した。これは、 y_0 が現れることにより、 $E(T_1)$ の急激な低下が起こること、一方、 y_1 が極めて小さいことにより $E(T_2)$ の低下が抑制されることから説明される。

一方、太陽電池への応用の観点からは、(i) 式(1)ができるだけ ~ 0 に近いこと、及び、(ii) SF で生じた三重項励起子が界面で電荷分離を効率的に起こすこと、の二点が共に重要である。条件(i)は比較的小さな y_0 の系を探索することで満たされるが、条件(ii)を満たすには、電荷分離の駆動力となる $E(T_1)$ の大きさを、式(1)、(2)を満たした上で、できるだけ大きくする必要がある。最近の我々の研究で、条件(ii)を満たすためには、上述の開殻因子の制御に加えて、最高占有軌道(HOMO)-最低非占有軌道(LUMO)間の空間分布の重なりが大きいことが重要であることを明らかにした[4]。

本研究では、これらの結果を基に、開殻因子 y_i および HOMO-LUMO 空間分布の二つの因子に注目して、条件(1)、(2)及び(i)、(ii)を満たす新規な SF 分子を設計する。図 1 に本研究で対象とする分子を

示す。これらの分子は双性イオン-ジラジカルの二つの共鳴構造を考慮することができるため、開殻性を持つことが予想される。また、開殻因子は π 共役長にも左右されるので、分子サイズ $n = 3, 4$ の二種類を検討した。また、開殻因子に影響を与える共鳴構造の寄与の違いを調べるため、芳香環への窒素原子導入の効果も検討した。これら二種類の化学修飾により開殻因子を調節し、SF 分子の設計を行った。

【計算方法】 分子構造の最適化を spin-flip 時間依存密度汎関数法 (spin-flip TDDFT) で行い、各励起エネルギーを extended general multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory (X-GMCQDPT) 法により算出した。電荷分布及び芳香族性の算出にはスピン制限/非制限の長距離補正 BLYP(LC-RBLYP/LC-UBLYP) 汎関数を用いた。芳香族性は nucleus independent chemical shift (NICS) (1) により評価した。開殻因子の算出には近似スピン射影スピン非制限 Hartree-Fock (PUHF) 法を用いた。基底関数は、構造最適化には 6-311G* を、それ以外にはすべて 6-31G* を用いた。

【結果】 各モデル分子の開殻因子 y_i と各エネルギーの結果を表 1 に示す。まず開殻因子を分子の種類で比較すると **c**、**b**、**a** の順に、分子サイズで比較すると $n = 3, 4$ の順に、 y_0 と y_1 が共に増大する。前者は芳香環への N 原子の導入数が増えるほど HOMO-LUMO のエネルギーギャップ ϵ_{H-L} が大きくなることにより、また後者は π 共役の増大で同ギャップが小さくなることにより理解できる。一方、開殻因子の上昇と同時に $E(S_1)$ 、 $E(T_2)$ 、 $E(S_1)$ のいずれもが小さくなった。特に y_0 の増大に対して $E(T_1)$ が急激に減少した。SF のエネルギー適合条件(1)を調べると、**a-3**、**a-4**、**b-4**、**c-4** において満たされることがわかった。ただし、**a-4**、**b-4** については、 y_0 が比較的大きく、 $E(S_1)$ に比べ $E(T_1)$ が低下し過ぎるため、一重項励起子から三重項励起子へ分裂する際のエネルギーロスが大きい[4-6]。一方、**a-3** 及び **c-4** は、 y_0 が比較的小さく、このエネルギーロスが小さくなるため、SF として望ましい性質を持っている。さらに、三重項励起子の再結合を抑制するための条件(2)についてもこの二つの分子は満たしている。三重項励起エネルギーと HOMO-LUMO 空間分布との関係等、その他の結果については当日報告する。

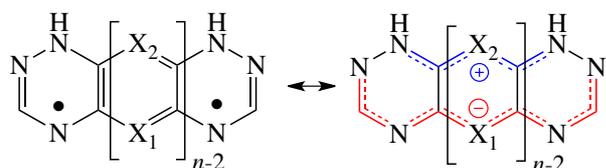


図 1. モデル分子の双性イオン-ジラジカルの共鳴構造 (**a-n**: $X_1=X_2=CH$, **b-n**: $X_1=N$, $X_2=CH$, **c-n**: $X_1=X_2=N$)

【参考文献】

[1] M. B. Smith and J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010).
 [2] M. C. Hanna and A. J. Nojik, *J. App. Phys.* **100**, 074510 (2006). [3] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field. Theory and Applications*; Carbo, R., Klobukowski, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, (1990). [4] T. Minami and M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). [5] T. Minami, S. Ito and M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2133 (2013). [6] S. Ito, T. Minami and M. Nakano, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 19729 (2012).

分子	y_0	y_1	ϵ_{H-L}	$E(S_1)$	$E(T_1)$	$E(T_2)$
a-3	0.32	0.00	7.2	2.32	1.16	2.37
b-3	0.19	0.00	7.8	2.51	1.40	2.43
c-3	0.15	0.00	8.2	2.66	1.65	2.69
a-4	0.63	0.03	5.7	1.55	0.30	1.53
b-4	0.53	0.02	6.4	2.17	0.77	1.90
c-4	0.27	0.01	7.1	2.25	1.09	2.54

表 1. 図 1 モデル分子の開殻因子 y_0 [-]、HOMO-LUMO エネルギーギャップ[eV]、各一重項、三重項状態の励起エネルギー [eV]