

スマネン縮合アセンのシングレットフィッションに関する研究

¹阪大院基礎工, ²分子研

○渡邊 健一郎¹, 永海 貴識¹, 當波 孝凱¹, 岡田 健治¹, 伊藤 聡一², 中野 雅由^{1,2}

Theoretical Study on Singlet Fission for Sumanene-Fused Acenes

○Kenichiro Watanabe¹, Takanori Nagami¹, Takayoshi Tonami¹, Kenji Okada¹, Soichi Ito², Masayoshi Nakano^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】

Singlet fission (SF) has recently attracted much attention because of its potential for improving efficiency of photovoltaic solar cells. We have proposed a guideline for designing molecules causing efficient SF based on diradical character, which satisfies the exciton energy matching conditions. Meanwhile, since the electronic coupling, which contributes to the efficiency of SF, depends on the intermolecular packing, it is significant to clarify the correlation between the electronic coupling and the intermolecular configuration. Acenes such as tetracene and pentacene are known for efficient SF materials, but their $\pi - \pi$ orbital overlaps are relatively small because of herringbone structures in their crystal phases. We therefore proposed sumanene-fused acenes (Figure 1) as a novel class of SF molecules, in which sumanene works well to form $\pi - \pi$ stacked aggregates in crystal phases, which cause large $\pi - \pi$ orbital overlaps. We investigate intermolecular configuration dependences of electronic coupling in SF for those proposed molecules using quantum chemical calculations.

【序】

シングレットフィッション (SF) は、有機分子の集合系において光照射により生成した1つの一重項励起子が、隣接する基底状態の分子と相互作用することで2つの三重項励起子に分裂する光物理現象である[1a]。2006年に、SFによって有機太陽電池の変換効率が向上する可能性が示唆され[1b]、それ以来実験・理論両面から活発にSFの研究が行われている。SFを発現する分子の選定は困難であったが、我々は、SFのエネルギー整合条件[1a]に基づき、開殻性の指標であるジラジカル因子 y (0 (閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻))を用いて簡便な高効率SF分子設計指針を提案した[2a]。

他方、SFは分子集合系において生じる現象であり、分子間相互作用(電子カップリング)がSFの効率に影響するため、分子間配置と電子カップリングとの相関を明らかにすることは重要である[2b, 2c]。高効率なSFを起こす分子としてアセン分子が知られているが、アセン分子は、その結晶構造において二分子間の π 軌道同士の重なりが比較的小さいことが知られている。よってアセン分子の適切な配置制御によって π 軌道の重なりを大きく維持できれば電子カップリングが増大し、より高効率なSF発現が期待できる。一方、近年合成されたスマネンと呼ばれる湾曲分子は、集

合系で π - π 積層を容易に形成することが報告されている[3]。

そこで本研究では、 π - π 積層による分子配置制御が期待できるスマネンに、高効率 SF 分子であるアセン 3 種類をそれぞれ縮合させた 3 つの系 (Fig. 1) を新規 SF モデル分子として設計し、ジラジカル因子を用いた SF 候補分子の選定と、電子カップリング及びその分子間配置依存性の検討を行った。

【モデル分子と計算方法】

アセン分子部分については、アントラセン、テトラセン、ペンタセンの 3 種類を採用した。モノマー分子の構造最適化は RB3LYP/6-311G*レベルで行った。ジラジカル因子は LC-UBLYP/6-31+G*レベル、一重項励起状態エネルギー $E(S_1)$ 、三重項励起状態エネルギー $E(T_1)$ は Spin-flip TD-DFT PBE50/6-311G*レベルで計算した。分子間の有効電子カップリング $|V_{SF}|$ の計算には擬縮重摂動論による表式を使用した (SF 速度 $k_{SF} \propto |V_{SF}|^2$)。本研究では、スマネン縮合ペンタセンダイマーモデル (Fig. 2) において、モノマー間距離 R とアセン部位の相対角度 θ を変化させた複数の二分子配置について $|V_{SF}|$ を算出した。電子カップリングの Fock 行列要素は Gaussian90 を用いて RB3LYP/6-31G(d)レベルで計算した。

【結果・考察】

ジラジカル因子およびエネルギー整合条件に基づく考察から、モデル分子の中ではスマネンにペンタセンを縮合した分子が SF に最も適していることが分かった。スマネン縮合ペンタセンダイマーモデルの電子カップリング $|V_{SF}|$ の計算結果を Figure 3 に示す。 $\theta = 30 - 50^\circ$ 付近で $|V_{SF}|$ が極大となる二分子間配置があることが分かる。SF 過程における中間遷移状態である電荷移動(CT)状態のエネルギーの θ 依存性を検討したところ、CT 状態安定化により、 $\theta = 30^\circ - 50^\circ$ の構造の時に CT 状態と SF 始状態 (S_1S_0) とのエネルギーが接近することが、この θ 範囲の時の $|V_{SF}|$ の増大に影響していることが分かった。この CT 状態安定化は、スマネンの湾曲した π - π 積層構造がもたらす非対称電荷分布により引き起こされることが無置換ペンタセン二量体との比較によって解明された。すなわち、湾曲分子のアセンへの導入は、分子配置制御だけでなく、CT 状態の安定化をも引き起す。その結果、SF 効率の増大を促進する可能性がある。当日は SF ダイナミクスの結果も含め詳細を報告する。

【参考文献】

[1] a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). b) M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006). [2] a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). b) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **34**, 85 (2018). c) D. Casanova, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00601. [3] H. Sakurai, T. Daiko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580 (2005).

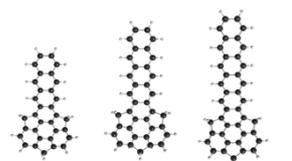


Figure 1. Sumanene-fused acene models.

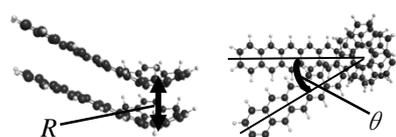


Figure 2. Dimer models composed of sumanene-fused pentacenes.

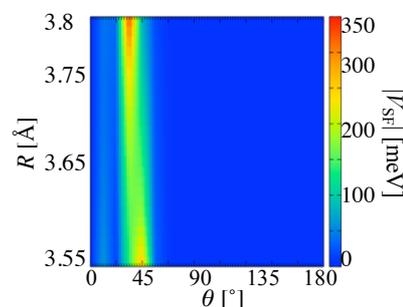


Figure 3. Effective electronic coupling $|V_{SF}|$ for sumanene-fused pentacene dimer model.