

シングレットフィッションに対する 分子間パッキング効果の理論研究

○永海 貴識¹, 伊藤聡一¹, 久保孝史², 中野雅由¹

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院理

takanori.nagami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】シングレットフィッション(singlet fission, 以下 SF)は、光吸収により一つの有機分子上に生成した一重項励起子が、隣接分子との相互作用により、二つの分子上にそれぞれ分布する二つの三重項励起子に分裂する現象である。SF を起こす分子を用いることで、有機太陽電池の光電変換効率向上が期待されるため、実験・理論両面から近年盛んに研究されている。SF に関する励起エネルギー適合条件に基づき、様々な分子種が SF 候補分子として提案されている[1]。一方、SF は分子間で生じる現象であるため SF 候補分子種選定のためには、分子間パッキングの効果の検討が必須である。本研究では、このエネルギー適合条件を満たしながらも SF を発現しなかったペロピレン分子[2]の様々な二量体配置を用いて、量子化学計算から SF を起こしやすい分子配置を探索する。

【計算方法・結果】フェルミの黄金律から、光励起された一重項励起状態から相関三重項対状態に至るまでの遷移確率は、SF 有効ハミルトニアン $|H_{\text{eff}}|$ の自乗に比例する。一方のペロピレン分子を固定し、もう一方の分子を 3.4 Å 離れた平面上で、分子同士の平行を保ったままスライドさせてできる種々の二量体配置 (図 1(a)) において、 $|H_{\text{eff}}|$ を算出した。モノマーの構造最適化、 $|H_{\text{eff}}|$ の算出には RB3LYP/6-31G(d)法を用いた。計算の結果、 $|H_{\text{eff}}|$ の分子配置依存性が明らかになり、特に分子長軸方向にスライドさせた二量体配置においては、 $|H_{\text{eff}}|$ がスライド距離に依存して顕著に増減を繰り返すことがわかった (図 1 (b))。当日の発表では、結果の詳細を報告するとともに、 $|H_{\text{eff}}|$ の大きさを支配する因子について、分子間軌道相互作用の観点から議論する。

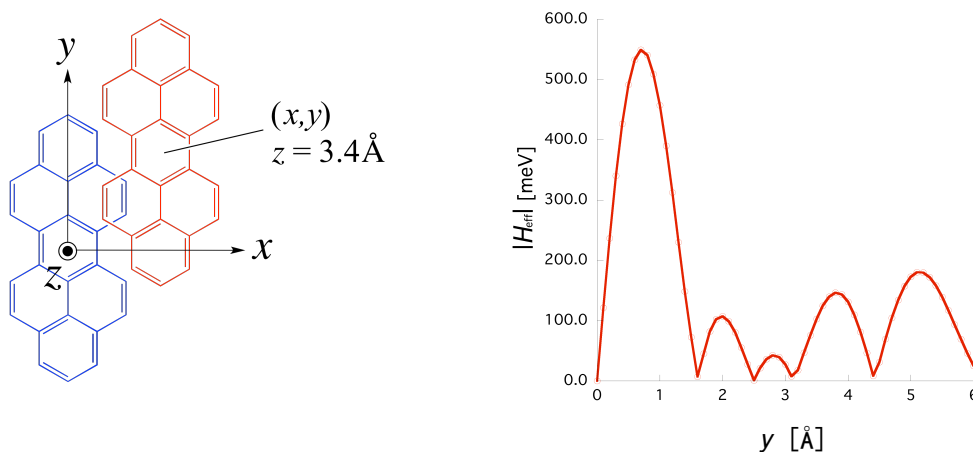


図 1 (a)ペロピレン二量体モデル。(b)ペロピレン二量体の有効ハミルトニアン $|H_{\text{eff}}|$ の長軸方向スリップ $y[\text{Å}]$ に対する変化。

【参考文献】

- [1] (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (c) S. Ito, T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19729.
[2] V. M. Nichols *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16802.