

有機デバイスの基礎科学と高機能化  
Basic Science and Functionalization of Organic Devices

京都大学 化学研究所 分子材料化学研究領域 梶 弘典

研究成果概要

Singlet Fission (SF) は 1 つの一重項励起子が 2 つの三重項励起子に分裂する現象である。SF による三重項励起子の増感効果は、有機デバイスの高機能化に有用であり、SF を活用することで励起子生成効率を向上させた太陽電池や有機 EL 素子が報告されている。有機デバイスのさらなる高機能化を目指し、SF 過程における基礎科学の解明と高効率な SF 材料の開発が進められている。

SF 過程で重要な役割を担うと考えられている三重項励起子の対  $^1(T_1T_1)$  は多電子励起状態である。そのため、 $^1(T_1T_1)$  の電子状態を計算するためには、多電子励起配置を考慮した量子化学計算が必要である。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されている量子化学計算ソフトウェア QChem を使用して、テトラセン 2 量体ならびにテトラセン誘導体について多電子励起状態を計算し、SF 効率における構造活性相関および SF を促進する振動モードを明らかにした。

テトラセンの結晶構造データから抽出した隣接するテトラセン 2 分子について、QChem を使用して密度汎関数法 ( $\omega$ B97X-D/6-31G(d)) による構造最適化および振動解析を行った。その際、炭素原子の核座標は固定し、水素原子の核座標のみ最適化した。続いて、得られた最適化構造について、QChem に実装されている RAS-CI 法を用いて多電子励起状態を計算した。活性空間は 4 軌道 4 電子とし、基底関数は 6-31G(d) とした。

RAS-CI 法による計算結果から、片方のテトラセンに一重項励起子が局在した励起状態  $^1(S_1S_0)$  と  $^1(T_1T_1)$  の間のエネルギー差が小さく、 $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$  内部転換により SF が促進されることが示唆された。 $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$  内部転換速度を調べるために、 $^1(S_1S_0)$  と  $^1(T_1T_1)$  の間の振電相互作用を計算したところ、Fig. 1 に示す回転モードが強い振電相互作用を示し、 $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$  内部転換速度に大きく寄与していることがわかった。さらに、 $^1(S_1S_0)$  と  $^1(T_1T_1)$  の間の波動関数の空間重なりを調べたところ、その分布がテトラセン 2 分子にまたがって大きく広がっており、このことが強い振電相互作用の起源であることが明らかになった。

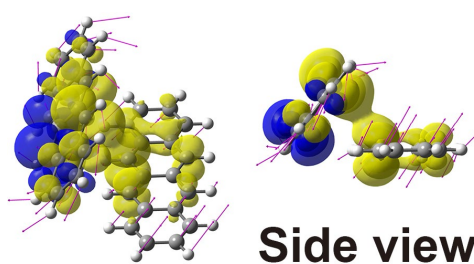


Figure 1. Arrows show the mixed-rotational mode largely contributing to the  $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$  internal conversion rare. The blue and yellow distributions show spatial overlap between wavefunctions of  $^1(S_1S_0)$  and  $^1(T_1T_1)$ .