

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(ω 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。

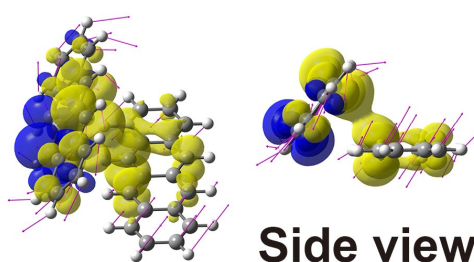


Figure 1. Arrows show the mixed-rotational mode largely contributing to the $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$ internal conversion rare. The blue and yellow distributions show spatial overlap between wavefunctions of $^1(S_1S_0)$ and $^1(T_1T_1)$.