

ŠTĚPENÍ SINGLETU*

ZDENĚK HAVLAS^a a JOSEF MICHL^{a,b}

^a Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha 6, Česká republika, ^b Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0215, USA
michl@eefus.colorado.edu

Došlo 15.8.18, přijato 14.9.18.

Klíčová slova: fotofyzika, fotovoltaika, sluneční články, elektronická excitace

Obsah

1. Úvod
2. Jak probíhá štěpení singletu
3. Zjednodušená teorie štěpení singletu
4. Výběr chromoforů a jejich syntéza
5. Optimální struktura dimerů
6. Návrhy technologie solárních článků využívajících štěpení singletu
7. Závěr

1. Úvod

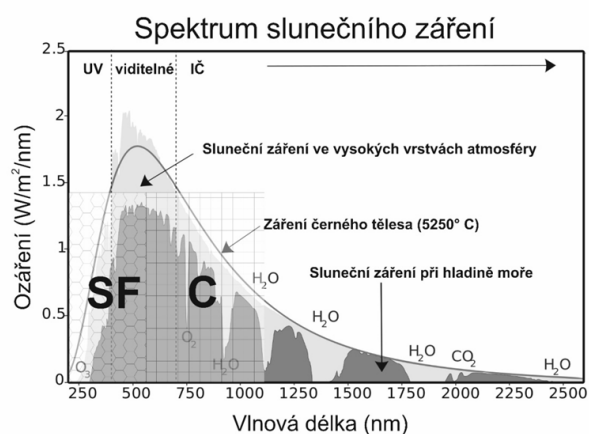
Maximální teoretická účinnost jednoduchých („single-junction“) solárních článků je podle Shockleyho-Queisserova limitu¹ zhruba jedna třetina. Zvýšení účinnosti je jednak vzrušující intelektuální výzva, jednak zásadní praktický problém, jehož vyřešení by snížilo cenu sluneční energie na úroveň snáze konkurující jiným současným zdrojům elektrické energie. A masivní využití sluneční energie by nejen vyřešilo ekonomické problémy s energií, ale také odstranilo nejhorší důsledky celosvětového obrovského spalování fosilních paliv.

Z několika možných způsobů, jak třetinový limit překonat, je obzvláště fascinující proces označovaný jako štěpení singletu² (singlet fission, SF). V tomto fotofyzikálním procesu je singletový exciton připraven absorpcí fotonu o dostatečné energii vhodným materiálem a tento exciton je rozštěpen na dva tripletové excitony. Každý tripleto-ový exciton může v principu být použit k tvorbě páru elektron-díra a při uzavření elektrického okruhu vykonat elek-

trickou práci.

Byly-li by fotony o nižší energii (viz obr. 1, čtvercově šrafovaná plocha s označením C) absorbovány běžnými fotovoltaickými materiály, např. křemíkem, za tvorby nejvýš jednoho páru elektron-díra, a fotony o vyšší energii využity pro tvorbu dvou párů elektron-díra využitím materiálu SF, maximální teoretická účinnost kombinovaného článku by se zvýšila téměř na jednu polovinu³.

Důvod, proč stále ještě nemáme komerčně dostupné SF solární články, nespočívá v těžkostech průmyslového vývoje těchto článků, ale v nedostatku vhodných materiálů. Ačkoliv již bylo laboratorně prokázáno, že SF proces je schopen vytvořit více než jeden pár elektron-díra na jeden absorbovaný foton⁴, použité materiály nebyly dostatečně stabilní pro praktické použití. Pokud nenalezneme materiály s dlouhodobou odolností vůči světlu, teplu a vzdušné oxidaci, nebudeme moci využít předností SF procesu. První dvě základní otázky, které si klademe od počátku našich studií SF, jsou: (i) které molekulové chromofory jsou vhodné a jaké mají mít vlastnosti, a (ii) jak mají být tyto



Obr. 1. Intenzita slunečního záření v závislosti na vlnové délce ve vrchních vrstvách atmosféry (světle šedá oblast) a při hladině moře (tmavě šedá oblast), kde je část fotonů absorbována molekulami v atmosféře. Pro sluneční články jsou vhodné fotony s vlnovou délkou kratší než 1100 nm. Pro využití procesu štěpení singletu jsou vhodné fotony o vyšších energiích, kterým odpovídají vlnové délky pod 550 nm (šestiúhelníky šrafovaná oblast s označením SF). Oblast mezi 550 a 1100 nm lze využít pro získání jednoho elektronu na foton, podobně jako v obvyklých solárních článcích (čtvercově šrafovaná oblast s označením C)

*Tento článek je věnován s úctou a obdivem profesoru Rudolfu Zahradníkovi k jeho 90. narozeninám.

chromofory uspořádány v pevném stavu. Další, neméně důležité jsou otázky o vhodných redoxních vlastnostech, aby dobře probíhal proces separace nábojů a předávání elektronů a děr materiálům na rozhraní, a o potlačení konkurenčních dějů. Protože doposud nerozumíme všem teoretickým zákonitostem procesů při štěpení singletu, nemůžeme zcela použít teoretického aparátu při vyhledávání nových materiálů.

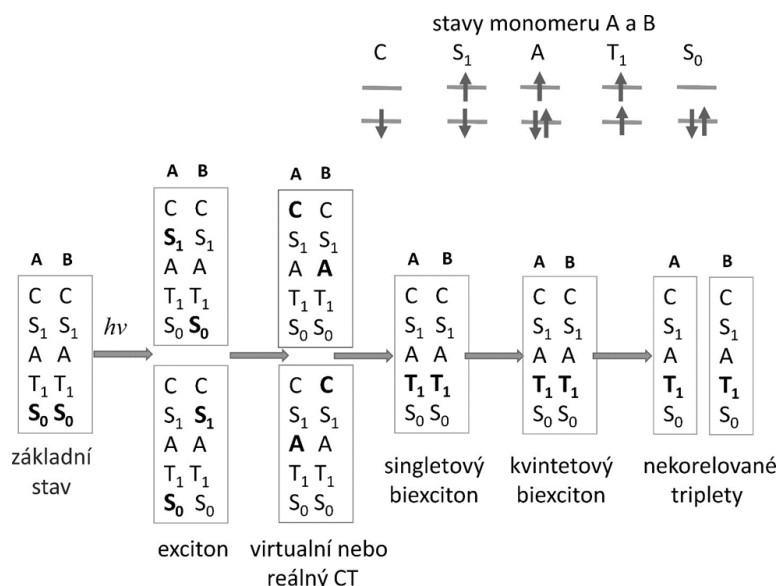
Úsilí vědců v této oblasti neustále roste, přestože před několika lety začínalo pouze v několika laboratořích, včetně naší. Enormní úsilí stále vzrůstajícího množství laboratoří^{5–19} je stále ještě doprovázeno jen částečnými úspěchy a uspokojivá úroveň poznání ještě čeká na další zásadní příspěvky. Je dokonce obtížné předpovědět, které kroky před námi jsou. Pro ilustraci: na počátku přijímaná představa o přibližné aditivitě čtverců maticových elementů mezi páry molekul („součet čtverců přes všechny sousedy určuje rychlost SF pochodu“), nejspíš bude v obecném případě neplatná.

2. Jak probíhá štěpení singletu

Schematicky je možno znázornit SF obrázkem 2. Zjednodušení spočívá zejména v tom, že se ukazují pouze stavy páry molekul, ač se má za to, že obvykle je primární singletová excitace sdílená větším počtem molekul, řekněme pěti nebo deseti. Dále je stav každé molekuly popsán jen velmi přibližně, jako superpozice několika málo elektronových konfigurací, uvedených v horním pravém rohu obrázku, a ty se všechny liší pouze počtem elektronů v nejvyšším obsazeném molekulárním orbitálu základního

stavu molekuly (HOMO) a v jejím nejnižším neobsazeném molekulárním orbitálu základního stavu (LUMO). V základním stavu souboru dvou molekul A a B jsou oba partneři v elektronové konfiguraci o nejnižší energii, kde HOMO je obsazen dvěma elektrony a LUMO žádným. Prvotně excitovaná singletová konfigurace je popsána vybuzením jednoho elektronu z HOMO do LUMO buď v molekule A (S_1S_0) nebo B (S_0S_1). Energeticky výše pak obvykle leží konfigurace s přenosem náboje (charge-transfer, CT), v nichž je elektron z HOMO v A přenesen do LUMO v B (CA) anebo z HOMO v B do LUMO v A (AC).

V nejobyklejším případě se tyto čtyři elektronové konfigurace navzájem mísí tak, že počáteční singletový exciton připravený absorpcí fotonu je popsán hlavně konfiguracemi S_1S_0 a S_0S_1 s poměrně malou příměsí CA a AC. Ve výjimečných případech je přenos náboje tak snadný, že systém dokonce projde i pozorovatelným stavem, v němž CT konfigurace převládají²⁰, obvykle je však jejich příměs poměrně malá. Konečný stav dimeru, tzv. singletový biexciton, je naopak popsán v první řadě konfigurací T_1T_1 , ve které jsou oba partneři excitováni do svého nejnižšího tripletového stavu a oba triplety jsou spřaženy do singletového stavu, s malou příměsí konfigurací CA a AC. Po pravdě řečeno tento stav ještě není konečný, protože SF je ukončeno teprve tehdy, když se obě tripletové excitace rozdělí a odputují od sebe jako dva tripletové excitony. To vyžaduje určitou disociační energii a nejspíš to probíhá tak, že se spřažení obou tripletových excitací nejprve přemění ze singletového na kvintetové a možná i na tripletové pod vlivem malých členů v Hamiltonově operátoru, které popisují vzájemnou interakci spinových magnetických momentů dvou elektronů. Ty jsou dobře známy spektros-



Obr. 2. Schematické znázornění procesu štěpení singletu. Stavy monomerů znázorňují uvažované nejdůležitější konfigurace (kation (C), monoexcitovaná (S_1), anion (A), tripletová (T_1) a základní (S_0)). Tučná písmena označují nejdůležitější konfigurace příslušného stavu dimeru, ostatní konfigurace se mohou s nimi částečně mísit

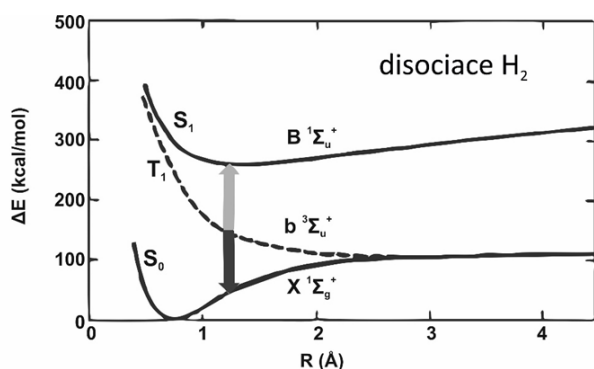
kopikům, kteří se zabývají elektronovou spinovou resonancí (ESR). Rychlost těchto změn ve spřažení elektronů lze ovlivnit i vnějším magnetickým polem, na které je SF proto do určité malé míry citlivé. K SF může dojít i při srážkách molekul v koncentrovaném roztoku, kde je počáteční excitace skutečně izolována na jednom z partnerů.

3. Zjednodušená teorie štěpení singletu

Při hledání optimálního materiálu pro SF je nutno přihlídnout k řadě faktorů, ale zde probereme pouze dva zejména obtížné. V úvodu jsme je označili jako: (i) je zapotřebí vybrat vhodný chromofor, a (ii) je zapotřebí určit, jak mají být jeho molekuly uspořádány v pevném stavu.

3.1. Výběr chromoforu

Existuje celá řada požadavků, které prakticky použitelný chromofor bude muset splnit, od intenzivní absorpce v celé viditelné oblasti až po stabilitu vůči světlu, teplu a atmosféře. Hlavním kritériem, kterým se hledání chromoforu pro SF odlišuje od hledání barviv vhodných pro jiné účely, je požadavek, aby SF pochod byl izotermní nebo ještě lépe, slabě exotermní. V případě izolované molekuly to znamená, že energie excitace ze základního stavu S_0 do singletového stavu S_1 by měla být dvojnásobná, než energie excitace do tripletového stavu T_1 , který tedy musí stát na energetické škále uprostřed mezi S_0 a S_1 . Tato situace je mezi organickými molekulami velmi neobvyklá, což vysvětluje potíže, se kterými se současný výzkum SF potýká. Z teoretických úvah bylo usouzeno²¹, že existují minimálně dvě částečně se překrývající skupiny π elektronových systémů, od kterých lze očekávat, že by požadavek



Obr. 3. Potenciálové křivky základního a nejnižšího excitovaného singletového stavu a nejnižšího tripletového stavu molekuly vodíku při disociaci (Rydbergovy stavy jsou vynechány). Černá a šedá šipka ukazují na oblast, v níž je energie tripletu právě mezi energií základního a excitovaného singletového stavu

mohly splnit. Jedna jsou velké alternující uhlovodíky a jejich deriváty (např. pentacen a terylen) a druhá jsou biradikaloidy. To jsou systémy odvozené od perfektního biradikálu kovalentní poruchou, tj. zavedením vazebné interakce mezi oběma radikálovými centry.

Situaci je možno ilustrovat na nejjednodušším biradikaloidu, částečně rozdisociované molekuly vodíku (obr. 3). V úplně rozdisociované molekule se dvěma nekonečně vzdálenými vodíkovými atomy mají S_0 a T_1 stavy přesně stejnou energii a S_1 má energii o hodně vyšší (odpovídá kombinaci H^+ s H^-), zatímco v rovnovážné geometrii molekuly H_2 je stav T_1 daleko blíže k S_1 než k S_0 , jak to v obvyklých molekulách bývá, protože jak T_1 , tak S_1 je možno přibližně popsat jako stavy odvozené z S_0 excitací jednoho elektronu z HOMO do LUMO. Jelikož potenciálové křivky jsou spojité, znamená to, že pro nějakou dostatečně avšak ne příliš protaženou délku vzdálenosti mezi oběma vodíky, tedy pro geometrii biradikaloidní, musí být T_1 přesně uprostřed mezi S_0 a S_1 . Z tohoto argumentu je též patrné, že nebude jednoduché správné π systémy najít, protože biradikaloidního charakteru nesmí být ani příliš málo, ani příliš mnoho. Jelikož biradikaloidy jsou proslavené svou vysokou reaktivitou, argument zároveň napovídá, že bude třeba při hledání optimálního chromoforu pečlivě dbát na to, aby nebyl příliš reaktivní a tedy nestálý.

3.2. Organizace pevné fáze

Zde načrtne pouze nejjednodušší teorii pro závislost rychlosti SF na způsobu, kterým jsou molekuly v pevné fázi poskládány. Ta k předpokladům, které již byly učiněny, přidává ještě přiblížení, ve kterém se mísení elektronových konfigurací CA a AC do konfigurací S_1S_0 a S_0S_1 popisuje poruchovou teorií prvního řádu. To je přijatelné, jestliže mají ty první o dost vyšší energii, než ty druhé. Dojde-li k prvotní excitaci na jedné z molekul, řekněme A, získá se tak poměrně jednoduchý výraz^{22,23}.

Pomocí tzv. Fermiho zlatého pravidla můžeme psát rychlost SF jako funkci čtverce maticového elementu interakčního Hamiltonianu, $T = \frac{1}{\rho} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \langle E(T_1 T_1) \rangle$ a hustoty stavů při energii konečného stavu $\rho[E(T_1 T_1)]$

$$w = h^{-1} T^2 \rho[E(T_1 T_1)] \quad (1)$$

kde T lze vyjádřit pomocí elementu interakčního Hamiltonianu mezi konfiguracemi (2).

Rovnice (2) vypadá poměrně jednoduše. Má-li se však pravá strana vyčíslit, je zapotřebí vypsát maticové elementy mezi konfiguracemi explicitně pomocí jednoelektronových a dvouelektronových integrálů přes molekulární orbitály, což zabere několik stránek a nenapovídá nic o možnosti formulovat jednoduchá pravidla pro optimalizaci rychlosti SF (cit.²⁴).

Je tedy nutno zavést řadu dalších předpokladů a zjednodušení²⁴, po kterých se konečně získá výraz pro rychlost SF, který je možno napsat na jednu řádku:

V rovnici (3) se kromě různých konstant a energetických

$$T = \langle S_1 S_0 | \hat{H}_{\text{int}} | T_1 T_1 \rangle - \left(\langle S_1 S_0 | \hat{H}_{\text{int}} | CA \rangle \langle CA | \hat{H}_{\text{int}} | T_1 T_1 \rangle + \langle S_1 S_0 | \hat{H}_{\text{int}} | AC \rangle \langle AC | \hat{H}_{\text{int}} | T_1 T_1 \rangle \right) / \Delta E \quad (2)$$

ké mezery ΔE mezi CT a S_1S_0 konfiguracemi vyskytují pouze veličiny lehce vyčíslitelné. Jsou to v první řadě rozvojové koeficienty $c_{i\mu}$ molekulárních orbitalů HOMO

$$w = (3k^4/2h\Delta E^2) \left[\left(\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{h\nu} S_{\mu\nu} \right) \left(\sum_{\kappa\lambda} c_{l\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda} \right) - \left(\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{l\nu} S_{\mu\nu} \right) \left(\sum_{\kappa\lambda} c_{h\kappa} c_{h\lambda} S_{\kappa\lambda} \right) \right]^2 \quad (3)$$

a LUMO v minimální valenční bázi (jeden atomový orbital na každý atom, který se podílí na π -elektronovém systému molekuly). V přibližné, leč postačující formě, je lze získat i z té nejjednodušší π -elektronové Hückelovy teorie, ale v dnešní době je běžné je počítat přesněji avšak nezměrně složitěji obecně dostupnými počítačovými programy používajícími Hartreeho-Fockovu nebo DFT metodu s následnou NBO (Natural Bond Orbital) analýzou. Tyto koeficienty závisí pouze na vybraném chromoforu a jsou nezávislé na geometrii dimeru, který je uvažován.

Hodnotu ΔE je možno aproximovat různými způsoby. Jelikož se však na pravé straně rovnice (3) vyskytuje jako společný násobitel, alespoň v případě, že molekuly A a B jsou chemicky totožné a jsou svázány prvkem symetrie (a přibližně i když symetrie chybí), ovlivňuje ΔE sice absolutní velikost hledaného maticového elementu, ale na hledání geometrií jeho lokálních maxim nemá vliv.

Geometrie dimeru, čili vzájemná poloha molekul A a B v prostoru, určuje hodnoty a znaménka překryvových integrálů $S_{A\mu B\nu}$. Ty popisují, jak se atomový orbital na atomu μ v molekule A prostorově překrývá s atomovým orbitalem ν v molekule B. Tyto integrály je nutno spočítat ze znalosti druhu atomu (uhlík, dusík, atd.) a atomových souřadnic v dané poloze molekul A a B. Už z pouhého pohledu je však jasné, které budou velké a které malé, a jaká budou mít znaménka. Doba potřebná pro výpočet takového integrálu, nejjednoduššího ze všech, které se v standardních programech počítají, se na dnes běžných počítačích měří v mikrosekundách. Pro pár molekul velikostí obvyklých v SF studiích je tudíž možno lehce vypočítat hodnotu T^2 pro mnoho geometrií dimeru za milisekundu, a jelikož v týdnu je asi $6 \cdot 10^8$ milisekund, nečiní potíže spočítat přibližnou hodnotu tohoto maticového elementu pro několik miliard geometrií za několik dní. To dovoluje úplné prohledání šestirozměrného prostoru všech geometrií dimeru (tři translace a tři rotace), ve kterých se molekuly A a B dotýkají a tudíž mají šanci provést SF. Přitom je nutno vyloučit geometrie, při nichž by se molekuly A a B pronikaly, jelikož jsou za normálního tlaku fyzikálně nerealizovatelné. Tyto výpočty byly provedeny jednak pro dva ethyleny, jakožto nejjednodušší představitele π -elektronového systému (viz část 5), a jednak pro několik molekul typicky studovaných v SF pracích, např. tetracen. V každém případě bylo nalezeno několik desítek geometrií, které dávají vysoké hodnoty T^2 . Ukázalo se, že vzorec (3) je natolik jednoduchý, že lze lehce pouhým náhledem porozumět tomu, proč jsou zrovna tyto geometrie výhodné. Pravidla pro optimální geometrie je tedy možno vyjádřit i několika slovy²⁵.

Pro ethylen bylo pro několik desítek geometrií prove-

děno srovnání s hodnotami vypočtenými přesně a nalezená shoda byla velmi dobrá pro ty geometrie dimeru, pro které je hodnota maticového elementu vysoká, což jsou přesně ty, na nichž zaleží²⁶.

Zdálo by se tedy, že je jasno, jak srovnat molekuly v pevné fázi, ale tomu ještě zdaleka tak není.

(i) Za prvé není zřejmé, jak přemluvit molekuly, aby krystalovaly v žádaných polohách. Tím se zabývá „krystalové inženýrství“, které je zatím v plenkách. Jednodušší asi bude vyrobit kovalentní dimery, ve kterých je žádaná geometrie dimeru zaručena kovalentními vazbami řetězců nebo cyklů spojujících molekuly A a B. Teprve z těchto dimerů by se pak vyrobily pevné látky. Pokud je nám známo, ještě nikdo se o to nepokusil, nejspíše proto, že až donedávna nebylo jasné, jak by měly molekuly A a B v dimeru být nejlépe orientovány.

(ii) Za druhé není rychlost SF jediným faktorem, který je nutno uvažovat. Kvantový výtěžek žádaných tripletů je totiž určen poměrem této rychlosti k součtu rychlostí všech ostatních procesů, kterým počáteční singletový exciton podléhá. Ty z nich, které probíhají už v monomerních molekulách A a B, např. monomolekulární fotochemické transformace nebo „intersystem crossing“, tj. samovolný přechod ze singletové do tripletové excitace, je možno vyloučit vhodným výběrem chromoforů A a B. Ale existují i další, které jsou zprostředkovány intermolekulárními interakcemi, např. fotochemická tvorba supramolekulárních dimerů (excimerů), případně i kovalentních dimerů. Právě tvorba excimerů působí největší potíže. Pakliže je excimerový stav intermolekulární interakcí dostatečně stabilizován, stane se SF proces příliš endotermní, a zpomalí se natolik, že už nemůže konkurovat návratu z excimeru do základního stavu.

Tomuto problému je možno čelit tak, že se pro nalezené geometrie dimeru, které jsou optimální pro T^2 , spočítá též míra stabilizace excimeru, a to buď na stejné přibližné úrovni, anebo na úrovni daleko vyšší. To je proveditelné, neboť těchto vybraných geometrií je pouze několik desítek. Výsledky dovolí ze seznamu kandidátů vyškrtnout ty, pro které je stabilizace excimeru přílišná. Toto řešení naneštěstí není dokonalé, protože se na stabilizaci excimeru podílí nejen molekuly sousední, ale i ty vzdálenější. Příklad takové situace je uveden v části 5. Principiálně by se i pro vzdálenější molekuly daly nalézt ty nevhodnější polohy, ale jejich hledání v prostorech s daleko více stupni volnosti už není v současné době realistické. Tak např. prostor vzájemných poloh a orientací tří molekul je už dvanácti-rozměrný, tj. i pro velmi nedostatečnou síť, která by měla pouhých deset bodů v každém rozměru, by bylo nutno udělat výpočty pro 10^{12} geometrií, nemluvě o tom,

že tři molekuly by ještě zdaleka nestačily.

Místo obecného řešení se tedy nabízí možnost řešení partikulárních, pro určitou známou krystalovou strukturu, pro kterou pak bude zapotřebí výpočtů pro poměrně malý počet geometrií. O příkladu této situace se zmíníme v části 5.

(iii) Za třetí je tomu v některých případech tak, že žádaný singletový biexciton sice vznikne, ale jeho vazebná energie je příliš velká, než aby se rychle rozdělil na dva samostatné tripletové excitony, ačkoliv je to entropicky příznivé, a místo toho přejde nezářivě do základního stavu.

S tímto problémem je opět možno se vypořádat tak, že se pro těch několik desítek geometrií dimeru, které jsou optimální z hlediska T^2 , spočítá též vazebná energie biexcitonu, a to zase na stejné nebo vyšší úrovni. Výsledky i zde dovolí z listiny kandidátů vyškrtnout ty, pro něž je vazebná energie biexcitonu přílišná. V tomto případě patrně nebude problém s vlivem vzdálenějších molekul.

Existují i další možné problémy, o nichž se nebudeme podrobněji šířit, např. jak zaručit, aby volné tripletové excitony žily dostatečně dlouho a difundovaly dostatečně rychle. Jinak totiž nedokáží dosáhnout rozhraní, na kterém se mají dělit na elektrony a díry. Tento problém je zejména znepokojivý, když si uvědomíme, že triplety jsou zhaseny srážkami s dírami nebo elektrony, které na rozhraní vznikají².

4. Výběr chromoforů a jejich syntéza

Pro účely hlubšího porozumění detailnímu mechanismu SF by bylo užitečné udělat výpočty na co nejvyšší úrovni pro systém, který byl zároveň experimentálně co nejlépe prostudován. To jsou bezpochyby uhlovodíky pentacen a o dosti méně, tetracen, a jejich jednoduché deriváty. Jelikož však molekula pentacenu obsahuje 22 uhlíkových atomů a i v tom nejjednodušším systému, jako je dimer, jich je 44 a v derivátech ještě více (tetracen s 18 C atomy nezůstává daleko pozadu), trvají výpočty nejkvalitnějšími metodami příliš dlouho a nedá se jich v současné době udělat tolik, kolik by bylo zapotřebí pro důkladné studium molekulární dynamiky. Výpočty se obvykle omezují na malý počet více méně náhodně vybraných geometrií. Bylo by proto žádoucí najít molekulu pokud možno

malou, která má také vynikající SF vlastnosti, a tu pak prostudovat podrobně. Takové molekuly nejsou známy, i když jich bylo několik navrženo^{27–29}.

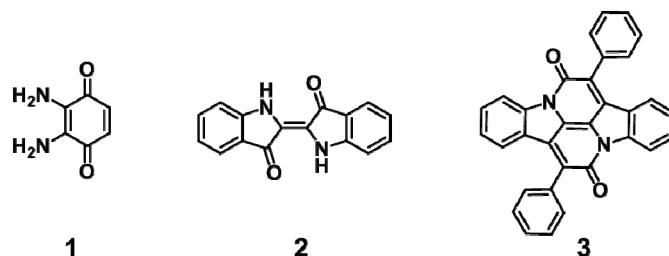
Další motivace při výběru chromoforu ke studiu SF je čistě praktická. Mohlo by se totiž stát, že se najde π elektronový systém, který má tak dobré vlastnosti, jako ty nejlepší dnešní, ale je natolik stabilní, že by se dal v praxi použít. To slibují deriváty terylenu²⁰ a indiga³⁰.

V dalším popíšeme stav našeho hledání nových chromoforů, v němž jsme se soustředili na biradikaloidy odvozené od ethylenu. Ortogonálně zkroucený ethylen je biradikálem perfektním. Kovalentní interakci mezi oběma radikálovými centry je možno zavést jeho částečnou až úplnou planarizací. Ethylen sám je plyn, který neabsorbuje ve viditelné ani blízké ultrafialové oblasti, a pro sluneční články je bezcenný, avšak vhodná substituce jej může přeměnit v barvivo. My používáme tzv. substituci kaptodativní, čímž se označuje zavedení jak π -elektronového donoru, tak i akceptoru na totéž radikálové centrum. Tato substituce radikálová centra stabilizuje a zároveň snižuje excitační energii biradikaloidu²⁸. Jako příklady modrých barviv takto odvozených z ethylenu, se kterými pracujeme, uvedeme 2,3-diamino-1,4-benzochinon (**1**) a indigo (**2**). V jejich molekulách nese planarizovaná dvojná vazba na obou koncích karbonylový akceptor a aminový donor (obr. 4). V obou případech je vypočtený rozdíl energií S_0 a T_1 stavů stejný, jako rozdíl energií T_1 a S_1 stavů, jak je pro SF požadováno. V případě indiga je to potvrzeno i experimentálně³¹. První z těchto sloučenin je příkladem molekuly relativně malé a druhá je příkladem molekuly sice velké, ale na světle i na vzduchu v pevném stavu velmi stabilní.

Jako takové se **1**, **2** a jejich deriváty, které nesou na aminovém dusíku protony, pro SF nehodí, protože jejich S_1 stav je rychle převeden do stavu základního fotochemickou reakcí, při níž se proton přenesou z aminového dusíku na karbonylový kyslík. Připravujeme a zkoumáme proto deriváty, které proton na dusíku nemají, např. barvivo zvané cibalackrot (**3**), které je pověstné svou stabilitou.

5. Optimální struktura dimerů

Dimer ethylenu je vhodným modelem pro studia optimálního uspořádání molekul v dimeru, ale také vhodným systémem pro porovnání s mnohem přesnějšími výsledky,



Obr. 4. Kaptodativní deriváty ethylenu, kandidáti na odvození SF chromoforů. 2,3-diaminobenzochinon (**1**), indigo (**2**), cibalackrot (**3**)

pro testování metod a programů a pro formulování jednoduchých pravidel, která by umožnila odhad optimálních struktur bez počítání.

Prohledali jsme šestirozměrný prostor vzájemných orientací obou ethylenů v prostoru, což si pro konstrukci dostatečně husté sítě vyžádalo výpočet ve zhruba osmi miliardách bodů. S jednoduchou metodou výpočtu je to zvládnutelné. V šestirozměrné síti jsme numericky našli v uzlech sítě maxima veličiny T^2 korigované o repulzi mezi molekulami modelovanou pomocí funkce blízké repulzi tuhých koulí. Z těchto přibližných struktur – uzlů – jsme provedli gradientovou optimalizaci a našli přesné struktury lokálních maxim. Tímto způsobem jsme získali celkem 37 rozličných lokálních maxim (obr. 5), ale jen několik z nich má dostatečnou hodnotu T^2 , aby se mohla uplatnit v SF (řekněme nejvýše prvních 6).

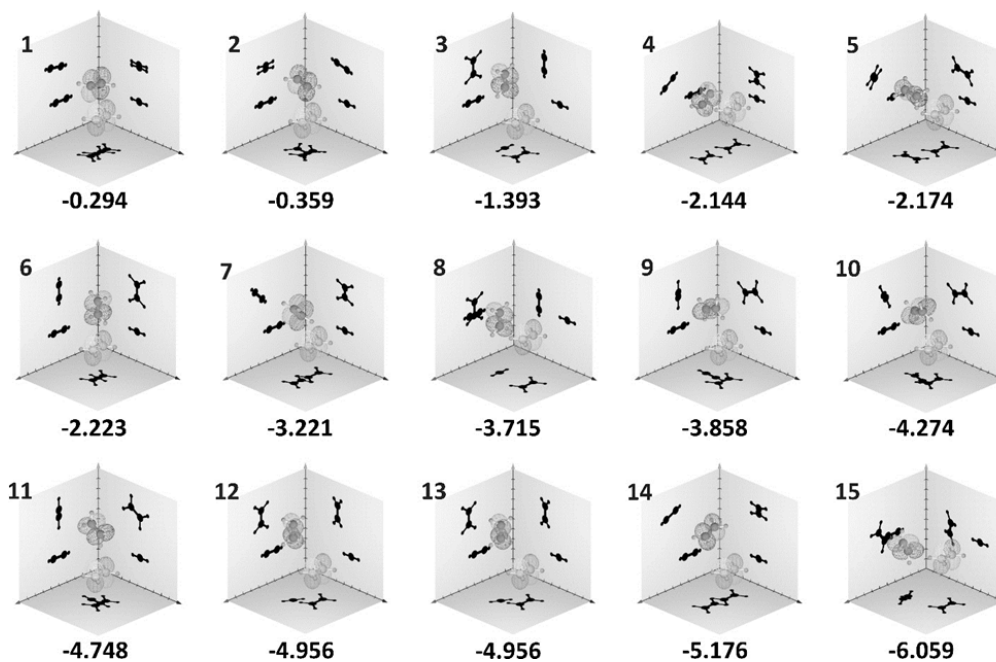
Jaký vliv má uspořádání molekul v pevném stavu na rychlost SF a na kvantový výtěžek tripletu? Jak je možné tento vliv experimentálně studovat ilustrujeme v dalším. To je v některých případech umožněno existencí dvou krystalových forem téže látky^{32–34}. Rozsáhlejší studií je možno udělat obměňováním struktury chromoforu tak, aby se pokud možno neměnily jeho spektroskopické a fotofyzikální vlastnosti, ale přitom se měnilo skládání jeho molekul v krystalu. Nejjednodušší způsob, jak toho dosáhnout, je zavedení substituentů, které s π systémem interagují jen slabě, ale svou objemností nebo polaritou si vynutí změny v krystalové mřížce.

Zkusili jsme to na případě 1,3-difenylisobenzofuranu, který má dvě známé krystalové formy. Forma α dává vysoký výtěžek tripletu a forma β téměř žádný³⁵. Zavedení

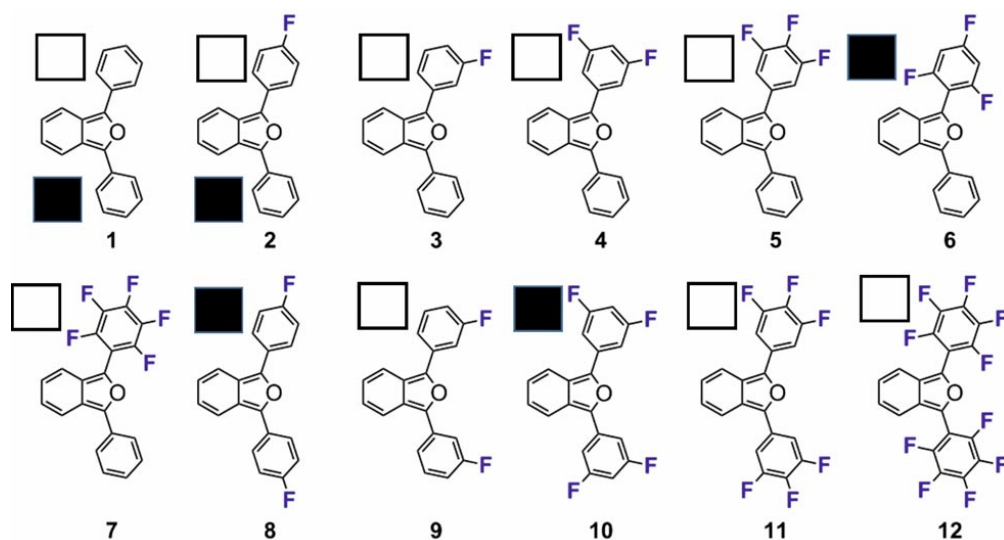
alkylu nepomohlo, protože se ukázalo, že tenké vrstvy alkylderivátů napařené na pevný podklad jsou amorfni³⁶. To je sice zajímavé z jiných důvodů, ale k cíli to nevedlo. Zato zavedení fluoru bylo úspěšné a k měření rychlosti tvorby byl k dispozici tučet různých napařených polykrystalických vrstev, jejichž absorpční spektra byla téměř stejná, a z nichž některé měly podobnou a jiné zas úplně jinou krystalovou strukturu³⁷. Výsledky jsou uvedeny na obr. 6, ze kterého je patrné, že asi v polovině látek probíhá SF podobně rychle, jako v látce matečné. Rychlostní konstanty se neliší více než dvojnásobně. Pro druhou polovinu látek však není tvorba tripletu vůbec pozorována a vzniká pouze excimer. Tento výsledek přesvědčivě demonstruje důležitost molekulárního uspořádání v krystalickém stavu. Zatím nám však není jasné, jak předpovědět, jak se bude daná struktura při SF měření chovat.

To je nejlépe patrné ze srovnání výsledků pro α a β formu matečné látky. Jejich krystalové struktury se téměř vůbec neliší v organizaci sousedů kterékoli z molekul a jsou to teprve sousedé sousedů, kteří jsou zorganizováni jinak. Výpočet maticového elementu T mezi sousedy dává prakticky stejné výsledky pro obě formy a také vypočtené příspěvky intermolekulárních interakcí na tepelnou bilanci SF a na vazebnou energii biexcitonu jsou velmi podobné. Není divu, neboť i zde pocházejí vypočtené hodnoty pouze z uvažování sousedů. Pro sousedy sousedů, kteří jsou již dosti daleko, bychom při našem přístupu dostali pro T ve všech případech nulu a pro vazebnou energii biexcitonu také. Pro příspěvek k energii excimeru asi ne, ale ten pro sousedy sousedů v naší metodě počítán není.

Z tohoto výsledku plynou tři možné závěry. Buď (i)



Obr. 5. Nejlepší struktury dimeru ethyleny. Hodnoty pod obrázky označují $-\log(T^2)$, kde T je v jednotkách eV



Obr. 6. Tvorba tripletu (prázdný čtvereček) či excimeru (plný čtvereček) u derivátů 1,3-difenylisobenzofuranu. U některých derivátů jsou známy různé krystalové modifikace s odlišným chováním

nejsou hodnoty T párově aditivní a vzdálenější molekuly spolu komunikují skrze společného souseda, nebo (ii) není rozdíl mezi oběma formami důsledkem jiné hodnoty T , nýbrž důsledkem vlivu sousedů sousedů na tvorbu excimeru, anebo (iii) statický přístup k problému tvorby tripletu při SF je nedostačující a obě formy se liší v pohyblivosti molekul uvnitř krystalu. Nějaký pohyb za pokojové teploty jistě možný je, protože forma α se během mnoha dní přemění na formu β . Absorpční spektra obou forem jsou podobná, ale nikoliv totožná, a nasvědčují druhé možnosti. Toto studium zatím není dokončeno.

6. Návrhy technologie solárních článků využívajících štěpení singletu

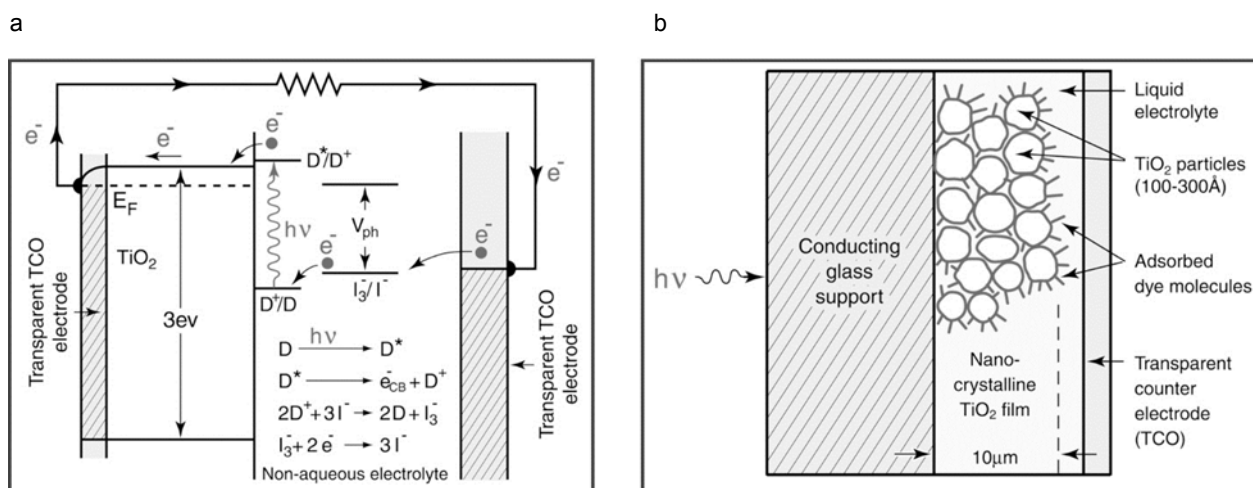
Existuje několik možností, jak singletové štěpení využít v praxi³⁸. Jelikož ještě není znám materiál, který by byl v praxi použitelný, bylo by poněkud předčasné se s nimi zabývat dopodrobna, ale alespoň krátce popíšeme dvě.

Obr. 7 ukazuje, jak vypadá a pracuje jednoduchý a laciný sluneční článek, který původně navrhl prof. Grätzel³⁹. Tenká vrstva nanočástic TiO_2 , který sám absorbuje pouze v ultrafialové části viditelného světla, se nachází v elektrolytu mezi dvěma elektrodami, z nichž jedna je průhledná. Na nanočástice je adsorbována monomolekulární vrstva vhodného barviva, které absorbuje sluneční záření. Po pohlcení fotonu molekula barviva předá elektron nanočástici a ten se skoky z částice na částici dostane až k jedné z elektrod. Molekula barviva získá elektron zpět z vhodného činidla nacházejícího se v elektrolytu, obvykle z jodidového aniontu. Zoxidované činidlo difunduje k druhé elektrodě a obdrží od ní ztracený elektron zpět.

Prvá elektroda se tedy nabíjí záporně a druhá kladně. Druhá část obrázku, ve které je energie vynesena vertikálně, ukazuje názorně, jak článek funguje⁴⁰.

Počátkem tohoto tisíciletí navrhl prof. Nozik, že tento článek by bylo možno modifikovat tak, aby využíval SF. Stačilo by slunečnímu záření dát mezi elektrodami do cesty dvě vrstvy nanočástic. Jednu obarvenou SF materiálem, který absorbuje fotony o energii vyšší, než řekneme 2,2 eV, a druhou, která absorbuje fotony o energiích mezi 2,2 a 1,1 eV. Prvá vrstva by z každého fotonu předala svým nanočásticím dva elektrony a druhá jeden. Tím by se zvýšil počet elektronů předaných první elektrodě a příslušně též počet pozitivních nábojů přenesených oxidací jodidových aniontů na elektrodu druhou. Bylo by samozřejmě nutno vyřešit řadu problémů, které se v načrtnutém schématu skrývají, např. zajistit, aby molekuly SF barviva nepředávaly nanočásticím jeden elektron okamžitě po absorpci fotonu už ze stavu S_1 , ještě předtím, než došlo k SF a vznikly dvě T_1 excitace. Toho by se nejspíš dalo dosáhnout tak, že by se nanočástice obalily izolační vrstvičkou, která by zpomalovala přenos elektronu z molekuly barviva excitované do stavu S_1 . To by nevadilo přenosu elektronu ze stavu T_1 , který žije daleko déle. Už bylo ukázáno, že tento přístup v zásadě funguje.

Druhou z dalších možností navrhl již před léty prof. Dexter⁴¹. Ta využívá dnes velmi rozšířené křemíkové sluneční články. Tenká vrstvička SF materiálu na povrchu křemíku pohltí fotony o vysoké energii a dovolí průchod fotonům s nižší energií, které jsou poté absorbovány v křemíku. Tripletové excitony připravené v SF vrstvě difundují přes rozhraní do vrstvy křemíkové, kde se všechny excitony rozpadnou na pohyblivé záporné či kladné náboje, které přecházejí na elektrody obvyklým způsobem.



Obr. 7. Schéma Grätzelova slunečního článku. a) pásový diagram, b) konstrukce solárního článku

I zde bude ještě zapotřebí hodně úsilí, než bude proces probíhat tak, jak má.

Všechny tyto plány nepovedou nikam, dokud se nepodaří najít SF materiál o vhodných vlastnostech. Proto nám připadá hledání takového prakticky použitelného SF barviva jako nejdůležitější současný úkol.

7. Závěr

Za poslední desetiletí byl udělán nesmírný pokrok v porozumění tomu, jak singletové štěpení probíhá. Čtenáři však je jisté jasné, že sluneční panely využívající tento jev k zvýšení účinnosti se v obchodních domech ještě dlouhou chvíli neobjeví. Záleží v první řadě na tom, za jak dlouho se najde vhodný materiál, účinný a trvanlivý, a tím směrem je vynakládáno velké úsilí vědců na mnoha místech světa.

Finanční podpora pro naši práci na singletovém štěpení byla obdržena v Praze od Grantové Agentury České Republiky (GA15-19143S) a Ústavu Organické Chemie a Biochemie AVČR (RVO: 61388963) a v Boulderu od U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences (DE-SC0007004).

LITERATURA

- Shockley W., Queisser H. J.: J. App. Phys. 32, 510 (1961).
- Smith M. B., Michl J.: Chem. Rev. 110, 6891 (2010).
- Hanna M. C., Nozik A. J.: J. App. Phys. 100, 074510 (2006).
- Thompson N. J., Congreve D. N., Goldberg D., Menon V. M., Baldo M. A.: Appl. Phys. Lett. 103, 263302 (2013).
- Nelson C. A., Monahan N. R., Zhu X. Y.: Energy Environ. Sci. 6, 3508 (2013).
- Smith M. B., Michl J.: Annu. Rev. Phys. Chem. 64, 361 (2013).
- Zimmerman P. M., Musgrave C. B., Head-Gordon M.: Acc. Chem. Res. 6, 1339 (2013).
- Johnson J. C., Nozik A., Michl J.: Acc. Chem. Res. 46, 1290 (2013).
- Lee J., Jadhav P., Reuswig P. D., Yost S. R., Thompson N. J., Congreve D. N., Hontz E., Voorhis T. V., Baldo M. A.: Acc. Chem. Res. 46, 1300 (2013).
- Chan W. L., Berkelbach T. C., Provorse M. R., Monahan N. R., Tritsch J. R., Hybertsen M. S., Reichman D. R., Gao J., Zhu X. Y.: Acc. Chem. Res. 46, 1321 (2013).
- Piland G. B., Burdet J. J., Dillon R. J., Bardeen C. J.: J. Phys. Chem. Lett. 5, 2312 (2014).
- Monahan N., Zhu X. Y.: Annu. Rev. Phys. Chem. 66, 601 (2015).
- Low J. Z., Sanders S. N., Campos L. M.: 27, 5453 (2015).
- Stern H. L., Musser A. J., Friend R. H.: Photochemistry 43, 270 (2016).
- Rao A., Friend R. H.: Nat. Rev. Mater. 2, 17063 (2017).
- Hertz C., Guldi D. M., Tykwinski R. R.: Chem. Eur. J. 24, 1 (2018).
- Casanova D.: Chem. Rev. (2018) DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00601.
- Japahuge A., Zeng T.: ChemPlusChem 83, 146 (2018).

19. Ito S., Nagami T., Nakano M.: *J. Photochem. Photobiol. C* 34, 85 (2018).
20. Paci I., Johnson J. C., Chem X., Rana G., Popović D., David D. E., Nozik J., Ratner M. A., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16546 (2006).
21. Smith M. B., Michl J.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 64, 361 (2013).
22. Berkelbach T. C., Hybertsen M. S., Reichman D. R.: *J. Chem. Phys.* 138, 114103 (2013).
23. Havlas Z., Michl J.: *Isr. J. Chem.* 56, 96 (2016).
24. Buchanan E. A., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 139, 15572 (2017).
25. Havlas Z., Felkel P., Jovanovic, M., Zaykov A., Buchanan E. A., Havenith R. W. A., Broer R., Michl, J.: odesláno.
26. Akdag A., Havlas Z., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 134, 14624 (2012).
27. Wen J., Havlas Z., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 137, 165 (2015).
28. Zeng T., Ananth N., Hoffmann R.: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 12638 (2014).
29. Margulies E. A., Logsdon J. L., Miller C. E., Ma L., Simonoff E., Young R. M., Schatz G. C., Wasielewski M. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 139, 663 (2017).
30. Ryerson, J. L. et al., nepublikované výsledky.
31. Seixas de Melo J. S. S., Burrows H. D., Serpa C., Arnaud L. G.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 46, 2094 (2007).
32. Albrecht W. G., Michel-Beyerle M. E., Yakhot V.: *Chem. Phys.* 35, 193 (1978).
33. Ryerson J., Schrauben J., Ferguson A., Sahoo S., Naumov P., Havlas Z., Michl J., Nozik A. J., Johnson J. C.: *J. Phys. Chem. C* 118, 12121 (2014).
34. Dillon R. J., Piland G. B., Bardeen C. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 135, 17278 (2013).
35. Schrauben J., Ryerson J., Michl J., Johnson J.: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7363 (2014).
36. Dron P. I., Michl J., Johnson J. C.: *J. Phys. Chem. A* 121, 8596 (2017).
37. Kaleta J., et al.: nepublikované výsledky.
38. Rao A., Friend R. H.: *Nat. Rev. Mater.* 2, 17063 (2017).
39. Grätzel, M.: *Nature*, 414, 338 (2001).
40. Schrauben J. N., Zhao Y., Mercado C., Dron P. I., Ryerson J. M., Michl J., Zhu K., Johnson J. C.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 2286 (2015).
41. Dexter D. L.: *J. Lumin.* 18, 779 (1979).

Z. Havlas and J. Michl (^a *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic*, ^b *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, USA*): **Singlet Fission**

This article explains the principles of the singlet fission phenomenon, describes the current state of research in this area, and points out the potential practical importance for improving the efficiency of solar cells. In the article the basic physical concepts about the process are recapitulated, as well as about the required characteristic of chromophores, the elementary building blocks for materials for singlet fission. The theoretical description of the process follows, in simplified version, which allows to predict optimal structure of dimers for which there is chance to observe Singlet Fission with high efficiency. At the end of the article, some practical designs of solar cells for Singlet Fission technology are mentioned.

Keywords: photophysics, photovoltaics, solar cells, electronic excitation