

JAK POMÁHÁ KVANTOVÁ CHEMIE SINGLETOVÉMU ŠTĚPENÍ ZVÝŠIT ÚČINNOST SLUNEČNÍCH ČLÁNKŮ

Tento článek je věnován k 65. narozeninám mému vzácnému příteli, Dr. Zdeňku Havlasovi, s kterým jsem měl to potěšení spolupracovat již po řadu let, v současné době na problému singletového štěpení.

JOSEF MICHL

*Ústav organické chemie a biochemie AVČR, v.v.i, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, Česká republika
a Department of Chemistry, University of Colorado at Boulder, CO 80309-0215, USA
michl@eefus.colorado.edu*

Klíčová slova: singletové štěpení, fotofyzika, sluneční články, fotovoltaické články

Obsah

1. Co je singletové štěpení?
2. Singletové štěpení a fotovoltaické články
3. Výběr molekulárních chromoforů
4. Vzájemné uspořádání chromoforů
5. Vyhledky do budoucna

1. Co je singletové štěpení?

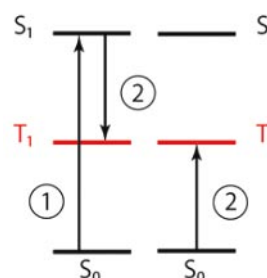
Pro čtenáře, kteří se fotofyzikou a fotochemií nikdy nezabývali, nejprve uvedeme, že za pokojové teploty jsou obyčejné organické molekuly téměř výlučně ve svém základním singletovém elektronickém stavu, kdy jsou všechny elektrony spárovány v nejstabilnějších molekulárních orbitalech (stejný počet elektronových spinů míří nahoru a dolů). Po absorpci fotonu nebo jiným způsobu získání dostatečného množství energie (např. přenosem z jiné molekuly) může být molekula vzbuzena do elektronicky excitovaného stavu, ve kterém je jeden z elektronů v orbitalu s vyšší energií. Z těchto elektronicky vzbuzených stavů jsou nejdůležitější dva druhy. Jeden z nich je excitovaný singlet, ve kterém jsou spiny všech elektronů stále ještě spárovány, a druhý je triplet, v němž dva z původně spárovovaných elektronů mají nyní stejný spin (jméno triplet pochází z toho, že vektory angulárního momentu obou těchto nespárovovaných elektronových spinů se mohou sečíst tak, že výsledný spin míří nahoru, dolů, nebo stranou, takže triplet jsou vlastně tři stavy o velmi blízké energii, které se za pokojové teploty velmi rychle přeměňují jeden v druhý). Energie nejnižšího excitovaného singletového stavu je téměř vždy vyšší než energie nejnižšího tripletového stavu, a někdy je tento rozdíl značný.

Singletové štěpení je proces, v němž do singletového stavu excitovaná molekula předá část své excitační energie sousední molekule, která se nachází v nevzbuzeném základním stavu, a obě molekuly skončí ve svém excita-

ném stavu tripletovém (obr. 1). Přitom jsou spiny obou vzniklých tripletů vzájemně spřaženy do celkového singletu (jeden míří nahoru a jeden dolů), takže proces je spinově dovolen. Lze jej popsat jako výměnu elektronů mezi oběma molekulami, která nevyžaduje od žádného z nich, aby změnil svůj spin, což by proces zpomalilo. Singletové štěpení může proto probíhat velmi rychle, v příznivých případech v čase kratším než jedna pikosekunda (10^{-12} s).

Které případy jsou příznivé? Za prvé je nutno, aby celý proces byl slabě exotermní, nebo aspoň jen velmi málo endotermní, protože by bylo nutno čekat, až náhodné tepelné fluktuační přivedou dostatečné množství energie, než by mohl proběhnout. Znamená to, že energie tripletového stavu musí ležet zhruba v půli cesty mezi základním a excitovaným singletem. To je situace velmi neobvyklá, což je hlavní důvod, proč jsou materiály vhodné pro singletové štěpení tak vzácné. Za druhé je zapotřebí, aby se obě molekuly dotýkaly a byly vůči sobě správně orientovány, protože jinak si nemohou rychle vyměňovat elektrony. Co je „správná“ orientace, není na první pohled patrné, je však známo více případů, kdy malá změna krystalové struktury určité sloučeniny má silný vliv na rychlost singletového štěpení. Začíná tedy být zřejmé, jaké otázky budou kladeny kvantovému chemikovi lidmi, kteří by rádi začali vyrábět sluneční články využívající singletové štěpení a potřebují mít výběr desítek, ne-li stovek vhodných materiálů, aby mohli splnit všechny ostatní požadavky na ně kladené: jaké molekuly vybrat, aby tripletový stav ležel na půl cesty mezi základním a excitovaným singletem, a jak je k sobě srovnat?

Je možno se ptát, zda je doopravdy zapotřebí, aby singletové štěpení probíhalo ve škále pikosekund. Pokud by s ním nesoutěžily žádné další procesy, mohlo by skutečně být pomalé a přesto zajistit produkci dvou tripletů z každého absorbovaného fotonu (kvantový výtěžek triple-



Obr. 1. Symbolická reprezentace singletového štěpení. Převzato se svolením z cit.¹

tu 200 %). Potíž je v tom, že procesů, které jsou schopny excitovaný singletový stav deaktivovat, je mnoho, a často jsou velmi rychlé. I v molekule izolované v roztoku může dojít k nezářivému návratu do základního stavu („internal conversion“, IC) nebo přechodu do tripletového stavu („intersystem crossing“, ISC), při kterých se část elektronické excitační energie převede na energii vibrace jader a po čase na energii tepelnou, nebo může dojít k fotochemickým přeměnám za vzniku jiných molekul, např. přenosem protonu. I když se molekula těmto ztrátovým pochodům vyhne, během několika nanosekund (10^{-9} s) vyzáří foton a přejde do základního stavu (fluorescence, F). Výsledkem je, že excitované molekuly obvykle nežijí v singletovém stavu déle než několik nanosekund nebo desítek nanosekund a často o mnoho méně, a má-li singletové štěpení úspěšně soutěžit, musí proběhnout během pikosekund. V pevné fázi, kdy jsou molekuly v dotyku, je situace ještě horší. Může totiž též docházet k tvorbě dimeru (komplex jedné excitované molekuly s jednou molekulou v základním stavu se nazývá excimer) a k přenosu elektronů z jedné molekuly na druhou (rozdělení nábojů). Má-li kvantový výtěžek tripletu být 200 %, je požadavek co nejrychlejšího singletového štěpení tudíž ospravedlněný.

2. Singletové štěpení a fotovoltaické články

Slunečních fotovoltaických článků je řada druhů, ale všechny pracují na společném principu. Elektronickou excitaci v pevné látce nebo v molekule je možno popsat jako vzbuzení jednoho elektronu do molekulárního orbitálu (MO) o vysoké energii a vytvoření „díry“ (chybějícího elektronu) v stabilnějším MO nacházejícím se v téže části prostoru. Této kombinaci elektron-díra se říká exciton. Principem fotovoltaického článku je prostorové oddělení elektronu a díry na vhodném rozhraní a převedení záporného elektronu na jednu elektrodu a kladné díry na druhou. Počet děr a elektronů určí velikost proudu a rozdíl mezi energetickou hladinou elektronu a díry určí napětí.

Skutečnost, že sluneční záření dopadající na povrch Země obsahuje všemožné vlnové délky od ultrafialové do blízké infračervené oblasti, má neblahé důsledky. Způsobuje totiž, že žádná volba hraniční (tj. nejnižší možné) energie nutné pro singletové vzbuzení molekuly nebo pevné látky (např. křemíku) není ideální. Zvolí-li se excitační energie vysoká, bude získané napětí vysoké, ale mnoho fotonů o nižší energii zůstane neabsorbováno a tedy nezužitkováno, a proud bude malý. Zvolí-li se excitační energie nízká, bude fotonů absorbováno hodně a proud bude větší, ale získané napětí bude malé. Zužitkována bude jen ta část energie každého fotonu, která je rovna nejnižší excitační energii a zbytek bude převeden na teplo. Toto si uvědomili americký fyzik Shockley (vynálezce tranzistoru) a jeho německý postdok Queisser před půl stoletím. Po delším boji s recenzenty a s redaktorem na toto téma opublikovali podrobnou studii (podle toho, co mi Queisser před lety řekl, tito měli za to, že článek je sice správný, ale naprosto nezajímavý – mohu tedy utěšit mnohé dnešní autory, je-

jichž práce jsou podobným způsobem sepsuty, ujištěním, že dnes je tento článek jedním z nejcitovanějších). V této studii autoři ukázali, že nejlepší kompromis pro fotovoltaický článek s jedním rozhraním je excitační energie asi 1,1 eV (přibližně tuto hodnotu má křemík), a že i v tomto optimálním případě je teoretická hranice účinnosti za standardních podmínek jen asi 1/3. V dnešní době je velký zájem o co neúčinnější a přitom laciné sluneční fotovoltaické články, které by byly schopny konkurovat výrobě elektřiny spalováním fosilních paliv, která vede k nárůstu hladiny oxidu uhličitého v ovzduší a k nežádoucím změnám podnebí. Bylo již ukázáno v praxi, že zařazení několika rozhraní za sebou s použitím materiálů, které se liší excitační energií, vede k účinnostem podstatně vyšším než 1/3, a současný rekord je téměř 1/2. Přitom je však nutno pečlivě nastavit proudy, které rozhraními tečou, aby byly všechny stejné („current matching“), a výroba takovýchto článků je zatím tak nesmírně drahá, že se dají používat pouze pro speciální účely, např. v družicích.

Zde je právě příležitost k uplatnění singletového štěpení, které dovoluje použít dvě rozhraní, aniž by se musely jakkoliv nastavovat proudy. Toto si uvědomil americký chemik Nozik, v jehož článku se spolupracovníkem jménem Hanna bylo ukázáno, že teoretická limitní hodnota účinnosti pro takovýto článek je asi 45 %, tedy téměř o polovinu vyšší než pro obyčejný článek s jedním rozhraním, a přitom je cena srovnatelná.

Možností, jak by se dalo singletové štěpení v slunečním článku využít, je více. Bylo by například možné pokrýt křemík (nebo perovskit) tenkou vrstvou materiálu, který absorbuje fotony o energii vyšší než 2,2 eV a produkuje z nich dva excitony, které prodifundují do křemíku, místo aby tyto fotony absorboval křemík, který z každého vyrobí pouze jeden exciton. Bylo by též možné pozměnit tzv. Graetzelův článek, ve kterém je senzitivátor adsorbován na povrch nanočástic oxidu titaničitého a po excitaci do nich vsťikuje elektrony, které pak difundují z jedné částice do druhé, až připutují na elektrodu. Díry, které po sobě zanechávají, jsou převedeny na druhou elektrodu vhodným přenašečem („shuttle“). Světlo by procházelo nejprve vrstvou obsahující senzitivátor schopný singletového štěpení, kde by byly absorbovány fotony o vyšší energii, a teprve poté vrstvou obsahující obyčejný senzitivátor, kde by byly absorbovány fotony o nižší energii. Jiná možnost využití je v tzv. „bulk heterojunction“ článcích, atd. Sluší se zmínit, že singletové štěpení by mohlo být nápomocné nejen ve fotovoltaických, ale též i v jiných slunečních článcích, např. těch, které využívají sluneční fotony na rozklad vody na prvky, nebo na výrobu uhlovodíkových a podobných paliv.

Není pochyb o tom, že se ve snaze o praktické použití najde celá řada potíží, které možná bude možno překonat, a možná ne. Nic z toho však nebude možno zkusit, jestliže nebude nejdříve k dispozici rozumně velký výběr vhodných materiálů. Vraťme se tedy k otázce, na kterou by nám kvantová chemie mohla pomoci odpovědět: jaké molekuly vybrat, aby tripletový stav ležel na půl cesty mezi základním a excitovaným singletem, a jak je k sobě srovnat?

3. Výběr molekulárních chromoforů

Jelikož je zapotřebí, aby pokud možno co nejtenčí vrstva organického materiálu absorbovala všechno sluneční světlo, je vysoký absorpční koeficient v celé blízké ultrafialové, viditelné a případně i blízké infračervené oblasti jedním z mnoha základních požadavků na vhodné chromofory. Z tohoto důvodu jsou prakticky všechny chromofory studované v souvislosti se singletovým štěpením založeny na systémech konjugovaných π -elektronů.

Počátkem tohoto tisíciletí byly na základě jednoduchých teoretických úvah rozpoznány dva druhy π -elektronových systémů, pro které je zvýšená pravděpodobnost, že budou mít žádané uspořádání energetických hladin (tj. energii prvního tripletu T_1 napůl cesty mezi energií základního singletu S_0 a prvního excitovaného singletu S_1). Tyto dva druhy systémů se zčásti vzájemně překrývají. Jeden z nich jsou velké alternující uhlovodíky (tj. uhlovodíky, jejichž π -systém neobsahuje kruhy s lichým počtem atomů), jako jsou tetračen (1), pentacen (2) a hexacen (3). Druhý jsou biradikaloidy, tj. systémy uprostřed mezi obyčejnými molekulami, jejichž základní stav má uzavřenou elektronovou slupku, a perfektními biradikály, které mají v základním stavu pouze dva elektrony ve dvou orbitalech o téměř stejné energii, a tedy otevřenou elektronovou slupku.

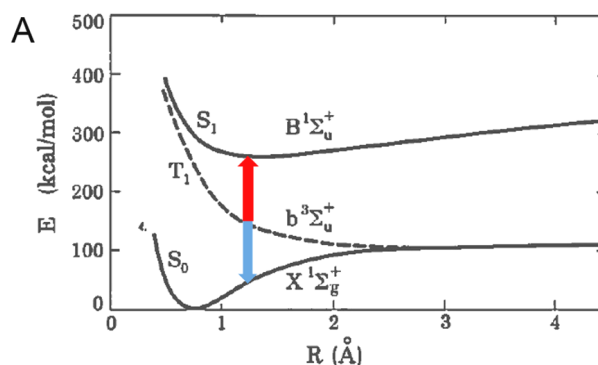
Tento argument lze lehce demonstrovat na případě nejjednoduššího biradikaloidu, částečně disociované molekuly H_2 (obr. 2). Pro jednoduchost zanedbáme Rydbergovy stavy a na papíře přimutíme oba H atomy, aby měly elektrony pouze ve valenčních orbitalech $1s$.

Jsou-li oba atomy blízko u sebe, řekněme vzdáleny tak, jako v základním stavu molekuly H_2 , jde o molekulu obyčejnou, ve které jsou energie excitovaných stavů T_1 a S_1 poměrně blízko sebe, zatímco energie základního stavu S_0 je o mnoho nižší (vlevo v obr. 2). Tomu je možno lehce rozumět tak, že v excitovaných stavech S_1 a T_1 nejsou H atomy svázány kovalentní vazbou, zatímco ve stavu S_0 jsou.

Jsou-li oba H atomy od sebe velmi daleko, takže o sobě nevědí, představuje systém perfektní biradikál. Energie singletu S_0 a tripletu T_1 , v nichž má každý z H atomů jeden elektron, jsou totožné. První excitovaný singlet S_1 , v němž jeden z H atomů má oba elektrony (H^-) a druhý žádné (H^+), má energii stejnou jako druhý excitovaný singlet S_2 . Tato energie je daleko vyšší, než energie stavů S_0 a T_1 , protože trpí rozdělením nábojů (vpravo v obr. 2).

Ani v obyčejné molekule H_2 , ani v rozdisociovaném stavu perfektního radikálu není tedy podmínka stejného rozdílu energií stavů S_0 a T_1 a energií stavů T_1 a S_1 zdaleka splněna.

Z obrázku je však patrné, že někde uprostřed mezi těmito extrémami, tj. při geometrii biradikaloidní, podmínka splněna být musí. Argument platí obecně, a tudíž biradikaloidy jsou nadějně, hledáme-li molekuly, jejichž energetické hladiny S_0 , T_1 a S_1 jsou ve vzájemném poměru vhodném pro singletové štěpení. Obr. 2 také jasně ukazuje, že



Obr. 2. Závislost energie valenčních stavů molekuly H_2 na vzdálenosti mezi H atomy. Převzato se svolením z cit.²

pokud při tomto hledání vycházíme z nějakého perfektního biradikálu, bude důležité, abychom jej neporušili vznikem částečně kovalentní vazby v základním stavu ani příliš málo, ani příliš mnoho, a že hledání tedy nemusí být jednoduché. V našem příkladě jde o poruchu vznikem částečně kovalentní vazby typu σ , ale běžnější jsou případy poruchy vznikem částečné vazby typu π . Lze např. začít s ethylenem zkrouceným o 90 stupňů, který je perfektním biradikálem, a úhel zkroucení zmenšovat, až vznikne obyčejný ethylen planární. Částečně zkroucený ethylen je biradikaloid.

Podmínka rovnoměrného rozdělení energetických hladin S_0 , T_1 a S_1 není ovšem jedinou, kterou je zapotřebí splnit při hledání chromoforů vhodných pro singletové štěpení. Pro maximální účinnost je též zapotřebí, aby absolutní hodnota rozdílu energií S_0 a T_1 , a tedy i rozdílu energií T_1 a S_1 , byla rovna zhruba 1,1 eV. Tuto absolutní hodnotu je možno ovlivnit substitucí. Zejména kaptodativní substituce, při níž je na jednom i druhém konci biradikaloidu přítomen jak substituent, který se chová jako donor elektronů, tak i substituent, který se chová jako akceptor elektronů, je v tomto směru velmi účinná. Jako příklad můžeme uvést indigo (4), které je možno zjednodušeně považovat za ethylen s donorem (NH) a akceptorem (CO) na obou koncích dvojné vazby, nebo příbuzné průmyslové barvivo cibalackrot (5). Zatímco ethylen neabsorbuje světlo ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti, indigo je modré a cibalackrot červený, a oba splňují skvěle energetické podmínky pro singletové štěpení. Jiným příkladem jsou modré či zelené deriváty 2,3-diamino-1,4-naftochinonu (6), jež je možno zjednodušeně považovat za ethylen s donorem (NH_2) a akceptorem (CO) na obou koncích dvojné vazby mezi uhlíkovými atomy 2 a 3.

Těchto několik příkladů by čtenáři mělo dát základní představu o tom, jakým způsobem hledáme nové chromofory vhodné pro singletové štěpení. Nejprve zvolíme vhodný perfektní biradikál, ten na papíře odhadem porušíme mnoha druhy substituce, a vypočteme energetické hladiny řady jeho derivátů některou poměrně jednoduchou a přibližnou, ale též rychlou metodou kvantové chemie, jako je

např. tzv. „time-dependent density functional theory“. Podle získaných výsledků poté upravíme strukturu tak, abychom se více přiblížili žádanému ideálu, a výpočty opakujeme pro menší počet vybraných struktur spolehlivějšími, leč též pomalejšími metodami, až nakonec pro nejslibnější kandidáty použijeme metody počítačově velmi náročné, ale dosti přesné, aby stálo za to investovat úsilí do syntézy těch nejlepších kandidátů. Poté je možno experimentálně ověřit, že rozdíly mezi energiemi jejich S_0 , T_1 a S_1 stavů jsou skutečně takové, jak bylo spočítáno. To je nutné, protože pro excitační energie molekul s mnoha uhlíkovými atomy jsou i ty nejlepší dnešní výpočtové metody jen přibližné, řekněme s chybou $\pm 0,1$ eV. Nakonec se můžeme pustit do studia fotofyzikálních vlastností takto vybraných chromoforů a zjistit, zda jsou účinné pro singletové štěpení, což ještě není zdaleka zaručeno z důvodů, které popíšeme v dalším.

Tímto způsobem byl před několika lety vybrán 1,3-difenylobenzofuran (7), první chromofor, který byl pro singletové štěpení vyvinut cíleně, a který skutečně ukázal 200% výtěžek tripletu při teplotě kapalného dusíku a hodnoty hodně nad 100% i při teplotách nižších a vyšších. Přitom jsme ovšem měli notnou dávku štěstí, protože v jedné ze svých krystalografických forem má tento heterocyklus náhodou molekuly složené v krystalu přesně tak, jak je zapotřebí pro singletové štěpení a pro potlačení případných konkurujících pochodů (v jiné podobné krystalové struktuře tomu zřejmě tak není, protože tatáž sloučenina dává pak výtěžek tripletu o řád nižší).

4. Vzájemné uspořádání chromoforů

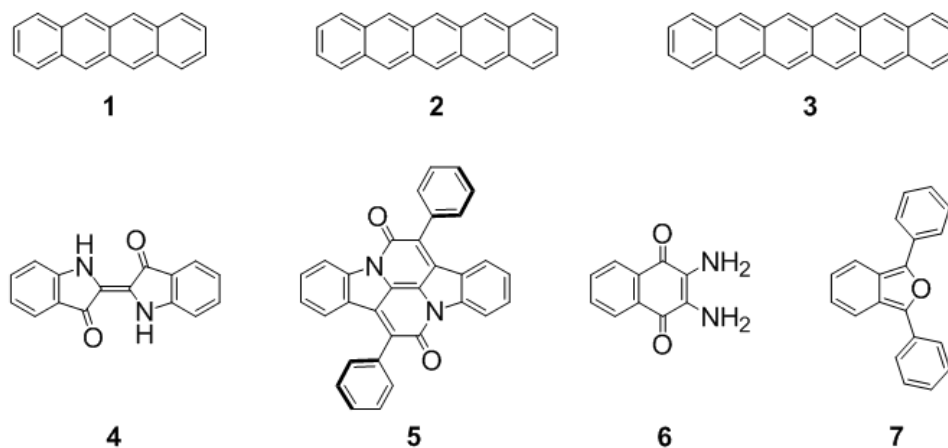
Takto se dostáváme k druhé otázce, se kterou by mohla pomoci kvantová chemie. Sebelepším způsobem vybraný chromofor nám nebude nic platný, pokud budou jeho molekuly od sebe izolovány. Jakým způsobem bude možno zajistit, aby jeho molekuly byly v krystalu, agregátu, nebo i pouhém dimeru sestaveny způsobem, který co nejvíce urychlí singletové štěpení a co nejvíce zpomalí všechny konkurující děje?

Jak už bylo uvedeno, v S_1 stavu je bohužel mnoho možných navzájem soutěžících pochodů. Intermolekulární interakce mohou též silně ovlivnit energii stavu S_1 a tak pozměnit relativní energie molekulárních energetických hladin. Stav S_1 totiž bývá často stabilizován interakcí s okolními molekulami, tzv. Davydovovým štěpením, přičemž triplet T_1 obvykle zdaleka tolik stabilizován není. Rozdíl energií mezi stavy T_1 a S_1 se poté může stát menší než rozdíl mezi stavy S_0 a T_1 , i když v izolované molekule tomu tak nebylo.

Indigo (4), které vypadalo slibně při pohledu na stavové energie, je pro singletové štěpení nevhodné, patrně proto, že v S_1 stavu příliš rychle podléhá fotochemické trans-cis isomerizaci dvojné vazby nebo přenosu protonu z dusíku na kyslík. Cibalackrot (5), jehož stavové energie jsou ideální v izolované molekule, trpí silným Davydovovým štěpením a v pevném stavu dává poměrně malé kvantové výtěžky tripletu, neboť v polykrystalické formě je singletové štěpení endotermní. 1,3-Difenylobenzofuran (7) je zatím jedinou čistě teoreticky odvozenou sloučeninou, která je skutečně úspěšná. V jeho krystalu jsou molekuly chromoforu uspořádány tak, že se jedna nad druhou nacházejí nikoliv přesně, nýbrž posunuty ve směru spojnice obou fenylových substituentů („slip-stack packing“). Pro laboratorní studium je tato sloučenina skvělá, ovšem podobně jako pentacen (2) není prakticky užitečná, protože je příliš citlivá na světlo za přítomnosti vzdušného kyslíku. Ačkoliv by bylo jistě možno pronikání kyslíku do slunečního článku dlouhodobě zabránit, bylo by to nákladné, a hlavní výhoda oproti již běžným kremikovým článkům by byla ztracena.

V posledních letech bylo opublikováno několik kvantové chemických výpočtů, které různými metodami úspěšně zreprodukovaly pozorovanou vysokou rychlost singletového štěpení v pentacenu (2) a jeho různých derivátech. Z nich však není možno odvodit žádné jednoduché pravidlo, které by nám řeklo, jak jednotlivé chromofory k sobě sestavit, aby singletové štěpení dalo co nejvyšší výtěžek tripletu, i když se zdá, že „slip-stack“ je obecně výhodný.

Přibližný výraz pro rychlost singletového štěpení je možno získat v tzv. diabatickém přiblížení použitím



„zlatého Fermiho pravidla“, jež ji vyjadřuje jako součin tří faktorů: známé konstanty, kvadrátu elektronického maticového elementu T_{RP}^2 a hustoty stavů $\rho(E)$ při energii konečného a počátečního stavu E (ty jsou si v případě isothermálního děje rovny). Abychom mohli nějaké jednoduché pravidlo odvodit, používáme v naší skupině zjednodušený kvantově chemický model, v němž se v každé molekule chromoforu berou v úvahu pouze dva molekulární orbitály: HOMO (energeticky nejvyšší z těch, jež jsou v základním stavu obsazeny) a LUMO (energeticky nejnižší z oněch, jež jsou v základním stavu neobsazeny). Zatím se nám v případě dimeru podařilo odvodit výsledky pro T_{RP}^2 , ale na podobných přibližných výrazech pro $\rho(E)$ teprve pracujeme.

Co praví tyto výsledky jednoduchého kvantově chemického modelu dimeru o T_{RP}^2 ? Na první pohled jsou málo užitečné, protože přesný výraz pro ně zabírá několik stránek nevlídně vyhlížejících matematických výrazů, poněkud různých integrálů, a není vůbec jasné, jak z nich nějaké jednoduché pravidlo odvodit. Naštěstí se nám podařilo zavedením fyzikálně zdůvodněných a numericky na několika málo případech ověřených přibližení a zanedbání získat pro T_{RP}^2 velmi silně zjednodušený výraz, jehož platnost nyní ověřujeme, a z něj se jednoduchá kvalitativní pravidla již odvodit dají. Přitom nám pomáhá skutečnost, že se zajímáme především o taková intermolekulární uspořádání, která dávají vysoké hodnoty pro T_{RP}^2 , a tudíž mají naději být pro singletové štěpení výhodná, a není zapotřebí, aby aproximace vedoucí k zjednodušenému výrazu byly platné i pro uspořádání taková, která dávají malé hodnoty T_{RP}^2 .

Přibližný výraz pro T_{RP}^2 obsahuje určité konstanty a dva důležité druhy vstupů. První z nich popisuje rozložení HOMO a LUMO v chromoforu a druhý popisuje, jak jsou dvě molekuly dimeru vůči sobě v prostoru uspořádány. Rozložení MO v molekule může být popsáno udáním koeficientů spojených s každým valenčním atomovým orbitalem (AO), který do daného MO přispívá. V orbitálu HOMO je to koeficient $c_{h\mu}$ na každém atomu μ , a v orbitálu LUMO je to koeficient $c_{l\nu}$ na každém atomu ν . V π -elektronovém systému našeho chromoforu je jejich přibližné hodnoty často možno najít v tabulkách nebo lehce spočítat všeobecně dostupnými programy, a získat je nevyžaduje téměř žádné úsilí. Vzájemné uspořádání dvou rigidních molekul v prostoru je popsáno překryvy $S_{\mu\nu}$ atomových orbitalů na jednom z partnerů s atomovými orbitály na druhém partnerovi. Které AO se překrývají a které se nepřekrývají, je možno odhadnout z molekulárních modelů. V případě, že to nestačí, lze tyto překryvy lehce spočítat ze známých souřadnic bodů, v nichž se atomy jedné a druhé molekuly nacházejí, opět použitím běžně dostupných počítačových programů. Při výpočtu je ovšem nutno použít kvalitní atomové orbitály s dobře popsanou difuzní částí, která hraje pro překryv vzájemně relativně dost vzdálených AO důležitou roli.

Zjednodušený výraz pro T_{RP}^2 je úměrný čtverci rozdílu dvou součínů:

$$T_{RP}^2 = \text{konst.} \times [(\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{h\nu} S_{\mu\nu})(\sum_{\kappa\lambda} c_{l\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda}) - (\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{l\nu} S_{\mu\nu})(\sum_{\kappa\lambda} c_{h\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda})]^2 \quad (1)$$

V těchto součinech nacházíme dvojité součty $\sum_{\mu\nu}$ a $\sum_{\kappa\lambda}$ přes všechny AO na jedné (μ, κ) i druhé (ν, λ) molekule. Ačkoliv se může zdát, že výraz (1) je stále ještě velmi komplikovaný, není tomu tak. Většina překryvů $S_{\mu\nu}$ je totiž zanedbatelně malá, neboť i v případě, že se molekuly dotýkají, se jeden AO na jedné z molekul nemůže účinně překrývat s více než dvěma nebo nanejvýš třemi či čtyřmi AO na druhé molekule, a každý dvojitý součet obsahuje jen několik členů, které jsou skutečně důležité. Ze vzorce (1) je jasné, že se molekuly v dimeru dotýkat musí. Nebylo-li by tomu tak, byly by všechny překryvy $S_{\mu\nu}$ zanedbatelné a výraz (1) pro T_{RP}^2 by se rovnal nule.

Situaci je možno ilustrovat na jednoduchém příkladu dvou ethylenů. Atomové orbitály na ethylenu A označíme 1 a 2, na ethylenu B 1' a 2'. Pro koeficienty HOMO a LUMO získáme ze symetrie $c_{h1} = c_{h1'} = c_{h2} = c_{h2'} = c_{l1} = c_{l1'} = -c_{l2} = -c_{l2'} = 2^{-1/2}$. Naše čtyři dvojité součty tedy budou:

$$\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{h\nu} S_{\mu\nu} = (1/2)(S_{11'} + S_{12'} - S_{21'} - S_{22'}) \quad (2)$$

$$\sum_{\kappa\lambda} c_{l\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda} = (1/2)(S_{11'} - S_{12'} - S_{21'} + S_{22'}) \quad (3)$$

$$\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{l\nu} S_{\mu\nu} = (1/2)(S_{11'} - S_{12'} + S_{21'} - S_{22'}) \quad (4)$$

$$\sum_{\kappa\lambda} c_{h\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda} = (1/2)(S_{11'} + S_{12'} + S_{21'} + S_{22'}) \quad (5)$$

a v případě dvou ethylenů je výraz pro kvadrát hranaté závorky ve výrazu (1) tudíž:

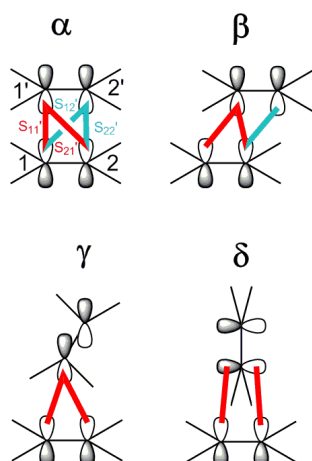
$$[(\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{h\nu} S_{\mu\nu})(\sum_{\kappa\lambda} c_{l\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda}) - (\sum_{\mu\nu} c_{h\mu} c_{l\nu} S_{\mu\nu})(\sum_{\kappa\lambda} c_{h\kappa} c_{l\lambda} S_{\kappa\lambda})]^2 = [S_{12'} S_{22'} - S_{11'} S_{21'}]^2 \quad (6)$$

a je možno lehce vyjádřit slovy, jaké mají překryvy atomových orbitalů na našich dvou ethylenech být, aby kvadrát dosáhl co největších hodnot. Lze se snadno přesvědčit, že pro všechny realistické geometrie dotýkajících se ethylenů mají součiny $S_{12'} S_{22'}$ a $S_{11'} S_{21'}$ stejné znaménko, a maximální hodnoty čtverce ve výrazu (6) tedy bude dosaženo, když jeden ze součínů je co nejmenší a druhý co největší. Situace je v tomto přiblížení nejhorší, když si součiny jsou rovny, protože výraz (6) se pak rovná nule.

Slovy tedy pravidlo pro co největší hodnotu T_{RP}^2 v dimeru ethylenu zní následovně: „Molekuly obou ethylenů je nejlépe sestavit tak, aby se jeden z AO na ethylenu B dobře překrýval s oběma AO na ethylenu A, zatímco druhý AO na ethylenu B se s nimi překrývá co nejméně.“

Situace je ilustrována v obr. 3. Je zřejmé, že symetrické uspořádání obou ethylenů nad sebou (případ α) nevyhovuje pravidlu vůbec, zatímco posun jednoho z nich ve směru CC vazeb (slip-stack, případ β) je žádoucí. Posun v rovině ethylenu ve směru kolmém nepomůže. Slip-stack však není zdaleka jedinou možností, jak pravidlu vyhovět. Vzdálenější atom posunutého ethylenu je možno otočit různými směry (případy γ a δ), pokud se přitom vyvarujeme jeho překryvu s atomovými orbitály prvního ethylenu. Pro geometrii označenou δ je situace zejména výhodná.

V současné době se snažíme ověřit spolehlivost zjednodušeného výrazu (1). Prohledávání celého šestirozměrného



Obr. 3. Ilustrace výrazu (6) na několika vzájemných orientacích dvou ethylenů. Převzato se svolením z cit.³

ného prostoru vzájemné polohy dvou rigidních těles, jako jsou dva ethyleny (tři stupně volnosti na popis vzájemné polohy středů hmotnosti a tři stupně volnosti na rotaci jednoho z těles) vyžaduje výpočet pro velké množství geometrií (mřížka o pouhých deseti bodech v každém ze šesti směrů již vyžaduje milion výpočtů; bylo jich uděláno 14 milionů). Použili jsme téměř kompletní výrazy odvozené pro T_{RP}^2 z HOMO/LUMO modelu a v šestirozměrném prostoru jsme našli skoro 500 lokálních maxim, z nich asi 100 důležitých (do 10 % nejvyššího maxima). Zatím se zdá, že všechna významná lokální maxima skutečně splňují pravidlo odvozené ze zjednodušené teorie, ale srovnávání ještě není skončeno.

5. Vyhledky do budoucna

Teprve až bude k dispozici podobné pravidlo pro výraz $\rho(E)$, který též vstupuje do Fermiho pravidla a obsahuje závislost na vlivu Davydovova štěpení a exothermicity singletového štěpení, jakož i na reorganizační energii a dalších faktorech, bude možno zformulovat konečnou verzi snad jednoduchého celkového pravidla pro vzájemné uspořádání molekul optimálního pro singletové štěpení. Pak bude nutno zjistit, do jaké míry je takové pravidlo omezeno na dimery, a jak je bude případně nutno pozměnit v agregátu nebo v krystalu, kde je vzájemně interagujících molekul více. Nakonec přijde zcela základní praktická otázka – dejme tomu, že budeme vědět přesně, jak molekuly uspořádat, jak toho uspořádání však dosáhneme? Dnešní krystalové inženýrství na to asi nepostačí, ale možná budeme mít štěstí a některé optimální geometrie se ná-

hodou v krystalech vyskytnou samovolně. Abychom se nemuseli spoléhat pouze na náhodu, doufáme, že půjde připravit kovalentní syntetické dimery o žádané geometrii, a vyrobit agregáty, krystaly nebo polykrystalické vrstvy z nich. V tom případě bude ještě nutno se zeptat, zda interakce zavedené skeletem, který bude oba chromofory držet pohromadě v jedné molekule, nebudou vyžadovat další změny v optimální struktuře.

Tento článek popisuje pouze základní principy a nesnaží se vysvětlit žádné detaily. Čtenáři, kteří by se o ně zajímali, jsou odkázáni na přehledné články^{1,4} a případně na naše nejnovější články^{2,3} na toto téma. Racionální přístup k novým materiálům pro singletové štěpení je teprve v plenkách, a existuje řada možností, jak přispět buď přípravou a testováním nových chromoforů, nebo přípravou vhodných dimerů. Je zábavné si uvědomit, že odvození jednoduchých pravidel pro výběr nových chromoforů a pro jejich prostorové uspořádání nevyžaduje od kvantových chemiků ani od jejich počítačů nic, co by bývalo nebylo možno učinit před půl stoletím, kdy bylo singletové štěpení poprvé pozorováno. Numerické ospravedlnění zavedených zanedbání a přiblížení způsobem, kterým je možno je získat dnes, je věc úplně jiná, která by s tehdejšími počítači vůbec nepřicházela v úvahu.

Jsem vděčen Dr. Zdeňku Havlasovi za spolupráci na teorii singletového štěpení v rámci GAČR grantu 15-19143S, a též U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, číslo DE-SC0007004, za podporu naší práce na toto téma.

LITERATURA

1. Smith M. B., Michl J.: Chem. Rev. 110, 6891 (2010).
2. Wen J., Havlas Z., Michl J.: J. Am. Chem. Soc. 137, 165 (2015).
3. Havlas Z., Michl J.: Isr. J. Chem. 56, 96 (2016).
4. Smith M. B., Michl J.: Annu. Rev. Phys. Chem. 64, 361 (2013).

J. Michl (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, and Department of Chemistry, University of Colorado at Boulder, USA): **How Quantum Chemistry of Singlet Fission Helps to Improve the Efficiency of Solar Cells**

Singlet fission is a process in which singlet excitation is converted to two triplet excitations. Although it promises to improve the efficiency of solar cells, it is not currently used, because only very few truly efficient materials are known, and they do not fulfill other necessary requirements. A discussion of ways in which quantum chemistry could help find additional suitable materials is provided.