

プロジェクト名(タイトル): 有機一重項分裂材料の励起状態解析

利用者氏名: ○夫勇進(1)

理研における所属研究室名: (1)創発物性科学研究センター 創発超分子材料研究チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機分子では励起状態において、電子間の相互作用により励起一重項状態と励起三重項状態が生じる。そのエネルギー準位の制御は、発光や光吸収に関わる用途において非常に重要である。

最低励起一重項準位(S_1)と最低励起三重項準位(T_1)のエネルギー差 $\Delta E_{ST} = E(S_1) - E(T_1)$ は、電子間の交換相互作用(K)により、ゼロより大きくなる ($\Delta E_{ST} > 2K$)。しかし、図1に示した分子構造を有する化合物 **1, 2** において、負の ΔE_{ST} を示す可能性が報告されてきた (Leupin et al. *JACS*, **1980**, 102, 6068; Halpern et al. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4324; Leupin et al. *JACS*, **1986**, 108, 17)

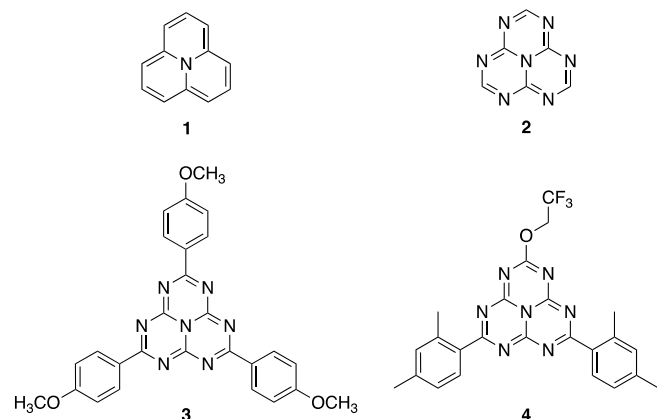


図1. アザフェナレン誘導体の化学構造式

また化合物 **3, 4** において、高精度量子化学計算、過渡吸収測定、過渡発光測定から負の ΔE_{ST} を示すとの報告があった (Ehrmaier et al. *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8099; Aizawa et al. *Nature* **2022**, 609, 502)。

しかし、負の ΔE_{ST} を示す化合物は、アザフェナレン骨格を有する分子に限られている。これまでに多くの量子化学計算がなされているが、計算予測においても負の ΔE_{ST} を示すアザフェナレン骨格以外の分子は見つかっていない。本研究では、アザフェナレン骨格以外の分子での負の ΔE_{ST} を検証した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 16 を使い、DFT 計算(B3LYP/cc-pVDZ)により、 S_0 状態で構造最適化した。その構造において、TDA-DFT 計算(B3LYP/cc-pVDZ) および Double Hybrid 汎関数を用いた TDA-DFT 計算 (B2PLYP/cc-pVDZ および

B2PLYP/SOS-PBE-QIDH)により、 ΔE_{ST} を見積もった。

3. 結果

アザフェナレン誘導体分子 **1-4** および非アザフェナレン誘導体分子 **5, 6** のいずれにおいても、B3LYP を用いた TDA-DFT 計算では、正の ΔE_{ST} を示した。

一方で、電子相関を考慮した Double Hybrid 汎関数を用いた TDA-DFT 計算 (B2PLYP/cc-pVDZ および B2PLYP/SOS-PBE-QIDH)では、非アザフェナレン誘導体分子 **5, 6** においても、負の ΔE_{ST} が得られた。

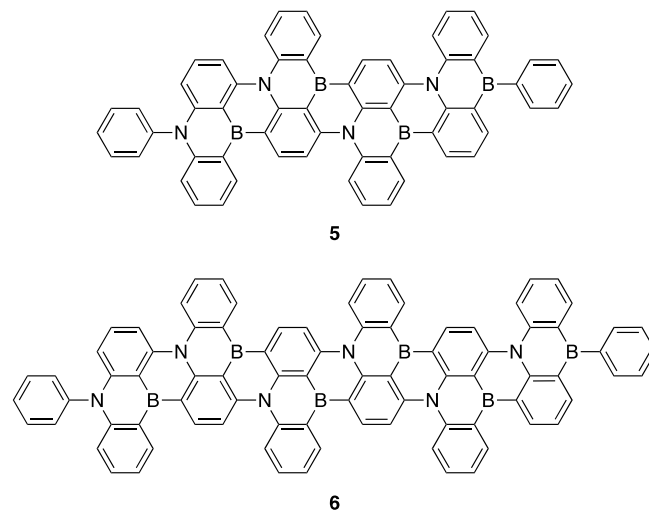


図2. 非アザフェナレン誘導体の化学構造式

表1. 計算結果 (単位は meV)

	A	B	C
1	198	-34	-136
2	216	-114	-279
3	163	-120	-632
4	217	-276	-445
5	237	-25	-24
6	156	-64	-73

A: B3LYP/cc-pVDZ

B: B2PLYP/cc-pVDZ

C: B2PLYP/SOS-PBE-QIDH

4. まとめ

量子化学計算により、アザフェナレン骨格でない分子において初めて、負の ΔE_{ST} を示す分子を発見した。

5. 今後の計画・展望

波動関数理論に基づいたより高精度な計算での ΔE_{ST} を詳細に検討する。