

## 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

閉殻系の有機分子において、最低励起 1 重項状態( $S_1$ )と最低励起 3 重項状態( $T_1$ )のエネルギー準位の制御は、項間交差・逆項間交差、それぞれの放射失活・非放射失活を制御する上で非常に重要である。アザフェナレン誘導体では HOMO/LUMO の空間分離により励起状態での 2 電子間の交換相互作用を小さくでき、エネルギー移動実験と短い発光寿命(100 ns)から負の  $\Delta E_{ST}$  が報告されている [1]。近年、アザフェナレン誘導体であるヘプタジン分子では、分光実験的に  $T_1$  励起状態を観測できず、電子相関を考慮した量子化学計算と併せ、負の  $\Delta E_{ST}$  が報告されている [2]。一方で、非対称置換ヘプタジン誘導体の発光寿命の温度依存特性から負の  $\Delta E_{ST}$  の実験的な定量も報告されている [3]。しかし、これらの分子は全てアザフェナレン誘導体に限られており、この特異的な電子状態を解明する上で、分子設計の拡張は重要な鍵である。量子化学計算により、 $S_1$  と  $T_1$  の反転を示す分子群の設計が進められているが、非アザフェナレン誘導体としては一部の非交互炭化水素分子において、負の  $\Delta E_{ST}$  が予測されている [4]。

- [1] Leupin, Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6068.  
 [2] Ehrmaier, Rabe, Pristash, Corp, Schlenker, Sobolewski, Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8099.  
 [3] Aizawa, Pu, Harabuchi, Nihonyanagi, Ibuka, Inuzuka, Dhara, Koyama, Nakayama, Maeda, Araoka, Miyajima, *Nature* **2022**, 609, 502.  
 [4] Koseki, Nakajima, Toyota, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 1572.; Blaskovits, Garner, Corminboeuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218156.

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

計算に用いた構造は DFT B3LYP/cc-PVDz により最適化した。電子相関を考慮した Double Hybrid 汎関数 B2PLYP および SOS-PBE-QIDH[5]を用いて TD-DFT 計算した(基底関数 cc-PVDz)。

- [5] Grimme, Neese *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 154116.; Sancho-Garcia, Bremond, Ricci, Perez-Jimenez, Olivier, Adamo, *J. Chem. Phys.* **2022**, 156, 34105.

## 3. 結果

負の  $\Delta E_{ST}$  を示すためには交換相互作用(K)をなるべく小さくし、 $2 \cdot K$  を上回る  $S_1$  の安定化が必要である。励起状態において 2 電子励起の寄与が混合した多電子配置では、Pauli の排他原理により  $T_1$  よりも  $S_1$  が大きく安定化すると考えられている。本研究では、この小さな交換相互作用と大きな 2 電子励起性の寄与を同時に満たす分子設計を進め、直線はしご状に拡張した多重共鳴型 DABNA 系分子誘導体(図 1)が、電子相関を考慮した量子化学計算において負の  $\Delta E_{ST}$  を示すことを明らかにした。DABNA-1 において、電子相関を考慮した計算は実験値 0.15 eV に近い  $\Delta E_{ST}$  を示す一方で、拡張 DABNA 分子 B9N9 では負の  $\Delta E_{ST}$  を示した。さらに B9B9 では DABNA よりも大きな振動子強度( $\pi$  電子数で規格化)を示し、大きな放射失活速度定数が期待される。

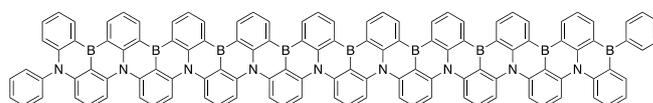


図 1. B9N9 の化学構造式

表 1. DABNA-1 と B9N9 の  $\Delta E_{ST}$  計算値(eV)

汎関数	B3LYP	B2PLYP	SOS-PBE-QIDH
DABNA-1	0.538	0.197	0.222
B9N9	0.145	-0.070	-0.086

## 4. まとめ

量子化学計算により、アザフェナレン骨格ではない負の  $\Delta E_{ST}$  を示す分子を発見した。またこの分子は、負の  $\Delta E_{ST}$  と大きな振動子強度を両立すると予想される、初めての分子骨格である。

## 5. 今後の計画・展望

BN 数の異なる他の誘導体との比較により、負の  $\Delta E_{ST}$  のメカニズムを詳細に議論する。

2023 年度 利用研究成果リスト

**【口頭発表】**

夫 勇進, Danilo Valverde, Juan Carlos Sancho-García, Yoann Olivier, 「量子化学計算において負の  $\Delta E_{ST}$  を示す多重共鳴型 BN 分子」, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本, 2023 年 9 月 22 日