

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. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係

アザフェナレン骨格を有する分子(図 1 での Cz12 等)では負の ΔE_{ST} が報告されている[1]。HOMO と LUMO が互いに重ならないような配置により、励起状態において HOMO 上の電子と LUMO 上の電子との交換相互作用をゼロに近づける一方で、多電子励起(主に二電子励起)の寄与により、励起一重項状態だけが安定化し、励起一重項と励起三重項のエネルギー的な逆転が起きていていると考えられている。したがって負の ΔE_{ST} のためには、HOMO/LUMO 分離と多電子励起性を同時に満たす分子設計が必要である。

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。エネルギーは電子相関を考慮した EOM-CCSD 法により計算した(基底関数 cc-PVDz)。

3. 結果

本研究では、負の ΔE_{ST} の前提条件となる HOMO/LUMO 分離に着目し、同一平面上で HOMO と LUMO が重ならない分子設計を量子化学計算により検討した。DABNA 類似の BN 分子では、ホウ素と窒素の異なる誘起効果により、HOMO と LUMO の分離を実現している[2]。一方で、シクラジン分子 Cz12 では、分子周囲の 12 個の炭素上において、HOMO と LUMO が 1 炭素置きに交互に配置されているため、HOMO と LUMO が重なり合わない。共役の拡張によりさらなる HOMO/LUMO 分離が期待できるため、シクラジン骨格の拡張を検討した。一電子励起配置での配置間相互作用(Configuration Interaction Single, CIS)法により求めた ΔE_{ST} から、HOMO/LUMO の重なりによる交換相互作用を比較した[3]。DFT B3LYP/cc-pVDZ により最適化した構造を用いた。分子周囲を 4π 電子ずつ拡張するに連れて ΔE_{ST} は減少し、Cz24 において最も小さい値を示した(図 1, 表 1)。アザフェナレン類似誘導体では、ヘプタジンやシクラジン母骨格を修飾・拡張すると、ほとんどの場合において HOMO/LUMO の重なりは増加するが、これら分子は逆に小さくできる例である。電子相関を考慮した EOM-CCSD 法では、全ての分子において負の ΔE_{ST} を示し、拡張 Cz24 では Cz12 に比べ 38 meV さらに負の値を示した。

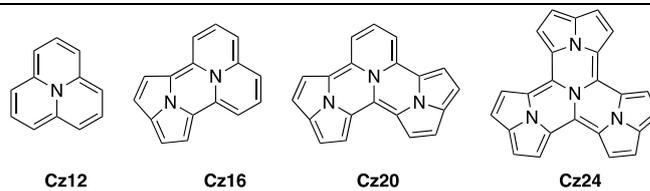


図 1. 化学構造型

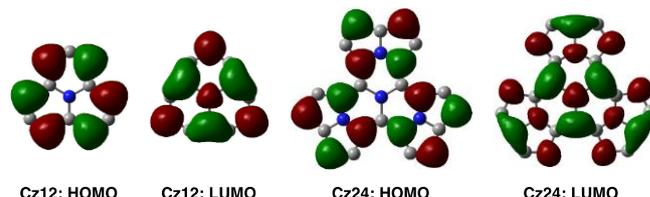


図 2. Cz12 と Cz24 の HOMO と LUMO (isovalue 0.020 e/Bohr³)

表 1. ΔE_{ST} (計算値, eV)

	TD-DFT ¹⁾	CIS ²⁾	EOM-CCSD ³⁾
Hz	0.216	0.371	-0.178
Cz12	0.198	0.315	-0.101
Cz16	0.159	0.275	-0.112
Cz20	0.136	0.261	-0.092
Cz24	0.096	0.229	-0.139

1) B3LYP/cc-pVDZ.

2) 6-311+G(d,p). 3) cc-pVDZ

4. まとめ

負の ΔE_{ST} の前提条件となる HOMO/LUMO 分離に着目し、同一平面上で HOMO と LUMO が重ならない分子設計の要件を量子化学計算により明らかにした。

5. 今後の計画・展望

分子軌道の対称性との関連についても議論が必要である。

[1] Leupin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6068; Ehrmaier et al., *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8099; Aizawa et al., *Nature* **2022**, 609, 502; Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 15688.

[2] Hatakeyama et al., *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777.

[3] Sandoval-Salinas et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 26417.

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Y.-J. Pu, D. Valverde, J.-C. Sancho-García, Y. Olivier, "Computational Design of Multiple Resonance-Type BN Molecules for Inverted Singlet and Triplet Excited States", *Journal of Physical Chemistry A*, 127, 10189–10196 (2023).

【口頭発表】

夫 勇進, 「同一平面上でHOMOとLUMOが重ならない分子設計」, 第85回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2024年9月17日.