## 4P096

トリメチレンメタン分子の三重項-三重項蛍光に関する理論的研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大 WPI-ITbM<sup>2</sup>, 阪府大院・工<sup>3</sup>, 阪府大 RIMED<sup>4</sup>) ○臼井 孝介<sup>1</sup>, 松井 康哲<sup>3,4</sup>, 太田 英輔<sup>3,4</sup>, 池田 浩<sup>3,4</sup>, イレ ステファン<sup>1,2</sup>

## Theoretical study for triplet-triplet fluorescence of the trimethylenemethane biradical

(Grad. Sch. of Sci., Nagoya Univ.<sup>1</sup>, WPI-ITbM, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Grad. Sch. of Eng., Osaka Pref. Univ.<sup>3</sup>, RIMED, Osaka Pref. Univ.<sup>4</sup>) OKosuke Usui,<sup>1</sup> Yasunori Matsui,<sup>3,4</sup> Eisuke Ohta,<sup>3,4</sup> Hiroshi Ikeda,<sup>3,4</sup> Stephan Irle<sup>1,2</sup>

【序】 トリメチレンメタン (TMM) は, もっとも単純な非 Kekulé 分子であり,基 底三重項状態をとり,T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub> 蛍光など,特 異な電子構造に基づいた興味深い特性を 示す.そのひとつとして,低温有機マトリ クス中でのメチレンシクロプロパン誘導 体1 (Scheme 1) に対するγ線照射後の昇 温により観測される,励起三重項ビラジカ ル<sup>3</sup>2"\*の熱ルミネッセンス (TL) が挙げ られる<sup>1</sup>.この特異な性質から,TMM は従 来の有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子が抱えている諸問題を解決しうる重 要な分子骨格と考えられ,既にTMM 誘導



**Scheme 1**. A plausible mechanism for TL. (BET: Back electron transfer)

体を利用した「有機ラジカル EL」の作成にも成功している.しかし,TL や EL に関わる化学種,特に励起三重項ビラジカル(<sup>3</sup>2<sup>\*\*</sup>)の電子状態に関する知見は不十分であり,新たな分子設計のための,より精密な理論研究が必要不可欠である.そこで本研究では,量子化学的手法によりTMMの電子状態と $T_1$ - $T_0$ 蛍光の理解を試みた.

【計算手法】 分子モデルとしては<sup>3</sup>2a<sup>\*\*</sup>(R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = Me)を採用した. T<sub>1</sub>状態での構造最適化は TD-UB3LYP/6-31G(d),一点計算は基底関数を 6-311+G(d)として TD-UB3LYP, MRMP2 で行った.ただし,スピン密度計算に関しては TD-UB3LYP と CASSCF(10e,10o)を用いた.

【結果と考察】 Table 1 に <sup>3</sup>2a<sup>\*\*</sup>の発光波長 の実験値および計算値を示す. MRMP2 が, 実験値を精度良く再現することが分かった. また励起状態でのスピン汚染は目立つものの, TD-UB3LYP は比較的実験に近い値 (~0.2 eV) を与えた. DFT 法に関しては他の汎関数

(CAM-B3LYP, M06-2X など) についても検

 Table 1. Experimental and Simulated

 Emission Wavelengths of <sup>3</sup>2a<sup>\*\*</sup>

Limbsion wavelenguis of	20
Method	$\lambda_{ m EM}$ / nm
Experiment	484
TD-UB3LYP	443
CASSCF(10e,10o)	473
MRMP2	495

<sup>a</sup> In methylcyclohexane at ~130 K.

 $^{b} < S^{2} > = 2.432$  for T<sub>1</sub> and 2.050 for T<sub>0</sub>.

討を行ったが,波長の一致度とスピン汚染の観点から,B3LYP が最もこの系にふさわしい汎関数であると考えられた.

電荷分布などの解析から、<sup>3</sup>2a<sup>\*\*</sup>の T<sub>0</sub>状態では、アリルラジカル部 (Figure 1a, 実線 部)にはおよそ 1 つのスピンが分布していることが示唆された. スピン密度変化 ( $\Delta \rho$ ) を、T<sub>1</sub>状態のスピン密度 ( $\rho_{T1}^{\alpha} - \rho_{T1}^{\beta}$ ) と T<sub>0</sub>状態のそれ ( $\rho_{T0}^{\alpha} - \rho_{T0}^{\beta}$ )を用いて、式 (1) のように定義し、TD-UB3LYP により T<sub>1</sub>-T<sub>0</sub>遷移に伴うスピン密度変化を算出した.

$$\Delta \rho = \left(\rho_{\mathrm{T}1}^{\alpha} - \rho_{\mathrm{T}1}^{\beta}\right) - \left(\rho_{\mathrm{T}0}^{\alpha} - \rho_{\mathrm{T}0}^{\beta}\right) \tag{1}$$

Figure 1a から、アリルラジカル部のスピン密度変化にはほとんど変化が見られないの に対し、ベンジルラジカル部(点線部)のそれは非常に大きいことが分かった.加え て、CASSCF(10e,10o)においても、ほぼ同様のスピン密度変化が得られた.以上によ り、<sup>3</sup>2a<sup>\*\*</sup>はT<sub>1</sub>およびT<sub>0</sub>状態におけるスピン分布は、それぞれ Figure 1b のように表す ことができることが明らかになった.

当日は、<sup>3</sup>2a<sup>•</sup>の詳細な議論に加え、同様の $T_1-T_0$ 蛍光が測定されている<sup>3</sup>2b<sup>•</sup>( $R_1 = R_2 = Ph$ )、<sup>3</sup>2c<sup>•</sup>( $R_1 = Ph, R_2 = 2-Np$ )<sup>1</sup>を用いて、 $\pi$ 共役が電子状態に及ぼす影響の検討、 さらに置換基効果によるスピン密度変化についても発表する.



**Figure 1**. (a) Change of spin densities accompanied by  $T_1-T_0$  transition calculated at (TD-)UB3LYP/6-311+G(d), and (b) schematic representation for spin distributions of each state.

(1) Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9032.