

## 4E09

### シングレットフィッション分子の理論設計: 縮環炭化水素における置換基/ねじれを利用したジラジカル因子の制御

(阪大院基礎工<sup>\*</sup>、阪大院理<sup>\*\*</sup>) ○伊藤 聡一<sup>\*</sup>、永海 貴識<sup>\*</sup>、久保 孝史<sup>\*\*</sup>、中野 雅由<sup>\*</sup>

### Theoretical design of singlet fission molecules: Controlling diradical character of polyaromatic hydrocarbons by substituting groups or by distorting frameworks

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University<sup>\*</sup>, Graduate School of Science, Osaka University<sup>\*\*</sup>) ○Soichi Ito<sup>\*</sup>, Takanori Nagami<sup>\*</sup>, Takashi Kubo<sup>\*\*</sup> and Masayoshi Nakano<sup>\*</sup>

シングレットフィッション(SF)は、分子集合系中において、光励起によって生じた一重項励起子( $S_1$ )が近接した二分子上での二つの三重項励起子(TT)へと分裂する過程である[1]。この現象は無機ナノ粒子系において知られている多重励起子生成と同じく、太陽電池の光電変換効率を向上させる可能性があるとして期待され、近年盛んに研究が行われている。一方、SFを起こすと知られている分子はそれほど多くなく、ほとんどの研究においてテトラセンとペンタセン、およびそれらの誘導体が用いられているのが現状であり、SF過程の基礎的な理解と工学的応用のどちらの観点からも対象分子系の拡大が強く望まれている。本研究では、縮環炭化水素系に着目してエネルギー準位の観点からSF系の理論設計を行うことを目的とする。具体的には、我々が以前から提唱しているジラジカル因子  $y_i$  を基本制御因子として扱い、これを種々の置換基の電子的効果や立体障害によるねじれ効果によって変化させ、適切なエネルギー準位構造を持つ分子を探索し、新奇SF分子として提案する。

SFを起こすために必要な条件の一つとして、「一重項励起子のエネルギー( $E(S_1)$ )が二つの三重項励起子のエネルギー( $2E(T_1)$ )と同じかそれよりも高いこと」があげられる。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (1)$$

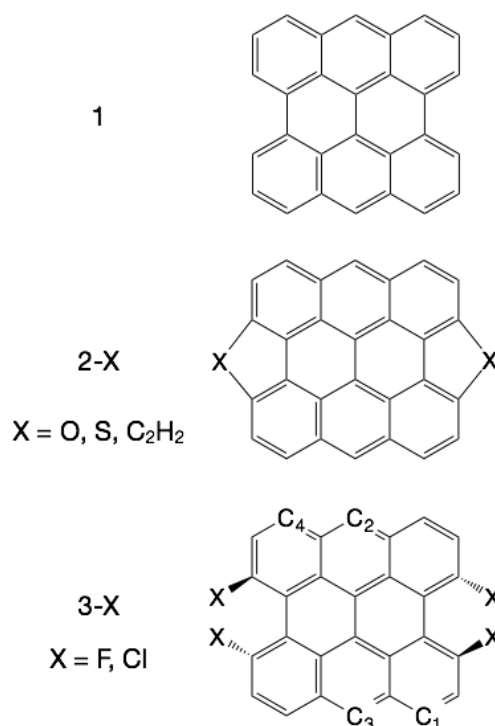
光電変換への利用を考えると、エネルギーロスを少なくするためにこのエネルギー差は0に近いものが理想的である。また、生成した二つの三重項励起子が衝突・再結合して高いエネルギーの三重項励起子( $E(T_2)$ )となることを防ぐため、

$$2E(T_1) - E(T_2) < 0 \quad (2)$$

も必要とされる。以前の研究において、化学結合の弱さを特徴付けるジラジカル因子( $y_i, i = 0, 1, 2, \dots$ )を用いて条件(1)(2)を満たす分子が設計可能であることを示した[2, 3]。ジラジカル因子  $y_0, y_1, \dots$  は0から1の間の値をとり、0では完全閉殻、1では完全開殻を表す。これを用いて、条件(1)(2)は、比較的小さなジラジカル性  $y_0$  と、それより遥かに小さなテトララジカル性  $y_1$  を持つ分子系において満たされることを示した。一方、縮環炭化水素は多数の芳香環を持ち、その結合様式に依存して多様なジラジカル性を示すことが知られており、SF分子としてジラジカル因子  $y_0, y_1$  の計算結果に基づいて、Scheme 1 に示すビスアンテン **1** が条件(1)(2)を満たす可能性があるとして提案されている[2]。しかし、そのエネルギー準位についての詳細な解析は未検討であった。

Scheme 1 に示すビスアンテン **1** 及びその置換体 **2-X**、**3-X** において、分子構造を spin-flip 時間依存密度汎関数法(BHHLYP/6-311G\*)を用いて最適化し、ジラジカル因子  $y_0, y_1$  を近似スピン射影非制限

Hartree-Fock 法(PUHF/cc-pVDZ)、励起エネルギーを non-collinear spin-flip 時間依存密度汎関数法(PBE50/cc-pVDZ)により算出した (Table 1)。構造最適化の結果、**1** および **2-X** が平面構造をとるのに対して、**3-X** は立体障害によって分子骨格がねじれることがわかった。また、その二面角  $\angle C_1-C_2-C_3-C_4$  (平面のとき  $180^\circ$ ) は置換基の原子半径がより大きい **3-Cl** の方が小さい(=ねじれが大きい)ことがわかった。ジラジカル因子  $y_0$  は **1** が最も大きく 0.47 で、置換基 **X** を導入することでいずれのケースも減少し、そのときの値は  $y_0 = 0.20\text{--}0.37$  であった。一方  $y_1$  は  $y_0$  に比べてすべての分子で非常に小さく、0.07 以下であった。また、HOMO-LUMO gap および各励起エネルギーはジラジカル因子  $y_0$  と関連し、小さい  $y_0$  を持つ分子では大きな HOMO-LUMO gap と励起エネルギー  $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$  を持つことがわかった。特に、 $E(T_1)$  は  $E(S_1)$  に比べ、僅かな  $y_0$  の変化に対して非常に鋭敏に変化する様子が見られるが、これは過去の研究結果とも一致する[2]。条件(1)は **1**、**2-O**、**3-F** において満たされることがわかったが、**1** は比較的大きな  $y_0$  に対応して大きなエネルギー差  $-0.52\text{ eV}$  を持つため、光電変換への利用の観点からはエネルギーロスが大きいという問題があると考えられる。また、**2-S** および **3-Cl** はエネルギー差が小さな正の値を持つためやや吸熱的ではあるが、SF を起こす可能性がある。当日はこれらの分子の電子状態について、分子軌道などを用いたより詳しい解析結果を示す。



Scheme 1. Molecular structures of model molecules bisanthene (**1**) and substituted bisanthenes (**2-X** and **3-X**). The definition of a dihedral angle  $\angle C_1-C_2-C_3-C_4$  is also shown.

Table 1. Dihedral angle, diradical character, HOMO-LUMO gap, singlet and triplet excitation energies and their differences

Molecule	Dihedral angle [degree]	$y_0$ [-]	$y_1$ [-]	HOMO-LUMO gap [eV]	$E(S_1)$ [eV]	$E(T_1)$ [eV]	$2E(T_1) - E(S_1)$ [eV]
<b>1</b>	180	0.47	0.04	1.89	2.39	0.94	-0.52
<b>2-O</b>	180	0.37	0.03	2.35	2.80	1.36	-0.08
<b>2-S</b>	180	0.33	0.03	2.44	2.87	1.52	0.18
<b>2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	180	0.20	0.07	3.02	3.42	2.21	0.99
<b>3-F</b>	160.5	0.40	0.04	2.13	2.52	1.26	0.00
<b>3-Cl</b>	150.8	0.40	0.05	2.14	2.47	1.30	0.13

#### 参考文献

- [1] M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.  
 [2] T. Minami and M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145.  
 [3] Yamaguchi, K. *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; Carbo, R., Klobukowski, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990; p 727.