

クムレン構造を持つ分子による一重項分裂特性の発現への試み

(大阪大院・理¹, 愛媛大院・理工², 産総研無機機能³)

○伊原 敬治¹, 平尾 泰一¹, 西内 智彦¹,
石橋 千英², 朝日 剛², 鎌田 賢司³, 久保 孝史¹)

A new approach to the synthesis of Cumulene-based Molecules for Singlet Fission

(Department of chemistry, Graduate school of science, Osaka Univ.¹,

Department of Science and Engineering, Graduate school of science,

Ehime Univ.², IFMRI, AIST³)

○Keiji Ihara¹, Yasukazu Hirao¹, Tomohiko Nishiuchi¹,

Yukihide Ishibashi², Tsuyoshi Asahi², Kenji Kamada³, Takashi Kubo¹

【序論】一重項分裂とはある励起一重項状態の分子と別の基底状態の分子間における相互作用により三重項状態が2組形成する現象のことである。1つの励起子から2つの励起子が得られるため太陽電池の効率向上の面において注目されている。近年、一重項分裂特性を持つ分子としてテトラセン、ペンタセンを中心としたアセン類が精力的に研究されている^[1]。いずれも**Figure 2**に示したような開殻一重項の電子構造の寄与が無視できない化合物であり、そのため低い T_1 準位をもつという特徴がある。このことは、一重項分裂に必要な $2E(T_1) \leq E(S_1)$ の条件を満たすうえで重要な鍵となる^[1]。

今回我々はフルオレン骨格をクムレン構造で架橋した化合物に着目した(**Figure 3**, $n = 1$: BFLE, $n = 2$: BFLB)。アセン類と同様に開殻一重項性を有していると考えられ、 T_1 準位が低いことが期待できる。無置換体のほかに^tBu置換体についても合成を行ったが、これは固体状態でのエキサイマー形成を阻害することを狙ったものである (**Figure 3**, 下部)。

【結果と考察】無置換体及び置換体いずれにおいても溶液中での蛍光は観測されなかった一方で、顕微分光を用いた結晶での蛍光測定からは弱いながらも発光が観測された。これは類似した構造をもつ TPBT (**Figure 4**)において溶液中で強い蛍光が観測されるという結果

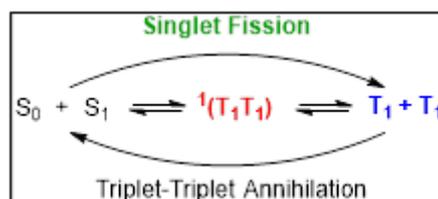


Figure 1. 一重項分裂



Figure 2. ペンタセンの開殻一重項電子構造

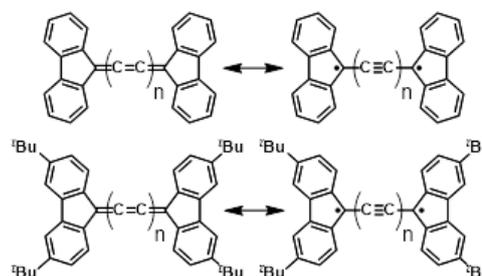


Figure 3. BFLE と BFLB

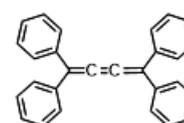


Figure 4. TPBT

と大きく異なる。この事実に関しては Veeredej らも言及しており^[2]、量子化学計算の結果から禁制遷移状態 (ダークステート) の存在によるものであるとしている。我々が実施した TD 計算 (B3LYP/6-31G**) において、TPBT は HOMO-LUMO 遷移に対応する励起状態 S_1 に対してダークステートは離れた位置に存在していた (Table 1)。一方の BFLE では HOMO-LUMO 遷移に対応する励起状態 S_3 の近傍にダークステートが存在しており、内部転換を経た無輻射失活が発生している可能性が高いことが予想された。

Table 1. TD 計算

State	Symmetry	Energy / eV	f	transition
BFLE(D _{2h})				
1	B _{3g}	2.5386	0.0000	H-1→L
2	B _{2u}	2.5399	0.0003	H-2→L
3	B _{1u}	2.6810	1.1555	H→L
TPBT(D ₂)				
1	B ₁	2.8727	0.8689	H→L
2	B ₁	3.7755	0.0186	H-1→L
3	A	4.0360	0.0000	H-2→L

以上の理論計算を用いた考察と共に顕微分光法による固体状態での光物性を評価した。'Bu 基が置換した BFLE は単結晶 X 線構造解析の結果、嵩高い置換基の影響により会合状態をとらないことを確認した。そこで 'Bu 置換の BFLE のトルエン溶液を石英板上にドロップキャストしたところ数十マイクロメートルサイズの均一な細長い板状の微結晶を作製することができたので、透過法による過渡吸収測定および蛍光寿命測定を実施した。

フェムト秒 450 nm 励起による過渡吸収スペクトルを Figure 5 に示す。550 nm 付近と 750 nm 付近に吸収極大がある幅広い吸収帯が観測され、数十ピコ秒で減衰した。ただし、550 nm のピークは時間経過とともに短波長側にシフトしつつ 100 ピコ秒後も残存しており、比較的寿命が長い成分も存在することが確認された。550 nm における蛍光寿命測定からは、寿命が 45 ピコ秒の単成分のみであったため、上で観測された長寿命成分はダークステートからの吸収である可能性が高い。これらの測定結果はダークステートへの緩和が起きることで、一重項分裂への緩和過程が阻害されている可能性を示唆するものである。

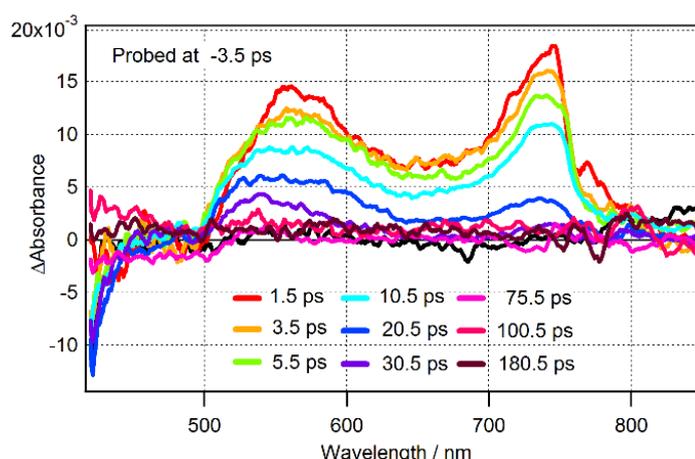


Figure 5. 'BuBFLE の過渡吸収スペクトル

本討論会では以上に示した量子化学計算および過渡吸収の結果に加えて、開殻一重項性の指標となる二光子吸収測定の結果についても取り上げ、実際の分子のエネルギー準位や励起後の失活過程に関する挙動について詳細に議論する。また、分子修飾による励起エネルギー準位の制御に向けた指針についても述べる予定である。

【参考文献】

- [1] Millicent B. Smith and Josef Michl, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6891–6936
 [2] Veeredej Chynwat et al., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5217-5223