

研究成果概要

Singlet Fission(SF)は1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する現象であり, SFによる三重項励起子の増感効果は, 有機デバイスの高機能化に有用である。有機デバイスのさらなる高機能化を目指し, 高いエネルギーを持つ三重項励起子を効率よく増幅できる SF 材料の開発が進められている。

本研究では, 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されている量子化学計算ソフトウェア QChem 使用して, 高い三重項エネルギーを持つ SF 材料(5,5'-Bitetracene, 55BT, Figure 1)の分子設計を実施した(Shizu, K.; Adachi, C.; Kaji, *ACS Omega* **2021**, 6, 2638)。SF 過程において重要な三重項励起子の対 $^1(T_1T_1)$ は多電子励起状態であり, 一般に, 高い計算コストを要する。QChemに実装されているRAS-CI法は, 低コストでありながら実用的な精度で $^1(T_1T_1)$ 状態を計算できるため, SF 材料の分子設計に有用である(Shizu, K.; Adachi, C.; Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124, 3641; Shizu, K.; Adachi, C.; Kaji, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 1305)。本研究では, RAS-CI 法の活性空間を4軌道4電子とし, 基底関数は6-31G(d)を用いた。

RAS-CI 法による計算結果から, 一重項励起子が片方のテトラセンに局在した励起状態 $^1(S_1S_0)$ の最適化構造においては, $^1(S_1S_0)$ と $^1(T_1T_1)$ の間のエネルギー差が小さく, 10^{11} s^{-1} の速い速度で $^1(S_1S_0) \rightarrow ^1(T_1T_1)$ 内部転換が起こることがわかった(Figure 1)。また, 大きくねじれた分子構造によって, 三重項励起子が片方のテトラセンに局在化する結果, 55BT の T_1 エネルギーはテトラセンと同程度であることがわかった。以上の計算結果から, 2つのテトラセンが直接結合した55BTは, 高い三重項エネルギーを持つSF材料の基本骨格として, 有望であると考えられる。

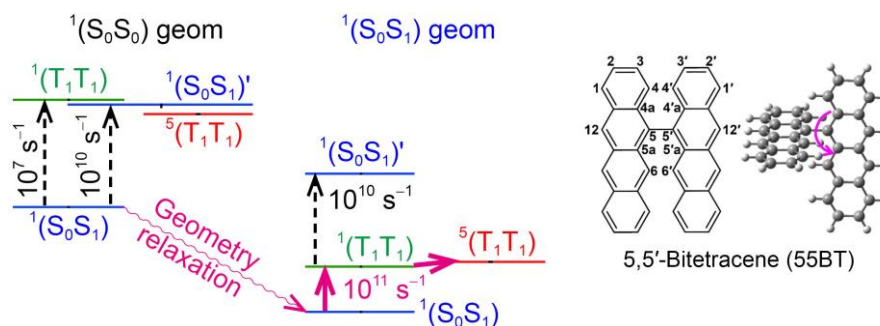


Figure 1. An energy-level diagram and transition rates (s^{-1}) calculated at the $^1(S_0S_0)$ and $^1(S_0S_1)$ geometries of 55BT. The calculated dihedral angle is 89.7° and 82.7° for the $^1(S_0S_0)$ and $^1(S_0S_1)$ geometries, respectively.

発表論文(謝辞あり)

- 1) Correlated Triplet Pair Formation Activated by Geometry Relaxation in Directly Linked Tetracene Dimer (5,5'-Bitetracene), Shizu, K., Adachi, C. and Kaji, H. *ACS Omega*, **6**, 2638-2643 (2021).
- 2) Conformation Control of Iminodibenzyl-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Material by Tilted Face-to-Face Alignment With Optimal Distance (tFFO) Design, Kusakabe, Y., Wada, Y., Nakagawa, H., Shizu, K. and Kaji, H. *Front. Chem.*, **8**, [530-1] - [530-9] (2020).
- 3) Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing, Wada, Y., Nakagawa, H., Matsumoto, S., Wakisaka, Y. and Kaji, H. *Nat. Photon.*, **14**, 643-649 (2020).
- 4) Visual Understanding of Vibronic Coupling and Quantitative Rate Expression for Singlet Fission in Molecular Aggregates, Shizu, K., Adachi, C. and Kaji, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1305-1313 (2020).
- 5) Effect of Vibronic Coupling on Correlated Triplet Pair Formation in the Singlet Fission Process of Linked Tetracene Dimers, Shizu, K., Adachi, C. and Kaji, H. *J. Phys. Chem. A*, **124**, 3641-3651 (2020).