

カルbazolリル基とジシアノベンゼンを組み合わせた
熱活性遅延蛍光 EL 材料の電子状態に関する理論化学的研究
(お茶の水女子大院・人間文化創成科学) ○森 寛敏

Electronic structure of thermally activated delayed fluorescence-EL material
that consists of carbazolyl and dicyanobenzene
(Ochanomizu Univ.) ○Hirotooshi Mori

【序論】りん光材料を用いることにより、理論限界の外部 EL 量子効率が実現された。これは、一重項励起子と三重項励起子が 1:3 の割合で生成され、更に一重項準位から三重項準位への項間交差が 100% の確率で生じることにより、三重項励起子の生成効率が 100% まで達しているためである。このように、りん光デバイスは優れた有機 EL 性能を有するものの、化合物が Ir・Pt 等のレアメタルを含有する化合物に限定されている。一方、従来の蛍光材料では、優れた高電流密度特性や材料選択の多様性など多くの利点を有するが、75% の三重項励起子は熱失活してしまい、25% の一重項励起子しか EL 発光には利用できなかった。

近年、安達らは蛍光とりん光プロセスの両方の利点を考慮し、図 1 に示すように、三重項励起状態 (T_1) と一重項励起状態 (S_1) を近接させることにより、一重項準位への逆エネルギー移動を高効率で可能にすることで、蛍光プロセスにおいても 25% 以上の励起子生成効率を実現した [1]。これは、より一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差 (ΔT_1-S_1) が小さい材料が高効率 TADF を示す筈であること、TADF がレアメタルフリーな新機構有機 EL への展開を可能にすることを意味している。りん光発光と同等以上の発光特性を TADF により実現することは画期的な技術革新であり、その理論設計は強い意義をもつ。これまでに各種密度汎関数法により TADF-EL 材料の開発へのアプローチが行われているが、対象分子が比較的取り扱いの容易な有機分子であるにも関わらず、未知分子の電子状態の理論設計の域まで達していない。本研究の目的は、既に TADF-EL が報告されているカルbazolリル基とジシアノベンゼンを組み合わせた EL 材料分子群について、各種密度汎関数法と *ab initio* 分子軌道法の両手法を比較することにより、密度汎関数法が TADF-EL 材料の設計に本当に適しているかを検証すること、および、適しているならばどの汎関数を利用すべきなのかを検証することである。

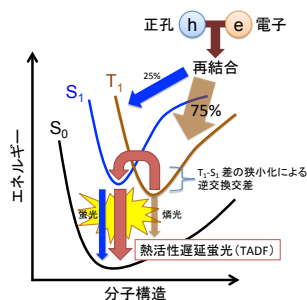


図 1 TADF-EL の概念

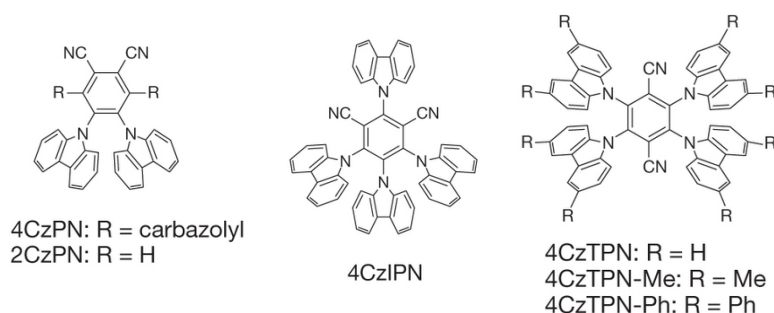


図 2 本研究で扱った TADF-EL 分子の構造

【計算方法】 Gaussian09 および TURBOMOLE 6.4 を使い、図 2 に示す TADF-EL 分子の S_0, S_1, T_1 状態の安定構造を密度汎関数法, 時間依存密度汎関数法, (RI-)MP2 法および CIS(D) 法により評価した。基底関数には 6-31G** を使い、密度汎関数計算の汎関数には B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP, M06-2X を使用した。

【結果と考察】 図 3 に TADF-EL 分子 2CzPN の S_0 状態安定構造最適化の結果を示す。B3LYP と M06-2X, RI-MP2 の比較より, 2CzPN では明らかに二つのカルバゾリル基の間に分散力による安定化が働くこと, 従って B3LYP では分子構造の評価が適切にできない。分散力を適切に記述できる汎関数の利用が必須であることが分かった。

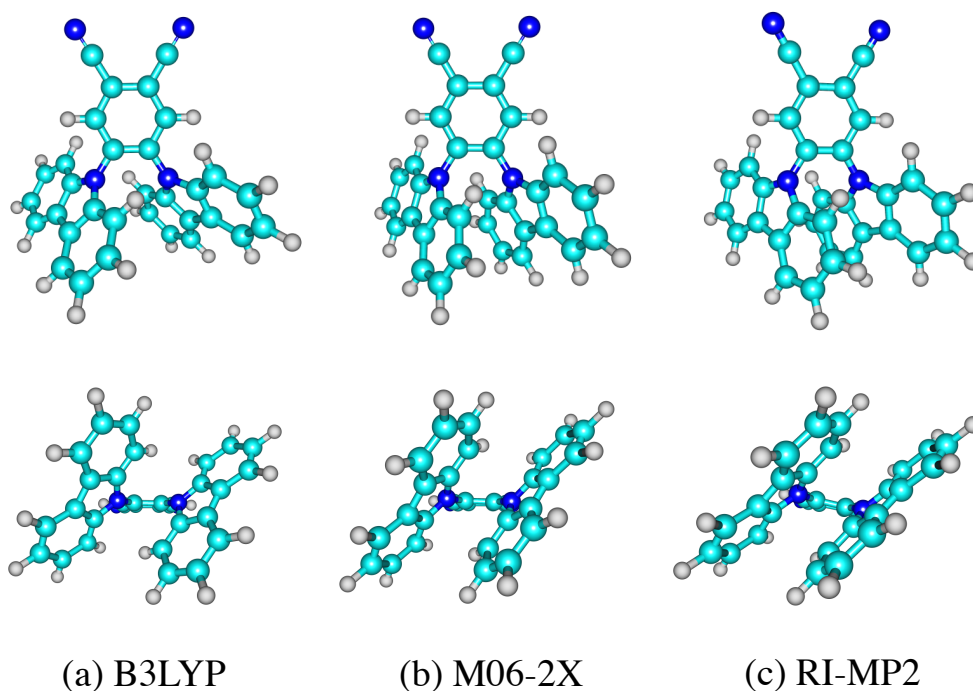


図 3 2CzPN の最適化構造 (上段) top-view (下段) side view

また, 表 1 に $S_0 \rightarrow S_1/T_1$ 遷移に寄与する HOMO および LUMO レベルを各計算レベルについて示した。汎関数の違いは, S_1 状態と T_1 状態が近接するように設計されている TADF-EL 材料の電子状態評価にも大きな影響を及ぼす。発表当日は, 2CzPN 以外の TADF-EL 分子および, 励起状態の電子状態を含めて, 詳細にレポートする。

表 1 2CzPN の HOMO および LUMO (a.u.)

	B3LYP	M06-2X
HOMO	-0.21	-0.26
LUMO	-0.14	-0.06

【参考文献】 [1] H. Uoyama *et al.*, *Nature* **492** (2012) 234-238.