4P109

熱活性型遅延蛍光(TADF)の特性を有する分子系の励起状態計算

（筑波大院・化）○岩崎冬弥，守橋健二

TD-DFT calculations on excited states of TADF molecular systems

(Univ. of Tsukuba) ○Iwasaki Toya, Morihashi Kenji

[序]

有機 EL において電子励起させた際に生じる励起子の 25%が一重項励起子であり，75%が三重項励起子であると考えられている。そのため，蛍光を利用する有機 EL の量子収率はりん光を利用するものよりも低効率であるとされているが，近年に三重項励起子が逆交換交差し一重項励起子に変換され蛍光利用の有機 EL の量子収率が向上する報告がある[1]。この現象は熱活性型遅延蛍光（TADF）といわれ，蛍光利用の有機 EL の効率化に注目されている。TADF は一重項励起子と三重項励起子のエネルギー準位が近接しているために見られる現象であると考えられている。本研究では TADF の特性を持つ分子系を対象に Tamm-Dancoff (TD)近似による TD-DFT 計算から，最低一重項励起状態（S1）と最低三重項励起状態（T1）について構造最適化を求めた。TADF の特性を有する 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの誘導体を対象とした。置換基により S1 と T1 のエネルギー差（$\Delta_{S\text{-}T}$）がどのように変化するか調べた。

[計算方法]

TADF の特性を有する分子として報告されている分子のビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]スルホン[2]（Ⅰ）とその誘導体，ビス-[4-カルバゾールフェニル]スルホン[2]（Ⅲ）とその誘導体を対象に励起状態の構造最適化を行った。はじめに C_2 対称を付加して各分子系の基底状態（S0）を構造最適化した。得られた構造を初期構造にして最低一重項励起状態（S1）と最低三重項励起状態（T1）の構造最適化した。励起状態の最適構造化を求める際には TD 近似を利用した。最適化した構造のまま基底状態におけるエネルギーを求め，励起状態とのエネルギー差を計算した。最適化された構造の比較も行った。B3LYP を汎関数に，6-31G(d)を基底関数に使用して計算した。ⅠとⅢに関しては基底関数を 6-311G(d)、6-311G(d,p)、6-311G++(d,p)に変えて同様に計算した。

また，Ⅰに対して C_2 対称を付けずに S0，S1，T1 を構造最適化し，対称性の有無によるエネルギーと構造の変化を調べた。

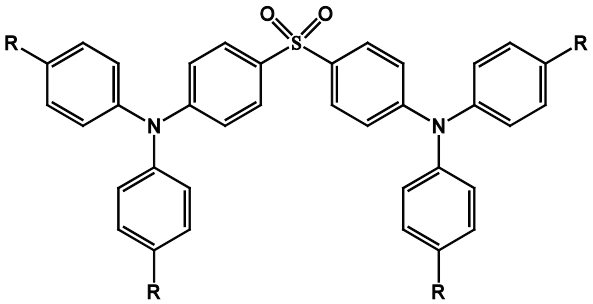


図 1. R = H： 化合物Ⅰ
R = t-Bu： 化合物Ⅱ

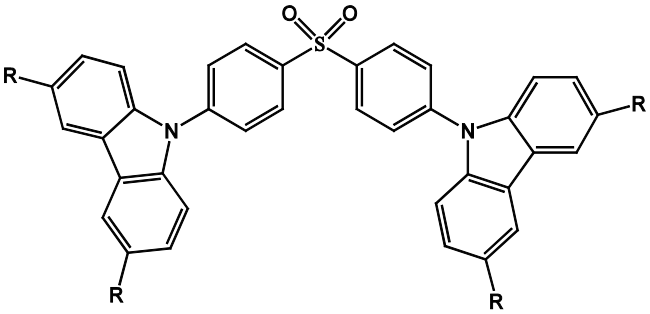


図 2. R = H： 化合物Ⅲ
R = t-Bu： 化合物Ⅳ

[結果]

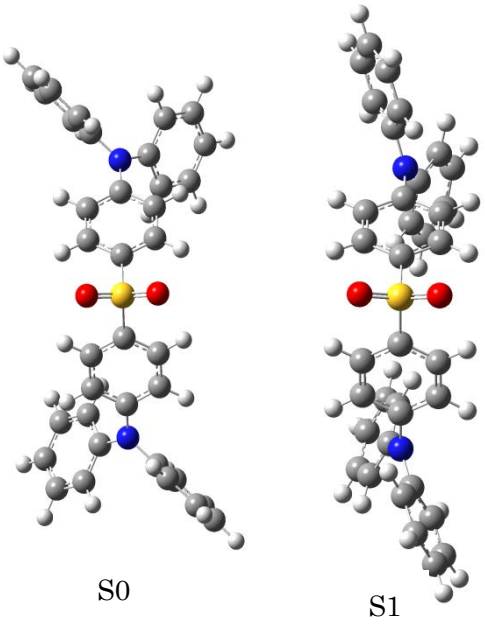
計算の結果，各化合物すべてが T1 が S1 よりもエネルギー的に安定であるという結果を得た。S1 と T1 のエネルギー差$\Delta_{S\text{-}T}$の値は比較的小さな値で，末端のジフェニルアミン部位をカルバゾールに置換した方がその差が小さくなることが分かった。Ⅰ とⅡを，ⅢとⅣを比較することでt-Bu 基を導入により$\Delta_{S\text{-}T}$の値が小さくなることが確認できた。得られたエネルギーについて以下の表 1 にまとめた。

表 1. I~IV の基底状態に対する相対エネルギー　（単位 ：kJ/mol）

	S1	T1	$\Delta_{S\text{-}T}$	Ref. $\Delta_{S\text{-}T}$ [2]
Ⅰ	3.09×10^2	2.74×10^2	35.4	52.1
Ⅱ	2.70×10^2	2.69×10^2	0.16	43.4
Ⅲ	2.99×10^2	2.85×10^2	10.9	—
Ⅳ	2.90×10^2	2.79×10^2	10.4	30.9

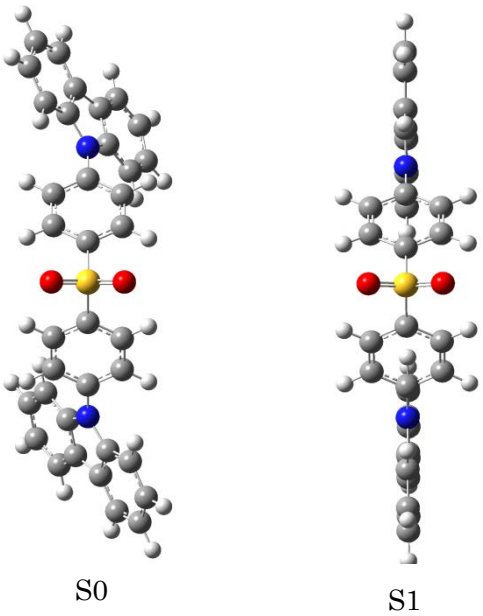
構造最適化により得られた最適構造はすべて C_2 対称を保持していた。各化合物とも，S0 と T1 の最適構造に大きな変化は見られなかったが，S1 に関しては末端のジフェニルとカルバゾールの配座が大きく異なっていた。特に末端がカルバゾールのⅢとⅣはほぼ C_{2v} 対称と言える構造になっている。 Ⅰ とⅡについても末端のジフェニルが C_{2v} 対称に近づくような変化が見られた。以下にⅠとⅢの S0 と S1 の構造を示した。

●化合物Ⅰの最適化構造



S0　S1

●化合物Ⅲの最適化構造



S0　S1

[参考文献]

[1] A Endo, K Sato, K Yoshimura, T Kai, A Kawada, H Miyazaki, C Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 083302.

[2] Q Zhang, J Li, K Shizu, S Huang, S Hirata, H Miyazaki, C Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14706.