

4P101

熱活性型遅延蛍光(TADF)の特性を有する分子系の溶媒効果を含む励起状態計算

(筑波大院・化) ○岩崎冬弥, 守橋健二

Excited state calculations including solvent effect for 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。

また、溶媒効果を取り入れた計算を行うために PCM 計算を行った。溶媒分子を均一な誘電率の連続体として扱う近似である。この方法を用い構造最適化し溶媒効果による TADF 特性分子のエネルギー準位の変化を求めた。

[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 C₂ 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 と III に対して C₂ 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。

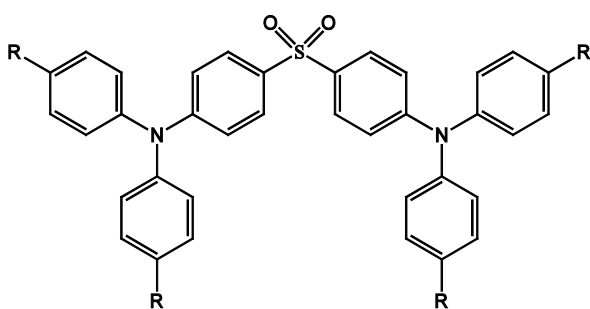


図 1. R = H : 化合物 I
R = t-Bu : 化合物 II

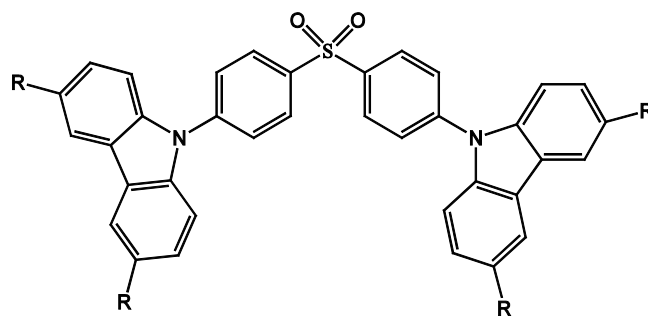


図 2. R = H : 化合物 III
R = t-Bu : 化合物 IV

さらに、I について溶媒効果を取り入れた PCM 計算ではヘキサン、トルエン、クロロホルム、メタノールについて計算した。

[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 Δ_{S-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 Δ_{S-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)

	S ₁	T ₁	Δ_{S-T}	Ref. Δ_{S-T} [2]
I	3.09×10^2	2.74×10^2	35.4	52.1
II	3.00×10^2	2.69×10^2	30.2	43.4
III	2.99×10^2	2.89×10^2	10.9	—
IV	2.90×10^2	2.79×10^2	8.3	30.9

構造最適化により得られた最適構造はすべて C₂ 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。

次に I の構造の対称性の有無によるエネルギーの変化 (表.2) と溶媒効果によるエネルギーの変化 (表.3) を以下に示した。基底状態については C₂ 対称構造の方が安定であるが、S₁ と T₁ については非対称構造の方が安定であるという結果を得た。

表.2 I の C₂ 対称の基底状態に対する相対エネルギー (単位 : kJ/mol)

	S ₀	S ₁	T ₁	Δ_{S-T}
C ₂ 対称	0.00	3.09×10^2	2.74×10^2	35.4
非対称	0.017	2.99×10^2	2.72×10^2	27.2

表.3 I のそれぞれの基底状態に対する相対エネルギー (単位 : kJ/mol)

	S ₀	S ₁	T ₁	Δ_{S-T}
Hexane	0.00	2.71×10^2	3.08×10^2	-37.5
Toluene	0.00	3.05×10^2	—	—
Chloroform	0.00	3.02×10^2	3.03×10^2	0.41
Methanol	0.00	2.99×10^2	2.96×10^2	-2.9

[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.