

## 振電相互作用制御に基づく新規 EL 発光機構の理論設計

(京大院工<sup>1</sup>・京大 ESICB<sup>2</sup>) ○佐藤 徹<sup>1,2</sup>**Theoretical design for a novel mechanism of electroluminescence  
based on the control of vibronic couplings**

(1Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.; 2ESICB, Kyoto Univ.)

○Tohru SATO<sup>1,2</sup>

【序】 蛍光 EL 素子において、発光機構として一重項励起状態からの蛍光が利用される。しかし蛍光 EL では、電流励起により生成した励起子のうちおよそ 25%の一重項励起子が発光に利用されているにすぎない。りん光 EL 素子では、生成した励起子のうちの 75%の三重項励起子を利用したりん光過程が使われる。最近、有機 EL 素子の発光機構として熱活性型遅延蛍光(TADF)が注目されている[1]。これは  $T_1$  励起子の熱励起による逆系間交差(RISC)によって生じた  $S_1$  状態からの蛍光を利用するものであり、一重項励起子と三重項励起子の両方が使われていることになる。TADF 機構の発現には、 $S_1$ - $T_1$  のエネルギーギャップが小さいことが必要である。ドナー-アクセプター連結系ではこのエネルギーギャップの原因である交換積分が小さい。この設計指針に従い、多くの分子が設計され高効率な TADF の発現が確認されている。

佐藤らは対称性による禁制を利用して、 $T_1$  よりエネルギー的に高い位置にある高次三重項状態  $T_n(n>1)$  を経由した逆系間交差による EL 素子の発光機構を提案している[2]。

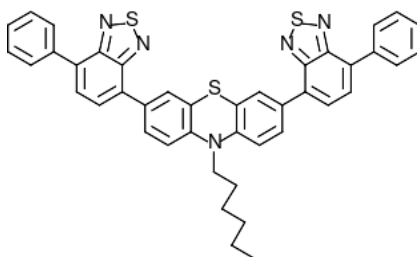


図 1: Structure of phenothiazine-benzothiadiazole (PTZ-BZP).

最近 Ma らは、図 1 に示す phenothiazine-benzothiadiazole (PTZ-BZP) を用いた蛍光 EL 素子における高効率な外部量子効率を報告している[3]。この高効率な発光は単純な蛍光過程では説明できず、また  $T_1$  状態は蛍光状態からエネルギー的に低いところにあるため、 $T_1$  からの逆系間交差では説明できない。彼らは  $S_1$  状態に接近した  $T_3$  状態の関与する機構によりこれを説明している[3]。

T<sub>3</sub>状態から S<sub>1</sub>状態への RISC は、T<sub>3</sub>状態から T<sub>1</sub>状態への無輻射遷移と競合するので、無輻射遷移の原因となる非対角振電相互作用の大きさが問題となる。本研究では、PTZ-BZP において T<sub>3</sub>より下の三重項状態との非対角振電相互作用が小さいため、このような機構での発光の可能であることを示す。

【計算】B3LYP/6-31G(d,p) レベルで TD-DFT 法により PTZ-BZP の各励起状態の構造最適化を行った[4]。これらの計算には Gaussian09 Rev. D.01 を用いた。振電相互作用定数ならびに振電相互作用密度解析 [5-7]は自作プログラムにより行った。

【結果と考察】T<sub>3</sub>最適化構造において、S<sub>1</sub>-T<sub>3</sub>のエネルギー差は-84 meV のマイナスギャップであった。また、T<sub>2</sub>最適化構造において、S<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>のエネルギー差は 66 meV であった。したがって、T<sub>3</sub>と T<sub>2</sub>から S<sub>1</sub>への RISC の可能性が考えられる。

得られた振動モードごとの非対角振電相互作用定数は、T<sub>3</sub>-T<sub>2</sub>間で最大で  $1.3 \times 10^{-4}$  a.u.、T<sub>3</sub>-T<sub>1</sub>間で最大で  $7.3 \times 10^{-4}$  a.u.、T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>間で最大で  $6.0 \times 10^{-5}$  a.u.であった。これらは有機分子の非対角振電相互作用としては比較的小さな値である。このような小さな振電相互作用定数が得られる理由について検討するため、振電相互作用密度解析を行った。非対角振電相互作用は波動関数の間の重なり密度によって支配される。T<sub>3</sub>と T<sub>2</sub>の間と T<sub>2</sub>と T<sub>1</sub>の間の重なり密度は著しく小さいことが分かった。これは、2つの BZP フラグメントに由来する擬縮退した電子状態に由来する。

このような擬縮退した電子状態を利用した高次三重項状態を経由する RISC を可能にする分子設計指針を一般的に議論する。

- [1] 総説として, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 060101 (2014).
- [2] T. Sato et. al, *J. Mater. Chem.* **C 3**, 870 (2014).
- [3] L. Yao et. al, *Angew. Chem.* **126**, 2151 (2014).
- [4] T. Sato, *J. Comp. Chem. Jpn.* **6**, 189 (2015).
- [5] T. Sato et. al, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).
- [6] T. Sato et. al, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013).
- [7] M. Uejima et. al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244 (2014).