

## 熱活性遅延蛍光分子のsinglet-triplet分裂

東大物性研

○野口良史, 杉野修

### Singlet-Triplet splitting of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules

○Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino

*Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan*

**【Abstract】** We applied first-principles  $GW$ +Bethe-Salpeter method to eighteen thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules and simulated the difference in energy between first singlet ( $S_n$ ) and triplet ( $T_m$ ) excitons involving HOMO $\rightarrow$ LUMO transition. Because of strong state hybridization,  $T_m$  occur at high-lying exciton ( $m > 1$ ). Our simulation supports the recent experimental result that the high-lying triplet exciton with close energy to the corresponding singlet exciton is more important than the lowest triplet exciton ( $T_1$ ) in TADF mechanism.

**【序】** 熱活性化遅延蛍光機構 (TADF) を用いた第三世代の有機発光ダイオード (OLED) は高い発光効率を実現することができることから理論・実験の両面で盛んに研究が行われている。TADF を実現するためには逆項間交差 (RISC) を介して triplet 励起子 ( $T_m$ ) からよりエネルギーの高い singlet 励起子 ( $S_n$ ) へ遷移させる必要がある。そのため singlet 励起子と triplet 励起子間のエネルギー障壁ができるだけ小さな TADF 分子を設計する必要がある。現在、実験的に分子設計・合成が行われているが、計算機上で行うことが可能になれば研究を加速させることができるはずである。

しかし、singlet 励起子と triplet 励起子間のエネルギー障壁を小さくするためには電荷移動型励起子 (CT) である必要があり、このことが理論的な (特に第一原理的な) 取り扱いを困難にしている。

そこで本研究では、Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) を  $GW$  近似 (GWA) の範囲で解くいわゆる第一原理  $GW$ +Bethe-Salpeter 法[1]を用いて TADF 分子の光学特性を調査することにした。本手法は電子-ホール相互作用核に非局所効果や同的な効果を取り入れることができるために励起子の種類 (局所型、Rydberg 型、CT 型など) によらず正確な記述が可能である。本手法を 18 個の TADF 分子へ適応し、UV-vis 吸収スペクトルや singlet-triplet 分裂幅 ( $= S_n - T_m$ ) を求め、実験と比較を行い計算精度の確認を行う。また励起子波動関数 ( $\Psi^i(r_e, r_h)$ ) を用いた励起子解析方法[2]を導入し、TADF 分子の光学特性をくわしく調査する[3]。

**【計算手法】** 応答関数 ( $L$ ) に対する BSE は、GWA による電子-ホール相互作用核 ( $\Xi$ ) を用いて

$$L = L_0 + L_0 \Xi L$$

$$\Xi \sim \Xi^{GW} = \frac{\partial(\Sigma^H + \Sigma^{GW})}{\partial G}$$

と書くことができる。ここで  $\Sigma^H$  と  $\Sigma^{GW}$  はハートレー演算子と  $GW$  自己エネルギー演算子である。この方程式は、一般的に BSE ハミルトニアン ( $H^{BSE}$ ) に対する固有値

## 問題

$$H^{BSE} A^i = \Omega_i A^i$$

を介して解くことができる。この固有値問題から得られる固有値 ( $\Omega_i$ ) は励起エネルギーを、そして固有ベクトル ( $A^i$ ) は遷移確率振幅や励起子波動関数を与える量である。 $GW$  ギャップ ( $E_g^{GW}$ )、動的遮蔽クーロン相互作用 ( $W$ ) と裸のクーロン相互作用 ( $v^{ex}$ ) を用いて、 $H^{BSE}$  は singlet 励起に対しては

$$H_S^{BSE} = E_g^{GW} - W + 2v^{ex}$$

triplet 励起に対しては

$$H_T^{BSE} = E_g^{GW} - W$$

と定義される。さらに励起子波動関数を用いて任意の演算子 ( $O$ ) の期待値  $\langle O \rangle = \frac{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$  を取ることを考えると、励起子サイズ、電子-ホール距離、電子 (ホール) の広がり、励起子束縛エネルギーなどを求めることで、詳細な励起子解析が可能になる。

**【結果と考察】** 本研究で取り上げる 18 の TADF 分子に対して GW+BSE 法は実験の UV-vis 吸収スペクトルを精度よく再現することができる。さらに本研究では計算された多数の Singlet、Triplet 励起子準位から HOMO-LUMO 遷移が寄与している励起子を見つけ出し、それらのエネルギー差を計算した。この際、Singlet と Triplet の励起エネルギーの差 ( $= S_n - T_m$ ) を取る方法と励起子波動関数を用いて  $2v^{ex}$  の期待値 ( $= \langle 2v^{ex} \rangle$ ) を取る方法の 2 種類を行った。それらの計算結果を実験値とともにプロットしたのが図 1 である。いずれも手法も実験値をよく再現できている。しかし局所型励起子に対して  $S_n - T_m$  は多少大きな誤差が生じることがわかった。本発表では詳細な励起子解析の結果を示すとともに、分子設計における本手法の可能性などを議論する予定である。

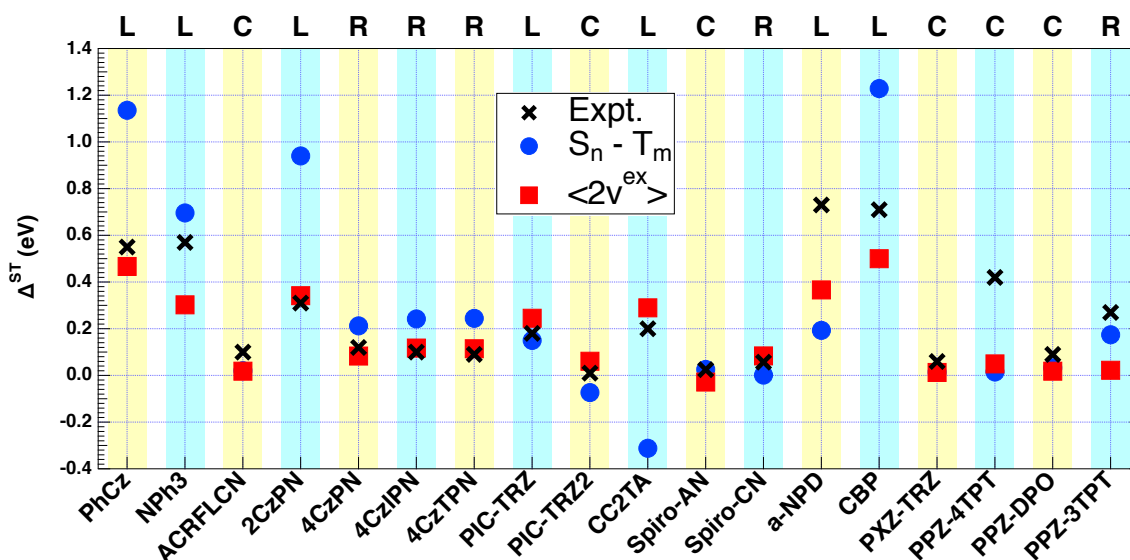


Fig. 1. Singlet-Triplet splitting (eV). L, R, and C on upper axis denotes local, Rydberg, and CT excitons.

## 【参考文献】

- [1] Y. Noguchi and O. Sugino., *J. Chem. Phys.*, **146**, 144304 (2017).
- [2] D. Hirose, Y. Noguchi, and O. Sugino., *J. Chem. Phys.*, **146**, 044303 (2017).
- [3] Y. Noguchi and O. Sugino., submitted to *J. Phys. Chem. C*.