

## ビスアントラセン誘導体における高次三重項経由蛍光と分子設計

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大 ESICB, <sup>3</sup>京大工, <sup>4</sup>山形大院有機材料システム, <sup>5</sup>PRESTO JST  
○佐藤徹<sup>1,2</sup>, 林里香<sup>3</sup>, 春田直毅<sup>1</sup>, 夫勇進<sup>4,5</sup>

### Fluorescence via higher triplet states in bisanthracene and its molecular design

○Taro Todai<sup>1</sup>, Hanako Nippon<sup>2</sup>, Shachi Meijo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup>ESICB, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup>Undergraduate School of Industrial Chemistry, Kyoto University, Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, Japan

<sup>5</sup>PRESTO (Sakigake), JST, Japan

**【Abstract】** Emission mechanism of bisanthracene derivative, BD1 which is known as a high-efficient blue emitting molecule for OLED was theoretically investigated with TD-DFT. Off-diagonal vibronic coupling constants which are the driving force of non-radiative transitions are small from the higher triplet state  $T_3$  to all the lower triplet states. Moreover, the off-diagonal vibronic coupling density analyses reveal that these small vibronic coupling constants are due to small overlap densities. In addition, the  $T_3$ - $S_2$  energy gap is quite small. These results suggest electroluminescence via reverse intersystem crossing from the  $T_3$  state.

**【序】**従来の EL 発光機構では説明できない高い外部量子効率を示す青色発光分子ビスアントラセン誘導体 BD1 について[1]、その励起状態を時間依存密度汎関数(TD-DFT)理論に基づいて計算し、励起状態間の無輻射遷移に間して振電相互作用密度解析[2]により検討し、発光機構について検討した[3]。電子状態  $m$  と電子状態  $n$  の間の内部転換の速度定数は非対角振電相互作用定数  $V_{mn,\alpha}$  に依存する[4]。ここで  $\alpha$  は振動モードである。非対角振電相互作用定数  $V_{mn,\alpha}$  は、非対角振電相互作用密度  $\eta_{mn,\alpha}$  によって[4]

$$V_{mn,\alpha} = \int \eta_{mn,\alpha}(\mathbf{r}) d^3r,$$

と書ける。ここで非対角振電相互作用密度  $\eta_{mn,\alpha}$  は

$$\eta_{mn\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{mn}(\mathbf{r}) \times v_{\alpha}(\mathbf{r})$$

で定義される。重なり密度  $\rho_{mn}$  は

$$\rho_{nm}(\mathbf{r}_1) := N \int \cdots \int ds_1 d\mathbf{r}_2 ds_2 \cdots d\mathbf{r}_N ds_N \Psi_n^*(\mathbf{r}_1 s_1, \cdots, \mathbf{r}_N s_N) \Psi_m(\mathbf{r}_1 s_1, \cdots, \mathbf{r}_N s_N)$$

ポテンシャル導関数  $v_{\alpha}$  は

$$v_{\alpha}(\mathbf{r}) := \left( \frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial Q_{\alpha}} \right)_{\mathbf{R}_0}, \quad \text{where } u(\mathbf{r}) := \sum_A -\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}$$

である。これは 1 電子がすべての核から受ける引力ポテンシャルを基準振動モードで

微分したものである。振電相互作用密度解析により、振電相互作用が分子のどの領域で生じているかを明らかにすることができ、さらには無輻射遷移を制御することが可能となる。

**【計算】** 汎関数と基底関数は、実験で得られている吸収スペクトル[1]を用いたベンチマーク計算を行い、振電構造まで考慮したスペクトルシミュレーションの結果から、B3LYP/6-311+G(d,p)に決定した。構造最適化は、 $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$  に対して行い、得られた構造に対して  $S_0$  電子状態で振動解析を行い基準振動モードを決定した。無輻射遷移を引き起こす非対角振電相互作用の計算には、これら励起状態の最適化構造を参照各配置  $R_0$  として用いた。

**【結果・考察】** 無輻射遷移速度と関係する非対角振電相互作用定数は、高次三重項状態  $T_3$  から  $T_2$ 、 $T_1$  状態への値が小さかった。さらに、振電相互作用密度解析[2]により、これらの小さな振電相互作用定数は、状態間の重なり密度が小さいことに起因することがわかった。また、 $T_3$  状態は  $S_2$  状態とエネルギーが極めて接近している(Fig.1)。これらの結果は  $T_3$  状態を経由した逆系間交差による EL 発現の可能性を示唆している。この機構による発光が期待できる分子としては励起状態に擬縮退をもつものが候補となり得る[3]。

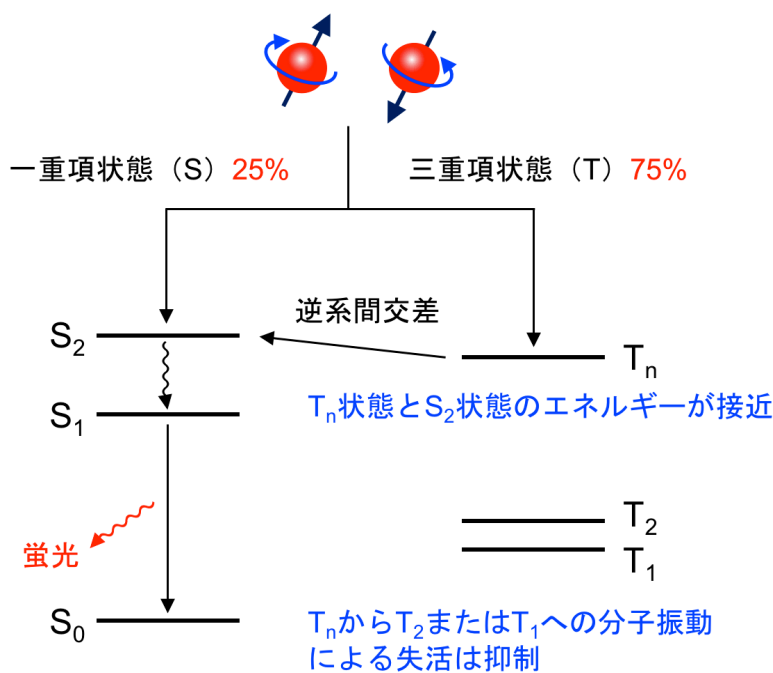


Fig.1 Electroluminescence mechanism of BDI

### 【参考文献】

- [1] J.-Y. Hu, Y. -J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2064.
- [2] T. Sato, M. Uejima, N. Iwahara, N. Haruta, K. Shizu, K. Tanaka, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, 428, 012010.
- [3] T. Sato, R. Hayashi, N. Haruta, Y.-J. Pu, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 4820.
- [4] M. Uejima, T. Sato, D. Yokoyama, K. Tanaka, and J.-W. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 14244.