

遅延蛍光過程に対する幾何学的構造の効果 に関する理論研究

¹阪府大院理&RIMED, ²東北大院理, ³新潟大, ⁴JNC

○小関史朗¹, 麻田俊雄¹, 藤村勇一², 島倉紀之³
菅野学², 河野裕彦², 松下武司⁴

Theoretical Study on the geometrical effect to TADF processes

○Shiro Koseki¹, Toshio Asada¹, Yuichi Fujimura², Noriyuki Shimakura³
Manabu Kanno², Hirohiko Kono², Takeshi Matsushita⁴

¹ Department of Chemistry & RIMED, Osaka Prefecture University, Japan

² Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

³ Department of Chemistry, Niigata University, Japan

⁴ JNC, Japan

【Abstract】

In order to investigate what are the most important factors for thermally activated delayed fluorescent (TADF) processes, the molecules, o-, m-, and p- carbazole benzonitrile (CzBN), were used as simplest models. The present study employs the theoretical methods developed for the radiative and non-radiative transitions in single molecules. Based on the displaced harmonic approximation, Franck-Condon overlap integrals were calculated for the estimation of fluorescence intensity and ISC rate constants. The reverse ISC (RISC) rate constants were also estimated under the condition of the strong coupling limit. The calculated results indicate that large geometrical displacements make the fluorescence spectral peaks broadened and largely shifted to the region of longer wavelength. These suggest that effective emission can be obtained only in o-CzBN. The results also suggest that fast ISC/RISC can be observed only in o-CzBN because of a small singlet-triplet gap. Thus, it can be concluded that the geometrical arrangement of a CN group to the ortho site of a Cz group plays important roles in effective TADF processes. These results reasonably explains why the molecules proposed by Adachi et al. are effective for TADF processes.

【序】一部液晶ディスプレイは、エネルギー効率がよく、鮮明な有機ELディスプレイによって置き代わりつつある。しかしながら、用いられる材料に重金属などが含まれているために環境に悪影響を与えることから、重金属を含まない材料開発が望まれている。九州大学の安達ら[1]は、軽元素のみを含む材料から発する熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence (TADF)) を利用したデバイスを提案した。本研究では、彼らの用いている材料分子における TADF のメカニズムを理論的に明らかにし、新規材料分子の開発を目指す。

【方法】分子軌道法 (RHF, GVB, ROHF/6-31G(d,p)) および密度汎関数法 (DFT, TDDFT (B3LYP)/6-31G(d,p)) を用いて、基底状態 S_0 および最低励起一重項状態 S_1 , 最低三重項状態 T_1 の構造を最適化した[2]. これらの構造において TDDFT(B3LYP)/6-31++G(d,p) 計算を実行しスペクトル計算に必要なデータを求めた。幾何学的構造と振動モードに基づき displaced oscillator model を用いて Franck-Condon 因子を計算し、発光スペクトルの強度の予測を行った。さらに、Breit-Pauli Hamiltonian を用いて、スピン軌道相互作用項を見積もり[3][4][5], displaced oscillator model を用いて Franck-Condon 因子を計

算し、項間交差および逆項間交差の速度定数の温度依存性を見積もった[6].

【結果・考察】安達らが提案した分子は、ベンゼン環を中心としてカルバゾール(Cz)基とシアノ(CN)基の組合せから成る. そこで、まず、これらの置換基をひとつずつ

つもつ carbazole benzonitrile (CzBN)における遷移速度の構造依存性を調査した[7].

1. 安定構造と構造変位: 分子軌道法によって求めた安定構造と密度汎関数法によって求めた安定構造には多少の相違が見られたが、それらの相違がスペクトルに与える

Table 1. Geometrical displacements caused by the transition from S_1 to S_0 calculated by using RHF (S_0) and GVB (S_1) methods together with the 6-31G(d,p) basis sets.^a

Mol.	#Mode	Frequency	Displacement	Motion
o-CzBN	2	34	1.318	Ph-Cz wagging
	6	146	0.761	CN in-plane bending
	54	1211	0.735	Ph C-H in-plane bending
	79	1800	0.685	Ph frame in-plane bending
	8	204	0.644	Cz rocking

効果を検証することとした. o-CzBN について、分子軌道法によって求めた S_0 - S_1 の構造変位を基底状態の振動モードで展開した結果を示した.

2. 発光スペクトル: 上で求めた振動モードとそれに沿う変位を用いて Franck-Condon 因子を計算し、Lorentzian のバンド形を仮定して発光強度を計算した o-CzBN に関する結果を **Figure 1** に示した. Franck-Condon 因子の計算に含める振動モード数を k で表しており、displacement の大きな振動モードから順 (**Table 1** 参照) に含めて計算した. 振動モードの数を増やすとスペクトルピークが広がり、長波長にシフトする様子が見られる. o-CzBN では、ピークが徐々に小さくなるが消えることはないが、m-CzBN, p-CzBN では k の増加とともにスペクトルピークが急速に広がり、大きく長波長にシフトし、 $k=3$ を超えるとほとんどピークが消えることが明らかになった.

3. スピン軌道相互作用と項間交差および逆項間交差の速度定数の温度依存性: 速い項間交差と逆項間交差を期待できるのは o-CzBN のみであることが明らかになった. このことから、Cz 基と CN 基が ortho 位にあることがキーであると言える. スペースの都合上、詳細な結果は当日報告する.

【参考文献】

- [1] Q. Zhang, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706–14709.
- [2] M. W. Schmidt, et al. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [3] S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768–10772.
- [4] S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 15412–15421.
- [5] H. Yoshinaga, et al. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 65020–65030.
- [6] S. H. Lin, et al. *Adv. Chem. Phys.* **2002**, *121*, 1–88.
- [7] 小関ら, 第21回理論化学討論会, P86 (2018).

Scheme I

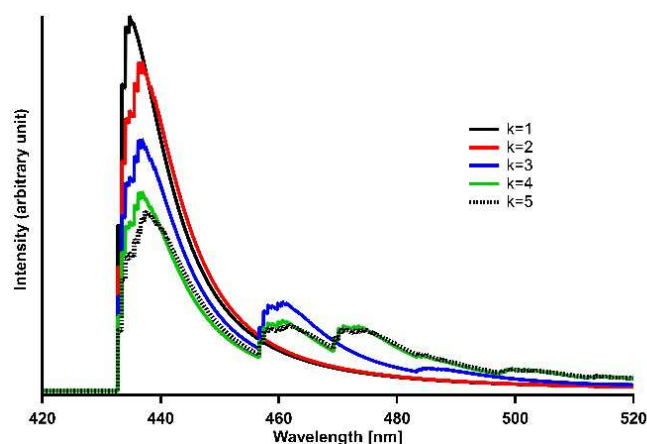
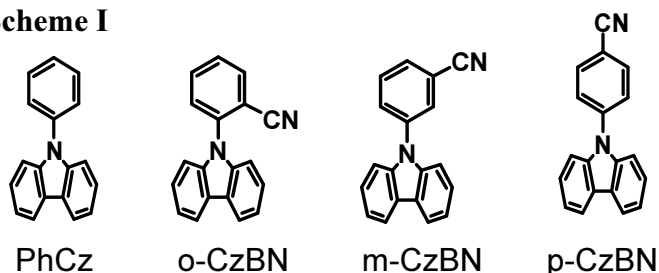


Figure 1. Fluorescence spectra in o-CzBN obtained at the TDDFT/6-31++G(d,p) level of theory by using the GVB/6-31G(d,p) optimized geometry for S_1 .