

熱活性型遅延蛍光特性を有する分子の励起状態に関する理論的研究

岩崎 冬弥¹, 佐藤 駿伍², 鞆津 典夫^{1,3}, ○松井 亨¹, 守橋 健二¹¹筑波大院数理, ²筑波大理工, ³出光興産

matsui@chem.tsukuba.ac.jp

【序】近年、有機化合物を利用した半導体材料が次世代のエレクトロニクスとして再び注目を浴びている。有機半導体を利用した発光ダイオード、有機 LED (OLED: organic light-emitting diode) は初め有機化合物の蛍光発光を利用した装置であった。しかし、有機化合物の最低三重項励起状態(T_1)において電気双極子は小さく三重項励起子はカップリングせずに熱失活してしまうことから、発光効率の理論限界値がスピン統計則から限界値が 25% と非常に小さく、実際に初期の OLED の効率は非常に小さいものであった。統計則による有機 LED の限界を超えるためには、熱失活してしまう三重項励起子を活用する必要がある。そのような中、蛍光を利用した新たな発光機構(熱活性型遅延蛍光、以下 TADF と略す)が安達らによって提唱された[1]。TADF は三重項励起子が周囲から熱エネルギーを得て一重項励起子に逆交換交差し遅延蛍光を発するというものである。

このような分子の設計において、量子化学計算は非常に有用なツールである。近年では、密度汎関数理論(DFT)を利用して、最低一重項励起状態(S_1)と T_1 のエネルギー差 ΔE_{S-T} を正確に計算・予測することによって、発光効率をコントロールしうるものと考えられる。本研究では、実際に発光効率の大きい分子に注目して、正しい評価方法による ΔE_{S-T} から発光効率に関する議論をエネルギー・構造・関連する分子軌道の観点から行う。

【計算手法】各種分子の S_0 (基底状態), S_1 , T_1 の各状態について構造最適化を行う。これらの計算では、Tamm-Dancoff 近似を用いた時間依存密度汎関数法を利用した。本研究では、長距離補正(LC)を用いた BLYP 汎関数を用い、LC におけるパラメータ μ は軌道エネルギーを再現する 0.15 を採用した。なお、基底関数は 6-31G(d)で統一している。これは、6-311+G(d,p)まで計算を試みたが、絶対値は異なるものの相対値で大きな差が見られなかったことによる。対象分子は本要旨では、中央に SO_2 配位子を含み、両側にトリフェニルアミンを持つ Bis[4-(diphenylamino)phenyl] sulfone (I) と、両側にカルバゾール基を持つ Di(4-carbazolephenyle) sulfone (II) とする。

【結果】下の表に計算結果を示す。化合物 I における値においては、実験値を再現している。また、溶媒の誘電率の逆数に従って ΔE_{S-T} が変化していることも見て取れる。また、結果を見ると、構造が比較的固い、つまり周りからの影響を受けにくい II の方がギャップの変化は小さいことが見て取れる。構造や分子軌道に関する議論、および I, II 以外の分子に関する議論については発表当日に行う。

表: 各溶媒における ΔE_{S-T} の算出値(in eV)の違い。括弧内の数字は実験値

	ヘキサン	トルエン	クロロホルム	メタノール
$1/\epsilon$	0.53	0.42	0.21	0.03
$\Delta E_{S-T}(I)$	0.55	0.54 (0.54)	0.52	0.50
$\Delta E_{S-T}(II)$	0.49	0.48	0.47	0.46

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.