

振電相互作用に関する理論的研究
Theoretical Study on Vibronic Couplings

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子理論化学講座 佐藤 徹

研究成果概要

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]。最近 Ma らは、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]。本研究では、PTZ-BZP において T_3 より下の三重項状態との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した。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。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 [4-6] は自作プログラムにより行った。得られた振動モードごとの振電相互作用定数は、 T_3 - T_2 間で最大で 1.3×10^{-4} a.u.、 T_3 - T_1 間で最大で 7.3×10^{-4} a.u. であった。これら小さな振電相互作用が得られる理由について、振電相互作用密度解析を行った結果、擬縮退した電子状態が振電相互作用の抑制に寄与していることが明らかとなった。[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 *et. al*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008). [5] T. Sato *et. al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013). [6] M. Uejima *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244 (2014).

発表論文 (謝辞あり)

(1) Takashi Hirose, Natsuki Ito, Hiromu Kubo, Tohru Sato, Kenji Matsuda, *J. Mater. Chem. C*, 印刷中. (2) Tohru Sato, *J. Comp. Chem. Jpn.* **14**, 189-192(2015). (3) Katsuyuki Shizu, Hiroki Noda, Hiroyuki Tanaka, Masatsugu Taneda, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 26283-26289(2015). (4) Furitsu Suzuki, Katsuyuki Shizu, Hisafumi Kawaguchi, Shinya Furukawa, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, *J. Mater. Chem. C* **3**, 5549-5555(2015). (5) N. Haruta, T. Sato, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **80**, 141-147(2015). (6) N. Haruta, T. Sato, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **56**, 590-594(2015). (7) T. Sato, M. Uejima, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **3**, 870-878(2015).

発表論文 (謝辞なし)

(1) Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1291 - 1297(2015). (2) Katsuyuki Shizu, Motoyuki Uejima, Hiroko Nomura, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *Phys. Rev. Appl.* **3**, 014001 1-7(2015). (3) Tomonari Wakabayashi, Yoriko Wada, Kyo Nakajima, Yusuke Morisawa, Susumu Kuma, Yuki Miyamoto, Noboru Sasao, Motohiko Yoshimura, Tohru Sato, Kentarou Kawaguchi, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2644 - 2650 (2015).