

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

京都大学福井謙一記念研究センター理論研究部門 佐藤 徹

【研究成果概要】

高効率な有機エレクトロルミネッセンス (OLED) を達成するためには、電流励起によって 75% の割合で生じる三重項を蛍光に利用することが必要である。我々は三重項励起子を効率よく利用する機構として、最低三重項よりも上の高次三重項励起子を一重項励起子に変換する高次三重項経路傾向 (FvHT) 機構を提案している [1,2]。FvHT 機構では、擬縮退した電子状態により高次三重項から低次三重項への輻射遷移および無輻射遷移が抑制されている。凝集誘起発光 (AIEE) は溶液状態よりも凝集状態において強い発光を示す現象である。1,2-bis(pyridyl)phenyl)ethene (CNPPE) は AIEE 分子であり、固体中において溶液中よりも小さい無輻射遷移の速度定数を有する [3]。CNBE は結晶中において C_i 対称性を有する二量体を含んでいる。そのため、擬縮退した電子状態に起因する内部転換の抑制が期待される。我々は振電相互作用密度 (VCD) 解析 [4] により振電相互作用定数 (VCC) の起源を調べることで、擬縮退が AIEE の発現に及ぼす役割について明らかにした [5]。

溶液中の CNPPE は単量体によってモデル化し、PCM 法を用いて計算した。固体中の CNPPE はエネルギーの最も安定な二量体 (C_i 対称) によってモデル化し、二量体を QM、周辺の分子を MM によって取り扱う ONIOM 法によって計算した。DFT 計算は、Gaussian09 Revision E01 を用い、計算レベルは M06-2X/6-31G(d,p) とした。VCC および VCD 計算は当研究室で開発したプログラムを用いた。

固体中においてエネルギーの最も安定な二量体は cofacial な配向で並んでいるため、擬縮退している $S_1(A_g)$ は対称禁制遷移、 $S_2(A_u)$ は対称許容遷移となる。Kasha 則に基づく発光は最低励起状態から生じるが、結晶中においてエキシマが生成することで S_2 から S_1 への内部転換が抑制され、 S_2 からの発光が可能となることが予想された。また、二量体モデルではエキシマ生成により波動関数が全体に非局在することで、溶液中の単量体モデルよりも小さな VCC を有することがわかった。したがって、二量体モデルでは単量体モデルよりも S_0 への内部転換は抑制されており、高い発光効率を示すことが予測された。

[1] T. Sato *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 4820 (2017). [2] Y.-J. Pu *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **7**, 2549 (2019). [3] S. Nishio *et al.*, *Asian J. Org. Chem.* **3**, 686 (2014). [4] T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008). [5] W. Ota *et al.*, arXiv: 1912.10677 (2019).

【発表論文】

(謝辞あり)

- (1) Y.-J. Pu, R. Satake, Y. Koyama, T. Otomo, R. Hayashi, N. Haruta, H. Katagiri, D. Otsuki, D.G. Kim, T. Sato, *J. Mater. Chem. C* **7**, 2459 (2019).
- (2) Y. Kojima, W. Ota, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **715**, 239243 (2019).
- (3) N. Haruta, P. F. Marques de Oliveira, T. Sato, K. Tanaka, M. Baron, *J. Phys. Chem. C* **123**, 21581-21587 (2019).