

ダブルハイブリッド汎関数を用いた負の励起一重項-三重項エネルギー差の予測

Prediction of inverted singlet and triplet gaps by double-hybrid
time-dependent density functional theory calculation

京都大学 化学研究所 分子材料化学研究領域

梶 弘典

研究成果概要

フント則を破り, 最低励起一重項状態(S_1)と最低三重項状態(T_1)のエネルギー差(ΔE_{ST})が負になる inverted Singlet-Triplet (iST)有機発光材料が近年注目されている. 負の ΔE_{ST} を実現するための分子設計は重要だが, 発光材料の設計で一般的に用いられる通常の TD-DFT 計算では, 負の ΔE_{ST} は見積もることができない. また, 二電子励起の寄与を取り込んだ EOM-CCSD 法や ADC(2)法は負の ΔE_{ST} を予測できるが, 計算コストが高いことが課題となっている. 本研究では比較的高速に負の ΔE_{ST} を予測可能であることが知られているダブルハイブリッド汎関数を用いた TD-DFT 法により, 高速かつ高精度な負の ΔE_{ST} の予測手法を探索した.

本研究では, アザフェナレン骨格を持つ分子(Fig. 1a)について, DFT 計算による構造最適化とダブルハイブリッド汎関数を用いた TD-DFT 計算による励起状態計算, それぞれ 6 種と 60 種の手法を組み合わせ, 合計 360 種の手法で得られた ΔE_{ST} と実測のそれとを比較した. PBE0-2/6-31G(d)//PBE0 を用いて T_1 状態で最適化した構造を用いて, TD-PBE0-2/cc-pVDZ で励起状態計算を行った結果(Fig. 1b)は, ΔE_{ST} の正負が一致しただけでなく, RMSE(平均二乗誤差)が 0.03 eV 程度と良い一致を示した. 本研究には量子化学計算ソフトウェア Gaussian16 及び Orca を使用した.

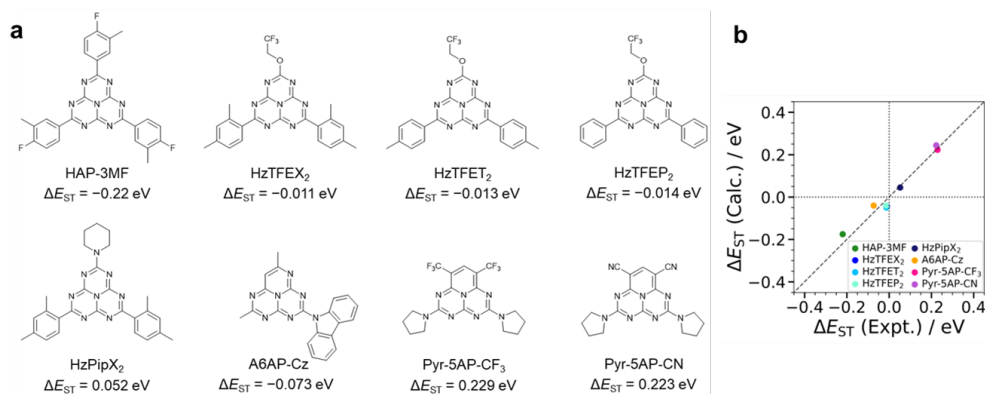


Fig. 1. **a** Chemical structures of reported iST molecules. **b** Experimental and calculated ΔE_{ST} results (TD-PBE0-2/cc-pVDZ//PBE0/6-31G(d), T_1 geometry).

発表論文(謝辞あり)

H. Sato and H. Kaji, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2026, DOI: 10.35848/1347-4065/ae47b0 (accepted).