

DABNA を用いた OLED における高効率発光機構:

トポロジカル擬縮退による高次三重項経由蛍光

大田 航^{1,2} 上島 基之^{1,4} 平岡 拓¹ 伊藤 俊介³ 畠山 琢次⁵ ○佐藤 徹^{1,2,4,6}

¹ 京都大学福井研一記念研究センター, ² 京都大学大学院工学研究科, ³ 京都大学工学部,

⁴ 株式会社 MOLFEX, ⁵ 関西学院大学理工学部, ⁶ 京都大学 ESICB

E-mail:tsato@scl.kyoto-u.ac.jp

高効率青色発光分子である DABNA-1 は B と N を介してベンゼン環が *meta-linkage* につながった構造を持ち、トポロジカルな効果により擬縮退した電子状態を有する。我々は振電相互作用密度解析により擬縮退した電子状態に起因して三重項励起状態間の内部転換が抑制され、高次三重項励起状態を経由した蛍光(FvHT)が可能となり得ることを示した。トポロジカルな擬縮退を利用した FvHT 機構はドナー・アクセプター型に限らない深青色発光分子の新たな設計指針となる。

< 緒言 >

有機発光ダイオード(OLED)において高効率なエレクトロルミネセンス(EL)を達成するためには、電流励起によって生じる三重項励起子を利用する必要がある。DABNA-1(Fig. 1)はドナー・アクセプター型でない高効率青色発光分子であり、非常に狭い線幅を有する EL スペクトルが観測されている[1]。DABNA-1 の T_1 - S_1 間のエネルギー差 ΔE_{ST} は実験的に 0.20eV と見積もられており、また計算により得られた断熱 T_1 状態における ΔE_{ST} は 0.44eV であり、 T_1 から S_1 への熱的な逆系間交差は困難であると考えられる。

我々は OLED における高効率発光機構として、最低三重項励起状態ではなく高次三重項励起状態を経由した蛍光、高次三重項経由蛍光(Fluorescence via Higher Triplets, FvHT)を提案している[2,3]。ビスアントラセン誘導体(BD)は熱的な逆系間交差が困難なほど大きな ΔE_{ST} を有するにもかかわらず高い EQE を示すことが報告されており[4]、高次三重項を経由した蛍光が予想される。BD は X-Y-X 型の構造を持つため、擬縮退した電子状態を有する。我々は擬縮退によって T_4 - T_1 および T_4 - T_2 間の重なり密度は小さくなり、三重項間の内部転換が抑制されることを示した[3]。また、その結果長寿命な T_4 励起子が生成し、 T_4 から S_2 への逆系間交差が可能であることを示した。このような X-Y-X 型の構造はドナー・アクセプター分子にも多く、分子構造の対称性による擬縮退に起因した FvHT 機構の発現が期待される。

DABNA-1 は X-Y-X 型の構造ではないため、分子構造の対称性に起因する擬縮退は生じない。しかし、N と B によって *meta-linkage* につ

ながったトポロジーに由来する縮退が生じる。この縮退は近似をあげると分裂するため、トポロジカルな擬縮退と呼ぶ。これまでに我々は N を介してピリジン環が *meta-linkage* につながったアザカリックスピリジン誘導体がトポロジカルな擬縮退を有し、三重項間の重なり密度が打ち消しあうことを報告している[6]。本研究では、DABNA-1 の EL がトポロジカルな擬縮退に起因した高次三重項経由蛍光を示し得ることを報告する。

< 理論 >

振電状態 $|\Phi_{mi}\rangle$ から $|\Phi_{nj}\rangle$ への内部転換を考える。Crude adiabatic 近似により、振電状態は電子状態と振動状態の積で表される ($|\Phi_{mi}\rangle = |\Psi_m(\mathbf{x}, \mathbf{R}_0)\rangle |\chi_{mi}(\mathbf{R})\rangle$)。このとき、内部転換の速度定数は次式で表される[6]。

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} |V_{mn,\alpha}|^2 \sum_{ij} |\langle \chi_{mi} | Q_{\alpha} | \chi_{nj} \rangle|^2 \delta(E_{mi} - E_{nj})$$

ここで、 Q_{α} は規準振動モード、 E_{mi} は振電状態 $|\Phi_{mi}\rangle$ の固有値である。 $V_{mn,\alpha}$ は非対角振電相互作用定数(VCC)であり、次式で定義される。

$$V_{mn,\alpha} = \left\langle \Psi_m \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{\alpha}} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi_n \right\rangle$$

非対角振電相互作用密度(VCD)は非対角 VCC の被積分関数として与えられる。

$$V_{mn,\alpha} = \int d\mathbf{r} \eta_{mn,\alpha}(\mathbf{r})$$

非対角 VCD は重なり積分 ρ_{mn} とポテンシャル導関数 v_{α} の積によって表される。

$$\eta_{mn,\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{mn}(\mathbf{r}) \times v_{\alpha}(\mathbf{r})$$

そのため、重なり密度を通して VCD を制御することで VCC を減少させ、内部転換を抑制することが可能である。

基底状態および励起状態の電子状態計算は DFT 法(TPSSH/6-31G(d,p))により行った。電子状態計算には Gaussian 16 Rev. B を用いた。

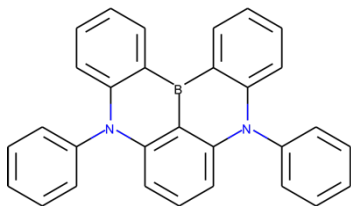


Fig. 1 Chemical structure of DABNA-1.

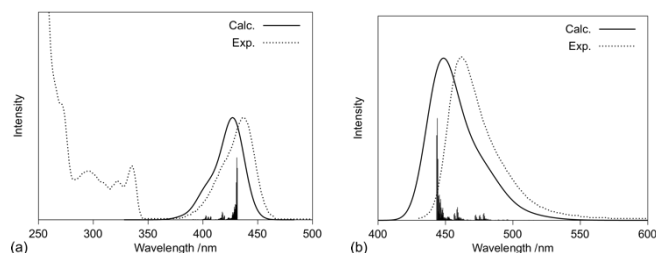


Fig. 2 (a) Absorption and (b) fluorescence spectra of DABNA-1.

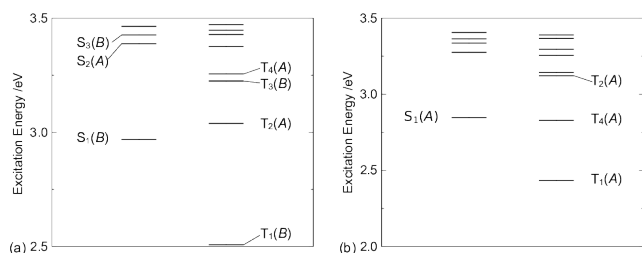


Fig. 3 Energy levels of excited states at the optimized structure for (a) S_0 and (b) T_4 .

<結果・考察>

Figure 2 に、計算によって得られた吸収および蛍光スペクトルを示す。TPSSH/6-31G(d,p)を用いて得られたスペクトルは実験スペクトルの波形および波長を良く再現する。

Figure 3 に Franck-Condon(FC)状態および断熱 T_4 状態におけるエネルギー準位を示す。FC 状態において T_1 と S_1 のエネルギー差は 0.46eV、また T_1 断熱状態においても 0.44eV と非常に大きい、 T_1 から S_1 への熱的な逆系間交差は困難であると考えられる。したがって、高次三重項励起状態を経由した蛍光が予想される。 T_4 断熱状態において T_4 と S_1 のエネルギー差は 17meV であり、 T_4 から T_1 への内部転換が抑制されていれば、 T_4 から S_1 への熱的な逆系間交差が可能であるといえる。

T_4 - T_1 間における内部転換の程度を検討するため、非対角 VCD 解析を行った(Fig. 4)。重なり密度は分子全体に広がるのではなく、分子の一部でしか値を持たない。それに加えて、重なり密度は原子上に局在するため、ポテンシャル導関数の積によって表される VCD は p 軌道のような分布を有する。これにより、VCD の積分は

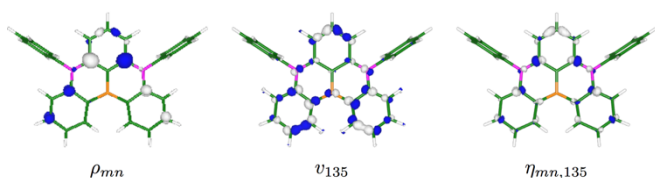


Fig. 4 Off-diagonal VCD analysis of T_4 @ T_4 - T_1 @ T_4 for maximum coupling mode 135.

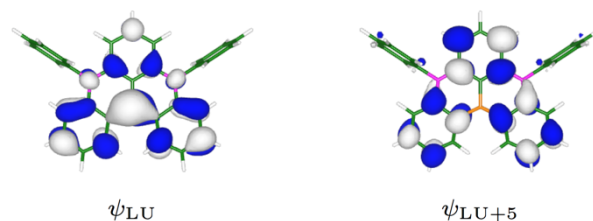


Fig. 5 LUMO and LUMO+5 at the optimized structure for S_0 .

相殺し、小さな非対角 VCC を与える。以上より、 T_4 - T_1 間の内部転換は抑制されていると考えられる。

T_1 は主に HOMO-LUMO 遷移から、 T_4 は LUMO-LUMO+5 遷移から構成される。そのため、 T_4 - T_1 間の重なり密度は近似的に LUMO と LUMO+5 の積によって表される(Fig. 5)。LUMO と LUMO+5 は分布する領域が異なるため、重なり密度は大部分打ち消しあう。Figure 6 に DABNA-1 の軌道準位と分子軌道を示す。LUMO+5, LUMO+6, LUMO+7 は N と B によって区切られた 3 つのベンゼン環に分布しており、トポロジカルな擬縮退をしている。 T_4 は HOMO-LUMO+5 遷移からなるため、擬縮退した一番下の軌道が関与する。以上より、DABNA-1 はトポロジカルな擬縮退に起因した FvHT 機構を示す可能性が考えられる。

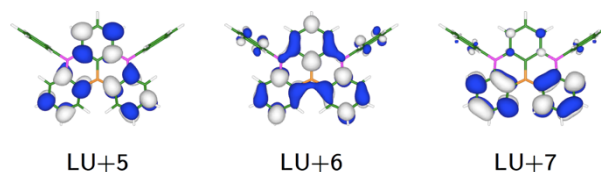
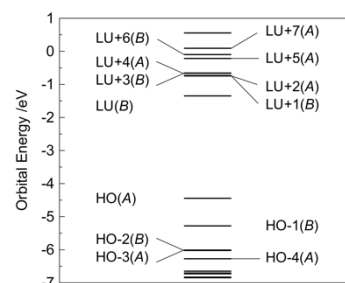


Fig. 6 Orbital levels and molecular orbitals.

文 献

- [1] T. Hatakeyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **28**, 2777 (2016).
- [2] T. Sato, *J. Comput. Chem.*, **14**, 189 (2015).
- [3] T. Sato *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 4820 (2017).
- [4] J.-Y. Hu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2064 (2014).
- [5] N. Uchida *et al.*, *Chem. Lett.*, **43**, 459 (2014).
- [6] M. Uejima *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14244 (2014).