

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14529

研究課題名(和文) 密度形式の電子遷移理論を用いた有機EL発光材料の開発

研究課題名(英文) Density Form for Electronic Transitions: Applications to Molecular Design for Electroluminescent Materials

研究代表者

志津 功将 (Shizu, Katsuyuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10621138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：スピンの軌道相互作用を視覚的に理解するための新しい概念-スピン軌道相互作用密度-を提案した。スピン軌道相互作用密度を可視化することで、項間交差の起源を視覚的に理解できる手法を開発した。この手法をアセトン、ナフタレン、ベンゾフェノンの1重項-3重項間の項間交差に適用することで、項間交差に関する選択則(EI-Sayed則)の起源を視覚的に説明することに成功した。また、本手法をプロモナフタレン、ヨードナフタレンに適用することで、項間交差における重原子効果の起源を視覚的に説明することに成功した。さらに、スピン軌道相互作用密度の可視化に基づいて、有機EL材料の項間交差における構造活性相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移双極子モーメントや振電相互作用、スピン軌道相互作用は輻射遷移(蛍光、りん光)ならびに無輻射遷移(内部転換、項間交差、電子移動)の速度と関係する。そのため、その基礎的な理解は有機材料の発光効率、電荷輸送特性、励起子輸送特性を理解する上で重要である。本研究によって、輻射・無輻射遷移の起源となるあらゆる電子遷移をすべて視覚化して理解できるようになった。このことは、分子が示す輻射・無輻射遷移における構造活性相関を、複雑な数式を使わずに直感的に理解できるようになったことを意味する。分子の諸性質における構造活性相関を直感的に理解し、分子設計に活用するための手段として、本手法は有用である。

研究成果の概要(英文)：We proposed a new concept called spin-orbit coupling density to visually understand spin-orbit coupling. By visualizing spin-orbit coupling density, we can intuitively understand the origin of intersystem crossing in organic molecules.

We applied the method to acetone, naphthalene, and benzophenone and successfully explained the reason why benzophenone shows fast intersystem crossing out of the three molecules from a view point of spin-orbit coupling density. Spin-orbit coupling density of benzophenone was symmetrically distributed around its carbonyl group, leading to non-zero spin-orbit coupling. In addition, we applied the method to 1-bromonaphthalene and 1-iodonaphthalene and explained the origin of heavy-atom effect in spin-orbit coupling. Finally, structure-property relationship in intersystem crossing of electroluminescent materials was elucidated from the view point of spin-orbit coupling density.

研究分野：材料化学、物理化学

キーワード：振電相互作用 内部転換 スピン軌道相互作用 項間交差 無輻射遷移 遷移双極子モーメント 輻射遷移

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス材料の理論設計は、これまで、フロンティア軌道に代表される種々の軌道の可視化に基づいて行われてきた。 π 共役長の長さを視覚的・定性的に議論できるため、フロンティア軌道の可視化は有機材料の吸収・発光波長の制御に役立てられてきた。しかしながら、フロンティア軌道の可視化だけでは、例えば、無輻射遷移の起こりやすさといった分子の性質を議論することは難しい。そのため、吸収・発光の効率を制御するような材料設計は、経験と勘に頼らざるを得ない状況にあった。

我々はこれまで、軌道の可視化を深化させて、電子遷移の起源を可視化するという考えに立脚した「密度形式の電子遷移理論」を開発してきた。この手法は、電子遷移の起源をある種の密度分布として可視化するという独自の考えに基づいている。この密度分布は、分子の個性を反映する分子軌道の情報と、電子が相互作用する外界（電磁場や分子振動）の情報を同時に与えるという大きな特色を持っている。その意味で、本手法は従来なされてきた軌道の可視化に、電子と外界の相互作用の情報をも加味した、より発展的な材料の特性解析・設計手法といえる。

しかしながら、理論の枠組みのなかには、スピン多重度の変化を伴う電子遷移（項間交差）が含まれていなかった。そこで、本研究課題では、スピン軌道相互作用も扱えるように拡張することで、「密度形式の電子遷移理論」を項間交差も扱えるよう発展させることを目指した。これによって、有機エレクトロニクス材料におけるあらゆる励起状態の失活過程を統一的に可視化できる理論手法の完成を目指した。

2. 研究の目的

スピン軌道相互作用を視覚的に理解するための新しい概念-スピン軌道相互作用密度-を導入する。種々の有機分子について、スピン軌道相互作用密度を可視化することでスピン軌道相互作用の起源を明らかにし、スピン軌道相互作用密度の観点から、項間交差に関する選択則 (El-Sayed 則) や構造活性相関についての新しい知見を獲得する。

3. 研究の方法

(1) 密度形式によるスピン軌道相互作用の定式化

スピン軌道相互作用を表す有効 1 電子演算子 h_{SO} は、電子の位置座標 \mathbf{r} 、軌道角運動量 \mathbf{l} 、スピン角運動量 \mathbf{s} 、原子核 A の位置座標 \mathbf{R}_A 、有効核電荷 Z_A ($A = 1, 2, \dots, M$) ならびに微細構造定数 α 用いて

$$h_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (1)$$

と書ける。ここで

$$h_x = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} l_x, \quad h_y = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} l_y, \quad h_z = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} l_z \quad (2)$$

とおくと、 h_{SO} は

$$h_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} (h_x, h_y, h_z) \cdot (s_x, s_y, s_z) = \frac{\alpha^2}{2} \mathbf{h} \cdot \mathbf{s} \quad (3)$$

と書き換えられる。ここで、 $\mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z)$ である。全電子 (N 電子系) についてのスピン軌道相互作用を表す有効 1 電子演算子 H_{SO} は

$$H_{SO} = \sum_{p=1}^N h_{SO}(\mathbf{r}_p, \sigma_p) \quad (4)$$

と書ける。ここで、 σ_p は電子のスピン座標を表す。

1 重項と 3 重項状態の全電子波動関数をそれぞれ、 Ψ_1 および Ψ_3 とする。このとき、 Ψ_1 と Ψ_3 の間のスピン軌道相互作用定数 λ は $\lambda = \langle \Psi_1 | H_{SO} | \Psi_3 \rangle$ によって与えられる。(1)-(4)式により、 λ は x, y, z 方向に対応する 3 つの成分 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$

$$\lambda_x = \frac{\alpha^2}{4} \text{Tr}[\mathbf{P}_x \mathbf{h}_x], \quad \lambda_y = \frac{\alpha^2}{4} \text{Tr}[\mathbf{P}_y \mathbf{h}_y], \quad \lambda_z = \frac{\alpha^2}{4} \text{Tr}[\mathbf{P}_z \mathbf{h}_z] \quad (5)$$

を使って $\lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$ と表される。ここでは、 λ_z の密度形式について詳述する。 λ_x および λ_y についても、 λ_z と同様に議論できる。 \mathbf{P}_z の成分は Ψ_1 と Ψ_3 を決定する分子軌道係数および CI (configuration interaction) 係数によって決まる。一方、 \mathbf{h}_z の $\mu\nu$ 成分は、1 電子演算子 h_z の基底関数 φ_μ, φ_ν に関する積分 $\langle \varphi_\mu | h_z | \varphi_\nu \rangle$ として与えられる。積分 $\langle \varphi_\mu | h_z | \varphi_\nu \rangle$ は次式のように、密度形式に変形できる：

$$\langle \varphi_\mu | h_z | \varphi_\nu \rangle = i\hbar \int [\nabla \varphi_\mu(\mathbf{x}) \times \nabla \varphi_\nu(\mathbf{x})]_z \left(- \sum_{A=1}^M \frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_A|} \right) d\mathbf{x} \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{x} は 3 次元空間内の位置座標 (x, y, z) を表す。(6)式の () 内の関数は原子核によってつくられる有効電子-核クーロンポテンシャルを表し、以後、 V^{eff} と書く。(5)および(6)式から

$$\lambda_z = i\hbar \frac{\alpha^2}{4} \int \left(\sum_{\mu\nu} [\mathbf{P}_z]_{\nu\mu} [\nabla\varphi_\mu(\mathbf{x}) \times \nabla\varphi_\nu(\mathbf{x})]_z \right) V^{\text{eff}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (7)$$

(7)式の中で、()内の関数はある種の密度分布を表すと解釈できる。そこで、この関数を ρ_z と表す。

ρ_z と V^{eff} を用いれば、 λ_z は

$$\lambda_z = i\hbar \frac{\alpha^2}{4} \int \rho_z(\mathbf{x}) V^{\text{eff}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (8)$$

と書ける。(8)式から、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ の値が大きいとき、 λ_z が大きくなり、スピン軌道相互作用が強くなることがわかる。 ρ_z と V^{eff} はともに \mathbf{x} の関数であるから、それらの等値面は3次元空間内の分布図(曲面)として可視化できる。したがって、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ の値の大きさは、 ρ_z と V^{eff} の分布の重なり大きさとして視覚的に理解できる。このように、スピン軌道相互作用の z 成分の強さは、 ρ_z と V^{eff} の分布の重なり大きさとして視覚化され、スピン軌道相互作用は重なり大きい領域で生じると解釈できる。分子や電子状態の違いによって ρ_z と V^{eff} の分布は変化する。種々の分子や電子状態について ρ_z と V^{eff} を調べることで、スピン軌道相互作用における構造活性相関を視覚的に捉えられる。 $\rho_z V^{\text{eff}}$ をスピン軌道相互作用密度と呼ぶ。同様の議論は、 ρ_x および ρ_y についても成り立つ。

(2) スピン軌道相互作用密度の可視化

空間内の各点 \mathbf{x} における ρ_z , V^{eff} , $\rho_z V^{\text{eff}}$ の値を計算し、結果を cube 形式で出力させることで、 ρ_z , V^{eff} , $\rho_z V^{\text{eff}}$ の空間分布を可視化できる。現在では、cube 形式のファイルを精緻に描画できるフリーウェアが多数、配布されている。このようなフリーウェアを用いることで、容易に ρ_z , V^{eff} , $\rho_z V^{\text{eff}}$ を可視化できる。

4. 研究成果

スピン軌道相互作用 λ の強弱に関して、古くから El-Sayed 則と呼ばれる傾向が知られている。El-Sayed 則は① Ψ_1 と Ψ_3 がともに $n\pi^*$ 遷移として表される場合、 λ は小さい、② Ψ_1 と Ψ_3 がともに $\pi\pi^*$ 遷移として表される場合、 λ は小さい、③ Ψ_1 と Ψ_3 のうち、一方が $n\pi^*$ 遷移、他方が $\pi\pi^*$ 遷移として表される場合、 λ は大きい、と表現できる。

El-Sayed 則に従う化合物として、アセトン、ナフタレン、ベンゾフェノンが知られている。アセトンの S_1 と T_1 はともに $n\pi^*$ 遷移であるため、 S_1 - T_1 遷移は El-Sayed 則①に当てはまる。ナフタレンの S_1 と T_1 はともに $\pi\pi^*$ 遷移であるため、 S_1 - T_1 遷移は El-Sayed 則②に当てはまる。ベンゾフェノンの S_1 は $n\pi^*$ 遷移であり、 T_2 は $\pi\pi^*$ 遷移であるため、 S_1 - T_2 遷移は El-Sayed 則③に当てはまる。本研究の主要な成果の一つは、スピン軌道相互作用密度を可視化することで、ベンゾフェノンの S_1 - T_2 遷移のみがゼロでない λ を持つ理由を視覚的に明らかにしたことである。

図1にアセトン、ナフタレン、ベンゾフェノンの ρ_z , V^{eff} ならびに $\rho_z V^{\text{eff}}$ の計算結果を示す。 $\Psi_{1,3}$ の計算には TD-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)を用いた。

図1a上段より、アセトンの ρ_z は反対称的な分布を示すことがわかる。一方、 V^{eff} は対称的な分布を示すことから(図1a中段)、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ は反対称的な分布であることがわかる(図1a下段)。したがって、その空間積分として与えられる λ_z の大きさはゼロとなる。このように、アセトンの S_1 - T_1 遷移 ($n\pi^*$ - $n\pi^*$ 遷移)において λ_z が値を持たないのは、 ρ_z の分布が反対称的であることに起因する。

図1b上段から、ナフタレンの ρ_z は、分布の仕方は異なるものの、アセトフェノンと同様に、反対称的な分布を示すことがわかる。

V^{eff} は対称的な分布を示す(図1b中段)。したがって、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ は反対称的な分布となり(図1b下段)、結果として λ_z は値を持たない。アセトフェノンの場合と同等に、ナフタレンの S_1 - T_1 遷移 ($\pi\pi^*$ - $\pi\pi^*$ 遷移)において λ_z が値を持たないのは、 ρ_z の分布が反対称的であることに起因する。

図1c上段に、ベンゾフェノンの ρ_z を示す。アセトン、ナフタレンと異なり、ベンゾフェノンの ρ_z は対称的な分布を示す。 V^{eff} は対称的な分布であるから(図1c中段)、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ は対称的な分

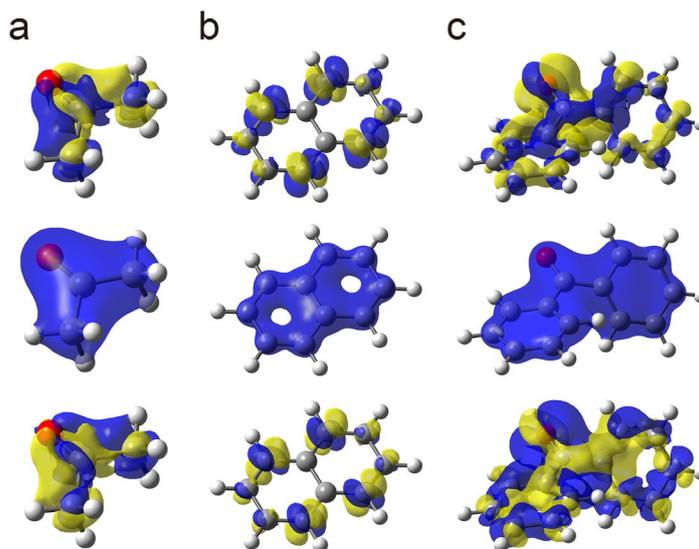


図1. (a)アセトン, (b)ナフタレン, (c)ベンゾフェノンについて計算した ρ_z (上段), V^{eff} (中段)ならびに $\rho_z V^{\text{eff}}$ (下段)の分布。

布になる (図 1c 下段)。結果として、ベンゾフェノンの S_1-T_2 遷移 ($n\pi^*\pi\pi^*$ 遷移) では、 λ_2 は値 (18 cm^{-1}) を持つ。このように、ベンゾフェノンの S_1-T_2 遷移が起こるのは、 ρ_z の分布が対称的であることに起因する。

ベンゾフェノンの $\rho_z V^{\text{eff}}$ の分布領域は C=O 部位とその近くの炭素原子上で大きく広がっていることがわかる (図 1c 下段)。この結果は、ベンゾフェノンの C=O 部位がスピン軌道相互作用を引き起こしていることを示している。このように、 $\rho_z V^{\text{eff}}$ の分布領域を調べることで、有機分子内のどこでスピン軌道相互作用が生じているのかを理解できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

① K. Shizu, “Visual Understanding of Electronic Transitions and Its Applications to Luminescent Materials for Organic-Light Emitting Diodes”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC Langkawi 2018), Langkawi, Malaysia, 2018.

② K. Shizu, “Enhanced Electroluminescence from Delayed-Fluorescence Emitters by Suppressing Nonradiative Decay”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Siem Reap Cambodia, 2018.

③ K. Shizu, “Purely Organic Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light - Emitting Diodes”, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017.

④ K. Shizu, “Organic light-emitting diodes using symmetric donor-acceptor-type delayed fluorescence emitters”, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bio Electronics, Kanazawa, Japan, 2017.

⑤ 志津 功将, 尾形 勇武, 三輪 卓也, 和田 啓幹, 梶 弘典, 「対称的なアクセプター・ドナー・アクセプター型構造をもつ高効率熱活性化型遅延蛍光材料の開発」, The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Makuhari, Japan, 2017.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者
該当せず。

(2) 研究協力者
該当せず。

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。