

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05629

研究課題名(和文) 励起子間に働く振電相互作用の制御による一重項励起子分裂材料の開発

研究課題名(英文) Singlet Fission Materials by Engineering Inter-Exciton Vibronic Coupling

研究代表者

志津 功将 (Katsuyuki, Shizu)

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機材料中では様々な電子状態が共存し、それらの中で発光(蛍光、りん光)と熱失活(内部転換、項間交差)が起こっている。発光効率をはじめとする有機材料の各種物性値は、電子遷移の競合により決まる。全ての電子遷移について、速度定数を高速かつ定量的に予測することができれば、有機分子の励起状態に対する網羅的な理解を可能とするのみならず、高速かつ高精度な有機材料探索手法をも実現できる。本研究課題では、その第一歩として、蛍光、りん光、内部転換および項間交差の速度定数を高速かつ定量的に計算できる理論手法を開発した。本手法を様々な有機材料に適用することで、実験で得られた各種速度定数を再現することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子構造をインプットとして、全ての発光・熱失活過程について、速度定数を高速かつ定量的に計算できれば、励起状態からの失活過程や発光特性を高精度に予測し、材料探索のスピードを大幅に加速できる。このようなコンセプトに基づいて、本研究課題では、蛍光、りん光、内部転換および項間交差の速度定数を高速かつ定量的に計算できる理論手法を開発し、実際の有機エレクトロニクス材料(有機EL材料、有機太陽電池材料)に適用することで、計算手法の妥当性および実用性を実証した。本研究課題の成果は、材料開発のスピードを大幅に加速し、我が国の材料開発競争力の強化に波及すると考えている。

研究成果の概要(英文)：Radiative decays (fluorescence and phosphorescence) and nonradiative decays (internal conversion and intersystem crossing) occur simultaneously in organic materials. The competition between these electronic transitions determines material properties. Hence, if one can accurately calculate the rate constants for all the relevant electronic transitions of organic materials, one can understand the excited-state decay mechanism and realize a rapid and accurate material screening method.

In this study, we developed a method of quantitatively calculating rate constants for fluorescence, phosphorescence, internal conversion, and intersystem crossing. We applied this method to representative molecular materials used in organic light-emitting diodes and organic solar cells. We successfully reproduced experimental rate constants and confirmed the validity of our approach.

研究分野：材料化学

キーワード：遅延蛍光 一重項励起子分裂 項間交差 逆項間交差 内部転換 多電子励起配置 Fermiの黄金律 有機EL

1. 研究開始当初の背景

(1) 一重項励起子分裂 (SF: Singlet Fission) は1つの一重項励起子が分裂して2つの三重項励起子を生じる励起子分裂現象である。SFにより倍増される三重項励起子を活用することで、有機デバイスの特性を飛躍的に高められることから、近年、高効率な SF 材料の研究開発が注目を集めている。SF の効率は、励起子間に働く振電相互作用 V と、SF 前後のエネルギー変化 ΔE により支配される (図1)。これまで、国内外の他の研究グループによって、 ΔE を低減することで SF 効率を高める分子設計が研究されてきた。しかしながら、励起子間の振電相互作用 V を制御する分子設計が不明であることが大きな課題となっており、SF を高効率化させる分子設計指針は確立されていなかった。そのため、経験と勘を頼りにした SF 材

$$\text{SF効率} \propto \left(\frac{\text{励起子間の振電相互作用 } V}{\text{SF前後のエネルギー変化 } \Delta E} \right)^2$$

V を制御できれば、SF効率を向上できる

図1. SF 効率と振電相互作用の関係

料の開発が行われてきた。我々は、これまでの研究で、励起子内で生じる振電相互作用を解析するための理論手法を確立し、振電相互作用の大きさと分子構造の関係を解明することで、有機 EL デバイス材料の研究開発に役立ててきた (科研費若手研究 (B) 平成 27~28 および 29~30 年度)。この理論手法を、励起子間に働く振電相互作用をも計算できるよう発展させれば、励起子間の振電相互作用 V と分子構造の相関を明らかにし、高効率な SF 材料を実現できると考え、本研究の着想に至った。

(2) 有機材料中では様々な電子状態が共存し、それらの間で輻射遷移 (蛍光、りん光) と無輻射遷移 (内部転換、項間交差) が起こっている (図2)。発光効率をはじめとする各種物性値は、電子遷移の競合により決まる。全ての電子遷移について、速度定数を高速かつ定量的に予測することができれば、有機分子の励起状態に対する網羅的な理解を可能とするのみならず、高速かつ高精度な有機材料探索手法をも実現できる。前述の手法をさらに一般化して、蛍光、りん光および項間交差の速度定数を高速かつ定量的に計算することができるようになれば、分子構造をインプットとして、励起状態からの失活過程や発光効率など、様々な現象に対して高精度な予測が可能となると考え、本研究の着想に至った。

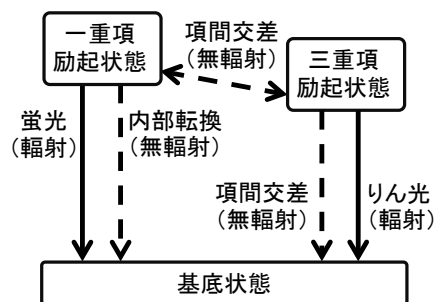


図2. 有機材料中で共存する電子状態と電子状態間遷移の競合

2. 研究の目的

(1) ①応募者らが独自に開発してきた振電相互作用計算プログラムを改造開発して、励起子間に働く振電相互作用を計算できるようにする。続いて、②励起子間に働く振電相互作用の計算値と SF 効率の実測値との相関関係から、励起子間に働く振電相互作用を制御して SF を高効率化させる分子設計指針を導く。さらに、③得られた分子設計指針に基づいて、新たな SF 材料を設計・合成し、SF 効率を実測する。

(2) ①前述の速度定数計算手法を発展させ、あらゆる輻射・無輻射遷移を扱えるようにする。続いて、②励起状態からの失活過程と発光特性を高精度に予測できる材料探索手法を確立する。③実際の有機 EL 材料について、速度定数および発光特性を計算し、実測値と比較することで、本手法の妥当性を検証する。

3. 研究の方法

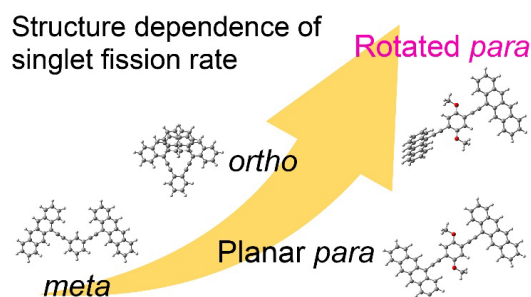
(1) SF の始状態と終状態は、2つの励起子にまたがって形成される多電子励起状態である。そのため、SF を理論的に扱うためにはまず、材料探索に実用的な計算時間内で多電子励起状態を計算できる手順を確立する必要がある。本研究では、Q-Chem プログラムに実装されている RAS-2SF 法を用いて多電子励起状態を計算した。

まず、DFT 法および TD-DFT 法を用いて、基底状態 (S_0)、一重項励起状態 (S_1)、三重項状態 (T_1) および五重項状態 (Q_1) の構造最適化を行った。続いて、それぞれの構造について、RAS-2SF 法による多電子励起状態計算を行った。最後に、RAS-2SF 法で計算した波動関数を用いて、振電相互作用定数を計算し、Fermi の黄金律により SF 速度定数を算出した。

(2) DFT 法および TD-DFT 法を用いて、 S_0 、 S_1 および T_1 の構造最適化を行った。続いて、それぞれの構造について、TD-DFT 法あるいは EOM-CCSD 法を用いて励起状態計算を行った。最後に、振電相互作用定数およびスピン軌道相互作用定数を計算し、Fermi の黄金律により内部転換速度定数および項間交差速度定数を算出した。

4. 研究成果

(1) 2019 年度は有機材料における SF 速度定数を予測するための基礎理論の構築に取り組んだ。具体的には、SF 過程において重要となる多電子励起配置間の振電相互作用を計算して解析する手法を開発し、得られた振電相互作用と Fermi の黄金律から、SF 速度を定量的に予測できる速度式を導出した。開発した理論手法の有用性を実証す



るために、一連のテトラセン誘導体 (*ortho*-BETB, *meta*-BETB, *para*-BETB) の *ortho*-singlet fission 速度定数について分子内 SF 速度を計算し、実験結果と比較した。その結果、分子内 SF 速度の計算結果は実験結果を定量的に再現することがわかった。さらに、振電相互作用を視覚化することで、どのような分子振動によって SF が活性化されるのかを明らかにし、分子構造の変化が SF 速度に与える影響を解明した。以上の分子内 SF 速度の計算結果と振電相互作用の視覚化から、*para*-BETB の分子内 SF 速度はテトラセン部位の回転運動によって大幅に増大することがわかった (図 3)。この結果は、同じ分子であっても分子振動により引き起こされる分子構造の変化によって分子内 SF 速度が大幅に増減すること、そして分子構造の制御を通じた分子内 SF 速度の能動的制御が可能であることを示唆している。

本研究の成果は、Shizu, K., Adachi, C. & Kaji, H. Effect of Vibronic Coupling on Correlated Triplet Pair Formation in the Singlet Fission Process of Linked Tetracene Dimers. *J. Phys. Chem. A* 124, 3641-3651 (2020)に報告されている。

(2) 2020 年度は、2019 年度に確立した手法を分子凝集状態における分子間 SF にも適用できるよう拡張した。テトラセン単結晶中では、分子間 SF 速度は 0.1 ps^{-1} に達し、ほぼ 100% の効率で SF が起こることが知られている。この分子間 SF の起源を解明するため、QM/MM 法を用いてテトラセン単結晶を模した分子凝集状態を計算し、分子間 SF 速度を算出した。その結果、SF 速度の計算値は 0.165 ps^{-1} であり、実験値と定量的に一致することを示せた。さらに、振電相互作用を調べることで、回転運動と並進運動が結合した振動モード (波数 62 cm^{-1}) によって SF が促進されることを明らかにした。

本研究の成果は、Shizu, K., Adachi, C. & Kaji, H. Visual Understanding of Vibronic Coupling and Quantitative Rate Expression for Singlet Fission in Molecular Aggregates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 93, 1305-1313 (2020)に報告されている。

(3) 2020年度は、SF材料の分子設計への展開も実施した。有機EL素子の三重項増感剤として用いるSF材料には、高い三重項エネルギーと非晶における高いSF効率が要求される。これら2つの条件を満たす分子として、テトラセンが直接、結合した5,5'-bitetracene (55BT)を理論設計した。55BTにおいては、分子内SFの速度(10 ps-1)が、競合する失活過程の速度と比べて100倍以上速いことから、効率よくSFが起こることが期待される。55BTの三重項励起子は部分骨格であるテトラセンに局在化する(図4)。そのため、55BTの三重項エネルギー(1.26 eV)は、テトラセンの三重項エネルギー(1.29 eV)に近い値になる。このように、55BTは効率的なSFを起こし、かつ高い三重項エネルギーを持つことから、有機EL素子の三重項増感剤として有用であると期待される。

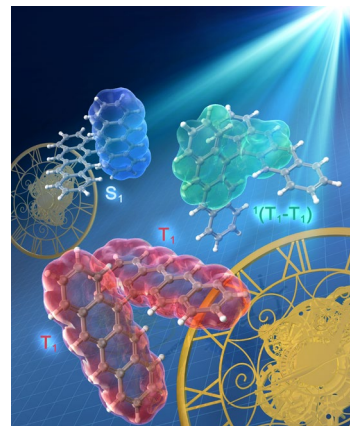


図4. 55BTのsinglet fission過程

本研究の成果は、Shizu, K., Adachi, C. & Kaji, H. Correlated Triplet Pair Formation Activated by Geometry Relaxation in Directly Linked Tetracene Dimer (5,5'-Bitetracene). ACS Omega 6, 2638-2643 (2021) に報告されている。

(4) 最終年度は、前年度までに確立した速度定数計算手法を発展させ、蛍光、りん光、内部転換および項間交差の速度定数を高速かつ定量的に計算できる理論手法を開発し、光励起されたベンゾフェノンの失活過程に適用した。速度定数の計算値は実験値と定量的に一致し、ベンゾフェノンの光励起状態は高励起三重項状態(T₂)を経由して最低三重項状態(T₁)に失活することが明らかになった(図5)。

本研究の成果は、Shizu, K. & Kaji, H. Theoretical Determination of Rate Constants from Excited States: Application to Benzophenone. J. Phys. Chem. A 125, 9000-9010 (2021)に報告されている。

(5)速度定数計算手法の応用範囲拡大を目的として、本手法を有機EL材料の研究に展開した。窒素とホウ素からなる多重共鳴構造は、TADFの高効率化と発光スペクトルの狭線化を両立できるため、基礎研究ならびに実用化を目指した材料開発の視点から、注目を集めている。本研究では、代表的な多重共鳴TADF材料であるDABNA-1について、あらゆる速度定数を定量的に計算することで、DABNA-1の項間交差・逆項間交差速度定数、蛍光・TADF寿命、PLQY、PLQYに対する蛍光・TADF成分の実測値をすべて再現することに成功した。さらに、励起状態占有率の時間発展を計算することにより、DABNA-1の遅延蛍光は、高励起三重項状態T₂を経由する多段階の過程(T₁→T₂→S₁)により発現することが明らかになった(図6)。

本研究の成果は、Shizu, K. & Kaji, H. Comprehensive understanding of multiple resonance thermally activated delayed fluorescence through quantum chemistry calculations. Commun. Chem. 5, 53 (2022)に報告されている。

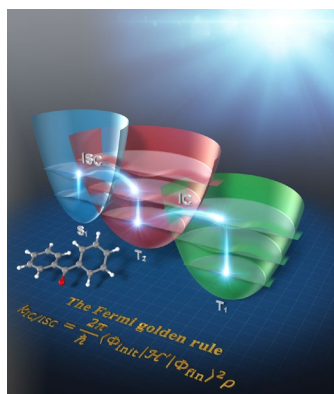


図5. ベンゾフェノンの失活過程.

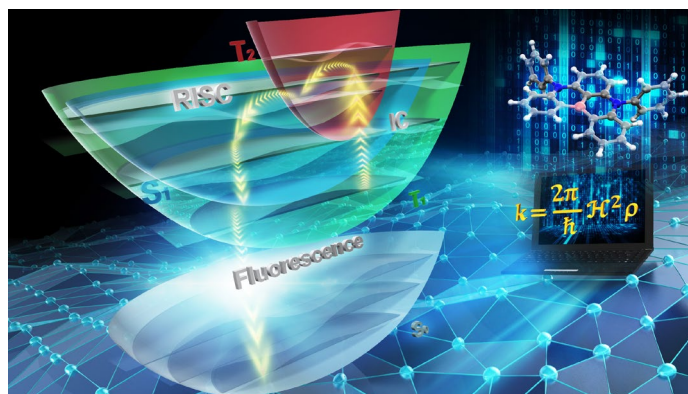


図6. DABNA-1のTADFメカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Hironori Kaji	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Vibronic Coupling on Correlated Triplet Pair Formation in the Singlet Fission Process of Linked Tetracene Dimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3641 ~ 3651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c03041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Hironori Kaji	4. 巻 93
2. 論文標題 Visual Understanding of Vibronic Coupling and Quantitative Rate Expression for Singlet Fission in Molecular Aggregates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1305 ~ 1313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Hironori Kaji	4. 巻 6
2. 論文標題 Correlated Triplet Pair Formation Activated by Geometry Relaxation in Directly Linked Tetracene Dimer (5,5'-Bitetracene)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2638 ~ 2643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04809	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji	4. 巻 125
2. 論文標題 Theoretical Determination of Rate Constants from Excited States: Application to Benzophenone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9000 ~ 9010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c06165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji	4. 巻 5
2. 論文標題 Comprehensive understanding of multiple resonance thermally activated delayed fluorescence through quantum chemistry calculations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 53-1 ~ 53-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-022-00668-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Hironori Kaji
2. 発表標題 Theoretical Investigation of Singlet Fission Process of Tetracene-Based Molecules
3. 学会等名 The 5th International TADF Workshop (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 志津 功將, 安達 千波矢, 梶 弘典
2. 発表標題 一重項励起子分裂速度の定量的予測と分子設計
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志津 功將, 安達 千波矢, 梶 弘典
2. 発表標題 一重項励起子分裂速度の定量的予測
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2021年春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji
2. 発表標題 Low-Cost and Quantitative Prediction of Rate Constants: Application to Decay Mechanism of Benzophenone
3. 学会等名 A-COE 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji
2. 発表標題 Quantitative prediction of internal conversion rate constant for the screening of singlet fission materials
3. 学会等名 A-COE 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji
2. 発表標題 Quantitative prediction of singlet-fission rate constants and its application to molecular design of an intramolecular singlet fission material, 5,5-bitetracene (55BT)
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志津 功将, 梶 弘典
2. 発表標題 高速かつ定量的な電子遷移速度定数計算手法の開発とベンゾフェノンの光励起状態への応用
3. 学会等名 有機EL討論会第33回例会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志津 功將, 梶 弘典
2. 発表標題 効率的な材料スクリーニングのための電子遷移速度定数計算手法の開発とベンゾフェノンの光励起状態への応用
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 志津 功將, 梶 弘典
2. 発表標題 材料スクリーニングのための高速かつ定量的な電子遷移速度定数計算手法の開発とベンゾフェノンの光励起状態への応用
3. 学会等名 第69回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関