

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550210

研究課題名(和文)次世代有機EL素子への応用を指向した熱活性化遅延蛍光の解明と新規分子骨格の設計

研究課題名(英文)Theoretical studies on mechanism of thermally activated delayed fluorescence and design for novel emitting molecules to develop next-generation organic light-emitting diodes

研究代表者

佐藤 徹 (Sato, Tohru)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70303865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：次世代有機EL素子の発光機構として期待されている熱活性化型遅延蛍光(TADF)を示すことが知られている非ドナー-アクセプタ系であるフラレンC60やポルフィリンスズ錯体について、TADFの発現機構を理論的に解明した。対称性による電気双極子遷移とスピン軌道相互作用の選択則が本質的役割を果たしていることがわかった。これらの系ではT1よりも高エネルギーの三重項励起状態からの逆系間交差によるTADFであることが明らかとなり、この機構を対称規制TADFと名付けた。一重項状態よりも三重項状態の高い逆転一重項三重項構造も可能であり、この熱励起が不要な電子構造をもつ分子設計指針を提案し、設計を行った。

研究成果の概要(英文)：Thermally activated delayed fluorescence (TADF) has been expected as a next generation emitting-mechanism of organic light-emitting diodes. Donor-acceptor systems have been reported as TADF molecules. However, it is known that non donor-acceptor systems such as C60 and Sn porphins exhibit TADF. We theoretically investigated the emitting mechanism of the non-donor-acceptor molecules to establish a novel design principle for emitting molecules. We found that the selection rules of electric dipole transition and spin-orbit coupling play crucial roles in these systems. In this mechanism, reverse intersystem crossing occurs via triplet excited state higher than T1. We call this TADF symmetry-controlled TADF. Furthermore, the energy gap can be negative. This electronic structure is called inverted singlet-triplet (iST) structure. We obtain a design principle for these novel mechanism. Based on the design principle, we succeeded in designing novel emitting molecules with the iST structure.

研究分野：理論化学

キーワード：有機EL 振電相互作用 熱活性化型遅延蛍光 フラレン ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は、大面積、フレキシブルなディスプレイや照明装置として期待されている。有機 EL 素子の動作原理は、電極から注入された電子と正孔が、キャリア輸送層を移動して、発光層においてエキシトンを形成し発光するというものである。このとき生成されるエキシトンは 25%が一重項で 75%が三重項であると考えられる。初期の研究においては、Alq3 等を発光層として一重項エキシトンからの蛍光が利用された。現在では、tris(2-phenylpyridinato)iridium(III)[Ir(ppy)3]等を発光層とする三重項エキシトンからのリン光発光を利用する素子の研究開発が行われている。

有機 EL 素子のさらなる高効率化を目指し、熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) を発光機構として含む次世代有機 EL 素子が、最近、安達らによって提案されている。TADF 機構は、熱活性化過程により、三重項エキシトンが逆系間交差 (reverse intersystem crossing, RISC) を経て、一重項エキシトンへと転換され、そこから生じる遅延蛍光を利用するものである。このようにして一重項ならびに三重項エキシトンの両方を利用することができ、高効率化が期待できる。

TADF を発現する系としては、C60, エオシン, ポルフィリン誘導体などが知られているが、その機構の理論的解明ならびに分子設計の指針がわかっていない。このことが TADF 機構に基づく次世代有機 EL 素子の開発の課題となっている。

2. 研究の目的

次世代高効率有機 EL 素子の機構として注目される、熱活性化遅延蛍光 (TADF) の発現のメカニズムに関して、TADF を示すことが実験的に知られている C<sub>60</sub> やスズポルフィリン錯体を中心に理論的に研究する。得られた知見をもとに TADF を発現する分子の設計指針を確立し、TADF 機構による発光を示す C<sub>60</sub> 以外の新規な骨格を有する分子を設計し、高効率な EL 発光を目指す。再配列エネルギー (振電相互作用) は、TADF 発現において重要な相互作用の一つであり、振電相互作用密度の概念を解析に用いることで再配列エネルギーを制御し、新規な TADF 発現分子の理論設計を行う。

3. 研究の方法

振電相互作用には、Franck-Condon 状態における振動緩和の原因となる対角振電相互作用と無輻射遷移の原因となる非対角振電相互作用がある。これら振電相互作用を密度関数として可視化する概念が我々が提案している振電相互作用密度である (T. Sato *et al.*,

*J. Phys. Chem. A* **112**, 758-767 (2008))。対角振電相互作用密度は

$$\eta_{n,\alpha}(\mathbf{x}) = \Delta\rho_n(\mathbf{x})v_\alpha(\mathbf{x}),$$

により与えられる。ここで

$$v_\alpha(\mathbf{x}) = \left( \frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_\alpha} \right)_{R_0}$$

は 1 電子に作用する電子-核ポテンシャルの基準座標に関する導関数で、

$$\Delta\rho_n(\mathbf{x}) = \rho_n(\mathbf{x}) - \rho_0(\mathbf{x})$$

は基底状態と励起状態の電子密度

$$\rho_k(\mathbf{r}) := N \int \Psi_k^*(\mathbf{r}_{s1}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_k(\mathbf{r}_{s1}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

の差電子密度である。非対角振電相互作用密度は

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

により与

えられ、

$$\rho_{kl}(\mathbf{r}) := N \int \Psi_k^*(\mathbf{r}_{s1}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_l(\mathbf{r}_{s1}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

は 2 つの電子状態間の重なり密度 (遷移密度) である。振電相互作用密度の空間積分が振電相互作用定数を与えるので、これらの振電相互作用密度によれば、振電相互作用を電子状態と振動状態間の関係として可視化して理解することができる。

高い量子収率を実現するためには、対角振電相互作用と非対角振電相互作用の両方を抑制することが必要である (発表論文 9)。

対象分子の基底状態を密度汎関数 (DFT) 法により、構造最適化・振動解析を行い、得られた構造に対して Franck-Condon 状態での励起状態を時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法により求める。さらに励起状態を TD-DFT 法によって構造最適化し、断熱状態の波動関数を求める。構造最適化の際には、対称性を考慮し、励起状態間の電気双極子遷移ならびにスピン-軌道相互作用の選択則を考慮した。

4. 研究成果

非ドナー-アクセプタ系で TADF を発現することが報告されている C<sub>60</sub> およびスズポルフィリン錯体についての計算結果から、T2 以上のエネルギー的に高い三重項励起状態を経由する逆系間交差により TADF が発現していることが示唆された (スズポルフィリン錯体: 投稿中, C<sub>60</sub>: 投稿準備中)。

この計算結果に基づき、次のような機構による新規な発光機構を提案した (発表論文 6)。図 1 に示すように高い三重項状態 T<sub>n</sub> より低い三重項状態への電気双極子遷移が対称禁制

であり、 $T_n$ と発光状態である $S_m$ の間のスピン-軌道相互作用が対称許容であるとする。このとき $T_n$ と $S_m$ の間のエネルギー差が十分小さく、 $T_n$ より下の三重項状態の無輻射遷移が十分に抑制されていれば、 $T_n$ 励起子は $S_m$ 励起子へと転換され発光すると考えられる。このような電子構造を持つとき、 $S_m$ と $T_n$ のエネルギー差が正の場合の蛍光を対称規制熱活性型遅延蛍光(SC-TADF)と名付けた。一方、エネルギー差が負になっているような電子構造を逆転一重項三重項(iST)構造と名付けた。iSTの場合には、逆系間交差に熱励起が不要である。

本研究の発端である $C_{60}$ やスズポルフィリン錯体は、SC-TADFであることが明らかとなった。

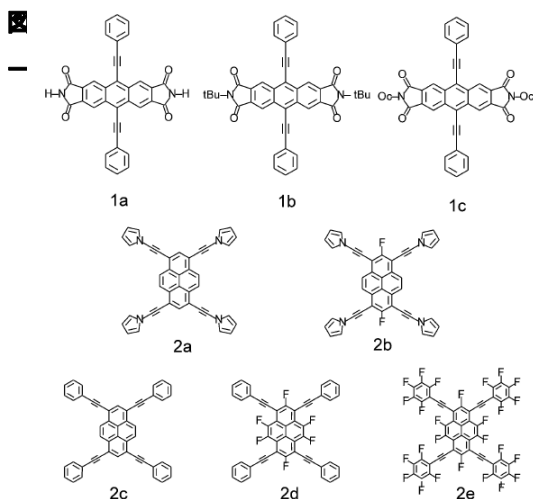
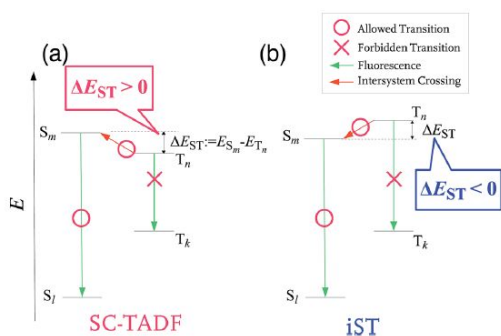


図 2 iST 電子構造を有する新規に設計した分子。

アントラセンとピレンを出発骨格として図 2 に示すような新規な分子骨格を設計した(発表論文 6)。これらの分子は iST 電子構造を有することが理論計算により確認された。また、これらの分子は、振電相互作用密度解析により、振電相互作用を抑制する設計がなされており、理論計算により実際に抑制されていることを確認している(発表論文 6, 10)。

アントラセン系誘導体である 1b については、共同研究により合成と溶液中での蛍光量子収率の測定に成功しており、96%の蛍光量子収率を示すことを実験的に見出した(発表論

文 10)。なお、EL 素子としての発光特性については現在、検討中である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 15 件)

(1) “Reactivity of Endohedral Metallofullerene  $La_2@C_{80}$  in Nucleophilic and Electrophilic Attacks: Vibronic Coupling Density Approach”, Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *J. Org. Chem.* **80**, 141-147 (2015).

(2) “Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters”, Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1291-1297 (2015).

(3) “Reactivity Index for Diels-Alder Cycloadditions to Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Vibronic Coupling Density”, Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **56**, 590-594 (2015).

(4) “Enhanced electroluminescence from a thermally activated delayed-fluorescence emitter by suppressing nonradiative decay”, Katsuyuki Shizu, Motoyuki Uejima, Hiroko Nakamura, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *Phys. Rev. Appl.* **3**, 014001 1-7 (2015).

(5) “Low-lying Electronic States in Bismuth Trimer  $Bi_3$  as Revealed by Laser Induced NIR Emission Spectroscopy in Solid Ne”, Tomonari Wakabayashi, Yoriko Wada, Kyo Nakajima, Yusuke Morisawa, Susumu Kuma, Yuki Miyamoto, Noboru Sasao, Motohiko Yoshimura, Tohru Sato, Kentarou Kawaguchi, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2644-2650 (2015).

(6) “A Light-Emitting Mechanism for Organic Light-Emitting Diodes: Molecular Design for Inverted Singlet-Triplet Structure and Symmetry-Controlled Thermally Activated Delayed Fluorescence”, Tohru Sato, Motoyuki Uejima, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, *J. Mater. Chem. C* **3**, 870-878 (2014).

(7) “Fluorescent triphenylamine derivative: Theoretical design based on reduced vibronic coupling”, Yuichiro Kameoka, Masashi Uebe, Akihiro Ito, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **615**, 44-49 (2014).

(8) “Regioselectivity in multiple cycloadditions to fullerene  $C_{60}$ : vibronic

coupling density analysis”, Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *Tetrahedron* **70**, 3510-3513 (2014).

(9) “Quantum Yield in Blue-Emitting Anthracene Derivatives: Vibronic Coupling Density and Transition Dipole Moment Density”, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Daisuke Yokoyama, Kazuyoshi Tanaka, Jong-Wook Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244-14256 (2014).

(10) “Designed Fluorescent Anthracene Derivative: Theory, Calculation, Synthesis, and Characterization”, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Masahiro Detani, Atsushi Wakamiya, Furitsu Suzuki, Hajime Suzuki, Tatsuya Fukushima, Kazuyoshi Tanaka, Yasujiro Murata, Chihaya Adachi, Hironori Kaji, *Chem. Phys. Lett.* **602**, 80-83 (2014).

(11) “Pseudo Jahn-Teller Origin of Distortion in [6]Cycloparaphenylene”, Yuichiro Kameoka, Tohru Sato, Takahiko Kouyama, Kazuyoshi Tanaka, Tatsuhisa Kato, *Chem. Phys. Lett.* **598**, 69-74 (2014).

(12) “Enhancement of Fluorescence in Anthracene by Chlorination: Vibronic Coupling and Transition Dipole Moment Density Analysis”, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, *Chem. Phys.* **430**, 47-55 (2014).

(13) “Jahn-Teller Instability of Icosahedral [W@Au<sub>12</sub>]”, Tohru Sato, Erwin Lijnen, Arnout Ceulemans, *J. Chem. Theo. Comput.* **10**, 613-622 (2014).

(14) “Delayed Fluorescence Behaviors of Macrocyclic Aminopyridine Components: Azacalix[3](2,6)pyridine and its linear type”, Natsuko Uchida, Tohru Sato, Junpei Kuwabara, Yoshinobu Nishimura, Takaki Kanbara, *Chem. Lett.* **43**, 459-461 (2014).

(15) “Vibronic coupling density and related concepts”, Tohru Sato, Motoyuki Uejima, Naoya Iwahara, Naoki Haruta, Katsuyuki Shizu, Kazuyoshi Tanaka, *J. Phys. Conf. Ser.* **428**, 012010 1-19 (2013).

〔学会発表〕(計 9 件)

(1) 佐藤 徹, “振電相互作用制御による発光分子の理論設計”, 大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニクスデバイス研究所 特別講演会(招待講演), 大阪府立大学 難波サテライト 1-site なんば大阪, 2014年7月4日

(2) Tohru Sato, “Molecular design for light-emitting molecules based on reduced vibronic couplings”, 6th Asian Conference on Organic Electronics 2014 (A-COE 2014) (招待講演), National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 12-14 November 2014

(3) 佐藤徹, “次世代有機 EL 素子への応用を指向した TADF 現象の解明と分子設計”(招待講演), 有機 EL 討論会第 19 回例会, 沖縄県市町村自治会館, 平成 26 年 11 月 27 日(木) -28 日(金)

(4) Tohru Sato, “Regioselectivity in Chemical Reactions: Vibronic Coupling Density as a Reactivity Index”, XXIInd International Symposium on the Jahn-Teller Effect (JT2014) (招待講演), Graz University of Technology, Graz, Austria, 19-22 August 2014

(5) 佐藤 徹, “振電相互作用制御による発光分子の理論設計”, 三重大学 CUTE シンポジウム(招待講演), 三重大学, 平成 26 年 10 月 31 日

(6) 佐藤 徹, “振電相互作用制御による発光分子の設計”, 長崎大学工学部化学物質工学セミナー(招待講演), 長崎大学工学部, 平成 26 年 12 月 10 日

(7) 佐藤 徹, “振電相互作用制御による発光分子の理論設計”, 神戸大学第 9 回協定講座シンポジウム 計算生物学と材料化学の融合 III (招待講演), 神戸大学, 平成 26 年 12 月 22 日

(8) 佐藤 徹, “対称性を利用した OLED 発光分子の理論設計”, 大阪府立大学工学部電子物理工学科講演会(招待講演), 大阪府立大学, 平成 26 年 12 月 24 日

(9) Tohru Sato, “Vibronic coupling density and related concepts”, XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect (招待講演), 2012 年 08 月 26 日~2012 年 08 月 31 日, 筑波大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 徹 (理論計算)  
研究者番号: 70303865