

構造の乱雑さを考慮した 励起状態速度論の確立と発光デバイスへの応用

浦谷 浩輝*

Development of Excited-state Kinetics Theory for Structurally Disordered Systems and Its Application to Luminescent Devices

Hiroki URATANI*

Emissive layers of organic light-emitting diodes are composed of amorphous molecular aggregates, where the emitter molecules have conformational disorder. The present study aims to develop a computational scheme to quantify the influence of the conformational disorder on the excited-state kinetics that involve the emission process. Preliminary application of the developed scheme illustrated that the conformational disorder has a non-negligible effect on the wavelength and the rate constant of fluorescence.

1. 背景および目的

有機発光ダイオード (OLED) は、有機分子に電流を通じることで電子励起し、これに伴う発光を光源として利用するデバイスである。OLED に用いられる発光分子は、発光波長 (色)、発光効率、耐久性など様々な要請を満たす必要があるため、その設計指針は単純ではなく、産学両面で活発な研究対象となっている。特に近年では、電流による励起で生じるスピン一重項励起状態とスピン三重項励起状態の両方を発光に利用できる、熱活性化型遅延蛍光 (TADF) ⁽¹⁾ を活用する分子設計が広く行われている。TADF の発光効率は、蛍光、無輻射失活、逆系間交差といった様々な素過程の速度論的競合によって決まるため、量子化学計算を用いたこれら素過程の速度の定量的な評価が試みられてきた。⁽²⁾ 一方、こうした評価はもっぱら孤立分子を対象として行われているのが現状である。実際の OLED 発光層は非晶質分子凝集体で構成されており、周囲の分子との相互作用によって発光分子は様々な配座を取る。⁽³⁾ こうした配座の分布が各素過程の速度に与える影響を定量的に評価するスキームは未だ確立していない。本研究は、非晶質分子凝集体環境において発光に関わる素過程の速度を量子化学的に評価する手法を開発し、環境が各過程の速度に与える影響を明らかにするとともに、これを踏まえた分子設計へと展開することを目的とする。

2. 方法

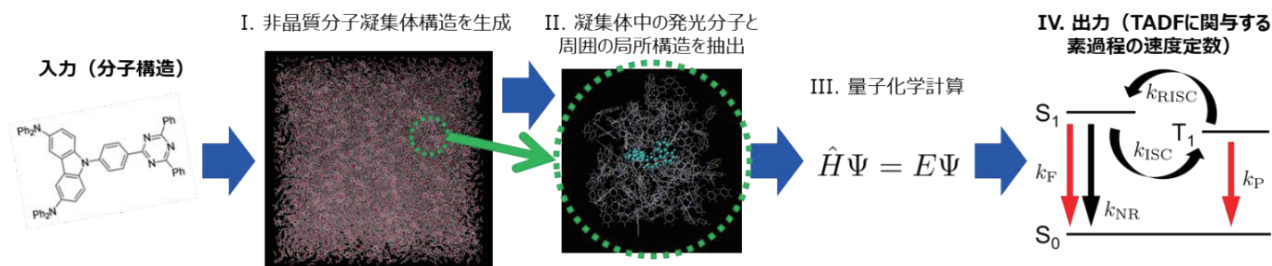


図1 非晶質分子凝集体環境における速度定数評価スキームの全体像。

本研究では、大規模系を扱える古典力場計算と、構造や電子状態を高精度に評価できる量子化学計算とを階層的に組み合わせるマルチスケールモデリングを採用し、非晶質分子凝集体環境に置かれた発光分子の配座および電子状態を定量的に評価することを目指した。開発手法の概略を図1に示す。I. 古典力場に基づく分子動力学 (MD) シミュレーションにより、対象分子で構成される非晶質分子凝集体構造を構築する。II. 得られた凝集構造から、発光分子とその周囲の分子からなる局所構造を抽出する。III. この構造に対し、中心 (発光分子) を量子化学計算で、それ以外の領域 (周

辺分子) を分子力場計算で扱う QM/MM 法に基づいて、発光に関わる各種物性値の評価を行う。ここで、QM 領域については構造最適化を行い、MM 領域は固定する。IV. 求めた物性値から、TADF に関与する各種速度定数の定量的な評価を行う。以上を系中に含まれる多数の発光分子について繰り返し適用することで、統計的に十分なサンプルを得る。研究期間内では、このうち III. までの過程についてスキームを確立した。MD 計算には LAMMPS、QM/MM 計算には Gaussian 16 を用いた。

3. 結果および考察

予備的な検討として、開発したスキームを、発光分子として DACT-II、ホスト分子として CBP で構成される非晶質分子凝集体に適用した。DACT-II は代表的な TADF 発光分子の 1 つである。MD 計算により構築された非晶質分子凝集体構造モデルは 40 個の発光分子と 3960 個のホスト分子を含む。これら 40 個の発光分子それぞれについて、QM/MM 法 (ω B97XD/Def2SVP:UFF) に基づいて励起状態 (S_1) における構造最適化計算を実施した。DACT-II のドナー部位とアクセプター部位のなす二面角 β に関するヒストグラムを図 2a に示す。比較のため、孤立分子において計算したポテンシャルエネルギー曲線も併せて示す。得られた分布のピークは、ポテンシャルエネルギー曲線の極小からずれており、分布の平均は孤立分子の安定構造と大幅に異なることがわかる。この結果は、非晶質分子凝集体環境において、周辺分子の存在に伴う立体障害により励起状態における構造緩和が抑制されることに起因する。

発光エネルギーの計算値の分布についても図 2b に示す。励起状態構造緩和の抑制を反映し、非晶質分子凝集体において計算した発光エネルギーの平均は 3.11 eV と、孤立分子において計算した発光エネルギー (2.88 eV) よりも大きい値となった。これは発光波長にして 30 nm 程度の違いに相当し、非晶質分子凝集体環境が発光色に与える影響は無視できないほど大きいことが示唆される。

蛍光の速度定数 k_F と β との関係を図 2c に示す。孤立分子における S_1 安定構造 ($\beta = 90^\circ$) においては軌道の対称性から遷移双極子モーメントがゼロとなるため、 k_F もゼロとなる。一方、非晶質分子凝集体環境においては β が 90° からずれ、結果として k_F が有限の大きさを持つ。このことから、非晶質分子凝集体環境によって蛍光の速度定数は増大することが示唆される。

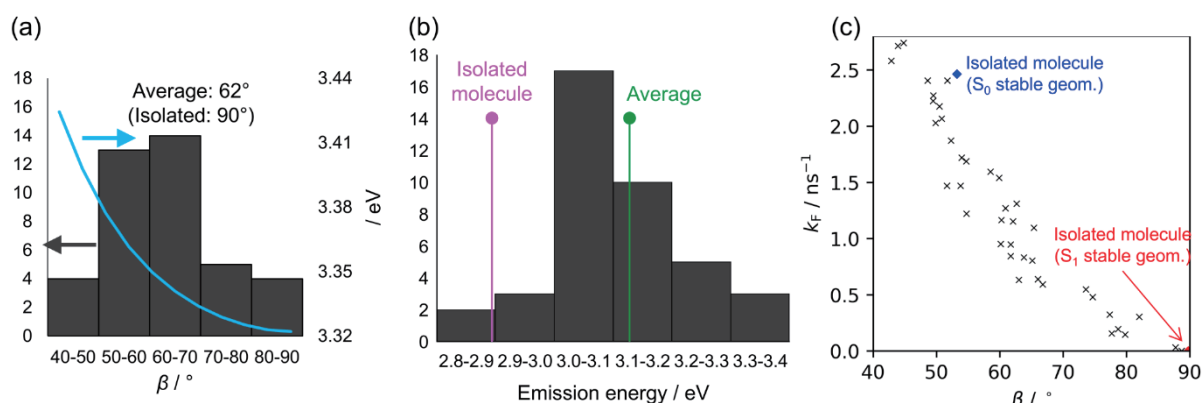


図 2 (a) 励起状態安定構造における二面角 β の分布 (黒) と、孤立分子に対する励起状態ポテンシャルエネルギー曲線 (青). (b) 発光エネルギー計算値の分布 (黒), その平均 (緑), および孤立分子における発光エネルギー計算値 (紫). (c) 蛍光速度定数 k_F と β の関係 (黒). 基底状態安定構造および励起状態安定構造における値 (それぞれ青, 赤) も示した.

4. 結論および展望

研究期間内に構築した手法を用いることで、非晶質分子凝集体における発光分子の配座分布、およびそれに伴う発光エネルギーや蛍光速度定数の分布を評価できることを示した。発光効率は蛍光速度定数だけでなく無輻射失活や (逆) 系間交差の速度定数にも依存するが、これらを求めるには分子振動と電子状態のカップリングを表す振電相互作用や、スピン多重度が異なる状態間のカップリングであるスピン軌道相互作用の計算が必要である。これらについての計算手法開発を今後も継続し、スキーム全体の完成を目指す。

REFERENCES

- 1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, **492** (2012) 234.
- 2) K. Shizu and H. Kaji, *Nat. Commun.*, **15** (2024) 4723.
- 3) K. Suzuki and H. Kaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (2025) 16324.