

ペンタアザフェナレン誘導体 (5AP-N(C12)₂) における逆転一重項-三重項励起状態
An inverted singlet-triplet excited state in a pentaazaphenylene derivative (5AP-N(C12)₂)

化学研究所 分子材料化学研究領域

梶 弘典

研究成果概要

近年、最低励起一重項状態(S₁)と最低三重項状態(T₁)が逆転した電子状態(IST: Inverted Singlet-Triplet Excited State)が注目を集めている。ISTを示す材料は、S₁がT₁よりもエネルギー的に低いという特徴を持ち、T₁からS₁への逆項間交差(RISC: Reverse Intersystem Crossing)に熱活性化を必要としない。本研究では、ペンタアザフェナレン誘導体5AP-N(C12)₂を合成し、そのIST特性を実験的および理論的に実証した[1]。

5AP-N(C12)₂の励起状態を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)およびスピン成分スケールCC2(SCS-CC2)法を用いて計算した。これらの量子化学計算には、化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されているGaussian 16、ORCA 5.0.3およびTURBOMOLEを用いた。量子化学計算の結果、5AP-N(C12)₂ではS₁とT₁のエネルギー差(ΔE_{ST})が負の値をとることが示唆された。HOMOおよびLUMOの軌道分布を解析したところ、どちらもペンタアザフェナレン上に局在化しており、短距離の電荷移動状態(SRCT: Short-Range Charge Transfer)を形成していることがわかった。これにより、S₁とT₁のエネルギー準位が逆転し、ISTが発現したと考えられる。

IST特性の実験的検証のために、5AP-N(C12)₂のアモルファス薄膜(CBPを宿主材料とした10wt%ドープ膜)を作成し、時間分解フォトルミネッセンス(PL)測定、蛍光・りん光スペクトル測定、および温度依存PL測定を行った。5AP-N(C12)₂ドープ膜は波長526 nmの黄色蛍光を示し、PL量子収率は2%であった。蛍光のprompt成分(prompt component: τ_p)およびdelayed成分(delayed component: τ_d)の寿命はそれぞれ、2.2 nsおよび908 nsであった。また、温度依存PL測定により、RISCの活性化エネルギーは3 meV、ISCの活性化エネルギーは40 meVであることが明らかになり、これにより負の ΔE_{ST} (-37 meV)が算出された。さらに、低温(80 K)での蛍光およびりん光スペクトルの比較から、-46~-32 meVの ΔE_{ST} が得られた。IST特性の一般性を確認するために、酸素除去済みトルエン溶液中での測定を行った結果、フィルムと同様に黄色発光を示し、PLスペクトルから-44~-32 meVの ΔE_{ST} が算出された。これはフィルム中での結果と整合しており、5AP-N(C12)₂が環境に依存せず、IST特性を示すことがあきらかとなった。本研究の成果は、次世代有機EL素子や量子エレクトロニクスに応用可能な新しい発光材料の開発に寄与するものであり、今後の研究の進展が期待される。

発表論文(謝辞あり)

[1] Kusakabe, Y., Shizu, K., Tanaka, H., Tanaka, K. & Kaji, H. Appl. Phys. Expr. 17, 061001 (2024).