

有機デバイスの基礎科学と高機能化
Basic Science and Functionalization of Organic Devices

京都大学 化学研究所 分子材料化学研究領域

梶 弘典

研究成果概要

有機材料の各種物性は、蛍光、りん光、内部転換、項間交差の競合により決まる。これら全ての電子遷移について、速度定数を定量的に計算することができれば、発光効率をはじめとする各種物性の高精度な予測が可能となる。本研究では、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、光励起されたベンゾフェノンの失活過程に適用した[1]。励起状態計算には、京都大学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量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 ならびに QChem を使用した。

表 1 に基底状態 (S_0)、最低励起一重項状態 (S_1)、最低三重項状態 (T_1) および高励起三重項状態 (T_2) の間の電子遷移速度定数を実験結果[2,3]と合わせて示す。計算値の幅は、構造の違いによる。 $S_1 \rightarrow T_2$ 項間交差の速度定数は、 $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差の速度定数よりも大きく、また、 $S_1 \rightarrow T_2$ 項間交差速度定数の計算値が実測値と定量的に一致していることから、実測の項間交差速度定数は $S_1 \rightarrow T_2$ 項間交差の速度定数であることが示唆された。 $S_1 \rightarrow S_0$ 内部転換、蛍光およびりん光過程についても、速度定数の計算値と実測値が定量的に一致した。このように、計算コストの削減と定量的予測を同時に実現する速度定数計算手法の開発に成功した。速度定数の計算結果から、ベンゾフェノンの光励起状態は T_2 を経由して T_1 に失活することが明らかになった(図 1)。

表 1 項間交差、内部転換、蛍光およびりん光の速度定数

電子遷移	計算値 (s^{-1})	実測値 (s^{-1})
$S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差	$0.5\text{--}1.4 \times 10^9$	
$S_1 \rightarrow T_2$ 項間交差	$2.3\text{--}5.7 \times 10^{10}$	$4\text{--}15 \times 10^{10}$ [2]
$S_1 \rightarrow S_0$ 内部転換	$3.3\text{--}3.8 \times 10^6$	$< 10^7$ [3]
$T_2 \rightarrow T_1$ 内部転換	$1.0\text{--}3.3 \times 10^{10}$	
$S_1 \rightarrow S_0$ 蛍光	$3.3\text{--}4.5 \times 10^6$	10^6 [3]
$T_1 \rightarrow S_0$ りん光	$1.9\text{--}5.8 \times 10^2$	10^2 [3]

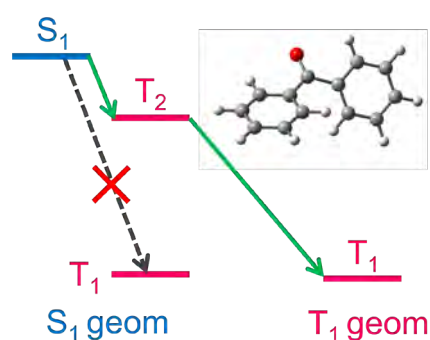


図 1 ベンゾフェノンの失活機構

- [1] K. Shizu *et al.*, J. Phys. Chem. A, 2021, 125, 9000. 発表論文(謝辞あり).
 [2] R. Katoh *et al.*, Chem. Phys. Lett. 1997, 264, 631; M. Ramseier *et al.*, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3305; S. Aloïse *et al.*, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 224.
 [3] E. H. Gilmore *et al.*, J. Chem. Phys. 1952, 20, 829.