

項間交差より高速な逆項間交差を有する新規有機発光材料の開発
Development of an organic emitter exhibiting reverse intersystem crossing
faster than intersystem crossing

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 EL デバイスにおいて三重項励起子の寿命を短くすることはデバイス寿命向上の観点から重要である。一般的に、励起状態においては、最低三重項(T_1)のエネルギー準位(E_{T1})は最低励起一重項(S_1)のエネルギー準位(E_{S1})より低い ($\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1} > 0$; フントの規則)。そのため、逆項間交差(RISC)よりも項間交差(ISC)の方が高速となり、三重項励起子が S_1 状態に変換されても T_1 状態に戻ってしまうことになる。もし、フント則を覆し ΔE_{ST} を負にすることができれば ISC よりも RISC の方が高速になり、この問題が解決できると期待される。このような inverted singlet-triplet excited states (iST)は古くから研究が進められてきたが[例えば 1]、特に最近、heptazineをコア骨格とした系に対して大きな進展が見られている[2]。本研究では、非対称構造を有する asymmetric hexa-azaphenylene (**A6AP**)をコア骨格とした iST 分子、**A6AP-Cz** を設計し、実際に合成と光物性評価を行った。計算は、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、実装されている量子化学計算アプリケーション Gaussian などを用いた。

Double Hybrid 密度汎関数法(B2PLYP/def2-TZVP)を用いた励起状態計算より負の ΔE_{ST} (-44 meV)が算出され、**A6AP-Cz** が iST 分子になると期待された。目的物は縮環反応により合成し、カラムクロマトグラフィーにより精製した。アセトニトリル溶液中(9×10^{-5} M)で光物性評価を行ったところ吸収スペクトルでは 400–500 nm 付近に $n-\pi^*$ 遷移由来の小さな吸収が見られた。発光スペクトルは 518 nm に最大発光波長を持ち、緑色の発光を示した。蛍光寿命測定(Ar バブリング下)では prompt と delayed の 2 成分が観測され、delayed 成分の蛍光寿命(τ_{DF})は 54 ns と、既報の iST 分子の中で最も短い蛍光寿命を示した。得られた蛍光寿命を用いて速度定数を算出したところ、RISC の速度定数($k_{RISC} = 1.9 \times 10^7$ s $^{-1}$)が ISC の速度定数($k_{ISC} = 1.0 \times 10^7$ s $^{-1}$)を上回り、量子化学計算の結果から期待されたように、 $\Delta E_{ST} < 0$ となることが確認された。

【文献】

- [1] H. Kollmar and V. Staemmler *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3583 (1977).
[2] N. Aizawa *et al.*, *Nature*, **609**, 502 (2022).