

熱活性化遅延蛍光物質における励起状態構造変化

¹九州大理, ²東工大理, ³九州大OPERA, ⁴JST-ERATO
 ○恩田健¹, 向田達彦², 田中誠一², 中野谷一^{3,4}, 安達千波矢^{3,4}

Excited-state Structural Change of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials

○Ken Onda¹, Tatsuhiko Mukuta², Sei'ichi Tanaka², Hajime Nakanotani^{3,4}, Chihaya Adachi^{3,4}
¹ Department of Chemistry, Kyushu University, Japan
² Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan
³ OPERA, Kyushu University, Japan
⁴ ERATO, Japan Science and Technology Agency, Japan

【Abstract】 We have investigated the thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials used for organic light emitting devices (OLED) using time-resolved infrared vibrational (TR-IR) spectroscopy. We measured TR-IR spectra in the fingerprint region (1000 - 2400 cm^{-1}) of dilute solutions of the typical carbazolyl dicyanobenzene derivatives, 2CzPN and 4CzIPN, after photoexcitation with a 400 nm pulse. We found that the vibrational spectral pattern is largely changed accompanied by the intersystem crossing (ISC) for 2CzPN but not for 4CzIPN. This indicates that 2CzPN undergoes a large structural change along with ISC whereas 4CzIPN does little structural change. By comparing the TR-IR spectra to the spectral simulations by DFT calculations, we determined the detailed structures of the excited triplet states. This difference in structural change along with ISC presumably causes different photoluminescence efficiencies of 2CzPN and 4CzIPN.

【序】 近年、有機発光ダイオード(OLED)における発光体として、熱活性化遅延蛍光(TADF)を利用した物質の開発が盛んに行われている。TADFとは、励起1重項状態と3重項状態がエネルギー的に近く、室温において長寿命な3重項状態から1重項状態への熱的遷移が容易に起こるため、3重項状態を経由した蛍光が遅れて起こる現象である。そのためOLEDにおいて、電荷注入により同時に生成する励起1重項および3重項の両状態を蛍光に利用でき、発光効率の高い素子が作製可能である。本研究では、典型的なTADF物質であるカルバゾール-ジシアノベンゼン誘導体、2CzPNおよび4CzIPN [1]を対象として、発光に関与する励起1重項、3重項状態の電子的、構造的性質を、時間分解赤外振動分光法を用いて明らかにした。その結果、OLEDにおける発光効率と励起状態構造変化に強い相関があることが明らかになった。

【方法】 測定はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーおよびサブナノ秒 Nd:YAG レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った[2-6]。これらの光源の組み合わせにより、時間領域：100 fs - 4 ms、ポンプ波長：266 - 2500 nm、プローブ波長：1000 - 4000 cm^{-1} の測定を可能にした。過渡スペクトル測定は、試料を透過したプローブ光を回折格子により分散させた後、MCT素子を用いたリニアアレイ赤外検出器により行った。試料は1 mMのアセトニトリルまたはジクロロメタン溶液とし、赤外フローセルを用いて循環させた。測定中はArガスを流すことにより、空気中の酸素を取り除いた。ポンプ光の波長は400 nmとした。振動スペクトルシミュレーションにはGaussian09を用い、B3LYP/6-31G(d)の条件で行った。また基底状態は、最低一重項状態(S_0)、励起

状態は最低三重項状態(T_1)を仮定した[2,4]。

【結果・考察】 図1は、2CzPN および 4CzIPN におけるナノ秒領域 1200 - 1400 cm^{-1} 付近の TR-IR スペクトル変化を示したものである。2つの分子間のスペクトル変化を比較すると、2CzPN では時間とともにピーク強度とスペクトルパターンが大きく変化している一方、4CzIPN では、強度のみ変化し、パターンはほとんど変化していない。ここで振動スペクトルのパターンが分子の構造変化を鋭敏に反映することを考慮に入れると、2CzPN では、励起直後の構造と数十ナノ秒経った後の構造が大きく異なっているといえる。一方、4CzIPN では構造が時間を経てもほとんど変化していない。

さらに両試料ともに強度変化の時定数は、20 ナノ秒と百ナノ秒以上の2つであった。これらの時定数をこれまでの研究と比較すると、それぞれ一重項状態、三重項状態に帰属することができる[1,7]。このことは、2CzPN では一重項状態と三重項状態で構造が大きく変化するのに対して、4CzIPN ではほとんど変化していないことを示している。

次にその構造を決定するために、DFT 計算による振動スペクトルのシミュレーションを行った。その結果、2CzPN において、 S_0 が基底状態、 T_1 が励起後 50 ns 以降のスペクトルと良い一致を示した。そこでこの計算を基に励起状態構造の議論を行った。計算から得られた 2CzPN の S_0 と T_1 の構造を比較したところ、中心のシアノベンゼン環において、励起により CN あるいはカルバゾール基(Cz)が付いた C-C 間の距離が長くなり、また平面からの歪みも大きくなっていった。さらに Cz のベンゼン環に対する角度が励起により小さくなっていった。これは電荷移動に伴う芳香族性の減少により、励起状態でベンゼン環の構造が歪み、Cz 間の立体障害が小さくなったためと考えられる。これらのことから、2CzPN では光励起によりベンゼン環の歪みが起こり、それに伴い Cz が大きく回転していると結論づけられる。また 4CzIPN でも同様な励起によるベンゼン環の歪みが起こっていると考えられるが、より密に詰まった Cz 間の立体障害により、構造変化が抑制されていると考えられる。これらの結果と各分子の TADF 発光効率を比較すると、発光効率は 2CzPN に比べて 4CzIPN の方がかなり高いことから、4CzIPN における構造変化の抑制が 4CzIPN における高い発光効率の原因となっていると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*. **492**, 234 (2012).
- [2] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, et al. *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014).
- [3] S. Tanaka, K. Takahashi, M. Hirata, M. Yagi, K. Onda, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **313**, 87 (2015).
- [4] T. Mukuta, S. Tanaka, A. Inagaki, S. Koshihara, K. Onda, *ChemistrySelect*, **1**, 2802 (2016).
- [5] S. Tanaka, Y. Matsubara, T. Asatani, T. Morimoto, et al. *Chem. Phys. Lett.* **662**, 120 (2016).
- [6] T. Mukuta, P. V. Simpson, J. G. Vaughan, B. W. Skelton, S. Stagni, et al. *Inorg. Chem.* **56**, 3404 (2017).
- [7] T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, et al. *Sci. Adv.* in press.

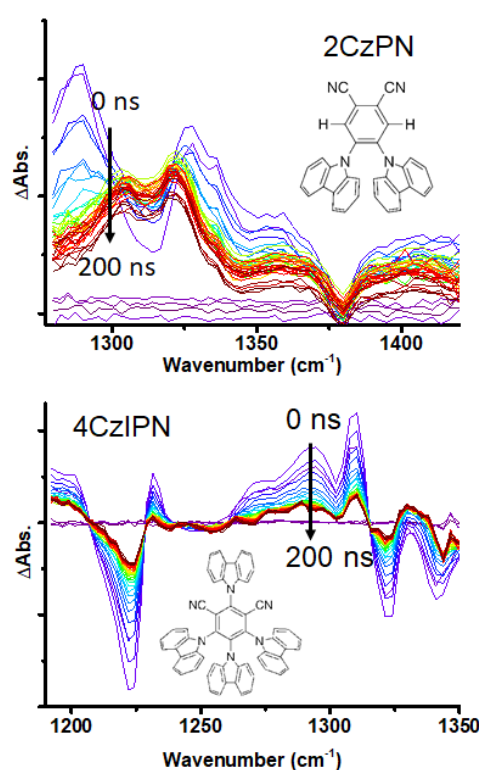


Fig. 1. Temporal evolutions of TR-IR spectra of 2CzPN and 4CzIPN after photoexcitation.