

## カルバゾール-シアノベンゼン誘導体の 励起状態構造ダイナミクスと熱活性化遅延蛍光

<sup>1</sup>九州大・理, <sup>2</sup>東工大・理, <sup>3</sup>九州大・OPERA, <sup>4</sup>JST-ERATO,

<sup>5</sup>京都大・福井謙一記念センター

○西郷将生<sup>1</sup>, 宮田潔志<sup>1</sup>, 田中誠一<sup>2</sup>, 向田達彦<sup>2</sup>,

中野谷一<sup>3,4</sup>, 安達千波矢<sup>3,4</sup>, 佐藤徹<sup>5</sup>, 恩田健<sup>1</sup>

### Correlation between Excited-state Structural Dynamics and Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of Carbazol-benzonitrile Derivatives

○Masaki Saigo<sup>1</sup>, Kiyoshi Miyata<sup>1</sup>, Sei'ichi Tanaka<sup>2</sup>, Tatsuhiko Mukuta<sup>2</sup>,  
Hajime Nakanotani<sup>3,4</sup>, Chihaya Adachi<sup>3,4</sup>, Tohru Sato<sup>5</sup>, Ken Onda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

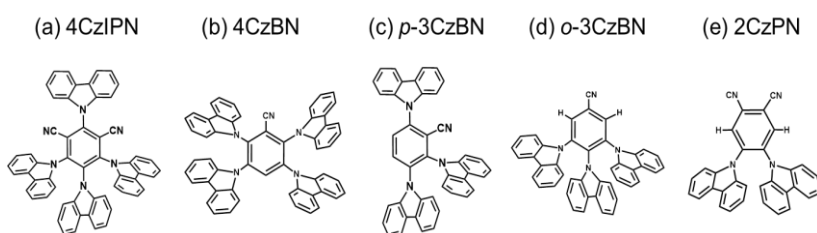
<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>3</sup> OPERA, Kyushu University, Japan, <sup>4</sup>ERATO, Japan Science and Technology Agency, Japan

<sup>5</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules are gathering attention due to their potential to boost the efficiency of organic light emitting devices without heavy metals. Here, we studied prototypical donor-acceptor type TADF molecules and compared their structural dynamics upon photoexcitation using time-resolved infrared vibrational (TR-IR) spectroscopy. We observed the structural difference in excited states associated with intersystem crossing (ISC) and found the correlation between structural dynamics and TADF activity. TADF active molecules are moderate structural change with ISC. In addition, by analyzing observed TR-IR spectra using quantum chemical calculations, we can obtain the molecular configurations in the excited state. Some TADF molecules changed the structures and orbitals in the excited state when compared to in the ground state.

**【序】**近年、重金属を使わずに有機発光ダイオード (OLED) の高い量子収率を実現できるとして、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 過程を利用した物質の開発が盛んにおこなわれている[1,2]。TADF は生成した励起状態のうち、三重項状態を熱的に励起させる逆項間交差 (RISC) によって一重項励起状態とし、そこから遅れた発光が起こる現象である。本研究では、典型的な TADF 分子であるドナー・アクセプター (D-A) 型のカルバゾール (Cz)・ベンズニトリル (BN) 誘導体 (**Fig. 1**) をとりあげ、時間分解赤外振動分光法 (TR-IR) 及び量子化学計算を用いて励起状態の構造変化に着目した。



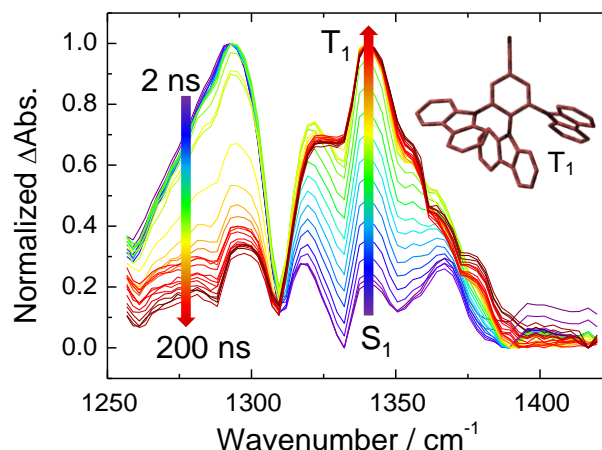
**Fig. 1.** Molecular structures of compounds investigated

た。光励起によって生じる構造変化をこれらの分子について系統的に比較することにより、TADF 活性と項間交差 (ISC) に伴う分子構造の変化の相関を明らかにした。

**【実験】** 測定はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーおよびナノ秒 Nd:YAG 波長可変レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った[3]。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型赤外検出器 (64 チャンネル) により行った。試料は 1 - 3 mM のテトラヒドロフラン溶液で行った。ポンプ光は 355 nm および 400 nm とした。

**【結果・考察】** Fig. 2 にナノ秒領域における *o*-3CzBN の TR-IR スペクトルの時間変化を示す。約 20 ns の時間スケールでスペクトルが変化しており、この時間領域で構造が変化していることを示唆している。また、変化の時定数が初期蛍光の時定数と一致していることから、一重項励起状態 ( $S_1$ ) から三重項励起状態 ( $T_1$ ) への ISC に伴う構造変化であると結論した。この構造変化について、5 つの分子についての結果を Table 1 に示す。TADF 活性な分子は  $S_1$  と  $T_1$  の間の構造変化が小さく、TADF 不活性な分子は構造変化が大きい傾向にあることが明らかになった。

また、量子化学計算も同時に行い、実測のスペクトルを再現した計算結果をもとに、各分子の励起状態 ( $T_1$ ) における分子構造を決定した。この構造をもとに  $T_1$  状態の分子軌道やそこからの電子遷移について明らかにした。*o*-3CzBN について励起状態では Cz 基が大きく BN に対して歪んだ構造をとっており、分子軌道も非局在化していることが分かった。当日は各分子についてスペクトルの時間変化、各スペクトルの振動の帰属や分子構造について詳しく議論する。



**Fig. 2.** Evolutions of TR-IR spectra of *o*-3CzBN after photoexcitation and structural difference between  $S_0$  and  $T_1$ .

**Table 1.** PL characteristics, Rate constants of ISC and RISC,  $\Delta E_{ST}$ , and Structure information

Compound	4CzIPN	4CzBN	<i>p</i> -3CzBN	<i>o</i> -3CzBN	2CzPN
$\Phi_{PL}$ Degassed (%) <sup>(a)</sup>	94	62	14	31	46.5
$k_{ISC}$ ( $\times 10^8$ s <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>	0.56	5.7	7.5	0.4	0.21
$k_{RISC}$ ( $\times 10^5$ s <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	20.3	1.8	0.12	0	0.06
$\Delta E_{ST}$ (eV) <sup>(d)</sup>	0.04	0.22	0.22	0.21	0.21
$S_1 \rightarrow T_1$ Structure	Similar	Similar	Similar	Different	Different

<sup>(a)</sup> PLQY[2], <sup>(b,c)</sup> Rate constants of ISC, RISC[2], <sup>(d)</sup> Energy gap between  $S_1$  and  $T_1$ [2]

## 【参考文献】

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature*, **492**, 234-238 (2012).  
 [2] T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, and C. Adachi, *Sci. Adv.*, **3**, e1603282 (2017).  
 [3] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, and K. Onda, *Inorg. Chem.*, **53**, 2481-2490 (2014).