

熱活性化遅延蛍光材料の光励起構造ダイナミクスと発光特性

¹九州大理, ²東工大理, ³九州大OPERA, ⁴JST-ERATO, ⁵京都大福井謙一記念センター
○宮田 潔志¹, 西郷 将生¹, 田中 誠一², 向田 達彦², 中野谷 一^{3,4}, 安達 千波矢^{3,4},
佐藤 徹⁵, 恩田 健¹

Structural Dynamics and Emission Properties on Thermally Assisted Delayed Fluorescence Molecules

○Kiyoshi Miyata¹, Masaki Saigo¹, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta²,
Hajime Nakanotani^{3,4}, Chihaya Adachi^{3,4}, Tohru Sato⁵, Ken Onda¹

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

²Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

³OPERA, Kyushu University, Japan, ⁴ERATO, Japan Science and Technology Agency, Japan

⁵Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 To achieve efficient organic light emitting diodes, thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules are actively investigated. Although the structural dynamics in excited states are believed to be of great importance, experimental observation in real time is still lacking. We employed time-resolved infrared vibrational (TR-IR) spectroscopy to gain direct information about structural dynamics upon photoexcitation and applied to prototypical donor-acceptor TADF molecules. Comparison with quantum chemical calculations allows us to shed light on the molecular structure in both ground and excited states. Phenoxazine-triazin-type molecule shows drastic difference in both frontier orbitals due to huge difference in the dihedral angle between donor and acceptor groups, indicating dynamic increase of the energy difference between S_1 and T_1 associated with structural relaxation. We emphasize the potential importance of structural isomerization in the excited states to establish the design strategies of TADF materials.

【序】 熱活性化遅延蛍光 (Thermally Assisted Delayed Fluorescence : TADF) は有機 EL の発光効率を飛躍的に向上する可能性から注目されている[1]。三重項励起状態 (T_1) から熱励起による一重項励起状態 (S_1) の生成を可能にするために、両者のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を小さくすることが重要とされているが、同様の ΔE_{ST} を持つとされる分子群でも発光効率が大きく異なる場合も報告されている[2]。本研究ではドナー - アクセプター型 (D-A 型) の典型的な TADF 分子について、時間分解赤外分光 (TR-IR) 及び時間分解発光分光 (TR-PL) を用いて電子励起状態での分子構造を調べ、発光過程の微視的な起源の解明に取り組んだ。

【実験】 TR-IR 測定はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーおよびナノ秒 Nd:YAG レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った。これらの光源を組み合わせることで、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 で測定が可能な装置を開発した[3]。試料は 1-3 mM のテトラヒドロフランまたはジクロロメタン溶液とし、窓材として BaF₂ を用いた自作の赤外用フローセルを用いて循環させた状態で測定した。また、空気中の酸素による T_1 の失活を抑えるため、測定中は N₂ ガスでバブリングを行った。

【結果と考察】 Fig. 1にTADF材料として開発されているフェノキサジン-トリアジン (PXZ-TRZ)[4]について遅延時間を100 psに固定して観測したTR-IRスペクトルと量子化学計算によるスペクトル、構造解析の結果を示す。基底状態のブリーチング信号と励起状態由来の過渡吸収が観測され、スペクトルのパターンは量子化学計算でよく再現することができた。これは光励起後 S_1 のポテンシャル面に沿った構造変化が100 ps以内に生じ、項間交差により T_1 が生じた後も構造を維持していることを示唆している。推定された励起状態の分子構造を比較したところ、基底状態ではほぼ直交していたPXZ基とTRZ基の二面角が、励起状態では 30° 近く変化していることが推定された。この構造変化により、基底状態ではほぼ完全に空間的に分離していたHOMOとLUMOが、励起状態での構造緩和を経てある程度重なりを持つことが予想される。 S_1 と T_1 のエネルギー差は交換相互作用で決まるため、電子励起状態において ΔE_{ST} を始めとした諸電子物性が変化している可能性が高い。

類似分子であるPTZ-TRZではD-A二面角がほぼ 0° である構造異性体の存在が示唆されており[5]、この異性体はHOMO-LUMOの軌道重なりが大きいため ΔE_{ST} が大きくなり、TADF不活性であると考えられている。PXZ-TRZでは同様の ΔE_{ST} の増大が励起状態の構造緩和で生じている可能性が高く、他のTADF材料と比較して活性が少ないことと対応している。

講演では、代表的なTADF材料であるカルバゾール-シアノベンゼン系について測定した結果も含めて、励起状態の構造と発光特性の相関について議論する。

【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). [4] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Chem. Commun.*, **48**, 11392-11394(2012). [5] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15985-15994 (2014).

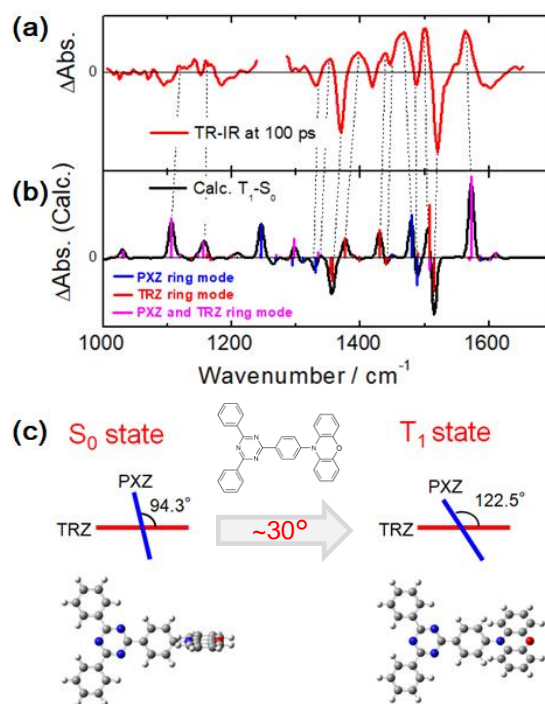


Fig. 1. (a-c) Results for PXZ-TRZ. (a) TR-IR spectrum at 100 ps (exc. at 400 nm), (b) Difference spectrum between S_0 and T_1 . (c) Molecular structures in S_0 and T_1 states estimated from DFT calculation.

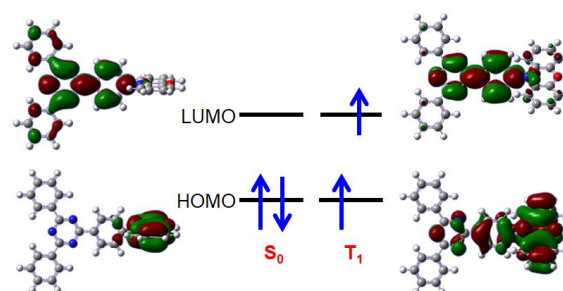


Fig. 2. Frontier orbitals of PXZ-TRZ at the optimized structures at (left) singlet ground state and (right) triplet excited state.