

平面型熱活性遅延蛍光材料 HMAT-TRZ の 励起状態における立体構造変化

下田 侑史¹ 西郷 将生¹ 宮田 潔志¹ 土屋 陽一^{2,3} 安達 千波矢^{2,3} ○恩田 健¹

¹九州大学理学院, ²九州大学 OPERA, ³JST-ERATO,
E-mail: konda@chem.kyushu-univ. jp

熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子の多くはドナー基とアクセプター基間に大きな二面角を持つため、この二面角のダイナミクスが物性に与える影響を解明することが重要である。今回は近年開発された平面型 TADF 材料 HMAT-TRZ について、励起状態の構造変化を時間分解赤外分光と量子化学計算により検討した。その結果、化学結合により二面角変化は抑えられた代わりに平面性が崩れる方向に構造変化することが確認された。

<緒言>

熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated 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]。高効率を達成するためには熱励起による逆項間交差 (RISC) を効率よく起こすように分子を設計することが必要であり、最低三重項励起状態 (T_1) と最低一重項励起状態 (S_1) のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を小さくするためにドナー - アクセプター型 (D-A 型) の分子設計が盛んに研究されている。生じる励起状態は多くの場合分子内での電荷移動を伴う Charge-Transfer(CT) 励起状態となるが、発光の効率を高めるためには Local-Excitation(LE) 性もある程度持たせることが望ましいと考えられる。近年、有機合成により DA 基を化学結合により構造のダイナミクスを制限し LE 性が比較的高い TADF 材料 hexamethyl-azatriangulene-triazine (HMA-TRZ, 図 1) が報告された[2]。しかし、HMA-TRZ が LE 性が高く ΔE_{ST} が比較的大きい (0.3~0.4 eV) にもかかわらず、TADF を示した理由は必ずしも明らかになっていない。

本グループでは、これまでに典型的な TADF 材料であるカルバゾール-ベンゾニトリル誘導体について、フェムト秒時間分解赤外分光法 (Time-Resolved Infrared spectroscopy : TR-IR) を用いることで励起状態での構造ダイナミクスが TADF 活性の有無に深く関わっていることを明らかにした[3]。したがって、HMA-TRZ の TADF 能発現についても、励起状態の構造ダイナミクスが関わっている可能性がある。本講演では、HMA-TRZ について励起状態の構造ダイナミクスを調べた結果を報告する。

<計算・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

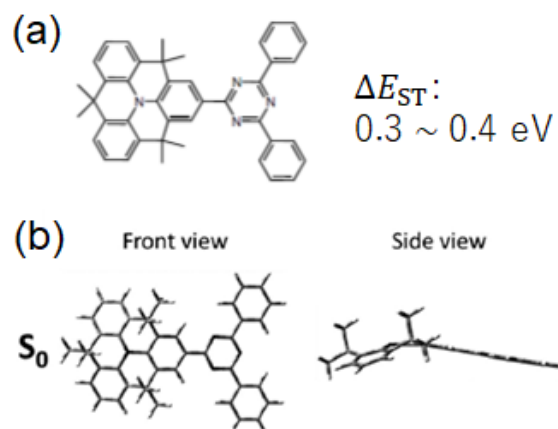


図 1. (a) 平面型 TADF 材料 HMA-TRZ の分子構造。(b) HMA-TRZ の立体構造[2]。HMA 基と TRZ 基の二面角は抑制されており、平面性が高い。

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[3-5]。過渡スペクトルの測定では、試料透過後のプローブ光を分光器で分散させた後、HgCdTe 素子を用いたリニアアレイ赤外検出器 (64 チャンネル) を用いた。

試料は 1 mM の THF 溶液とし、窓材として BaF_2 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三重項の失活を抑えるため、測定中は窒素ガスでバブリングを行った。ポンプ光の波長は 400 nm とした。

量子化学計算には Gaussian16 を使い、密度汎関数法 (DFT) 計算を行った。最低一重項状態 (S_0)、最低三重項励起状態 (T_1) について振動計算を行い、溶媒効果は polarizable continuum model(PCM)により検討した。

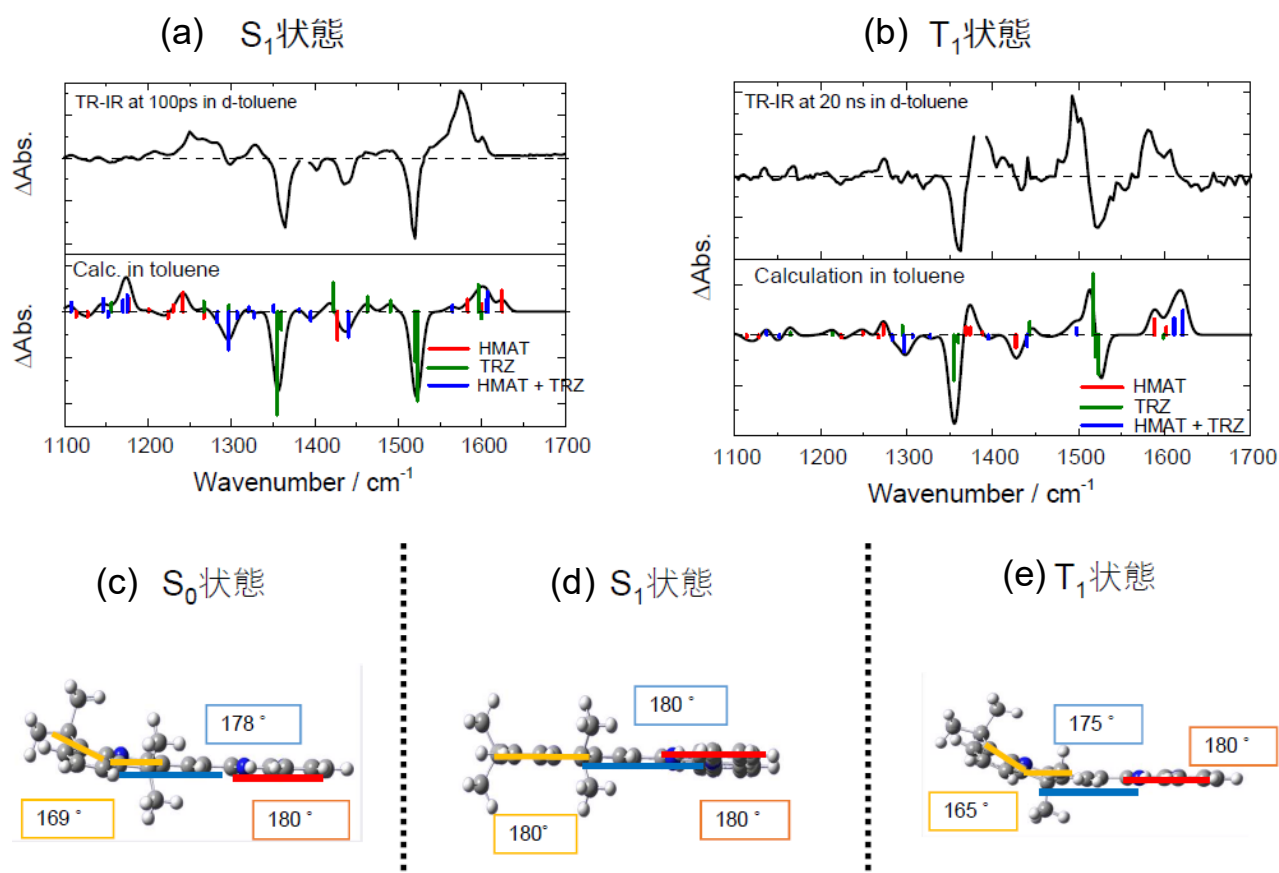


図 2. (a,b) (上段) HMAT-TRZ の THF 溶液中で観測された TR-IR スペクトルと (下段) 対応する量子化学計算により推定された振動スペクトル。(a) 励起後 100 ps で観測した S_1 状態に対応する TRIR スペクトル、(b) 励起後 20 ns で観測した T_1 状態に対応する TRIR スペクトル。(c - e) それぞれの電子状態で計算により推定された HMAT-TRZ の最安定立体構造(B3LYP/6-31g, PCM: toluene)。(c) S_0 状態、(d) S_1 状態、(e) T_1 状態。

<結果・考察>

図 2a 上段に遅延時間を 100 ps に、図 2b 上段に遅延時間を 20 ns 固定して観測した波数領域 1000-1700 cm^{-1} の過渡 IR スペクトルと量子化学計算によるスペクトルを示す。 S_1 状態、 T_1 状態両方について、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、過渡スペクトルのパターンは量子化学計算によりよく再現できた。この比較から推定された各状態の立体構造を図 2c-e に示す。化学修飾により HMAT 基と TRZ 基がねじれる方向への構造変化は抑制され、代わりに面内で折れ曲がる構造変化が生じることが示された。これは、他の典型的な DA 型の TADF 材料とは本質的に異なる構造変化である[6]。また、 S_0 状態、 T_1 状態では HMAT 基が TRZ 基に対して 10-15° の角度を持つのに対し、 S_1 状態ではほぼ完全に平面の構造となることが示唆された。これは、 S_1 状態では交換相互作用が小さい方が安定化するため平面化し、 T_1 状態では交換相互作用が大きい方が安定化するため HOMO と LUMO 重なり積分

が大きくなるように折れ曲がるためと考えられる。また、 S_0 状態と T_1 状態で分子の立体構造が酷似するため、 T_1 と S_0 ポテンシャルの振動波動関数の重なりが小さくなり、無輻射遷移の確率は抑制される。結果として、 T_1 からの無輻射失活はよりも相対的に TADF 過程が起きやすくなったと考えることができる。これは、励起状態の構造変化を制御することで TADF 活性がコントロールされた一例と見ることができ、構造ダイナミクスの観点から TADF 活性を向上させる指針として、 S_0 と T_1 の立体構造が類似したものになることが望ましいといえる。

文 献

- [1] H. Uoyama, *et al.*, Nature, **492**, 234 (2012).
- [2] X. -K. Chen, *et al.*, Adv. Mater., **29**, 1702767 (2017).
- [3] M. Saigo, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett., in press.
- [4] 恩田健, 応用物理, **83**, 456 (2014).
- [5] 恩田健ら, 有機 EL 討論会第 24 回例会, S8-7.
- [6] X. -K. Chen, *et al.*, Acc. Chem. Res. **51**, 2215 (2017).