九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

テラヘルツ光を用いた熱活性遅延蛍光分子の分子内振動構造と発光機序の相関に関する研究

竹田，晴信

https://hdl.handle.net/2324/4784647

出版情報：Kyushu University, 2021, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式 2）

氏　　名　：竹田 晴信

論 文 名　：テラヘルツ光を用いた熱活性遅延蛍光分子の分子内振動構造と発光機序の相関に関する研究

区　　分　：甲

論 文 内 容 の 要 旨

熱活性遅延蛍光(TADF)材料は有機 EL などに用いられる有機蛍光材料の一種であり，室温程度の熱エネルギー(数十 meV～)を加えることでりん光を遅延蛍光へと変換して高効率な発光を可能とする次世代の発光材料である．本材料は特にその分子内の立体障害が熱による励起子のアップコンバージョンの要因であると考えられてきたが，分子内の立体障害構造と TADF との関連を説明できた例はなく未解明であった．一方で，分子内の官能基などの回転・振動などといった動きはテラヘルツ帯の電磁波と相互作用を起こすことが知られており，近年は ring-TPO(Terahertz Parametric Oscillator)や is-TPG(injection seeded Terahertz Parametric Generator)などの高強度広帯域なコヒーレントテラヘルツ光源の開発に伴いこうしたテラヘルツ帯の分子分光技術も発展してきている．新規の TADF 材料の分子内振動構造とその発光機序に着目したコヒーレントテラヘルツ帯電磁波との相互作用の例はいまだなく，全くの未踏領域である．

本研究では TADF 材料の中でもカルバゾール基(Cz)をその分子内の電子ドナー，ジシアノベンゼン(DcB)を電子アクセプターとして持つカルバゾリルジシアノベンゼン(CDCB)誘導体分子の立体障害に着目し，その分子内振動構造について密度汎関数法をもちいた量子化学計算と合わせてテラヘルツ分光分析を行っている．分析の結果として CDCB 誘導体分子それぞれがテラヘルツ帯に Cz の回転・揺動に由来した共鳴振動構造を持ち，これが蛍光寿命に影響しているという結果を得ており，その成果は次のとおりである．

第一に CDCB 誘導体である 4CzIPN，4CzTPN，4CzTPN-Ph および 2CzPN について，テラヘルツ分光分析を行うため ring-TPO を光源としてノイズ低減回路を最適設計した分光測定システムを設計し，0.6–1.6 THz 帯域にわたる高感度な吸光分析を実施している．その結果 4CzIPN は 0.7–0.9 THz にわずかであるがテラヘルツ吸収特性を持っていることを実験・理論計算の両面で示しており，M06-2X/6-31G(d,p)レベルのハイブリッド密度汎関数を用いた量子化学計算からその吸収特性が 4CzIPN 分子内の Cz の回転・揺動に由来した 0.695，0.729，0.789，0.815，0.873 THz の位置に表れる共鳴振動構造であることを明らかにしている．

第二に 2CzPN, 4CzTPN および 4CzIPN について，中赤外分光測定(600–1800 cm^{-1}, 18–54 THz)，ラマン散乱分光測定(100–1100 cm^{-1}, 3.3–36 THz)およびより高分解能なテラヘルツ分光測定(16.7–150 cm^{-1}, 0.5–4.5 THz)をそれぞれ行いその分子内共鳴振動構造の帰属を行った．それぞれの分子の対称性に起因した双極子モーメントの大きさ(2CzPN：7.024 Debye, 4CzIPN：4.344 Debye, 4CzTPN：0.003 Debye)によりテラヘルツ共鳴吸収線の見えやすさが変化し，2CzPN は 1.68 THz にはっきりとした共鳴吸収線を見ることに成功しており，これが分子内の Cz の wagging であることを示している．4CzIPN についても 1.32, 1.77, 2.79, 3.17 THz に Cz および DcB 個々の wagging,

rocking，bending などの振動・揺動に起因していることを解明している．
第三に金属有機構造体(MOF)の一つ，ZIF-11 に 4CzIPN 分子を内包(4CzIPN⊂ZIF-11)させることに実験的に成功し，その分子内振動を抑制し合わせて発光を観察することで直接的に分子内振動構造が発光にどのように影響しているかを調査している．0.116 個/unit cell の割合で内包した 4CzIPN⊂ZIF-11 を合成し，この材料が TADF としての性質を失うことなく，その蛍光寿命が 4CzIPN の 2.37 ns から 14.8 ns へと遷移確率を低くしており，これは分子内の Cz の回転・揺動を抑制することで励起子が最低励起三重項状態から最低励起一重項状態への逆項間交差過程を経て遷移する割合が小さくなっていることを強く示唆している．
以上に示すように本論文は次世代の有機 EL の発光材料として有望である TADF 材料についてその分子内振動構造に着目し，テラヘルツ光を用いた分光分析を行うことで遅延蛍光のシステムの解明を行い，さらに金属有機構造体をもちいた分子内振動構造の制御とを行っており，これらにより得られた成果は今後の有機蛍光材料を用いた発光デバイスを開発していく上で大いに資する知見である．