

# Studies on the Structural Dynamics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy

西郷, 将生

<https://hdl.handle.net/2324/6787414>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 西郷 将生

論 文 名 : Studies on the Structural Dynamics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy  
(時間分解赤外分光を用いた熱活性化遅延蛍光分子の構造ダイナミクスの研究)

区 分 : 甲

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、有機発光体がディスプレイなど応用の観点から着目を集めている。有機物はその分子設計の自由度の高さが最大の強みであるが、目的の光機能を狙った通りに達成するための設計指針は確立されていない。これまで時間分解発光分光や過渡吸収分光などを用いて、光機能発現のメカニズムが明らかにされてきたが、これらの手法では構造に関する情報を得ることは出来ない。分子構造は物性に大きく寄与しており、励起状態の構造ダイナミクスを調べることはメカニズム解明のために重要である。そこで、本研究では時間分解赤外分光法 (TR-IR) に着目した。これまでの TR-IR を用いた研究では測定や解釈の難しさから金属錯体などを対象に、C≡N 伸縮や C=O 伸縮などのマーカーバンドに着目した研究が多く、具体的な構造への推定には至らず、実用的な系への適用が限定的であった。そこで、本研究では近年有機 EL の発光体として注目を集めている熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す純有機分子を対象に、特に指紋領域における TR-IR 測定を行った。これにより、具体的な分子の構造を推定し、励起状態構造ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

#### 【Chapter 3】カルバゾール・ベンゾニトリル誘導体における $S_1$ - $T_1$ 変換に伴う構造変化の抑制と熱活性化遅延蛍光の促進

TADF は最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) と最低三重項励起状態 ( $T_1$ ) のエネルギー差 ( $\Delta E_{ST}$ ) を小さくすることが重要とされてきたが、TADF 発現は  $\Delta E_{ST}$  だけでは説明できないことも明らかになってきている。ここでは、 $\Delta E_{ST}$  が同じ ( $\sim 0.2$  eV) であるにも関わらず TADF の活性が異なるカルバゾール・ベンゾニトリル誘導体を対象とした。TADF 活性な分子では項間交差に伴う TR-IR スペクトルの変化が見られなかったが、TADF 不活性な分子では項間交差に伴う TR-IR のスペクトルが見られた。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算による TR-IR スペクトルのシミュレーションを行い、具体的な構造を明らかにした。実験および計算から、TADF 不活性な分子では基底状態、 $S_1$ 、 $T_1$  における構造変化が大きいことが確認された。これらの結果から、構造変化

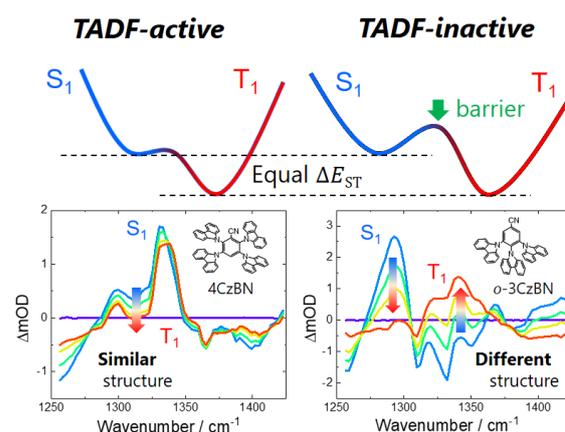


図 1. 項間交差に伴うスペクトル変化と TADF 活性、そこから考えられるポテンシャル

を抑制することで TADF を促進することができるということが明らかになった。(図 1)

### 【Chapter 4】カルバゾール・ベンゾニトリル誘導体における構造ダイナミクスと熱活性化遅延蛍光の環境依存性

Chapter 3 において、構造変化が重要であるということが分かったので、それらの環境依存性について調べた。具体的には、溶媒依存および、固体中でのダイナミクスである。TADF 活性は溶媒によって変化することも知られており、構造ダイナミクスが溶媒依存を示すかを調べた。Chapter 3 において、項間交差に伴う大きな構造変化が確認された *o*-3CzBN に主に着目した。TADF 活性は溶媒によって多少変化したが、TR-IR スペクトルすなわち構造ダイナミクスは溶媒によって大きく変化しないことが明らかになった。また、固体状態では複数の分子で測定を行ったが、どの分子においても項間交差に伴う TR-IR スペクトルの変化が確認されなかった。溶液中と固体中のスペクトルを比較すると、溶液中で大きな構造変化が示された分子では固体中と溶液中で大きくスペクトルが異なっていた(図 2)が、溶液中で構造変化を示さなかった分子では固体中と溶液中でスペクトルが酷似していた。このことから、固体中ではいずれの分子においても構造変化が抑制されていることが明らかになった。

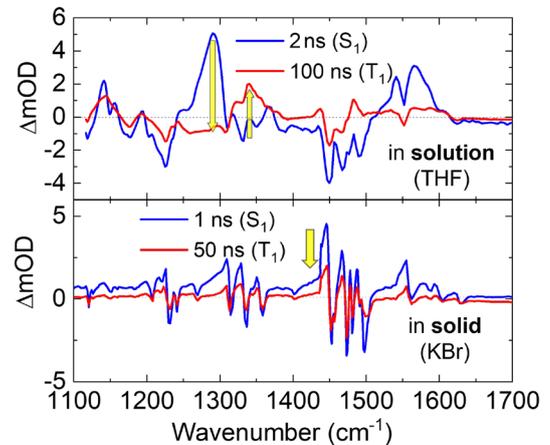


図 2. *o*-3CzBN の溶液中と固体中の TR-IR スペクトル

### 【Chapter 5】時間分解赤外分光法を用いた多重共鳴型熱活性化遅延蛍光分子の励起状態評価

多重共鳴効果を利用した TADF 分子も報告されており、ここではその一つである DABNA-1 の励起状態について TR-IR を主としたさまざまな手法で評価した。DABNA-1 は DFT ではあまり良い精度の結果を与えないことが報告されていたが、TR-IR と計算スペクトルを精緻に比較することで DFT において最善の計算条件を明らかにした。この計算結果を基に DABNA-1 の振動モードについてそれぞれ詳細に検討を行った。低波数振動モードに沿ったスピン軌道相互作用行列の計算を行うことで、スピン変換過程に重要な励起状態と振動モードを明らかにした。(図 3)

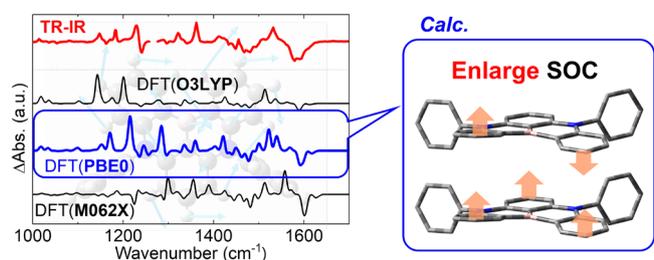


図 3. DABNA-1 の TR-IR とシミュレーションスペクトル。計算によって明らかになったスピン軌道相互作用を増大させる振動モード

本研究では、これまで見過ごされてきた励起状態における構造変化と TADF 発現に大きな相関があることを明らかにした。これにより今後の TADF 分子の設計指針に貢献することができた。また、DFT を用いた TR-IR スペクトルシミュレーションにより、指紋領域の解析や具体的な構造の推定を可能にした。本手法は TR-IR が溶液・固体を問わず有機物の励起状態構造を調べるのに非常に強力であることを示しており、今後様々な光機能性材料への適用が期待される。