

# 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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	恩田 健
	副 査	九州大学	教授	堀 雄一郎
	副 査	九州大学	教授	松森 信明
	副 査	九州大学	准教授	堀尾 琢哉

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

西郷将生氏は、時間分解赤外分光法を用いて熱活性化遅延蛍光分子における光機能と過渡的構造変化の関係を明らかにする研究を行った。

近年、光によって機能を発現する光機能性分子が数多く開発されている。高機能な光機能性分子を開発するためには、その詳細な機能発現機構を理解し、それに基づいた分子設計が必要である。このような機構を調べるために時間分解発光分光や可視紫外過渡吸収分光が従来用いられてきた。しかしこれらの手法からは光励起種の生成時定数や緩和寿命が分かる一方、物性に大きな影響を与える分子構造に関する情報はほとんど得られない。一方、直接的に構造情報が得られる時間分解 X 線回折や電子線回折は測定可能試料が限られおり、測定自体も容易ではない。そこで本研究者は時間分解赤外分光(TR-IR)法に着目した。従来の TR-IR 測定では、信号強度が強く、電荷分布に敏感な CO 二重結合などのマーカーバンドの計測が主に行われてきた。一方、より分子構造に敏感な指紋領域と呼ばれる低波数のスペクトルパターンは、測定の難しさ、解析の困難さから実用的な系への応用は極めて限られていた。本研究者は、このような指紋領域の TR-IR スペクトルを独自開発した高感度な TR-IR 装置を用いて容易に測定できるようにした。さらに密度汎関数理論 (DFT) 計算によるスペクトル解析によって短寿命光励起種の分子構造をピコ秒の時間分解能で解明する手法も開発した。これらの手法を用いて熱活性化遅延蛍光(TADF)を示す有機分子における過渡的構造変化と光機能との密接な関係を明らかにした。TADF 分子は、次世代有機 EL 発光材料として期待されていることに加え、光触媒の光増感剤など様々な光機能性材料への応用が期待されている。その一方、励起状態構造と TADF 活性との関係に着目した研究はこれまでになかった。そこで本研究者は TR-IR を用いて TADF 分子の過渡的構造変化を明らかにすることで機能発現機構解明に取り組んだ。具体的には以下の 3 つの研究を行った。

(1) カルバゾール・ベンゾニトリル誘導体における項間交差に伴う構造変化と TADF 活性の関係  
TADF 活性を上げるには、最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) と最低三重項励起状態 ( $T_1$ ) のエネルギー差である  $\Delta E_{ST}$  が小さいことが重要であるとされている。しかし、 $\Delta E_{ST}$  だけでは説明できないことも明らかになっている。そこで、 $\Delta E_{ST}$  が同じでありながら TADF 活性の異なる一連のカルバゾール・ベンゾニトリル誘導体を対象に、励起状態構造変化と TADF 活性との関係を調べた。その結果、TADF 不活性な分子では項間交差に伴い分子構造が大きく変化した一方で、TADF 活性な分子では構造が

ほとんど変化しなかった。さらに DFT 計算を用いたスペクトル解析によって、項間交差に伴う分子構造変化と TADF 活性との関係を詳細に明らかにした。

(2) カルバゾール・ベンゾニトリル誘導体における励起状態構造変化と TADF 活性の環境依存性  
上の結果を踏まえ、励起状態構造変化の環境依存性を調べた。TADF 活性は、溶媒に強く依存することが知られている。そこで、励起状態構造変化の溶媒依存性を TR-IR 測定によって調べた。はじめに、項間交差に伴い大きな構造変化を起こすことが分かっている誘導体 *o*-3CzBN を測定したところ、TADF 活性が溶媒に依存する一方、励起状態構造変化は溶媒に依存しないことが分かった。さらに DFT 計算によって TADF 活性の溶媒依存性が高次電子励起状態から寄与によるものであることが分かった。続いて、同誘導体の固体中での励起状態構造変化についても同様に調べた。TADF 分子のデバイスへの応用を考えると固体中の構造情報がより重要である。その結果、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。さらに基底状態における単結晶の X 線構造解析および DFT 計算から、固体中における分子間の相互作用が発光特性に強い影響を与えていることも明らかにした。

(3) 多重共鳴(MR)型 TADF 分子における励起状態構造とスピン軌道相互作用の見積

同手法を用いて多重共鳴効果を利用した TADF 分子の励起状態について研究した。MR 型 TADF 分子は、DFT 計算でその励起状態エネルギーを正確に見積もることができないことが報告されている。その一方、DFT 計算は、構造最適化など高コストの計算では一般に使われている。そこで、DABNA-1 という典型的な MR 型 TADF 分子に着目し、実験的に得られた振動スペクトルと計算でシミュレーションしたスペクトルを精緻に比較することで、DFT 計算ではどのような計算条件が最善の計算結果をもたらすのかを明らかにした。さらにこの計算結果に基づき振動モード解析を行い、ポテンシャルエネルギー曲面やスピン軌道相互作用の寄与についても明らかにした。その結果、主骨格のねじれ振動がスピン変換に影響を与えていることを明らかにした。

以上の結果、本研究者の研究によって、様々な環境中における熱活性化遅延蛍光(TADF)分子の TADF 活性と過渡的構造変化との関係の詳細が明らかになった。この成果は、新たな高機能 TADF 分子開発の設計指針を与えるものである。また本研究者が開発した指紋領域における TR-IR スペクトルの解析手段とその多彩な環境中の分子への応用例は、この手段が幅広い系に利用できることを示しており、今後、様々な光機能性分子を分析する標準的手段となることが期待される。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。