

Dual Emission Mechanism in Linearly-Linked Donor-Acceptor-Type Molecules Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence

笠, 僚宏

<https://hdl.handle.net/2324/7363588>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 笠 僚宏

論文名 : Dual Emission Mechanism in Linearly-Linked Donor-Acceptor-Type Molecules Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence
(熱活性化遅延蛍光を示す直線状ドナー・アクセプター型分子の二重発光機構)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

近年、柔軟性及びコスト面で利点を持つ有機デバイスへの応用の観点から、発光性有機分子が注目を集めている。発光性有機分子の光機能発現の重要な要素として電荷移動 (CT) 励起状態があげられる。CT 励起状態を形成するための最も標準的な分子設計は、電子供与体と電子受容体を繋いだドナー・アクセプター型 (D-A) 分子をつくることである。中でも直線状にドナーとアクセプターが結びつき、熱活性化遅延蛍光を示す D-A 型分子は、最も単純な D-A 型分子であり、有機発光ダイオードなど有機エレクトロニクス分野への応用が期待されている。一方、このような直線状 D-A 型分子は二つの構造異性体をもち二重発光を示すことが知られている。しかし、この二つの構造異性体由来する複雑な励起状態ダイナミクスの詳細は依然として解明されていない。そこで本研究では、時間分解発光分光法 (TR-PL) および過渡吸収分光法を用いて、二重発光を示す一連の直線状 D-A 型分子の励起状態ダイナミクスを解明し、同様な D-A 型分子に共通する設計指針を示すことを目的とした。

フェノチアジン-トリフェニルトラiazinの電荷移動励起状態における二重発光のメカニズムとその溶媒依存性

二つの構造異性体由来の二重発光を示す典型的な直線状 D-A 分子であるフェノチアジン-トリフェニルトラiazin (PTZ-TRZ) について、その励起状態ダイナミクスを詳細に調べた。また一般に CT 励起状態は分子内の双極子モーメントが大きく、その光物性は周囲環境に依存することが知られている。そこで本研究では、ダイナミクスの溶媒依存性についても検討を行った。PTZ-TRZ は、ドナーとアクセプターが水平に配置した co-planar (q-copl.) 構造と垂直に配置した perpendicular (perp.) 構造を持ち、どちらの構造も CT 励起状態を示し、さらに perp. 構造のみが熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すことが報告されている。まず発光波長及び吸収波長の溶媒誘電率依存性を測定し、Lippert-Mataga プロットから励起状態の双極子モーメント

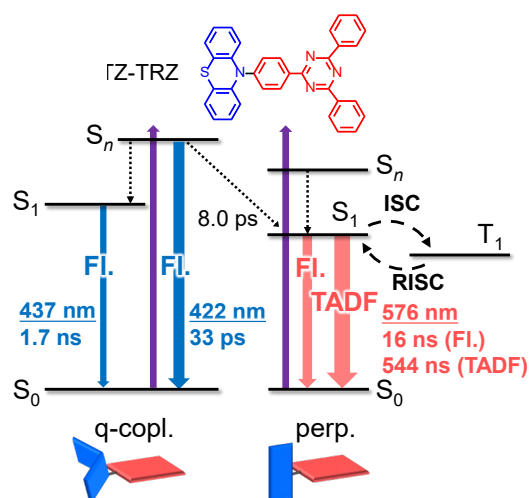


図 1. PTZ-TRZ の分子構造と、その励起状態ダイナミクス。

ントを算出すると、これら二つの励起状態構造がほぼ同じ大きさの双極子モーメントを有することが明らかとなった。一方で、TR-PL 測定の結果、各構造の発光特性は大きく異なり、q-copl.構造でのみ構造高次励起状態からの発光が観測された。また過渡吸収スペクトルより、q-copl.構造から perp.構造への構造変化が約 8 ps で起こることが示唆された。これらの結果から、PTZ-TRZ の励起状態ダイナミクスが明らかになった。また各構造における光物性の溶媒依存性が異なることも示された。トルエン溶液と THF 溶液中での TR-PL 測定の結果、perp.構造は溶媒の誘電率に対して高い感度を示し、高誘電率溶媒中では TADF が不活性化された一方、q-copl.構造は誘電率の変化による光物性の変化が小さいことが分かった。これにより、ダイナミクスの溶媒依存性が明らかとなった。

直線状ドナー・アクセプター型熱活性化遅延蛍光分子に共通した二重発光のメカニズム

複数の直線状 D-A 分子に共通したダイナミクスを明らかにするため、PTZ-TRZ に加えて、二重発光を示すジメチルジヒドロアクリダートリフェニルトリアジン (DMAC-TRZ) や、これらの分子の類似分子であるフェノキサジンートリフェニルトリアジン (PXZ-TRZ) も対象とした。PXZ-TRZ の二重発光はこれまで未報告だったが、定常発光スペクトルから、PXZ-TRZ も二重発光を示すことが明らかとなった。さらに TR-PL スペクトル測定および量子化学計算により、これら三つの分子が共通の発光メカニズムを示すことが明らかとなった。すなわち、基底状態にある二つの分子が同時に励起され、perp.構造では S_1 状態からの発光が見られ、 S_1 状態内の

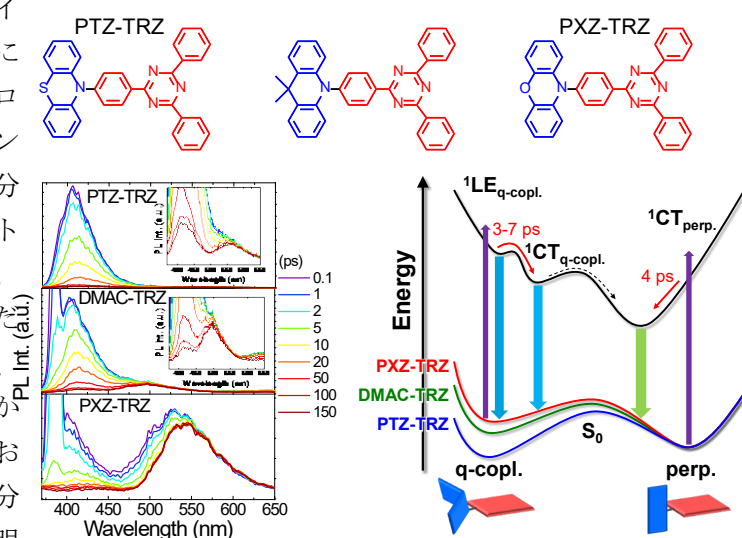


図 2. (a) 二重発光を示す三つの分子 PTZ-TRZ、DMAC-TRZ、PXZ-TRZ、(b) 三つの分子の TR-PL スペクトル、(c) 三つの分子に共通する励起状態ダイナミクス。

構造緩和が 4 ps で起こる。一方 q-copl.構造では、励起直後は高次励起状態からの発光が見られ、その後 3-7 ps で S_1 状態に緩和することが示された。また量子化学計算を用いて S_0 状態構造における各励起状態への振動子強度を計算した結果、q-copl.構造の初期発光が S_2 状態由来の発光であることが示された。各状態の自然遷移軌道 (NTO) を計算したところ、各構造の S_1 状態が CT 励起状態であり、q-copl.構造の S_2 状態は局所励起 (LE) 状態であることが示された。さらにこれら三つの分子は、異なる二重発光の強度比を示す。その起源を明らかにするため、量子化学計算を用いて基底状態の二つの構造のポピュレーションの比を算出したところ、PTZ-TRZ では q-copl.構造に、他の分子では perp.構造にポピュレーションが偏っていることが分かった。したがって、各分子の基底状態における二つの構造のポピュレーションの違いが、二重発光の強度比に寄与していることが示された。以上の結果から、三つの分子に共通する励起状態ダイナミクスの詳細が明らかとなった。

本研究では、ピコ秒もしくはナノ秒時間分解発光分光およびフェムト秒過渡吸収分光法、量子化学計算を用いて、二重発光を示す直線状 D-A 分子の複雑な励起状態ダイナミクスの詳細を調べた。その結果、PTZ-TRZ について各発光の時定数を含む発光メカニズムとその溶媒依存性を明らかになり、さらに同様の直線状 D-A 分子に共通の励起状態ダイナミクスも明らかになった。これらの結果は、新たな機能をもつ二重発光性直線状 D-A 分子の設計に貢献することが期待される。