

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15508

研究課題名(和文) 多段階励起過渡分光による高励起三重項状態を介した逆項間交差機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of mechanisms of thermally activated delayed fluorescence using multi-excitation transient spectroscopy

研究代表者

宮田 潔志 (Miyata, Kiyoshi)

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：80808056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の分子レベルでのメカニズム解明を目指して、時間分解赤外分光による励起状態の振動スペクトルを実験的に観測、pump-push-probe法の適用による高次励起状態の観測の二つのアプローチを並行して研究を展開した。多重共鳴型TADF分子、ドナーアクセプター型分子の励起に伴う分子立体構造の変化に関する知見を得ることができた。また、pump-push-probe法の装置構築もでき、一部のTADF分子について高次三重項励起状態からのダイナミクスを検出することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱活性化遅延蛍光材料は未来のエレクトロニクスを拓く可能性のある重要な物質群であり、今回この材料群の分子レベルでの設計指針に繋がる知見が得られたのは価値が高い。特に分子の高次励起状態の分析は最先端の科学でも未踏学術領域の一つであり、今回測定手法を開発できた点は今後の分子エレクトロニクスに限らず光化学反応など多くの光励起状態を利用する現象のメカニズム解明につながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the mechanism of thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials at the molecular level, we developed two approaches in parallel: 1) experimental observation of vibrational spectra of excited states using time-resolved infrared spectroscopy, and 2) observation of higher-order excited states by applying the pump-push-probe method. We elucidated the changes in the molecular conformation upon excitation of multi-resonant TADF molecules and donor-acceptor molecules. We also constructed a pump-push-probe system, and were able to detect the dynamics of some TADF molecules from the higher-order triplet excited state.

研究分野：物理化学、分光分析

キーワード：光機能性材料 熱活性化遅延蛍光 超高速分光 高次励起状態 光化学 励起状態ダイナミクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

機能性分子材料の光励起状態の特性を自在に制御することは学術・応用両方の観点から重要である。本研究では、中でも熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) に注目した。TADF を示す材料中で生じる逆項間交差 (Reverse InterSystem Crossing: RISC) は T_1 状態を S_1 状態に変換する過程であり、うまく利用できれば分子デバイス中でスピン状態を自在に変換できる。TADF は T_1 と S_1 のエネルギー差 (ΔE_{ST}) が小さい分子で観測されることがあり、熱エネルギーによって T_1 が S_1 に励起される RISC 過程が起きる場合に時間的に遅延して生成した S_1 から蛍光が観測される現象である(図 1)。例えば、TADF 材料を発光体に用いた有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diodes: OLEDs) では、デバイス中で非発光性の T_1 を発光性の S_1 に変換できるため 100% に近い内部量子効率が達成されている [1]。

しかし、高効率で RISC を起こす分子の設計指針は明確になっておらず、詳細な機構については議論の渦中にある。最も基本的な設計指針としては室温のエネルギーで熱励起される程度に ΔE_{ST} を小さくすることが重要と考えられている。 ΔE_{ST} は主に HOMO-LUMO 間の交換積分の大ききで決まるため、なるべく交換積分を小さくするために HOMO と LUMO の重なりが小さいドナー-アクセプター型の分子が数多く設計されてきた。しかし、同様の ΔE_{ST} でありながら RISC の速度が大きく異なる系も報告されていた。

TADF 分子の多くは最低励起状態として Charge-Transfer (CT) 性の電荷分布を持ち、この CT 性の一重項 (1CT) と三重項 (3CT) のエネルギー差を小さくするという方針が基本だった。しかし、高励起三重項状態 (T_n) には電荷移動を伴わない局所的な励起 (Local Excitation: LE) 状態も存在し、RISC 過程が三重項の LE 状態 (3LE) を介して生じている可能性も指摘されている(図 2)[2-5]。この場合は RISC の速度 (k_{RISC}) は次式で表せる。

$$k_{RISC} \propto \frac{\left| \langle ^1CT | \hat{H}_{SO} | ^3LE \rangle \langle ^3LE | \hat{H}_{vib} | ^3CT \rangle \right|^2}{\delta(E_{^3LE} - E_{^3CT})} \delta(E_{^3LE} - E_{^1LE})$$

ただし、 \hat{H}_{SO} はスピン軌道相互作用、 \hat{H}_{vib} は振電相互作用である。しかし、① RISC 過程に結合している振動モードが未解明であること、② 高励起三重項状態が過程に絡んでいる直接的な実験的検証がないことが決定的な理解を阻んでいた。

2. 研究の目的

従来の研究は発光測定 of 温度依存性や可視領域の単純な過渡吸収分光から行われてきた [3-5]。しかし、温度依存性で制御する熱励起ではあらゆる振動励起が時間的にランダムに起こるため、 T_n のエネルギー構造を直接的に明らかにすることはできない(図 2a)。一方、光励起後項間交差により生じた T_1 状態に、第二の励起光 (push 光) として単色パルス光を照射すれば、高励起状態を選択的に生成できる(図 2b)。

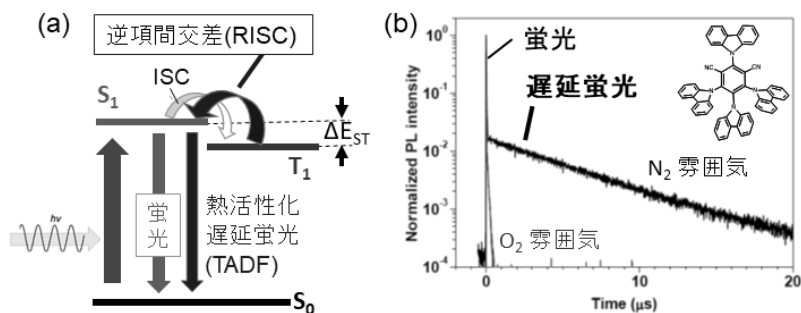


図 1. (a) TADF のエネルギーダイアグラム。 ΔE_{ST} が十分小さければ、項間交差で生じた T_1 が熱励起によって再び S_1 に変換され、遅延蛍光を生じる。(b) TADF 材料 4CzIPN (挿入図は分子構造) で観測される発光強度の時間変化。O₂ 雰囲気化では T_1 は失活するため通常の蛍光しか観測されないが、N₂ 雰囲気化では TADF が観測される [1]。

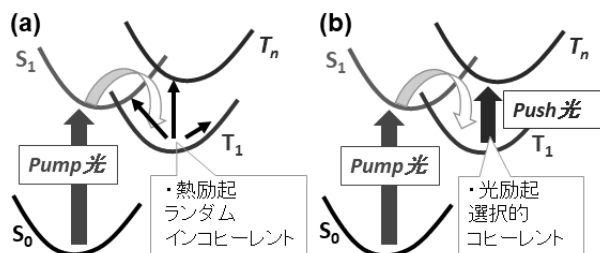


図 2. (a) 熱励起の模式図。(b) pump 光と push 光による高励起状態 T_n 生成の模式図。

そこで、RISC 過程に結合している振動モードを特定した上で、この pump-push スキームによって T_n を積極的に生成し、それが TADF ダイナミクスに影響するかどうか実験的に突き止めることで、RISC 過程において高励起状態が本質的な役割を果たしているかどうか実験的に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

以下二点のアプローチで研究を推進した。①時間分解赤外分光(TRIR)により励起状態の振動スペクトルを実験的に観測し、量子化学計算を合わせて解析することにより、 S_1 - T_1 転換に結合している構造変化を特定する。TRIR を利用して TADF 分子の励起状態構造を調べるアプローチは既に確立させているため[6]、これを応用して様々な形式の TADF 分子について励起状態の構造に関する知見を得る。

②Pump-push 法による二段階励起を利用し、高励起三重項状態を選択的に生成させ、それに伴うダイナミクス変化を捉える。 T_n が RISC を促進する場合、これらの過渡的生成に応じて S_1 のポピュレーションが一時的に増大するはずである。この変化を ②-I. ストリークカメラを用いた時間分解蛍光分光(TR-PL) (図 3a)、②-II. 中赤外光をプローブとした時間分解赤外分光 (図 3b) を用いて検出する。TR-PL は発光過程を直接見ることができ、中赤外領域は分子振動の応答をプローブとして分子の電子状態/構造変化を鋭敏に検出できるため、非発光性の状態も含めて複数の励起状態をラベルする上で最適である。また、より多角的な観測のために可視光をプローブとした実験も行った。

対象試料としては、当初は様々な誘導体が開発されているカルバゾール-ベンゾニトリル系(Cz-BN 系、図 3c)やPXZ-TRZ (図 3d)を想定していたが、さらに多重共鳴 TADF 分子である DABNA-1、構造制御を分子構造から行った DMAC-TRZ, HMAT-TRZ も検討対象とした。試料の提供は、TADF-OLED を実現し最初期から TADF 材料を開発してきた九州大学 安達千波矢研究室に協力をいただいた。

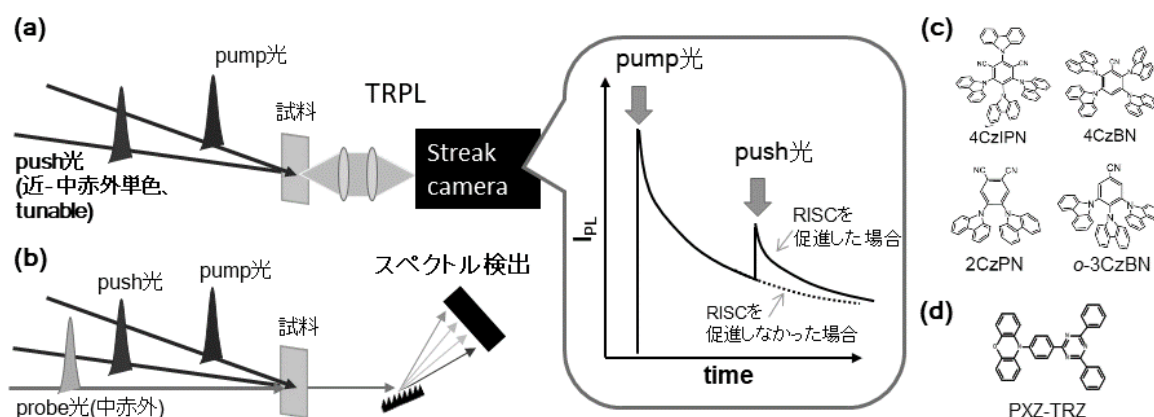


図 3. (a) pump-push TRPL の概念図。push 光で生成した T_n や T_{1v} が RISC を促進した場合、過渡的に蛍光が増大するため、これらの高励起状態の影響を直接的に検証できる。(b) pump-push-probe 分光の模式図。中赤外プローブを用いることで励起状態を振動スペクトルでラベルする。(c,d) 実験対象とする TADF 分子。(c)カルバゾール-ベンゾニトリル系(Cz-BN 系)、(d) フェノキサジン-トリフェニルトリアジン(PXZ-TRZ)。

4. 研究成果

上記に挙げた分子全てについて実験を行い知見を得たが、概ね計画通り進行した部分が多かった一方、分子の耐久性や量子化学計算との不一致などの問題から必ずしもうまくいかなかった部分もあった。紙面の都合上、以下には特に論文発表や学会発表等にまとまった成果を抜粋して記載する。

4-A. TRIR による多重共鳴 TADF 分子 DABNA-1 の励起状態構造の解明

多重共鳴型 TADF 材料は、電荷移動性を持たせないまま TADF を発現させるため発光材料としては重要な狭帯域発光の特性を示す。これは励起状態での構造変化が小さいためと考えられてきたが、実験的に確かめた例はこれまでになく、分子デザイン指針を確立するためには、構造変化も含めた励起状態ダイナミクスを解明することが必要である。そこで、代

代表的な多重共鳴型分子である DABNA-1 ([7], 図 4) に着目し、TRIR を使って基底状態と励起状態両方の振動スペクトルを得て、量子化学計算により励起状態の構造を解析した。

DABNA-1 は以前に扱ってきたドナーアクセプター型の分子とは設計指針がそもそも異なるため、励起状態の構造解析に用いる計算の条件も大きく異なる可能性が高かった。そこで、得られた TRIR スペクトルに対して様々な汎関数で密度汎関数計算を行い、実験結果を再現する計算条件を探索した (図 5)。

Hartree-Fock(HF)交換項の割合の異なる汎関数を網羅的に検討したところ、B3LYP や PBE0 が実験との一致が良かった。これらは HF 交換項が 20-25% の汎関数であり、適切なバランスで HF 交換項が考慮されている必要があることが分かった。

この計算結果をもとに励起状態の分子構造を調べたところ、基底状態と S_1/T_1 励起状態において分子の立体構造にほとんど変化がないことが示唆された。これは DABNA-1 が長い励起状態寿命を持つことと対応しており、比較的遅い RISC 速度 ($k_{RISC} \sim 10^3$) の理由にも関係している可能性が高い。この成果は chemRxiv には公開されており、現在査読付き英文誌にも投稿中である [8]。

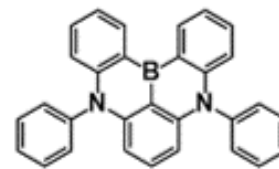


図 4. DABNA-1 の分子構造 [7]。

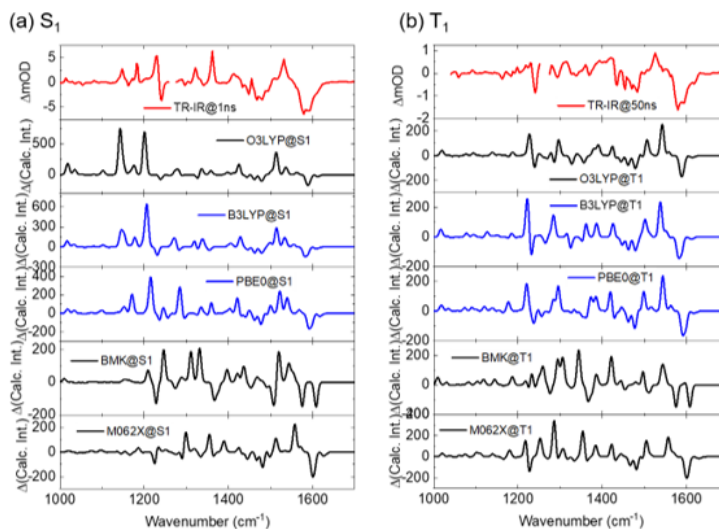


図 5. 実験的に得られた TRIR (赤) とスペクトルシミュレーションの汎関数依存性 (青、黒)。実験との一致が良かった計算の結果を青で強調している。基底関数は 6-31G(d,p)。(a) S_1 , (b) T_1 。

4-B. 構造制御 D-A 分子を対象に検討した構造揺らぎと TADF の関連

基本骨格が同様だが二面角の回転自由度制御により TADF 活性が制御された二つの分子、DMAC-TRZ と HMAT-TRZ (図 6) に着目し、TR-IR と量子化学計算の系統的な比較から励起状態の最安定構造とポテンシャル面の形状を量子化学計算からも検討した。

DMAC-TRZ は $k_{RISC} > 10^7$ と比較的早い RISC を示した一方、HMAT-TRZ はほとんど RISC を示さなかった。従って二面角変化が S_1-T_1 転換に重要な構造変化と考えられ、特に DMAC-TRZ について詳細に励起状態構造変化を検討した。図 7a, 7b に DMAC-TRZ のトルエン溶液について観測した励起状態の TRIR スペクトルと、量子化学計算で得られたスペクトルシミュレーションを示す。 S_1 状態、 T_1 状態両方について、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 7c に示す。 S_1 状態では DMAC 基と TRZ 基がほぼ直交した構造をとるのに対し、 T_1 状態では二面角が 60° 程度となっていることが示唆されており、二面角回転が結合している構造変化と特定できた。

T_1 状態についてポテンシャル面の形状を探索するため、二面角変化に沿ったエネルギー曲面を計算したところ (図 7d)、室温程度のエネルギーでも DA 二面角が 55° から 125° 程度の大きな揺らぎを持つことが予想された。二面角は重なり積分に直接関係するためこの構造変化に伴って自然遷移軌道も変化すると考え計算を行った (図 7e)。DA 二面角が 90°

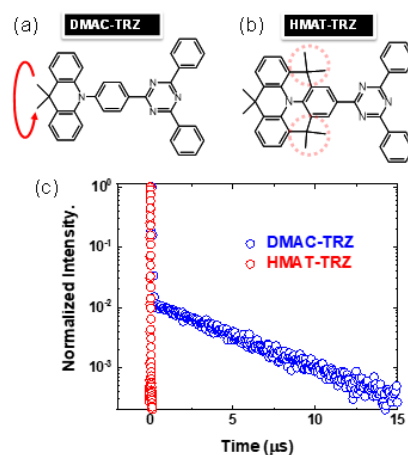


図 6. (a) DMAC-TRZ, (b) HMAT-TRZ の分子構造。(c) DMAC-TRZ, HMAT-TRZ のトルエン溶液における時間分解発光変化。DMAC-TRZ では TADF が観測されるが、HMAT-TRZ は TADF 活性が著しく抑えられている。

の構造ではほとんど完全に CT 性だが、 60° の構造では重なり積分の増大が示唆された。従って、分子がこの範囲内で二面角が揺らいでいれば、RISC と輻射失活に有利な立体構造の時に機能を発現できるため、高 k_{RISC} 、高 k_r を両立できる可能性がある」と結論した。この成果は複数の学会で発表され、*J. Chem. Phys.*にも掲載された[9]。

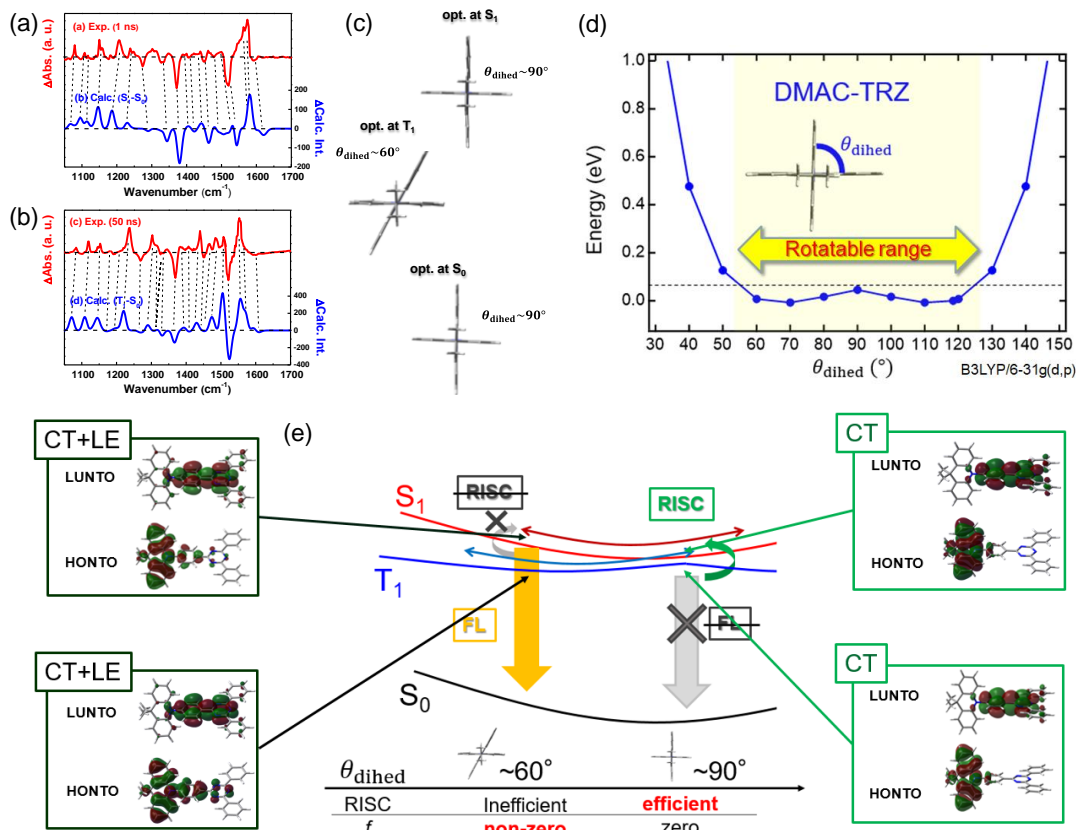


図 7. (a,b) (上段) DMAC-TRZ のトルエン溶液中で観測された TR-IR スペクトルと (下段) 対応する量子化学計算により推定された振動スペクトル。(c)それぞれの電子状態で計算により推定された HMAT-TRZ の最安定立体構造(B3LYP/6-31g, PCM: toluene)。(d) 量子化学計算で推定された二面角の回転に対する T_1 ポテンシャル面。(e) 二面角変化に伴う自然遷移軌道の変化と、二面角揺らぎによって k_{RISC} と k_r を両立する戦略のスキーム。

4-C. pump-push-probe 法による T_n-S_1 遷移の直接観測

典型的な TADF 分子である 4CzIPN については T_1-T_n 吸収が 800 nm 付近に生じることがわかっていたため、800 nm の超短パルス光を push 光とした pump-push-probe を検討した。検出感度の問題から発光プローブではうまく push 光由来の変化を捉えられなかった一方、プローブ光として中赤外光や可視光を利用することで T_1-T_n 吸収誘起の信号変化を観測できる光学系を構築できた。Push 光由来の信号変化は T_1 の振動スペクトルから低波数シフトを示しており (図 8)、これは T_n 状態の赤外吸収スペクトルを得た初めての例となる。今後さらに装置を改良し、TADF 材料以外の高次励起状態が重要な系に研究対象を広げたい。この成果は論文執筆中で、2021 年度の分子科学討論会でも途中経過を報告する予定である。

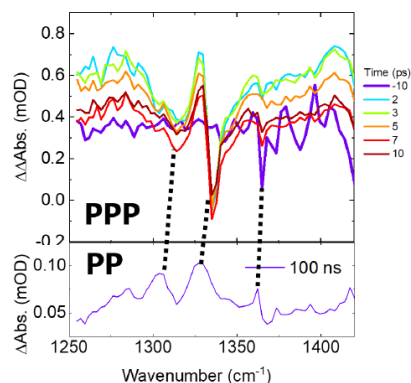


図 8. 4CzIPN 溶液中で得られた(a) pump-push-probe スペクトル, (b)pump-probe スペクトル。

【Refs.】 [1] Uoyama, Adachi et al. *Nature*, 492, 234-238, (2012). [2] Chen, et al., *Acc. Chem. Res.* 51, 2215 (2018). [3] Hosokai, Adachi et al., *Sci. Adv.* 3, e1603282 (2017). [4] Etherington, et al., *Nat. Commun.* 7, 13680 (2016). [5] Kobayashi, et al., *Phys. Rev. Appl.* 7, 034002 (2017). [6] Saigo, Miyata*, Onda*, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 2475 (2019). [7] Hatakeyama, et al., *Adv. Mater.* 28, 2777 (2016). [8] Saigo, Miyata, Onda, et al., submitted: chemRxiv DOI: 10.26434/chemrxiv.13726543.v1. [9] Shimoda, Miyata*, Onda*, et al. *J. Chem. Phys.*, 153, 204702 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kiyoshi Miyata, Ryota Nagaoka, Masaki Hada, Takanori Tanaka, Ryuji Mishima, Taihei Kuroda, Sota Sueta, Takumi Iida, Yoshifumi Yamashita, Takeshi Nishikawa, Kenji Tsuruta, Yasuhiko Hayashi, Ken Onda, Toshihiko Kiwa, Takashi Teranishi	4. 巻 152
2. 論文標題 Liquid-like dielectric response is an origin of long polaron lifetime exceeding 10 μ s in lead bromide perovskites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 84704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5127993	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiori Miyazaki, Kiyoshi Miyata, Haruna Sakamoto, Fumiya Suzue, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, Ken Onda	4. 巻 124
2. 論文標題 Dual Energy Transfer Pathways from an Antenna Ligand to Lanthanide Ion in Trivalent Europium Complexes with Phosphine-Oxide Bridges	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6601-6606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c02224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyata Kiyoshi, Nagaoka Ryota, Hada Masaki, Tanaka Takanori, Mishima Ryuji, Kuroda Taihei, Sueta Sota, Iida Takumi, Yamashita Yoshifumi, Nishikawa Takeshi, Tsuruta Kenji, Hayashi Yasuhiko, Onda Ken, Kiwa Toshihiko, Teranishi Takashi	4. 巻 152
2. 論文標題 Liquid-like dielectric response is an origin of long polaron lifetime exceeding 10 μ s in lead bromide perovskites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084704 ~ 084704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5127993	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 宮田 潔志、下田 侑史、西郷 将生、笠 僚宏、土屋 陽一、中野谷 一、安達 千波矢、恩田 健
2. 発表標題 時間分解赤外分光から考案する 逆項間交差と発光効率を両立するための構造揺らぎの積極利用戦略
3. 学会等名 第31回有機EL討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kiyoshi Miyata, Ken Onda
2. 発表標題 Direct observation of ultrafast structural dynamics of emergent materials for optoelectronics
3. 学会等名 The 11th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮田 潔志、Xiaoyang Zhu、恩田 健
2. 発表標題 超高速分光で検出する分子性材料の超高速電子 / 構造ダイナミクス
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮田潔志、西郷将生、下田侑史、中野谷一、安達千波矢、恩田健
2. 発表標題 超高速分光で探る熱活性化遅延蛍光材料の光励起構造ダイナミクスと発光特性の関連
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Miyata, Masaki Saigo, Yuushi Shimoda, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Yuki Kurashige, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Ken Onda
2. 発表標題 Real-time observation of concerted electron-phonon dynamics in organic materials for optoelectronics
3. 学会等名 CEMS topical meeting on Organic Photoelectronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮田潔志、恩田健
2. 発表標題 超高速振動分光で見る光機能性材料の励起状態ダイナミクス：協奏的に生じる電子 / 構造ダイナミクスの理解を目指して
3. 学会等名 九重分子科学セミナー2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiyoshi Miyata, Ken Onda
2. 発表標題 Real-time observation of ultrafast structural dynamics in functional molecules using time-resolved infrared spectroscopy
3. 学会等名 15th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	恩田 健 (Onda Ken) (60272712)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	St. Andrews University			
オーストラリア	University of Queensland			