

化学

NOVEMBER
2019
Vol.74



解説 • Research article

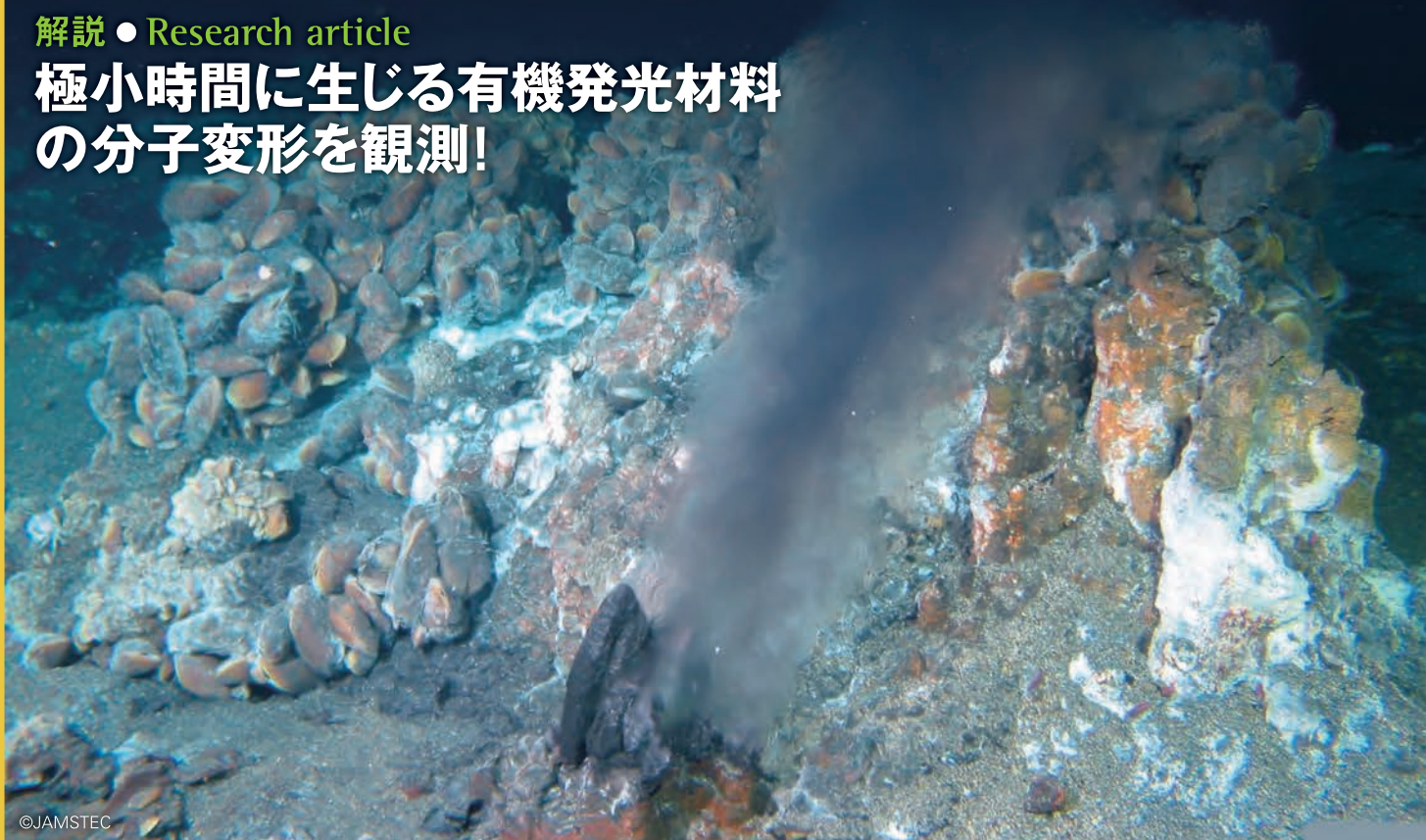
深海熱水噴出孔 で起こる 電気化学反応

解説 • Research article

三次元アクアシートをつくる

解説 • Research article

極小時間に生じる有機発光材料 の分子変形を観測!



極小時間に生じる 有機発光材料の分子変形を観測！ — 第三世代有機 EL 材料の発光効率向上に向けて

西郷将生・宮田潔志・恩田 健

九州大学大学院理学研究院

分子の光励起状態は、さまざまな光関連機能を理解するうえで重要であるが、非常に短時間で基底状態に失活するため、その詳細な調査は容易ではない。本稿では、「励起状態の分子構造変化」という独自の切り口で励起状態の理解を試みる筆者らのアプローチを紹介する。

今日、有機 EL デバイスや有機太陽電池、人工光合成など、さまざまな光機能性材料、光エネルギー変換デバイスの研究がさかんに行われている。しかし、材料開発の設計指針は必ずしも確立されているわけではなく、機能発現における分子レベルでの機構解明が求められている。また光機能は、基底

状態よりも吸収した光のエネルギー分だけ高いエネルギー状態(電子励起状態)を基軸に発現する。励起状態は寿命が短い過渡的状态であるため、光照射後に短時間で生じる動的現象(ダイナミクス)の実時間解析が不可欠である。本稿では、最先端の有機 EL 材料について、光誘起ダイナミクスを実時間で観測することにより発光メカニズムの解明に取り組んだ筆者らの研究例について述べる。

超短パルスレーザーを利用した時間分解分光

動的現象の解明には、実時間での計測が必要である。図 1

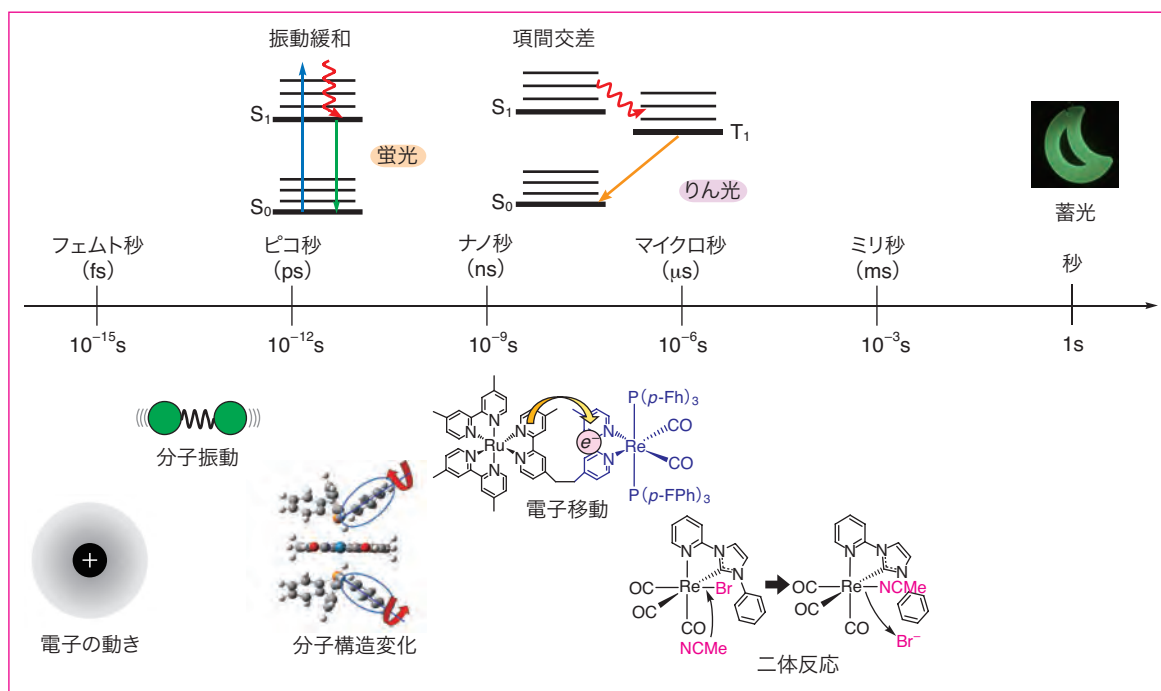
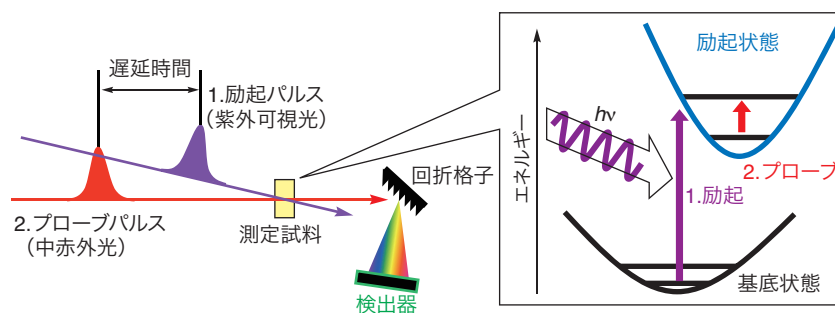


図 1 動的現象の時間スケール

図2 ポンプ・プローブ分光法の概略図とエネルギー図

はじめに分子を励起させるための励起パルス（紫外可視光）を照射し、その後遅延時間を設けてプローブパルス（中赤外光）を照射する。これにより光励起してからある一定の時間経過後の分子の状態を記録することができる。



に、化学に関係するさまざまな動的現象の時間スケールを示した。たとえば電子の運動は、フェムト秒 (fs, 1 フェムト秒は 10^{-15} 秒 : 1000 兆分の 1 秒) 以下という非常に“速い”現象である。それに対して、蓄光現象などは長いものでは数分から数時間継続する場合もあり、動的な現象とはいっても比較的“遅い”現象といえる。

そこで捉えたい現象の時間スケールに応じて、適切な時間分解測定手法を選ぶ必要がある。比較的“遅い”現象であれば、ハイスピードカメラなどを用いた高速撮像技術で時間変化を記録できる。しかし、ナノ秒 (ns, 1 ナノ秒は 10^{-9} 秒 : 10 億分の 1 秒) スケールよりも速い現象を測定するためには、超短パルス光と呼ばれる非常に短い時間だけ光る光を用いたポンプ・プローブ分光法という手法が有用である (図 2)。その原理は、最初に励起(ポンプ)パルスで光励起状態をつくり、その後ある一定の遅延時間を設けたあとにプローブパルスを照射することで遅延時間の関数として光励起後の情報を記録する、というものである。この手法の時間分解能は測定に用いるパルス光の時間幅によって決まるため、“速い”現象の観

測・記録が可能になる。近年では超短パルスレーザー技術の発達に伴って 10 fs を切るような時間幅をもつパルス光が扱えるようになってきている。

また取得したい情報に応じて、プローブ光に用いる波長の適切な選択も重要である。筆者らはプローブ光に中赤外光 (波長 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度) を用いた時間分解赤外分光 (time-resolved infrared spectroscopy ; TR-IR) 装置を開発してきた^{1~4)}。図 3 に装置の模式図と実際の写真を示す。中赤外光領域には分子の振動に起因する吸収が見られ、とくに 1500 cm^{-1} より低波数領域の信号は分子構造に鋭敏で、分子の指紋領域と呼ばれている。TR-IR の分光学的特徴は、①基底状態の情報とともに、励起状態における情報が得られる、②プローブ光に中赤外光を用いるため、紫外光・可視光領域を用いた場合 (UV-vis スペクトル) のように分子の電子遷移についての情報ではなく、分子の振動状態や構造に関する情報が得られる、という 2 点があげられる。また、得られるスペクトルは対象分子の基底状態と励起状態の差スペクトルとなる。これは励起状態における微弱な変化を捉えるための

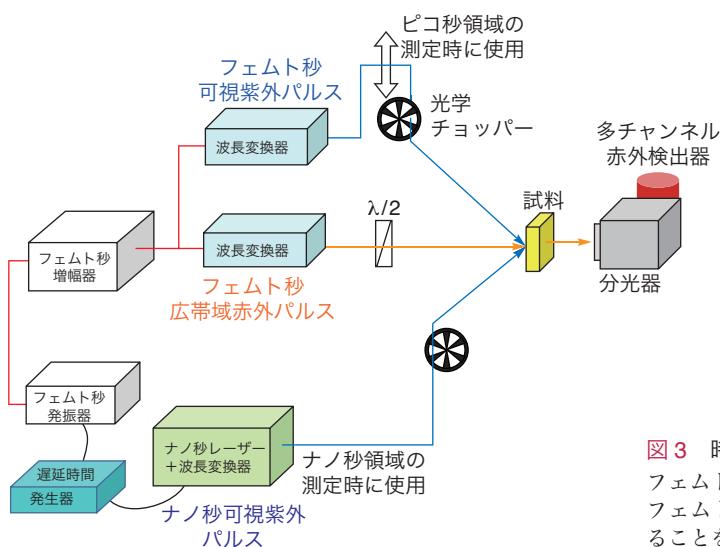


図3 時間分解赤外分光装置

フェムト秒レーザーやナノ秒レーザー、波長変換器を組み合わせ、フェムト秒からミリ秒の時間スケールで赤外スペクトルを測定することを可能にした。

工夫であり、詳細は実例を交えながら後半で述べる。

筆者らはこのような TR-IR 装置を構築することで、分子の励起状態における分子構造に関する情報を高い時間分解能で得る方法を確立し、これまでに分子結晶の光誘起相転移過程¹⁾ や超分子金属錯体の電子移動過程⁴⁾ などを明らかにしてきた。

熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料

今回筆者らは、TR-IR を用いて有機 EL デバイスの第三世代発光材料として注目を集めている熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence; TADF) 材料の発光メカニズムの解明に取り組んだ⁵⁾。TADF 材料はイリジウム (Ir) や白金 (Pt) などの高価な重金属を含まない有機分子によって 90% 以上の発光効率を達成する発光材料として、2012 年に九州大学の安達教授らのグループより報告された⁶⁾。彼らが見いだした TADF 分子である 4CzIPN の構造と TADF のメカニズムを図 4 に示す。この分子では、スピン状態の異なる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 (ΔE_{ST}) が小さくなるように分子設計されており、熱励起によって T_1 から S_1 への逆項間交差過程を起こす。一般に T_1 は長寿命であるため、この過程によって生じた S_1 からの発光は時間的に遅延した蛍光、すなわち熱活性化による遅延蛍光を発することになる。安達教授らによる 2012 年の報告を皮切りに、これまでさまざまな TADF 分子が開発されてきたが、明確な設計指針はいまだに確立されていないことから、TADF において重要なスピン変換過程の詳細な機構解明が求められていた。

励起状態では、分子は基底状態とは異なった立体構造をとり、励起状態における分子構造が物性を左右する例は枚挙に暇がない^{7,8)}。そこで筆者らは、TADF 材料の項間交差過程についても励起状態の構造ダイナミクスを調べれば、これ

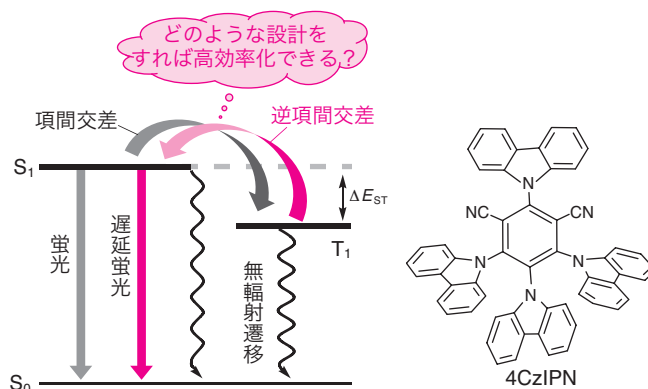


図 4 TADF メカニズムと 4CzIPN の分子構造

最低一重項励起状態 (S_1) と最低三重項励起状態 (T_1) の小さなエネルギー差 (ΔE_{ST}) によって、 T_1 から S_1 への逆項間交差が起こり、遅れた蛍光が観測される。

まで見過ごされていたメカニズムの解明につながると考えた。また、一重項・三重項間の項間交差過程における構造変化に関する研究は、これまでベンゾフェノンなどのモデル分子のみで行われてきており⁹⁾、実用的な発光性分子について TR-IR から詳細にアプローチした研究は今回の報告がはじめてとなった。

時間分解赤外分光が明らかにした S_1 - T_1 間の構造変化

筆者らは TADF 材料のなかでも集中的に研究開発が行われているカルバゾール (Cz)・ベンゾニトリル (BN) 誘導体に注目した。測定対象とした 4CzBN (図 5 a, 挿入図) と *o*-3CzBN (図 5 b, 挿入図) は同じ ΔE_{ST} をもっているにもかかわらず、4CzBN は明確な TADF を示す一方、*o*-3CzBN は TADF が観測されないため、その比較から TADF メカニズムの解明を目指した。

実際に観測された TR-IR スペクトルの一部を見ると、

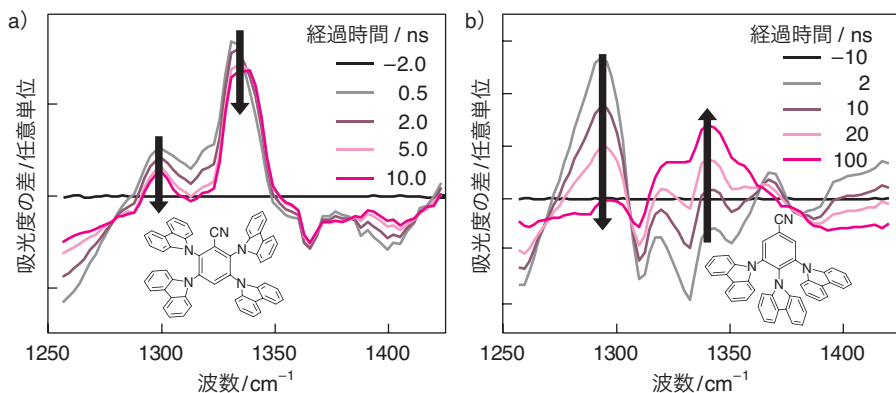
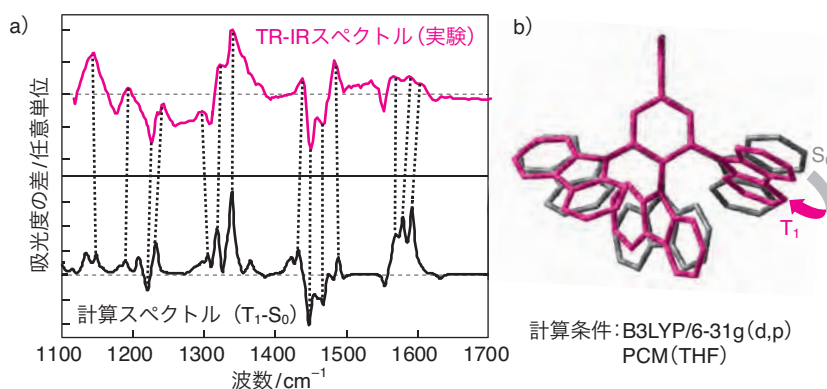


図 5 TR-IR スペクトルの時間変化 a) 4CzBN, b) *o*-3CzBN. テトラヒドロフラン溶媒下、各試料濃度 1~3 mM の調製溶液に対して 355 nm の紫外パルス光照射により励起を行い測定した。時間が経過するにつれて 4CzBN は変化が見られなかったが、*o*-3CzBN はスペクトル形状が大きく変化した。

図6 量子化学計算を用いた *o*-3CzBN の TR-IR スペクトルの解析

a) 実験的に得られたスペクトル(上段)を再現する量子化学計算条件(下段)を探索した。b) (a)により推定された *o*-3CzBN の励起状態の構造 (T_1 , 赤色)。これにより、 T_1 では基底状態 (S_0 , 灰色) よりも大きく歪んだ構造をしていることが確認された。



4CzBN では 1290 cm^{-1} および 1330 cm^{-1} にピークが見られたが、これらのスペクトルは項間交差の時間スケールでは変化しなかった (図 5 a)。これは分子立体構造の変化が少ないことを意味しており、 S_1 と T_1 における構造が同様の立体構造であることを示している。

一方 *o*-3CzBN では、光励起直後は $1270\text{ ~ }1300\text{ cm}^{-1}$ のピークが支配的であるが、時間が経つにつれて $1320\text{ ~ }1340\text{ cm}^{-1}$ のピークが支配的になるような変化が観測された (図 5 b)。この変化は、項間交差に伴って分子の立体構造が大きく変化していることを意味しており、スピン変換に伴う構造変化とスピン変換ダイナミクスに相関が見られた。

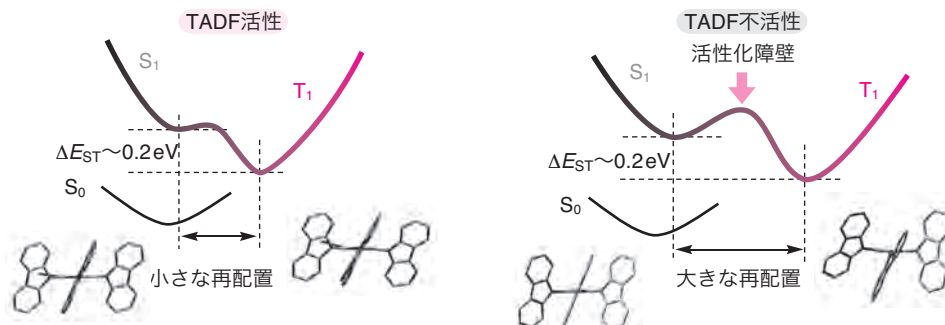
量子化学計算による分子構造の推定

実験的に得られたスペクトルを解析するために、密度汎関数 (DFT) 法により量子化学計算を行った。各状態における最適化(最安定)構造および振動数を量子化学計算によって求めることで振動スペクトルを推定できる。一般に励起状態の量子化学計算は計算条件に大きく左右されるため、結果の妥当性の評価が難しいとされている。しかし、筆者らは実験的に励起状態の構造情報(スペクトル)を得ているため、実測した TR-IR スペクトルと量子化学計算により得られるスペクトルを比較することで結果を検証できると考えた。図 6 (a)

に、*o*-3CzBN の基底状態 (S_0) および T_1 状態の計算結果を示した。構造最適化の結果、 S_0 では三つの Cz と BN の二面角が等しく並んでいたが (図 6 b, 灰色)、 T_1 ではそれぞれが異なる角度で安定な構造をとっており (図 6 b, 赤色)、さらに中心の Cz は中心のベンゼン環に対して大きく歪んだ構造をとることが明らかになった。一方で、4CzBN では S_0 と T_1 で構造に大きな変化は見られず、分子の平面性も保たれたままだった。

このように、TR-IR の測定および量子化学計算による検出から、項間交差あるいは基底状態・励起状態間での構造の変化がある場合は TADF が起こりにくいという結果が得られた。これは、 S_1 - T_1 間のエネルギー差 (ΔE_{ST}) が同じであっても、構造変化の有無によって二状態のあいだの遷移に対する活性化エネルギーが異なっており、逆項間交差過程の活性化障壁も影響されると考えれば理解できる (図 7)。このことから、今回測定した物質群については、より剛直な構造にして励起状態での分子の構造変化を抑えることで、TADF 活性の高い分子が設計できる可能性が高いことを示している。

図7 今回の結果から予想されるエネルギー曲線



今回筆者らは、ナノ秒という極小時間スケールで起こる分子の変形を観測し解析することで、これまで見過ごされてき

た有機 EL 材料の発光効率に寄与する要因の一つを明らかにした。現在さまざまな光機能性材料が開発されているが、本研究で得られた知見が今後の材料開発に役立てられることを期待している。

また、今回実施した測定はすべて溶液中の分子に対して行ったが、これは実際にデバイスで使用される環境とは異なっている。有機 EL 材料に限らず、実用されている多くのデバイスでは分子は固体中に埋め込まれたかたちで存在するため、固体中での分子の振る舞い、さらには不均一に分布した分子のなかでどの立体構造をもった分子が機能を発現しているかなどを明らかにする必要がある。そこで現在は、固体試料に対する測定技術の確立を目標に研究を行っている。

謝辞：本研究は九州大学大学院工学研究院の安達千波矢教授、中野谷一准教授との共同研究によって行われました。また、研究の一部は文部科学省科研費（JP17H06375, JP18H05981, JP18H05170, JP18H02047）の支援を受けて実施しました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) N. Fukazawa, T. Tanaka, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, K. Onda, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13187 (2013).
- 2) T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, K. Onda, *Inorg. Chem.*, **53**, 2481 (2014).
- 3) T. Mukuta, P. V. Simpson, J. G. Vaughan, B. W. Skelton, S. Stagni, M. Massi, K. Koike, O. Ishitani, K. Onda, *Inorg. Chem.*, **56**, 3404 (2017).
- 4) Y. Yamazaki, K. Ohkubo, D. Saito, T. Yatsu, Y. Tamaki, S. Tanaka, K. Koike, K. Onda, O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **58**, 11480 (2019).
- 5) M. Saigo, K. Miyata, S. Tanaka, H. Nakanotani, C. Adachi, K. Onda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 2475 (2019).
- 6) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **492**, 234 (2012).
- 7) K. Onda, H. Yamochi, S. Y. Koshihara, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3494 (2014).
- 8) K. Miyata, Y. Kurashige, K. Watanabe, T. Sugimoto, S. Takahashi, S. Tanaka, J. Takeya, T. Yanai, Y. Matsumoto, *Nat. Chem.*, **9**, 983 (2017).
- 9) S. Yabumoto, S. Sato, H. O. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 100 (2005).

さいごう・まさき ●九州大学理学府化学専攻修士課程、<研究テーマ>超高速分光、時間分解赤外分光、熱活性化遅延蛍光材料、<趣味>旅行、吹奏楽

みやた・きよし ●九州大学大学院理学研究院助教、2015年京都大学大学院理学研究科博士課程修了、博士(理学)、<研究テーマ>物理化学、超高速分光、<趣味>卓球、カラオケ

おんだ・けん ●九州大学大学院理学研究院教授、1994年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士(理学)、<研究テーマ>超短パルスレーザーを用いた各種機能性物質の動的過程の解明