

4CzIPN における緩和速度定数の溶媒極性依存性

Solvent polarity dependence of relaxation rate constants in 4CzIPN

○丹羽 顕嗣¹、川手 大輔¹、小林 隆史^{1,2}、永瀬 隆^{1,2}、合志 憲一^{3,4}、安達 千波矢^{3,4}、内藤 裕義^{1,2}
(1. 大阪府大工、2. 大阪府大 RIMED、3. 九大 OPERA、4. 九大 JST-ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト)

○A. Niwa¹, D. Kawate¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4}, C. Adachi^{3,4}, H. Naito^{1,2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, 3. OPERA, Kyushu Univ., 4. JST-ERATO, Kyushu Univ.)

E-mail: niwa@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の発光過程には一重項励起状態と三重項励起状態の両方が関与するため、その解析は複雑である。加えて、高効率な TADF 材料では高次の三重項励起状態(T_n)も関与するため[1,2]、項間交差速度などの速度定数を決めることは非常に難しくなる。

代表的な TADF 材料である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) [3]は、薄膜中でのホスト材料に対する濃度を高めると、一重項三重項エネルギー差(ΔE_{ST})が小さくなり、一方で発光量子収率(PLQE)が低下する[4]。同様の变化は極性の大きい溶媒中でも観測される[5]。

以上の背景の下、本研究では溶媒の極性により各種緩和速度が変化するかどうかを明らかにすることを目的とした。このために広範囲に極性を変えた溶液試料において時間分解発光測定を行い、PLQE の測定結果と合わせて各種速度定数を算出し、比較した。

実験 溶媒には(極性の小さい順に)cyclohexane、toluene、dichloromethane (DCM)、tetrahydrofuran (THF)、chloroform、ethanol を用いた。発光の時間分解測定はフォトンカウンティングシステム(ORTEC, EASY-MCS)、時間相関単一光子計数法(MPD, SPD-050-CTE)を組み合わせで行った。PLQE は分光蛍光光度計(FP-6600)を用いて測定した。

結果および考察 図 1 に室温における各種溶液の発光減衰波形を示す。4CzIPN では最低次の三重項励起状態(T_1)と T_n とのエネルギー差が小さく[1]、室温では T_1 と T_n を区別する必要がなくなるため、本稿では室温における発光緩和を図 1 の挿入図に示す 3 準位モデルで議論する。3 準位モデルでは蛍光緩和速度(k_p)、遅延蛍光緩和速度(k_d)を用いると時刻 $t = 0$ における遅延蛍光の強度(I_d)は

$$I_d = \frac{-k_d + k_{risc} + k^T}{k_p - k_d} \quad (1)$$

と書け、PLQE は

$$PLQE = \frac{k_r^S(k_{risc} + k^T)}{k_p k_d} \quad (2)$$

と書ける。室温では T_1 から基底状態(S_0)への緩和速度(k^T)が無視できるほど小さいとすると、式(1)、(2)から図 1 の挿入図に示す輻射緩和速度(k_r^S)、非輻射緩和速度(k_{nr}^S)、項間交差速度(k_{isc})、逆項間交差速度(k_{risc})を見積もることができる(図 2)。 k_{nr}^S は溶媒の極性により 2 桁近く増大し、 k_r^S 、 k_{isc} 、 k_{risc} はほとんど変わらないことが分かった。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金(17H01265、15H03883、15J12038)の助成を受けた。

参考文献 [1] T. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Applied 7, 034002 (2017). [2] T. Hosokai *et al.*, Sci. Adv. 3, e1603282 (2017). [3] H. Uoyama *et al.*, Nature 492, 234, (2012). [4] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. 104, 213303 (2014). [5] R. Ishimatsu *et al.*, J. Phys. Chem. A 117, 5607 (2013).

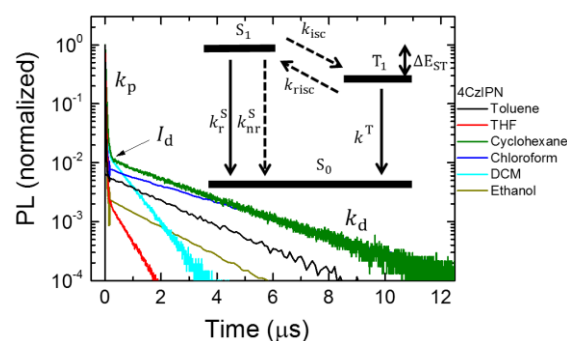


図 1 4CzIPN の各種溶液における発光減衰波形。(挿入図:仮定した Jablonski diagram)

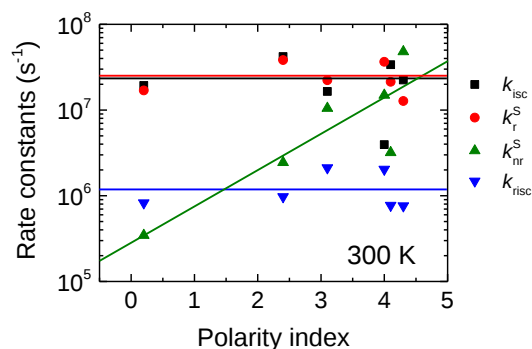


図 2 式(1)、(2)から見積もられた各種速度定数の溶媒極性依存性。