

酸素濃度を変えた 4CzIPN 溶液試料における発光減衰曲線 PL decay curves of 4CzIPN solutions with various oxygen concentrations

川手 大輔¹, ○萱苗 淳美¹, 石井 智也¹, 丹羽 顕嗣¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2},

合志 憲一^{3,4,5}, 安達 千波矢^{3,4,5}, 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, 5. 九大 WPI-I²CNER)

D. Kawate¹, ○A. Kayamyo¹, T. Ishii¹, A. Niwa¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2},

K. Goushi^{3,4,5}, C. Adachi^{3,4,5}, H. Naito^{1,2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. OPERA, Kyushu Univ.,

4. JST-ERATO, Kyushu Univ., 5. WPI-I²CNER, Kyushu Univ.)

E-mail: atsumi.kayamyo.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料における逆項間交差には最低次の一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) 以外に高次の三重項励起状態 (T_n) も関与している可能性が高く、近年、この T_n に関係する研究が多く発表されている。図 1 の diagram のように、3 つの励起状態が関与する場合、発光の緩和減衰曲線は 3 つの指数関数の和になることが予想され[1,2]、実際にそのような減衰曲線がスカイブルー発光を示す 1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN) 溶液試料で観測されている。しかし、代表的な TADF 材料である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) 溶液試料では 2 つの発光成分しか観測されなかった[3]。そのため、観測される遅い発光寿命が、 T_n の寿命に対応するのか、 T_1 の寿命に対応するのか決定することができなかった。今回、様々な条件を変えた 4CzIPN 溶液試料について検討を行ったところ、 O_2 bubbling を行った溶液試料の発光減衰曲線で 3 つの発光成分が現れることがわかったので、この結果について報告する。

実験 本研究では試料に 4CzIPN の toluene 溶液を用いた。溶存酸素を取り除くため通常は N_2 bubbling を行うが、その後、10 mL/min で O_2 bubbling を行った。発光減衰測定には時間相関単一係数法 (TCSPC) 及びフォトンカウンティングシステムを組み合わせ、 10^{-10} ~ 10^{-4} s までの時間領域で測定を行った。

結果及び考察 図 2 に示すように、 O_2 bubbling を行うと発光強度は低下し、減衰曲線においては 2 番目の緩和速度が速くなる。これは三重項励起状態が酸素によって quenching された結果であり、先行研究[4]と合致する結果である。このような変化に加え、ある一定以上の酸素濃度の試料では、3 つ目の発光成分が現れることが分かった。これは酸素濃度の低い試料では 3 番目の発光成分が 2 番目の成分

と重なっていたことを意味する。3 番目の成分がより遅い時間領域に観測されたことから、これまで観測されていた k_2 は T_n を経由する遅延蛍光成分に対応するものであることが分かる。また、 k_2 は内部転換速度 (k_{ic}) と逆項間交差速度 (k_{ric2}) の和で近似できることから[2]、4CzIPN の溶液試料における k_{ic} は 3.4×10^5 s⁻¹ 以下であることが分かる。

謝辞 本研究は科学研究費補助金 (JP18H03902, JP17K18993, JP17H01265) の補助を受けた。

参考文献 [1] T. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Applied 7, 034002 (2017). [2] T. Kobayashi *et al.*, J. Photonics Energy 8, 032104 (2018). [3] 川手他, 第 65 回春季応用物理学会 17p-D102-13 (2018). [4] R. Ishimatsu *et al.*, Chem. Lett. 45, 1183 (2016).

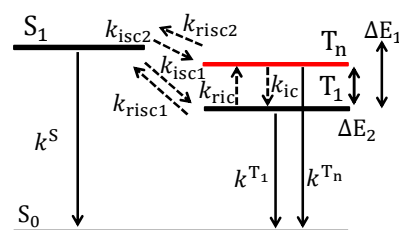


図 1 T_n 準位を考慮した Jablonski diagram.

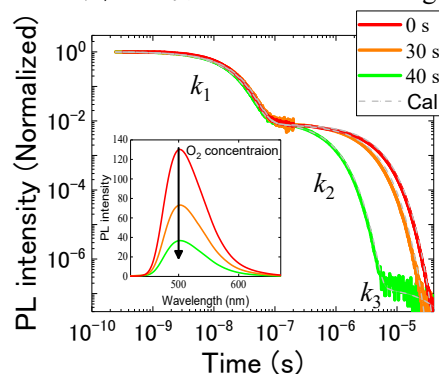


図 2 4CzIPN 溶液試料の発光減衰曲線。凡例の時間は O_2 bubbling を行った時間である。挿入図は異なる酸素濃度における 4CzIPN 溶液の発光スペクトル。