



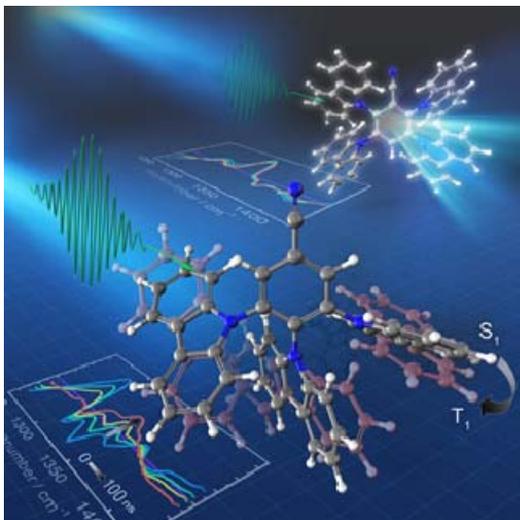
10億分の1秒で起こる分子変形を観測 ～第三世代有機EL材料の発光効率を決める要因を解明～

九州大学大学院理学研究院の恩田健 教授、宮田潔志 助教、西郷将生 修士課程学生の研究グループは、非常に短時間で生じる有機発光材料の分子の形状変化をリアルタイムで分析する手段を開発しました。さらにこの手段を第三世代有機EL発光材料^{*1}に適用することにより、その発光効率を決定づける要因の解明に成功しました。

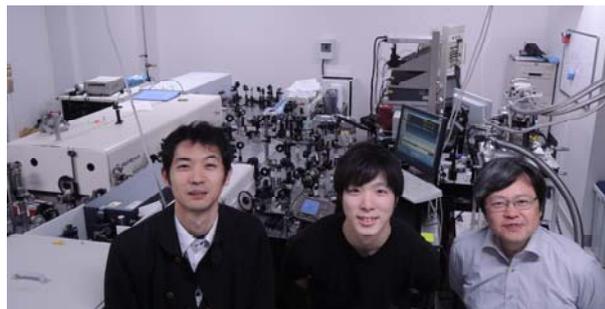
本研究のポイント：

- 有機発光材料における発光過程は、高エネルギー状態において超高速の時間スケール(10億分の1秒程度)で起こっています。発光材料の効率や耐久性は、この過程における分子の形に支配されていることが予想されていましたが、実際にこれらの過程を分析する手段はありませんでした。そこで1兆分の1秒の時間幅をもつパルスレーザーを用いた時間分解赤外振動分光法^{*2}により、短時間で変化する分子の構造の分析を可能にする手段を開発しました。
- 開発した分析手段を用い、九州大学大学院工学研究院の安達千波矢教授の研究グループと共同で、第三世代有機EL発光材料の発光過程における分子変形を実際に観測しました。その結果、発光効率が高い分子では発光過程中的分子変形が抑えられていることが明らかになりました。これは高効率な分子材料を戦略的に設計するための重要な指針になると期待されます。

本研究は科研費 (JP17H06375, JP18H05981, JP18H05170, JP18H02047) の支援を受けて実施しました。本研究成果は、2019年4月11日(木)に、アメリカ化学会の学術誌「The Journal of Physical Chemistry Letters」のオンライン版で公開され、表紙絵(Supplementary cover)にも選出されました。



左図：本研究で明らかになった分子変形と発光効率の関係。発光効率の良い分子は分子変形が小さく(奥)、発光効率の悪い分子は分子変形が大きい(手前)。



(左から) 宮田助教、西郷修士課程学生、恩田教授

研究者からひとこと：

九州大学発の第三世代有機EL発光材料について、我々が独自に開発してきた装置を用いて重要なメカニズムを解明できたことを非常にうれしく思います。様々な試料に適用できることが私たちの装置の特徴なので、今後も新しい材料に積極的に適用して九州の産学連携の懸け橋になり、広く材料開発の一助になればと考えています。(西郷)

【お問い合わせ】九州大学大学院 理学研究院 教授 恩田 健 / 助教 宮田 潔志
電話:092-802-4170 / 092-802-4164

Mail: konda@chem.kyushu-univ.jp / kmiyata@chem.kyushu-univ.jp

【用語解説】

※1 第三世代有機 EL 発光材料

現在、テレビパネルなどに使われている第二世代有機 EL 材料にはレアメタルが使用されており、コストや資源枯渇などが問題となっています。九州大学の安達千波矢教授らにより提案された第三世代有機 EL 材料では、純粋に有機材料のみで高効率な発光が可能です。そのため現在、発光波長、耐久性の改善など、実用化のための開発が盛んに行われています。

※2 時間分解赤外振動分光法

分子に赤外線を照射して得られる振動スペクトルは、分子の指紋とも呼ばれ、未知の試料にどのような分子が含まれているかを知ることができます。さらに得られた振動スペクトルを計算化学の手法を用いて解析することにより、分子の形状まで知ることができます。本手法では、これを1兆分の1秒以下の赤外パルス光を用いて実現することにより、光励起により超高速で起こる分子変形をリアルタイムで追跡することを可能にしました。

【論文情報】

論文タイトル: Suppression of Structural Change upon S_1-T_1 Conversion Assists the Thermally Activated Delayed Fluorescence Process in Carbazole-Benzonitrile Derivatives

著者: Masaki Saigo, Kiyoshi Miyata*, Sei'ichi Tanaka, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, and Ken Onda*

雑誌名: The Journal of Physical Chemistry Letters, DOI: [10.1021/acs.jpcllett.9b00810](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00810)

【より詳しい解説】

◆開発した分析手段

本研究では、ピコ(10^{-12})秒以下の時間幅をもつパルスレーザーを光源として用いた時間分解赤外振動分光装置を独自に開発しました。この装置を用いることにより、分子構造に鋭敏である赤外振動スペクトルを非常に高い時間分解能で記録できるようになりました。さらにそのスペクトルを、量子化学計算を駆使して解析することにより光励起状態における分子構造変化を詳細に明らかにすることを可能にしました。この装置は独自の工夫により、有機発光材料だけでなく、液体、固体、粉体など様々な形状の機能性物質の発光過程、化学反応過程などを幅広く解明できることが強みです。

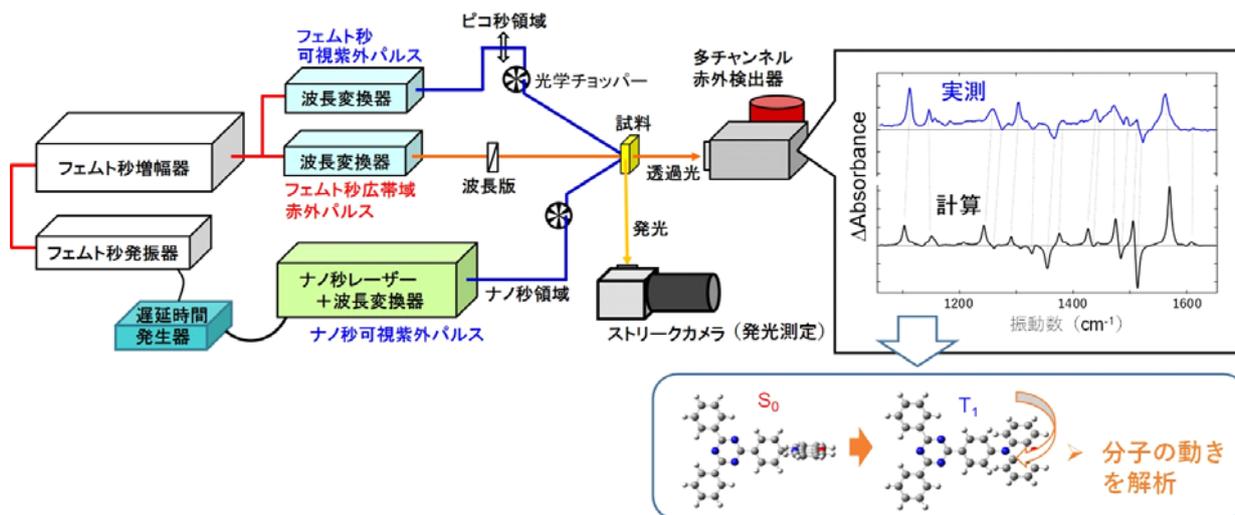


図 1. 開発した時間分解赤外分光装置、分析手段の模式図

◆研究背景

第三世代有機EL発光材料には、熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF)というコンセプトが利用されています。分子の発光特性を左右する励起状態は、軌道を占有する電子スピンの組み合わせによって、一般に非発光性の三重項状態(T_1)と発光性の一重項状態(S_1)を取ります。発光効率を高めるためには T_1 から S_1 へのスピン変換を起こすことが望ましく、 T_1 と S_1 のエネルギー差(ΔE_{ST})が小さくなるように分子を設計することで熱エネルギーを利用した $T_1 \rightarrow S_1$ の変換を可能にする戦略が主にとられています(図2)。しかし、TADFの起こりやすさを決めている要因は複雑で、機能を制御する鍵がどのような因子なのか詳細な解明が求められていました。特に、分子の発光特性を決めるのは10億分の1秒(ナノ秒)程度しか存在しない短寿命の励起状態であるため、この状態における分子の構造の情報を得る手段が乏しいことが大きな問題でした。

◆研究成果

TADF材料に今回開発した装置を適用することで、短寿命励起状態の分子構造を決定することができました。得られた時間分解赤外スペクトルの解析から、TADFの効率が低い材料はスピン変換過程で分子構造が大きく変化している様子がわかりました(図2)。その一方でTADFによる高い発光効率を示す材料ではスピン変換過程において分子構造の変化が小さいことが確認されました。さらに、実験によって得られたデータを計算化学によるシミュレーションと比較し、解析することで各分子の具体的な構造も特定することが出来ました。これにより効率よく発光を起こすためには、スピン変換過程において分子の変形を抑えることが重要であるということが明らかになりました。

これは発光材料でスピン変換過程に伴って分子の形が変化している様子を実験的に明らかにした初めての例であり、今まで見過ごされてきた点に気付くことができました。本研究で明らかにしたことを応用すれば、効率の良い発光材料を設計するための明確な指針が得られると期待されます。

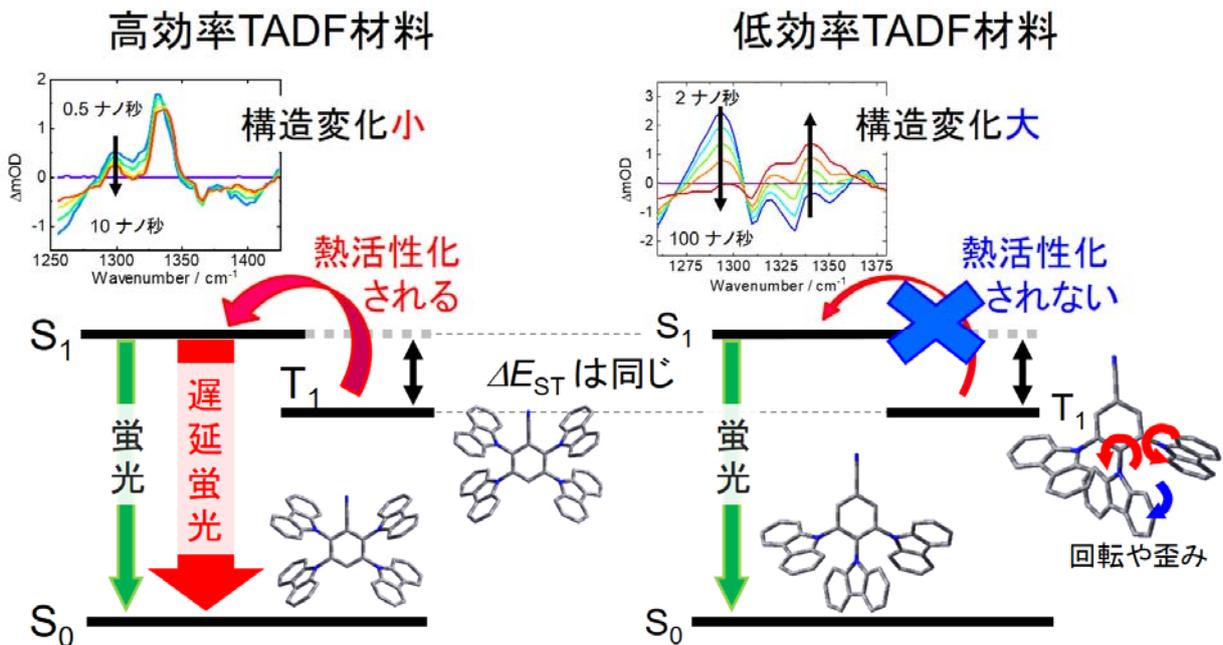


図2. 本研究で明らかになった発光過程と分子の形状変形との関係

◆今後の展開

本研究で発光過程における分子変形を追跡することが可能になったので、次のステップでは、いかにして能動的に発光過程における分子変形を抑えられるか、どのような変形が効率に影響を与えているのかなど、物理現象の核心に迫る具体的な描像を明らかにしたいと考えています。

またここで開発した分析技術は、様々な光機能材料のメカニズムの解明、ひいては効率の改善に有効となる汎用的手法です。そこで他の光機能材料についても、材料開発のグループと協力して機能発現のメカニズム解明を行っていきたいと考えています。すでに現在、国内外の大学、研究所だけでなく、民間企業との共同研究も始まっており、新たに九州内の企業からの共同研究、技術相談なども積極的に受け入れたいと思っています。