

## 有機分子のスピンの変換遷移状態を解明

### ～分子デザインによる自由自在なスピン変換特性の制御に道～

ほぼ 100 % の効率で電気を光へ変換できる熱活性化遅延蛍光 (TADF) \*1 分子は、次世代の有機 EL 用材料として大きな注目を集めています。TADF 現象が生じる鍵は、最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) と最低三重項励起状態 ( $T_1$ ) と呼ばれる二つの状態での相互の「スピン変換」です。このため、TADF の材料研究では、「そのスピン変換をいかに効率的に起こすか」ということが一つの目標となっています。これまでに世界中で TADF 分子のスピンの変換に関する研究がなされてきました。しかし、そのスピン変換を媒介するであろうと予想される、肝心の「遷移状態」は未解明でした。

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (野田大貴 (当時博士後期課程 3 年)、中野谷一准教授、安達千波矢センター長ら)、産業技術総合研究所分析計測標準研究部門 (細貝拓也主任研究員)、米国ジョージア工科大学 (Jean-Luc Brédas 教授、Xian-Kai Chen 博士ら) の研究グループは、TADF 分子におけるスピンの変換過程の詳細なダイナミクス、特にその遷移状態を実験および理論計算の両面で解明することに成功しました。

#### 研究成果のポイント

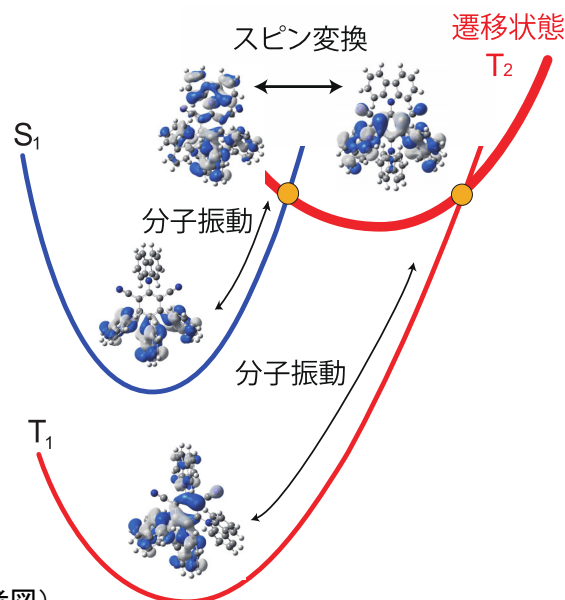
- TADF 現象を示す有機分子におけるスピンの変換は、分子振動をきっかけとする電子状態変化により誘起される“特定の遷移状態”を経由して進行することを解明しました。さらに、その遷移状態は、その有機分子の部分分子構造\*2) に由来する電子状態であることを解明しました。
- 本研究の意義は、解明したメカニズムを分子デザインにフィードバックすることで、有機分子におけるスピンの変換特性 (例えば発光寿命) を自在に制御できる可能性を示したことです。

本研究は科学技術振興機構 (JST) ERATO「安達分子エキシトン工学プロジェクト」(JPMJER1305)、科研費 (18H02047、18H03902) の支援を受けて実施されました。本研究成果は 2019 年 9 月 3 日 (火) 0 時 (日本時間) に、英国科学雑誌「*Nature Materials*」のオンライン版で公開されました。

#### 研究者からひとこと：

本研究では、分子デザイン、有機合成、分子分光、量子化学計算等の手段を駆使して、熱活性化遅延蛍光を示す有機分子におけるスピンの変換過程の遷移状態を初めて明らかにすることができました。今後、この研究で得られた知見を鍵として、有機 EL やバイオイメージング等、様々なアプリケーションに展開できる高性能有機発光分子をデザインしていきたいと考えています。

(野田大貴・中野谷一)



(参考図)

本研究で明らかにしたスピンの変換過程の概略図

## ■背景

熱活性化遅延蛍光 (TADF) <sup>\*1)</sup>を示す有機分子は、ほぼ 100%の効率で電気エネルギーを光エネルギーへ変換できることから、次世代有機 EL 用の材料として大きな注目を集めており、世界中で多くの研究がなされています。TADF 現象が生じる鍵は、最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) と最低三重項励起状態 ( $T_1$ ) と呼ばれる、電子の向き (スピン) が異なる分子の状態間で「いかにスピンを交換させるか」という点に集約されます。当然ながら、この相互のスピン変換における最初の状態と終わりの状態は  $S_1$  または  $T_1$  であり自明です。しかし、そのスピン変換の過程において媒体となる遷移状態やその動的過程はこれまでブラックボックスの中にあり、未解明でした。この遷移状態を解明することができれば、その知見を分子デザインにフィードバックし、発光寿命などを“自由自在”に制御した有機分子を創出することが可能となり、有機 EL のみならず、バイオイメージングや特殊インク等、様々なアプリケーションへと広く展開できることが期待されます。

## ■内容・効果

本研究では、TADF 現象を示す有機分子におけるスピン変換過程のブラックボックスを解き明かすことを目指し、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (研究担当分野: 分子デザイン、合成、光物性・励起ダイナミクス評価)、産業技術総合研究所 (研究担当分野: 励起ダイナミクス評価、高速過渡吸収分光計測)、米国ジョージア工科大学 (研究担当分野: 理論・量子化学計算) の研究グループが有機的に連携し、研究を進めました。

本研究の結果、複数個の電子ドナー基および電子アクセプター基から構成される TADF 分子では、そのスピン変換が特定の遷移状態を経由して進行することを初めて実験的に証明しました。さらに、その遷移状態の起源は、TADF 分子を構成する「部分分子構造<sup>\*2)</sup>」に由来する電子状態であり、分子振動がきっかけとなってその電子構造変化が生じることを、実験 (有機合成、分子光物性測定、高速過渡吸収分光計測<sup>\*3)</sup>による遷移状態の観測等)、および理論計算の両面で解明することに成功しました。これらの結果より、一連の TADF 分子群におけるスピン変換特性を、統一的に説明可能となりました。本研究で解明したメカニズムは、自由自在なスピン変換特性の制御を可能とする分子デザインに向けた基盤知識となります。

## ■今後の展開

本研究で得られた知見を生かすことで高効率かつ高耐久性を示す TADF 分子を開発し、九州大学発のベンチャー企業である株式会社 Kyulux と共同で、次世代有機 EL の早期実用化を目指します。また、数ミリ秒以上と非常に長い発光寿命を示す高効率 TADF 分子を開発することも可能です。一般に、長い発光寿命を示す発光材料は有機 EL にとって適切ではありませんが、自家蛍光が問題となるバイオイメージング用色素、または特殊インク等のアプリケーションに向けた発光色素としては非常に有益です。今後、これらのアプリケーションに適した分子デザインも進めていきます。

### 論文情報

論文名 : Critical role of intermediate electronic states for spin-flip processes in charge-transfer-type organic molecules with multiple donors and acceptors

雑誌名 : Nature Materials DOI: 10.1038/s41563-019-0465-6

著者 : Hiroki Noda, Xian-Kai Chen, Hajime Nakanotani\*, Takuya Hosokai, Momoka Miyajima, Naoto Notsuka, Yuuki Kashima, Jean-Luc Brédas\* and Chihaya Adachi\*

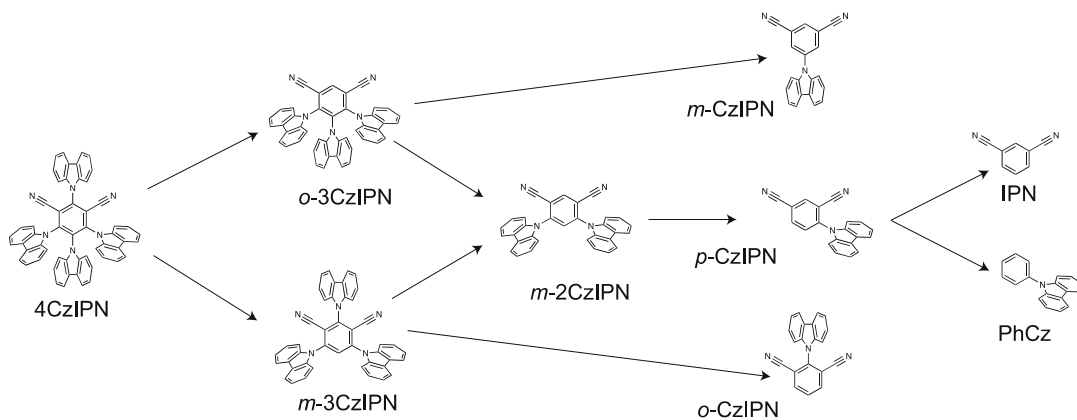
## ■用語解説

### \* 1) 熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence : TADF) :

最低励起三重項状態 ( $T_1$ ) と最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) 間のエネルギー差 ( $\Delta E_{ST}$ ) が非常に小さい場合、分子は室温の熱をエネルギーとして吸収した後、 $T_1$  から  $S_1$  へのスピン変換を自発的に起こします。その後、その  $S_1$  から蛍光が放出されますが、もともとの  $S_1$  から直接光る通常の「蛍光」と比べて遅れて光ります。このような熱によって  $T_1$  を介して生じる遅れた蛍光は熱活性化遅延蛍光 (TADF) と呼ばれます。

### \* 2) 部分分子構造 :

部分分子構造の考え方の例を下図に示します。一般的に TADF 分子は、小さな  $\Delta E_{ST}$  を実現するために、電子ドナー基 (下図の例ではフェニルカルバゾール (PhCz)) と電子アクセプター基 (下図の例ではイソフタロニトリル (IPN)) を含んでいます。また、それぞれの置換位置や置換数により、そのエネルギー準位は異なります。下図の例では、4CzIPN が最もエネルギー的に安定な分子ですが、4CzIPN を構成する部分分子構造を因数分解のように考えていくことで、4CzIPN の高いエネルギー準位を構成する電子状態を予想することができます。



### \* 3) 高速過渡吸収分光計測 :

ポンプ・プローブ過渡吸収分光法と呼ばれる、光励起状態で生成する短寿命励起種 (本研究の場合は、文中に記載の“特定の遷移状態”) を検出する分光法を指します。励起光で試料を励起した後、遅れて検出光を照射し、その透過光強度 (光吸収量) を測定して、その時間帯に生成する励起種を検出します。

## ■問い合わせ先

<研究に関すること>

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター センター長 安達千波矢

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 准教授 中野谷一

電話 : 092-802-6920 FAX : 092-802-6921

Mail : adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp (安達)

Mail : nakanotani@cstf.kyushu-u.ac.jp (中野谷)

産業技術総合研究所分析計測標準研究部門ナノ分光計測研究グループ 主任研究員 細貝拓也

電話 : 029-861-1424

Mail : t.hosokai@aist.go.jp

<JSTの事業に関すること>

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部 古川雅士

電話 : 03-3512-3528 FAX : 03-3222-2068

Mail : eratowww@jst.go.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

電話 : 092-802-2130 FAX:092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

電話 : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

Mail : jstkoho@jst.go.jp

産業技術総合研究所 企画本部 報道室

電話 : 029-862-6216 FAX : 029-862-6212

Mail : press-ml@aist.go.jp