

PRESS RELEASE (2025/05/26)

有機分子の励起状態構造を解明する新手法を開発

～高機能発光材料の物性予測の高精度化に道～

ポイント

- ① 有機分子の励起状態エネルギー構造を従来よりも高精度で理解できる実験的解析手法を開発
- ② これまで不明瞭だった有機材料のゼロギャップ近傍の励起状態構造の理解を促進
- ③ 高機能発光材料開発に必要な AI による物性予測の高精度化を促進

概要

有機分子の励起状態のエネルギー構造は、これまで様々な仮定の上で実験データの解析が行われ、励起状態のエネルギー構造が議論されてきました。しかしながら、励起状態のエネルギー構造を正確に理解することは非常に困難であり、特に最低一重項 (S_1) と最低三重項 (T_1) のエネルギーがゼロに近いような励起状態に関する実験データの解析はしばしば矛盾を生じることがあり、研究者を悩ませてきました。

今回、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)・安達千波矢教授と土屋陽一特任准教授 (当時) ら、および九州大学大学院理学研究院・恩田健教授と宮田潔志准教授らの研究グループは、発光の過渡減衰 (※1) が特異な熱挙動を示す熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料 (※2) を様々な温度と溶媒中で調べ、実験データを包括的に解析することで、有機分子の励起状態のエネルギー構造を高い精度で説明することができる新しい解析手法の開発に成功しました。

本解析手法の適用により様々な化合物の励起状態のエネルギー構造を明らかにできるようになるだけでなく、光物理化学過程のさらなる理解に繋がります。また、実験データに基づく高い精度の解析結果が提供できるようになることで、AI による高機能発光材料の物性予測を高精度化し、材料開発を加速すると期待されます。

本研究成果は、2025 年 5 月 24 日 (土) 午前 3 時 (日本時間) に科学雑誌「Nature Communications」誌にてオンライン公開されました。



本研究に従事した研究者：右列上から、水越啓斗 (当時：九大院生)、笠友宏 (当時：九大院生、現在：信越化学工業株式会社)、西郷将生 (当時：九大院生、現在：旭化成株式会社)。下段左から、土屋陽一 (当時：九大特任准教授、現在：株式会社 Kyulux)、安達千波矢 (九大教授)、宮田潔志 (九大准教授)、恩田健 (九大教授)。

研究者からひとこと：

九大 OPERA では、世界に先駆けて TADF 材料の創製を進めてきました。TADF 材料は OLED の発光分子として優れた特性を発揮することから第三世代の発光分子として位置づけられ、さらに触媒機能やバイオセンシングまで幅広い応用が期待されています。また、光化学の学理としても、ゼロギャップ近傍の物理化学の解明が待たれており、メカニズムの解明は有機分子の新たなポテンシャルの解明に繋がります。我々の研究チームは、本研究の成果をもとに、光化学から量子デバイスへの可能性も開拓して行きたいと考えています。

(安達千波矢教授)

【研究の背景と経緯】

近年、多くの先端表示デバイスに搭載されている OLED（Organic Light Emitting Diode、有機 EL と呼ばれる）は、有機発光材料を電流励起することで発光しますが、この際に一重項状態と三重項状態と呼ばれるスピン状態の異なる 2 種類の励起状態を 1：3 の割合で生成します。一般的な有機材料の発光は蛍光と呼ばれ、最低一重項励起状態（ S_1 ）から発光するため、電流励起で生成した励起子のうち 25% しか利用することができませんが、重金属を含みりん光材料の場合、 S_1 励起子を最低三重項励起状態（ T_1 ）に変換し、 T_1 から発光するため、全ての励起子を利用することができます。近年、次世代 OLED 用の中核発光材料として着目され、世界中で開発が進められている熱活性化遅延蛍光（TADF）材料は、重金属を含有せず、室温程度の熱エネルギーで T_1 励起子を S_1 に変換し、全ての励起子を発光に寄与させることができます（図 1）。そのため、TADF 材料の分子設計では、 S_1 と T_1 のエネルギー差（ ΔE_{ST} ）をいかにゼロに近づけるかが課題となっており、開発した TADF 材料の S_1 と T_1 のエネルギー準位を正しく知ることは、さらなる高性能 TADF 材料を設計する上で非常に重要な課題となっていました。

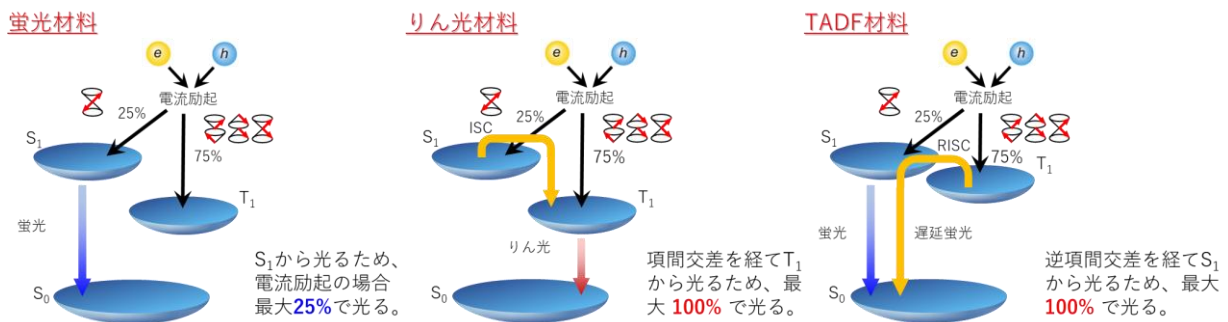


図 1. OLED に用いられる発光材料と発光メカニズム

一般的に、 S_1 準位は蛍光スペクトルの立ち上がりの波長から、 T_1 準位はりん光スペクトルの立ち上がりの波長からそれぞれ議論されることが多いですが、この場合、基準となる基底状態（ S_0 ）が同じエネルギーを持つことを仮定しています。しかし、実際には同じエネルギー準位にあることはほとんどありません。そのため、 S_1 と T_1 のエネルギーの相対値である ΔE_{ST} を正しく見積もることができません（図 2）。また、蛍光やりん光のスペクトルを測定するための条件が異なることも、 ΔE_{ST} の正確性を保証できない要因のひとつになります。そこで、TADF 材料開発では、より正確な ΔE_{ST} を見積もる方法として速度論（※3）を利用した解析がしばしば行われてきました。

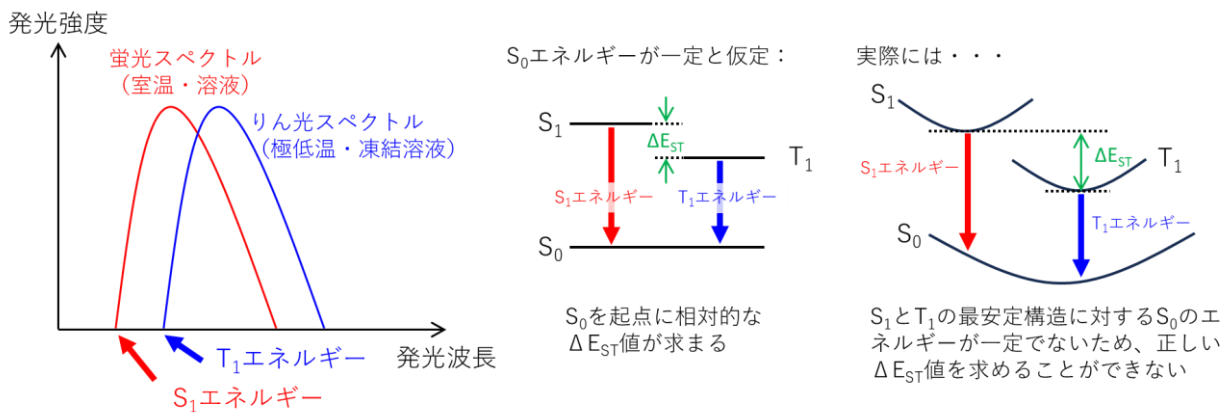


図 2. 発光スペクトルを用いた一般的な励起状態エネルギーの見積もり方と問題点

TADF 材料は S_1 から発光する即時蛍光(prompt fluorescence)と T_1 を経て S_1 から発光する遅延蛍光(delayed fluorescence)の 2 種類の発光を示すため、それぞれの発光寿命と発光量子収率から S_1 励起子が T_1 に変換される ISC (Intersystem Crossing : 項間交差) 速度と、 T_1 励起子が S_1 に変換される RISC (Reverse ISC : 逆項間交差) 速度を求めることができます。様々な温度条件で ISC と RISC それぞれの速度を求め、温度の逆数に対してプロットすると、アレニウスの式に従って、その傾きから ISC・RISC プロセスに必要な活性化エネルギーを求めることができ (それぞれ E_a^{ISC} および E_a^{RISC})、 E_a^{RISC} と E_a^{ISC} の差が ΔE_{ST} になります (図 3)。しかし、発光スペクトルによる見積もりよりも精度が高いとされるこの方法でも、 S_1 や T_1 、活性化エネルギーが温度によって変化しないという仮定のため、求めたい ΔE_{ST} がゼロに近づくほど仮定に基づく誤差が無視できなくなります。

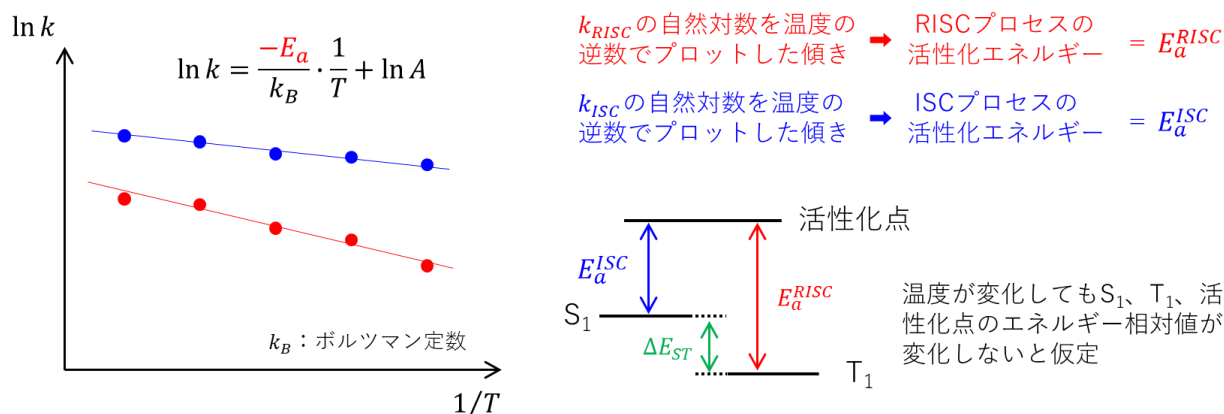


図 3. 速度定数の温度依存性を用いて求めた活性化エネルギーによる ΔE_{ST} の見積もり方法

上記のように、正確な励起状態のエネルギー構造を実験的に調べることは非常に難しいため、理論計算科学による励起状態エネルギーの予測が TADF 材料開発をけん引してきました。しかし、理論計算にも計算コストを下げるために様々な仮定や近似が用いられており、計算コストと精度の関係から用いる計算手法によっては実験データとの乖離が大きいことがしばしば問題として挙げられます。

今回、発光減衰曲線が特異な熱挙動を示し、従来の解析手法に基づいて解析すると「負の活性化エネルギー」を与える TADF 材料を見出し、様々な温度と溶媒中で測定したデータを包括的に解析することで、これまで以上の高い精度で理解することができる新たな解析手法を開発しました。本手法を用いることで、 ΔE_{ST} がゼロ近傍の有機材料であっても、高精度に励起状態のエネルギー構造を調べることが可能になりました。

【研究の内容と成果】

TADF 材料が示す発光は、通常、高温で ISC・RISC プロセスが熱活性化されるため、高温で遅延蛍光の割合が大きくなるとともに発光寿命が短くなります。今回解析に用いた材料である TMCz-BO は発光寿命が 1 マイクロ秒を切る TADF 材料として、2020 年に我々のグループから報告した材料です。発光メカニズムをより詳細に調べる目的で、トルエン中における過渡発光特性を調べたところ、低温で遅延蛍光の割合が大きくなるとともに発光寿命が短くなる特異な挙動を示し、通常の TADF 材料とは逆の挙動が見られました。そして、従来の解析方法に基づいて解析を行うと RISC 活性化エネルギーと ΔE_{ST} の値が負の値で求まることを見出しました（図 4）。

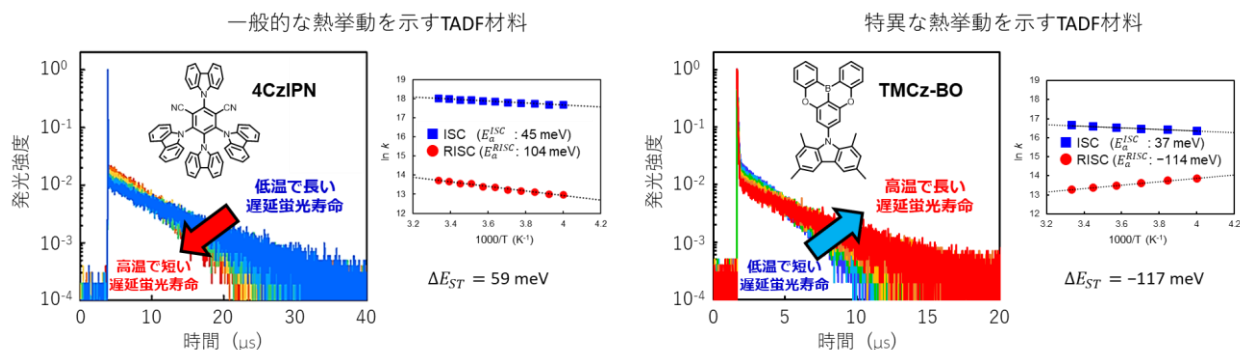


図 4. 一般的な TADF 材料の過渡発光の熱挙動（左）と今回解析を行った材料の特異な熱挙動（右）

活性化エネルギーはエネルギー障壁であることから通常は正の値が観測されますが、物理化学の教科書では、注目している反応の初期状態において、その反応とは独立した吸熱的な平衡反応が存在する場合に見掛けの値として負の活性化エネルギーが観測されることがあると説明されています。すなわち、「負の活性化エネルギー」は間違った解析モデルを使用していることを示唆しています。また近年、実験と計算科学の両方からのアプローチによって、効率よく S_1 と T_1 を変換する TADF 材料は、高次三重項 (T_n) を経由していることが明らかになっている一方で、この考え方を TADF 材料の実験的速度論解析に適用した例はありませんでした。

そこで、El-Sayed 則（※4）、Marcus 理論（※5）、Onsager の式（※6）等の物理化学の基本とされる法則や理論を踏まえて、温度や溶媒の種類によって CT（Charge Transfer：電荷移動）性の軌道が安定化されることを考慮した新たな解析モデルを構築し、動的四準位モデルと名付けました（図 5）。この解析モデルを用い、様々な溶媒中で測定した 250～300 K（-23 ～ 27℃）の温度範囲のデータに対して包括的なフィッティング解析を行ったところ、全てのデータを矛盾なく説明できることがわかりました（図 6）。解析の結果、TMCz-BO の ΔE_{ST} は測定した全ての条件で 23 meV 以上であり、特にトルエン中で見られた特異な熱挙動は 3CT による励起子トラップの効果よりも、低温で S_1 (1CT) と T_1 (3LE) 間のエネルギー差が小さくなることで RISC 速度が向上する効果が大きく影響していることがわかりました（図 7）。



図 5. 動的四準位モデルの概略図

(a) El-Sayed 則に則った 1CT - 3LE 間の ISC/RISC プロセスおよび 3CT - 3LE 間の平衡を考慮した四準位発光モデル。(b) 四準位発光モデルの励起状態に着目した図；ISC/RISC 速度は Marcus 理論に基づいて活性化エネルギーで表し、Onsager の式で説明される 1CT 、 3CT および活性化点のエネルギー準位の温度依存性を考慮。 E_a^{ISC} と E_a^{RISC} は常に正であるが、 $\Delta E_{1CT-3LE}$ と $\Delta E_{3CT-3LE}$ は正負を問わない。 1CT と 3CT の温度依存性の大きさは同じと仮定。

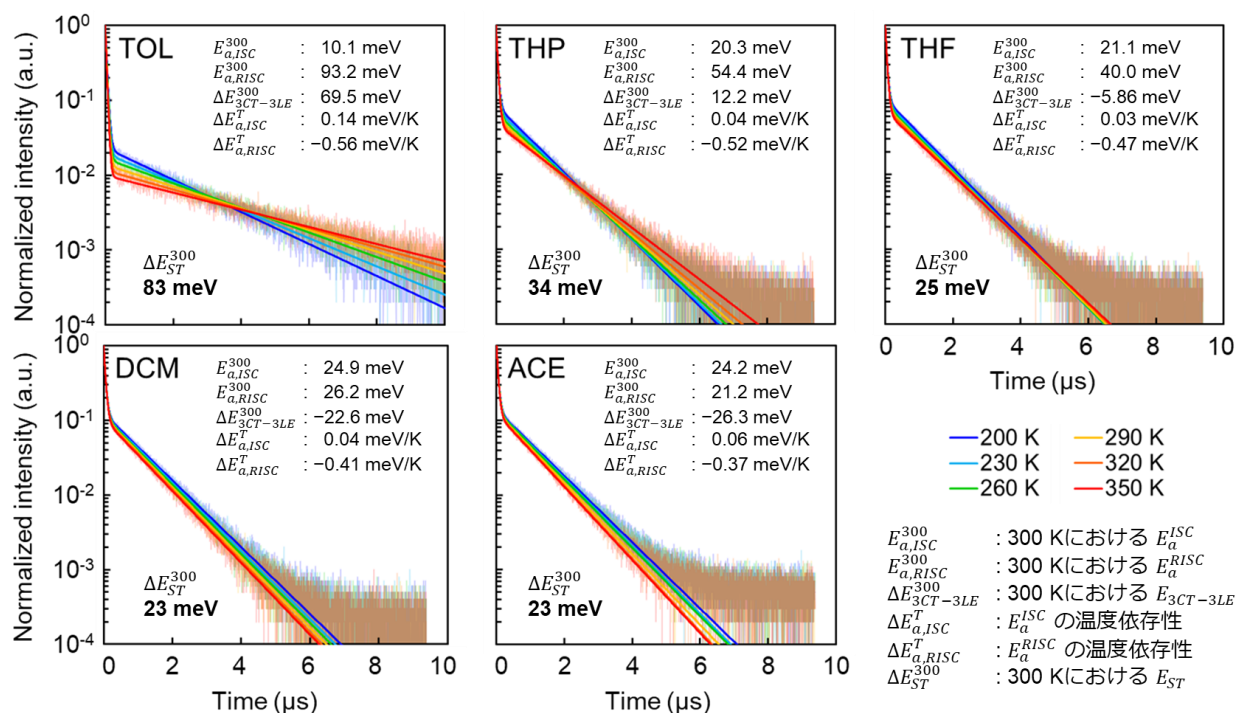


図 6. 動的四準位モデルによる包括的フィッティング解析の結果

モデルから得られる理論曲線（濃色の双指数関数減衰曲線）がすべての測定温度・測定溶媒の測定結果（淡色線）を非常によく再現している。なお、見やすくするために、理論曲線からはベースラインを除去している。TOL：トルエン、THP：テトラヒドロピラン、THF：テトラヒドロフラン、DCM：ジクロロメタン、ACE：アセトン。

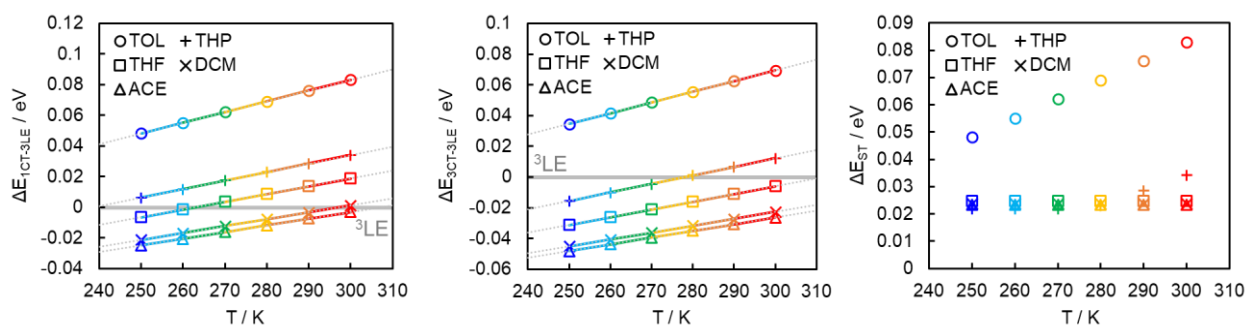


図 7. 動的四準位モデルによる包括的速度論解析の結果

^1CT 準位（左図）と ^3CT 準位（中央図）が温度低下と溶媒極性に依存して安定化され、 ^3LE 準位をまたいで変化している。条件によって ^3LE か ^3CT のどちらか一方が T_1 になるため、 ΔE_{ST} は常に正になることがわかる（右図）。

今回、「負の活性化エネルギー」を鍵として光化学における新しい解析方法を開発したことで、実験的アプローチからゼロギャップ ΔE_{ST} 近傍の詳細な励起子ダイナミクスを世界で初めて明らかにすることに成功しました。温度や溶媒に対する励起状態エネルギー構造のダイナミクスが明らかになったことで、今後より高機能な発光材料の分子設計が可能になるほか、計算科学や機械学習による物性予測の高精度化が期待されます。

【今後の展開】

これまで詳細を議論することが難しかった有機分子の励起状態構造を高い精度で説明可能な実験的解析手法を開発できたことは、高機能発光材料の研究開発のみならず、光化学のさらなる発展に繋がる成果です。今後、得られた TADF 材料の励起状態エネルギー構造の詳細をもとに、発光材料の高機能化

を図っていくとともに、今回開発した解析手法をドナー・アクセプター連結型の TADF 材料のみならず、多重共鳴型 TADF 材料や負の ΔE_{ST} を有するとされる材料への解析にも適用し、ゼロギャップ近傍の励起子ダイナミクスの解明を進めていきます。また、将来的には AI による材料物性の高精度予測や量子デバイスへの可能性も視野に研究を進めていきます。

【用語解説】

(※1) 発光の過渡減衰

励起状態にある分子は指数関数的に脱励起され、基底状態に戻る。このときの発光強度の時間依存性が過渡減衰曲線であり、強度が $1/e$ に減衰するまでの時間が発光寿命と定義されている。

(※2) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料

TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence: 熱活性化遅延蛍光) は 1920 年代に発見された発光現象で、2012 年に安達千波矢教授が発光量子収率 100% で TADF を示す材料 (TADF 材料) を開発し、OLED の発光材料として有用であることを示して以降、世界中で研究が行われている。

(※3) 速度論

ある現象について、各プロセスの始状態と終状態の時間変化量に着目し、その変換速度を解析することで、メカニズムを解明することを目的とする物理化学分野。

(※4) El-Sayed 則

異なるスピン状態間の遷移が許容か禁制かを励起状態の軌道の種類で説明することができる法則。

(※5) Marcus 理論

電子移動反応の反応速度に関する理論で、近年ではスピン変換を伴う分子軌道間の電子移動速度の説明にも用いられている。

(※6) Onsager の式

電荷や双極子を持つ分子が溶媒中で経験する相互作用によるエネルギー変化を記述する式。温度低下によって溶媒極性が大きくなると分子のエネルギー準位が安定化されることを示す。

【謝辞】

本研究の成果は、日本学術振興会 国際先導研究 (23K20039) の支援および (株) Kyulux (<https://kyulux.com/>) との共同研究により得られたものです。

【論文情報】

タイトル: Temperature dependency of energy shift of excitonic states in a donor-acceptor type TADF molecule

著者名: Youichi Tsuchiya, Keito Mizukoshi, Masaki Saigo, Tomohiro Ryu, Keiko Kusahara, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, and Chihaya Adachi

掲載誌: Nature Communications

DOI: 10.1038/s41467-025-59910-z

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院 教授 /

最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA) センター長

安達千波矢 (アダチ チハヤ)

TEL: 092-802-6920 FAX: 092-802-6921

Mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL: 092-802-2130 FAX: 092-802-2139

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