

PRESS RELEASE

2022 年 9 月 12 日
理化学研究所、大阪大学
山形大学、北海道大学

励起一重項と三重項のエネルギー逆転を実現 ーフントの規則を破る新しい有機 EL 材料として期待ー

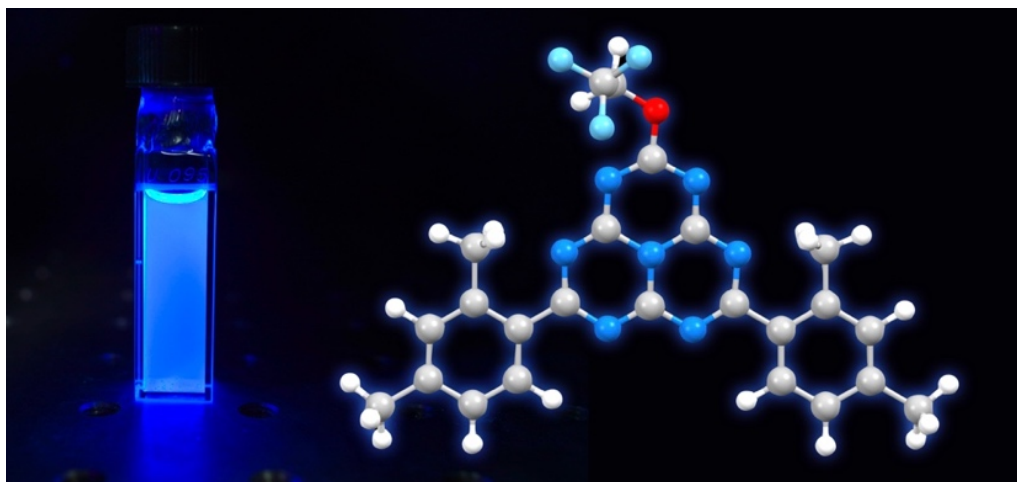
理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発超分子材料研究チームの相澤直矢基礎科学特別研究員（研究当時）（現大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻助教）、夫勇進チームリーダー（山形大学大学院有機材料システム研究科特任教授）、情報変換ソフトマター研究ユニットの宮島大吾ユニットリーダー、北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)・同大学院理学研究院化学部門前田理教授らの共同研究グループは、一重項励起状態^[1]と三重項励起状態^[1]のエネルギーが逆転した発光材料を実現しました。

本研究成果は、教科書を書き換える発見であるとともに、理想的な有機 EL^[2]材料の実現に向けたマイルストーンになると期待できます。

1925 年に提案されたフントの規則は、同一の電子配置において最大のスピンの多重度を持つ状態が最低エネルギーを持つと予言しています。従って、スピン三重項励起状態はスピン一重項励起状態よりもエネルギーが低く、両状態のエネルギー差 (ΔE_{ST}) は正であることが一般的に知られていました。

今回、共同研究グループは、このフントの規則に基づく常識を覆す負の ΔE_{ST} (−11 ミリ電子ボルト) を持つ有機発光材料の開発に成功しました。負の ΔE_{ST} に由来して、本材料の三重項励起状態は速やかに一重項励起状態、そして光子に変換され、その発光寿命はわずか 217 ナノ秒 (ns、1ns は 10 億分の 1 秒) でした。

本研究は、科学雑誌『Nature』の掲載に先立ち、オンライン版 (9 月 14 日付：日本時間 9 月 15 日) に掲載されました。



開発した材料の溶液中の発光写真（左）と分子構造（青：窒素、赤：酸素、水色：フッ素）

背景

1925 年にドイツの物理学者フリードリヒ・フントは「同一の電子配置において、最大のスピン多重度を持つ状態が最低エネルギーを持つ」という経験則を提案しました。このフントの規則は、多電子原子や分子の基底状態および励起状態において広く成り立ちます。例えば、これまでに合成された数多くの有機物の三重項励起状態は、一重項励起状態よりエネルギーが低く、両状態のエネルギー差 (ΔE_{ST}) は正であることが知られています。

ΔE_{ST} が重要となる応用先の一つとして、スマートフォンのディスプレイなどに用いられる有機 EL が挙げられます。有機 EL は、電気エネルギーによって有機物を励起状態にし、それが基底状態に戻る際に放出される発光を利用します。しかし、この励起状態の 75% を占める三重項励起状態は通常発光しないため、大きなエネルギー損失となります。この課題を解決するために、 ΔE_{ST} を室温の熱エネルギーと同等まで小さくすることで、三重項励起状態を発光可能な一重項励起状態に変換する熱活性化遅延蛍光^[3]材料が提案されました (図 1(a))。

近年、このような熱活性化遅延蛍光材料と呼ばれる発光材料の研究開発が国内外で盛んに行われています。もし負の ΔE_{ST} を実現できれば、三重項励起状態を低エネルギーの一重項励起状態に速やかに変換する理想的な有機 EL 用発光材料の創出につながると期待されます (図 1(b))。

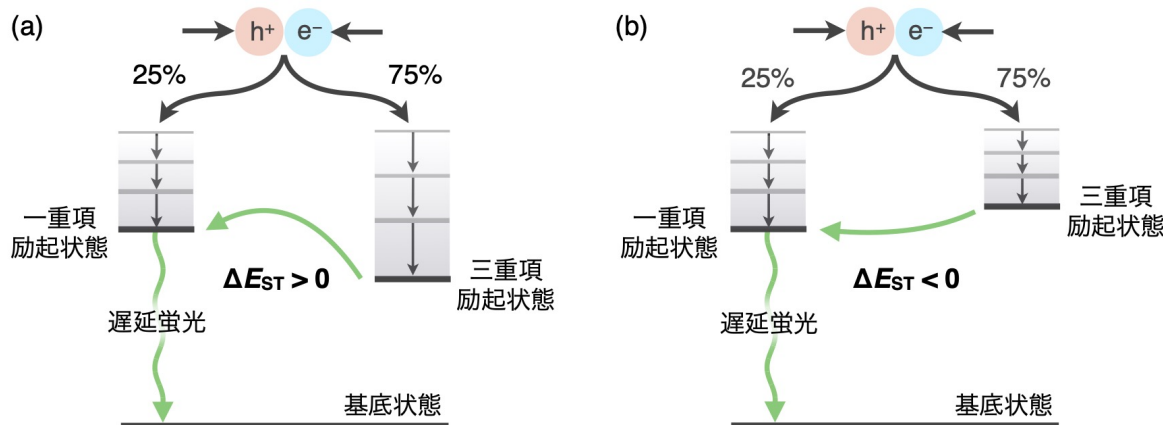


図 1 (a)熱活性化遅延蛍光材料と(b)負の ΔE_{ST} を持つ新材料の発光メカニズム

- (a) 室温の熱エネルギーによって、三重項励起状態が高エネルギーの一重項励起状態に変換され、遅延蛍光が生じる。
- (b) 三重項励起状態が低エネルギーの一重項励起状態に速やかに変換され、遅延蛍光が生じる。

研究手法と成果

共同研究グループは、理研の「スーパーコンピュータ HOKUSAI Big Waterfall」を用いて、約 3 万 5000 種類の分子の理論計算を行い、負の ΔE_{ST} を持つ可能性のある候補分子を見いだしました。理論上、この分子の ΔE_{ST} は多数の電子配置間の相互作用^[4]により負になると考えられます。図 2(a)に示す二電子三軌道を例とすると、パウリの排他原理^[5]により、一重項の二電子励起配置は 3 種類、三重項の二電子励起配置は 1 種類となります。このように、一重項の方が、とり得る二電子励起配置の数が多いため、配置間の相互作用によってエネルギー的により安定化されます。この一重項の安定化が、候補分子においては、交換相互作用^[6]などによる三重項の安定化を上回り、 ΔE_{ST} が負になると考えられます（図 2(b)）。

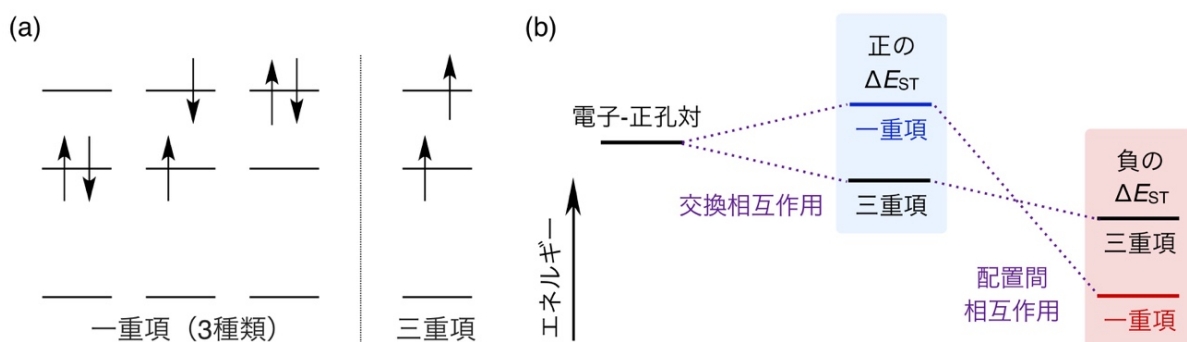


図 2 (a)二電子三軌道の二電子励起配置と(b)一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー序列

- (a) パウリの排他原理により、平行なスピンの持つ三重項の二電子は同じ軌道を占めることができない。よって、三重項と比べて一重項は、とり得る二電子励起配置の数が多い。
- (b) 配置間相互作用による一重項の優先的な安定化が交換相互作用を上回れば、一重項と三重項のエネルギーは逆転し、 ΔE_{ST} は負になり得る。

理論計算で見いだされた候補分子のうち HzTFEX₂（図 3(a)）を実際に合成し、光物性を評価しました。すると、HzTFEX₂ が一重項励起状態と三重項励起状態間の可逆的な項間交差^[7]を介して起こる遅延蛍光を示し、その発光寿命はわずか 217 ナノ秒（ns、1ns は 10 億分の 1 秒）であることが分かりました。

また、通常の熱活性化遅延蛍光材料の発光寿命は低温において長くなるのに対し、HzTFEX₂ はその逆で、低温において遅延蛍光が短寿命化することが明らかになりました（図 3(b)）。これは、発光可能な一重項励起状態が、発光不可の三重項励起状態よりも低エネルギーであり、低温において一重項励起状態の占有密度（ポピュレーション）が増大するためだと考えられます。この遅延蛍光の温度依存性から、 ΔE_{ST} を -11 ミリ電子ボルトと実験的に決定しました。

さらに、HzTFEX₂ を発光層に用いた有機 EL において、外部量子効率^[8]が 17%（内部量子効率^[9]85%に相当）に到達したことから、電流励起で生じた三重項励起状態を発光に利用していることが実証されました。

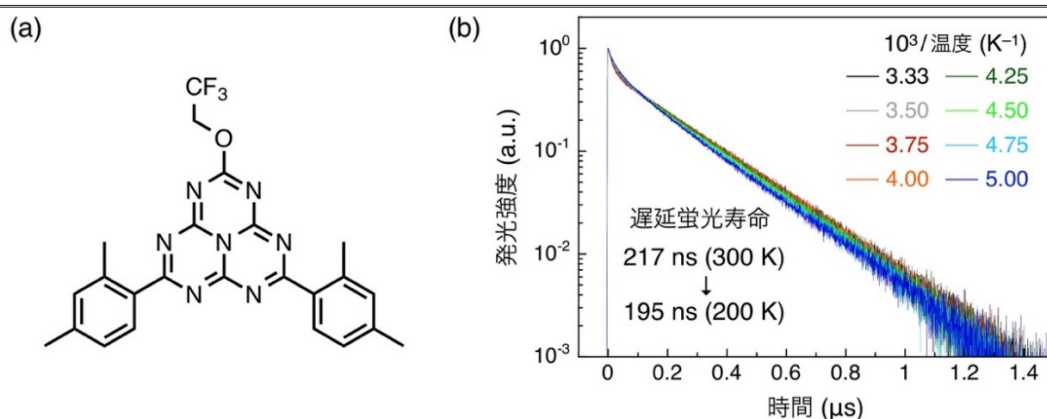


図 3 (a)HzTFEX₂ の分子構造と(b)さまざまな温度における発光強度の時間変化

(a) 負の ΔE_{ST} を持つ発光材料 HzTFEX₂ の分子構造。

(b) 温度を下げると、遅延蛍光寿命が短くなった。これは、低温において発光が長寿命化する通常の有機化合物とは全く逆の性質である。

今後の期待

本研究により、負の ΔE_{ST} を持つ発光材料の存在を世界で初めて示しました。本成果は、教科書の新たな 1 ページになり得る基礎科学として重要な発見です。さらに、持続可能社会を支える省エネルギーな有機 EL ディスプレイや照明の開発に大きく貢献することが期待できます。

論文情報

<タイトル>

Delayed fluorescence from inverted singlet and triplet excited states

<著者名>

Naoya Aizawa, Yong-Jin Pu, Yu Harabuchi, Atsuko Nihonyanagi, Ryotaro Ibuka, Hiroyuki Inuzuka, Barun Dhara, Yuki Koyama, Ken-ichi Nakayama, Satoshi Maeda, Fumito Araoka & Daigo Miyajima

<雑誌>

Nature

<DOI>

[10.1038/s41586-022-05132-y](https://doi.org/10.1038/s41586-022-05132-y)

補足説明

[1] 一重項励起状態、三重項励起状態

原子や分子の電子が、外部からの光や電流によって励起された高エネルギーの状態。そのうち、一重項励起状態では全電子のスピンの二つずつ互いに反平行であり、三重項励起状態ではスピンの平行な電子が二つある。

[2] 有機 EL

有機物を利用した発光ダイオード (LED)。スマートフォンのディスプレイなどに用いられている。有機物で構成されるため、安価、軽量、フレキシブル、プリンタブルなどの特長を持つ。有機 EL 中の電流励起により、一重項励起状態と三重項励起状態は 1 : 3 の比で生成する。三重項励起状態は通常発光しないため、一重項励起状態に変換することで、有機 EL の発光効率を高めることができる。

[3] 遅延蛍光

項間交差により三重項励起状態が一重項励起状態に遷移した後に生じる蛍光。一重項励起状態から直接生じる通常の蛍光と比べて、時間的に遅れて生じる。三重項励起状態は通常発光しないため、遅延蛍光として利用することで有機 EL の発光効率を向上させることができる。

[4] 電子配置間の相互作用

複数の電子配置の重ね合わせを用いて近似できる電子相関の一種。電子相関は、多電子間の相互作用を一電子が感じる平均場として近似するハートリー-フォック法が与える全電子エネルギーと、厳密な全電子エネルギーとの差として定義される。

[5] パウリの排他原理

電子などのフェルミ粒子は、同一の量子状態を複数とることができないとする量子力学の原理。これにより、平行なスピンを持つ三重項の二電子は同じ軌道を占めることができない。

[6] 交換相互作用

パウリの排他原理により、三重項の二電子は、一重項の二電子よりも電子間距離が隔たれ、電子間に働くクーロン斥力が減少し、エネルギーが安定化する量子力学的効果。

[7] 可逆的な項間交差

一重項励起状態と三重項励起状態の間で繰り返し行われるスピン変換を伴う遷移。

[8] 外部量子効率

有機 EL に注入された電荷の数に対する、外部（空气中）に取り出された光子の数の割合。三重項励起状態を利用しない場合の理論限界値は 5%、利用する場合は 20% である（有機 EL と空気界面の全反射などにより決まる光取り出し効率を 20% とした場合）。

[9] 内部量子効率

有機 EL に注入された電荷の数に対する、生成した光子の数の割合。三重項励起状態を利用しない場合の理論限界値は 25%、利用する場合は 100% である。

共同研究グループ

理化学研究所 創発物性科学研究センター

創発超分子材料研究チーム

チームリーダー 夫 勇進 (ブ・ヨンジン)

(山形大学 大学院有機材料システム研究科 特任教授)

基礎科学特別研究員 (研究当時) 相澤 直矢 (アイザワ・ナオヤ)

(科学技術振興機構 さきがけ研究員、現大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 助教)

大学院生リサーチ・アソシエイト (研究当時)

小山 祐生 (コヤマ・ユウキ)

(山形大学 大学院有機材料システム研究科 博士前期課程)

情報変換ソフトマター研究ユニット

ユニットリーダー

宮島 大吾 (ミヤジマ・ダイゴ)

研究員

井深 遼太郎 (イブカ・リョウタロウ)

特別研究員

ダーラ・バルン (Dhara Barun)

テクニカルスタッフ I (研究当時)

犬塚 寛之 (イヌヅカ・ヒロユキ)

ソフトマター物性研究チーム

チームリーダー

荒岡 史人 (アラオカ・フミト)

専門技術員

二本柳 敦子 (ニホンヤナギ・アツコ)

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

教授

中山 健一 (ナカヤマ・ケンイチ)

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)・同大学院理学研究院

化学部門

教授

前田 理 (マエダ・サトシ)

助教

原 祐 (ハラブチ・ユウ)

研究支援

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (さきがけ) 「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」の研究課題「励起状態の仮想スクリーニングによる革新的有機半導体の探索と実用」、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業基盤研究 (B) 「励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した次世代有機 EL 材料の開発」の支援などを受けて行われました。現在、本研究成果を社会実装につなげるべく、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 未踏チャレンジ 2050 の支援を受けた研究プロジェクトが進行しています。

発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

助教

相澤 直矢 (アイザワ・ナオヤ)

理化学研究所 創発物性科学研究センター

報道解禁：日本時間 2022 年 9 月 15 日午前 0 時 00 分・15 日付朝刊

創発超分子材料研究チーム

チームリーダー 夫 勇進 (フ・ヨンジン)

(山形大学 大学院有機材料システム研究科 特任教授)

情報変換ソフトマター研究ユニット

ユニットリーダー 宮島 大吾 (ミヤジマ・ダイゴ)

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点(WPI-ICReDD)・同大学院理学研究院
化学部門

教授 前田 理 (マエダ・サトシ)



相澤 直矢



夫 勇進



宮島 大吾

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

TEL：050-3495-0247

E-mail：ex-press[at]ml.riken.jp

大阪大学 工学研究科 総務課 評価・広報係

TEL：06-6879-7231 FAX：06-6879-7210

E-mail: kou-soumu-hyokakouhou[at]office.osaka-u.ac.jp

山形大学 総務部総務課 秘書広報室担当

E-mail：yu-koho[at]jm.kj.yamagata-u.ac.jp

北海道大学 社会共創部広報課 広報・渉外担当

TEL：011-706-2610 FAX：011-706-2092

E-mail：jp-press[at]general.hokudai.ac.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。