

Symposium | Special Program : Frontiers in exciton manipulation and perspectives

🎵 Fri. Mar 28, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Fri. Mar 28, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏠
[G]3101(3101, Bldg. 3, Area 4 [1F])

[[G]3101-3am] Frontiers in exciton manipulation and perspectives

Chair, Symposium organizer: Hironori Kaji, Hiroshi Imahori, Yasuhiro Kobori

光化学は、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料など現代社会において多様な貢献を期待されている。企画者らはドナー・アクセプター(D・A)相互作用を新たに定義し直し、「エキシトン」(局所励起状態、電荷移動励起状態、電荷分離状態の総称)の動的効果を考慮した研究を展開している。本特別企画では、「動的エキシトン」に関連する有機合成, 理論化学, 材料化学分野の研究者から最先端の研究成果を紹介いただき、動的効果を含む「エキシトン」操作の理解と利用を通じて、動的エキシトンに基づく新機能実現に向けた分子設計指針および今後の展望に関して議論する。

9:00 AM - 9:05 AM JST | 12:00 AM - 12:05 AM UTC

Opening Remarks

🎵 Japanese

9:05 AM - 9:30 AM JST | 12:05 AM - 12:30 AM UTC

[[G]3101-3am-01]

Spin coherence created by noise during the photo-induced energy conversions using molecular motion

○Yasuhiro Kobori¹ (1. Kobe University)

🎵 Japanese

9:30 AM - 9:55 AM JST | 12:30 AM - 12:55 AM UTC

[[G]3101-3am-02]

Tailored Optical Spin Functions via One-dimensional Helical Structures

○Ayumi Ishii¹ (1. Waseda University)

🎵 Japanese

9:55 AM - 10:20 AM JST | 12:55 AM - 1:20 AM UTC

[[G]3101-3am-03]

Observation of exciton dynamics of various microcrystals as revealed by femtosecond transient absorption microscopy

○Tetsuro Katayama¹ (1. Tokushima University)

🎵 Japanese

10:20 AM - 10:45 AM JST | 1:20 AM - 1:45 AM UTC

[[G]3101-3am-04]

Dynamics of light harvesting and energy conversion using the balance between the robustness and fragility of quantum effects

○Akihito Ishizaki^{1,2} (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

🎵 Japanese

10:45 AM - 11:10 AM JST | 1:45 AM - 2:10 AM UTC

[[G]3101-3am-05]

Control of Physical Properties in Multi-Resonance Emitters

○Takuji Hatakeyama¹ (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University)

🎵 Japanese

11:10 AM - 11:35 AM JST | 2:10 AM - 2:35 AM UTC

[[G]3101-3am-06]

Quantitative prediction of rate constants, development of singlet-triplet inverted materials,
and solid-state NMR analysis

○Hironori Kaji¹ (1. Kyoto University)

11:35 AM - 11:40 AM JST | 2:35 AM - 2:40 AM UTC

Closing Remarks

ノイズが生み出すコヒーレンス：高速分子運動による光エネルギー変換

(神戸大分子フォト¹・神戸大院理²) ○小堀 康博^{1,2}

Spin coherence created by noise during the photo-induced energy conversions using molecular motion (¹*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*, ²*Graduate School of Science, Kobe University*) ○Yasuhiro Kobori^{1,2}

The research field of quantum biology has been rapidly developing in recent years. In order to realize quantum applications, it is necessary to develop technologies to understand several phenomena in dynamic excitons in condensed matter through quantum measurements using safe wavelengths and weak light, and to apply this to various fields of light-emitting device development, power generation, medical applications. Although the electron spins are sensitive to environmental fluctuations, the spin states may exhibit quantum coherence. However, the question of how to control quantum states in a noisy environment to achieve practical energy conversion applications remains unexplored in condensed matter systems. The photoexcited states of supramolecules consisting of chromophore coupled systems gives rise to various spin states (quintet, quartet, triplet, doublet, and so on) depending on the properties of the electronic state. This is expected to lead to the development of quantum information science from the dynamic excitons. In this regard, triplet exciton-radical coupled systems and intramolecular triplet-pairs generated by singlet fission (SF) can produce a variety of spin multiplicities simultaneously or sequentially, and thus are candidates for creating advanced molecular functions of quantum information.

Keywords : *Coherence; Energy Conversion; Exciton; Electron Spin; Triplet State*

近年、量子生命学の研究分野が急速に発展している。量子応用を実現するには、安全波長や微弱電磁波を用いた量子計測により、凝縮系の動的な励起子(動的エキシトン)による様々な現象や挙動を理解し¹⁾⁻⁶⁾、発光デバイス、太陽光発電、医療応用など様々な分野にそれら動作原理を展開することが重要である^{1),3),4),5),7),10)}。電子スピンは環境ゆらぎの影響を受けやすいが、一方でスピン状態は室温環境でも量子コヒーレンスを示すことが知られている^{8),9)}。しかしながら上述の実用的エネルギー変換を実現する上で、ノイズに溢れた環境下で量子状態をどのように制御できるのかという重要な課題が残されている。発色団結合系や複合体からなる超分子の光励起状態は、電子状態の性質や立体効果に応じて様々なスピン状態(クインテット、カルテット、トリプレット、ダブレットなど)を生じる⁷⁾⁻¹¹⁾。よってスピン状態に対する動的効果の理解によって、動的エキシトン学理からの量子医療診断や量子センシングの発展などにつながることを期待される。この点で、励起子-ラジカル結合系によるスピン変換¹¹⁾や、一重項分裂(Singlet Fission: SF)^{3),8)-10)}、三重項-三重項消滅(Triplet-Triplet Annihilation)⁷⁾の中間体として生成する様々な励起子ペアは、様々なスピン多重度を同時あるいは逐次的に生じさせることが可能であり、量子情報による高度な分子機能を創出する有力候補となりうる。

我々は、時間分解電子スピン共鳴法やパルス電子スピン共鳴法を用い、様々な光エネルギー変換材料に対する動的エキシトン効果を中間体の構造解析や立体構造変化の観測により詳細に明らかにしてきた¹⁾⁻¹¹⁾。それら知見を元に、MHz から THz に渡る広範な周波数領域の分子運動を活用した光エネルギー変換と、量子コヒーレンスやデコヒーレンスの生成・観測を両立させる新たな取組みを紹介する(Figure 1)。

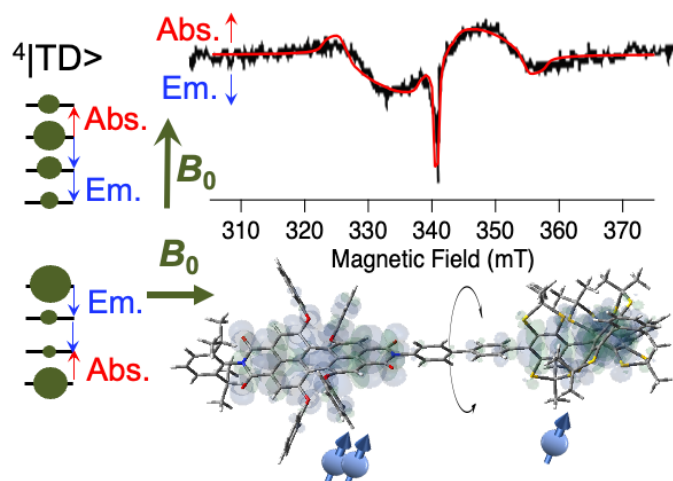


Figure 1. Schematic representations of the electron spin polarization model and the transient EPR spectrum by anisotropic molecular motions of ${}^3\text{PDI}^*\text{-biph-}^2\text{R}\cdot$ in a fluid.

1. Imahori, H.; Kobori, Y.; Kaji, H., *Acc. Mater. Res.* **2021**, 2, 501-514.
2. Hamada, M.; Iwata, T.; Fuki, M.; Kandori, H.; Weber, S.; Kobori, Y., *Commun. Chem.* **2021**, 4, 141.
3. Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 390-400.
4. Jinnai, S.; Murayama, K.; Nagai, K.; Mineshita, M.; Kato, K.; Muraoka, A.; Yamakata, A.; Saeki, A.; Kobori, Y.; Ie, Y., *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10, 20035-20047.
5. Ohta, K.; Tominaga, K.; Ikoma, T.; Kobori, Y.; Yamada, H., *Langmuir* **2022**, 38, 7365-7382.
6. Jagtap, R. A.; Nishioka, Y.; Geddis, S. M.; Irie, Y.; Takanashi, T.; Adachi, R.; Yamakata, A.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Mitsunuma, H.; Kanai, M., *Nat. Commun.* **2025**, 16, 428.
7. Okamoto, T.; Izawa, S.; Hiramoto, M.; Kobori, Y., *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15, 2966-2975.
8. Yamauchi, A.; Tanaka, K.; Fuki, M.; Fujiwara, S.; Kimizuka, N.; Ryu, T.; Saigo, M.; Onda, K.; Kusumoto, R.; Ueno, N.; Sato, H.; Kobori, Y.; Miyata, K.; Yanai, N., *Sci. Adv.* **2024**, 10, eadi3147.
9. Ishii, W.; Fuki, M.; Bu Ali, E. M.; Sato, S.; Parmar, B.; Yamauchi, A.; Mulyadi, C. H.; Uji, M.; Medina Rivero, S.; Watanabe, G.; Clark, J.; Kobori, Y.; Yanai, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 25527-25535.
10. Hayasaka, R.; Sakai, H.; Fuki, M.; Okamoto, T.; Khan, R.; Higashi, M.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y.; Hasobe, T., *Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202315747.
11. Kobori, Y.; Kokado, Y.; Kopp, L. K.; Okamoto, T. Fuki, M. *J. Chem. Phys. in press.*

一次元らせん構造が誘起する特異光スピン機能

(早稲田大学先進理工¹⁾) ○石井あゆみ¹

Tailored Optical Spin Functions via One-dimensional Helical Structures

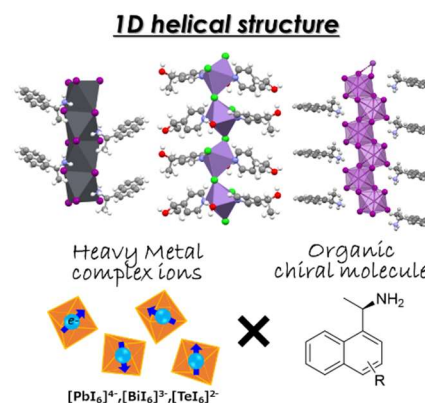
(¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Ayumi Ishii¹

Unique electromagnetic properties have been observed in low-dimensional inorganic crystals with broken spatial inversion symmetry, garnering significant attention in recent years. In particular, heavy-atom systems with strong spin-orbit interactions exhibit distinctive physical phenomena, such as current-induced magnetism and bulk photovoltaic effects. In this study, we developed a method to control one-dimensional helical structures composed of inorganic materials using organic chiral molecules. This approach enabled the detection of circularly polarized light through spin polarization and achieved bulk photovoltaic effects exceeding 15 V.

Keywords : *One-dimensional helical structure, Organic-inorganic hybrid, Broken spatial inversion symmetry, Spin polarization, Bulk photovoltaic effect*

近年、空間反転対称性が破れた異方性のある結晶構造を持つ低次元物質において、Si などの高次元半導体では観測されない特異的な物理現象が報告され、高い注目を集めている。中でも、強いスピン軌道相互作用を持つ重原子系において、電子やフォノンの空間的な閉じ込め効果、トポロジカル効果、超電導、スピン偏極、電流誘起磁性、バルク光起電力効果など、特異的な物理現象を示すことから、新しい半導体材料としてその応用が期待されている。本研究では、光によるスピン偏極状態の形成を利用した新しい光検出技術を創出すべく、重原子からなる一次元らせんナノ物質の特異的な電子・スピン状態を有機無機ハイブリッド構造により制御した新しい光半導体材料とデバイスの創製を行っている。これまでに、重原子から構成されるらせん配列を分子キラリティにより操作した有機無機ハイブリッド材料を創製し、その一次元配列による特異的な電子・スピン状態を利用した新しい光デバイス機能を報告している。例えば、ハロゲン化鉛からなる一次元らせん構造を有する薄膜を用いた光検出素子において、右あるいは左円偏光を選択的に検出することに成功した。円偏光の検出能を示す消光比（左右円偏光の検出感度の比、 R_{LCP}/R_{RCP} ）は 25 を超え、円偏光を直接検出する素子として最高値を達成している¹⁾。本薄膜の著しく高い円偏光選択性と光導電性は、有機キラル分子との相互作用により誘起された Pb と I からなるらせん配列と強いスピン軌道相互作用に起因した巨大な円偏光二色性とスピン偏極状態の形成によるものである。最近では、ハロゲン化鉛の一次元らせん構造に極性を付加することで、15V を超えるバルク光起電力の発現に成功した²⁾。本講演では、新たに設計した有機キラル分子と重原子イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} など) を用い空間反転対称性の破れと異方性を制御した一次元マテリアルについて、その構造と特異的な光・スピン物性についても報告する。

1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274. 2) A. Ishii, et al., *accepted*.



フェムト秒過渡吸収顕微鏡を用いた種々の微結晶系の励起子ダイナミクス観測

(徳大 pLED 研¹、徳大院理工²、JST 創発³)

○片山 哲郎^{1,2,3}

Observation of exciton dynamics of various microcrystals as revealed by femtosecond transient absorption microscopy

○Tetsuro Katayama^{1,2,3} (Institute of post-LED Photonics, Tokushima University¹, Graduated School of Science and Technology, Tokushima University², JST FOREST³)

Energy transfer reactions are important reaction processes in photosynthetic systems such as natural systems and in solar cells as artificial systems. Especially in natural systems, the energy transfer reaction from the light-harvesting system to the photoreaction system is of great importance. In recent years, with the improvement of crystallization technology for these protein systems, photoexcited states and subsequent electron transfer reaction systems at the atomic level have been discussed by free electron X-ray laser experiments. However, because of the difficulty of measuring reactions in microcrystals, the difference in the chemical reaction between the crystalline phase and the solution phase is still unknown. In this study, femtosecond transient absorption spectra and time-resolve emission on the microscope were measured to clarify the energy transfer reaction in the various microcrystals.

Keywords : *Transient absorption microscopy, Ultrafast spectroscopy, Exciton, Excited state dynamics;*

光照射による電子励起状態の生成とそれに続く分子間エネルギー移動反応および電荷分離反応は光化学反応において最も重要な素過程であり、これらの反応速度定数、反応因子を高速分光から理解することは、反応機構解明の基礎的観点からだけでなく高効率光電変換系の設計指針を得る応用的観点からも重要である。これまで液相を中心とする凝縮系で広く研究されてきたが近年では固体結晶系に対する光化学反応の理解が自由電子レーザーによる時間分解 X 線計測の開発により原子レベルで解明されてきている。一方で、固体微結晶系に対する高速分光計測には試料の光退色、観測光の散乱や光学距離が短いことに起因した信号の微弱化など困難な点が多くある。近年、我々は顕微鏡下におけるフェムト秒過渡吸収分光、時間分解発光分光計測を開発し、有機結晶、ハロゲン化鉛ペロブスカイト材料に代表される有機無機半導体結晶、たんぱく質結晶の微結晶系に応用し、固体微結晶系のエネルギー移動反応過程を明らかにしてきた^{[1]-[3]}。発表ではこれらの偏光依存性の観点からエネルギー移動反応の詳細について議論する。

[1] Observation of energy transfer dynamics in a phycocyanin protein crystal by utilizing femtosecond transient absorption microscopy, T. Katayama et al. *JJAP*, **2023**, 62, SG1045-1.

[2] Observation of carrier dynamics in MoS₂ thin layer by femtosecond transient absorption microscopy, T. Katayama et al. *JJAP*, **2023**, 62, SG1029-1.

[3] Observation of electronic spectra modulation in a CH₃NH₃PbBr₃ crystal by utilizing transient absorption microscopy, T. Katayama et al., *JJAP*, **2023**, 62, SG1030-1.

量子効果の維持と崩壊が織りなす光捕集・エネルギー変換ダイナミクス

(東大院理¹・分子研²) ○石崎 章仁^{1,2}

Dynamics of Light Harvesting and Energy Conversion using the Balance between the Robustness and Fragility of Quantum Effects (¹*Graduate School of Science, University of Tokyo*, ²*Institute for Molecular Science*) Akihito Ishizaki^{1,2}

Any quantum systems can never be regarded as “isolated systems.” Quantum systems are always in contact with “the outside world,” and hence, their quantum natures are sometimes sustained and sometimes destroyed. In condensed phase molecular systems, quantum systems are affected by the huge number of dynamic degrees of freedom such as solvent molecules, amino acid residues in proteins, and so forth. Balance between robustness and fragility of the quantum natures may dramatically alter behaviors of chemical dynamics and spectroscopic signals. In this presentation, we will be talking about two topics related to this subject.

The first topic is regarding natural photosynthetic systems. The energy conversion of oxygenic photosynthesis is triggered by primary charge separation in proteins at the photosystem II reaction center. Here, we investigate the impacts of the protein environment and intramolecular vibrations on primary charge separation at the photosystem II reaction center. This was accomplished by combining the quantum dynamic theories of condensed phase electron transfer with quantum chemical calculations to evaluate the vibrational Huang–Rhys factors of chlorophyll and pheophytin molecules. We report that individual vibrational modes play a minor role in promoting charge separation, contrary to the discussion in recent publications. Nevertheless, these small contributions accumulate to considerably influence the charge separation rate, resulting in sub-picosecond charge separation almost independent of the driving force and temperature. We suggest that the intramolecular vibrations complement the robustness of the charge separation in the photosystem II reaction center against the inherently large static disorder of the involved electronic energies.

The second topic is about a model photovoltaic system. In organic photovoltaic systems, a photogenerated molecular exciton in the donor domain dissociates into a hole and an electron at the donor-acceptor heterojunction and subsequently separates into free charge carriers that can be extracted as photocurrents. The recombination of the once-separated electron and hole is a major loss mechanism in photovoltaic systems, which controls their performance. Hence, efficient photovoltaic systems need built-in ratchet mechanisms, namely, ultrafast charge separation and retarded charge recombination. To obtain insight into the internal working of the experimentally observed ultrafast long-range charge separation and protection against charge recombination, we theoretically investigate a potential ratchet mechanism arising from the combination of quantum delocalization and its destruction by performing numerically accurate quantum-dynamics calculations on a model system. We demonstrate that the non-Markovian effect originating from the slow polaron formation strongly suppresses the electron-transfer reaction back to the interfacial charge-transfer state stabilized at the donor-accepter interface and that it plays a critical role in maintaining the long-range electron-hole separation.

いかなる量子系も純粋な孤立系とは見なし得ず、常に何らかの外界と接触することで、ときに量子性が破壊され、ときには量子性が頑健に保持される。殊に複雑な分子系においては量子性の維持と崩壊のバランスが化学反応ダイナミクスの様態に大きな影響を及ぼし得るため、「多自由度ゆえに生じる揺らぎや摩擦に曝されながら量子効果はどのような影響を受けるのか」を理解することは重要な課題である。光合成初期過程や有機太陽電池系など光捕集系における動的過程は、そのような量子散逸系の顕著な例である。近年のフェムト秒レーザーを用いた非線形超高速分光技術の成熟により、光合成系初期過程や太陽電池系の分子科学研究は新たなフェーズを迎えている。非線形超高速レーザー分光法により、タンパク質の運動による色素の電子状態の動的揺らぎや複数の色素に広がる電子励起の量子力学的非局在化状態、タンパク質内部でのエネルギーの流れなど、ダイナミクスや量子力学的現象が詳細に観測できるようになり、量子物理学研究の対象としても興味を持たれるようになった。

本講演では、タンパク質に内包された色素分子間に広がる量子力学的非局在効果およびタンパク質が色素分子の電子状態に誘起する動的揺らぎの大きさや時間スケールに着目することで、従来の理論枠組では記述不可能なパラメータ領域で起こるエネルギー移動や電子移動反応の動態、特に天然光合成の状況に対応するパラメータ領域でこそエネルギー移動の速度が最適化されていることを議論したい。また、近年盛んに議論されるようになった緑色植物などの光化学系Ⅱにおける初期電荷分離反応について、分子内振動とタンパク質が誘起する揺らぎが果たす役割を解析した最近の結果を紹介する。

さらに、光合成初期過程の理論研究で得た洞察をもとに、有機太陽電池系における高速電荷分離反応とその再結合反応防御について量子力学的非局在化状態とその破壊という観点から解析した結果について紹介したい。本研究では、有機物質における電子フォノン相互作用による小ポーラロン形成および移動電荷の量子非局在化状態とそのデコヒーレンスとの競合に着目し、電荷の輸送ダイナミクスと小ポーラロン形成のダイナミクスを同時に正しく記述する量子ダイナミクス計算を行った。その結果、小ポーラロン形成過程が有限の時間をかけて「超高速電荷移動を可能とする電荷の量子非局在化状態」のデコヒーレンスを引き起こし、電荷移動を遅いインコヒーレントな過程へと転移させた結果として電荷再結合を遅らせる「非マルコフな量子古典ラチェット機構」が発現し得ることを議論したい。

- [1] G. D. Scholes et al. *Nature* **543**, 647 (2017).
- [2] A. Ishizaki & G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **130**, 234111 (2009).
- [3] A. Ishizaki & G. R. Fleming, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 333 (2012).
- [4] E. Romero et al, *Nature Phys.* **10**, 677 (2014); F. D. Fuller et al. *Nature Chem.* **6**, 706 (2014).
- [5] Y. Fujihashi, M. Higashi & A. Ishizaki, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4921 (2018).
- [6] A. Kato & A. Ishizaki, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 026001 (2018).
- [7] A. Ishizaki & G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **125**, 3286 (2021).

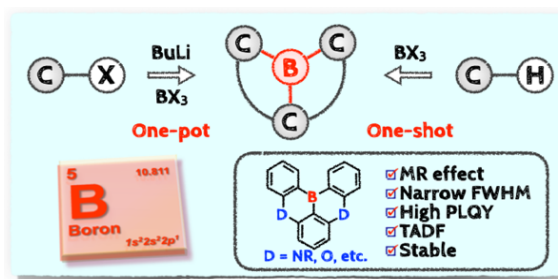
多重共鳴発光材料の特性制御

(京大院理) ○ 畠山 琢次

Control of Physical Properties in Multi-Resonance Emitters (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○ Takuji Hatakeyama

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have gained increasing attention as efficient emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs). The main advantage of TADF-based OLEDs is that they can achieve nearly 100% internal quantum efficiency without the need for precious metals. However, conventional donor-acceptor-type TADF materials have a significant drawback: they exhibit a broad emission spectrum due to substantial structural relaxation in the excited state. To overcome this problem, we proposed to use the multiple-resonance (MR) effect of boron and nitrogen/oxygen atoms. The resulting alternating HOMO-LUMO pattern minimizes singlet-triplet energy gaps and the vibronic coupling between the electronic excitation and stretching vibrations to realize efficient TADF property, narrowband emission with an FWHM of <30 nm, and a high photoluminescence quantum yield. This phenomenon is known as “MR-TADF” and has been extensively investigated in the past few years. In this presentation, I will discuss our recent advancements in MR emitters. *Keywords* : OLED; TADF; Multi-resonance Emitter; Color Purity

熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料¹は、OLED の効率的な発光材料として注目を集めている。TADF 材料を用いた OLED は、貴金属を使用せずにはほぼ 100% の内部量子効率を達成できるが、従来のドナー・アクセプター型 TADF 材料においては、励起状態での構造的緩和が大きいため、発光スペクトルが幅広になるという欠点がある。この問題を解決するために、私たちはホウ素および窒素/酸素原子の多重共鳴 (MR) 効果を利用することを提案した²。その結果、一重項と三重項とのエネルギー差を最小化し、電子励起と伸縮振動との間の振電相互作用を抑制することで、効率的な TADF 特性を実現し、<30 nm の FWHM を持つ狭帯域発光と高い発光量子収率を実現した。この現象は「MR-TADF」として知られ、過去数年間にわたって広く研究されている³。本発表では、MR 発光材料に関する最近の進展を紹介する。



- 1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.
- 2) T. Hatakeyama, K. Shiren. K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777.
- 3) Review: M. Mamada, M. Hayakawa, J. Ochi, T. Hatakeyama, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 1624.

量子化学計算による速度定数の定量的予測、一重項－三重項逆転材料の開発、固体 NMR 解析

(京大化研) ○梶 弘典

Quantitative Prediction of Rate Constants, Development of Singlet-Triplet Inverted Materials, and Solid-State NMR Analysis (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Hironori Kaji

We are currently conducting research on OLEDs based on the following four aspects: a) in-silico design of organic emitters and realization of highly efficient OLEDs, b) quantitative prediction and fundamental understanding of emission processes in OLEDs based on precise quantum chemical calculations, c) quantitative prediction and fundamental understanding of charge transport processes in OLEDs based on multiscale simulations, and d) NMR analysis of OLEDs. Here, we will overview these, and then discuss our recent developments in the following topics. We have recently succeeded in proposing a method to theoretically predict rate constants and quantum yields of all electronic transitions related to emission quantitatively. It also allows quantitative predictions of time evolutions of excitons including the population dynamics, which significantly contributes to the fundamental science of exciton dynamics. Our prediction method is applicable to a wide variety of systems. We recently applied this method to photocatalysts for Alzheimer's disease that inhibits aggregation of amyloid- β peptide with drastically reduced side effects. We will present our recent studies on inverted singlet-triplet materials and solid-state NMR analysis for OLEDs.

Keywords : OLED, Rate Constant, Quantum Chemical Calculation, Inverted Singlet-Triplet, Solid-State NMR

我々は、a) 有機 EL 発光分子の in-silico 設計とデバイス作製、b) 量子化学計算、c) マルチスケールシミュレーション(MSS)、d) NMR 解析の 4 つの観点から、有機 EL に関する研究を進めている。本講演では、有機 EL を包括的に理解するための量子化学的アプローチ、固体 NMR による解析的アプローチ、また、 S_1 エネルギーが T_1 よりも低くなる inverted S_1 - T_1 (iST)材料の新たな開発によるアプローチについて紹介する。

分子における現象を包括的に理解するための量子化学的アプローチ：関係するすべての速度定数の定量的予測

有機 EL の特性向上を目指す上で、高特性発光材料の開発は極めて重要である。例えば、最近の高特性発光材料である熱活性化遅延蛍光(TADF)材料¹⁻³⁾では、その発光過程は複数の素過程からなっていることから、その発光機構を包括的に理解することが必要となってくる。これらの基礎および応用面で発展を目指し、我々は、発光に関わるすべての電子遷移の速度定数、量子収率を定量的に予測する手法の開発に取り組んできた⁴⁻⁷⁾。この手法を様々な発光分子に適用した結果、実験を行うことなく、発光機構や発光特性を定量的に予測することに成功した。また、励起子のダイナミクス(時間発展)を定量的に予測することも可能となった。このようなアプローチは、動的エキシトンの基礎科学構築に大きく貢献するものと考えている。

さらに最近、東京大学 金井先生、三ツ沼先生らが開発したアルツハイマー病に対する光触媒に対してこの手法を適用した⁸⁾。その結果、本触媒がアミロイド β ペプチ

ド存在下では分子凝集を効果的に抑制する一方、非存在下では副作用を大幅に低減することを、理論面で説明することに成功した。この例からわかるように、本手法は極めて広い分野へ展開可能な、汎用性の高い手法であると考えられる。速度定数を基礎とする様々な現象に対し、その包括的理解を可能にする学理基盤になりうると期待している。

非晶薄膜中における分子構造を解明するための固体 NMR 的アプローチ

上記の速度定数は、分子の構造にも依存する。計算に用いた分子構造が実際のデバイス内での構造を正しく反映しているか、その検証は重要である。しかし、有機 EL 素子内で発光分子は非晶状態にあるため、これまでその構造を実験的に明らかにすることは困難であった。我々は、非晶状態においても精密な構造解析が可能な固体 NMR 法を用い、その解析を試みている。最近、動的核分極 NMR 法を用い、TADF 分子におけるドナー-アクセプター間のねじれ角を、非晶状態においても精密に解析することに成功した⁹⁾ので、その結果を報告する。

iST 材料の新たな開発によるアプローチ

S_1 エネルギーと T_1 エネルギーが逆転する iST 現象に関する研究は、1970 年代に理論的に提唱され^{10,11)}、1980 年に実験面での研究が始められたが¹²⁾、その後の展開はほとんど見られなかった。その再燃は、2019 年の de Silva の理論計算¹³⁾によるであろう。これを皮切りに iST に関する理論・計算に関する研究が活発に進められつつある。その一方、実験的な研究は数える程度しかない^{14,15)}。今回、我々のグループで開発した新規コア骨格を有する iST 材料^{16,17)}について、報告する。

本研究全体に関し、関係各位に深く感謝する。本研究は、JSPS 科研費 JP20H05840 (学術変革領域研究「動的エキシトン」)により助成された。機器利用に関し、京大化研国際共同研究・共同利用拠点、京大化研および京大 ACCMS のスパコンシステムに深く感謝する。

- 1) H. Uoyama *et al.*, *Nature* **492**, 234 (2012).
- 2) H. Kaji *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 8476 (2015).
- 3) Y. Wada *et al.*, *Nat. Photon.* **14**, 643 (2020).
- 4) K. Shizu and H. Kaji, *J. Phys. Chem. A*, **125**, 9000 (2021).
- 5) K. Shizu and H. Kaji, *Commun. Chem.*, **5**, 53 (2022).
- 6) K. Shizu, Y. X. Ren, and H. Kaji, *J. Phys. Chem. A*, **127**, 439 (2023).
- 7) K. Shizu and H. Kaji, *Nat. Commun.*, **15**, 4723 (2024).
- 8) M. Furuta *et al.*, *Adv. Sci.*, **11**, 2401346 (2024).
- 9) K. Suzuki and H. Kaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 16324 (2023).
- 10) W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5968 (1975).
- 11) H. Kollmar and V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **48**, 223 (1978).
- 12) W. Leupin and J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6068 (1980).
- 13) P. de Silva, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5674 (2019).
- 14) Li, J. *et al.* *Dyes and Pigments* **203**, 110366 (2022).
- 15) N. Aizawa *et al.*, *Nature*, **609**, 502 (2022).
- 16) Y. Kusakabe *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **17**, 061001 (2024).
- 17) R. Okumura, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **63**, e202409670 (2024).