

報道機関 各位

国立大学法人電気通信大学

有機蛍光とは異なる新しい有機りん光の分子設計指針の発見

【ポイント】

- * 有機りん光に特有の分子設計指針を明瞭化
- * 励起光照射停止後に数秒高効率で赤色に強く発光する有機分子の開発に成功
- * 多標識イメージングや高精度な高速 2 次元酸素濃度マッピング技術への応用に期待

【概要】

電気通信大学大学院情報理工学研究科基盤理工学専攻の林希久也助教と同専攻平田修造准教授らは、長波長域の有機物からのりん光（※1）の収率を大きく向上させるための分子設計指針を見出しました。

有機分子の中には可視光域で 100% 近くの高効率の蛍光（※2）を示す分子が数多く存在します。一方で、この 5 年で適切な媒体中に分散すると高効率の有機りん光を示す有機分子が報告されていますが、蛍光分子に使われるような共役発色団（※3）の側面に典型元素（※4）を含む置換基を導入する手法では、赤色や近赤外波長域の有機りん光の収率は依然小さい状況でした。

本技術では、典型元素が共役発色団骨格の垂直方向から作用する置換基の数を増加させると有機りん光の収率が増加していくことを見出しました。本分子設計指針の明瞭化により、今後深赤色や近赤外域で高い有機りん光収率を有する有機分子の登場が期待されます。このような長波長域の高効率有機りん光分子を用いたナノ粒子は、発光イメージングのラベル数の増加や高精度の高速 2 次元酸素濃度マッピングへの応用が期待されます。

本研究の成果は、2026 年 3 月 17 日に Nature Communications 誌にオンライン公開されました。

【背景】

有機色素の発光は、バイオイメージングをはじめとする分野から、照明や有機 EL 素子などの光電子デバイスに至るまで、幅広い用途に利用されており、私たちの生活に不可欠なものになっています。有機分子からの発光は、発光過程で電子スピン（※5）の反転を伴わない蛍光と、電子スピンの反転を伴うりん光に大別されます。高効率蛍光を得るための有機分子の設計としては、典型元素からなるドナー基（※6）とアクセプター基（※7）を長い共役（ π ）発色団に水平に置換させた分子が代表的であり、レーザーや二光子吸収（※8）を用いた 3 次元蛍光イメージングに応用されています^[1, 2]。高効率なりん光は重金属を含む錯体ですでに全可視光波長域で実現されており、その分子は有機 EL 素子を用いた薄膜ディスプレイや照明に搭載されています^[3]。

重金属を用いない有機分子からの有機りん光は、重金属錯体からのりん光と比較してりん光寿命が長く、励起光の照射停止後に通常の 2 次元光検出器（※9）で発光の減衰が確認可能となります。それゆえ、重金属錯体からのりん光の応用と異なるような、自家蛍光に依存しない高コントラスト

イメージング、多標識イメージング（※10）、そしてりん光寿命イメージング（※11）への応用が提案されてきています^[4]。この12年で蛍光を発する分子と類似した π 発色団や置換基からなる有機分子が報告されているものの、特に長波長域ではりん光収率（※12）が低い状況です^[5]。もし、有機蛍光と有機りん光で異なる基本的な設計指針が明確になれば、赤から近赤外波長域においても有機りん光収率の向上に大きく貢献するものになります。

【成果】

電気通信大学の林希久也助教と平田修造准教授らの研究グループは、 π 発色団の垂直方向から典型元素をスルースペース相互作用（※13）を活用しながら置換していくと、その置換数の増加とともに長波長域の有機りん光の収率が向上していくことを見出しました（図1a）。

当該グループは、赤色有機りん光放射能を有するジベンゾ[g,p]クリセン（DBC）からなる π 発色団の水平方向にセレン（Se）原子を導入した有機分子を作製しました。水平方向のSe原子を1つから順に4つまで増加させると赤色有機りん光の収率が減少していくことが確認されました（図1b, 左）。一方で、DBC発色団の面外の垂直方向からSe原子が π 発色団との間にスルースペース相互作用を有するような置換基を導入すると、その置換基の数の増加とともに赤色有機りん光の収率が増加していくことが確認されました（図1b, 右）。

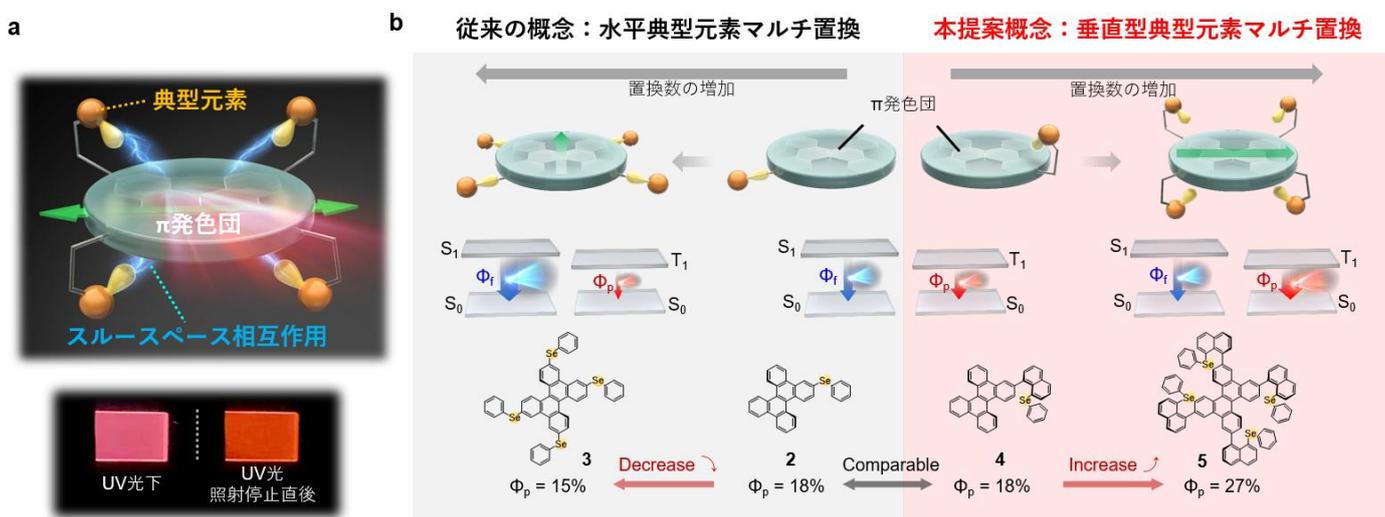


図1 垂直型典型元素置換数の増加に伴う長波長有機りん光の増強(Φ_p :りん光収率)

当該グループではさまざまな分光計測を通して、最低三重項励起状態(T_1)からの輻射遷移速度(k_r^T)（※14）が非輻射遷移速度(k_{nr}^T)（※15）よりも小さいことが長波長域までの有機りん光の収率が向上しない原因であることを定量化してきました。 k_r^T と k_{nr}^T に関する理論式（図2）は、1960年代にすでに総説に摂動論に基づき説明されていました^[6,7]。

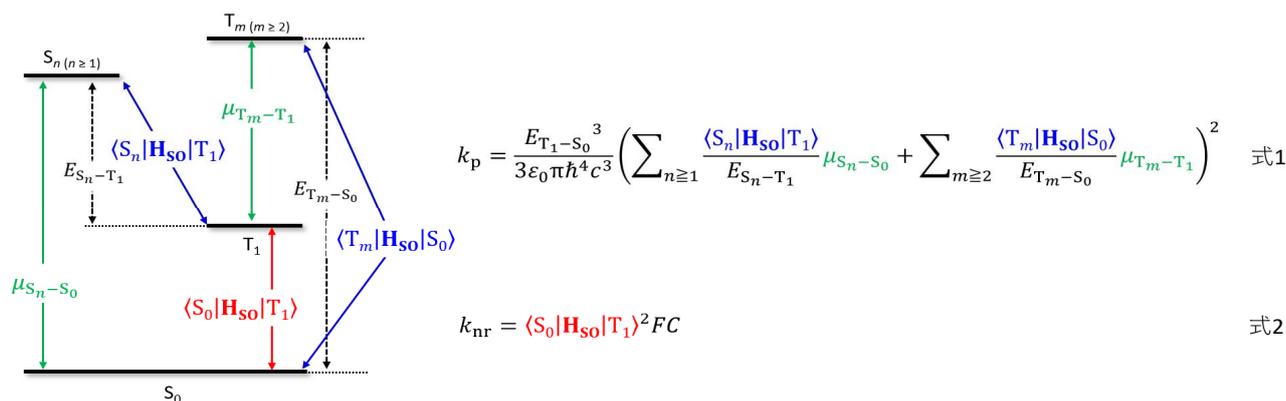


図2 最低三重項励起状態(T_1)からの輻射遷移速度(k_r^T)と非輻射遷移速度(k_{nr}^T)の制御因子

図2中の式1に基づく場合、 k_r^\uparrow は n 次($n \geq 1$)の一重項励起状態(S_n)と T_1 の間のスピン軌道相互作用($\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$)と S_n と S_0 の間の遷移双極子モーメント($\mu_{S_n-S_0}$) (※16)の積が大きい時、そして m 次($m \geq 2$)三重項励起状態(T_m)と基底状態(S_0)の間のスピン軌道相互作用($\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$) (※17)と T_m-T_1 間の遷移双極子モーメント($\mu_{T_m-T_1}$)の積が大きい時に大きくなります。また図2中の式2から、 k_{nr}^\uparrow は T_1 と S_0 の間のスピン軌道相互作用($\langle T_1 | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$)が大きい時に増加します。2018年までは2000年以降の多くの新規有機分子に対して、 k_r^\uparrow と k_{nr}^\uparrow が仮定なしに実験的に定量化されてこなかったため、図2中の式1や式2と有機分子構造との間の関係が曖昧でした。当該グループでは2018年から k_r^\uparrow と k_{nr}^\uparrow のそれぞれに関して、光学計測値と量子化学計算値の相関性を統計的に確認することで、図2中の理論式に基づいて多くの有機分子のりん光性能を推定できることを報告してきました^[3,8]。最近では垂直方向からの典型元素のスルースペース相互作用は、選択的に $\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$ や $\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$ を増加させる役割があることで、 k_r^\uparrow が選択的に増強され、長波長域でも有機りん光収率が向上することを報告しています^[9]。さらに、式1や2に基づく、大きな $\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$ と協働する $\mu_{S_n-S_0}$ を有する分子設計の指針や、大きな $\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$ と協働する $\mu_{T_m-T_1}$ が得られるような分子設計の指針が見出されれば、さらに k_r^\uparrow が選択的に増強され、長波長域であってもさらに有機りん光の収率を増加させることができます。今回当該グループでは図3aのような分子らを合成し解析を進めました。これまでと同様に k_r^\uparrow と k_{nr}^\uparrow に関して、式1や式2に基づいて計算された値と、光学計測により得られた値との間に良好な相関関係が確認されました(図3b)。

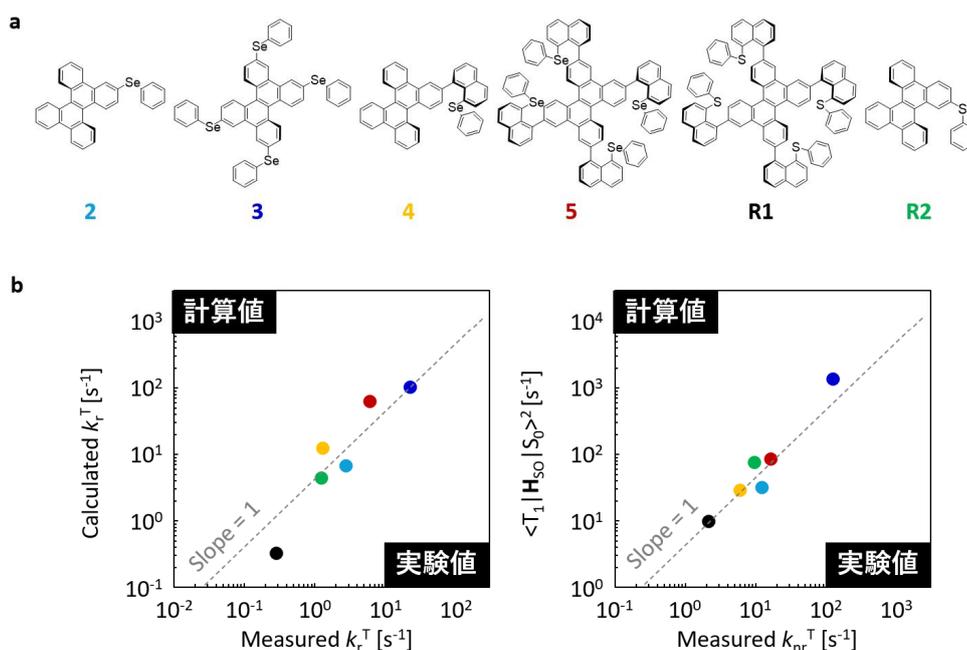
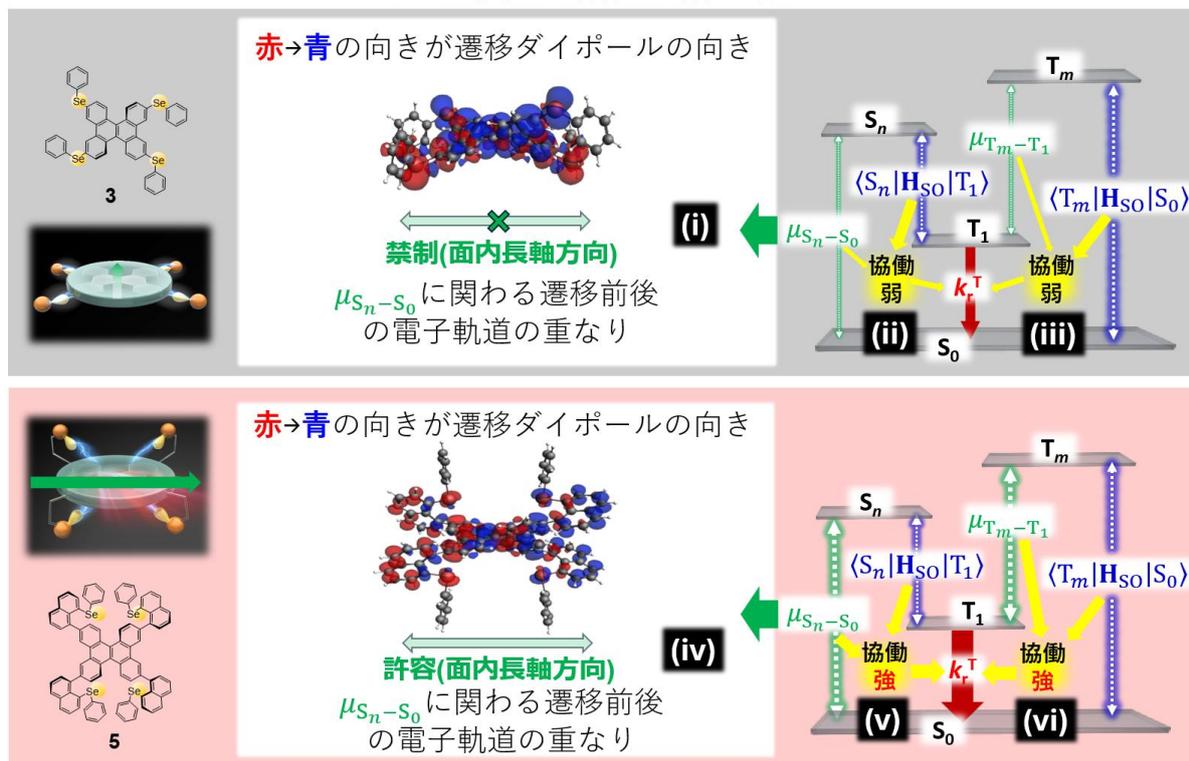


図3 垂直型典型元素置換分子を含む分子群における k_r^\uparrow と k_{nr}^\uparrow に関する実験値と計算値の相関性

水平型典型元素置換では分子2から分子3のように置換基を増加させると、 $\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$ が大きい状態において、 π 発色団の面内長軸方向の S_n-S_0 遷移双極子が相殺される結果 $\mu_{S_n-S_0}$ が小さくなります(図4, (i))。また、 $\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$ が大きい状態においても、 π 発色団の面内長軸方向の T_m-T_1 遷移双極子が相殺されて $\mu_{T_m-T_1}$ が小さくなります。それゆえ $\mu_{S_n-S_0}$ が $\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$ と協働しにくく(図4, (ii))、 $\mu_{T_m-T_1}$ も $\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$ と協働しないことで(図4, (ii))、 k_r^\uparrow が伸び悩み、有機りん光収率が向上していかないことがわかりました。一方で、垂直型典型元素のスルースペース置換では、分子4から分子5のように置換基数の増加とともに、 π 発色団の面内長軸方向由来の大きな $\mu_{S_n-S_0}$ や $\mu_{T_m-T_1}$ が有効的に活用できることが確認されました(図4, (iv))。この $\mu_{S_n-S_0}$ と $\langle S_n | \mathbf{H}_{SO} | T_1 \rangle$ の協働性の増加(図4, (v))、および $\mu_{T_m-T_1}$ と $\langle T_m | \mathbf{H}_{SO} | S_0 \rangle$ の協働性の増加(図4, (vi))により、 k_r^\uparrow がさらに選択的に増強され、長波長域であっても有機りん光の収率を増加させることができます。この分子設計指針は、ドナー基とアクセプター基が π 発色団に水平に結合して、蛍光量子収率を増強させ

るといふ従来の有機蛍光分子の設計指針とは異なるものになります。

水平型典型元素置換数の増加



垂直型典型元素(スルースペース)置換数の増加

図 4 垂直型典型元素置換数の増加に発色団面内遷移双極子モーメントの活用による高次励起状態が関与するスピン軌道相互作用と遷移双極子モーメントの協働性の増加

垂直方向から π 発色団に向けてスルースペース相互作用が働く置換基は十分検討されていません。また π 発色団自体に関しても、スピン軌道相互作用と協働してより大きな遷移双極子を誘起させる上では、従来の一般的な π 発色団とは異なる要素が重要となる可能性もあります。これら置換基と π 発色団の要素の追究により、赤や近赤外波長のりん光の収率を蛍光のレベルにまで向上させる有機分子の登場が期待されます。

【今後の期待】

蛍光イメージングでは異なる蛍光色を用いることで多標識化が可能ですが、そのためには短い励起波長を用いる必要があります。しかし、短波長光励起時には自家蛍光が発現しやすいため、さまざまな蛍光色の蛍光強度を用いた生体イメージングは広く活用されていません。一方、励起光停止後に長く放射される有機りん光は、自家蛍光に依存せずに CCD や CMOS などの 2 次元光検出器で計測することができます。それゆえ、有機りん光色の多色化につながる長波長域までの有機りん光収率を向上させる本技術は、自家蛍光が問題となるようなイメージング領域における多標識化に貢献するものになります。また、その有機りん光色数の増加に加え、有機りん光の減衰時間の違いも CCD や CMOS で計測すると、イメージングの標識数を更に増加させた簡易的な 2 次元イメージングが可能となります。さらに、有機りん光の減衰時間の違いの高解像 2 次元マッピング(りん光寿命イメージング顕微鏡(PLIM))に関して、最近当該研究グループは有機りん光を示すナノ結晶粒子を用いると、高速かつ高精度な酸素濃度マッピングが 2 次元光検出器を用いて可能となることを提案しています^[10]。外部からのストレス時における組織の酸素濃度の 2 次元変化は比較的早く起こることが知られており、高精度かつ高速な酸素濃度マッピング技術が健康科学分野において重要になってきています。本成果による分子設計指針により、深赤色や近赤外長波長域のより高効率な有機りん光分子が登場してくれば、そのような分子は生体深部からの高速酸素濃度マッピングを行うような

技術に貢献することが期待されます。

<参考文献>

- [1] Albota, M. et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science* 281, 1653-1656 (1998).
- [2] Sandanayaka, A. S. D. et al. Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor. *Appl. Phys. Express* 12, 061010 (2019).
- [3] Baldo, M. A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 395, 151-154 (1998).
- [4] Hirata, S. Recent advances in materials with room-temperature phosphorescence: Photophysics for triplet exciton stabilization. *Adv. Opt. Mater.* 5, 1700116 (2017).
- [5] Hirata, S. Molecular physics of persistent room temperature phosphorescence and long-lived triplet excitons. *Appl. Phys. Rev.* 9, 011304 (2022)
- [6] Lower, S. K. & El-Sayed, M. A. The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules. *Chem. Rev.* 66, 199-241 (1966).
- [7] Schlag, E. W., Schneider, S. & Fischer, S. F. Lifetimes in excited states. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 22, 465-526 (1971).
- [8] Hirata, S. Intrinsic analysis of radiative and room-temperature nonradiative processes based on triplet state intramolecular vibrations of heavy atom-free conjugated molecules toward efficient persistent room-temperature phosphorescence, *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 4251-4259 (2018).
- [9] Mulimani, R. K. et al. Selective lower-occupied through-bond interactions for efficient organic phosphorescence enabling high-resolution long-wavelength afterglow, *Adv. Mater.* 37, 2502611 (2025).
- [10] Shimura, R. et al. Oxygen quantification based on the persistent phosphorescence lifetime of host-guest nanocrystals, *ACS Materials Lett.* 7, 2049-2055 (2025).

(論文情報)

掲載誌 : *Nature Communications*

タイトル : Vertical substitution strategy to enable cooperation between spin-orbit coupling and transition dipoles for organic phosphorescence

著者 : Kikuya Hayashi, Riku Shimura, Ryo Miyashita, Shuzo Hirata

論文 URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-026-70371-w>

DOI : 10.1038/s41467-026-70371-w

公開日 : 2026年3月17日

(外部資金情報)

本研究は JST 創発的研究支援事業 (JPMJFR201T) および日本学術振興会 科学研究費助成事業 学術変革領域研究 (A)「高度 π 分子体の 3 重項エンジニアリング」(課題番号 : 25H01260)、基盤研究 B (課題番号 : 24K01567) の助成を受けて行われました。

(用語説明)

※1 : リン光

電子が励起状態から基底状態に電子スピンの向きを反対に変化させて戻る過程で放射される光

※2 : 蛍光

電子が励起状態から基底状態に電子スピンの向きを変化させずに戻る過程で放射される光

※3：発色団

有機化合物が色を持つために必要な原子の集まった骨格の事を指します。りん光の場合は、りん光の色を決定する上での原子の集まった骨格の事を指します。

※4：典型元素

周期表の1族、2族、13族から18族の元素のことを指します。

※5：電子スピン

電子の量子状態を決定する重要な量子数の一つで、上向きスピンと下向きスピンの2つの状態をとります。

※6：ドナー基

電子を供与するグループからなる置換基のことを指します。

※7：アクセプター基

電子を受容するグループからなる置換基のことを指します。

※8：二光子吸収

物質が2個の光子を同時に吸収することで、より高いエネルギー状態へ遷移する現象で、非常に光子密度の高いレーザー光などを照射した際に観測されます。

※9：2次元光検出器

物質の移動やレーザーをスキャンなどを介さずに、2次元的に物質の座標を計測することができる光計測機であり、CCDやCMOSなどが代表的な例です。

※10：多標識イメージング

複数の種類の標識（プローブ）を使って、同時に複数の情報や特徴を画像化する技術です。

※11：りん光寿命イメージング

りん光性物質の寿命を測定することで、細胞や組織内の情報を高精度で画像化する技術です。酸素濃度の定量化などに活用されています。

※12：りん光収率

物質が吸収した光のエネルギーに対し、りん光として放出された光のエネルギーの割合を示す値のことを指します。専門的にはりん光量子収率と呼ばれます。

※13：スルースペース相互作用

空間を介して直接的な結合がない原子や分子の間で生じる相互作用を指します。

※14：輻射遷移速度

高い励起状態から低い基底状態へ光を放出して戻る際の、単位時間あたりの確率

※15：非輻射遷移速度

高い励起状態から低い基底状態へ光を放出せずに戻る際の、単位時間あたりの確率

※16：遷移双極子モーメント

電子がある状態から別の状態へ移る際に生じる電氣的な偏りを定量化したもので、値が大きいほどその状態間の遷移が起こる確率が高くなります。

※17：スピン軌道相互作用

電子が持つスピンが軌道運動によって生じる磁場の影響を受けて互いに影響し合う現象のことを指します。

【連絡先】

<研究内容に関すること>

電気通信大学大学院情報理工学研究科 基盤理工学専攻

【職名】 准教授

【氏名】 平田 修造

Tel : 042-443-5264 E-Mail : shuzohirata@uec.ac.jp

<報道に関すること>

電気通信大学総務部総務企画課広報係

Tel : 042-443-5019 Fax : 042-443-5887

E-Mail : kouhou-k@office.uec.ac.jp