

PRESS RELEASE (2024/10/09)

キラルな分子集合体が一重項励起子分裂を促進することを世界ではじめて発見
～太陽電池・光触媒の性能向上や量子スピン材料開発に向けた新しい分子設計指針を開拓～

ポイント

- ① 分子集合体における一重項励起子分裂（シングレット・フィッション、SF）は、太陽電池や有機 EL 素子のエネルギー変換効率を高める応用が期待されていますが、これまで SF を効率よく起こすために必要な分子組織の基本設計指針は得られていませんでした。
- ② キラルな π 電子系発色団の自己組織化ナノ粒子において、対応するラセミ体ナノ粒子では観測されない一重項励起子分裂(SF)に基づく三重項励起子の生成に、はじめて成功しました。
- ③ キラリティー（不斉）が一重項励起子分裂(SF)を促進する発見は、SF の研究分野に新規かつ有用な分子設計指針を与えるものであり、電子スピンの関わるエネルギー科学、量子・情報材料科学、光触媒や生命科学をはじめ様々な先端分野への応用・展開が期待されます。

概要

一重項励起子分裂（SF）は、発色団の分子集合体において光励起された分子（一重項励起状態）が隣接した分子と相互作用し、中間体であるスピン相関三重項励起子対を経て2つの三重項励起子に分裂する励起子増幅現象であり、太陽電池や光デバイスの性能向上への応用が期待されています。SF を高効率化するためには、分子集合体中における発色団の分子配向と配列を制御することが必須ですが、これまで SF を効率よく起こすための分子配向・組織の設計指針は得られていませんでした。

今回、九州大学大学院工学研究院の Ilias Papadopoulos 博士研究員（当時）、君塚信夫教授、同大学大学院理学研究院の宮田潔志准教授の共同研究グループは、九州大学大学院工学研究院の J. Ka-Ho Hui 特任助教（当時）、森川全章助教、金子賢治教授、河原康仁助教、同大学大学院理学研究院の恩田 健教授らと共同して、キラルな（分子不斉を有する）テトラセン発色団が形成するナノ粒子を開発し、キラルな自己組織化が SF の効率化につながることをはじめて明らかにしました。

本研究では、キラル分子の自己組織化が SF を促進するとの独自の着想のもと、キラルな発色団ナノ粒子を開発して実証実験を行いました。その結果、キラルなナノ粒子において、SF とフリーな三重項励起子の生成を観測しました。一方、対応するラセミ体やアキラルなナノ粒子では SF は観測されず、キラル分子組織化が、SF を高効率化する上で有用な新しい指針となることを明らかにしました。今回の成果は、太陽電池や光デバイスの高効率化、光触媒や量子情報科学など幅広い応用が期待されます。

本研究成果は、2024 年 8 月 13 日（現地時間）に Wiley の国際学術誌「Advanced Science」にオンライン掲載されました。

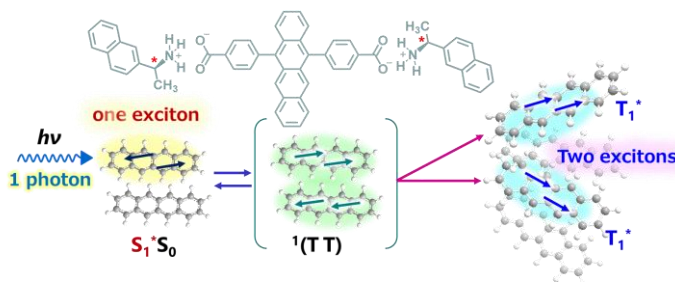


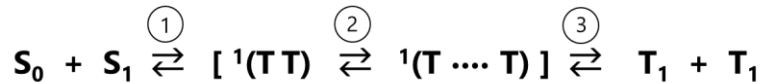
図. キラルな分子組織における一重項分裂と励起子増幅

研究者からひとこと：

本研究は、一重項励起子分裂(SF)がキラル分子の自己組織化で促進されることを実証したはじめての例です。今後は、キラリティーと励起子増幅現象の相関を様々な分子組織系に拡張し、キラル分子組織化 SF の確立と応用展開を目指します。

【研究の背景と経緯】

一重項励起子分裂（シングレット・フィッション、SF）は、1つの光子（フォトン）吸収によって生じた一重項^{*1}励起子^{*2}から2つの三重項^{*1}励起子(T_1)が生成する励起子増幅現象です。SFを太陽電池などの光デバイスに応用することによって、光励起エネルギーの熱エネルギー損失を低減し、キャリアの効率的生成をもたらすなどの、エネルギー変換効率を高める効果が期待されています。固体中で生じるSFの基本過程は、次の3段階の過程から成ります。



一重項励起子分裂(SF)の最初のステップ①： $S_0 + S_1 \rightleftharpoons {}^1(TT)$ において ${}^1(TT)$ 状態は“スピン相関三重項対”と呼ばれ、最も近接した距離で生成した2つの三重項励起子(T)どうしが電子軌道間の重なりで強く相関し（三重項励起子間に強い交換相互作用 (J) ^{*3}が働いている状態）、2分子全体でみるとスピン多重度が1の量子もつれを起こした状態です。二番目のステップ②： ${}^1(TT) \rightleftharpoons {}^1(T \cdots T)$ において ${}^1(T \cdots T)$ は、交換相互作用 (J) が弱まり、電子的な相互作用はないがスピンのコヒーレンスは持続している状態です。また、3番目のステップ③： ${}^1(T \cdots T) \rightleftharpoons T_1 + T_1$ は、スピンの自由度に対するデコヒーレンス過程であり、独立した2つの T_1 状態に解離するプロセスです。SFをエネルギー変換に応用するためには、解離により生成する二つのフリーな三重項励起子を高い効率で生成させることが重要です（図1）。

従来SFは、その必要条件 ($E(S_1) > 2 \times E(T_1)$, $E(S_1)$, $E(T_1)$ はそれぞれ励起一重項 S_1 、励起三重項 T_1 状態のエネルギーレベル) を満たすポリアセン発色団、とりわけペンタセン結晶やその二量体化合物(溶液系)が精力的に研究されてきました。ところが、中間体であるスピン相関三重項対の再結合による S_1 経路の失活を抑制できない問題があり、また上記①～③の各ステップを効率化するための分子配向や配列などの分子組織設計指針は得られていませんでした。

【研究の内容と成果】

本研究グループは、一重項励起子分裂のメカニズムに基づき、上記①～③における2つの三重項励起子の効率的なデコヒーレンスと分離をはかるために、分子不斉（キラリティー）を導入するとい

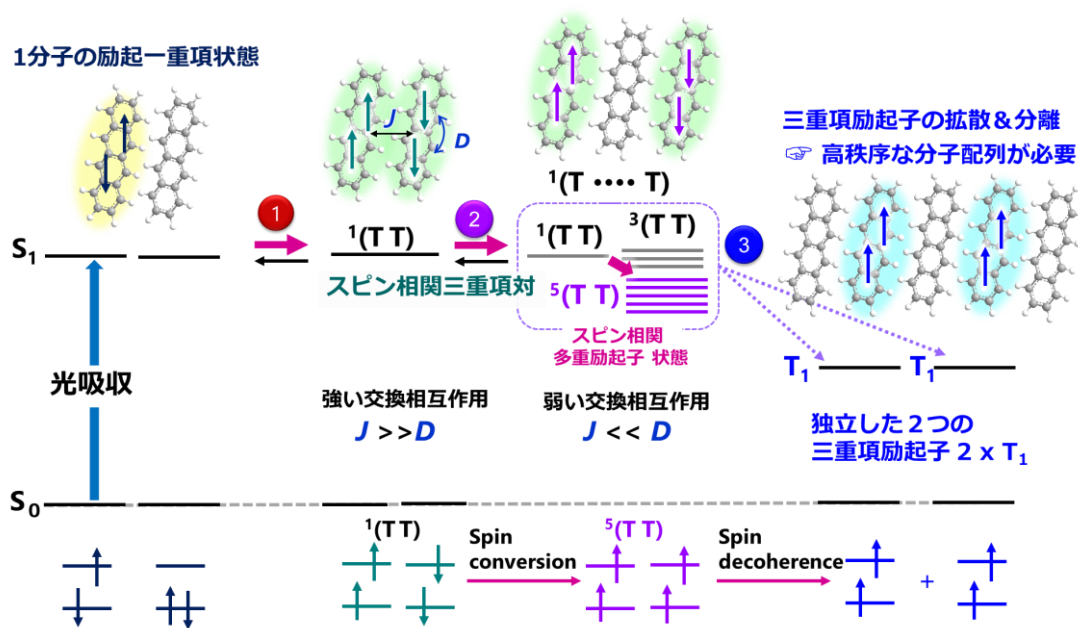


図1. 一重項励起子分裂(SF)の機構（概略図）

発色団の分子集合系に光照射すると、光を吸収した発色団が励起一重項(S_1)状態となる。

う、新規かつ有用な分子組織化原理を開拓しました。発色団間に強い電子的相互作用が働くことは、超高速な SF に基づくスピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ の形成 (ステップ①) にとり必須ですが、逆に相互作用が強すぎて励起子相互作用により S_1 状態のエネルギーレベルが T_1 状態のエネルギーの 2 倍より下がると ($E(S_1) <$

$2 \times E(T_1)$)、SF の効率は下がります。また、スピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ における三重項分子間の交換相互作用 (J) が三重項分子内の双極子-双

極子相互作用 (D) *4 より大きい場合 ($J \gg D$) も、スピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ から元の S_1 状態への再結合による失活によって SF の効率が低下することが知られています (図 1)。発色団の相互作用が強いと、さらにエキシマーなどのエネルギートラップサイトも形成されやすくなり、これらは SF にとってマイナス要因となります。発色団の配向に関しては、隣接する発色団の分子軌道の重なりが最大となる並進対称的な配向をとる場合、分子軌道の位相が打ち消し合うために理論的に SF は起こらないことが知られています。以上より、分子の自己組織化に基づき、SF による励起子増幅を高効率化するための合理的戦略として、(i) 発色団間の距離 r を精密に制御し、(ii) 発色団の配向に一定方向のねじれ角 θ 、 θ' を導入して並進対称性を崩し、 π 電子雲の重なりを調節することによって、発色団間相互作用の大きさをコントロールする方法論が考えられます。これにより、スピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ における分子間スピン交換相互作用 (J) が弱まった $^1(\text{T} \cdots \text{T})$ 状態 ($J < D$) への移行を促進することが可能と考えられます (図 2a,b)。この $^1(\text{T} \cdots \text{T})$ 状態 ($J < D$) は、 $^1(\text{TT})$ と五重項励起子対 $^5(\text{TT})$ などがカップリングしたスピン相関多重励起子状態にあると考えられており (図 1)、この五重項励起子対 $^5(\text{TT})$ を経ることによって得られる 2 つの三重項励起子を、規則的な分子配列に沿って高速に拡散させることによって、再結合による失活を防げるものと期待しました。

SF を検討する発色団としては、ペンタセンに比べてより安定で、かつ SF における分子配向の効果を検討しやすいテトラセン ($E(S_1) \cong 2 \times E(T_1)$) を選択しました。キラル分子組織化には、テトラセンに共有結合的にキラリティーを導入するアプローチと、非共有結合的に導入するアプローチが考えられます。本研究ではスクリーニングに適した非共有結合アプローチをとり、テトラセンジフェニルカルボン酸 $\text{Tc}(\text{COOH})_2$

とキラルなアミン **R-1**, **S-1** からなるイオン対から水分散性ナノ粒子を作製し (図 3)、水分散系試料 (アルゴン雰囲気下) について種々の分光学的測定、電子顕微鏡観察ならびに超高速分光 (フェムト秒ならびにナノ秒過渡吸収分光) を行いました。また図 3 の **2** などのアキラルなアミンを含むイオン対ナノ粒子も同様に作製し、比較検討を行いました。

THF 中において $\text{Tc}(\text{COOH})_2$ は、可視吸収スペクトルにおいて分子分散状態の吸収極大を 492 nm、蛍光極大を 505 nm (蛍光量子収率 50.8%) に与えました。一方、キラルな $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(\text{S-1-H}^+)_2$ ナノ粒

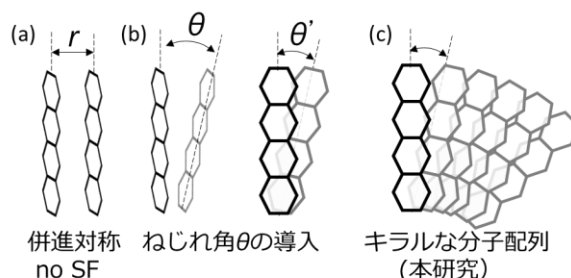


図 2. テトラセン発色団の配向模式図

(a) 併進対称、(b) ねじれ角 θ, θ' の導入、(c) キラル分子配列

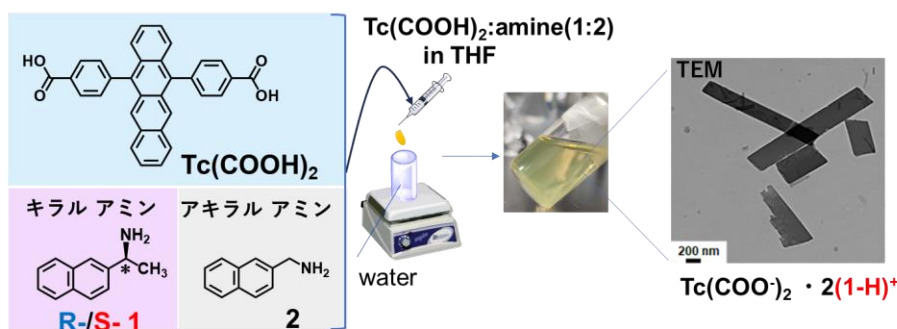


図 3. テトラセンジカルボン酸 $\text{Tc}(\text{COOH})_2$ と種々のアミンからイオン対ナノ粒子水分散液を作成する手法ならびに、 $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2 \cdot 2(1\text{-H}^+)$ ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

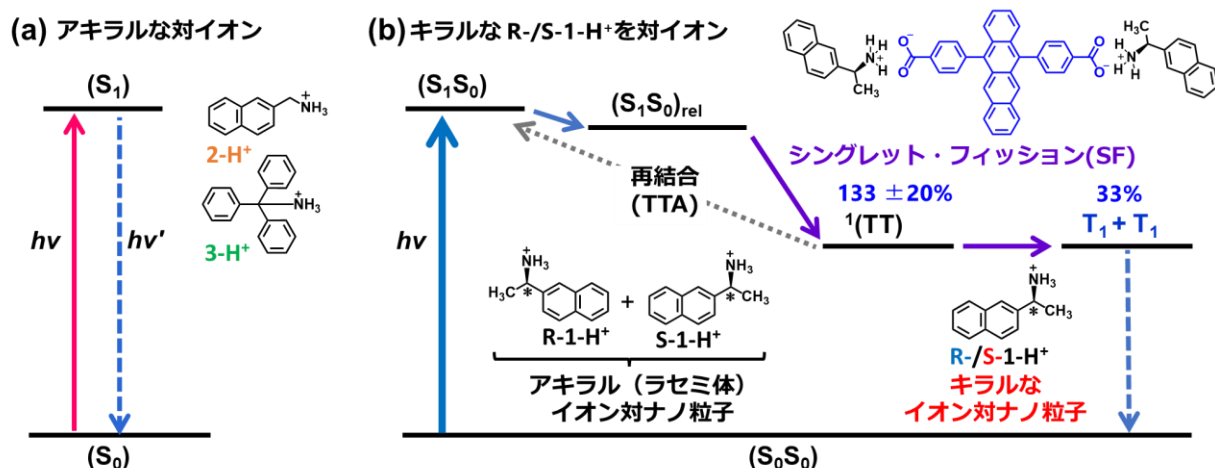


図 4. (a)アキラルなイオン対ナノ粒子、(b)キラルな $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(\text{R-/S-1-H}^+)_2$ ナノ粒子における励起エネルギーの緩和模式図

アキラルな対イオンを有するナノ粒子(a)においては、励起一重項状態(S_1)からの失活がおり、SF は観測されない。一方、キラルな **R(or S)-1-H⁺**を対イオンとするナノ粒子(b)においては、一重項励起子分裂(SF)によるスピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ 、ならびにそのデコヒーレンスによるフリーな三重項励起子の生成が確認された。ここで、ラセミ体(**R-1-H⁺** + **S-1-H⁺**)を対イオンとするナノ粒子の場合、SF によるスピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ は観測されるが、 $T_1 + T_1$ への解離は観測されず、再結合により失活する。

子は、吸収ピークを 498 nm、蛍光極大を 507 nm(蛍光量子収率 6.4%)に与え、また円偏光二色性スペクトルにおいて、テトラセン発色団の吸収体に誘起 CD スペクトルが観測されました。これらの結果は、テトラセン発色団がナノ粒子中でキラルな分子配向環境にあることを示しています。アキラルな $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(2\text{-H}^+)_2$ ナノ粒子においては、吸収・蛍光極大波長ともに長波長シフトが観測され(吸収極大波長 509 nm、蛍光極大波長 515 nm、蛍光量子収率 8.4%)、ナノ粒子中における発色団間相互作用が大きなことが示されました。これらのナノ粒子水分散試料についてフェムト秒ならびにナノ秒過渡吸収分光を行った結果、アキラルな対イオンを含む $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(2\text{-H}^+)_2$ ナノ粒子において、励起一重項状態 S_1 はスピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ を与えることなく失活し、SF は観測されませんでした(図 4 a)。一方、キラルな $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(\text{S-1-H}^+)_2$ ナノ粒子においては、スピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ ならびに $^1(\text{T}\cdots\text{T}) \rightarrow T_1 + T_1$ のデコヒーレンスによるフリーな三重項励起子 T_1 の形成が確認されました(図 4b)。ここで、ラセミ体ナノ粒子においては、SF によりスピン相関三重項対 $^1(\text{TT})$ は形成されるものの、再結合(三重項-三重項消滅、TTA)によりフリーな T_1 を生成することなく失活することが分かりました。以上のように、キラリティーを π 電子系発色団に導入して発色団配向・配列を制御することによって、SF を促進できることがはじめて明らかになりました(図 5)。

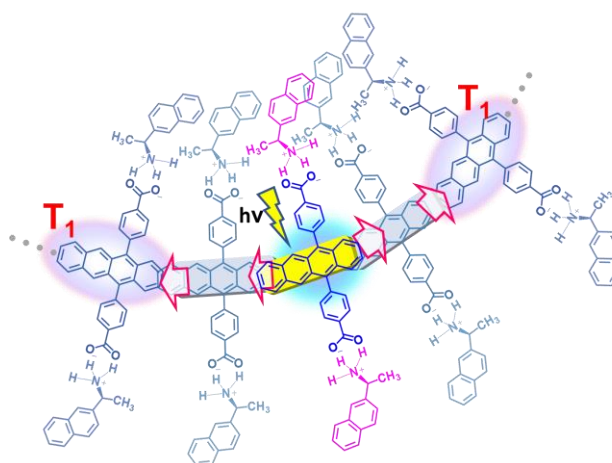


図 5. キラルな $\text{Tc}(\text{COO}^-)_2(\text{S(R)-1-H}^+)_2$ ナノ粒子における SF による励起子増幅と三重項励起子 T_1 形成の模式図

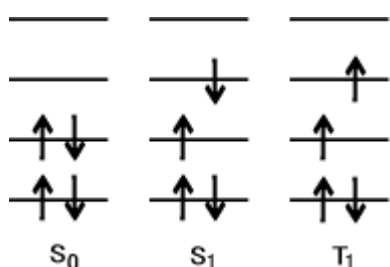
【今後の展開】

これまで一重項励起子分裂(SF)の材料科学は、結晶や蒸着膜などの分子集積系あるいは溶液系における共有結合二量体を主たる研究対象としてきました。キラル分子の自己組織化を SF と融合した本研究を契機として、分子の自己組織化に基づくシングレット・フィッションの研究が広がるものと予想されます。今後は、共有結合を用いてキラリティーを導入し、より高秩序なキラル分子組織化の実現による効率 200%の SF を目指すこと、また分子組織化に基づく励起子増幅材料として太陽電池や光デバイスの機能向上、触媒化学や光センサー、量子情報材料等への幅広い応用と展開が期待されます。

【用語解説】

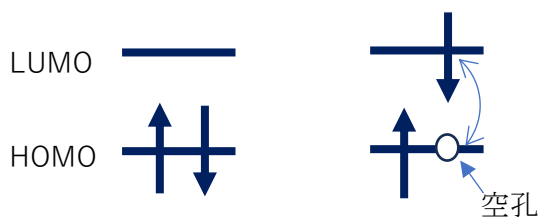
(※1)一重項、三重項

基底状態の分子(S_0)が光エネルギーを吸収すると、HOMO（最高被占軌道）の電子が LUMO（最低空軌道）へ遷移して励起されます。励起状態には、HOMO と LUMO のスピン状態が逆平行な一重項励起状態(Singlet, S)と、平行な三重項励起状態(Triplet, T)があります。基底状態は S_0 , 励起状態は S_1 , T_1 などのように、下付き文字の番号をつけて表します。一般に三重項状態のほうが、相当する一重項状態より電子反発が少ないため、より安定な（＝低い）エネルギー準位にあります。



(※2)励起子（フレンケル励起子）

有機分子の光励起によって HOMO（最高被占軌道）の電子 2 個のうち一つが LUMO（最低空軌道）に上がり、その結果、HOMO に空孔が残され、LUMO に電子が配置された励起状態となります。この HOMO の空孔と、LUMO の励起電子の間にクーロン相互作用が働き、励起電子は空孔に束縛された状態にあります。有機結晶の場合、分子の電子励起状態は分子内に局在化されていますが、有機結晶中を励起子として伝播します。



(※3) 交換相互作用 (J)

電子スピン間に働き、物質中でスピンをそろえようとする量子力学的な力です。 $S=1/2$ の電子スピンの 2 つあるとき、交換相互作用が十分大きければ、 $S=0$ （スピンの向きが逆向きに揃った状態）と $S=1$ （スピンの向きが同じ向きに揃った状態）の状態をつくります。

(※4)双極子－双極子相互作用 (D)

スピンは、磁気モーメントを持っており、スピンの対は磁気双極子として見なすことができます。このため、スピンの間に磁気双極子相互作用が働く三重項や五重項など磁性を示す電子スピンの対においては、スピンの間に磁気双極子相互作用が働きます。

【謝辞】

本研究は日本学術振興会 科学研究費補助金（JP20H05676、研究課題名：光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発、JP22F21788、研究課題名：分子組織化に基づくシングレット・フィッションのイノベーション）の助成により行われました。

【論文情報】

掲載誌：Advanced Science

タイトル：Chirality in Singlet Fission: Controlling Singlet Fission in Aqueous Nanoparticles of Tetracenedicarboxylic Acid Ion Pairs

著者名：Ilias Papadopoulos・Joseph Ka-Ho Hui・森川全章・河原康仁・金子賢治・宮田潔志・恩田健・君塚信夫

D O I : 10.1002/advs.202405864

【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 応用化学部門 主幹教授 君塚信夫（キミヅカノブオ）

TEL：092-802-2832 FAX：092-802-2838

Mail：kimizuka.nobuo.763@m.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