

**世界初！低エネルギーの光を高エネルギーの光に変換し再利用可能にする
“分子組織化フォトン・アップコンバージョン”技術の開発に成功！****概要**

九州大学大学院工学研究院／分子システム科学センター（CMS）の君塚信夫主幹教授／センター長、楊井伸浩助教らの研究グループは、低エネルギーの光を高エネルギーの光に変換するフォトン・アップコンバージョン技術の実用化に必要な、高効率で、太陽光などの弱い光でも機能する、空気中で安定であるという3つの条件を満たす分子組織体を世界で初めて開発しました。

フォトン・アップコンバージョンは、これまで利用できなかった弱いエネルギーの光を利用可能にする技術であり、太陽電池や人工光合成（※1）の効率を飛躍的に向上するといった、再生可能エネルギー技術への応用が期待されます。

本研究成果は、2015年6月9日（火）午前10時（英国時間）に科学誌 Nature 姉妹紙のオンラインジャーナル『Scientific Reports』で公開されました。

背景

これまでの太陽電池では、そのエネルギーの低さから太陽エネルギーの半分を占める近赤外光（※2）を有効活用することは容易ではありませんでした。また、人工光合成（水素エネルギー製造）では可視光を効率よく利用することは難しいとされていました。つまり、従来の太陽光エネルギーの利用技術においては、利用できる光の波長範囲が限られることが大きな問題でした。この問題を解決する可能性があるのが、フォトン・アップコンバージョンという革新的なエネルギー創成技術で、低いエネルギーの光を高エネルギーの光に変換し、これまで使えなかった光も利用できるようになります。現在、様々なフォトン・アップコンバージョンの機構の中でも、レーザーのような強力な光を用いず、太陽光程度の弱い光をアップコンバージョンできる三重項-三重項消滅（triplet-triplet annihilation; TTA）を経る機構（図1）が注目されており、世界中で研究が行われています。このTTA機構によるアップコンバージョンでは通常、ドナー（増感剤）（※3）、アクセプター（発光体）（※4）として働く2種の色素分子を有機溶媒（※5）に溶解させます。まず光を吸収して励起三重項状態（※6）となったドナーがアクセプターに三重項エネルギーを移動し、これにより生じた励起三重項にある2つのアクセプター分子が溶液中を拡散して衝突すると、そのうち1分子が三重項状態よりも高い励起一重項状態となり、アップコンバージョン発光が生じます。すなわち、低いエネルギーしか持たない2つの光子を用いて、より高いエネルギーの1つの光子を生み出すこととなります。

これまでTTAを用いたアップコンバージョンの研究分野では、主にドナー・アクセプター分子の拡散を利用してエネルギーを受け渡すメカニズムが用いられてきましたが、太陽光のような弱い光でも機能し、空気中で安定、かつ高効率という理想的なメカニズムの構築は困難でした。

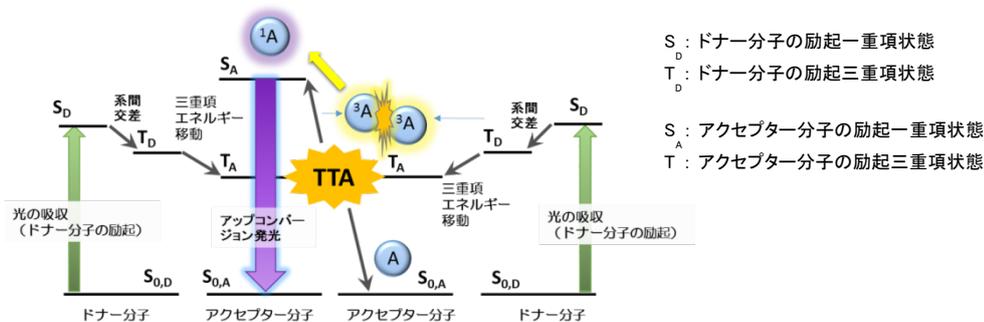


図1. 三重項—三重項消滅機構によるフォトンアップコンバージョン(エネルギーレベル図)

- (1) 光励起されたドナー分子からアクセプター分子への三重項エネルギー移動(TTET)を経て、アクセプター分子の励起三重項状態(T_A)がつけられる。
- (2) 励起三重項状態(T_A)にある2つのアクセプター分子が溶液中で拡散し、衝突することによって
 三重項—三重項消滅(TTA)がおこる(これまでの溶液系における TTA は励起された分子の拡散と衝突が必須)
- (3) その結果、アクセプター分子の高い励起一重項エネルギー状態(S_A)が生成する。
- (4) この高い励起一重項エネルギー状態(S_A)からアップコンバージョン発光(励起光よりも大きなエネルギーをもつ光)が発せられる。

■ 内 容

今回、本研究グループは、分子の自己組織化(※7)を用いるという全く新しいアプローチにより、理想的なアップコンバージョンメカニズムの構築に成功しました(図3)。新たな手法として、アクセプター分子に自己組織性をもたせるため、複数のアミド基(※8)とアルキル鎖(※9)を導入しました。アミド基には、水素結合ネットワーク(※10)を形成し、その分子集合構造を安定化させる役割があり、また、アルキル鎖はアクセプター分子集合体を有機溶媒に安定に分散させます。さらに、研究グループは、アクセプター分子が有機溶媒に溶解した際、自然に形成されるアクセプター分子膜中にドナー分子が効率よく取り込まれるための条件を明らかにしました。その研究成果をもとに、フォトン・アップコンバージョンを示す自己組織化分子システムを世界で初めて開発し、その量子収率は30%と極めて高いことを明らかにしました(2つの光子を1つの光子に変換する過程のため、理論上の最大効率は50%)。

今回開発したアクセプター分子膜中においては、アクセプター発光団が高密度に配列しているため、励起三重項エネルギーが高速に動き回り(エネルギーマイグレーション)、ふたつの励起三重項エネルギーが効果的に出会うことがわかりました。その知見により、太陽光程度の比較的弱い光でアップコンバージョン過程を最適化することに成功しました。さらに、分子膜中に導入された水素結合ネットワークは、酸素(溶存酸素)に対してバリアの役目を果たし、酸素が存在してもアップコンバージョン発光がほぼ保たれるという画期的な特徴を有することが明らかとなりました(図4)。また、溶媒をゲル化した状態や、溶媒が存在しない固体の状態においても、空気中で明確なアップコンバージョン発光が観測されました。すなわち今回開発した自己組織化法は、アップコンバージョン機能を示す様々なソフトマテリアルの創出に有用な発展性の高い手法であることが示されました。

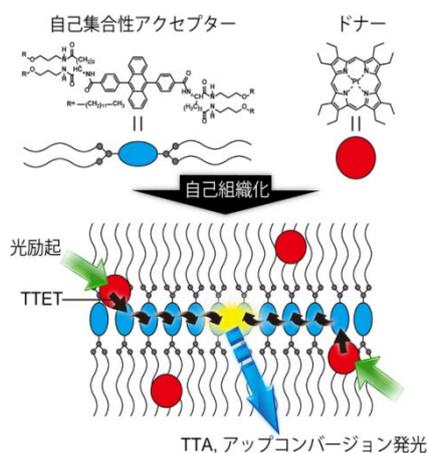


図3. 今回開発された自己組織化光子・アップコンバージョン分子システム

アクセプターが自己集合し、ドナーをその集合体内に取り込む。光により励起されたドナーからアクセプターに三重項エネルギーが移動し(TTET)、アクセプター中で三重項エネルギーが高速に移動した後 TTA を起こし、アップコンバージョン発光を生じる。

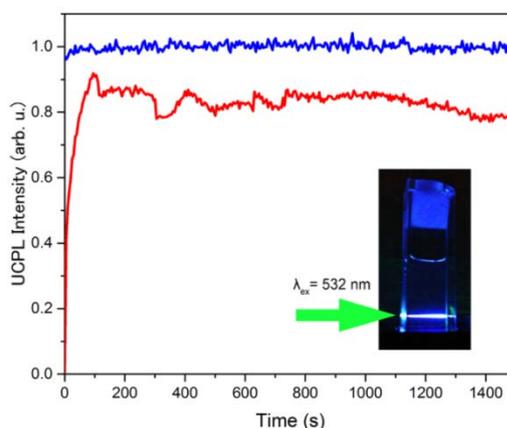


図4. 今回開発した系のアップコンバージョン発光強度の安定性

溶存酸素がない場合(青色)と比べ、溶存酸素が存在する空气中(赤色)でもほとんどアップコンバージョン発光は失われない。緑色の光を入射すると、空气中でも青色の発光が明確に観測される。

■効果・今後の展開

今回開発したアップコンバージョン能を有する分子組織体(図3)は、高効率で、太陽光程度の弱い光(低励起光強度)でも機能し、空气中でも安定なアップコンバージョン発光を示す理想的なものであり、学術的のみならず産業的にも大きな波及効果をもたらす成果です。また、ゲルや薄膜といった様々な形態の材料に展開可能であるため、折り曲げたり伸ばしたりできるフレキシブルなデバイスの基盤材料としても期待されます。将来的に近赤外光を可視光に、また可視光を紫外光にと、より大きなエネルギーの光に変換する色素系へと応用すれば、太陽電池や人工光合成の効率を高めるための画期的な方法論になることが期待されます。

■用語解説

(※1) 人工光合成(水素エネルギー製造)：太陽光の約半分を占める可視光を用いて、水を触媒により分解して水素と酸素を製造する技術。水素を燃やすと水が出るのみなので、究極的にクリーンなエネルギーとして期待されている。

(※2) 近赤外光：可視光領域と赤外光領域の間に位置する 800~2500 nm の波長領域の光。

(※3) ドナー(増感剤)：図1において、光を吸収して励起三重項状態(T_D)となる分子。アクセプターへ三重項エネルギーを与える。

(※4) アクセプター(発光体)：図1において、励起三重項状態(T_D)にあるドナー分子からの三重項エネルギー移動(TTET)を受け、高エネルギーの状態となる分子。

(※5) 有機溶媒：水に溶けない物質を溶かす、常温常圧で液体の有機化合物の総称。

(※6) 三重項状態：分子の電子状態の一つで、分子の基底状態(普通の状態)と励起状態(エネルギーの高い状態)の電子スピンの平行な状態をいう。酸素は基底状態が三重項(電子スピンの平行で同じ向き)であるため、アップコンバージョンに必要な励起三重項状態を失活させる。このため、酸素の影響をいかに無くすかが重要な問題とされている。

(※7) 自己組織化：複数の分子が自発的に安定な秩序構造を与える現象。細胞における細胞膜の形成

など、生命現象を支える重要なプロセスとして知られている。

(※8) アミド基：カルボン酸と1級，あるいは2級アミンという2つの分子が脱水縮合した結合体（図5）。今回開発されたアクセプター分子（図6）において、アクセプター光子とアルキル鎖がアミド基を介して連結されている。

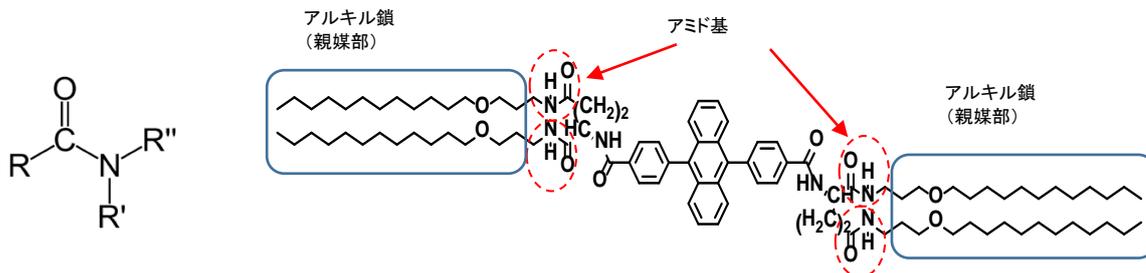


図5 アミド基の一般構造

図6 今回開発したアクセプター分子の分子構造と、アミド基ならびにアルキル鎖部位

(※9) アルキル鎖：炭化水素鎖のこと。図6において、アクセプター分子の集合体を有機溶媒中に安定に分散させる役目がある。

(※10) 水素結合ネットワーク：図3に示したアクセプター分子集合体において、アミド基の導入によりアクセプター分子の間で水素結合が形成されるが、この水素結合があたかも網目（ネットワーク）のように連なって分子集合体を安定化させるもの。

■研究について

本研究の一部は、文部科学省科学研究費基盤研究（S）（課題番号：25220805）「自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発」（研究代表者：君塚信夫）ならびに、JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究（さきがけ）「分子技術と新機能創出」研究領域（研究総括：加藤隆史 東京大学 教授）における研究課題「フォトン・アップコンバージョン分子技術の開拓」（研究代表者：楊井伸浩）の助成を受けて行われました。

【お問い合わせ】

大学院工学研究院／分子システム科学センター(CMS)
主幹教授／センター長 君塚 信夫 (きみづか のぶお)
TEL：092-802-2832
FAX：092-802-2838
Mail：n-kimi@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

助教 楊井 伸浩 (やない のぶひろ)
TEL：092-802-2836
FAX：092-802-2838
Mail：yanai@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp