

圧力で光励起状態分子の分裂を操る！

柔らかな分子で拓く次世代エネルギー変換材料

～静水圧によって一重項分裂を自在に制御するソフトマテリアルの新設計指針を提案～

ポイント

- ① 1つの光励起子を2つの励起子に増やす「シングレット・フィッション (SF)」を、静水圧(圧力)(※1)によって加速・減速できる分子を開発。
- ② 分子をつなぐ柔軟なリンカー構造が圧力応答性の鍵であり、励起状態の反応速度を能動的に切り替えることに成功。
- ③ 圧力で光反応を制御する“ソフトマテリアル設計”の新指針を提示し、光エネルギー変換や光治療への応用に道を拓いた。

概要

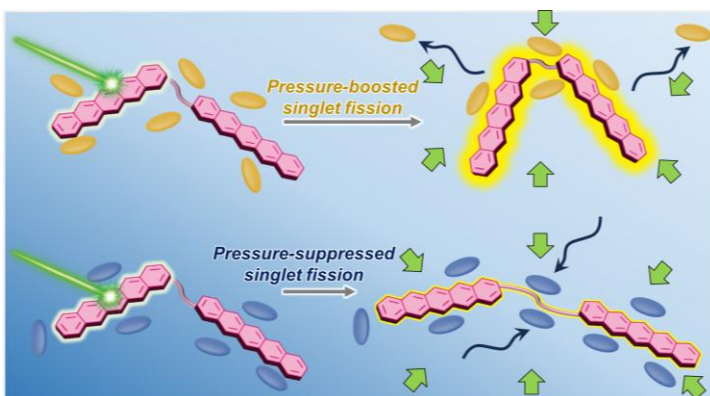
太陽光や可視光エネルギーを効率的に利用するための鍵となる現象として、「シングレット・フィッション (Singlet Fission, SF)」が注目されています。SFとは、光によって生成された一重項励起子が隣接する基底状態分子と相互作用し、2つの三重項励起子(※2)を生み出す過程です。これにより、1つの光子から2つの励起子を得ることができ、光エネルギーの利用効率を向上させることが可能です。しかし、これまでSFを外部刺激によって能動的に制御することは困難でした。

今回、九州大学先端物質化学研究所の福原学教授、慶應義塾大学理工学部の羽曾部卓教授、酒井隼人専任講師、東京科学大学理学院の研究グループは、力学的な外部刺激の一種である静水圧を利用して、分子内SF過程 (intramolecular SF, iSF) を制御することに成功しました。

SF活性をもつペンタセン二量体に、柔軟なアルカンやシクロヘキサンをリンカーとして導入した新しい分子群を設計・合成しました。これらの分子を用いて静水圧下で分光測定を行った結果、励起状態のダイナミクス、すなわちSF反応速度が圧力によって可逆的に変化することを明らかにしました。圧力によってSF速度が加速および減速するという反転現象を初めて実証するとともに、三重項励起子の寿命が圧力によって短縮しながらも生成割合が低下しないという新しい励起子挙動を見いだしました。

今回の発見は、圧力応答型の光エネルギー変換材料や生体環境での光線力学療法への応用が期待されます。

本研究成果は、2025年10月13日(月)に英国 Royal Society of Chemistry の国際学術誌「Chemical Science」にオンライン掲載されました。



SF 光反応過程の圧力制御

福原教授からひとこと：

今回、発見した SF 光反応過程の静水圧による能動的制御、とりわけ使用する溶媒によって加圧状態で生成してくる三重項励起子の逆転現象は、世界で初めての事象でした。当初は信じられない結果でしたが、種々の検証実験により明らかになった時は、非常にエキサイティングでした。

【研究の背景と経緯】

光エネルギーを効率的に利用することは、エネルギー変換技術や光機能性材料の開発において重要な課題です。その中でも、一つの光励起状態から二つの三重項励起子を生成するシングレット・フィッション (Singlet Fission, SF) は、光エネルギーの利用効率を高める有力な手法として注目されています (図 1)。

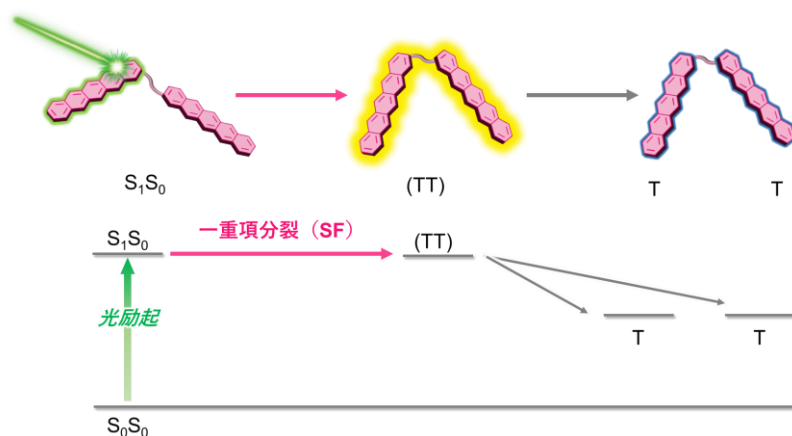


図 1：一重項分裂の概略

基底状態の色素二量体 (S_0S_0) に光を照射すると、光エネルギーを得た片方の色素が光励起一重項状態となる (S_1S_0)。励起一重項状態となった色素はもう一方の色素とエネルギーを共有し、相関した三重項励起子対 (TT) を生成する。続いて、独立した 2 つの三重項 (T) に分裂する。

これまで、テトラセンやペンタセンなどのアセン系分子を用いた SF 系が数多く報告され、基礎的な機構の理解が着実に進んできました。しかし、これらの多くは静的な分子系であり、外部からの刺激によって SF 過程を能動的に制御することは容易ではありませんでした。

近年、この課題を解決する新たな手段として、溶液中で等方的に作用する力学的刺激である「静水圧」が注目されています。静水圧は、分子構造や溶媒環境を精緻に変化させることで、さまざまな光化学反応を制御できることが知られています。しかしながら、SF を能動的に操るための分子設計の原理はまだ明確になっておらず、その解明が重要な課題となっていました。

【研究の内容と成果】

本研究では、静水圧によって分子内シングレット・フィッシュョン (iSF) を能動的に切り替える分子設計の原理を明らかにしました。一連のペンタセン二量体 (Pc-EE-Pc、Pc-CE-Pc、Pc-CA-Pc、図 2a) を合成し、圧力下での iSF と三重項励起子の生成を評価しました。

非極性溶媒のメチルシクロヘキサン (MCH)、中程度の極性をもつトルエン、高極性のジクロロメタン (DCM) を用いて Pc-CE-Pc の SF 速度を比較したところ、MCH およびトルエン中では圧力の増加により SF が抑制されました。一方、DCM 中では圧力によって SF が加速することが明らかになりました (図 2b)。これは、圧力印加によって溶媒和状態が変化し、極性溶媒では脱溶媒和が進行して励起状態がよりコンパクトになるためと考えられます (図 2c)。

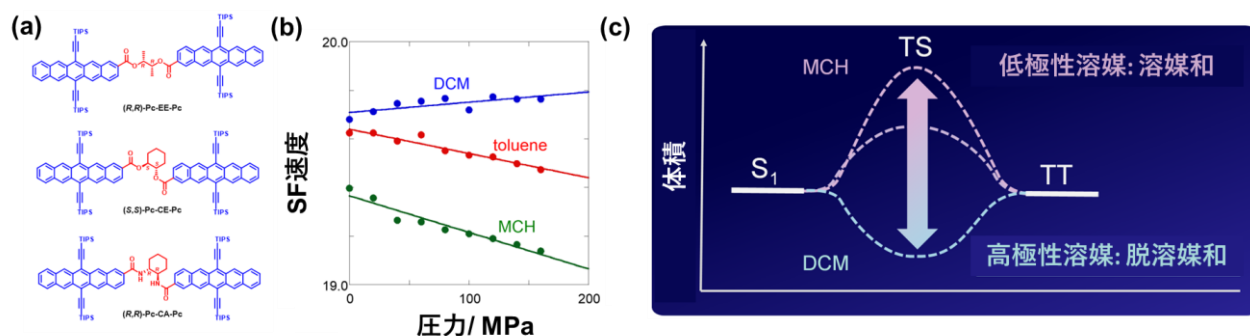


図 2: (a) Pc-EE-Pc、Pc-CE-Pc、Pc-CA-Pc の構造式。(b) Pc-CE-Pc の MCH、トルエン、DCM 中における圧力に対する SF 速度のプロット。(c) Pc-CE-Pc の MCH、トルエン、DCM 中における SF 過程の体積変化。MCH やトルエン中では溶媒和によって遷移状態の体積が増大するため、加圧によって SF が抑制される。一方で、DCM 中では脱溶媒和によって体積が減少するため、加圧によって SF が促進される。

また、トルエン中での三重項の生成を評価したところ、Pc-EE-Pc は加圧によって三重項生成が促進された一方で、Pc-CE-Pc は加圧によって三重項生成が抑制されました。Pc-EE-Pc はより柔軟な架橋構造を有しており、三重項の生成過程で脱溶媒和が進行し、体積はコンパクトになると考えられます (図 3)。一方で、Pc-CE-Pc はやや込み合った架橋構造を有しているため、溶媒がよりトラップされやすく、体積が増大すると考えられます。その結果、Pc-EE-Pc では加圧によって三重項生成過程が増幅し、Pc-CE-Pc では抑制されたと考えられます。

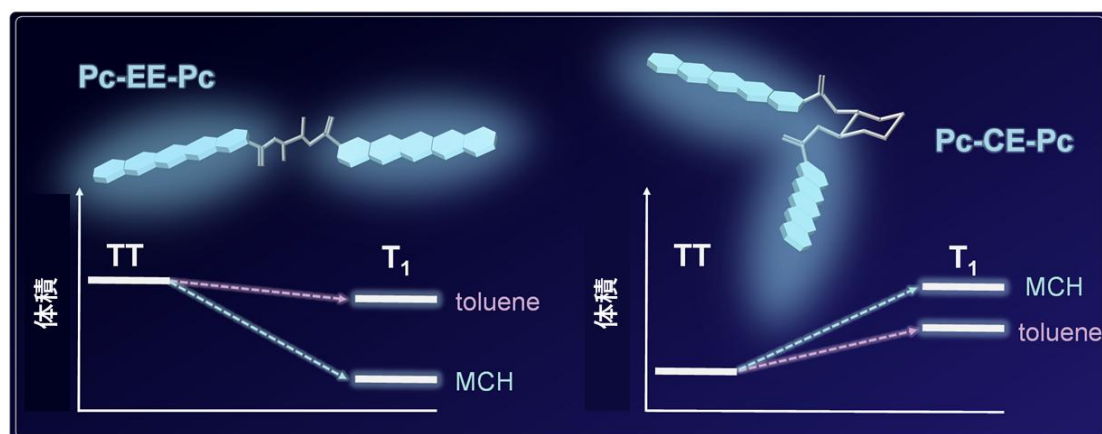


図 3: T₁ 励起子への分裂における体積変化

Pc-EE-Pc は(TT)→2T₁ 過程で脱溶媒和により体積が減少するため、加圧によって三重項形成が促進される。一方で、Pc-CE-Pc は溶媒和によって体積が増加するため加圧によって三重項形成が抑制される。

この結果、柔軟な極性リンカーをもつ分子では、圧力により SF と三重項の生成を抑制・促進の両方向に切り替えられることが実証されました。本研究は、外部力学刺激によって励起状態反応を制御する新しい概念を提示し、圧力応答型光機能材料設計の基盤を築く成果となりました。

【今後の展開】

本研究で得られた知見は、圧力によって光励起状態を自在に制御できる分子設計の新たな指針を示すものです。今後は、この原理を応用して、生体環境下で作動する光治療材料や、圧力応答型エネルギー変換デバイスなどへの展開が期待されます。

【用語解説】

(※1) 静水圧

あらゆる方向から均等にかかる圧力のことを指します。分子全体に均一な力を与えるため、分子の形や動きを変化させることができ、光の吸収や反応性を調整する手段として注目されています。

(※2) 三重項励起子

光を吸収した分子の中に生まれる「エネルギーを運ぶ粒（励起子）」の一種です。三重項励起子はマイクロ秒からミリ秒という比較的長い寿命を持ち、エネルギーを拡散させたり、他の化学反応を引き起こしたりすることができます。そのため、発光材料や光エネルギー変換の研究において重要な役割を担っています。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費（JP23K04708, JP23H04876, JP24K01473, JP23H04020, JP24K01536, JP24K21791）、泉科学技術振興財団、味の素株式会社の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：Chemical Science

タイトル：Critical molecular design that can actively control intramolecular singlet fission by hydrostatic pressure

（静水圧によって分子内シングレット・フィッションを能動的に制御できる重要な分子設計）

著者名：Rintaro Ogawa, Tomokazu Kinoshita, Tomoya Kuwabara, Hayato Sakai, Makoto Harada, Taku Hasobe and Gaku Fukuhara

D O I : 10.1039/d5sc04791a

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 先導物質化学研究所 教授 福原学（フクハラガク）

TEL：092-802-2517

Mail：gaku@ms.ifoc.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

慶應義塾広報室

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640

Mail : m-pr@adst.keio.ac.jp

Kyushu
University **VISION 2030**
総合知で社会変革を牽引する大学へ