

令和 7 年 4 月 19 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01908

研究課題名（和文）多重分子協調による多励起子生成反応の新展開

研究課題名（英文）New Developments of Multi-exciton Generation Processes by Multiple Molecular Cooperation

研究代表者

羽會部 卓（Hasobe, Taku）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：70418698

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：分子集合体の光化学は光エネルギー変換・エレクトロニクスから医療応用まで様々な分野を網羅する。しかしながら、その重大な問題点は単量体と比較して吸収した励起エネルギーが励起子-励起子消滅等により迅速に失活することである。その解決策として近接した二分子間での三重項励起子の量子収率が200%の一重項分裂（SF）が挙げられる。本申請研究では多重分子協調による従来のSFにはない革新的機能を実現する。具体的に、従来のペンタセン連結体以外にもテトラセンダイマーやオリゴマーによる高効率SFの観測や量子ドットとアセン連結体による多励起子生成反応の融合など高効率光エネルギー変換に向けた重要な知見を得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の有機薄膜の一重項分裂に対して、化学結合で色素間相互作用を厳密に制御した分子集合体を合成し、高効率な一重項分裂を示すことができたので材料開発という観点で重要な成果を示すことができた。

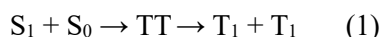
研究成果の概要（英文）：Photochemistry of molecular assemblies encompasses various fields ranging from light energy conversion and electronics to medical applications. However, a serious problem is that the absorbed excitation energy is quickly deactivated by exciton-exciton annihilation, etc., compared to monomers. A solution to this problem is to utilize singlet fission (SF), in which the quantum yield of triplet excitons is 200% in two neighboring molecules. In this research project, we achieve innovative functionalities not found in conventional SF systems through cooperative multiple molecules. Specifically, in addition to the conventional pentacene dimers, we have observed highly efficient SF by tetracene dimers and oligomers, and integration of multiple exciton generation reactions by quantum dots and acene dimers, which are important findings for highly efficient solar energy conversion.

研究分野：光化学

キーワード：一重項分裂

### 1. 研究開始当初の背景

一般に、分子の光吸収過程では一光子光学許容状態 (1 光子吸収→1 励起子生成) のみが遷移可能であり、励起状態を介した化学反応の量子収率の最大値は 100% である。また、分子集合体では単量体と比較して励起子間の消滅により吸収した励起エネルギーが迅速に失活する。その解決策として分子集合体系のスピンの許容な多励起子生成反応であり、長寿命な三重項励起子の生成量子収率  $\Phi_T$ : 200% の一重項分裂(SF)に着目する。一重項分裂 (SF) とは、基底状態 ( $S_0$ ) の分子とその近傍に存在する一つの最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) から電子的に相関を持った三重項対 (TT) を経由して二つの最低励起三重項状態 ( $T_1$ ) が生成する光物理過程である (式 1)。



これまでの SF の研究の多くは量子収率を含む速度論とメカニズムであり、生成した三重項励起子の利用に関する例は申請者の複数の報告例など極めて限られている。また、今日まで常温かつ溶液中での高効率 SF の報告例のほとんどがアセン系のペンタセンであり、テトラセンでは申請者の報告した 2 例しかない。

### 2. 研究の目的

本研究では従来のペンタセンだけでなくテトラセンやヘキサセンなどの新材料を用いた新たな SF 分子集合体系を構築する。一つの集合体内に SF で複数の励起子を同時に発生させるだけでなく、多重分子の協調作用により従来の知見では実現不可能な現象観測やエネルギー変換特性の劇的な向上が目的である。

### 3. 研究の方法

本稿では幾つかある成果の一例としてヘキサセンダイマーの一重項分裂の結果を示す。フェニル基をリンカーとしてパラ位およびメタ位の配向で連結したヘキサセン二量体  $p$ -(Hc)<sub>2</sub> および  $m$ -(Hc)<sub>2</sub> (Figure 1) を合成し、TT の生成および開裂過程の配向依存性を観測した。また、ペンタセン二量体  $p$ -(Pc)<sub>2</sub> および  $m$ -(Pc)<sub>2</sub> (Figure 1) との光物理過程の比較を行うことによって T+T 生成過程の活性化状態に関する各種パラメータを決定し、エンタルピー・エントロピー補償効果を明らかにした。

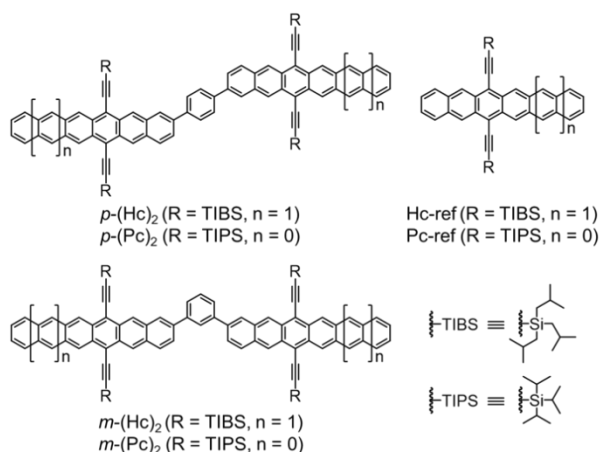


Figure 1. Chemical structures of hexacene and pentacene derivatives used in this study.

### 4. 研究成果

合成したヘキサセン二量体の各種分光測定を行うことで励起ダイナミクス評価を行った。定常吸収および定常蛍光測定を行った結果、二量体はともに Hc-ref と比較してスペクトルの長波長シフトが観測された。続いて行ったフェムト秒過渡吸収測定ではいずれのヘキサセン二量体についても高速に失活する  $S_1$  とそれに伴って生成する TT を観測することができ、SF の進行を確認することができた (Figure 2)。TT の量子収率である  $\Phi_{TT}$  は  $m\text{-(Hc)}_2$  以外の二量体においては概ね量論的 ( $\sim 100\%$ ) であり、 $m\text{-(Hc)}_2$  のみ 43% であった。また、T+T の量子収率である  $\Phi_T$  は  $p\text{-(Hc)}_2$  において 6%、 $m\text{-(Hc)}_2$  において 39%、 $p\text{-(Pc)}_2$  において 17%、 $m\text{-(Pc)}_2$  において 105% であり、配向および色素の違いによって TT の生成および開裂過程に差異が生じることがわかった。最後に開裂過程についてピコ秒過渡吸収の温度依存測定を用いた Eyring プロット (Figure 3) を行い、活性化エンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ ) および活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) を算出した (Table 1)。その結果、活性化ギブスエネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) のエントロピー項に相当する  $-T\Delta S^\ddagger$  が  $\Delta H^\ddagger$  よりも一桁から二桁大きいことが分かった。また、エンタルピーエントロピー補償効果が T+T の生成過程に大きな影響を与えることがわかった。

また、テトラセンのダイマーおよび鎖状オリゴマーの系では量論的な三重項量子収率だけでなく、SF によって生成した三重項励起の拡散過程も実験的に観測することに成功した。

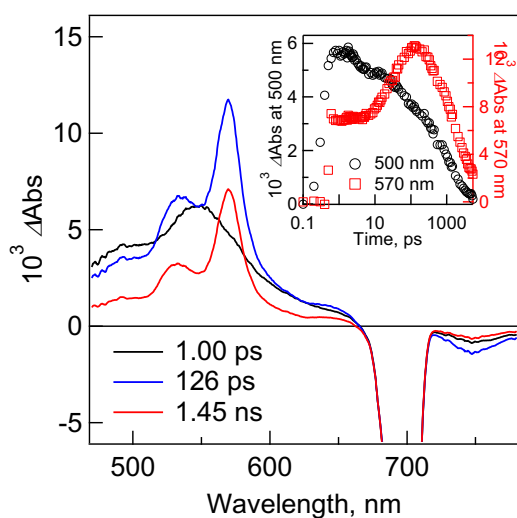


Figure 2. fsTA spectra of  $p\text{-(Hc)}_2$  in toluene. The inset shows the corresponding time profiles at 500 nm and 570 nm. Excitation wavelength was 700 nm.

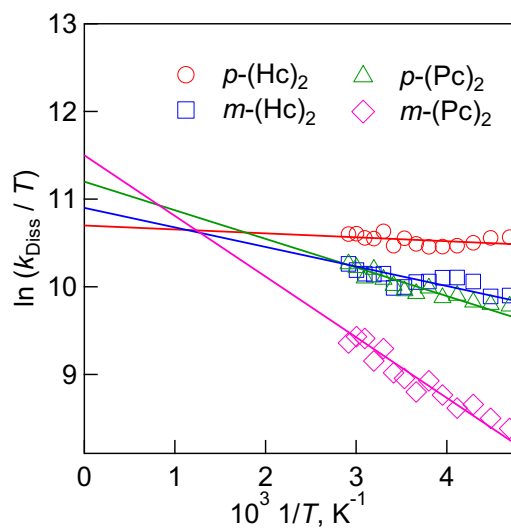


Figure 3. Eyring plots of dissociation process in  $p\text{-(Hc)}_2$ ,  $m\text{-(Hc)}_2$ ,  $p\text{-(Pc)}_2$  and  $m\text{-(Pc)}_2$ .

Table 1. Summarized Parameters for Activated States of TT Dissociation.

	$\Delta H^\ddagger$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$-T\Delta S^\ddagger$ at 298 K (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ at 298 K (kJ·mol <sup>-1</sup> )
<i>p</i> -(Hc) <sub>2</sub>	0.303	32.5	32.8
<i>m</i> -(Hc) <sub>2</sub>	1.83	31.9	33.7
<i>p</i> -(Pc) <sub>2</sub>	2.55	31.3	33.8
<i>m</i> -(Pc) <sub>2</sub>	5.62	30.1	35.7

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakai Hayato, Yoshino Keisuke, Shoji Yoshiaki, Kajitani Takashi, Pu Jiang, Fukushima Takanori, Takenobu Taishi, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 126
2. 論文標題 Ultrafast Singlet Fission and Efficient Carrier Transport in a Lamellar Assembly of Bis[(trialkoxyphehyl)ethynyl]pentacene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9396 ~ 9406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakai Hayato, Suzuki Yudai, Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi, Kondo Yuta, Matsuba Go, Hasegawa Yasuchika, Hasobe Taku	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlled molecular assemblies of chiral boron dipyrromethene derivatives for circularly polarized luminescence in the red and near-infrared regions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2889 ~ 2896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC05006D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Shunta, Sakai Hayato, Fuki Masaaki, Ooie Rikuto, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori, Tkachenko Nikolai V., Kobori Yasuhiro, Hasobe Taku	4. 巻 62
2. 論文標題 Thermodynamic Control of Intramolecular Singlet Fission and Exciton Transport in Linear Tetracene Oligomers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202217704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kinoshita Tomokazu, Nakamura Shunta, Harada Makoto, Hasobe Taku, Fukuhara Gaku	4. 巻 14
2. 論文標題 Control of intramolecular singlet fission in a pentacene dimer by hydrostatic pressure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3293 ~ 3301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SC00312D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasobe Taku, Nakamura Shunta, Tkachenko Nikolai V., Kobori Yasuhiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Molecular Design Strategy for High-Yield and Long-Lived Individual Doubled Triplet Excitons through Intramolecular Singlet Fission	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 390 ~ 400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.1c02300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Jie, Sakai Hayato, Suzuki Katsuaki, Hasobe Taku, Tkachenko Nikolai V., Chang I-Ya, Hyeon-Deuk Kim, Kaji Hironori, Teranishi Toshiharu, Sakamoto Masanori	4. 巻 143
2. 論文標題 Near-Unity Singlet Fission on a Quantum Dot Initiated by Resonant Energy Transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17388 ~ 17394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c04731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakamura Shunta, Sakai Hayato, Fuki Masaaki, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 12
2. 論文標題 Enthalpy-Entropy Compensation Effect for Triplet Pair Dissociation of Intramolecular Singlet Fission in Phenylene Spacer-Bridged Hexacene Dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6457 ~ 6463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakamura Shunta, Sakai Hayato, Nagashima Hiroki, Fuki Masaaki, Onishi Kakeru, Khan Ramsha, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 125
2. 論文標題 Synergetic Role of Conformational Flexibility and Electronic Coupling for Quantitative Intramolecular Singlet Fission	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18287 ~ 18296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c04734	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 早坂 稜、酒井 隼人、ニコライ トカチェンコ、羽曾 部 卓
2. 発表標題 フェロセンをリンカーとするペンタセン二量体の合成と分子内一重項分
3. 学会等名 2022光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井 隼人、婦木 正明、Tkachenko NIKOLAI、小堀 康博、羽曾部 卓
2. 発表標題 ポリインで連結されたペンタセン二量体の長距離分子内一重項分裂
3. 学会等名 2022光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Hasobe, N. Tkachenko, Y. Kobori
2. 発表標題 High-Yield and Long-Lived Individual Triplet Exciton Generation Using Covalently-Linked Tetracene Dimers through Intramolecular Singlet Fission
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Hasobe
2. 発表標題 Novel Acene-Based Molecules and Materials for Singlet Fission
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taku Hasobe, Hayato Sakai, Yasuhiro Kobori, Nikolai V. Tkachenko
2. 発表標題 Tetracene Molecular Architectures for High-Yield and Long-Lived Individual Triplet States through Singlet Fission
3. 学会等名 239th The Electrochemical Society Center Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 俊太、酒井 隼人、婦木 正明、小堀 康博、Tkachenko NIKOLAI、羽曾部 卓
2. 発表標題 分子内一重項分裂の三重項対開裂過程における エンタルピー-エントロピー補償効果
3. 学会等名 2021web光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井 隼人、婦木 正明、Nikolai TKACHENKO、小堀 康博、羽曾部 卓
2. 発表標題 ポリインで架橋されたペンタセン二量体における長距離分子内一重項分裂の観測
3. 学会等名 2021web光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池直樹・酒井隼人・羽曾部卓
2. 発表標題 超分子型連結体を可能とするペンタセン誘導体の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水野しおん・酒井隼人・羽曾部卓
2. 発表標題 コレステロール修飾ペンタセン誘導体の合成と分子集合体制御
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関