

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01937

研究課題名(和文) 太陽光の効率利用のための励起子・電荷ダイナミックスの基礎理論の構築

研究課題名(英文) Development of fundamental theory of exciton and charge dynamics for efficient use of solar light

研究代表者

田村 宏之 (Tamura, Hiroyuki)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授

研究者番号：60390655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子集合体中で一重項励起子から2つの三重項励起子が生成するシングレット・フィッションおよび逆反応のTTAのメカニズムを第一原理計算と量子ダイナミックス計算で解析し、分子のパッキング構造が反応機構に与える影響を明らかにした。また、ランタニドナノクラスターに吸着した分子系について、スピン軌道相互作用と電子交換によるアップコンバージョン機構を明らかにした。同様のアプローチで、光合成の反応中心での電荷分離機構を理論的に解析した。光化学系IIと紅色光合成細菌の反応中心での励起子と電荷のダイナミックスを解析し、電荷分離が一方向のみで起こる機構を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光エネルギーの効率利用のための基礎的知見を得るため、近年注目されているシングレット・フィッションとフォトン・アップコンバージョンの機構、および光合成系の電子・エネルギー移動に関する理論研究を行った。シングレット・フィッションは短波長光の量子効率の飛躍的増大につながり、フォトン・アップコンバージョンは通常の太陽電池や光触媒で利用できない長波長光の有効利用につながる。また、光合成系の基礎的知見は人工光合成系の設計指針につながる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we analyze the mechanisms of singlet fission, which generates two triplet excitons from a singlet exciton, and TTA, which is a reverse reaction of singlet fission, in molecular condensates by means of first principles calculations and quantum dynamics calculations. The effects of molecular packing on the reaction mechanisms are clarified. Besides, we clarify the reaction mechanisms of photon up-conversion in molecules adsorbed on lanthanide cluster via spin-orbit coupling and electron exchanges. Further, we analyze charge separation mechanisms in photosynthetic reaction centers using the same approach. We clarify the mechanism that leads to unidirectional charge separation in the reaction centers of photosystem II and purple bacteria.

研究分野：理論化学

キーワード：電子移動 励起エネルギー移動 シングレット・フィッション アップコンバージョン 光合成 有機系太陽電池

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池や光合成系における電子・エネルギー移動や励起子の電荷分離の機構としては様々な説が提案されているが、未だ決定的な結論の出していない問題である。また近年は、一つの光子から二倍の電子・正孔対を生成するシングレット・フィッシュョンや長波長光を短波長光へ変換するフォトン・アップコンバージョンが太陽電池の効率を飛躍的に増大させる現象として注目されている。

2. 研究の目的

有機光電変換系のエネルギー変換効率を支配する要因を解明するため、励起子と電荷のダイナミクスに着目した理論研究に取り組み、普遍的な基礎学理を確立する。有機太陽電池のドナー-アクセプター界面での励起子・電荷移動、電荷分離、緩和過程等を記述するため、第一原理計算と Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM)法でパラメータ決定した量子ダイナミクス計算を活用する。「励起子の電荷分離がどのように効率的に起こるのか」を明らかにし、光電変換効率を高める指導原理を得る。同様のアプローチを分子凝集体中のシングレット・フィッシュョンとフォトン・アップコンバージョン、及び光合成系における電荷分離や一重項酸素に対する光防御機構にも適用し基礎理論を確立する。

3. 研究の方法

本研究では第一原理計算と Quantum Mechanics/Molecular Mechanics/Polarizable Continuum Model (QM/MM/PCM)法で電子・励起子移動のポテンシャルとカップリングを求める。励起状態の計算のため時間依存密度汎関数法(TDDFT)および多参照配置法(MRMP2)を用いる。結晶構造のデータや分子動力学計算による安定構造に基づいて、第一原理計算で電子・励起子移動のポテンシャルとカップリングを求め、量子ダイナミクス計算のハミルトニアンを決定する。非断熱遷移や Vibronic Coupling、Vibrational Energy Redistribution を考慮した Multi-Configuration Time-Dependent Hartree(MCTDH)法を量子ダイナミック計算に用いる。

4. 研究成果

有機薄膜太陽電池のドナー-アクセプター界面における励起子の電荷分離機構を理論解析した。導電性高分子とフラーレンの界面や液晶性の分子集合体における電荷分離機構と分子スタッキングの影響を明らかにした[1]。

分子集合体中で一重項励起子から2つの三重項励起子が生成するシングレット・フィッシュョンは太陽電池等への応用が期待されている。同様に、二つの三重項励起子から高エネルギーの一重項励起子が生成する triplet-triplet annihilation (TTA)はフォトン・アップコンバージョンへ利用可能である。有機結晶中のシングレット・フィッシュョンとアップコンバージョン機構を第一原理計算、量子ダイナミクス計算、及び動的モンテカルロ法で理論解析した[2-4,7]。

三重項励起子は長寿命なため拡散長 (μm 以上) が一重項励起子 (数 10 nm 程度) より長い。ルブレング結晶で観察される μm オーダーの励起子拡散はシングレット・フィッシュョンで生じた三重項励起子の拡散によると考えられるが、 c 軸方向は分子軌道の重なりが小さく、Dexter 機構 (電子交換) では μm の励起子拡散を説明できない。本研究では、第一原理計算でパラメータ決定した動的モンテカルロ法により、励起子移動、脱励起、シングレット・フィッシュョン、triplet-triplet annihilation (TTA)を考慮してルブレング結晶中の励起子拡散を解析した[4]。シングレット・フィッシュョンで生成した三重項励起子はルブレングの b 軸に沿って μm オーダーの拡散を示し、実験と一致する拡散長の異方性を示した。三重項励起子の衝突による TTA で一重項励起子が生成すると、Forster 機構による c 軸方向への拡散が起こる。シングレット・フィッシュョンが脱励起を抑制し励起子寿命を延ばすとともに、TTA にアシストされた c 軸方向の拡散により、実験で観察される μm オーダーの長距離拡散が起こることが分かった。

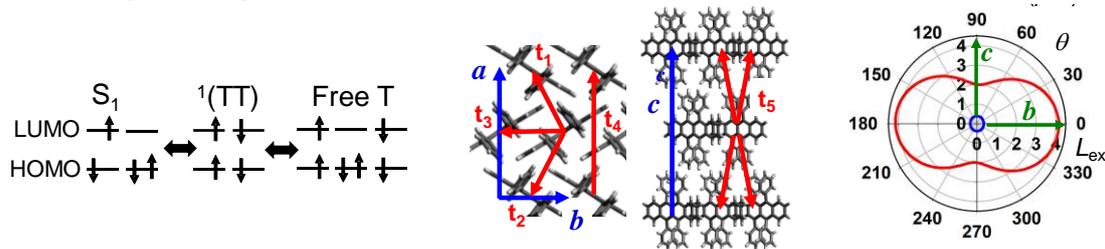


図 1. シングレット・フィッシュョンのダイアグラム、ルブレング結晶構造、及び励起子拡散長の異方性

また、ペンタセンとピセンおよびフルオロペンタセンの共結晶系のシングレット・フィッション機構を理論的に明らかにした[2,3]。同様に、TTAによるアップコンバージョンを起こすことが知られているアントラセン誘導体について第一原理計算と量子ダイナミクス計算で基礎機構を解析し、分子パッキング構造が三重項励起子拡散とTTA効率に与える影響を検討した[7]。また、ランタニドナノクラスターに吸着した分子系について、スピン軌道相互作用と電子交換によるアップコンバージョン機構を明らかにした[8]。

光合成系では、光アンテナ系の光吸収で生成した励起子が反応中心へと移動して電子と正孔へ電荷分離する。紅色光合成細菌と光化学系 II の反応中心は擬 C2 対称構造を持つタンパク-色素複合体から成る。ここで、擬 C2 対称構造の片側のブランチのみで電荷分離が進行することが知られているが、その反応経路を決定する要因は明らかとなっていない。本研究では、紅色光合成細菌と光化学系 II の反応中心での電荷分離機構を理論的に解析した[6]。紅色光合成細菌では、M 側への電子移動はエネルギー的に起こり得ないことが TDDFT 計算で示された。光化学系 II では、ChlD1 上の励起子からフェオフィチン (PheoD1) への電子移動が起こり、続いて PD1 への正孔移動が起こることが TDDFT 計算で示された。さらに、量子ダイナミクス計算によって光化学系 II と紅色光合成細菌の反応中心での励起子と電荷のダイナミクスを解析し、電荷分離が一方のみで起こる機構を明らかにした。また、光合成系の強光下における防御機構に関連して、カロテノイドによる活性酸素の除去機構を理論的に検討した[5]。

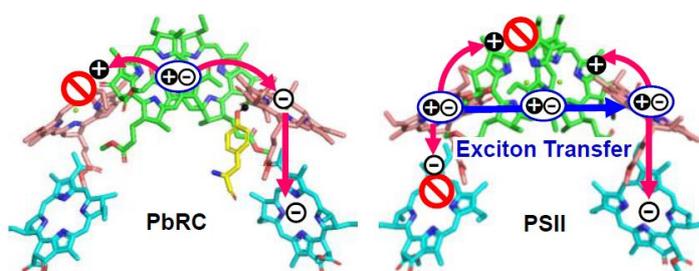


図 2. 紅色光合成細菌と光化学系 II の反応中心における励起子の電荷分離の経路

<引用文献>

- [1]“Quantum dynamical studies of ultrafast charge separation in nanostructured organic polymer materials: Effects of vibronic interactions and molecular packing” M. Polkehn, P. Eisenbrandt, H. Tamura, and I. Burghardt, *Int. J. Quant. Chem. (Special Issue ISTCP IX)*, **118**, 25502-1-15 (2018).
- [2]“Robust singlet fission in pentacene thin films with tuned charge transfer interactions” K. Broch, J. Dieterle, F. Branchi, N. Hestand, Y. Olivier, H. Tamura, C. Cruz, V. Nichols, A. Hinderhofer, D. Beljonne, F. Spano, G. Cerullo, C. Bardeen, and F. Schreiber, *Nat. Commun.* **9**, 954-1-9 (2018).
- [3]“Singlet exciton fission via an intermolecular charge transfer state in coevaporated pentacene-perfluoropentacene thin films” V. O. Kim, K. Broch, V. Belova, Y. S. Chen, A. Gerlach, F. Schreiber, H. Tamura, R. G. D. Valle, G. D’Avino, I. Salzmann, D. Beljonne, A. Rao, R. Friend, *J. Chem. Phys.* **151**, 164706-1-7 (2019).
- [4]“Long-range exciton diffusion via singlet revival mechanism”, H. Tamura, K. Azumaya, H. Ishikita, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 7623-7628 (2019).
- [5]“Quenching of singlet oxygen by carotenoids via ultrafast super-exchange dynamics”, H. Tamura, H. Ishikita, *J. Phys. Chem. A* **124**, 5081-5088 (2020).
- [6]“Acquirement of water-splitting ability and alteration of charge-separation mechanism in photosynthetic reaction centers”, H. Tamura, K. Saito, H. Ishikita, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 16373-16382 (2020).
- [7]“Triplet Exciton Transfers and Triplet-Triplet Annihilation in Anthracene Derivatives via Direct versus Superexchange Pathways Governed by Molecular Packing” H. Tamura, *J. Phys. Chem. A* **124**, 7943-7949 (2020).
- [8]“Lanthanide-doped inorganic nanoparticles turn molecular triplet excitons bright” S. Han, R. Deng, Q. Gu, L. Ni, U. Huynh, J. Zhang, Z. Yi, H. Tamura, A. Pershin, H. Xu, M. Abdi-Jalebi, A. Sadhanala, A. Bakulin, D. Beljonne, X. Liu, B. Zhao, S. Ahmad, M. Tang, Z. Huang, A. Rao, *Nature* **587**, 594-599 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Falahati Konstantin, Tamura Hiroyuki, Burghardt Irene, Huix-Rotllant Miquel	4. 巻 9
2. 論文標題 Ultrafast carbon monoxide photolysis and heme spin-crossover in myoglobin via nonadiabatic quantum dynamics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-06615-1	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 Broch K., Dieterle J., Branchi F., Hestand N. J., Olivier Y., Tamura H., Cruz C., Nichols V. M., Hinderhofer A., Beljonne D., Spano F. C., Cerullo G., Bardeen C. J., Schreiber F.	4. 巻 9
2. 論文標題 Robust singlet fission in pentacene thin films with tuned charge transfer interactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-03300-1	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 Kawashima Keisuke, Saito Keisuke, Ishikita Hiroshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Mechanism of Radical Formation in the H-Bond Network of D1-Asn298 in Photosystem II	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Biochemistry	6. 最初と最後の頁 4997 ~ 5004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.biochem.8b00574	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 Saito Keisuke, Ishikita Hiroshi	4. 巻 1860
2. 論文標題 Mechanism of protonation of the over-reduced Mn4CaO5 cluster in photosystem II	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics	6. 最初と最後の頁 148059 ~ 148059
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.bbabi.2019.148059	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 Kawashima Keisuke, Ishikita Hiroshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Energetic insights into two electron transfer pathways in light-driven energy-converting enzymes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4083 ~ 4092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC00424B	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 -

1. 著者名 Kato Akihito, Ishizaki Akihito	4. 巻 121
2. 論文標題 Non-Markovian Quantum-Classical Ratchet for Ultrafast Long-Range Electron-Hole Separation in Condensed Phases	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.121.026001	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 Fujihashi Yuta, Higashi Masahiro, Ishizaki Akihito	4. 巻 9
2. 論文標題 Intramolecular Vibrations Complement the Robustness of Primary Charge Separation in a Dimer Model of the Photosystem II Reaction Center	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4921 ~ 4929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b02119	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 Kim Vincent O., Broch Katharina, Belova Valentina, Chen Y. S., Gerlach Alexander, Schreiber Frank, Tamura Hiroyuki, Della Valle Raffaele Guido, D'Avino Gabriele, Salzmann Ingo, Beljonne David, Rao Akshay, Friend Richard	4. 巻 151
2. 論文標題 Singlet exciton fission via an intermolecular charge transfer state in coevaporated pentacene-perfluoropentacene thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164706 ~ 164706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5130400	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 Tamura Hiroyuki, Azumaya Koki, Ishikita Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Long-Range Exciton Diffusion via Singlet Revival Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7623 ~ 7628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b03029	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 Tamura Hiroyuki, Ishikita Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Quenching of Singlet Oxygen by Carotenoids via Ultrafast Superexchange Dynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5081 ~ 5088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c02228	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 Tamura Hiroyuki, Saito Keisuke, Ishikita Hiroshi	4. 巻 117
2. 論文標題 Acquirement of water-splitting ability and alteration of the charge-separation mechanism in photosynthetic reaction centers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 16373 ~ 16382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2000895117	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 -

1. 著者名 Tamura Hiroyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Triplet Exciton Transfers and Triplet-Triplet Annihilation in Anthracene Derivatives via Direct versus Superexchange Pathways Governed by Molecular Packing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7943 ~ 7949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c06835	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 Han Sanyang, Deng Renren, Gu Qifei, Ni Limeng, Huynh Uyen, Zhang Jiangbin, Yi Zhigao, Zhao Baodan, Tamura Hiroyuki, Pershin Anton, Xu Hui, Huang Zhiyuan, Ahmad Shahab, Abdi-Jalebi Mojtaba, Sadhanala Aditya, Tang Ming Lee, Bakulin Artem, Beljonne David, Liu Xiaogang, Rao Akshay	4. 巻 587
2. 論文標題 Lanthanide-doped inorganic nanoparticles turn molecular triplet excitons bright	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 594 ~ 599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-020-2932-2	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 Mitsuhashi Koji, Tamura Hiroyuki, Saito Keisuke, Ishikita Hiroshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Nature of Asymmetric Electron Transfer in the Symmetric Pathways of Photosystem I	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2879 ~ 2885
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10885	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 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 田村宏之
2. 発表標題 Combined Electronic Structure and Quantum Dynamical Analysis for Charge Separation and Singlet Fission
3. 学会等名 Nonadiabatica 2018: Theory of nonadiabatic processes, Jerusalem, Israel (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村宏之
2. 発表標題 Combined electronic structure and quantum dynamical analysis for charge separation and singlet fission
3. 学会等名 Japan-Korea Molecular Science Symposium, Nagoya (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村宏之
2. 発表標題 Theoretical study of charge and exciton dynamics in molecular condensates
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting, Organic Photoelectronics, RIKEN (招待講演)
4. 発表年 2019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
研究分担者	石北 央 (Ishikita Hiroshi) (00508111)	東京大学・先端科学技術研究センター・教授 (12601)	
研究分担者	石崎 章仁 (Ishizaki Akihito) (60636207)	分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・教授 (63903)	

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
---------	---------