

Title	表面プラズモン効果との融合による一重項分裂のパラダイムシフト
Sub Title	Paradigm shift of singlet fission by integration with metal/semiconductor
Author	羽會部, 卓(Hasobe, Taku)
Publisher	
Publication year	2024
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2023.)
JaLC DOI	
Abstract	一重項分裂(SF)とは近接した二分子間で一光子の吸収過程から二つの三重項励起子(T1 + T1)を生成する多励起子生成反応である。三重項収率ΦTは最大200%のため光エネルギー変換利用が大きいと期待されている。本研究ではこのSFの発エルゴンのなエネルギー条件を満たさない分子によるSFの発現、また、無機材料との融合化によるSFのさらなる機能化を目指して研究を進めた。具体的に、上記のSF発現条件（発エルゴンのなエネルギー条件）を満たすペンタセンではなく、吸エルゴンのなエネルギー条件であるテトラセンの二量体を合成し、SFの進行を検証した。また、無機材料と融合し、機能評価を行った。 Singlet fission (SF) is a multi-exciton generation reaction that produces two individual triplet excitons (T1 + T1) from one-photon absorption process in two nearby molecules. Since the individual triplet yield ΦT attains up to 200%, it is highly expected to be used for solar energy conversion. In this study, we investigated the occurrence of SF by molecules that do not satisfy the exergonic conditions for SF and the further functionalization of SF by integrated with inorganic materials. We synthesized a series of tetracene dimers, which has exergonic energy conditions, instead of pentacene), and evaluated the detail photophysical processes of intramolecular SF progression. Then, the tetracene derivatives were synthetically integrated with inorganic materials (gold nanocluster) and evaluated for their detail functionalities.
Notes	研究種目：挑戦的研究 (萌芽) 研究期間：2021～2023 課題番号：21K19011 研究分野：光化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_21K19011seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19011

研究課題名（和文）表面プラズモン効果との融合による一重項分裂のパラダイムシフト

研究課題名（英文）Paradigm shift of singlet fission by integration with metal/semiconductor

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） 5,000,000 円

研究成果の概要（和文）：一重項分裂(SF)とは近接した二分子間で一光子の吸収過程から二つの三重項励起子($T_1 + T_1$)を生成する多励起子生成反応である。三重項収率 Φ_T は最大200%のため光エネルギー変換利用が大いに期待されている。本研究ではこのSFの発エルゴンのなエネルギー条件を満たさない分子によるSFの発現、また、無機材料との融合化によるSFのさらなる機能化を目指して研究を進めた。具体的に、上記のSF発現条件（発エルゴンのなエネルギー条件）を満たすペンタセンではなく、吸エルゴンのなエネルギー条件であるテトラセンの二量体を合成し、SFの進行を検証した。また、無機材料と融合し、機能評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義
一重項分裂の高効率化を実現するための材料合成の指針だけでなく、SF材料と金属ナノクラスターの融合による特異な励起ダイナミクスが明らかとなったため、学術的意義は意義は十分にあると考えられる。

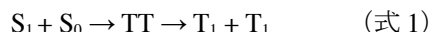
研究成果の概要（英文）：Singlet fission (SF) is a multi-exciton generation reaction that produces two individual triplet excitons ($T_1 + T_1$) from one-photon absorption process in two nearby molecules. Since the individual triplet yield Φ_T attains up to 200%, it is highly expected to be used for solar energy conversion. In this study, we investigated the occurrence of SF by molecules that do not satisfy the exergonic conditions for SF and the further functionalization of SF by integrated with inorganic materials. We synthesized a series of tetracene dimers, which has exergonic energy conditions, instead of pentacene), and evaluated the detail photophysical processes of intramolecular SF progression. Then, the tetracene derivatives were synthetically integrated with inorganic materials (gold nanocluster) and evaluated for their detail functionalities.

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

有機材料の光機能化に関する取り組みはエネルギー変換等の材料科学分野のみならず、生命・医療分野まで幅広い分野を網羅する。太陽電池等に利用される有機薄膜は代表的な例であるが、一般に、有機分子が多数集まった集合状態では近くに存在する分子同士がお互いに影響を及ぼし合い、光の吸収によって得られるエネルギーは孤立状態（単量体）と比較して大幅かつ迅速に失うことが知られている。その解決策として一重項分裂（Singlet Fission: SF）が挙げられ、SFとは近接した二分子間で一光子の吸収過程から相関の強い三重項対(TT)を介して二つの三重項励起子 ($T_1 + T_1$) を生成する多励起子生成反応である（式1）。三重項収率 Φ_T は最大 200% のため光エネルギー変換利用が大いに期待されている。



しかしながら、最低励起一重項状態 (S_1) のエネルギー $E(S_1)$ と三重項状態の $E(T_1)$ の間の $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ という条件が SF 分子には必須であり、これを満たす分子はペンタセンなど非常に限られているため材料開発を困難にしている。

2. 研究の目的

本研究ではこの SF の発エルゴンのなエネルギー条件を満たさない分子による SF の発現、また、無機材料（金属ナノクラスター：例えば表面プラズモン共鳴）との融合化による SF のさらなる機能化を目指して研究を進めた。上記の背景に基づいて、具体的に、上記の SF 発現条件（発エルゴンのなエネルギー条件）を満たすペンタセンではなく、吸エルゴンのなエネルギー条件であるテトラセン誘導体を用いて二量体を合成し、SF の進行を検証した。その後、これら SF 材料を無機材料と融合し、機能評価を行った。

3. 研究の方法

まず、既報を参考に鈴木・宮浦カップリング反応を用いて Figure 1 のテトラセン二量体を合成した。Figure 1 以外にも金ナノクラスター表面にテトラセンを化学修飾するためのテトラセン修飾アルカンチオールについても既報に基づいて合成を行った。Figure 1 に示す各二量体においては定常分光測定、電気化学測定、密度汎関数理論（DFT）計算などを行い、2 つの色素間の電子的相互作用（電子カップリング）や立体柔軟性について評価を行った。また、フェムト秒・ピコ秒・ナノ秒過渡吸収測定や時間分解電子スピン共鳴（TREPR）の測定を行った。

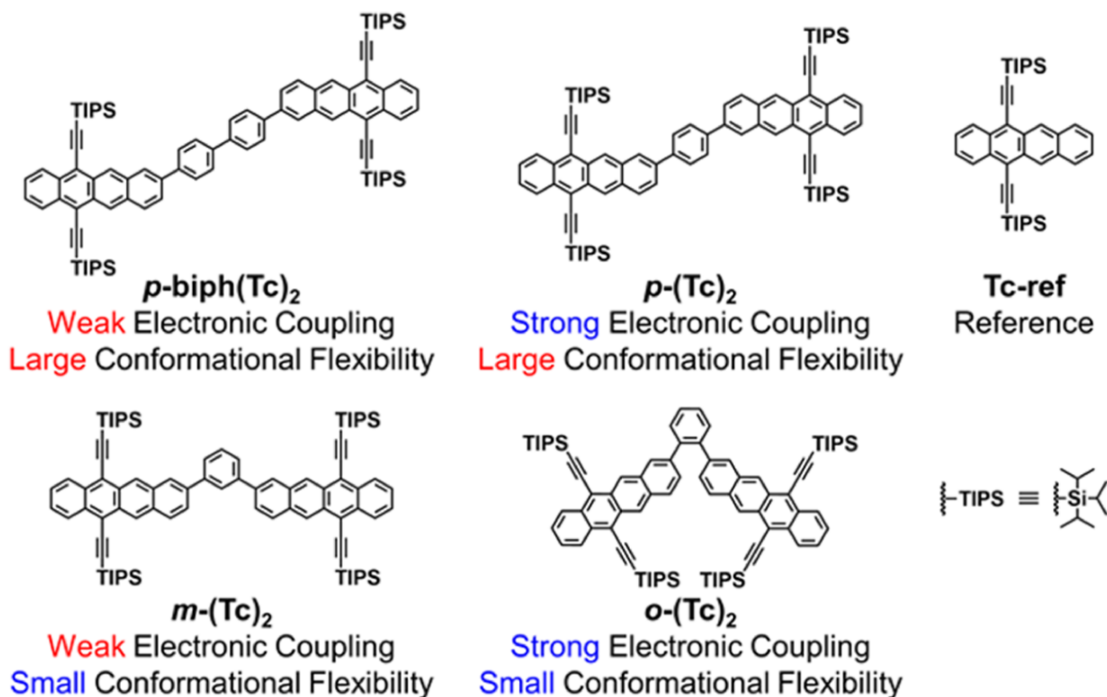


Figure 1. テトラセン二量体および参照化合物である単量体の化学構造

4. 研究成果

(1) テトラセン二量体ではまず色素間の構造的パラメーターとして電子カップリングを電気化学測定、立体柔軟性を DFT 計算により算出し、Figure 1 に示すような 4 つの分類を行うことができた。具体的に、*o*-(Tc)₂ は電子カップリングが大きく、立体柔軟性が小さいのに対し、*p*-biph(Tc)₂ では電子カップリングが小さく、立体柔軟性が大きくなった。また、*m*-(Tc)₂ は電子カップリングおよび立体柔軟性がともに小さく、*p*-(Tc)₂ は電子カップリングおよび立体柔軟性がともに大きくなった。

次に、フェムト秒およびピコ秒の過渡吸収測定を行った。Figure 2 には一例として、*p*-biph(Tc)₂ のフェムト秒過渡吸収スペクトルの結果を示す。スペクトルの解析の結果、光励起後の高励起状態 S_n に相当する S-S 吸収から速やかな緩和過程を経て S₁ 状態に由来する S-S 吸収が観測され、最終的に TT 状態の生成が観測された。TT からの開裂過程を評価するためにピコ秒過渡吸収測定を行ったところ、TT から T₁+T₁ への開裂過程が確認された。T₁ 状態のスペクトルは別途増感実験によって測定した *p*-biph(Tc)₂ の T₁ 状態と良い一致を示した。*o*-(Tc)₂、*m*-(Tc)₂ および *p*-(Tc)₂ についてもフェムト秒およびピコ秒の過渡吸収測定により同様にダイナミクスを測定し、4 つの化合物について反応速度定数および量子収率をそれぞれ算出した。その結果、相対的に小さい電子カップリングと大きい立体柔軟性を有する *p*-BPh(Tc)₂ では $\Phi_T = 196 \pm 12\%$ を示し、大きい電子カップリングと小さい立体柔軟性という対照的な特徴を持つ *o*-(Tc)₂ ($\Phi_T = 67 \pm 4\%$) と比べて大幅な向上が確認されたことは、特に注目に値する。また、*m*-(Tc)₂ ($\Phi_T = 125 \pm 8\%$) および *p*-(Tc)₂ ($\Phi_T = 117 \pm 8\%$) と比べても *p*-BPh(Tc)₂ の優位性は明らかとなった。TREPR 測定では TT 状態における五重項状態のダイナミクスも詳細に明らかにした。

以上、本研究では吸エルゴン性の分子材料であるテトラセンの二量体について構造と SF の詳細を評価した。分子内一重項分裂を発現する二量体において小さい電子カップリングと大きな立体柔軟性という構造パラメーターが高効率三重項量子収率を実現する上で重要であるということが明らかとなった。

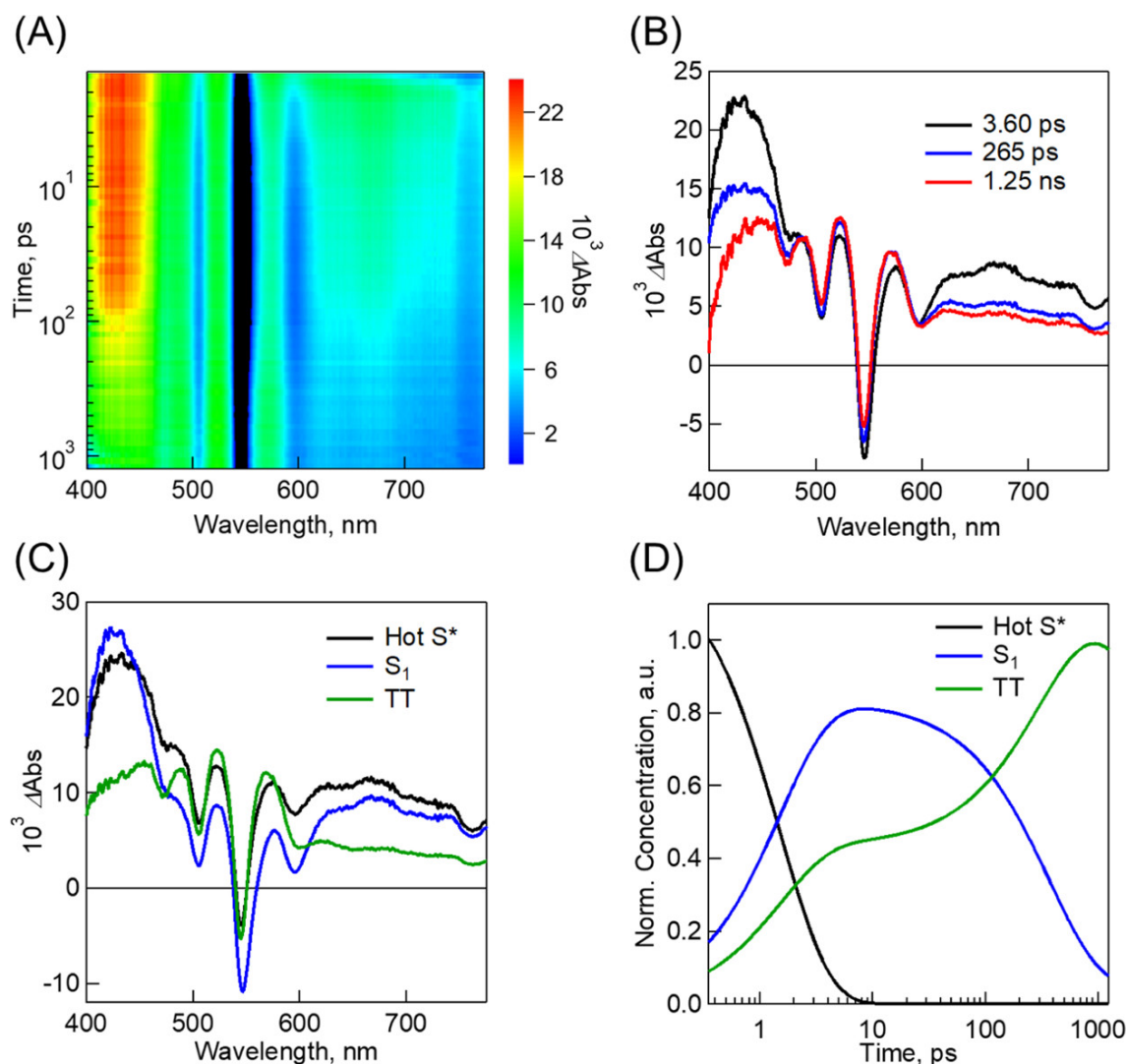


Figure 2. (A) *p*-biph(Tc)₂ のフェムト秒過渡吸収スペクトル (励起波長: 350 nm、溶媒: THF) (B) 時間分解スペクトル (C) グローバル解析によって抽出された 3 つの成分 (D) 3 つの成分の時間依存プロファイル

(2) さらに、金属ナノクラスターと SF 材料の融合を目指し、テトラセンアルカンチオールを金属ナノクラスター表面に修飾した有機-無機複合材料の合成も行った。テトラセンが金属ナノクラスター表面に化学修飾していることは質量分析や吸収/発光スペクトルなどの測定から明らかとなった。トルエン中での過渡吸収測定の結果、金属ナノクラスターの分子性に関連した励起ダイナミクスが明らかとなった。

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 7件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hayasaka Ryo, Sakai Hayato, Fuki Masaaki, Okamoto Tsubasa, Khan Ramsha, Higashi Masahiro, Tkachenko Nikolai V., Kobori Yasuhiro, Hasobe Taku	4. 巻 63
2. 論文標題 The Effect of Torsional Motion on Multiexciton Formation through Intramolecular Singlet Fission in Ferrocene - Bridged Pentacene Dimers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202315747
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202315747	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 Sakai Hayato, Nonaka Keigo, Hayasaka Ryo, Thazhathethil Shakkeeb, Sagara Yoshimitsu, Hasobe Taku	4. 巻 60
2. 論文標題 Tetracene cyclophanes showing controlled intramolecular singlet fission by through-space orientations	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4084 ~ 4087
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4CC00278D	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 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[(trialkoxypheyl)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 Yamasumi Kazuhisa, Ueda Kentaro, Haketa Yohei, Hattori Yusuke, Suda Masayuki, Seki Shu, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Ikemura Ryoya, Imai Yoshitane, Ishibashi Yukihide, Asahi Tsuyoshi, Nakamura Kazuto, Maeda Hiromitsu	4. 巻 62
2. 論文標題 Charge - Segregated Stacking Structure with Anisotropic Electric Conductivity in NIR - Absorbing and Emitting Positively Charged π - Electronic Systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202216013
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202216013	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 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 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/acsenenergylett.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 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11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1．発表者名 Taku Hasobe
2．発表標題 High-yield triplet exciton generation through singlet fission for efficient light energy conversion
3．学会等名 ICP2023（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2023年

1．発表者名 平松 直、中本 真奈、秋山 葵、酒井 隼人、根岸 雄一、羽曾部 卓
2．発表標題 π 共役分子-微小金ナノクラスター間の励起エネルギー移動評価
3．学会等名 2023光化学討論会
4．発表年 2023年

1．発表者名 平松 直、中本 真奈、秋山 葵、酒井 隼人、根岸 雄一、羽曾部 卓
2．発表標題 テトラセン-微小金ナノクラスター連結体の合成と励起エネルギー移動特性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 真保 遼子、酒井 隼人、羽曾部 卓
2．発表標題 一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性
3．学会等名 日本化学会第104春季年会
4．発表年 2024年

1．発表者名 早坂 稜、酒井 隼人、羽曾部 卓
2．発表標題 均一溶液中のアントラセン二量体における分子内一重項分裂
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 酒井 隼人、荒木 保幸、和田 健彦、Nikolai Tkachenko、羽曾部 卓
2．発表標題 キラルアセン二量体の分子内一重項分裂およびキロプティカル特性
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 羽曾部 卓
2．発表標題 量子収率200%の三重項励起子生成を可能にする一重項分裂：材料探索から光エネルギー変換・応用展開へ
3．学会等名 光化学協会・賛助会員企業 共同セミナー2022 - 光（触媒）反応の基礎と光反応量子収率の求め方 - （招待講演）
4．発表年 2022年

1．発表者名 平松 直、中本 真奈、酒井 隼人、根岸 雄一、羽曾部 卓
2．発表標題 テトラセン-微小金ナノクラスター間の励起エネルギー移動評価
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1. 発表者名 早坂 稜、酒井 隼人、羽曾部 卓
2. 発表標題 アントラセン二量体の合成と分光特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 早坂 稜、酒井 隼人、Nikolai Tkachenko、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分子内一重項分裂
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平松 直、中本 真奈、酒井 隼人、根岸 雄一、羽曾部 卓
2. 発表標題 テトラセン-微小金ナノクラスター二分子連結体の合成と光物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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			
フィンランド	タンペレ大学			