

【基盤研究(S)】

大区分 E



研究課題名 光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発

九州大学・大学院工学研究院・教授

きみづか のぶお

君塚 信夫

研究課題番号： 20H05676 研究者番号：90186304

キーワード： 自己組織化、分子システム化学、シングレット・フィッション、アップコンバージョン

【研究の背景・目的】

チラコイド膜における光機能性分子の高度な分子組織化は、光合成において微弱な太陽光エネルギーの効率的捕集と高度活用。一方、半導体光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換材料・デバイスにおいては、太陽光の一部の波長領域しか利用できない問題があり、この問題の解決をはかるための方法論として、(1) ひとつの励起三重項状態から2つの励起三重項状態を生み出すフォトン増幅プロセス“シングレット・フィッション(SF)”ならびに(2) 三重項—三重項消滅(TTA)機構に基づく“フォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)”が注目される。

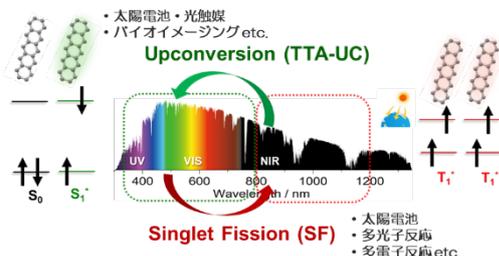


図1 Photon upconversion と Singlet fission

従来、TTA-UC は溶液中におけるドナー(D)、アクセプター(A)分子の拡散を利用して検討されていたが、本代表者らは分子の自己組織化に基づく励起三重項エネルギーマイグレーションを利用して、様々な分子組織系における可視光領域内の分子組織化 TTA-UC を開拓してきた。一方で、より重要な近赤外光(NIR)領域から可視光(VIS)領域、VIS 領域から紫外光(UV)領域への TTA-UC を、精密な分子組織化に基づき実現するための方法論は未だに得られていない。また、デザインされた分子の自己組織化に基づく“分子組織化 SF”は未開拓である。

本プロジェクトでは、高精度電子相関理論、超高速分光ならびにナノプラズモニクスとの分野融合に基づいて、(1) 分子組織化 SF ならびに(2) NIR→VIS 領域における TTA-UC 増強システムの構築を目指す。

【研究の方法】

本研究では主に以下の項目について検討する。

(1) 分子組織化の概念をシングレット・フィッション(SF)分野に展開し、キラルな発色団分子の自己組織化に基づいて SF における三重項励起子への分裂を促進・制御する方法論を開拓する。SF を効率化するためには、(i) 三重項対の形成を効率化するための“分子配列における対称性の崩れ”と、(ii) 生じた2つの励起

三重項状態の再結合を防ぐ三重項エネルギー拡散の両者を満足する必要がある、これらをキラル分子組織化によって実現する(図2a)。キラル発色団集積構造の示す SF 特性を超高速分光により評価し、キラル組織化の効果を解明する。

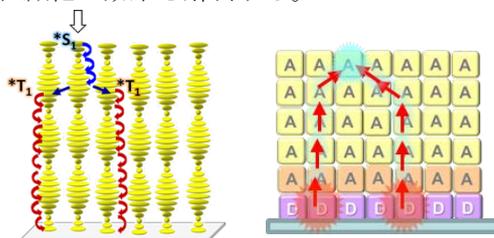


図2 (a) キラル組織化 SF, (b) TTA-UC 増強システム

また、ナノギャップ・プラズモニクスと自己組織化 UC の融合により、低強度の励起光を増強して TTA-UC を起こす方法論を開拓する。ナノギャップ間隔で配列した Ag ナノ結晶アレイ表面に NIR→VIS に $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収を示す Os 錯体や有機安定ラジカルを固定化し、その上にアクセプター分子組織を積層することによって、D-A の相対配置を規定した TTA-UC システムを構築する(図2b)。

【期待される成果と意義】

デザインされた分子組織化に基づく SF ならびに NIR→VIS 領域における分子組織化 TTA-UC の実現を通し、分子組織化を基盤とする励起三重項機能の制御と光エネルギーの高度活用に資する学術「分子システム化学」を創成する。精密分子組織化技術に基づく分子システム化学は、光機能の関わる材料化学にイノベーションをもたらすものと期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Y. Yanai, N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 2487-2495 (2017).
- P. Bharmoria, S. Hisamitsu, Y. Yanai, N. Kimizuka et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 34, 10848-10855 (2018).
- Y. Sasaki, A. H-Takagi, I. Ajioka, N. Yanai, N. Kimizuka et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 17827-17833 (2019).

【研究期間と研究経費】

令和2年度—6年度 149,900千円

【ホームページ等】

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>