



2019年9月9日

報道関係者各位

慶應義塾大学  
神戸大学

## 吸収した光子を2倍の励起子へ変換：金ナノクラスター表面上の 有機単分子膜で高効率エネルギー変換に成功

### －太陽光エネルギー変換・物質変換・医療への応用に期待－

慶應義塾大学理工学部の羽曾部卓准教授、酒井隼人専任講師、大学院理工学研究科の三枝稔幸（2019年修士課程修了）と、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの小堀康博教授、長嶋宏樹博士研究員らの研究グループは、独自に開発したテトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターに光を照射すると、テトラセン分子に吸収された光子数に対して2倍の励起子へ変換でき、この生成した励起子は従来の金表面上の有機分子と比べて10,000倍程度の長い寿命があることを明らかにしました。また、光線力学療法（光による癌治療）・有機合成等に有用な一重項酸素（活性酸素の一種）を吸収光子数に対して100%をはるかに超える160%という高効率な変換にも成功しました。

今後は、太陽光を用いたエネルギー変換・エレクトロニクス・生命/医療分野等への貢献が期待されます。この研究成果は、9月6日に、米国科学誌「Journal of the American Chemical Society」オンライン版に掲載されました。

#### 1. 本研究のポイント

- ・通常、分子に一つの光子が吸収されると一つの励起子（正孔と電子の対が束縛状態になったもの）しか生成されない。一方で、近年、一光子の吸収過程から二つの励起子を生成する一重項分裂（※1）は世界的に高い注目を集めているものの、化学反応への利用に大きな課題を残している。
- ・一般に、金属の表面に化学修飾・集積した有機分子では、有機分子の孤立状態と比較して励起エネルギーの大幅な損失が生じる。
- ・上述の問題を一挙に解決するために、テトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターを新たに設計・合成した。金属表面での励起エネルギーの速やかな損失を大幅に抑えて約10,000倍程度の長寿命化が達成された。また、一重項分裂によって励起子が高効率に生成し、一重項酸素の発生効率を約160%まで向上させることに成功した（図1）。

#### 2. 研究背景

有機（材料）分子の光機能化に関する取り組みはエネルギー変換やエレクトロニクス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します。例えば、太陽電池等に利用される有機薄膜は代表的な例ですが、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、光の照射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ます。また、触媒系への展開を考慮すると金属の表面に修飾した有機分子は極めて有用です。しかしながら、有機分子への光の照射によって得られたエネルギーは金属の表面に迅速かつ強く失われます。このように、「有機分子の集合化」や「有機分子と金属材料の複合化」において光の照射によって得られたエネルギーの大幅な損失は避けられない現象として考

えられてきました。

### 3. 研究内容・成果

そこで慶應義塾大学・神戸大学・タンペレ大学の研究グループでは、近接的に配置された二つの分子で、一方の分子への光子の吸収した後もう一方の分子と相互作用することで二つの励起子を生成する一重項分裂 (singlet fission) という光反応に着目しました (※1)。そして、上述の問題点全てを一挙に解決することを目的として、ベンゼン環が4つ直線上に繋がった化学構造をもつテトラセンを自己組織化単分子膜法 (Self-assembled monolayers: SAMs) により金属ナノクラスターに修飾することを検討しました (図2)。自己組織化単分子膜とはアルカンチオールなどの有機配位子を金属表面上で化学修飾させた単分子膜で近年のナノテクノロジー技術進展において重要な基盤技術です。近くに配置された二つの分子の間で反応する一重項分裂ではこの二分子の間の距離や配向を厳密に制御する必要があります。同じアルキル鎖  $n$  を有する2つのテトラセンアルカンチオールから構成されるテトラセンホモジスルフィド体 (図2右) を用いて金ナノクラスターの表面に化学修飾させると、同じアルキル鎖  $n$  のテトラセンが近接的に配置してしまう確率がどうしても高くなります。そこで、図2左に示すようにアルキル鎖の長さ  $n$  の一方が  $n = 11$  に対して、もう一方が異なる長さ ( $n = 5, 7, 9$ ) を有するテトラセンヘテロジスルフィド (Tc-C11-S-S-C $n$ -Tc) を新規に合成し、金ナノクラスター表面に化学修飾しました。テトラセンヘテロジスルフィド体およびテトラセンホモジスルフィド体を用いて一連のテトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスター (金原子 144 原子が集まった金の集合体 (クラスター) の表面に 60 個のテトラセンがアルカンチオールを介して化学修飾したもの) の合成を行いました。その結果、金属表面上で一重項分裂が効率よく進行する (かつ逆反応を抑える) ための最適な距離や配向を持つ二分子の配置を金ナノクラスター表面上でつくることができました。

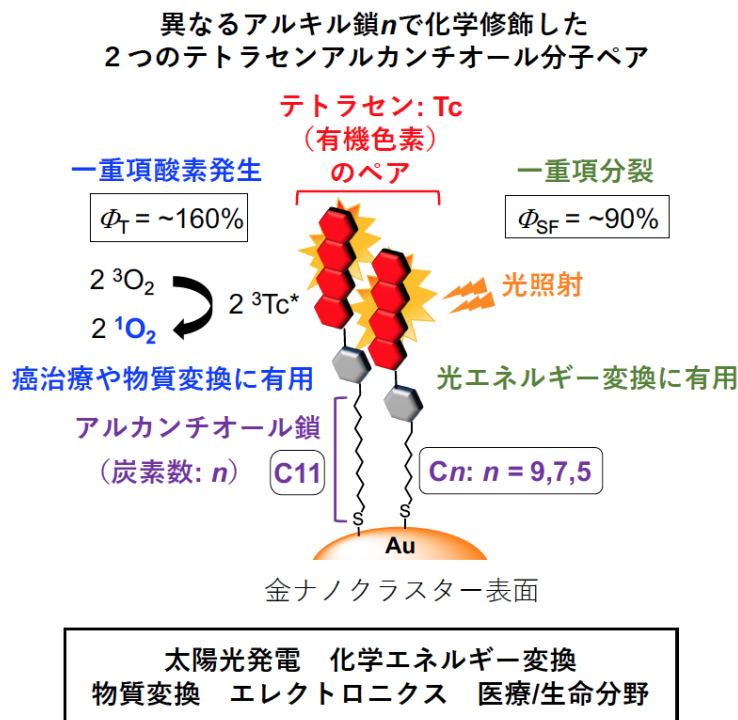


図1 テトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターにおける一重項分裂の反応の概略

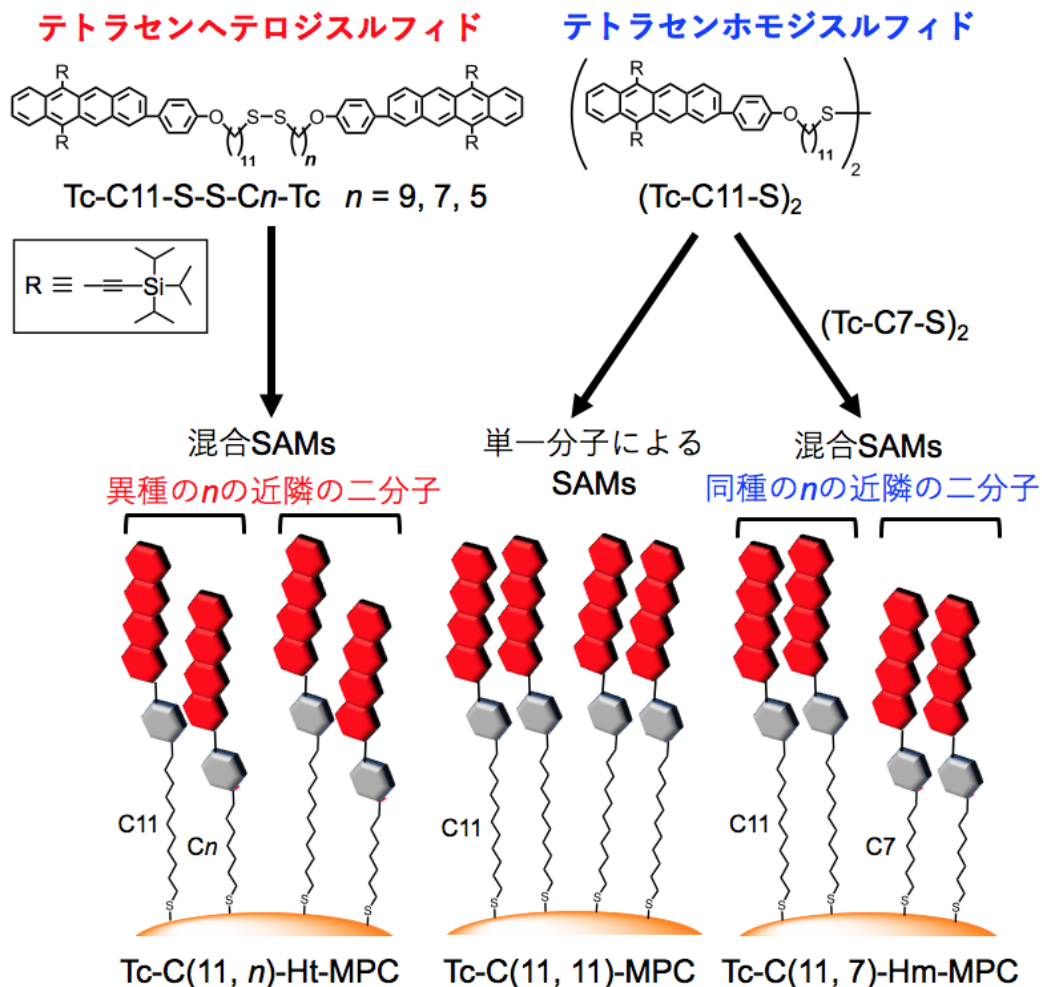


図2 テトラセンヘテロジスルフィド体 (左) およびテトラセンホモジスルフィド体 (右) を用いて分子集積化したテトラセンアルカンチオール修飾金ナノクラスターの合成の概略

実際の実験では、過渡吸収分光 (※2) や電子スピン共鳴法 (※3) によって一重項分裂の反応評価を行いました。テトラセンヘテロジスルフィド Tc-C11-S-S-C7-Tc によって合成した金ナノクラスターでは図2に示すように、C11とC7のテトラセンアルカンチオールが近接的に配置でき、光照射によって得られた高いエネルギー状態 (励起状態) を約10,000倍程度長寿命化 (約10マイクロ秒:  $10^{-5}$ 秒の寿命) できました。また、一重項分裂の量子収率90% (最大値: 100%) だけでなく、長寿命の励起子の生成に伴う一重項酸素の発生効率は溶存酸素条件下で160% (最大値: 200%) まで向上させることに成功しました。

#### 4. 今後の展開

本研究によって、有機分子が化学修飾した金ナノクラスターで高効率かつ長寿命な三重項励起子を生成できることを明らかにし、実際に一重項酸素の発生効率は100%をはるかに超える160%まで向上させることに成功しました。

このことは太陽光を効率的に電気エネルギーや化学エネルギー (水素発生など) に変換できる光エネルギー変換だけでなく、一重項酸素を用いた有機合成や医療展開 (光線力学療法)、生体材料評価など様々な展開が期待できます。

<原論文情報>

・タイトル

“Controlled Orientations of Neighboring Tetracene Units by Mixed SAMs on Gold Nanoclusters for High-Yield and Long-Lived Triplet Excited States through Singlet Fission”

・著者

Toshiyuki Saegusa, Hayato Sakai, Hiroki Nagashima, Yasuhiro Kobori, Nikolai V. Tkachenko, and Taku Hasobe

・掲載誌

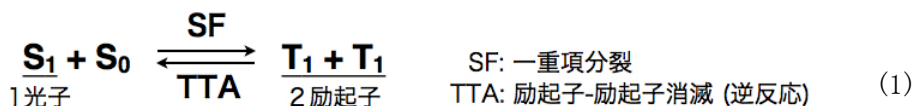
Journal of the American Chemical Society

doi: 10.1021/jacs.9b06567

<用語説明>

※1 一重項分裂

一重項分裂とは、(式 1) に示すように近接する二つの分子において一方の分子のみを光励起（一光子の吸収過程によって最低励起一重項状態:  $S_1$  を生成）することでもう一方の基底状態にある分子 ( $S_0$ ) と相互作用し、二つの三重項状態の励起子:  $T_1$  を生成するスピン許容な光物理過程である (※4)。つまり、三重項励起子  $T_1$  の理論量子収率は 200%となる。この一重項分裂の発現には、二分子間の電子の相互作用 (※5) による近接化のほかに、エネルギー保存の観点から最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) のエネルギー  $E(S_1)$  が三重項状態 ( $T_1$ ) のエネルギー  $E(T_1)$  の 2 倍程度もしくはそれ以上であるエネルギー保存条件  $E(S_1) \geq 2E(T_1)$  を満たす必要がある。



※2 過渡吸収分光法

物質が光を吸収する際の吸収強度の時間変化を分光学的に追跡する時間分解分光の一種である。通常、ポンプ光とプローブ光と呼ぶ 2 つのパルス光を用いて測定を行う。まず、ポンプ光を物質に照射し、物質の変形を引き起こす。次に、時間を遅らせたプローブ光を物質に透過させ、各時刻においてその物質がどの程度プローブ光を吸収するか測定する。様々な波長のプローブ光による測定から得られる吸収スペクトルは、分子の示す色を直接表すことができる。この過渡吸収分光は、用いるパルス光の時間幅と同程度の速い現象まで見分けることができる特徴があるため、極限的に短い時間幅のパルス光を用いることにより、今では約 100 兆分の 1 秒 ( $10^{-14}$  秒程度) の時間スケールで分子の構造や反応を追跡することが可能となっている。

※3 電子スピン共鳴法

化学反応により電荷を受けて生まれた中間体分子は、電子の自転運動で生じる磁石の性質を持つ。この磁気エネルギーが、電磁石で発生させた外部磁場や中間体分子同士の磁気エネルギーによって影響を受ける様子をマイクロ波で検出する手法のこと。時間分解電子スピン共鳴法では、ナノ秒 (ナノ秒は 10 億分の 1 秒) パルス光の照射直後に生成する不安定な中間体を、100 ナノ秒単位の連続撮影のように観測することができる。

#### ※4 一重項・三重項

原子は電子と原子核から成り立っており、電子は電気とスピンの性質を備えている。スピンは電子の磁石としての性質である。分子は原子から構成され、電子のスピンの配列の仕方やエネルギー値などによって分子の状態は表現される。一般に、A 重項 (A は 1, 2, 3 などの数字) とは分子のスピンの状態を示す表現 (スピン多重度と呼ばれる) である。分子と分子との間のエネルギーの受け渡しの効率は、受け取り手・渡して手のスピンの状態に大きく左右される。一般に、スピン多重度が異なる状態間でのエネルギー移動はできないため、テトラセンをはじめ基底状態が一重項のスピン状態をもつ有機分子が基底三重項状態である酸素分子へ励起エネルギー移動させるには励起状態での一重項から三重項状態への変換過程の高効率化が必要となる。

#### ※5 電子的相互作用

電子軌道 (物質を構成する原子や分子に存在する電子の空間的な分布) どうしの重なりによって生じる相互作用エネルギーで、一重項分裂などの化学反応の駆動する源になる。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、兵庫県教育委員会記者クラブ、神戸民放記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブ、各社科学部等に送信させていただいております。

---

#### ・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学理工学部化学科

准教授 羽曾部 卓

TEL : 045-566-1806 E-mail : hasobe@chem.keio.ac.jp

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター

レーザー分子光科学研究部門

教授 小堀 康博

TEL : 078-803-6548 E-mail : ykobori@kitty.kobe-u.ac.jp

#### ・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (村上)

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

E-mail: m-pr@adst.keio.ac.jp

神戸大学総務部広報課

TEL : 078-803-6678

E-mail : ppr-kouhousitsu@office.kobe-u.ac.jp