



# 一重項励起子分裂研究の 現状と課題

基礎分子科学と応用可能性の観点から

宮田 潔志 Kiyoshi MIYATA

一重項励起子分裂, 通称シングレットフィッション (Singlet fission: SF) は特定の有機分子集合体で生じる, 一重項励起子から2つの三重項励起子が生じる特殊な超高速過程である。励起子増幅過程をうまく応用することで高効率光電変換セルや高感度光センサーなどが達成できると提案されており, 基礎分子科学・応用研究の両方から注目を集めている。本稿では, SF過程を理解する上で必要な考え方と, 最先端で取り組まれている研究の展開について紹介する。

## 一重項励起子分裂の特徴と概要

一重項励起子分裂 (Singlet Fission: SF) は, 特定の有機分子集合体で生じる超高速過程で, 光励起後に生じる1つの一重項励起状態 ( $S_1$ ) から2つの三重項励起状態 ( $T_1$ ) が生じる励起状態増幅過程の一種である。

系が以下の2条件, ①分子ユニットの  $S_1$  の状態エネルギーが  $T_1$  の状態エネルギーの倍程度以上 ( $E(S_1) > 2 \times E(T_1)$ ) であること, ②分子間に SF を引き起こすための電子的な相互作用が存在すること, を満たした場合, SF が生じる可能性がある。ペンタセン, テトラセンなどのポリアセン系有機材料をはじめとして, 様々な SF 材料が開発されている。

SF は,  $^1(T_1T_1)$  などと表記される “相関トリプレット対” 状態 (correlated triplet pair state) を中間体として, 多段階で進行する過程である。なお,  $^1(T_1T_1)$  の表記については TT,  $^1(TT)$ , ME (multi-exciton の略) など様々な記法が散見されるが, ここでは  $^1(T_1T_1)$  で統一する。 $^1(T_1T_1)$  は, “隣接した2分子に対して個々の分子が三重項状態を取りながらも, 2分子全体でみるとスピン多重度が1である状態” であり,  $S_1 \rightarrow ^1(T_1T_1)$  の過程はスピン転換を必要としないため高速 (100 fs~1

ns)・高効率で生じ得る。 $^1(T_1T_1)$  状態が生成した後, エネルギー移動により2つの  $T_1$  が空間的に離れて個別の  $T_1$  として振舞うようになることで, 2つの  $T_1$  が生成する。

概念の提唱自体は1960年代だが, 研究が盛んになったのは2006年に Hanna と Nozik により太陽電池の変換効率向上の応用可能性が示されてから<sup>1)</sup>であり, 本格的に原理の解明に目が向けられ始めたのは2010年以降である。電子状態, 分子立体構造, スピンの自由度が複雑に絡み合った分子集合体特有のダイナミクスであり, 今でも基礎分子科学の観点からも興味を持たれている。

## SF の文献における表記ゆれの問題

SF のメカニズムについては概念の修正が複数回にわたって行われているため, 文献によって様々な表記が混在している点は注意を要する。SF の原理解明の研究が始まった当初から2016年頃までは,



といった単純な2ステップのスキームで考えられることが多かった。なお, 著者の解釈次第で  $S_1 \rightarrow ^1(T_1T_1)$  を指して SF と表記していたり,  $T_1 + T_1$  の生成までを SF としていたりするので, 読者の方で論文中における定義を確認しながら読む必要がある。

2016年頃からは,  $^1(T_1T_1) \rightarrow T_1 + T_1$  の過程について, 電子の自由度の相関とスピンの自由度の相関を区別して考える必要性が認識されてきた。Scholes らはペンタセン誘導体の近赤外領域の過渡吸収分光の計測から問題提起し, 電子的な相互作用はないがスピンのコヒー

みやた・きよし

九州大学大学院理学研究院 化学部門 助教  
 [経歴] 2015年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。同年4月より米国コロンビア大学にて博士研究員。16年4月よりJSPS海外特別研究員。18年2月より現職。[専門] 光化学, 分子科学, 超高速分光。[趣味] 卓球・カラオケ・サウナ巡り。  
 E-mail: kmiyata@chem.kyushu-univ.jp



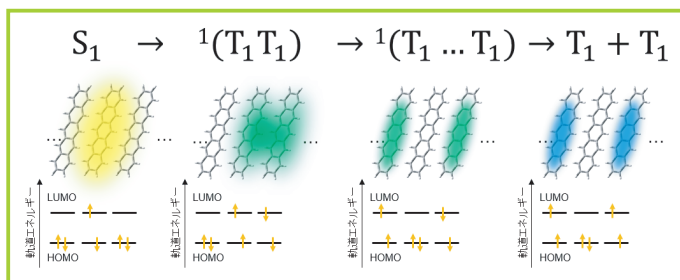
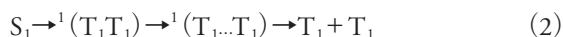


図1 縦軸に軌道エネルギーをとった場合のSF過程の模式図  
状態エネルギーで  $E(S_1) > 2 \times E(T_1)$  を満たすときにはこの反応が発熱的となり、SF過程が生じ得る。

レンスは持続している状態を  $^1(T_1 \dots T_1)$  と表記することで、分子集合体中で生じるSFについては、



といったスキームで記述されるべきと提案した<sup>2)</sup>(図1)。現在では、この3ステップの概念が一般的になってきている。

### SFの分子科学研究の動向

超高速分光と相性が良いため、特に  $S_1 \rightarrow ^1(T_1 T_1)$  過程についての研究は多数報告されている。SFは分子間過程であるため、同一の骨格ユニットを持つ場合でもユニットの相対的な配置次第でダイナミクスが異なる。したがって分子内の構造の自由度だけでなく、分子間の立体構造の自由度も含めた理解をする必要がある。無数の振動の自由度の中からSF過程に関する構造変化を特定することは容易ではないが、時間分解能の良いフェムト秒過渡吸収分光で観測されるコヒーレントフォノン信号の解析をはじめとして、様々なアプローチが展開されている<sup>3)</sup>。しかし文献によって同じ系に対する研究でも結論が大きく異なっている場合が多いので、計算化学の発展も含めて今後の動向に注目である。

$^1(T_1 T_1) \rightarrow ^1(T_1 \dots T_1)$  の過程については、過渡吸収分光でも両状態を明確に区別できない場合が多く、比較的研究例が限られている印象がある。ただし実際に励起子の数が増幅するステップはこのプロセスなので、応用可能性の観点からも重要性は高い。

スピンの自由度に対するデコヒーレンス過程  $^1(T_1 \dots T_1) \rightarrow T_1 + T_1$  については、2017年以降時間分解電子スピン

共鳴の適用により研究が進められており<sup>4)</sup>、電子・スピン・分子構造の自由度を統一的に理解する試みが一層精力的に展開されている。

### SFを利用した有機デバイスの機能強化例

励起子増幅過程を上手く利用すれば、光や電気によって過剰に供給されたエネルギーの無駄を抑制して生成する励起子数を増やし、有機デバイスの効率を高めることが可能と期待される。SF研究の流行を読んだ提案である、トータルの量子収率が100%を超える光電変換セルはまだ実現されておらず、限定された波長で部分的に実証された段階でとどまっている<sup>5)</sup>。光電変換セルに要求される電荷輸送性、耐久性などの要件を突破する組み合わせがまだに見つかっていないことが大きな課題である。一方、光センサーや有機ELの機能向上を達成した例など、ほかの有機デバイスの機能強化を提唱、実現した報告もある<sup>6)</sup>。光電変換セル以外の応用可能性は今後より広い発想で検討されるべきと考えられる。

### おわりに

SFを起こさせるための様々な分子が報告されている一方で、それを利用して機能強化まで繋げられている例は依然として少ない。興味を持たれた読者は、参考文献やレビューも参照していただきたい<sup>7)</sup>。今後はSFの特性を分子科学の観点から把握した上で、具体的にどう活かしていくかが重要であると考えられる。特にSF特有のスピンの相関を活かしたアプリケーションはほとんど報告がない。今後も当分野が様々な発想から開拓されていくことを期待したい。

- 1) M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- 2) R. D. Pensack, G. D. Scholes et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 13, 2370.
- 3) a) A. J. Musser et al., *Nat. Phys.* **2015**, *11*, 352; b) K. Miyata et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 983; c) H. Seilar et al., *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabg0869.
- 4) a) L. R. Weiss et al., *Nat. Phys.* **2017**, *13*, 176; b) M. J. Y. Tayebjee et al., *Nat. Phys.* **2017**, *13*, 182.
- 5) D. N. Congreve et al., *Science* **2013**, *340*, 334.
- 6) R. Nagata et al., *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801484.
- 7) K. Miyata et al., *Chem. Rev.* **2019**, *9*, 18054.

© 2022 The Chemical Society of Japan