

励起、電荷移動、電荷分離状態を操る分子工学

(京大院工¹・京大アイセムス²) ○今堀 博^{1,2}

Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University)
○Hiroshi Imahori^{1,2}

In recent years, the importance of dynamic fluctuations and vibrations in molecular donor–acceptor systems involved in the excited-state generation, charge separation, and charge dissociation has gradually been revealed. Accordingly, by focusing on these dynamic effects on behavior of electrons and spins associated with atomic nucleus and their collective movements and introducing them into molecular design, we will be able to open up a new molecular science and creative innovation. On the basis of the progress on the charge-transfer photochemistry of porphyrin–fullerene linked systems as well as related donor–acceptor ones, we have launched a transformative research project, “Dynamic Exciton: Emerging Science and Innovation” where charge-transfer states are manipulated elaborately for energy conversion such as high-performance organic photovoltaics and organic light-emitting diodes.

Keywords : Excited State; Charge-Transfer State; Charge-Separated State; Photochemistry; Organic Photovoltaics

演者は過去20年以上に渡って、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学に携わってきた。フラレーンが3次元的に閉じた球状のパイ系を有することに着目し、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学を開始した。その結果、ポルフィリンの励起一重項状態からフラレーンへ電子移動が起こること、従来のアクセプターを用いた場合よりも光電荷分離過程が加速され、電荷再結合過程が遅くなることを見出した。そして、この挙動がフラレーンの小さな再配列エネルギー(λ : 電子移動前後の構造変化及び周囲の環境変化に対応するエネルギー)に由来することを提案し、実験的に証明した¹⁻⁴⁾。光合成反応中心では、最終の電荷分離状態が秒レベルの寿命を有し、ほぼ100%の電荷分離効率で生成することが知られている。演者らはポルフィリン・フラレーンを含むドナー(D)・アクセプター(A)連結系において、多段階電子移動を精密に分子設計することで、この長寿命・高効率電荷分離を再現することに成功している¹⁻⁴⁾。これらの研究成果はマークス型電子移動を巧みに操った結果であり、現在も多段階電子移動を用いた一分子中の電荷分離寿命としては最長である。一方で、強いまたは中程度のD・A間電子的相互作用(electronic coupling (V))を示す系では、これらに当てはまらない実験結果も多数見出してきた^{5, 6)}。これらの系では電荷分離(CS)状態だけでなく、電荷移動(CT)状態(DからAに部分的に電荷移動し、かつD、Aの局所励起状態の性質を有している)が頻繁に現れる。演者らは以上を背景に2020年度から、学術変革領域研究A「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」に領域代表者として携わっている。

光電荷分離においてCT状態は電荷分離効率・寿命に大きな影響を与える一方で、CT状態を自在に操ることができれば、有機太陽電池(OPV)、有機発光素子(EL)などの多様な機能開拓・向上にもつながると予測される。例えば、OPVではD/A界面でのCTにより、ドナーまたはアクセプターの励起1重項状態のエネルギーからCTに必要なエネルギー分(エネルギーオフセット)を失う。無機太陽電池と比較して、OPVではこれに対応する電圧損失が大きいことが知られている。さらに振動緩和の無輻射過程に

よる電圧損失が起こるが、OPVでは、これも大きな電圧損失を生み出す。以上の解決策として、CT状態の操作が挙げられる。すなわち、CT状態のエネルギーを上げてやれば、エネルギーオフセットは小さくなり、同時にエネルギーギャップ則、あるいはマーカスの逆転領域の関係から無輻射過程に由来する電荷再結合を抑制できるはずである。実際に、無輻射失活過程由来の電圧損失はこのエネルギーオフセットが小さくなると減少する傾向にあることが知られている。これはエネルギーオフセットが小さくなると、励起状態とCT状態が近接し、相互作用による混合が起こるためと説明されている。発光性の励起状態の寄与でCT状態の発光性が高まり、無輻射過程による電荷再結合が抑制され、結果として電圧損失が小さくなる。演者らもアクセプター分子の励起状態の長寿命化でこの問題に取り組んでいる⁷⁾。

有機 EL においても、CT 状態操作の重要性が認識されている。例えば、熱活性化遅延蛍光(TADF)分子では励起三重項状態から励起一重項状態への高速逆系間交差を実現することで、発光特性を高めている。上記の TADF は電荷分離過程と逆向きであるが、CT 性状態を介した類似の変換過程とみなせる。原子核の運動(回転、振動、揺らぎ)やそれらの集団運動(特に、エンタルピー効果)と電子とスピンの振る舞いととの時間発展的な相互作用(これを「動的」効果とする)を導入することで、励起状態、CT 状態、CS 状態(これらの状態のホール・電子対に着目し、統合的総称して、「エキシトン」と定義する)を相互に自在に操れば、さらなる高機能化が期待できる。これらを背景に演者、小堀、梶が中心となって発足させた学術変革領域研究 A では、各学術分野で別々に発展してきた「エキシトン」を統合的、包括的に扱い、さらに時間発展的に働く「動的」要素を加えた「動的エキシトン」を提案している⁸⁾。すなわち、動的エキシトンを取り入れた光化学の学理を再構築し、動的要素に着目した学術変革を達成することで、有機化学、物理化学、分子科学、材料科学、生命科学、光化学の領域で新たな領域を切り開き、さらに、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料などの多様な光機能開拓の実現を目指している。本講演では、「動的エキシトン」に関連した代表的な例のいくつかを紹介する予定である。

- 1) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11771 (1996).
- 2) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).
- 3) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607-2617 (2001).
- 4) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 5) T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, and H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 629 (2016).
- 6) T. Miura, R. Tao, S. Shibata, T. Umeyama, T. Tachikawa, H. Imahori, and Y. Kobori, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5879 (2016).
- 7) T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sasada, Y. Tamai, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, H. Ohkita, and H. Imahori, *Chem. Sci.*, **11**, 3250 (2020).
- 8) H. Imahori, Y. Kobori, and H. Kaji, *Acc. Mater. Res.*, **2**, 501 (2021).