

S1-2

光と分子の相互作用の理解・制御が切り開く新材料・デバイス

New Materials and Devices on the Basis of Understanding and Control of Interaction of Light and Molecules

大月 穰¹Joe Otsuki¹

Abstract: Light, being an electromagnetic wave, gives a thrust to molecules, which is a collection of charged particles, i.e., nuclei and electrons. The electronic state of molecules is the ground state in normal circumstances. Upon encountering with light, the electronic state is perturbed to be excited into the excited state. The excited state is an energetic state and can have several destinations. Some emit light back again, some transfer its energy to another molecule, some release an electron, some are converted into another quasistable state called a triplet state, and some go back to the ground state just by heating its environment a bit. Scientist are studying every one of these fundamental processes that occur in molecules. On the basis of understanding of these processes, we can develop photofunctional molecules. Photofunctional molecules and their assemblies may be tailored into useful photofunctional materials and devices. In this occasion, I will present some of our recent photoactive molecular systems including fluorescence dyes, solar cells, and artificial photosynthesis.

1. 光と分子の相互作用

光は、電磁波であるから、核と電子という荷電粒子の集合体である分子を揺らす。通常、分子中の電子状態は基底状態である。光と出会うと、電子状態は摂動を受けて励起状態に励起される。励起状態は高エネルギー状態であり、ここからいくつかの運命をたどる。発光するもの、エネルギーを他の分子に渡すもの、電子を放出するもの、三重項と呼ばれる準安定状態に変化するもの、そして周りを温めるだけで基底状態に戻るものなどがある。科学者はこれらのひとつひとつの分子内で起こる基礎的なプロセスを研究している^[1]。そして、これらのプロセスの理解に基づいて、光機能性分子を開発することができる。そして、光機能性分子やその集合体は有用な光機能性材料やデバイスに発展させることができる。本発表では、蛍光色素、太陽電池、そして人工光合成に関連する私達の研究室からの光機能性分子システムを紹介する。

2. 高耐光性蛍光色素

有機蛍光色素は、各種センサー、バイオプローブなどへ幅広く応用されている。実用的な蛍光色素にとって耐光性は最重要な特性の一つであるが、一般的に使われている色素について、耐光性が不十分なことが問題となっている。ナフタリイミドは安定な構造で色素の有望な骨格であるが、そのままでは吸収が紫外域の 340 nm 程度と短すぎる。そこで我々はナフタリイミド

からチオフェン単位で共役系を伸長させたチエニルナフタリイミド誘導体を合成し、耐光性を含めて光物性を解析した^[2]。

Figure 1 に色素のデザインを示す。ナフタリイミド部位は電子的には電子求引性であるが、化学構造的にはイミド結合を利用して他の分子と結合させやすい。チエニル基とナフタレン部位が主な π 共役系であり、反対側には電子状態のチューニングのために何種かの置換基を導入した。特に電子ドナー導入するといわゆるプッシュ・プル型となり、励起状態で電子が大きく偏ることが予想される。これらの色素について、実験的に吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命の溶媒依存性を明らかにし、密度汎関数理論計算による基底状態、励起状態計算と合わせて、蛍光特性を検討した。この色素の安定性は、一般的な色素であるクマリンやフルオレセインと同様の条件で光照射し、退色や蛍光の減少から見積もった。クマリンやフルオレセインがかなり退色するまで光照射しても、我々の色素は、一部の例外を除き、全く退色の気配を示さなかった。

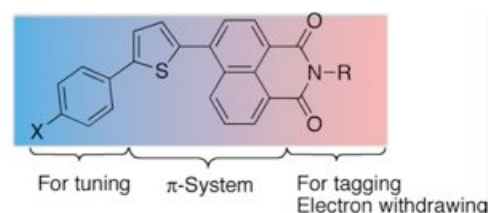


Figure 1. Molecular design of naphthalimide dyes π -extended via a thiophene unit.

1 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U.

3. 色素増感太陽電池用色素の探索

色素増感太陽電池は次世代太陽電池として期待されているものの一つである。太陽光を吸収する色素としてルテニウム金属錯体が長らく効率のチャンピオンデータを保っていたが、最近、ペロブスカイト材料が記録を大幅に更新した。一方で、有機分子に基づく色素も極めて多く開発されており、中にはルテニウム色素を越える効率をだすものも現れた。

有機分子の中でペリレンジカルボン酸誘導体は、上記で述べたナフタルイミドから共役系が二次元的に広がった類縁化合物であり、やはり安定性に優れていることが知られている。ペリレンジカルボン酸誘導体の分子としての特徴を Figure 2 に示す。太陽電池色素として用いる場合は、ジカルボン酸無水物として利用するが、この部分は電子アクセプター性であり、同時に、二酸化チタン電極へのアンカーになる。逆に電子ドナーを導入して分子をプッシュ・プル型にすると、励起状態において電子分布がアクセプター側に偏り、電極への電子注入に有利になる。また、側部にはさまざまな置換基が導入でき、分子の溶解性や集合状態を調整できる。我々はいくつかの側鎖をもつ色素を合成し、その太陽電池特性を調べた。結論は、側鎖をもたない分子が 3.1% と最も光電変換効率が高かった。側鎖をもたない分子は他の色素に比べてより長波長の光が利用できたからである。側鎖がないことによって色素分子が重なりあうことができ、吸収帯が広がったものと推定している。一般には色素の凝集は電池特性に悪影響を与えると考えられているが、必ずしもそうではない可能性があることを示した結果である。

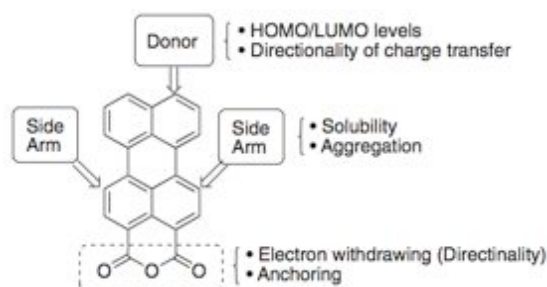


Figure 2. Tunable push-pull type perylene dicarboxylic anhydride.

4. 人工光捕集アンテナへ向けたクロロフィル集合体

光合成で太陽光を吸収するクロロフィルは集合して光捕集アンテナと呼ばれる構造体を形成している。光捕集アンテナは多数のクロロフィル分子からなり、太陽光のエネルギーをより多く吸収し、効率よく反応中

心を集める役割をしている。人工的に光捕集アンテナを実現するためには、励起エネルギー移動が高効率でおこるように色素分子を規則的に配列させることが必要になる。天然ではほとんどの場合、タンパク質がクロロフィル分子を配列させている。我々は、天然のクロロフィルの構造を改変することによって、クロロフィル分子自身が規則構造を形成することを見いだした^[5-7]。主な改変点は、中心金属を天然のマグネシウムから亜鉛にしたこと、そしてピリジル基を導入したことである。例えば、Figure 3 に示すクロロフィル分子は、まるで DNA を思わせるような二重らせん構造をとることがわかった。このような人工クロロフィル集合体の光機能、特に、励起エネルギー移動特性を解明し、材料化する手法を見だし、人工光捕集アンテナを実現していくことが現時点での課題である。

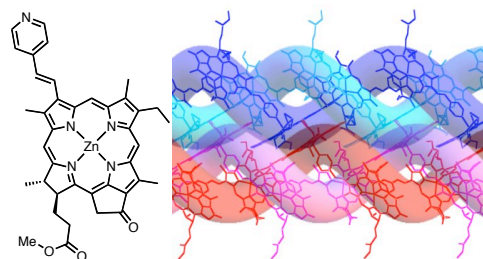


Figure 3. Synthetically modified chlorophyll molecule and the double helices arising from the molecule.

5. 参考文献

- [1] 大月穰, 都築博彦, 日本化学会第 94 春季年会特別企画「光と物質の相互作用: 基礎から光材料・デバイスへ」, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学.
- [2] T. Inari, M. Yamano, A. Hirano, K. Sugawa, J. Otsuki, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5178–5188.
- [3] J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, P. Kalimuthu, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, *Adv. OptElectron.* **2011**, *2011*, Article ID 860486.
- [4] J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, K. Sugawa, P. Kalimuthu, A. Islam, L. Han, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 450–452.
- [5] Y. Shinozaki, G. Richards, K. Ogawa, A. Yamano, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5262–5265.
- [6] Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Sugawa, J. Otsuki, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9155–9357.
- [7] Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 862–864.