

# ヘプタセンの「真の」励起状態ダイナミクスを解明

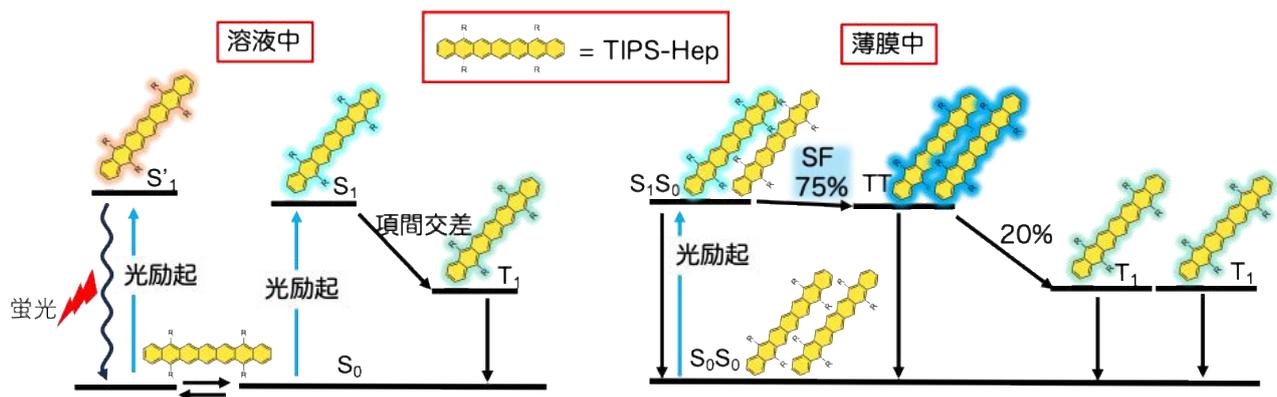
—室温均一希薄溶液中での蛍光と薄膜での一重項分裂を世界で初めて観測—

## 概要

京都大学化学研究所 鈴木慎二郎 博士後期課程学生、山田容子 教授らの研究グループは、同研究所 廣瀬 崇至 准教授、慶應義塾大学理工学部 羽曾部卓教授、酒井隼人 専任講師、国立研究開発法人物質・材料研究機構 林宏暢 主幹研究員らとの共同研究により、炭素環が7つ連なった「ヘプタセン」の誘導体 (TIPS-Hep) を新たに合成し、その光物理的性質の解明に成功しました。

ヘプタセンなどの高次アセンは、次世代の光電子材料として期待される一方、極めて不安定で溶解性が低く、その性質は謎に包まれていました。本研究では、光を利用して分子を合成する「光前駆体法」を用いた独自の分子設計により、ヘプタセン化合物の希薄溶液中室温での蛍光観測に成功し、孤立した分子が極めて短い励起寿命 (~87 ピコ秒) を持つことを見出しました。一方、薄膜中では、メゾスケールにおけるヘプタセン分子間の相互作用の制御により、1つの光子から2つのエネルギー (三重項励起状態) を生み出す「一重項分裂 (SF)」が観測されました。ヘプタセン化合物において、最大 75% の高効率で、相関三重項対 (TT) を経由して三重項励起子 ( $T_1$ ) を生成することを世界で初めて実証しました。本研究は、高次アセンの光物性の理解を深め、近赤外光を利用する光電子デバイス等の開発に向け、重要な設計指針を与えます。

本研究成果は、2026年2月5日にアメリカ合衆国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



溶液中 (左) と薄膜中 (右) における TIPS-Hep の励起ダイナミクス。溶液中では分子が独立して振る舞い蛍光を発するが、薄膜中では分子が凝集することで「一重項分裂 (SF)」が促進されることを解明した。

## 1. 背景

有機半導体<sup>\*1</sup>は、軽量で柔軟な次世代電子材料として注目されています。その代表格である「アセン<sup>\*2</sup>」化合物は、ベンゼン環の数が増えるほど光吸収領域が広がり、高機能化が期待されます。特に環が7つ連なる「ヘプタセン」は、太陽光エネルギーを有効利用できる近赤外領域に吸収を持つため理想的な材料候補ですが、溶媒に溶けにくく、空气中ですぐに分解してしまうため、高純度な合成や室温での詳細な性質解明は困難を極め、その光物理的性質は謎に包まれていました。

## 2. 研究手法・成果

本研究では、この不安定な分子の室温での物性を解明するために、安定な状態から光照射によってその場で (in situ) ヘプタセンを生成する「光前駆体法」<sup>\*3</sup>を採用しました (図1)。また、高次アセンの不安定性の解決と溶解性の向上を目的として、嵩高い置換基をバランスよく導入する独自の分子設計を適用しました。従来、高次アセンの合成と分光測定は極低温などの特殊環境に限られていましたが、本手法により、不純物のない高純度なヘプタセン (TIPS-Hep) を瞬時に生成・測定することで、室温の溶液中および薄膜中での励起ダイナミクス<sup>\*4</sup>の解明に世界で初めて成功しました。

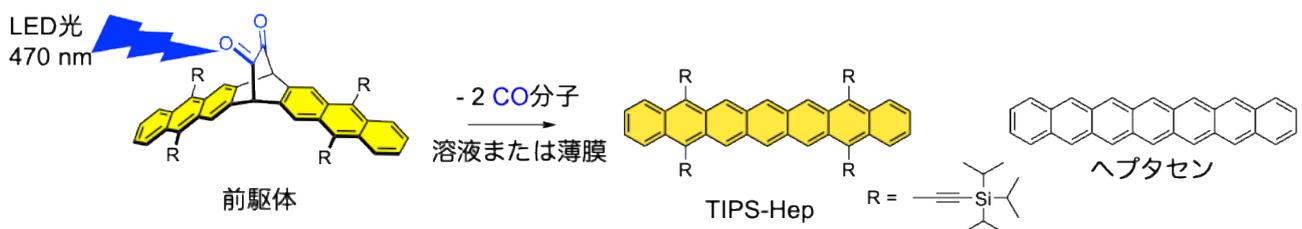


図1 光前駆体法による前駆体から TIPS-Hep の合成とヘプタセンの構造

解析の結果、環境によって大きく異なる2つの挙動が明らかになりました。

- ・【溶液中：孤立分子の挙動】分子が孤立して存在する希薄溶液中（アルゴン雰囲気下）では、極めて短い寿命（87 ピコ秒）の励起一重項状態と、微弱な蛍光を発することが確認されました（概要図左）。
- ・【薄膜中：凝集状態の挙動（一重項分裂）】分子が密集する薄膜状態では、隣り合う分子が相互作用することで「一重項分裂 (SF)」<sup>\*5</sup>が支配的に進行することが判明しました（概要図右）。これは、1つの光子から2つの励起子（エネルギーキャリア）を取り出せる現象です。詳細な解析により、SF の中間状態「相関三重項対 (TT)」<sup>\*6</sup>が最大 75%という高い効率で生成していることを突き止めました。

今回、室温での詳細な分光測定法を確立し、孤立分子の挙動と凝集系での SF 現象を明確に示したことは、アセン化合物の化学を体系的に理解する上で極めて重要な足掛かりとなります。ヘプタセン誘導体において SF を実測したのは世界初の例であり、理論的予測に留まっていた高次アセンの電子状態と励起状態挙動を実験的に証明する画期的な成果です。

## 3. 波及効果、今後の予定

本研究は、高次アセンという扱いが難しい材料に対し、単分子の基礎物性から薄膜中での一重項分裂 (SF) 現象までを包括的に解明しました。長年、理論と実験の乖離が議論されてきた高次アセンの分光特性を実験的に証明したことは、有機化学・物理化学の両面において極めて大きな意義を持ちます。

一重項分裂は、現在のシリコン太陽電池の理論限界（変換効率約 33%）を打破する鍵として世界的に注目

されている現象です。本研究で得られた知見は、直ちに製品化に結びつくものではありませんが、近赤外光を効率よく利用できる次世代の光機能性材料を設計する上での重要なマイルストーンとなります。今後はこの知見を活かし、より高効率かつ安定な有機光電子デバイスの実現に向けた材料開発を加速させます。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業・基盤研究(B)(JP24K01473,JP24K01576,JP25K01751), 若手研究(JP22K14556)、二国間共同研究プログラム (JPJSBP120243209)、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」(JP20H05833) および「メゾヒエラルキーの物質科学」(JP23H04876, JP24H01714,JP24H01713)、長瀬科学技術振興財団、東京応化科学技術振興財団、京都大学化学研究所 (ICR) 国際共同研究支援プログラムの支援により実施されました。

##### <用語解説>

※1 **有機半導体**：炭素を主成分とする有機化合物でありながら、シリコンなどの無機半導体と同様に電気を流す性質（半導体特性）を持つ材料のことです。有機 EL、有機太陽電池、有機トランジスタなどに応用されます。

※2 **アセン**：ベンゼン環が、直線状に連結した芳香族化合物の総称です。炭素原子どうしの結合によって  $\pi$  (パイ) 電子が分子全体に広がる構造 ( $\pi$  共役系) を持っています。このため、光を吸収しやすく、また電気を流しやすい性質を持つことから、有機半導体の代表的な材料として広く研究されています。ベンゼン環が5連結したペンタセンは代表的な有機半導体であり、7つ連結したものがヘプタセンです。

※3 **光前駆体法**：溶媒に可溶性光前駆体を十分精製したのち、470 nm の可視光を当てることで、2分子の一酸化炭素を放出しながらアセンへと定量的に変換する手法です。溶液、薄膜以外にも、固体状態、極低温、超高真空下などでも反応が進行するため、溶媒に溶けにくい化合物や不安定な化合物の高純度合成や、物性評価に用いることができます。

※4 **励起ダイナミクス**：分子が光のエネルギーを吸収して「励起状態(エネルギーが高い状態)」になった後、そのエネルギーをどのように放出し、どのような別の状態へ変化していくかという一連の時間的な過程(プロセス)のことです。これらの変化は、フェムト秒(1000兆分の1秒)からナノ秒(10億分の1秒)という極めて短い時間で起こります。この「どのプロセスが、どのくらいの速さで、どのくらいの割合で起きるか」を解明することで、太陽電池の効率を上げたり、新しい発光材料を作ったりするための、材料設計の決定的な指針が得られます。本研究では、極めて不安定なヘプタセンにおいて、この一瞬のエネルギーの変化を超高速分光法という特殊な手法で捉えることに成功し、溶液中と薄膜中のダイナミクスは異なることを証明しました。

※5 **一重項分裂**(シングレットフィッション、SF)：通常、有機分子が1個の光子(光の粒)を吸収すると、1個の励起状態(励起子)しか生成されません。しかし、励起三重項のエネルギーが励起一重項のエネルギーの半分以下のとき、一重項分裂が起こることがあります。一重項分裂が起こると、1個の光子を吸収して生じた一重項励起状態の分子が、隣接する基底状態(エネルギーが低い状態)の分子と相互作用することで、2個の三重項励起状態へと分裂する現象です。現在の一般的なシリコン太陽電池には、「1個の光子からは最大1個の電子しか取り出せない」という理論的な変換効率の限界(ショックレー・クワイサー限界：約33%)があります。一重項分裂を利用すると、1個の光子から2個の電子を取り出せる可能性があるため、この限界を突破し、エネルギー変換効率を飛躍的に高める次世代技術として世界中で注目されています。

※6 相関三重項対 TT：一重項分裂（SF）の過程において、1つの「一重項励起状態」から2つの「三重項励起状態」に分かれる際に生成される、中間的な励起状態のことです。

#### <研究者のコメント>

ヘプタセンはベンゼン環が7つ直線状に連結したシンプルな構造を持ちますが、高い反応性によってその物性の多くが未開拓でした。本研究では予期していたSF特性や、思いもよらない発光特性を初めて実験的に示すことができたので、高次アセンの面白さをより一層伝えられる論文になりました。（鈴木 慎二郎）

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Observation of Photophysical Processes of A Heptacene Derivative: Monomeric Behavior in Homogeneous Solution and Singlet Fission in Thin Film

（ヘプタセン誘導体の光物理過程の観測：均一溶液中における単量体挙動と薄膜における一重項分裂）

著者：Shinjiro Suzuki, Hayato Sakai, Mitsuaki Yamauchi, Hironobu Hayashi, Yoshiyuki Mizuhata, Tatsuhisa Kato, Takashi Hirose,\* Taku Hasobe,\* and Hiroko Yamada\*

掲載誌：*Journal of the American Chemical Society*

DOI：<https://doi.org/10.1021/jacs.5c14689>