



2026年4月22日

慶應義塾大学
神戸大学

最長 3.5 ナノメートルの長距離分子ワイヤを介した一重項分裂の観測に成功

一次世代太陽光発電や量子情報デバイスの革新に繋がる

マルチエキシトン制御の新指針

慶應義塾大学工学部の羽曾部卓教授、酒井隼人専任講師、同大学大学院理工学研究科修士課程（研究当時）の鈴木悠大君、神戸大学ライフ光学イノベーション研究センターの小堀康博教授、婦木正明特命助教、およびタンペレ大学のNikolai V. Tkachenko教授らの国際共同研究グループは、ペンタセン（注1）をポリイン（炭素の単結合と三重結合が交互に並んだ分子鎖）で連結した一連の二量体を合成し、最長3.5ナノメートルという極めて長い距離間での「一重項分裂（Singlet Fission: SF 注2）」を観測することに成功しました。これは、これまで報告された一重項分裂の中で最長のスピン伝搬距離に相当します。

さらに本研究では、連結する分子ワイヤの長さを変えることで、一重項分裂によって生じた一重項状態の「三重項対（ 1TT 状態）」をスピン変換による五重項状態の三重項対（ 5TT 状態への変換）、または「解離（ T_1+T_1 状態への解離）」のいずれかに自在に制御できることを明らかにしました（注3）。この制御には、分子ワイヤの振動に伴う構造変化が重要な役割を果たしていることがメカニズム解析によって裏付けられました。本成果は、次世代太陽電池等の高効率太陽光エネルギー変換や、多重励起子を利用した量子情報科学の発展に大きく貢献することが期待されます。

この研究成果は、2026年4月20日に、米国科学誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン版に掲載されました。

1. 本研究のポイント

- ・ポリインを、分子ワイヤを用いることで、約 3.5 ナノメートル（nm）（1 ナノメートルは 10^{-9} メートル）という極めて長い距離でのペンタセン（有機分子）の二量体の一重項分裂に成功した。
- ・分子ワイヤであるポリインの長さを段階的に変えることで、生成した一重項状態の三重項対（ 1TT ）を、スピン状態の変換（五重項状態： 5TT ）に導くか、あるいは二つの独立した三重項励起子（ T_1+T_1 ）まで解離させるかを自在に制御することに成功した。
- ・この制御には、分子ワイヤの振動に伴う構造変化が重要な役割を果たしていることが、時間分解電子スピン共鳴（TREPR）測定（注4）と過渡吸収分光（注5）による熱力学的解析によって裏付けられた。

2. 研究背景

一重項分裂（SF）は、1個の光子から2個の三重項励起子を生成するスピン許容なプロセスです（式1）。この過程により、吸収した光子数に対して生成される励起子数を倍増できるため、太陽電池の光電変換効率の理論限界値を33%から45%程度まで飛躍的に向上させる手法として期待されています。これまで、効率的な分子内一重項分裂（intramolecular singlet fission: ISF）を実現するために

は、2つの発色団を近距離（約1ナノメートル以下）に配置し、電子的な相互作用を強める設計が一般的でした。しかし、ISFによって生成された一重項状態の相関三重項対（TT）が、その後どのように高スピン状態（ ^5TT ：五重項状態）へと変換されるのか、あるいは個別の励起三重項状態（ $\text{T}_1 + \text{T}_1$ ）へと解離するのか、そのダイナミクスを精密に制御した例はありませんでした。特に、1.5ナノメートルを超える長距離でのSF観測はこれまで極めて困難であると考えられてきました。

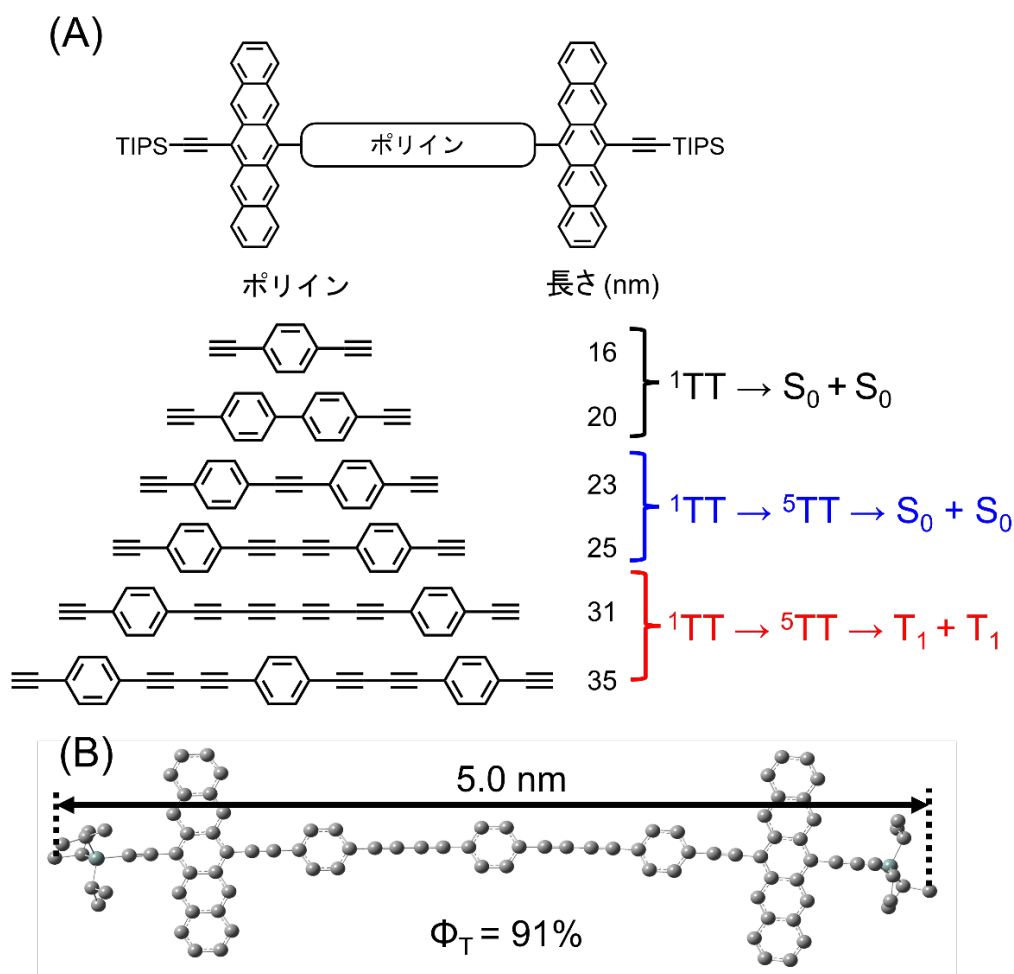
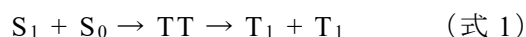


図1. (A) 本研究で用いたポリイン架橋ペンタセン二量体の化学構造およびペンタセン間距離に対応するISFダイナミクスの違い (B) 本研究で用いた最長距離のポリイン架橋ペンタセン二量体の最安定な化学構造と三重項量子収率の値 (Φ_{T}). Φ_{T} の最大値は200%である。

3. 研究内容・成果

そこで本研究グループは、剛直で導電性の高い「ポリイン（炭素原子が単結合と三結合で交互に並んだ鎖状構造）」を分子ワイヤ（ブリッジ）として使い、その両端にペンタセン誘導体を結合した一連の二量体を設計・合成しました（図1）。これらはペンタセン間の距離は最長3.5 nm、分子サイズは最大5 nmにも及ぶメゾスケール分子です（注6）。特筆すべき点を以下のA-Cに列挙します。

A. 3.5 nm の長距離分子内 SF の実現

分子ワイヤの長さを変化させながら解析を行った結果、最大 3.5 nm という極めて長い距離にわたって効率的に SF が進行することを突き止めました (図 1B)。ポリイン連結系における SF の距離減衰係数 (β 値) は非常に小さく ($0.34\text{--}0.36 \text{ \AA}^{-1}$)、効率的な長距離の励起子移動を可能にする「分子ワイヤ」として機能していることが実証されました。

B. スピン変換と解離プロセスの選択的制御

超高速過渡吸収スペクトル測定および時間分解電子常磁性共鳴 (TREPR) 測定により、生成した TT 状態のダイナミクスを詳細に追跡しました。その結果、連結距離に応じて以下の現象を発見しました。

- ・短距離 (約 1.6 nm) : ^1TT はスピン変換や解離を起こさず、速やかに基底状態 ($\text{S}_0 + \text{S}_0$) へ戻ります (図 1A)
- ・中・長距離 (約 2.5–3.5 nm) : ^1TT から高スピン状態である五重項の TT 状態 (^5TT) への「スピン変換」が起こります。さらに最長距離 (3.5 nm) では、2 つの独立した三重項状態 ($\text{T}_1 + \text{T}_1$) への「解離」が高い収率 (91%) で進行することを確認しました (図 1)。

C. 振動駆動型の制御メカニズムの解明

時間分解電子スピン共鳴 (TREPR) 測定および熱力学的解析 (アイリング・プロット等) により、この制御の鍵が「分子ワイヤの振動 (ねじれ運動) に伴う構造変調」にあることを特定しました。ワイヤが長くなるほど構造の柔軟性が増し、振幅の大きな運動が可能になります。この運動が電子間の交換相互作用を弱め、効率的なスピン変換と解離を導くことが明らかになりました (図 2)。

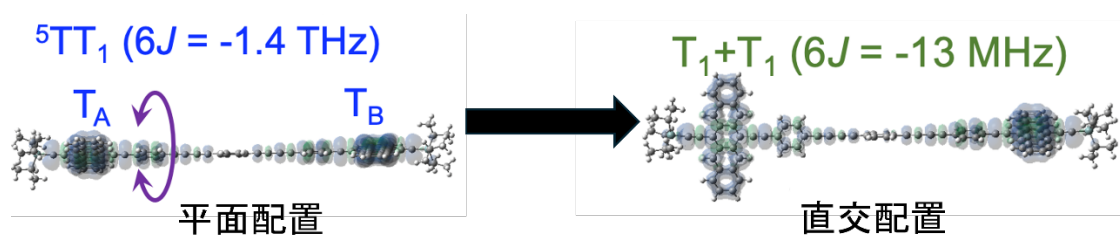


図 2. 本研究で用いた最長距離のポリイン架橋ペンタセン二量体の光照射で得られた時間分解電子スピン共鳴スペクトルに対するスペクトルシミュレーションで得られた ^5TT の立体構造と分子内構造変化により生じた $\text{T}_1 + \text{T}_1$ の立体構造

4. 今後の展開

本研究成果は、長距離における多励起子の生成と、そのスピン状態の精密制御を可能にする新しい分子設計指針を提示するものです。

- **次世代太陽電池への応用:** 離れた場所で生成した三重項励起子を効率よく解離・抽出することで、高効率な有機薄膜太陽電池の実現に寄与します。
- **量子情報科学への貢献:** 分子設計によって生成される高スピン状態 (^5TT) の寿命や特性を制御できるため、量子演算や量子センシングにおけるスピンキュービット材料としての応用が期待されます。

5. 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 (A) (JP25H00903)、基盤研究 (B) (JP24K01473)、基盤研究 (C) (JP20K05652, JP23K04708)、挑戦的研究 (萌芽) (JP20K21174)、国際共同研究加速基金・国際共同研究強化(B) (JP20KK0120)、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」(JP20H05835, JP21H05403) および「メゾヒエラルキーの物質科学」(JP23H04876)、JST-CREST プロジェクト (JPMJCR23I6)、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターにおける共同利用研究、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの支援により実施されました。

<原論文情報>

・タイトル

“Long-Range Intramolecular Singlet Fission in Polyyne-Based Molecular Wire-Bridged Pentacene Dimers: Control of the Branching of the Singlet Correlated Triplet Pair into Either Spin Conversion or Dissociation”

・著者

Hayato Sakai, Masaki Fuki, Yudai Suzuki, Nikolai V. Tkachenko, Yasuhiro Kobori and Taku Hasobe

・掲載誌

Journal of the American Chemical Society

doi: [10.1021/jacs.5c21741](https://doi.org/10.1021/jacs.5c21741)

<用語説明>

注1 ペンタセン

5つのベンゼン環が直線状に縮環した芳香族化合物。一重項分裂を効率よく起こす代表的な材料として知られる。

注2 一重項分裂

(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、中間状態である励起子ペア (TT) を経由して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。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、二分子間の電子的相互作用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。

注3 一重項・三重項などスピン状態

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。一つの孤立スピンは電子の自転運動で生じる磁石の性質（磁性）を示す。分子は原子から構成され、電子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。有機分子の一重項の多くは磁性を示さないが、 $A > 1$ の場合は磁性を示す。式（1）の励起子ペア（TT）においては四つの電子スピンの相互作用によって、五重項（ ^5TT ）や三重項（ ^3TT ）、一重項（ ^1TT ）状態が生成する。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遷移はできないため、ペンタ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光励起による励起一重項状態から三重項状態への変換過程（項間交差）は一般に禁制である。

注4 電子スピン（TREPR）共鳴

一重項分裂などの化学反応により電荷や励起子間の相互作用で生じた中間体は、磁性を持つ場合がある。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。

注5 過渡吸収分光

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、物質の変化を引き起こす。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。さまざま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、現在では約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。

注6 メゾスケール

通常の原子・分子（ナノスケール以下）とバルク（マクロ）の間に位置する概ね3~300ナノメートル程度の領域を指す。従来技術では困難であった「見て、測る（直接観察）」と「構造・機能の制御」を同時に達成し、新たなマテリアルサイエンス（メゾテクノロジー）を先導することが期待されている。