

【新学術領域研究（研究領域提案型）】

理工系



研究領域名 高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

みやさか ひろし
宮坂 博

研究課題番号：26107001 研究者番号：40182000

【本領域の目的】

電子励起分子はエネルギー・物質変換、光機能発現等において重要な役割を果たしている。しかし、凝縮系の10-20以上の原子からなる分子系には、① 高位電子励起状態から最低励起状態への迅速な緩和（Kasha則）や、② 集合系における多数励起分子間的高速励起子消滅（annihilation）など、光エネルギー（光量子や光子の数）利用に対し大きな制限が存在する。更に、③ 通常の光吸収では1光子光学許容状態のみが遷移可能であり、多様な電子状態を有効に利用することも困難であった。

本領域では、分子系の電子励起状態利用に関わる上記の制限を超克する手法として、多重・多光子励起、電子状態変調、分子の協調的応答、集合体設計等の方法を開拓・発展させ、従来の“1光子吸収と1分子応答”を超える“複合励起と複合光応答”の学理構築と応用を行い、光子有効利用を可能とする高次光機能集合系の構築と今後の光利用関連諸課題の解決に向けた共通基盤の確立を目的とする。

【本領域の内容】

本領域では3つの研究項目を組織し、これらの緊密な連携、協同により研究を展開する。

研究項目 A01 では、高位電子励起状態へのアプローチ、機構解明・応用開拓を目的とする。多重、多光子励起による高位禁制電子状態や局所場を利用した強変調電子状態からの光反応、励起子分裂・融合等を対象に、実験理論両面から本研究推進において基礎となる複合励起による素過程制御と新規光応答・反応を開拓する。

項目 A02 では、分子間の協調的な相互作用にもとづき、光・電子機能性を導出する分子組織構造の創出を目的とする。分子・分子集合体の設計と合成手法を用い、1分子レベルの機能からメソスコピック・マクロレベルの物性変化への展開に必要な“加算性”や“増幅性”が確保できる光機能システムの開拓・確立を行う。

項目 A03 では、機能性分子集合体を基軸としたメソスコピック複合光応答系を対象に、主に分子構造・集合体構造の変化に基づく機能開拓と機構解明を目的とする。分子集合系に特徴的な協調的、またコヒーレントな複合過程を利用することによって複合励起と応答を顕在化させ、リアルワールドで光駆動する分子集合系、多光子吸収により駆動する光応答系や、光強度に閾値を持つ光応答系

などの1光子1分子光反応では実現できない高度な集合体構造変化に基づく複合光応答システムを創出する。

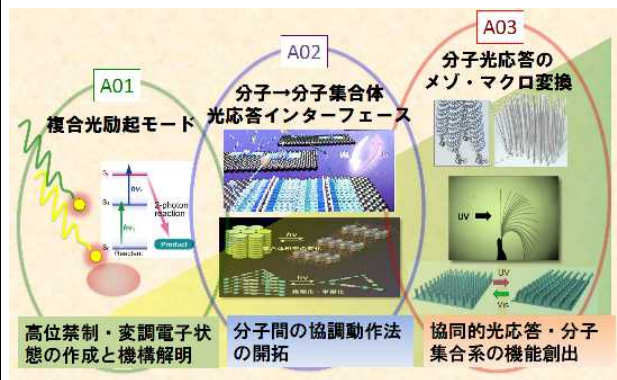


図1 領域の構成

【期待される成果と意義】

本領域では、従来の化学・光化学の領域において、ほとんど顧みられなかった高位・禁制励起状態や変調電子状態、また多励起子の協調応答などを積極的に利用することにより、分子・分子集団系の新規光応答の開拓と応用を目指している。これらの研究成果は、分子系の光利用における先述の3種の制限の超克を通じて光子有効利用に対するパラダイムシフトを可能とする。さらに本研究で得られる学理は、幅広い分子系の光利用関連諸課題に対しても効果的な解決手段を提供するものである。

本領域の研究を通して、光利用化学・科学、また光エネルギー・物質変換等の人類共通の課題解決に向けた先導的研究を展開できる次代の研究者の育成と幅広い関連分野の発展を期待している。

【キーワード】

複合励起：多重・多光子励起、局所場などを用いて、通常の1光子吸収では到達できない特異的な電子状態にアクセスする手法。

【研究期間と研究経費】

平成26年度～30年度

961,100千円



**Title of Project : Application of Cooperative Excitation into
Innovative Molecular Systems with High-Order
Photofunctions**

Hiroshi Miyasaka
(Osaka University, Graduate School of Engineering Science,
Professor)

Research Project Number : 26107001 Researcher Number : 40182000

【Purpose of the Research Project】

Molecules in the electronic excited state take important roles in various photo-functional processes, such as photo-energy and photo- material conversions. For molecules in condensed phase, however, three general restrictions limit the efficient utilization of light energies. First, molecules in higher excited states usually very rapidly relax to lower electronic states (Kasha's rule) and some portion of the absorbed photon energy is diminished in this relaxation. Second, a large number of the molecules excited in assemblies undergo fast annihilation and only a small number of excited state molecules can remain, leading to the loss of the number of photons absorbed in the system. In addition, the electronic state accessible through the one-photon absorption is limited by the optical selection rule and we cannot access various dark electronic excited states of molecules.

The purpose of the present project is to develop and advance excitation methods and molecules/molecular assemblies that can overcome these three restrictions, by exploring methods beyond the conventional paradigm, "one-photon and one-molecule outcomes"; such as multiple excitation, multiphoton absorption, strong modulation of electronic states, coherent and cooperative responses of molecules, and rational design of molecular assemblies. By integrating these investigations, we aim to acquire general principles on "photosynergetics" enabling more effective utilization of the light energy in molecular systems.

【Content of the Research Project】

The present project consists of three groups (A01, A02 and A03) working in intimate collaboration to attain the purpose of the project.

The group A01 aims to elucidate reaction and relaxation processes in higher and dark excited states, and exploration of advanced methods to access these electronic states.

The purpose of the group A02 is to develop molecular systems that ensure "additivity" and "integration" without loss of the photon energy.

Through these investigations, we explore the rational and novel principles for designing sequences of reactions and structures of molecular assemblies.

The target of the group A03 is the realization of photoresponsive molecular assemblies in meso- and macroscopic scales, by applying the cooperative excitation methods and coherently and concertedly designed sequences.

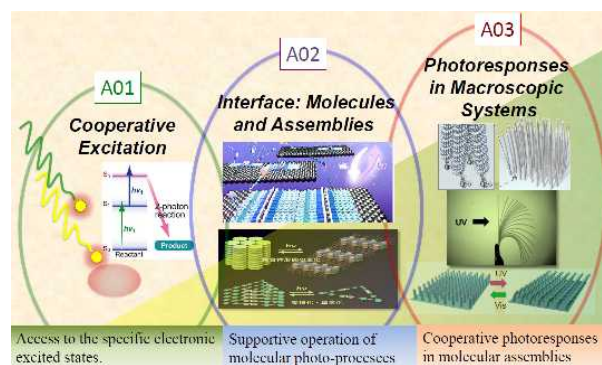


Fig.1 Organization of the project.

【Expected Research Achievements and Scientific Significance】

The information obtained in the present project provides important principles for designing the photosynergetic systems where the cooperative interaction among photons and molecules are positively utilized. These principles overcome the three restrictions in the utilization of photo energies and will contribute to the creation of advanced molecular systems relating to various photo-functions.

【Key Words】

Cooperative excitations: methods to access specific excited states unattainable by the one-photon optical transition.

【Term of Project】 FY2014-2018

【Budget Allocation】 961,100 Thousand Yen