

令和元年6月17日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107004

研究課題名(和文)理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御

研究課題名(英文)Control of multiple spin exciton states by synergetic studies of theory and experiment

研究代表者

重田 育照(Yasuteru, Shigeta)

筑波大学・計算科学研究センター・教授

研究者番号：80376483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 59,100,000円

研究成果の概要(和文)：低いエネルギーの光を高いエネルギーの光へと変換する機構として光アップコンバージョン(UC)が知られており、近年、なかでも三重項-三重項消滅(TTA)に基づく機構が注目をあつめている。本研究では、電子移動の反応速度の基礎理論であるMarcus理論に基づく理論計算により、TTAおよび三重項励起子移動(TTET)の反応速度を解析し、溶液中、および固体中における反応メカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では溶液系に対して9,10ジフェニルアントラセン(DPA)、およびその誘導体Cn-sDPA(n=6-8)のTTA-UC反応量子収率の違いが、(1)溶液内での2分子の距離分布の違い、(2)擬軌道の非局在化による電子移動速度定数の増大に原因があることを突き止めました。また、固体系においては(3)三重項エネルギー移動の次元性が重要であることを提案した。本成果は今後のTTA-UCの高効率化を達成するための一つの分子設計の指針となるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Recently, the triplet-triplet annihilation (TTA) based photon up-conversion (UC) process has been extensively studied as a possible device that utilizes solar power because TTA-UC generates high-energy photon emission from absorptions of lower energy photons. TTA-UC process is quite complicated. Thus, one should analyze a series of these processes in parallel to deeply understand the mechanism of TTA-UC. In this study, we analyze the reaction kinetics of TTA and triplet exciton transfer (TTET) by theoretical calculation based on Marcus theory, which is the basic theory of the reaction kinetics of electron transfer, and clarify the reaction mechanisms of TTA-based up-conversion processes both in solution and in solid phases.

研究分野：理論化学

キーワード：電子状態計算 分子動力学法 一重項分裂 三重項消光 エネルギー移動

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光機能発現やエネルギー・物質変換に向けて、比較的大きな多原子分子の励起状態を効率的に利用する必要があるが、その基礎となる原理は「一光子吸収と一分子応答」に基づくものである。しかし、集合体系において多くの励起分子が生成しても分子間の迅速な消滅過程によって励起エネルギーが散逸してしまうといった制限が存在する。このような分子間相互作用による消滅・状態変換過程は従来の視野を越えた励起エネルギーの利用過程を拓く可能性も秘めている。特に、励起状態を含む複数の分子が協同的にスピン状態変化する複合励起過程（複合スピン励起子変換）は、三重項-三重項消滅（Triplet-Triplet Annihilation, TTA）、またその逆過程である一重項分裂（Singlet Fission, SF）として知られている。前者は低エネルギー光子から高エネルギー光子へのアップコンバージョン(UC)に、後者は長寿命三重項励起子生成に関与しており、太陽電池の変換効率向上の観点から特に関心が持たれていることから、そのメカニズムの解明が急務であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、三重項対と一重項対間相互の複合スピン励起子変換の支配因子を抽出し、具体的な分子設計指針を構築することを目的とする。そのため、三重項対から一重項への励起子変換である TTA 過程に重点を置く。TTA 過程は基本的に近距離相互作用であるので、

分子拡散および励起子のマイグレーションによる三重項励起子同士の出会い

スピン多重度の異なる出会い錯体の形成

出会い錯体の平衡、解離

を経て生じると考えられる。そこで本研究では、(1)高精度励起状態計算、および分子動力学を用いたスピン励起子変換の電子状態解析と実時間ダイナミクスの解析、(2)定常光および時間分解分光測定を用いた励起子の変換収率とその変換速度定数  $k_{TTA}$  への分子拡散を含む励起子拡散の影響の解明を行う。これら、理論・実験の双方向からダイナミックな因子とエナジエティックな因子の切り分けを行い、SF 過程も含めて統合的に考えることで、複合スピン励起子変換の支配因子を抽出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は、三重項対と一重項対間相互の複合スピン励起子変換の支配因子の抽出と機構の解明を通して、詳細な分子系の設計指針を構築することを目的としている。まずは三重項対から一重項への励起子変換である TTA 過程に重点を置いて、理論・実験双方からのアプローチを進める。TTA 過程は三重項励起子対と一重項励起子間のエネルギー的な整合性やそれらの間の非断熱遷移だけでなく、励起子拡散や錯体形成過程も含めたダイナミックな要素も含む複雑な過程であるため、電子状態理論と分子動力学に基づく計算化学的手法と定常光および時間分解分光法による実験を両輪として進めた。

### 4. 研究成果

我々の重要な結果の 1 つは、TTA に基づく光子アップコンバージョン (TTA-UC) における発色団コアを繋ぐループ状アルコキシル鎖の役割を実験・理論の両面から理解したことである。ループ状アルコキシル鎖を有するジフェニルアントラセン (DPA) 誘導体 (C<sub>n</sub>-sDPA) の TTA 量子収率 (QY) は無置換の DPA のそれよりも高く、溶液中と同様に固体系においても UC 活性を保持することがわかった (図 a)。特にループ状のアルコキシル鎖を持つ DPA 誘導体である C7-sDPA (図 b に示す構造) の微結晶は、太陽光レベルの励起強度 (~mW/cm<sup>2</sup>) で動作する反ストークス UC 発光を効率的に (QY で最大約 20%) 発生させうることを示した[4]。

また、電子移動反応に基づいて TTA 率を計算する理論的方法を開発し[8]、アルコキシル鎖が鎖上の擬軌道を介して 2 つの DPA 誘導体間の電子交換を媒介できることで、TTA プロセスの加速をもたらす事を明らかにした (図 b) [2]。我々はまた、固体状態での TTA と三重項 - 三重項エネルギー移動 (TTET) プロセスの両方を分析し、TTET プロセスの次元が DPA と比較して C7-sDPA が固体でも非常に効率的な TTA-UC QY を示す主要因であることを見出した[1]。

上記の UC 固体の製造技術を他の分子対 (拡張ポルフィリンとルブレン) にも適用して励起範囲を近赤外に拡大し、黄色の UC 発光を示す二成分固体から得られた (図 c)。メソポーラス表面上に分子を結合させることによって、狭い空間における Pt-ポルフィリンの三重項状態の寿命も明らかにすることができた [5]。

一方、SF プロセスに関しては、それらのマルチラジカル特性に基づいて SF の分子分類を提案し、最近分子パッキングの相対的変位が SF と三重項 QY の速度に及ぼす有意な効果を示した[9, 10]。

(なお、上記括弧内の数字は下記の主な発表論文等・雑誌論文の番号を示している)

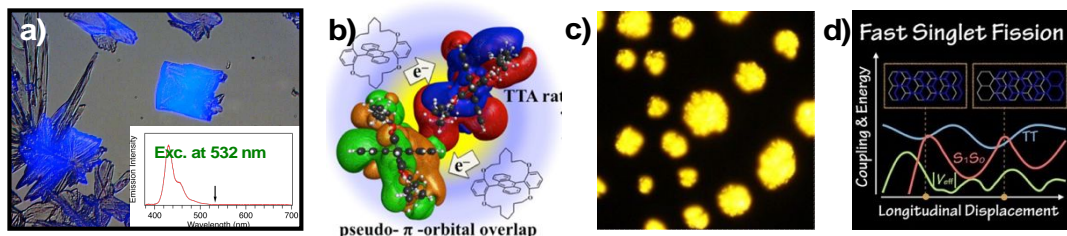


図 a) 532nm の光で励起後の C7-sDPA/PtOEP 系の光アップコンバージョン. b) 擬軌道の重なり増大による、TTA の増強メカニズム. c) 固体系における、785 nm の光で励起後の光アップコンバージョンの様子. d) 理論計算に基づく SF の分子設計(エネルギーマッチング、および、電子カップリングのスタッキング距離依存性).

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 96 件)

1. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, K. Kamada, T. Mizokuro, K. Kobayashi, Y. Shigeta, "Synergetic Effects of Triplet-Triplet Annihilation and Triplet-Triplet Energy Transfer Processes on Photon Up-conversion in Crystalline Systems", *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6638-6643 (2018). DOI:10.1021/acs.jpcclett.8b02887
2. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, K. Kamada, T. Mizokuro, K. Kobayashi, Y. Shigeta, "Does Inactive Alkyl Chain Enhance Triplet-triplet Annihilation of 9,10-diphenylanthracene Derivatives?", *J. Phys. Chem. C*, **122** (10), 5334-5340 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01328
3. Y. U. Lee, E. Garoni, H. Kita, K. Kamada, B. H. Woo, Y. C. Jun, S. M. Chae, H. J. Kim, K. J. Lee, S. Yoon, E. Choi, F. Mathevet, I. Ozerov, J. C. Ribierre, J. W. Wu, and A. D'Aléo, "Strong nonlinear optical response in the visible spectral range with organic epsilon-near-zero thin films", *Adv. Opt. Mater.* **6** (14), 1701400-1-1701400-12(2018). DOI: 10.1002/adom.201701400
4. K. Kamada, Y. Sakagami, T. Mizokuro, Y. Fujiwara, K. Kobayashi, K. Narushima, S. Hirata, and M. Vacha, "Efficient triplet-triplet annihilation upconversion in binary crystalline solids fabricated by solution casting and operated in air", *Mater. Horiz.* **4**, 83-87 (2017) DOI:10.1039/C6MH00413J
5. M. Hada, S. Saito, S. Tanaka, R. Sato, M. Yoshimura, K. Mouri, K. Matsuo, M. Hara, Y. Hayashi, Y. Shigeta, S. Yamaguchi, K. Onda, R. J. Dwayne Miller, "Structural monitoring of the onset of excited-state aromaticity in a liquid crystal phase", *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15792-15800 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b08021
6. H. Yotsuji, K. Higashiguchi, R. Sato, Y. Shigeta, K. Matsuda, "Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by the Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior", *Chem. Euro. J.* **23**, 15059-15066(2017). DOI: 10.1002/chem.201702202.
7. Y. Kobayashi, H. Okajima, H. Sotome, T. Yanai, K. Mutoh, Y. Yoneda, Y. Shigeta, A. Sakamoto, H. Miyasaka, J. Abe, "Direct Observation of the Ultrafast Evolution of Open-Shell Biradical in Photochromic Radical Dimer", *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6382-6389 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b01598
8. R. Sato, H. Kitoh-Nishioka, T. Yanai, Y. Shigeta, "Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Process of 9,10-diphenylanthracene in Solution", *Chem. Lett.* **46**, 873-875 (2017). DOI: 10.1246/cl.170161
9. S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, "Diradical Character Based Design for Singlet Fission of Bisanthene Derivatives: Aromatic-Ring Attachment and  $\pi$ -Plane Twisting", *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (19), 3925-3930 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01885
10. S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, "Density Analysis of Intra- and Intermolecular Vibronic Couplings toward Bath Engineering for Singlet Fission", *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (24), 4972-4977 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b02249

〔学会発表〕 (計 68 件)

1. Y. Shigeta, "Theoretical Studies on Triplet-Triplet Annihilation Up-conversion Processes in Solution and Solid Phases", *Theoretical Chemistry Symposium 2019*, Feb. 13<sup>th</sup>-16<sup>th</sup> 2019, Pilani, India.
2. Y. Shigeta, "Triplet-Triplet Annihilation Up-conversion Processes of 9,10-diphenylanthracene in solution and solid phases", *10<sup>th</sup> Asian Photochemistry Conference*, Dec. 16<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> 2018, Taipei, Taiwan.
3. K. Kamada, "Nonlinear absorption of molecules in nanometer scale confinement", *ICNP2018 (11th International Conference on Nanophotonics)*, Jul. 2<sup>nd</sup>-7<sup>th</sup>, Wroclaw, Poland.

4. Y. Shigeta, "Theoretical Analyses on Triplet-triplet Annihilation Processes of 9,10-diphenylanthracene and derivatives in solution", 8<sup>th</sup> *Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 8)*, Dec. 15<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> 2017, Mumbai, India.
5. Y. Sakagami, A. Abulikemu, T. Mizokuro, K. Kamada, "Photon upconversion in crystalline solids at sunlight level excitation", 4<sup>th</sup> *International Workshop on Nano and Bio-Photonics*, 24<sup>th</sup>-29<sup>th</sup> Sep. 2017, Vogue, France.
6. Y. Shigeta, "Triplet-triplet Annihilation Processes of 9,10-diphenylanthracene and derivatives in solution", *The 9<sup>th</sup> Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science*, Aug. 8<sup>th</sup>-11<sup>th</sup> 2017, Kuala Lumpur, Malaysia.
7. K. Kamada, "Synergetic Study between Computation and Experiment on Two-Photon Absorption of Open-Shell Molecular Species", The 10<sup>th</sup> International Conference on Computational Physics (ICCP10), 16<sup>th</sup>-21<sup>st</sup> Jan 2017, Macau.
8. Y. Shigeta, "Theoretical studies on triplet-triplet annihilation processes of diphenylanthracene derivatives in solution", *Symposium #44 'Modeling and Analyzing Exciton and Charge Dynamics in Molecules and Clusters' Pacificchem 2015*, Dec. 15<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> 2015, Hawaii, USA.
9. K. Kamada, "Low-power photon up-conversion by triplet-triplet annihilation with modified DPA", *IWNBP2015 (3rd International Workshop on Nano and Bio-Photonics)*, 6<sup>th</sup>-11<sup>th</sup> Dec. 2015, Cabourg, France.
10. Y. Shigeta, "Molecular Design for Optical Properties of Diarylethenes", *Energy, Materials, Nanotechnology (EMN) Bangkok meeting*, Nov. 10<sup>th</sup>-13<sup>th</sup> 2015, Bangkok, Thailand.

〔図書〕（計 3件）

1. 鎌田 賢司, "第1章 光吸収と発光", 光化学フロンティア(編)水野一彦、宮坂 博、池田 浩, 3-29, 化学同人(2018).
2. 鎌田 賢司, "有機系材料によるフォトン・アップコンバージョン技術", OITDA オプトニューズ Vol. 12, 15-19, 光技術産業振興協会 (2017).
3. 鎌田 賢司, "大記録容量光ディスクを目指したナノ秒パルス高速光記録材料", 光技術コンタクト Vol. 55, 25-30, 日本オプトメカトロニクス協会 (2017).

〔産業財産権〕

出願状況（計 1件）

名称：情報記録材料、及び媒体とその記録装置

発明者：鎌田賢司

権利者：鎌田賢司

種類：国内優先権出願

番号：2017-542968

出願年：2016

国内外の別：国内

取得状況（計 1件）

名称：光アップコンバージョン発光体

発明者：鎌田賢司

権利者：鎌田賢司

種類：米国特許成立

番号：US 14/773037

出願年：2014

国内外の別：海外

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：鎌田賢司

ローマ字氏名： KAMADA, Kenji

所属研究機関名： 研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：材料・化学領域  
職名：上級主任研究員  
研究者番号（8桁）：90356816

研究分担者氏名：岸亮平  
ローマ字氏名：KISHI, Ryohei  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：大学院基礎工学研究科  
職名：助教  
研究者番号（8桁）：90452408

研究分担者氏名：北河康隆  
ローマ字氏名：KITAGAWA, Yasutaka  
所属研究機関名：大阪大学  
部局名：大学院基礎工学研究科  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：60362612

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中野雅由  
ローマ字氏名：NAKANO, Masayoshi

研究協力者氏名：溝黒登志子  
ローマ字氏名：MIZOKURO, Toshiko

研究協力者氏名：藤本和宏  
ローマ字氏名：FUJIMOTO, Kazuhiro

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。