

令和元年6月23日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04093

研究課題名(和文) 磁場効果を用いたシングレットフィッションのメカニズム解明および新規材料開発の指針

研究課題名(英文) Study of Magnetic Field Effects on Singlet Fission

研究代表者

若狭 雅信 (WAKASA, Masanobu)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40202410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、30 T超強磁場分光測定装置の構築し、ジェフェニルヘキサトリエン(DPH)の蛍光強度に対する磁場効果を異方性も含めて0-30 Tでの測定を試みた。実験結果を三重項対の励起子移動モデルでSLE解析し、併せて蛍光のピコ秒ダイナミクスに対する磁場効果を0-10 Tで検討した。これらによりSinglet Fissionのメカニズムを解明を行なった。さらにゼロ磁場分裂定数、配向、格子間距離、スピン軌道相互作用に注目して新しいSinglet Fission材料開発の指針を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一重項励起子分裂(Singlet Fission)は、光子を2倍利用でき、次世代太陽電池の光電変換プロセスとして、国内外で近年非常に注目されている。しかし、これまでに知られているSinglet Fission分子は、種類に限られるうえ、メカニズムも十分に解明されているとは言い難い。そこで本研究では、30テスラまでの超強磁場下でSinglet Fission過程の磁場効果を測定し、スピンダイナミクス、励起子ダイナミクスに注目した統計リュービル方程式による解析を行い、実験・理論の両面からSinglet Fissionのメカニズム解明を目指した。

研究成果の概要(英文)：Magnetic field effects (MFEs) on triplet pair generated by singlet fission (SF) in an organic crystal, 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene, were studied by steady-state fluorescence measurements under ultra-high magnetic fields of up to 30 T and by time-resolved fluorescence measurements with sub-nanosecond time resolution. The observed MFEs were analyzed by using stochastic Liouville equation based on the radical pair (RP) model. The excellent agreements between the observed and simulated MFEs demonstrate that the RP model can apply to the analysis of the MFE on triplet pair with a modification of the spin Hamiltonian.

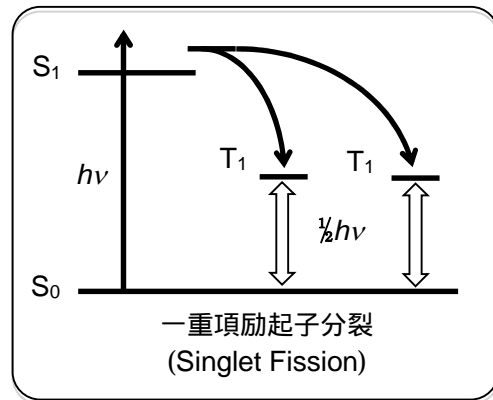
研究分野：物理化学

キーワード：スピン化学 磁場効果 シングレットフィッション

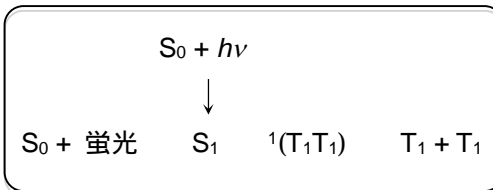
様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機結晶などの分子集合体においては、光照射により生成した1つの励起一重項状態 (S_1) から、2つの励起三重項状態 (T_1) が生成することが知られており、一重項励起子分裂 (Singlet Fission) と呼ばれている。この Singlet Fission では、1つの光子から2つの三重項励起子が発生するため、光子を効率よく利用でき (最大量子収率 = 2), 次世代太陽電池の新しい光電変換過程として国内外で注目されている。例えば、2015年6月にはコロラド (米国) で、全米 21 の大学・研究所に加えてオランダ、オーストラリア、日本、中国の研究者による Singlet Fission に関する国際会議が開かれ、その活発な議論からも激しい競争が起きている事がわかる。国内でも既存ならびに計画中の科研費 (新学術領域) に、数多くの Singlet Fission に関する研究が含まれており、Singlet Fission 研究の重要性は言うまでもない。



しかし、知られている Singlet Fission 分子は非常に種類に限られるうえ、メカニズムも十分に解明されているとは言い難い。定性的には、光照射で生成した S_1 から、三重項対の 9 つのスピンの状態 ($^1(T_1T_1)$, $^3(T_1T_1)$, $^5(T_1T_1)$) のうち一重項性を示す $^1(T_1T_1)$ を経由して、2つの T_1 が生成する。1971年



に Merrifield らによって提案されたこのモデルは、これまで Singlet Fission の基本モデルとして信じられてきたが、物質ごとの Singlet Fission 効率の違い (定量性) を説明することができず、我々を含む幾つかの研究グループによってその信ぴょう性に疑問が呈されている。

一方、三重項対のスピンは、磁場と相互作用するので、Singlet Fission は潜在的に磁場の影響をうける。そこで我々は、代表的な Singlet Fission 分子であるジェフェニルヘキサトリエン (DPH, 粉末) の蛍光強度 (I) の磁場効果を前例のない強磁場領域 (~ 5 テスラ (T)) まで測定した。磁場効果 ($R(B) = I(B)/I(0 \text{ T})$) の特徴は図 1 に示すように、(1) 低磁場 (0-0.1 T) で減少し、(2) その後 (0.1-1.5 T) 大幅に増加、(3) 強磁場 (2.2, 2.8, 4.4 T 付近) で dip 状の減少がある。特に、強磁場での dip 状の減少は、従来の Merrifield のモデルでは全く説明できず、Singlet Fission のメカニズムを根本から再考する必要があるとの結論に至った。

2. 研究の目的

そこで本研究では、上記の結果を踏まえて、磁場効果を用いて、Singlet Fission のメカニズムをゼロから見直し、定量性あるモデルを構築し SLE 解析をおこなうことで、Singlet Fission のメカニズムの完全解明を目指した。さらに、得られた知見をもとに、Singlet Fission の量子収率に注目して、新しい Singlet Fission 材料開発の指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) Singlet Fission の原理: Singlet Fission には、励起子分裂・結合過程と励起子移動過程がある。両過程を明らかにするために、超強磁場下で Singlet Fission 分子の蛍光強度 (~ 30 T) およびピコ秒蛍光ダイナミクス (~ 10 T) を測定できる装置を構築する。蛍光強度および蛍光ダイナミクスの磁場効果を測定し、結果をスピンドイナミクス、励起子ダイナミクスを取り入れた統計リウビル方程式により解析することで、Singlet Fission がどのように起きているかを解明する。

(2) Singlet Fission の量子収率: 代表的な Singlet Fission 材料でも、Singlet Fission で生成した励起三重項の収率を実験的に測定した例は我々の知る限りなく、量子収率 (1つの光子からいくつの三重項励起子が生成するか) は今更ながら不明である。そこで、 S_1 からの蛍光と T_1 からの過渡吸収の両方の磁場変化に注目して、Singlet Fission の量子収率を決定する手法を確立する。

(3) Singlet Fission の効率: Singlet Fission の原理がわかれば、Singlet Fission の効率に影響を及ぼす原因 (例えば、三重項対の一重項性や励起子の移動速度など) を特定できる。そこで対応するパラメーター (例えば、分子の磁気定数や格子間距離など) を実験的、理論的に変化させ、Singlet Fission の量子収率を測定することで、Singlet Fission の効率が何によって決まるかを解明する。

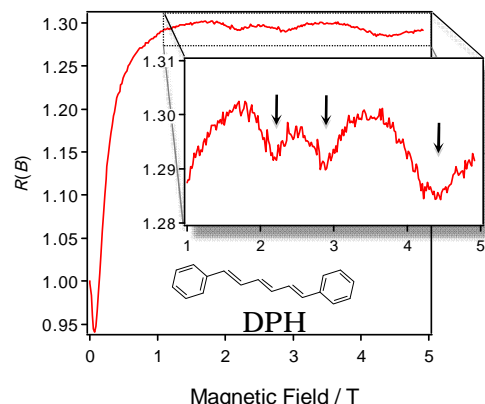


図 1. 準備研究で観測されたジェフェニルヘキサトリエン (粉末) の蛍光の特異な磁場効果

4. 研究成果

(1) 30 T 超強磁場分光測定装置の構築

0-30 T パルス磁場下で、有機結晶の発光強度を高精度に測定できる 30 T 超強磁場分光測定装置を構築 (図 2) した。励起光には現有の Nd : YAG レーザー (532 nm) を用い、本研究で購入した波長可変装置 (300-500 nm 発生, 532 nm 励起 OPO, 倍波) により、紫外から可視光領域において波長可変で試料を励起し、蛍光および三重項-三重項 (T-T) 吸収を測定できるようにした。T-T 吸収は Singlet Fission の量子収率決定のために使用した。試料は Singlet Fission 分子の $1 \times 1 \times 1$ mm 以下の単結晶を用いる予定なので、パルスマグネットの室温磁場空間中 (20) で擬似的な顕微分光を試した。また、結晶の配向が Singlet Fission 効率の重要なパラメーターになるので、結晶の方向を変えられるように 2 軸可動のサンプルホルダー (非磁性) を設計・製作し、異方性についても詳細に測定できるようにした。

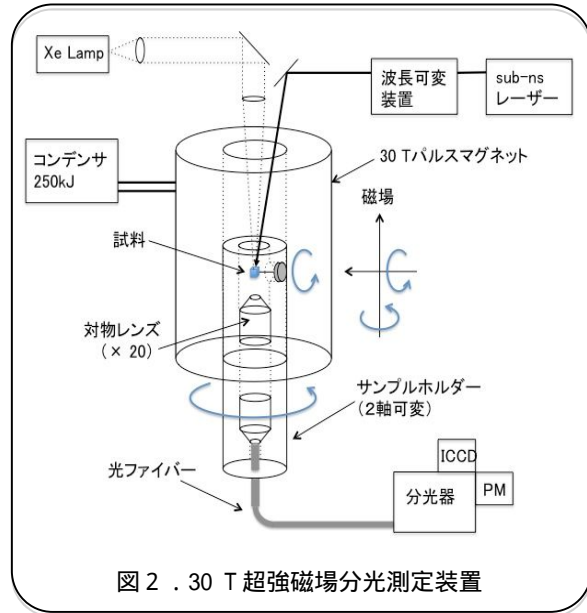


図 2 . 30 T 超強磁場分光測定装置

(2) Singlet Fission 分子の蛍光強度の磁場効果

ジェフェニルヘキサトリエン (DPH) の粉末を用いて 0-5 T で蛍光強度の磁場効果を測定すると、図 1 のようになる。磁場効果の結果をスピンドイナミクス、励起子ダイナミクスに注目し SLE 解析すると、Singlet Fission は図 3 に示すような三重項対の励起子移動モデルで、強磁場の dip 状の減少も含めて実験結果を良く再現できた。すなわち、Singlet Fission には、(1) 励起一重項から交換相互作用 (J) が大きい近接三重項対 (pair1, $1,3,5(T_1T'_1)$) ができる励起子分裂過程、(2) 近接三重項対から励起子移動が起こり J が小さい遠隔三重項対 (pair N) になり、スピン混合 ($^1(T_1T'_1)$ と $^5(T_1T'_1)$) できるようになり (図 3)、一重項性が下がる過程、(3) 遠隔三重項対が励起子移動で近接三重項対になる過程、(4) 近接三重項対が励起一重項に戻る励起子結合過程がある。蛍光強度で Singlet Fission を観測しているとき、(1)~(4) の過程を分離して見ることはできない。しかし、スピンの磁場に影響されるのは J が小さい (2) と (3) の過程であり、蛍光強度の磁場効果を解析することで、三重項対の振る舞いが励起子ダイナミックとスピンドイナミクスに分けて考察できる。

そこで本研究では開発した 30 T 超強磁場分光測定装置を用いて、DPH の単結晶 (単斜晶と斜方晶) について、蛍光強度の磁場効果を測定した。図 4 からわかるように、強磁場の dip はエネルギー (磁場) が 2 倍 ($3J$ と $6J$) のところに対で観測される。図 1 の粉末の結果では、2.2 と 4.4 T に観測されている。しかし、別の J 値を持つ三重項対によると考えられる 2.6 T の dip は、 $6J$ (5.2 T) に対応するものが 5 T までの測定では観測できなかった。そこで本研究では、0-30 T の磁場下で測定を試みた。また、三重項対の励起子ダイナミックは結晶の格子間距離や配向、励起子移動の方向によって変わると考えられるので、単結晶を用いて異方性も詳細に測定した。

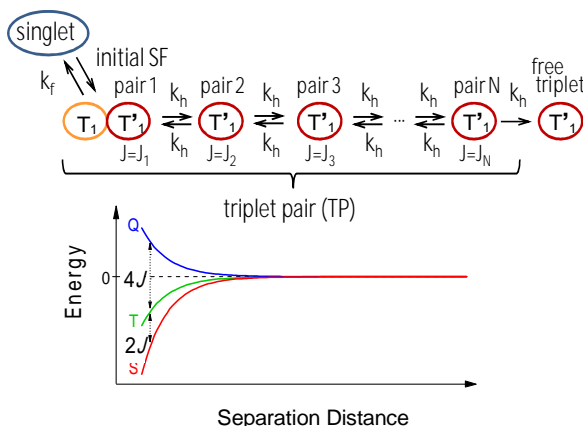


図 3 . Singlet Fission の三重項対の励起子移動モデル

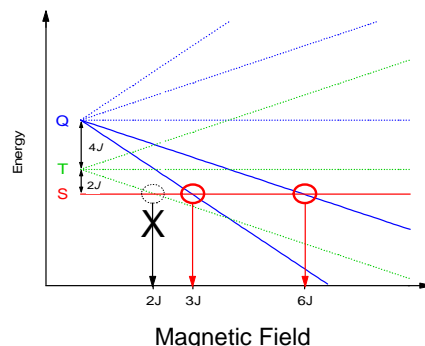


図 4 . 三重項対のスピン混合 ($2J$ のスピン混合は起こらない)

(3) 統計リュービル方程式を用いた理論的解析

ラジカル対の磁場効果を統計リュービル方程式 (SLE) によって解析するプログラムをすでに開発しており、このプログラムではスピンの量子化学的な挙動、スピン緩和過程、化学反応、分子の拡散、反応場の効果を取り入れられている。本研究ではのまずプログラムを改良し、粉末中の励起子移動に適用させた。図6に示すように実験結果を良く再現することができた。さらに、結晶中の格子間距離、配向およびそれに対応した励起子ダイナミクスを取り入れたSLE解析ができるようにプログラムを改良した。さらに、改良したプログラムを用いて、蛍光強度の磁場効果を異方性も含めて解析し、三重項対の一重項性(ゼロ磁場分裂定数(ZFS 定数)), 励起子移動速度(k_h), 三重項対の交換相互作用(J)などについても情報を得ることができた。

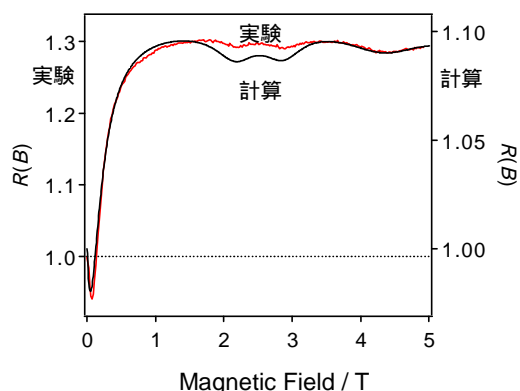


図6 . SLE 解析によるシミュレーション結果

(4) Singlet Fission の量子収率

Singlet Fission の量子収率 (ϕ_{SF}) を求めるためには、生成する励起三重項(T_1)の収量を見積もる必要がある。しかし、結晶中、三重項エネルギーが低い Singlet Fission 分子では、その定量は難しい。結果として、Singlet Fission の最大量子収率は2であると言われているが、誰も真の量子収率を知らない。一方、励起三重項の観測方法として T-T 吸収がよく用いられるが、結晶中での吸光係数 (ϵ) が不明なため、やはり励起三重項の収量を見積もることは容易ではない。しかし、我々は蛍光と過渡吸収を組み合わせることで、これまで実験的に求めることができなかった量子収率を求める着想を得た。すなわち、蛍光強度の磁場変化と T-T 吸収の磁場変化は起源が同じである。そこで、蛍光量子収率(ϕ_f)を基準にして、蛍光強度 (I) の磁場変化 ($F = (I(B)/I(0 T)) - 1$) から蛍光量子収率の磁場変化 ($F_{SF} = F / \phi_f$) を見積もると、この量子収率の変化が T-T 吸収の吸光度 (A) の磁場変化 ($F_{T-T} = 1 - (A(B)/A(0 T))$) に対応する。よって、最も単純なモデルでは、生成した励起三重項の量子収率、すなわち ϕ_{SF} は $A(0 T) F_{SF} / F_{T-T}$ となることわかった。

(5) 新しい Singlet Fission 材料開発の指針

励起子分裂・結合過程と励起子移動過程に影響を及ぼすと予想される ゼロ磁場分裂定数、配向、格子間距離、スピン軌道相互作用に焦点を絞って、Singlet Fission を検討した。具体的には、ZFS 定数が異なるテトラセン、ペリレン、ルブレンなどの芳香族化合物、多形がある DPH やジフェニルベンゾフランの単結晶、スピン軌道相互作用が大きいハロゲン置換 DPH、チオベンゾフェノンなどである。これらにより、新しい Singlet Fission 材料開発の指針を得た。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Masanobu Wakasa, Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, Ryuzi Katoh, "Structure and Dynamics of Triplet-Exciton Pairs Generated from Singlet Fission Studied via Magnetic Field Effects", *Commun. Chem.*, **1**, 9 (2018). 査読有

Kei Ishikawa, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "Exploring the Structure of an Exchange Coupled Triplet Pair Generated by Singlet Fission in Crystalline Diphenylhexatriene: Anisotropic Magnetic Field Effects on Fluorescence in High Fields", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 22264-22272 (2018). 査読有

Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "A Spin Exchange Model for Singlet Fission", *Chem. Phys. Lett.*, **695**, 240-244 (2018). 査読有

Ryuzi Katoh, Masaaki Hashimoto, Akinori Takahashi, Yoriko Sonoda, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "Singlet Fission in Fluorinated Diphenylhexatrienes", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 25666-25671 (2017). 査読有

Tomoaki Yago, Kei Ishikawa, Ryuzi Katoh, Masanobu Wakasa, "Magnetic Field Effects on Triplet Pair Generated by Singlet Fission in an Organic Crystal: Application of Radical Pair Model to Triplet Pair", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 27858-27870 (2016). 査読有

〔学会発表〕(計 6件)

T. Yago, "Spin exchange model for singlet fission and triplet energy transfer" 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (University College of Dublin, Dublin, Ireland, July 8 – 13, 2018). Oral presentation

T. Yago, K. Ishikawa, M. Wakasa, "The structure of an exchange coupled triplet pair generated by singlet fission in crystalline diphenylhexatriene" 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (University College of Dublin, Dublin, Ireland, July 8 – 13, 2018). Poster presentation

T. Yago, Y. Sonoda, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, "Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission" 5th Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications" (5th AWEST 2017) (Awaji Yumebutai International Conference Center, the Awaji Island, Hyogo, June 18 – 21, 2017). Invited talk

T. Yago, Y. Sonoda, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, "Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission" 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (Kanazawa, Ishikawa Ongakudo, Japan, 26-28 June, 2017). Oral Presentation

T. Yago, M. Wakasa, "Mechanism of Magnetic Field Effect on Singlet Fission" The 26th IUPAC symposium on photochemistry (Osaka, Osaka City Central Public Hall, Japan, 4-8 April, 2016). Oral Presentation

T. Yago, M. Wakasa, "Magnetic Field Effects on Singlet Fission in Organic Crystals", The 4th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (Awaji, Awaji Yumebutai International Conference Center, Japan 19-22 June, 2015). Invited talk

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：

国内外の別：

〔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：矢後 友暁

ローマ字氏名：(YAGO, Tomoaki)

所属研究機関名：埼玉大学

部局名：理工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁): 30451735

研究分担者氏名：加藤 隆二

ローマ字氏名：(KATOH, Ryuzi)

所属研究機関名：日本大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 60204509

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

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。