

令和元年6月5日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19157

研究課題名(和文) 高効率一重項分裂を示す共役高分子の探索

研究課題名(英文) Exploratory Study on Conjugated Polymers with Highly Efficient Singlet Fission

研究代表者

大北 英生(OHKITA, Hideo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50301239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：電子吸引性のジケトピロロピロール(DPP)骨格と電子供与性のチオフェン(T)骨格を主鎖に有する狭バンドギャップ結晶性共役高分子PDPP3Tにおける一重項分裂を超短パルス過渡吸収分光法により観測した。その結果、分子鎖内相互作用が支配的なJ凝集性が高い溶液分散系では一重項分裂はまったく観測されず、分子鎖間相互作用が支配的なH凝集性が高い薄膜ほど一重項分裂によって励起直後より効率よく三重項励起子が生成することを見出した。また、一重項分裂により生成した三重項励起子対が自由な三重項励起子へと解離する効率は、非晶性のPTB1薄膜に比べると結晶性のPDPP3T薄膜において向上していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回研究対象とした結晶性共役高分子PDPP3Tにおいては、分子鎖内での一重項分裂の生成効率は無視できるほど小さく、共役高分子鎖において分子内一重項分裂は必ずしも効率よく進行しないことを示している。さらに、三重項励起子対から自由な三重項励起子への解離には励起子拡散定数が大きいことが重要な要因であることから、一重項分裂により効率よく三重項励起子を実効的に生成させるには、固体薄膜であることが実質的には不可欠であるといえる。さらに、固体膜における凝集形態による一重項分裂の効率が異なり、高効率化を実現するにはH凝集形態が有利であることから、スタックを重視した分子設計が重要であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We studied singlet fission in a low-bandgap crystalline conjugated polymer PDPP3T films, which have electron-deficient diketopyrrolopyrrole (DPP) and electron-donating thiophene (T) units in the main chain, measured by ultrashort pulsed transient absorption spectroscopy. As a result, we found that no intrachain singlet fission is observed in isolated PDPP3T chains (intrachain J-aggregates) and that efficient singlet fission is observed in more H-aggregated PDPP3T films. In addition, we found that triplet pairs formed by the singlet fission are likely to dissociate into free two triplet excitons more efficiently in highly crystalline PDPP3T films rather than in amorphous PTB1 films, suggesting that faster exciton diffusion is beneficial for the efficient dissociation of triplet pairs into free triplets.

研究分野：高分子光化学・光物理

キーワード：一重項分裂 共役高分子 J凝集 H凝集 分子内D-A

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

1. 研究開始当初の背景

光励起により生成した一重項励起子の一部は、系間交差により三重項励起子へ変換されるが、この過程はスピン禁制であるため有機化合物では通常 ns 程度の時定数を要する。これに対して、一重項励起子が二つの三重項励起子に高速に分裂する一重項分裂という現象が注目を集めている。現象そのものはアントラセンなどのアセン系低分子結晶に対して古くから知られていたが、有機太陽電池に応用すると光電変換効率を理論上は 200% にまで向上しうることから、合成、物性、理論の多方面から研究が近年活発になされるようになってきている。

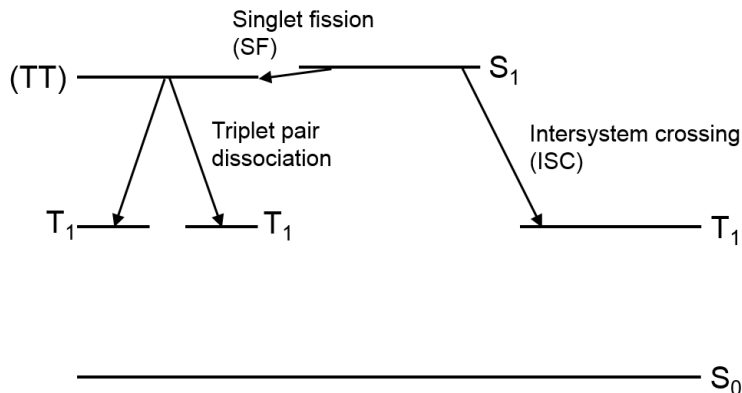


図 1. 一重項励起子から三重項励起子への変換過程。右の過程は、系間交差による一重項励起子から三重項励起子の生成を表す。スピン多重度が異なる状態間の遷移であり禁制過程である。左側の過程は、一重項分裂による一重項励起子から三重項励起子の生成を表す。一重項励起子から三重項励起子対 (TT) が生成し、解離により自由な三重項励起子が二つ生成する。三重項励起子対のエネルギーは三重項励起子 T_1 のおよそ二倍である。

一重項分裂これまでの共役高分子薄膜の励起子ダイナミクスに関する研究において、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成する一重項分裂を見出している。明らかにした反応機構は、一重項励起準位 S_1 からは三重項励起準位 T_1 へ一重項分裂しないものの、高次の励起状態 S^{**} からは一重項分裂が効率よく進行するというものであり、振動緩和に競合する超高速一重項分裂であることが示唆された。この結果を踏まえて、高次の励起状態を直接励起することで、一光子過程での一重項分裂が共役高分子でも進行しうるのではとの着想に至った。この着想の基、基盤研究(A)にて共役高分子の励起子ダイナミクスをさらに詳細に検討した結果、狭バンドギャップ共役高分子が有する可視域の高次励起子吸収帯を直接励起することで、一光子過程での一重項分裂を観測することに成功した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高効率な一重項分裂を示す共役高分子を探索することである。これまで、ペンタセンやルブレンなどのアセン系低分子単結晶に対して一重項分裂の研究が数多くなされ、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子へと一重項分裂が高い効率で進行するには、一重項励起子の準位 S_1 が三重項励起子二つ分の準位 $2T_1$ よりも高い、すなわち $S_1 > 2T_1$ のエネルギー条件を満たす必要があると考えられている。共役高分子では、主鎖共役の広がりのため S_1 準位と T_1 準位のエネルギー差が小さく、 $S_1 > 2T_1$ のエネルギー条件を一般に満たさない。そのため、共役高分子において一重項分裂を実現するには、右図のように、 S_1 準位より高いエネルギー準位の高次の励起状態 S^{**} から進行する必要がある。すなわち、速度論的な観点からは、高次の励起状態から振動緩和に競合できる超高速一重項分裂を実現する共役高分子を探索することが本研究の目的である。また、エネルギー的な観点からは、高効率な一重項分裂に対する従来のエネルギー条件 ($S_1 > 2T_1$) を打破する共役高分子を探索することが本研究の目的である。

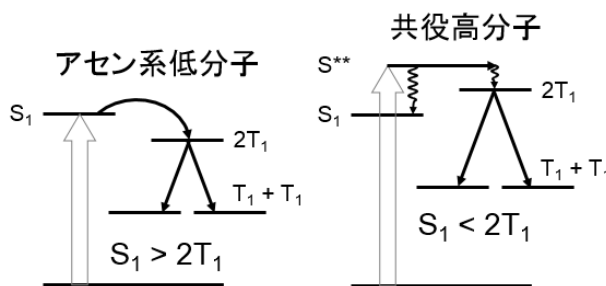


図 2. 一重項分裂におけるエネルギーダイアグラム。左：アセン系低分子では一重項励起子の準位 S_1 が三重項励起子二つ分の準位 $2T_1$ よりも高い。右：共役高分子では $S_1 > 2T_1$ のエネルギー条件を一般に満たさない。

3. 研究の方法

高効率な一重項分裂を示す共役高分子を探索する指針として、共役高分子の結晶性と分子内電荷移動特性を軸に挙げる。これまでの研究から、非晶性共役高分子では一重項励起子から三重項励起子対への変換効率は高いものの三重項励起子対から自由三重項励起子への解離効率が低く、高結晶性共役高分子ではポーラロン生成が競合するため一重項分裂が観測されないことを明らかにしている。また、 β 相とよばれる秩序相を示す共役高分子では、一重項励起子から

三重項励起子対への変換効率はやや低いものの、自由三重項励起子への解離効率は高いことを明らかにしている。これらの知見を基に、共役高分子の結晶性が一重項分裂の効率を支配していると考えた。一方、分子内にドナー (D) 性部位とアクセプター (A) 性部位を有する分子内 D-A 型の狭バンドギャップ共役高分子において、振動緩和に競合する超高速一重項分裂を見出している。最近の理論研究においても、分子内電荷移動状態が一重項分裂の中間体として機能していることが示唆されている。以上のことから、結晶性や分子内電荷移動特性が異なる共役高分子を系統的に検討することにより、高効率かつ超高速な一重項分裂を示す共役高分子材料を探索する。

具体的には以下の研究項目について検討を行った。

- (1) 結晶性の異なる共役高分子を用いた高効率一重項分裂の探索
- (2) 分子内電荷移動特性の異なる共役高分子を用いた高効率一重項分裂の探索

4. 研究成果

- (1) 結晶性の異なる共役高分子を用いた高効率一重項分裂の探索

非晶性共役高分子を対象として一重項分裂を検討したが、効率の良い一重項分裂が進行する系を見出すには至っていない。一方で、結晶性の高い共役高分子では効率の良い一重項分裂が観測された。この結果は、一重項分裂にとって結晶性が重要な要素であることを示唆している。

- (2) 分子内電荷移動特性の異なる共役高分子を用いた高効率一重項分裂の探索

電子吸引性の高いチオフェンジオキシドを主鎖骨格に有する分子内 D-A 型構造の共役高分子を対象に過渡吸収分光測定により一重項励起子から三重項励起子の生成ダイナミクスを検討した。その結果、一重項励起子から三重項励起子ではなくポーラロンが効率よく生成することを明らかにした。分子内 D-A 性が強い構造では電荷生成が優勢になると考えられる。

以上の様に、分子内 D-A 性が高い共役高分子では一重項分裂ではなくポーロン生成が観測されたことから、中程度の分子内 D-A 性を有する電子吸引性のジケトピロロピロール (DPP) 骨格と電子供与性のチオフェン (T) 骨格を主鎖に有する狭バンドギャップ結晶性共役高分子 PDPP3T を対象として検討を行った。この系について、励起直後の非緩和一重項励起子から三重項励起子が生成する高速素過程を、超短パルス過渡吸収分光法を用いてサブピコ秒の時間分解能にて測定した。その結果、分子鎖内相互作用が支配的な J 凝集性が高い溶液分散系では一重項分裂はまったく観測されず、分子鎖間相互作用が支配的な H 凝集性が高い薄膜ほど一重項分裂によって励起直後より効率よく三重項励起子が生成することを見出した。この結果は、少なくとも PDPP3T においては、分子鎖内での一重項分裂の生成効率は無視できるほど小さいといえる。一方で、分子鎖間での励起子相互作用の大きな系ほど一重項分裂が効率よく進行することを示しており、一重項分裂には分子鎖間相互作用が重要であることが分かった。また、一重項分裂により生成した三重項励起子対が自由な三重項励起子へと解離する効率は、非晶性の PTB1 薄膜に比べると結晶性の PDPP3T 薄膜において向上していることを明らかにした。この結果は、三重項励起子対から自由な三重項励起子への解離には励起子拡散定数が多いことが重要な要因であると推察される。

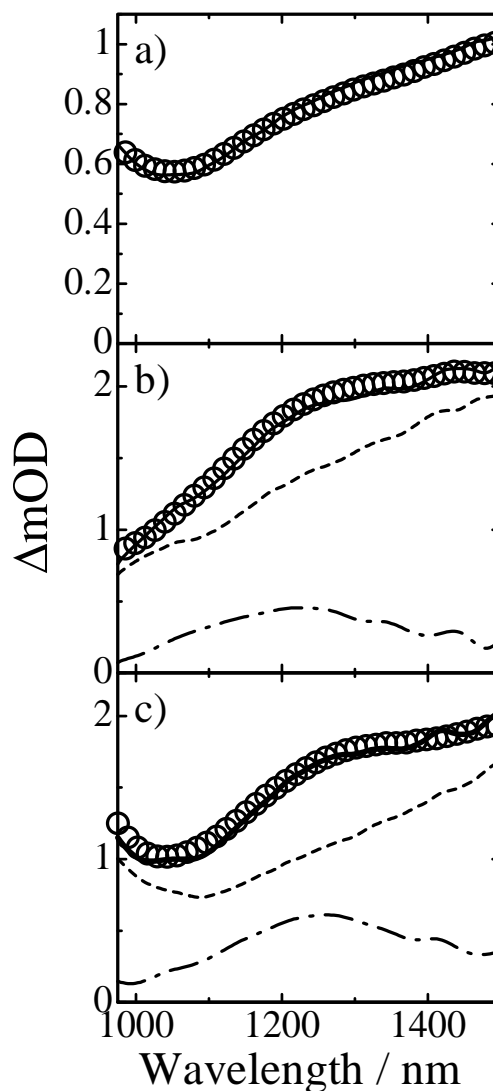


図 3. PDPP3T の励起直後 (0 ps) のフェムト秒過渡吸収スペクトル (白丸): a) オルトジクロロベンゼン溶液中の PDPP3T, b) J 凝集性の PDPP3T 薄膜, c) H 凝集性の PDPP3T 薄膜。実線は、一重項励起子の吸収スペクトル (破線) と三重項励起子の吸収スペクトル (一点鎖線) の重ね合わせスペクトルを表す。各吸収スペクトルを比較すると、オルトジクロロベンゼン溶液中の PDPP3T が、最も分子内 J 凝集性が高いことを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

大北英生, 玉井康成, 笠井普文, “共役高分子膜における一重項分裂”, 日本化学繊維研究所講演集, Vol. 75, pp. 42–49 (2018).

大北英生, 玉井康成, “高分子太陽電池における励起子・キャリアダイナミクス”, 光化学, 査読有, Vol. 48, No. 3, pp. 139–146 (2017).

玉井康成, “高分子薄膜太陽電池における励起子および電荷ダイナミクス”, 高分子論文集 高分子科学・工学のニューウェーブ –2017–, 査読有, Vol. 74, No. 5, pp. 430–451 (2017). DOI: 10.1295/koron.2017-0028

〔学会発表〕(計4件)

吉高一輝, 笠井普文, 玉井康成, 大北英生, “結晶性共役高分子における一重項励起子分裂”, 2018KIPS 若手高分子シンポジウム (12/14, 京都大学ローム記念館), 2018/12/14 ポスター発表

大北英生, 玉井康成, 笠井普文, “共役高分子薄膜における一重項励起子分裂”, 公益財団法人日本化学繊維研究所第75回講演会 (11/15, 京都大学桂ホール), 2017/11/15 口頭発表

吉高一輝, 玉井康成, 大北英生, “狭バンドギャップ高分子における分子内一重項励起子分裂”, 第63回高分子研究発表会(神戸) (7/14, 兵庫県民会館), 2017/7/14 口頭発表

Yasunari Tamai, Yukihiro Kasai, Hideo Ohkita, “Singlet Fission in Conjugated Polymers”, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (6/26–28, Kanazawa), 2017/6/27 口頭発表

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 玉井康成

ローマ字氏名: Tamai, Yasunari

所属研究機関名: 京都大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 助教

研究者番号(8桁): 30794268

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。