

令和元年6月21日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2018

課題番号：16KT0049

研究課題名(和文) 遷移状態制御による三重項ハーベスト

研究課題名(英文) Triplet Harvesting by Control of the Transition State

研究代表者

生駒 忠昭 (Ikoma, Tadaaki)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：10212804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：元素戦略に基づいたグリーンイノベーションを希求する社会的要請を背景に、有機材料を用いた次世代の光電エネルギー変換デバイスに対する期待が著しく高まっている。しかしながら、有機電界発光ダイオードや有機太陽電池の変換効率は著しく低いため、本格的実用化には至っていない。有機電子デバイスの超高効率化を実現するためには、三重項励起子の有効利用(三重項ハーベスト)が鍵を握っている。本研究課題では、三重項ハーベストである三重項融合の遷移状態におけるスピン角運動量制御によって、反応効率を上げること成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三重項融合の遷移状態動力学が明らかにされ、反応効率の向上にとってスピン統計だけでなくスピン動力学が重要であることを示した。有機電子デバイスにおけるスピン制御という新しい開発基軸を提示できた。光源や電力供給源の効率化に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Because of the social demands for green innovation based on the strategy to reduce consumption of precious many elements, expectations for the next generation of photoelectric energy conversion devices using organic materials are significantly increasing. However, since the conversion efficiency of the organic electroluminescent diode or the organic solar cell is extremely low, it has not been put into practical use in full scale. Effective utilization of triplet excitons (triplet harvesting) holds the key to achieving ultra-high efficiency of organic electronic devices. In this research, we succeeded in raising the triplet fusion efficiency by spin angular momentum control in the transition state.

研究分野：物理化学

キーワード：遷移状態 活性錯合体 三重項融合 遅延蛍光 磁気発光効果 スピン角運動量保存則 スピン動力学

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

1. 研究開始当初の背景

元素戦略に基づいたグリーンイノベーションを希求する社会的要請を背景に、有機材料を用いた次世代の光エネルギー変換デバイスに対する期待が著しく高まっている。しかしながら、有機電界発光ダイオードや有機太陽電池の変換効率は著しく低いため、本格的実用化には至っていない。有機電子デバイスの超高効率化を実現するためには、三重項励起子の有効利用(三重項ハーベスト)が鍵を握っている。

一部の錯体を除く分子性材料の三重項励起子は、スピン禁制のため室温でほとんど発光しない。また、三重項励起子は、分子内交換相互作用によって電子エネルギーが安定化するため電荷分離効率が著しく低い。このような性質が原因で、三重項励起子は光電変換に寄与できず、熱を放出するだけのエネルギー損失要因となっている。電子交換反応などによって三重項励起子を電子エネルギーの高い発光性一重項励起子に変換することができれば、高効率の光源あるいは電力供給源として使用できる有機電子デバイスを構築できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、三重項励起子の電子交換ならびに電子移動反応の遷移状態におけるスピン角運動量制御という観点から、三重項ハーベスト素過程の反応動力学を解明する。

3. 研究の方法

Platinum

octaethyl-porphyrin (PtOEP) を用いた三重項増感法で生成する 9,10-Diphenylanthracene (DPA) の三重項励起子(T_1)の分子間電子交換反応により一重項励起子(S_1)と基底一重項(S_0)を生じる三重項融合反応(図1)を取り上げ、その遷移状態([TT])におけるスピン動力学を調べる。生成物収量に対する静磁場効果ならびにその溶媒依存性を観測することで、遷移状態における分子の並進・回転拡散運動と反応収率との関係を明らかにする。また、磁場効果の計測結果を量子スピン動力学計算によってシミュレーションする。

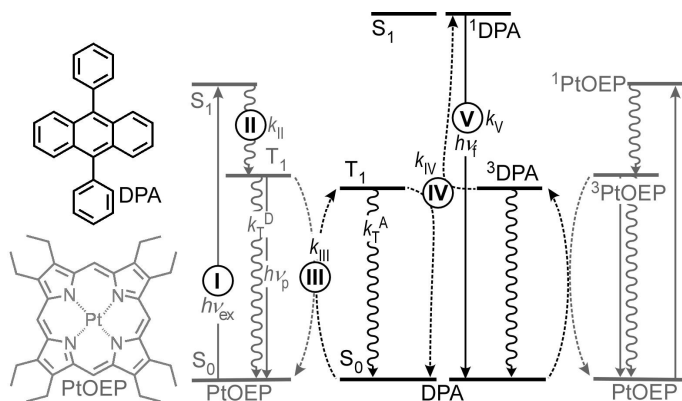


図1. DPA, PtOEP の構造式とTF過程。I: PtOEP 励起、II: 項間交差、III: エネルギー移動、IV: TF、V: 1 DPA 脱励起

4. 研究成果

粘度(η)の異なる幾つかのグリコールエーテル系溶媒中の DPA 分子の運動の速さを見積もるために、蛍光偏向緩和の測定を行った。蛍光の異方性比 $r(t)$ 解消は無秩序な分子回転に由来するので、蛍光分子の剛体球近似に基づいて、 $r(t)$ の指数関数 ($r_0 \exp[-t/t_r]$) 解析を行った。得られた回転緩和時間は Stokes-Einstein-Debye の関係式で予想される結果と一致したことから、溶媒粘性によって DPA の分子運動が制御されていることが分かった。

三重項増感によって観測される 1 DPA 蛍光強度の時間変化を観測した。 η が大きくなると立ち上がりりと減衰が遅くなる。 3 DPA は素過程 III で生成するので、 1 DPA 蛍光の立ち上がりりは 3 PtOEP りん光の減衰に一致した。そこで、 3 PtOEP りん光の減衰について Stern-Volmer 解析を行い、速度定数 k_{III} は拡散律速速度定数 (k_{dif}) より小さいが、 η によらず高収率でエネルギーが移動していることが明らかとなった。速度則に基づいた数値的シミュレーションは実測結果を良く再現した。シミュレーションから TF 効率を求めたところ、はスピン統計限界 ($1/9$) よりも大きいことが分かった。この結果は、スピン角運動量の異なる TT 対間の動力学 ($^1TT \leftrightarrow ^3TT \leftrightarrow ^5TT$) が TF 収率に大きな影響を与えていることを示している(図2参照)。回転拡散・スピン動力学ならびに TF 効率の定量的関係を解明するため、密度行列演算子法を用いて磁気発光効果の磁場強度依存性を計算したところ、分子の回転運動がスピン動力学を介して反応効率に重要な影響を与えていることが明らかにした。

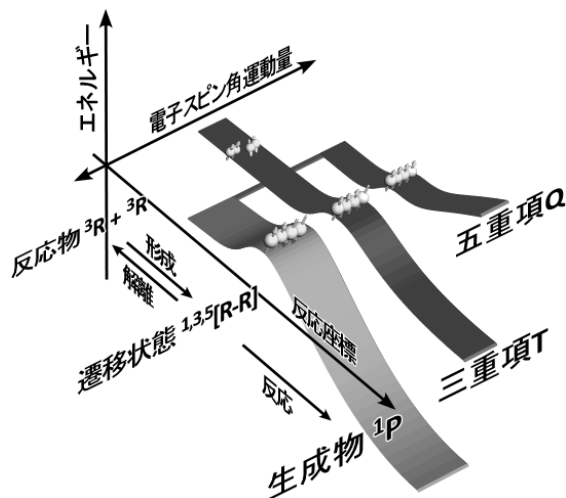


図2. TFにおけるスピン角運動量動力学の概念図

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

1. Jia, Weiyao; Ikoma, Tadaaki; Chen, Lixiang; Zhu, Hongqiang; Tang, Xiantong; Qu, Fenlan; Xiong, Zuhong, Using Magneto-Electroluminescence as a Fingerprint to Identify the Spin Polarization and Spin-Orbit Coupling of Magnetic Nanoparticle Doped Polymer Light Emitting Diodes, *Rsc Adv*, 査読有, Vol. 9, 2019, pp.15845-15851, DOI:10.1039/C9RA01501A.
2. Omomo, Satoshi; Fukuda, Ryosuke; Miura, Tomoaki; Murakami, Tatsuya; Ikoma, Tadaaki; Matano, Yoshihiro, Effects of the Peripheral Substituents, Central Metal, and Solvent on the Photochemical and Photophysical Properties of 5,15-Diazaporphyrins, *ChemPlusChem*, 査読有, Vol. 84, 2019, pp.740-745, DOI:10.1002/cplu.201900087.
3. Hasegawa, Eietsu; Nagakura, Yuto; Izumiya, Norihiro; Matsumoto, Keisuke; Tanaka, Tsukasa; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki; Iwamoto, Hajime; Wakamatsu, Kan, Visible Light and Hydroxynaphthylbenzimidazoline Promoted Transition-Metal-Catalyst-Free Desulfonylation of *N*-Sulfonylamides and *N*-Sulfonylamines, *The Journal of Organic Chemistry*, 査読有, Vol. 83, 2018, pp.10813-10825, DOI:10.1021/acs.joc.8b01536.
4. Shoji, Ryota; Omori, Takuya; Wakikawa, Yusuke; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Magnetoconductance Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell Using Poly(3-Hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester, *ACS Omega*, 査読有, Vol. 3, 2018, pp.9369-9377, DOI:http://doi.org/10.1021/acsomega.8b01746.
5. Kudo, Naoki; Uchida, Ken; Ikoma, Tadaaki; Takahashi, Kohtaro; Kuzuhara, Daiki; Suzuki, Mitsuharu; Yamada, Hiroko; Kumagai, Daichi; Yamaguchi, Yuji; Nakayama, Ken-Ichi, Transient Photocurrent Elucidating Carrier Dynamics and Potential of Bulk Heterojunction Solar Cells Fabricated by Thermal Precursor Approach, *Solar RRL*, 査読有, Vol. 2, 2018, pp.1700234-1700231-1700234-1700237, DOI:10.1002/solr.201700234.
6. Hasegawa, Eietsu; Izumiya, Norihiro; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki; Iwamoto, Hajime; Takizawa, Shin-Ya; Murata, Shigeru, Benzimidazolium Naphthoxide Betaine Is a Visible Light Promoted Organic Photo-Redox Catalyst, *The Journal of Organic Chemistry*, 査読有, Vol. 87, 2018, pp.3921-3927, DOI:10.1021/acs.joc.8b00282.
7. Nakamura, Toshikazu; Ikoma, Tadaaki; Yamada, Ken-Ichi, Recent Developments in Electron Spin Science and Technology in Japan, *Appl Magn Reson*, 査読有, Vol. 2018, pp.1-2, DOI:10.1007/s00723-018-1035-9.
8. Wakikawa, Yusuke; Ikoma, Tadaaki; Yamamoto, Yohei; Fukushima, Takanori; Akiyama, Kimio, Temperature Dependence of Magnetophotoconductance in One-Dimensional Molecular Assembly of Hexabenzocoronene, *ACS Omega*, 査読有, Vol. 2, 2017, pp.3260-3266, DOI:10.1021/acsomega.7b00474.
9. Miura, Tomoaki; Fujiwara, Dai; Akiyama, Kimio; Horikoshi, Takafumi; Suzuki, Shuichi; Kozaki, Masatoshi; Okada, Keiji; Ikoma, Tadaaki, Magnetic Control of the Charge-Separated State Lifetime Realized by Covalent Attachment of a Platinum Complex, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 8, 2017, pp.661-665, DOI:10.1021/acs.jpcclett.6b02887.

[学会発表](計50件)

1. 庄子 良晃; Ryzhii Ivan; 五十幡 康弘; 中井 浩巳; 生駒 忠昭; 福島 孝典, ジアザジボレチジン-シクロブタジエンBNアナログの分子・電子構造と励起状態特性, 日本化学会 第99春季年会(2019).
2. Ryzhii Ivan; 庄子 良晃; 三浦 智明; 福島 孝典; 生駒 忠昭, シクロブタジエンbnアナログの励起状態に関する分光研究, 日本化学会 第99春季年会(2019),
3. Ikoma, Tadaaki, Spin Dynamics in Materials for Organic Electronics, Department Seminar of National Tsing Hua University, 2018/12/12.
4. Ikoma, Tadaaki, Magnetoconductance of Solar Cell Using P3ht and Pc₆₁bm, 4th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (4th KASC meeting), 2018/11/24.
5. 三浦 智明; 秋山 諒弥; 小林 奏; 生駒 忠昭, 時間分解光吸収-電気伝導同時測定法を用いたバルクヘテロ薄膜におけるキャリアダイナミクスの評価, 第57回電子スピンサイエンス学会年会, 2018年11月1日.
6. 山田 瑛葉; 三浦 智明; 生駒 忠昭, 過渡吸収・光電荷同時測定によるperylene Diimideをドーブしたpoly(*N*-Vinylcarbazole)薄膜におけるキャリア動力学の研究, 第57回電子スピンサイエンス学会年会, 2018年11月1日.
7. 東海林 良太; 三浦 智明; 生駒 忠昭, 磁気伝導効果によるP3HT-PCBM太陽電池におけ

- る再結合の研究, 第57回電子スピンサイエンス学会年会, 2018年11月1日.
8. 脇川 祐介; 生駒 忠昭, P3HT単膜ダイオードにおける電荷再結合の光電流検出磁気共鳴研究, 第57回電子スピンサイエンス学会年会, 2018年11月1日.
 9. Itagoshi, Chika; Miyazaki, Syunya; Miura, Tomoaki; Kasuya, Sota; Wakikawa, Yusuke; Ikoma, Tadaaki, Dynamic Spin Effect on Triplet Fusion of 9,10-Diphenylanthracene, The 3rd Joint Conference of APES and IES Symposium, 2018/09/25.
 10. Shoji, Ryota; Omori, Takuya; Wakikawa, Yusuke; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Magnetoconductance Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell Using Poly(3-Hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester, The 3rd Joint Conference of APES and IES Symposium, 2018/09/25.
 11. 板越 知佳; 宮崎 駿弥; 三浦 智明; 粕谷 奏太; 脇川 祐介; 生駒 忠昭, ジフェニルアントラセン三重項融合の溶媒粘度効果, 2018年光化学討論会, 2018年9月7日.
 12. Shoji, Ryota; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Recombination Dynamics in P3HT:PC₇₁BM Organic Solar Cell Studied by Magnetoconductance Effect, 7th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2018/08/13-14.
 13. Shoji, Ryota; Omori, Takuya; Wakikawa, Yusuke; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Magnetoconductance Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell of Rrp3ht and Pc₆₁bm, 7th International Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2018/08/13.
 14. 生駒 忠昭, Impact of Molecular Rotation to Triplet Fusion, シングレットフィッション研究会, 2018/05/25.
 15. Miura, Tomoaki; Okada, Keiji; Ikoma, Tadaaki, Magnetic Field Effect Study of Pt Complex-Donor-Acceptor Triad, 3rd Kanto Area Spin Chemistry Meeting (3rd KASC meeting), 2017/12/16.
 16. Shoji, Ryota; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Study on Charge Recombination in P3HT:PCBM Organic Solar Cell by Magnetoconductance Effect, 3rd Kanto Area Spin Chemistry Meeting (3rd KASC meeting), 2017/12/16.
 17. Kudo, Naoki; Uchida, Ken; Ikoma, Tadaaki; Takahashi, Kohtaro; Kuzuhara, Daiki; Suzuki, Mitsuharu; Yamada, Hiroko; Kumagai, Daichi; Yamaguchi, Yuji; Nakayama, Ken-Ichi, Transient Photocurrent Elucidating Carrier Dynamics and Potential of Bulk Heterojunction Solar Cells Fabricated by Thermal Precursor Approach, 3rd Kanto Area Spin Chemistry Meeting (3rd KASC meeting), 2017/12/16.
 18. 生駒 忠昭, 光エネルギーハーベストに資するスピン化学, 第3回ダイナミックスピン科学セミナー, 2017年12月12日.
 19. 近 成彦; 茂木 祐太; 俣野 善博; 蔡 佳容; 三浦 智明; 生駒 忠昭, Para-アニリニルベンゾホスホールの励起状態ポテンシャル, 第8回 新潟大学自然系附置ユビキタスグリーンケミカルエネルギー連携教育研究センター 研究シンポジウム, 12月1日.
 20. 近 成彦; 茂木 祐太; 俣野 善博; 蔡 佳容; 三浦 智明; 生駒 忠昭, Para-アニリニルベンゾホスホールの励起状態, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月2日.
 21. 工藤 尚輝; 東海林 良太; 脇川 祐介; 三浦 智明; 生駒 忠昭, 磁気インピーダンス分光によるp3ht:Pcbm系有機薄膜太陽電池におけるキャリア動力学的の研究, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月2日.
 22. 三浦 智明; 宮路 希生; 岡田 恵次; 生駒 忠昭, 白金錯体-ドナー-アクセプター連結系における巨大磁場効果, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月3日
 23. 秋山 諒弥; 三浦 智明; 生駒 忠昭, 過渡吸収・光伝導同時測定による有機バルクヘテロ接合薄膜のスピンおよびキャリアダイナミクスの研究, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月2日.
 24. 東海林 良太; 三浦 智明; 生駒 忠昭, P3HT:PCBM有機太陽電池における磁気伝導効果の励起光依存性, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月2日.
 25. 脇川 祐介; 生駒 忠昭, MDMO-PPV単膜ダイオードにおける磁気インピーダンス分光研究, 第56回電子スピンサイエンス学会年会, 2017年11月2日
 26. 生駒 忠昭, 有機太陽電池のキャリア動力学的に関するスピン科学, 京都大学化学研究所分子材料化学セミナー, 2017年11月18日.
 27. 生駒 忠昭, 熱活性遅延蛍光分子の励起三重項状態, 有機光エレクトロニクス部会 第77回研究会 - 熱活性遅延蛍光の現状と将来 -, 2017年11月17日.
 28. Ikoma, Tadaaki, Magnetic Field Effect on Carrier Dynamics in Organic Solar Cell, 15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, 2017/09/18.
 29. Miura, Tomoaki; Maeda, Kiminori; Ikoma, Tadaaki, Gigantic Magnetic Field Effect on Long-Lived Charge Separated States Created at a Nonionic Vesicle Interface, 15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and

- Related Phenomena, 2017/09/18.
30. Shoji, Ryota; Omori, Takuya; Wakikawa, Yusuke; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, The Origin of Magnetoconductance in Solar Cell of Organic Thin Film Using P3ht and PCBM, 15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, 2017/09/20.
 31. Ikoma, Tadaaki, Time-Resolved Electron Spin Resonance of TADF Molecules, 2nd International TADF Workshop, 2017/07/20.
 32. Akiyama, Ryoya; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Carrier Dynamics of P3HT:PCBM Bulk-Heterojunction Thin Film Studied by Simultaneous Measurement of Nanosecond Transient Absorption and Photoconductance Molecular Chemistry Seminar, 2017/06/16,
 33. Kon, Shigehiko; Motegi, Yuta; Matano, Yoshihiro; Tsai, Chia-Jung; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Temperature Dependence of Excited State Dynamics of *Para*-AnilinyIbenzophosphole, Molecular Chemistry Seminar, 2017/06/16.
 34. Ikoma, Tadaaki, Magnetoresponse Observed in Organic Semiconductor, Seminar of LG Display, 2017/03/22.
 35. 近 成彦; 蔡 佳容; 茂木 祐太; 俣野 善博; 三浦 智明; 生駒 忠昭, . *Para*-アニリニルホスホールの励起状態ダイナミクスに対する温度効果, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 2017年3月16日.
 36. 山田 千夏子; 佐藤 梢; 三浦 智明; 生駒 忠昭; 前田 公憲, 磁場スイッチング法によるベシクル膜界面におけるラジカル反応ダイナミクス解析, 日本化学会 第97春季年会(2017), 2017年3月18日.
 37. 秋山 諒弥; 三浦 智明; 生駒 忠昭, P3HT:PCBMバルクヘテロ薄膜の過渡吸収・光伝導同時測定によるキャリアダイナミクスの研究, 日本化学会 第97春季年会(2017), 2017年3月17日.
 38. 印南 可奈子; 三浦 智明; 生駒 忠昭, 生体膜類似環境場におけるフラビン ポリペプチド間の光反応ダイナミクス, 第7回新潟大学自然系附置ユビキタスグリーンケミカルエネルギー連携教育研究センター 研究シンポジウム, 2017年3月14日.
 39. Shoji, Ryota; Wakikawa, Yusuke; Miura, Tomoaki; Ikoma, Tadaaki, Magnetoconductance and Carrier Dynamics in Organic Thin Film Solar Cell, Joint Seminar and Research Champ on Photoscience, 2017/02/14.

〔図書〕(計1件)

1. 生駒 忠昭, 化学同人, 三重項 - 三重項消滅, 水野 一彦, 宮坂 博. 池田 浩 編集, 光化学フロンティアー未来材料を生む有機光化学の基礎, 2018 年, 400 ページ(p 246-254).

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 長谷川 英悦

ローマ字氏名: (HASEGAWA, Eietsu)

所属研究機関名: 新潟大学

部局名: 自然科学系

職名: 教授

研究者番号 (8桁): 60201711

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 矢後 友暁

ローマ字氏名: (YAGO, Tomoaki)

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。