

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05742

研究課題名(和文) シングレットフィッションの反応中間体の構造解析

研究課題名(英文) Structural Analysis on Short-Lived Triplet Pairs Generated by Singlet Fission

研究代表者

矢後 友暁 (Yago, Tomoaki)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30451735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジフェニルヘキサトリエン(DPH)の結晶を用いて蛍光の磁場依存性を測定した。2 T から5 Tの高磁場領域に、複数のディップ(蛍光強度の減少)を観測した。この磁場効果はこれまで観測されておらず、我々の研究により初めて観測された。実験および理論的解析より、相関三重項対の構造を決定した。決定された構造は非対称であり、効率の良い励起子分裂には、非対称な分子の配置が重要であることが明らかになった。さらに、トリプレットフュージョンが起こるアントラセン類においても、遅延蛍光に対する磁場効果を観測した。得られた結果を、DPHで得られる結果と比較し、シングレットフィッション等が起こりやすい分子配置を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シングレットフィッション(励起子分裂)とは、一つの光励起状態(一重項)から二つの光励起状態(三重項)が生成する現象のことである。この励起子分裂を利用すると、太陽電池の効率を向上させることが可能である。このような励起子分裂を最適化するためには、その機構を明らかにすることが重要である。しかし、励起子分裂を効率よく起こす材料はまだまだ少なくその機構は明らかにされていない。本研究では、磁場下での蛍光測定から有機結晶中での励起状態の構造を特定することに成功した。得られた結果より、励起子分裂は、分子の配向が非対称になっている場合に効率よく進行することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Triplet pairs are generated by singlet fission in organic solids. Triplet pairs are important intermediate to determine the efficiency of singlet fission. However nature of the triplet pair states has not been clarified due to the short lifetime of triplet pairs. The magnetic field effects on delayed fluorescence are often observed after singlet fission and triplet fusion. We have measured magnetic field dependence of the intensity of delayed fluorescence with several organic crystals. We determined the structure of a triplet pair generated by singlet fission. The structure of triplet pair for efficient singlet fission were discussed on the basis of the magnetic field dependence of the delayed fluorescence.

研究分野：物理化学

キーワード：励起子分裂 遅延蛍光 磁場効果 有機結晶

## 1. 研究開始当初の背景

シングレットフィッション (singlet fission) とは、一つの励起一重項状態が二つの励起三重項状態に分裂する過程を指す。singlet fission により、一つの光子から二つの励起状態を生み出すことができる。2000 年代に、太陽電池の高効率化に singlet fission が活用できることが提唱されて以降現在にいたるまで、singlet fission は活発に研究されている。(例えば Michl et al. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891-6936., Smith et al. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 361-386, Baldo et al. *Science* **2013**, 340, 334-337 など) 現在、フェムト秒からピコ秒の超高速分光測定により有機材料中の singlet fission のダイナミクスに関しては徐々に明らかになりつつある。しかし、有機材料中の、singlet fission の機構が明らかになったとは言い難い。その大きな理由の一つが、反応中間体の構造が明らかにされていないことである。singlet fission の機構を明らかにするためには、反応中間体の構造とダイナミクスの相関を明らかにする必要がある。

有機材料中の singlet fission により、二つの励起三重項が近接し電子的に相関した相関三重項対が反応中間体として生成する。相関三重項対は singlet fission の効率を決定する重要な反応中間体である。図 1 に示すように相関三重項対からは、再結合反応、三重項の拡散が起こる。これらの過程のバランスにより singlet fission の効率が決定される。相関三重項対のダイナミクス(生成速度、消失速度など)は明らかになりつつあるが、その構造は全く明らかになっていない。そのため、ここ数年、DFT 計算を用いた相関三重項対の電子構造の推定や、三重項対の構造が既知となるようなダイマー型の分子などの研究が行われている。しかし、有機固体中で実験的に相関三重項対の構造を決定した例は皆無である。相関三重項対の構造が決定できれば、singlet fission における機能と構造の関係が明らかになり、singlet fission の研究が大きく進展することが予想される。

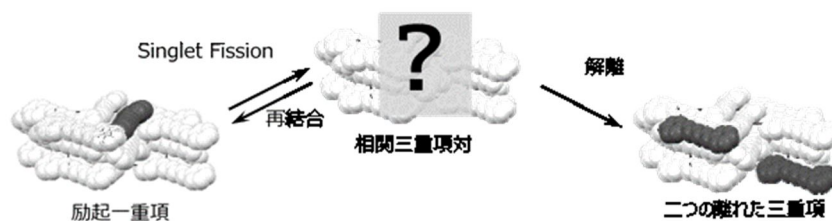


図 1: 有機結晶中での singlet fission の概念図。白い分子は基底状態、黒い分子は励起状態。光励起によって生じた励起一重項状態が二つの励起三重項状態に分裂し、相関三重項対が生成する。相関三重項対は解離し二つの三重項となり、一つの励起一重項から二つの励起三重項が生じる。相関三重項対の構造は分かっていない。結晶はジフェニルヘキサトリエン

## 2. 研究の目的

本研究では、有機結晶中で singlet fission によって生成する相関三重項対の構造を明らかにすることを目的とする。そのために、有機結晶の蛍光強度に対する磁場効果を超伝導磁石を用いて測定し、磁場効果の磁場方向依存性を観測する。時間分解電子スピン共鳴法により、相関していない孤立した三重項の電子構造を明らかにする。これらの二つのデータより、singlet fission によって生じる相関三重項対の配向を明らかにする。さらに時間分解蛍光測定から、singlet fission および相関三重項対のダイナミクスを明らかにする。得られたダイナミクスと構造を合わせて議論し、singlet fission が最適化される構造および抑制される構造を明らかにする。

## 3. 研究の方法

有機結晶の遅延蛍光の強度に対する磁場効果を、超伝導磁石を用いて高磁場まで測定する。また、単結晶を用いることにより、磁場効果の磁場方向依存性を観測する。これらのデータから、三重項対の構造を明らかにする。また、時間分解蛍光測定より、三重項対のダイナミクスを明らかにし、機能と構造の相関を明らかにする。

#### 4. 研究成果

ジフェニルヘキサトリエン（DPH）の有機結晶を用いて蛍光強度の磁場依存性を測定した。実験および理論的解析より、レベルクロス機構による磁場効果のパターンが三重項対の配向と磁場の向きに強く依存することを見出した。このことは、レベルクロスによる磁場効果の観測から交換相互作用が働く相関三重項対の構造を決定できることを意味していた。単結晶において磁場効果の磁場方向依存性を詳細に検討し、相関三重項対の構造を決定した。決定された構造は非対称であり、効率の良い励起子分裂には、非対称な分子の配置が重要であることを明らかにした。また、DPH結晶中で生成する三重項状態の時間分解電スピン共鳴測定に成功した。

しかし、シングレットフィッシュンを起こす結晶は限られている。そこで、シングレットフィッシュンの逆過程であるトリプレットフュージョン（三重項励起子融合）に着目した。トリプレットフュージョンを起こす有機結晶は多々ある。トリプレットフュージョンの機構から、シングレットフィッシュンの機構についての知見を得られることが期待できる。

アントラセンおよびジフェニルアントラセン（DPA）の有機結晶を用いて赤色の光の照射により、蛍光を観測した。この過程では、基底状態から直接励起三重項を生成し、トリプレットフュージョンにより遅延蛍光が観測される。実験および理論的解析より、レベルクロス機構による磁場効果のパターンが三重項対の配向と磁場の向きに強く依存することを見出した。このことは、レベルクロスによる磁場効果の観測から交換相互作用が働く相関三重項対の構造を決定できることを意味していた。単結晶において磁場効果の磁場方向依存性を詳細に検討し、相関三重項対の構造を決定した。決定された構造は二つの三重項が平行となる配置であった。この結果は、シングレットフィッシュンで観測された分子の配向と異なっており、シングレットフィッシュンとトリプレットフュージョンでは、異なった配向の三重項対が生成していることを示唆している。これは、効率の良いシングレットフィッシュン材料、トリプレットフュージョン材料を構築するうえで重要な指針となると考えられる。

また、理論的な考察から低磁場領域の磁場効果が、三重項対の構造の情報を含んでいることを明らかにした。

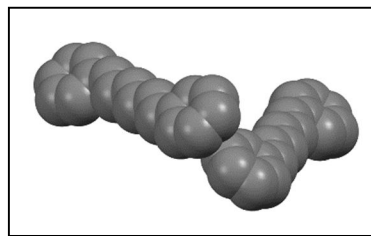


図2: 磁場効果測定から決定された相関三重項対の構造。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoaki Yago	4. 巻 151
2. 論文標題 Low magnetic field effects on triplet pair annihilations at canonical orientations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of chemical physics	6. 最初と最後の頁 21450
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5127904	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kei Ishikawa, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa	4. 巻 122
2. 論文標題 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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22264-22272
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b06026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryuzi Katoh, Masaaki Hashimoto, Akinori Takahashi, Yoriko Sonoda, Tomoaki Yago, and Masanobu Wakasa	4. 巻 121
2. 論文標題 Singlet Fission in Fluorinated Diphenylhexatrienes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25666-25671
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b06905	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoaki Yago and Masanobu Wakasa	4. 巻 695
2. 論文標題 A Spin Exchange Model for Singlet Fission	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 240-244
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cpllett.2018.02.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masanobu Wakasa, Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, and Ryuzi Katoh	4. 巻 1
2. 論文標題 Structure and dynamics of triplet-exciton pairs generated from singlet fission studied via magnetic field effects	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-018-0008-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計21件(うち招待講演 2件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 矢後友暁、田代愛実、石川慶、若狭正能
2. 発表標題 一重項分裂と三重項融合過程で観測される三重項対の配向
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 Low magnetic field effects on triplet pairs
3. 学会等名 The 6th Awaji international workshop on electron spin science and technology: Biological and materials science oriented applications (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 Low magnetic field effects on triplet pairs.
3. 学会等名 16th international symposium on spin and magnetic field effects in chemistry and related phenomena (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 Low magnetic field effects on triplet pairs
3. 学会等名 第58回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 Spin exchange model for singlet fission and triplet energy transfer
3. 学会等名 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoaki Yago, Kei Ishikawa, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 The structure of an exchange coupled triplet pair generated by singlet fission in crystalline diphenylhexatriene
3. 学会等名 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢後友暁
2. 発表標題 シングレットフィッションおよび三重項エネルギー移動に関するスピン交換モデル
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川慶・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 磁場効果を用いたシングレットフィッションにおける反応中間体の構造解析と電子的相互作用の計測
3. 学会等名 第57回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢後友暁・吉田朋美・若狭雅信
2. 発表標題 シングレットフィッションによって生じる三重項対で観測される磁場効果曲線の形状
3. 学会等名 第57回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川貴一・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 9,10-ジフェニルアントラセン単結晶中の T-T 消滅による蛍光に対する磁場効果
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, Kei Ishikawa, Ryuzi Katoh, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission
3. 学会等名 5th Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications" (5th AWEST 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, Kei Ishikawa, Ryuzi Katoh, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川慶・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 蛍光強度の磁場効果測定によるシングレットフィッション中間状態である相関三重項対の構造解析
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田朋美・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 ルブレンのシングレットフィッションに対する高磁場効果
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 矢後友暁・園田与理子・加藤隆二・若狭雅信
2. 発表標題 シングレットフィッションによって生じる三重項対の分子配向
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, Kei Ishikawa, Ryuzi Katoh, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission
3. 学会等名 15th international symposium on spin and magnetic field effects in chemistry and related phenomena (SCM2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川慶・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 シングレットフィッションによって生じる相関三重項対での磁場効果の角度依存性
3. 学会等名 第56回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田朋美・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 ルブレンおよびテトラセンのシングレットフィッションに対する磁場効果
3. 学会等名 第56回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 光誘起電子移動反応およびシングレットフィッションにおけるスピン選択則
3. 学会等名 第56回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kei Ishikawa, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Angular Dependence of Magnetic Field Effect on Correlated Triplet Pairs Generated by Singlet Fission
3. 学会等名 The 11th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoaki Yago, Kei Ishikawa, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Light Induced Triplet Pairs in an Organic Crystal
3. 学会等名 The 11th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------