

令和 5 年 6 月 24 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02670

研究課題名（和文）スピン化学の手法を用いた励起子融合の詳細なメカニズム解明および新規材料開発

研究課題名（英文）Elucidation of detailed mechanism of exciton fusion and development of new materials using spin chemistry

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） 15,810,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、30 T強磁場単結晶分光測定装置を構築し、9,10-ジフェニルアントラセン（DPA）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Triplet Fusionのメカニズムの解明を行なった。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Triplet Fusion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

三重項励起子融合（Triplet Fusion）では、可視光を利用して紫外光を発生できるので、機能性材料への応用を目指して、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Triplet Fusion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Triplet Fusion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て解析を行い、実験・理論の両面からTriplet Fusionのメカニズム解明を行った。これらは学術的意義が高いうえ、光電変換プロセスとしては社会的意義もある。

研究成果の概要（英文）：Magnetic field effects (MFEs) on triplet pair generated by singlet-triplet excitation in crystalline 9,10-diphenylanthracene (DPA) were studied by steady-state fluorescence measurements under ultra-high magnetic fields up to 30 T and by time-resolved fluorescence measurements under high magnetic fields up to 10 T. The observed MFEs of triplet fusion were analyzed by using the stochastic Liouville equation and the excellent agreements between the observed and simulated MFEs were reported.

研究分野：物理化学

キーワード：スピン化学 磁場効果 励起子融合 トリプレットフュージョン

1. 研究開始当初の背景

有機結晶などの分子集合体における、一重項励起子分裂 (Singlet Fission (SF)) と三重項励起子融合 (Triplet Fusion (TF)) は、光の有効利用の観点から、相補的な光化学初期過程である (図 1)。SF では励起一重項状態 (S_1) にある 1 つの一重項励起子から、エネルギーが半分の励起三重項状態 (T_1) にある三重項励起子が 2 つ生成する。1 つの光子で 2 つの三重項励起子が発生するので、内部変換 (Internal Conversion (IC)) などのエネルギーロスが少なく、光子を効率よく利用できる (最大量子収率 = 2)。そこで、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 (Chem. Rev., 110, 6891 (2010))。一方、TF は 2 つの三重項励起子から、エネルギーが 2 倍の一重項励起子を発生させる (アップコンバージョン) 過程であり、太陽光の可視光部分を有効利用できるため、種々の機能性材料への応用を目指して、国内外で盛んに研究が行われている。

SF, TF のいずれの過程も、励起子のスピン変換過程を含むので、鍵中間体である三重項対 (T_1T_1) のスピン多重度 (1, 3, 5 重項) とそのダイナミクスが重要である (図 2)。よって、スピン化学的な研究アプローチが不可欠である。SF に関しては、これまでの我々の研究により、そのメカニズムは詳細に解明された。一方、TF に関しては、TF 効率に注目した材料の探索・改良、反応系の最適化などが研究の中心であり、結果として TF のメカニズムは未解明な部分が多い。三重項対 (T_1T_1) のスピンは磁場と相互作用するので、SF, TF いずれも潜在的に磁場 (B) の影響を受ける。我々は以前の基盤研究 (B, 2016-2018) で、代表的な SF 分子であるジフェニルヘキサトリエン (DPH) の蛍光強度の磁場効果を、強磁場領域 (~10 テスラ (T)) で異方性を含めて測定し、更に統計リウビル方程式 (SLE) を用いて理論的に解析した。また、5 種類の新しい SF 材料を発見し、蛍光強度および減衰の磁場効果を温度変化も含めて低磁場領域 (~0.5 T) で研究した。これらの研究から、スピン化学的なアプローチが SF および TF 過程のメカニズム解明に独占的に有効であることがわかっている。

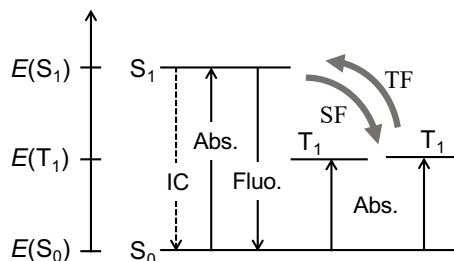


図 1. 一重項励起子分裂 (Singlet Fission (SF)), 三重項励起子融合 (Triplet Fusion (TF)), 吸収 (Abs.), 蛍光 (Fluo.), 内部変換 (IC) とエネルギーの関係

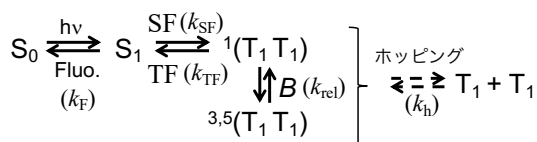


図 2. 三重項対のスピン変換とダイナミクス

2. 研究の目的

本研究では TF 過程のメカニズムの本質である、三重項対のスピン変換過程とそのダイナミクスを、30 T の強磁場下での実験と、統計リウビル方程式を用いた理論的解析によって明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

① 1, 3, 5 重項の三重項対を磁場によりエネルギー的に分離 (Zeeman 分裂), TF による S_1 からの蛍光強度を測定することで、異方性も含めて三重項対のスピン変換過程 ${}^1(T_1T_1) \rightleftharpoons {}^{3,5}(T_1T_1)$ がどのように起きているかを明らかにする。② スピン変換が起きている特定磁場での蛍光減衰を測定し、蛍光強度の測定結果と合わせて統計リウビル方程式 (stochastic Liouville Equation, SLE) を用いた量子化学的解析によって、三重項対のダイナミクスを明らかにする。③ 得られた知見をもとに新規 TF 材料創製の指針を得る。

4. 研究成果

(1) 30 T 強磁場単結晶分光測定装置の構築

30 T パルスマグネット (内径 20 mm) 中で過渡吸収を測定できる現有の装置を改良して、単結晶の蛍光の磁場効果 (強度および減衰) を、異方性も含めて精密に測定できる装置 (図 3) を構築した。励起光には、ナノ秒レーザー (266, 355, 532 nm, パルス幅 5 ns), および ps-LD パルスレーザー (50 ps, 405 nm, 380, 440, 470, 510, 650 nm) を使用した。蛍光検出は MCP ホトマルでの直接検出および時間相関単一光子数法 (TCSPC) を使用した。異方性を測定するために、パルスマグネット用の回転ステージを新たに作成する。平板な結晶では、磁場に垂直な面内での異方性が重要になる。そこで、開発する回転ステージは、樹脂製で水平を保ったまま、回転できるようにした。

(2) ジフェニルアントラセンの結晶構造

単結晶の SF および TF は顕著な磁気異方性を示す。そこで、常法にしたがって、単結晶のジフェニルアントラセンの X 線結晶構造解析を行なった。図 4 に結果を示す。ジフェニルアントラセンは単斜晶で、黒色の矢印方向が結晶の回転軸で、赤色の矢印方向が磁場の方向になる。

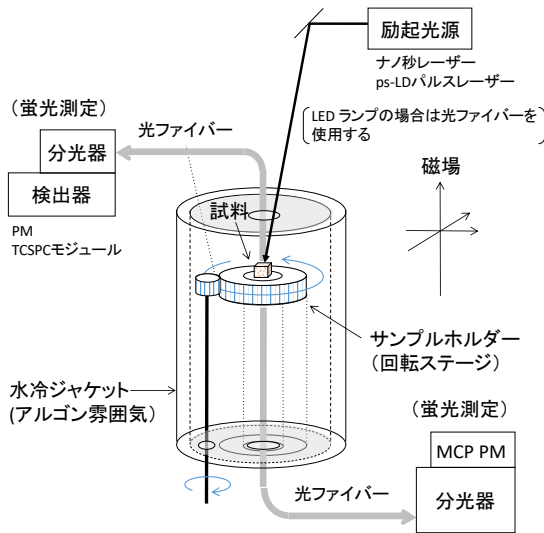


図3. 30 T 強磁場単結晶分光測定装置

(マグネットは省略, 試料の温度変化および劣化を避けるため, 水冷ジャケット付きのサンプルホルダー中, アルゴン雰囲気下で測定)

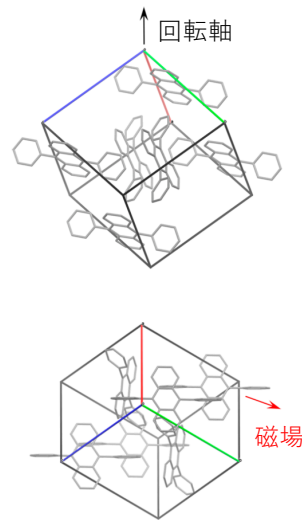


図4. ジフェニルアントラセンの結晶構造

(黒色の矢印方向が結晶の回転軸, 赤色の矢印方向が磁場)

(3) 9,10-ジフェニルアントラセンの Triplet Fusion 過程の磁場効果

ジフェニルアントラセンの単結晶を用いて 0-10 T で, 結晶の角度を変えて蛍光強度の磁場効果を測定した。結果を図5に示す。0.05, 0.6, 1.2, 2.9, 5.8 T 付近でピーク (蛍光の増大) が, 3.9 T 付近にディップ (蛍光の減少) が観測された。また, それぞれのピークおよびディップの強度は, 結晶の回転によって変化した。ここで, 最も低磁場 (~0.05 T) に観測されたピークは, すでに報告した三重項対の低磁場効果による三重項-三重項消滅によるものであり, Triplet Fusion によるものではない。

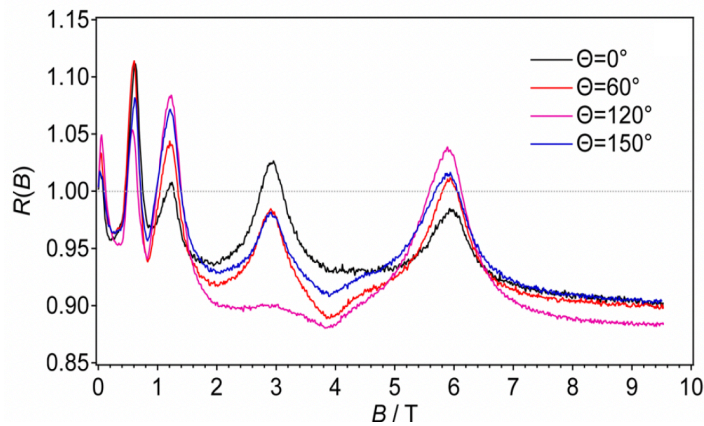


図5. 9,10-ジフェニルアントラセン (単結晶) の Triplet Fusion による蛍光の磁場効果

(4) 統計リウビル方程式を用いた理論的解析

Triplet Fusion の磁場効果をスピンドYNAMIX, 励起子DYNAMIXに注目してSLE解析した。その結果, 三重項対の励起子移動モデルによって, 3.9 T 付近のディップも含めて, 図6に示すように良く再現できた。すなわち, Triplet Fusion には, ①2つの励起三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, ②近接三重項対から励起子移動がおこり J が小さい遠隔三重項対 (pairM) になり, スピン混合 ($1(T_1T_1) \rightleftharpoons 3(T_1T_1), 5(T_1T_1)$) できるようになり (一重項性があがる過程), 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 (Triplet Fusion) 過程がある (図7)。蛍光強度で Triplet Fusion 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, スピンが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できた。図8に $J = -0.98$ T (pair1) の三重項対による, 一重項, 三重項, 五重項の三重項対 ($1,3,5(T_1T_1)$) のエネルギーの磁場依存性を示す。これにより, 3 J と 6 J の磁場において一重項と五重項間, 4 J の磁場において三重項と五重項間でスピン混合がおきていることがわかった。

(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およぼすと予想される、①ゼロ磁場分裂定数、②配向、格子間距離、③スピン軌道相互作用に焦点を絞って、Triplet Fusion 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があり、本研究により、新しい Triplet Fusion 材料開発の指針が得られた。

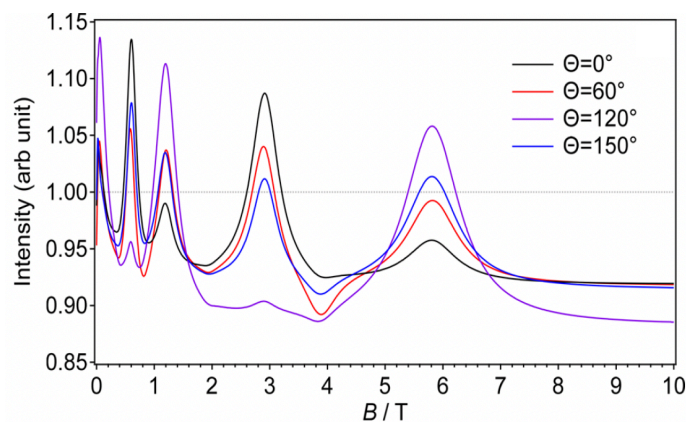


図 6. 磁場効果の SLE 解析による磁場依存性の再現

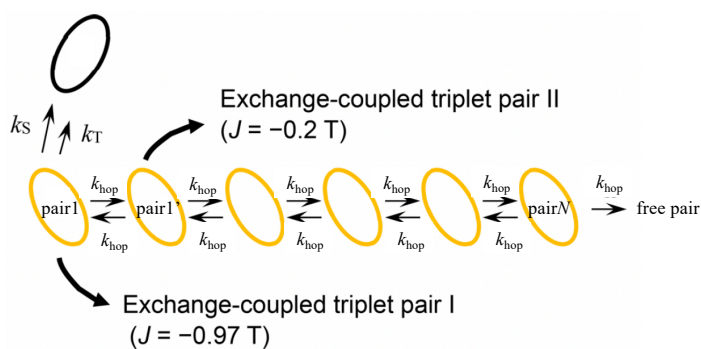


図 7. SLE 解析で用いた三重項対のホッピングモデル

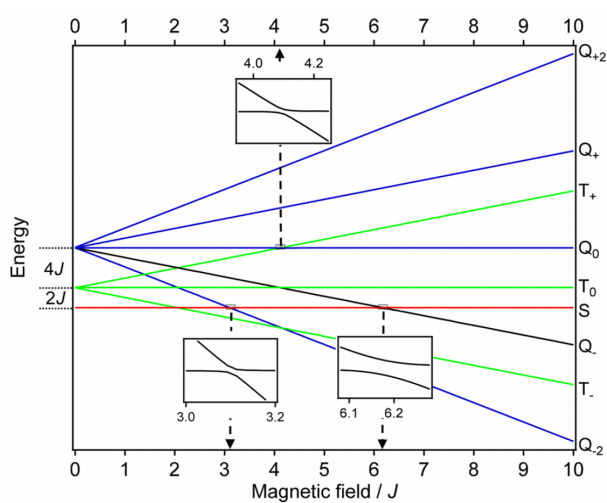


図 8. 三重項対のエネルギー状態の磁場依存性

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 0件）

1. 著者名 Sonoda Yoriko, Katoh Ryuzi, Tohnai Norimitsu, Yago Tomoaki, Wakasa Masanobu	4. 巻 126
2. 論文標題 Singlet Fission in Solid 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene Dicarboxylic Acids and Esters: Effects of Meta and Para Substitution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8742 ~ 8751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01474	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 Yago Tomoaki, Tashiro Manami, Hasegawa Kiichi, Gohdo Masao, Tsuchiya Syuta, Ikoma Tadaaki, Wakasa Masanobu	4. 巻 13
2. 論文標題 Triplet-Triplet Annihilation via the Triplet Channel in Crystalline 9,10-Diphenylanthracene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8768 ~ 8774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c01839	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 Harada Nanshi, Matsuo Taisuke, Yago Tomoaki, Maeda Kiminori, Wakasa Masanobu	4. 巻 773
2. 論文標題 Low magnetic field effects on a photoinduced electron transfer reaction in an ionic liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138569 ~ 138569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2021.138569	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 Seki Kazuhiko, Yoshida Tomomi, Yago Tomoaki, Wakasa Masanobu, Katoh Ryuzi	4. 巻 125
2. 論文標題 Geminate Delayed Fluorescence by Anisotropic Diffusion-Mediated Reversible Singlet Fission and Triplet Fusion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3295 ~ 3304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10582	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 Tsuchida Hikaru, Takeda Tomoya, Ishii Yuya, Yago Tomoaki, Wakasa Masanobu	4. 巻 123
2. 論文標題 Diffusion of Radical Ions in Ionic Liquids Having Long Alkyl Chains	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8425 ~ 8432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06007	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 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Ren Sakagushi, Kiminori Maeda, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Low field effects on the yield of benzophenone anion radical generated by photoinduced reaction in an ionic liquid
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference and 9th Asia-Pacific NMR Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomohito Sato, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Time-resolved ESR spectrum of photoinduced electron transfer reaction in ionic liquid
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference and 9th Asia-Pacific NMR Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoaki Yago, Yuta Shinohara, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Low Magnetic Field Effects on Triplet Pair Recombination in Organic Solids
3. 学会等名 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference and 9th Asia-Pacific NMR Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関和彦, 吉田朋美, 矢後友暁, 若狭雅信, 加藤隆二
2. 発表標題 シングレットフィッションから生成した三重項融合による遅延蛍光の及ぼす励起子拡散異方性の効果
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村拓世, 矢後友暁, 若狭雅信
2. 発表標題 ルプレナノ粒子における シングレットフィッションの磁場効果
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田代愛実, 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のトリプレットフュージョンの磁場効果
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢後友暁・田代愛実・長谷川貴一・石川慶・若狭雅信
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年光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢後友暁・原田 楠子・若狭雅信・前田公憲
2. 発表標題 イオン液体中の電子移動反応において観測される低磁場効果
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nanshi Harada, Tomoaki Yago, Kiminori Mada, Masanobu Wakasa
2. 発表標題 Low Magnetic Field Effects on Photochemical Reactions in Ionic Liquids
3. 学会等名 5th Kanto Spin Chemistry Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原優太・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 トリプレットフュージョンの 10 T までの磁場効果測定の見直し
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 矢後友暁・西村 農平・若狭雅信
2. 発表標題 イオン液体中の光化学反応に対する磁場効果
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020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
研究分担者	矢後 友暁 (Yago Tomoaki) (30451735)	埼玉大学・理工学研究科・准教授 (12401)	
研究分担者	関根 あき子 (Sekine Akiko) (40226650)	東京工業大学・理学院・助教 (12608)	
研究分担者	加藤 隆二 (Katoh Ryuzi) (60204509)	日本大学・工学部・教授 (32665)	

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
---------	---------