

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05395

研究課題名(和文) 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普遍則と個性の解明

研究課題名(英文) Universal and Specific Features of Geminate Delayed Fluorescence by Triplet Fusion

研究代表者

関 和彦 (Seki, Kazuhiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・上級主任研究員

研究者番号：60344115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：シングレットフィッション(SF)は、光励起で生成した一重項励起子が2つの三重項励起子に分離する光化学過程であり、三重項融合(TF)はこの逆過程である。SFは、1つの一重項励起子を2つの三重項励起子に分離することから、三重項励起子を構成している電荷対を分離することにより光電変換効率を上げることが期待されている。一重項励起子は三重項励起子よりも寿命が短く発光しながら減衰する。本研究では、TFが拡散を介して起こる場合、TFから再生成した一重項励起子が前述の寿命よりも遅く減衰する蛍光を示す現象に着目した。この遅延蛍光の起こる機構の解明を目的としている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パルス励起光により生じた三重項融合による遅延蛍光は拡散を介して起こるため、拡散という普遍的な現象に由来する、特徴的な減衰を示す事が分かった。さらに、拡散という普遍的な現象に対する結晶構造に由来する三重項励起子の拡散異方性の影響について理論と実験の両面から研究を行った。テトラセンについては遅延蛍光の冪乗則に従う減衰の測定から拡散を介して起こっていると結論することができることを確立することができた。これに対して、結晶異方性の強いルブレンについては、拡散の次元依存性について他のグループの間で解釈が分かっている。ルブレンに対する遅延蛍光の減衰について、理論的に合理的な結果を示す事ができた。

研究成果の概要(英文)：Singlet fission (SF) is a photochemical process, which generates two triplets from a singlet exciton. Its reverse process is termed triplet fusion (TF). When TF occurs between the same geminate triplet-pair generated by SF, delayed fluorescence by geminate fusion might occur when TF between geminate pair involves diffusional encounter. The delayed fluorescence after pulsed excitation decays by power law. In 1, 2, and 3 dimensions, the exponent is  $-3/2$ ,  $-1$  (apart from logarithmic dependence), and  $-3/2$ , respectively. The exponent of the power law decay reflects the diffusional anisotropy. Theoretically, the exponent of the power law decay may change from  $-1$  of 2 dimensions to  $-3/2$  of 3 dimensions as time proceed for certain values of the anisotropy ratio in the triplet diffusion constants but the diffusion should be highly anisotropic (1000 times different) to obtain such cross-over. The theoretical results are compared to the measured fluorescence decay in tetracene and rubrene.

研究分野：物理化学

キーワード：励起子 一重項 三重項 拡散

## 1. 研究開始当初の背景

多くの有機物質の基底状態は、分子軌道の電子は2個ずつスピンを逆向きにしている一重項と呼ばれる状態にある。光照射により生成する励起状態では、逆向きの状態を保って一電子が励起されている一重項励起状態と、励起状態にある電子と基底状態にある電子のスピンが逆向きを保持していない三重項励起状態がある。電子については見分けがつかないのでどうラベル付けをしても良いという交換縮退のためにスピンの状態は、波動関数の重なりに影響を与え、その結果一重項励起状態よりも三重項励起状態のエネルギーが低いことが知られている。多くの有機分子では一重項励起状態から基底状態へ緩和するパスには二つある。一つは蛍光を発生して基底状態へ戻るパスであり、もう一つは、スピンの向きを変化させる項間交差により三重項励起状態に変化し、蛍光を発生しない無輻射失活により一重項基底状態に戻るパスである。しかし、三重項励起状態のエネルギーの二倍のエネルギーに、一重項励起状態のエネルギーがあると、この二つのパスに加えて、一重項励起状態から二つの三重項励起状態が生成することがあり、一重項(シングレット)フィッション(SF)と呼ばれている。1つの一重項励起子(以下、有機分子中の励起状態を励起子と呼ぶ)が2つの三重項励起子に分離する光化学過程であり、光生成キャリアの数を原理的には二倍にすることから、太陽電池の効率向上の観点から注目されている。

SFの逆過程は、二つの三重項が融合[フュージョン]し、一重項励起状態を生成する現象であり、三重項(トリプレット)フュージョン(TF)と呼ばれている。非発光の2つの三重項励起子から、1つの一重項励起子が生じ、一重項励起子は蛍光を発生。パルス光によるSFから生成した三重項励起子がTFを起こすと、一重項励起子が再生成する。一重項励起子の再生成には時間がかかることからSFに引き続きTFにより再生成した一重項励起子は遅延蛍光を発生。近年、時間分解蛍光測定の高感度化により、強度の低いパルス励起光を用いた遅延蛍光の長時間計測が可能となった。その結果、様々なSFを示す材料において、SFおよびTFの機構やその効率についての研究が進んでいる。以上の研究の背景の下で、2017年から2018年にかけて、我々を含む幾つかのグループは、弱い強度のパルス励起光で得られる遅延蛍光は、有機固体の種類に依存しない普遍的な時間減衰を示し、その機構として励起子拡散が本質である事を指摘した。TFが励起子拡散を介して起こる場合、TFから再生成した一重項励起子の再生成は拡散が起こらない場合と比較して著しく遅延する。パルス励起光により生じたTFによる遅延蛍光は拡散を介して起こるため、拡散という普遍的な現象に由来する、特徴的な減衰を示す事が分かってきた。しかし、従来の理論的な研究では等方拡散が仮定されていた。等方拡散は非晶質中での励起子拡散に対しては適切だが、ほとんどの有機結晶には異方性がある。そのため、三重項励起子の拡散の異方性を考慮した理論と、SFを示す低分子結晶を用いた蛍光時間分解の高感度測定との共同研究により、結晶構造に由来する三重項励起子の拡散異方性の遅延蛍光に対する影響について理論と実験の両面から研究する必要があった。

## 2. 研究の目的

弱い強度のパルス励起光で得られたTFによる遅延蛍光は等方的な拡散で起こるならば、普遍的な時間減衰を示す。しかし、ほとんどの有機結晶には異方性がある。そのため、等方性を仮定して得られた普遍的な時間減衰が、異方性のある有機結晶に適用できるかどうか、適用できる場合には適用条件が明らかではなかった。SFを示すことが知らせている低分子結晶(ルブレン、テトラセン等)は、三重項励起子拡散の異方性が既知である。そこで、三重項励起子の拡散の異方性を考慮した理論を構築し、SFを示すことが分かっている低分子結晶を用いた蛍光時間分解の高感度測定との共同研究を行うこととした。さらに、非等方拡散以外の有機固体の個性に由来する蛍光の時間変化との相違も明らかにすることも期待された。

ルブレンでは主に1軸性の拡散が知られており、遅い拡散も考慮すると2次元拡散までが計測されている。他方、テトラセンについては、平面内の拡散に比較し平面間の拡散が遅いことから、2軸性の拡散が支配的であるが、遅い拡散も考慮すると3次元拡散までが計測されている。以上をまとめると以下の表となる。理論的な減衰についてはこの表の(C)の場合も取り上げた。

直交座標軸	拡散係数(◎; 大, ○; 中, △; 小)		
X	◎	◎	◎
Y	◎	○	△
Z	△	△	△
	(A) テトラセン	(B) ルブレン	(C)

### 3. 研究の方法

等方的な励起子拡散を伴ったTFによる遅延蛍光の理論については、連続媒体を用いた計算をまず行い、その後、格子を用いた理論計算を行った。次に、明確な指数の変化が期待できる表(A)テトラセンに相当する異方性を取り上げた。表(A)は速い面内2次元拡散と遅い面間拡散による3次元非等方拡散を表しており、一様系で得られたべき則がこの様な系ではどうなるのかということは非自明である。表(A)の後、さらに表(B)、表(C)の場合を取り上げた。いずれも、格子を用いた理論計算を行った。

パルス光弱励起下では、過渡蛍光の時間依存性は励起光強度依存性を示さない。この遅延蛍光の減衰の長時間成分は、拡散により三重項対が再生する時間分布(再生時間分布)を用いて、理論的に求めることができる。SFにより生成した三重項励起子対が有機固体中で拡散し、TFを起こし生成した一重項励起子から遅延蛍光を発する過程を再生時間分布を用いた時間発展方程式で表した。有機固体の異方的な拡散を考慮し、三重項対が再生するまでの時間分布(再生時間分布)を求めた。有機結晶の大きな異方性を考慮するためには、拡散により三重項対が再生する再生時間分布を精密に求める必要がある。再生時間分布の解析的な表式は応用数学の分野で導かれていたが、誤植のために2つの表現が流布しておりどちらが正しいのかわからなかった。そのため、数値積分により求めた再生時間分布の値と比較し、妥当性が検証された解析的な表現を採用した。拡散の異方性が大きい場合には、数値積分による誤差が大きい事がわかったため、妥当性を検証した解析的な再生時間分布の表式を用いた。また、磁場依存性を考慮できる様に、スピン状態を考慮した。正方格子を用いて、三重項励起子対が解離する異方性が三重項の拡散の異方性と等しいと仮定し、有機結晶の非等方性の度合いが遅延蛍光に及ぼす影響を求めた。

計測については、三重項励起子の拡散の異方性が良く分かっている低分子有機結晶、具体的には、昇華精製したテトラセンおよびルブレンを用いた。蛍光時間分解測定は、パルス光弱励起下での10nsから $\mu$ 秒の過渡蛍光計測を行った。弱励起であることを、遅延蛍光強度の励起光強度に対する比例関係から確認した。テトラセンでは、2次元的な拡散が速いが、残る1次元方向への励起子の遷移も起こる可能性がある。理論結果と時間分解蛍光測定の結果を比較検討し、結晶異方性が遅延蛍光の減衰に与える効果を調査した。ルブレンについても同様の測定を行った。

### 4. 研究成果

等方な系ではSFと同じ対の間でTFが生じる遅延蛍光はべき則に従い、1次元系、2次元系、3次元系でのべき指数はそれぞれ、 $-3/2$ 、 $-1$ (対数的な鈍感な時間依存性は除く)、 $-3/2$ に従う。べき則は $-d/2$ 、ただし $d$ は次元だとする論文が最近出版されたが、2次元と3次元からの類推及び格子グリーン関数という別の量からの類推を用いて1次元での減衰を $-1/2$ としているだけであり蛍光減衰の長時間成分については誤りである。

異方性がある場合には、表(A)で示されている2次元面内の等方的な速い拡散と、遅い面間の拡散による3次元非等方拡散について、初期の蛍光は2次元拡散を反映した時間の逆数( $1/t$ )に従い、その後、三次元性を反映した $-1.5$ の冪則に従う減衰へ遷移することを理論的に示した(図

1). この遷移が起こる条件としては、拡散係数の異方性は少なくとも1000倍程度必要である。

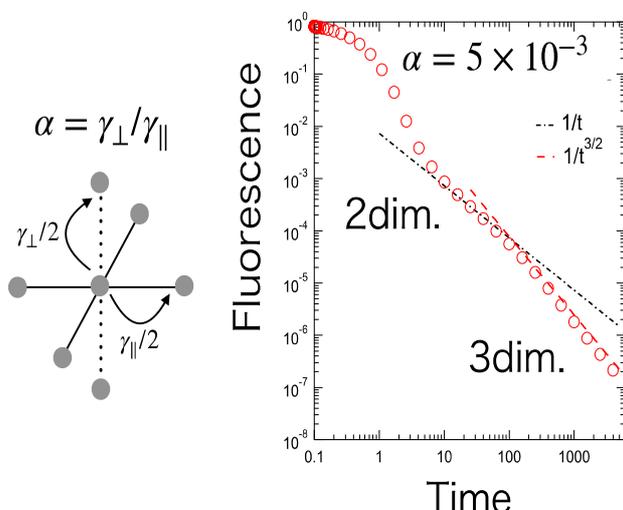


図 1 強い異方性がある3次元拡散の遅延蛍光の理論予想 Reprinted with permission from J. Phys. Chem. C 2021, 125, 6, 3295.

一方、表(B)で示される場合には1次元拡散から2次元拡散への遷移が観測されそうだが、1次元拡散による指数-1.5の冪則を示す時間領域は2次元拡散の場合に比較して遅い。そのため、1次元拡散から2次元拡散に特徴的な時間の逆数(1/t)を示す減衰への遷移が起こる時間では信号強度が小さくなり過ぎており、1次元から2次元拡散への遷移の観測は難しい事がわかった。以上の結果から、TFの過渡蛍光計測により、有機固体の異方的な拡散をプローブする条件が明らかになった。

テトラセン結晶では、拡散異方性が1000倍から10000倍程度であり、3次元の拡散に特徴的な対遅延蛍光の減衰のみが観測された。図1に示されている様に、理論的には平面内の拡散係数は平面間の拡散係数に比較して少なくとも1000倍程度大きくないと、2次元平面内の拡散に特徴的な蛍光減衰は観測されない事がシミュレーションから示された。テトラセン結晶での3次元系に特徴的な指数-1.5の冪則による蛍光減衰はこの理論的な結果と整合している。

3次元的な拡散がほとんど起こらない結晶軸を持っているルブレンについての観測では、1次元拡散に由来すると考えられる、蛍光減衰のみが観測された。[1] 数ヶ月後に、TFによるルブレンからの対遅延蛍光の測定により、結晶の異方性をプローブする論文がPhysical Review B誌に掲載されており、時宜にかなった成果を挙げることができた。

実験と理論の共同研究により、拡散の異方性についてある程度定量的な知見を得ることができた。テトラセンに対する本研究の成果により、テトラセンについては遅延蛍光の冪乗則に従う減衰の測定から拡散を介して起こっていると結論することができる。[2]

#### <引用文献>

- [1] K. Seki, T. Yoshida, T. Yago, M. Wakasa, and R. Katoh, J. Phys. Chem. C 125, 3295.
- [2] B. Daiber, et al. J. Phys. Chem. Lett. 11, 20, 8703(2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sangita Mondal, Sayantan Mondal, Kazuhiko Seki, Biman Bagchi	4. 巻 154
2. 論文標題 An exact solution in the theory of fluorescence resonance energy transfer with vibrational relaxation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 134104(10pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0045008	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 該当する
1. 著者名 Kazuhiko Seki, Tomomi Yoshida, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, and Ryuzi Katoh	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 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 関 和彦	4. 巻 89
2. 論文標題 有機半導体・デバイスにおける電荷生成・再結合の理論研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 6~12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.89.1_6	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 関 和彦・矢後 友暁・加藤隆二	4. 巻 なし
2. 論文標題 Diffusion-limited Geminate Delayed Fluorescence by Singlet Fission and Triplet Fusion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 nanoGe fall meeting proceedings	6. 最初と最後の頁 なし
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.29363/nanoge.nfm.2019.020	査読の有無 無
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 関 和彦・加藤隆二・園田 与理子	4. 巻 なし
2. 論文標題 一重項フィッションと三重項フュッションによる拡散律速遅延蛍光	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 2019年光化学討論会予稿集	6. 最初と最後の頁 なし
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 関 和彦・加藤隆二・園田 与理子	4. 巻 なし
2. 論文標題 1重項解離と3重項の対融合による拡散律速遅延蛍光	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本物理学会2019年秋季大会講演概要集	6. 最初と最後の頁 なし
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Sato, Kenta, Katoh, Ryuzi	4. 巻 730
2. 論文標題 Fluorescence properties of -perylene crystals prepared by a physical vapor transport method under atmospheric pressure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 312~315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2019.06.031	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 関 和彦・吉田朋美・矢後 友暁・若狭 雅信・加藤隆二	4. 巻 なし
2. 論文標題 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に及ぼす励起子拡散異方性の効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2021年光化学討論会予稿集	6. 最初と最後の頁 なし
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 関 和彦・矢後 友暁・加藤隆二
2. 発表標題 Diffusion-limited Geminate Delayed Fluorescence by Singlet Fission and Triplet Fusion
3. 学会等名 nanoGe fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関 和彦・加藤隆二・園田 与理子
2. 発表標題 一重項フィッションと三重項フュッションによる拡散律速遅延蛍光
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関 和彦・加藤隆二・園田 与理子
2. 発表標題 1重項解離と3重項の対融合による拡散律速遅延蛍光
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤健太・福島未彩・加藤隆二
2. 発表標題 ペリレン分子集合体からの緑色蛍光
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2020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に及ぼす励起子拡散異方性の効果
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021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	加藤 隆二 (Katoh Ryuzi)  (60204509)	日本大学・工学部・教授  (32665)	
研究分担者	矢後 友暁 (Yago Tomoaki)  (30451735)	埼玉大学・理工学研究科・助教  (12401)	

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			
インド	インド理科大学			
ポーランド	ウッジ工科大学			