

令和 6 年 5 月 2 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05416

研究課題名（和文）ナノ構造体での励起子分裂および励起子融合の機構解明とその制御

研究課題名（英文）Mechanism of singlet fission and triplet fusion in nano materials

研究代表者

矢後 友暁 (yago, tomoaki)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30451735

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）：テトラセン、ジフェニルヘキサトリエン、ルブレンにおいて、再沈法により微粒子を作成し、遅延蛍光の測定を行い励起子分裂の効率を評価した。微粒子サイズが数百ナノメートルのオーダーの場合では励起子分裂の様相は普通の結晶と大きく変化することはないことがわかった。ただし、再沈法により作成した微粒子においては欠陥によりSFまたTFの効率は低下している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微粒子サイズが数百ナノメートルオーダーの場合、励起状態ダイナミクスは普通の有機結晶での励起状態ダイナミクスと大きく変わらないことが分かった。このことから、普通の結晶の測定から得られた励起状態ダイナミクスは、微小サイズの材料にそのまま適用できることが明らかとなった。このことは、励起子分裂を利用したデバイス開発において重要な知見となったと考えている。

研究成果の概要（英文）：We prepared microparticles by the reprecipitation method and measured delayed fluorescence to evaluate the efficiency of singlet fission. It was found that the singlet fission behavior is not significantly different from that of ordinary crystals when the particle size is on the order of several hundred nanometers. However, the efficiency of singlet fission is reduced for the particles prepared by the reprecipitation method due to defects.

研究分野：物理化学

キーワード：励起子分裂 ナノ構造 遅延蛍光 磁場効果 三重項対

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、励起一重項が二つの三重項に分裂する一重項励起子分裂 (Singlet fission: SF) およびその逆の過程である三重項励起子融合 (triplet fusion: TF) が注目を集めている。図1のように SF を利用することにより、一つの光子から二つの寿命の長い三重項状態をエネルギーロスなしに生成することが可能である。(ただし、励起状態のエネルギーは半分となる) また、TF によりエネルギーの低い近赤外領域の波長をもつ光子二つから、エネルギーが高い励起状態を一つ生成することができる。SF および TF を利用することにより、光化学反応や発光過程の出発点である励起状態のエネルギー、寿命および数を精密に制御することができる。そのため、SF および TF は太陽電池や有機 EL などの有機デバイス設計において、励起状態を最適化する一つの選択肢となりつつある。しかし、その機構などは不明な点が多い。この大きな理由は、SF および TF を効率よく起こす分子が限られているため、様々な分子を使った系統的な実験結果が得られていないためである。

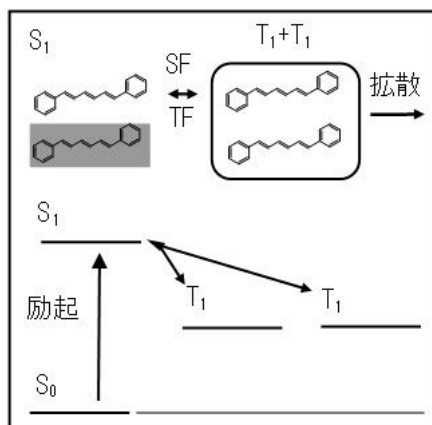


図1: 一重項励起子分裂(SF)と三重項励起子融合(TF)の概念図

一方、有機材料を利用したデバイスにおいては、デバイスの効率向上のためにデバイスサイズがナノメートル、マイクロメートルとなることがほとんどである。このような微小な空間において、SF や TF がどのように進行するかもいまだ明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ微粒子において SF や TF がどのように起こっているかを明らかにすることである

3. 研究の方法

再沈法により、水溶液中に SF 分子からなる微結晶を作成した。図2に作成した微結晶の SEM 像を示す、さらに作成された微結晶をポリマー分子膜に埋め込み固定化した。この微結晶が埋め込まれたポリマー分子膜において、遅延蛍光の磁場効果測定を行った。磁場を印可する磁石としては、超伝導磁石を用い 10 T までの磁場効果測定を行った。

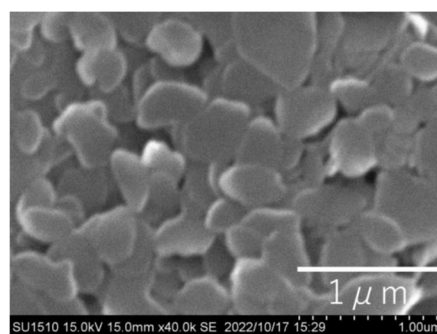


図2: 作成した微粒子の SEM 像

4. 研究成果

テトラセン、ジフェニルヘキサトリエン、ルブレンにおいて、再沈法により微粒子を作成し、遅延蛍光の測定を行い SF の効率を評価した。テトラセンとジフェニルヘキサトリエンにおいては、磁場効果曲線の形状は変化しなかったが、磁場効果の大きさが普通の結晶の場合に比べ小さくなった。このことから、微粒子においては普通の結晶と同様に SF および TF が起きているが、格子欠陥により励起状態がトラップされており、SF または TF の効率が落ちていると結論した。また、ルブレンの場合には様々な結晶系が存在し、SF と TF の様相が微粒子のサイズより結晶

系に大きく依存することがわかった。

以上から、数百ナノメートルのオーダーでは SF と TF の様相は普通の結晶と大きく変化することはないことがわかった。したがって、普通の結晶で観測された SF や TF のダイナミクスは微小なサイズ材料にも適用できることがわかった。ただし、再沈法により作成した微粒子においては欠陥により SF また TF の効率は低下している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 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 <i>Meta</i> and <i>Para</i> 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	4. 巻 12199
2. 論文標題 Magnetic field effects on triplet pairs in organic crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceeding of SPIE Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Interfaces XXI (2022)	6. 最初と最後の頁 1219904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2632660	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 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 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 Kothe Gerd、Lukaschek Michail、Yago Tomoaki、Link Gerhard、Ivanov Konstantin L.、Lin Tien-Sung	4. 巻 12
2. 論文標題 Initializing 214 Pure 14-Qubit Entangled Nuclear Spin States in a Hyperpolarized Molecular Solid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3647 ~ 3654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c00726	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 矢後友暁	4. 巻 54
2. 論文標題 有機結晶中の三重項対に対する磁場効果	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 光化学 (光化学協会誌)	6. 最初と最後の頁 135-142
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 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8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 Magnetic field effects on triplet pairs in organic crystals
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoaki Yago
2. 発表標題 A Vector Model for Spin State Mixing in Triplet Pairs
3. 学会等名 Spin Chemistry Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村拓世・矢後友暁・若狭雅信
2. 発表標題 ルブ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 2021年 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 2021年 光化学討論会
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 矢後友暁、田代愛実、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 Magnetic field effects on triplet pairs in organic crystals
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢後友暎、田代愛実、長谷川貴一、神戸正雄、土屋秀太、生駒忠昭、若狭雅信
2. 発表標題 ジフェニルアントラセン結晶でトリプレットチャンネルから進行するT-T annihilation
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023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