

平成 29 年度
若狭研究室 冬の研究会
[第 30 回]

2018 年 1 月 27 日・28 日

神奈川県 箱根温泉 KKR 箱根 宮ノ下

参加者

若狭研究室 OB・OG

石井 伸治

神戸 正雄

前山 智明

岩見 法之

高篠 鮎人

江頭 友衣

高橋 伶奈

武田 知也

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

前田 隆宏 (M2)

水野 智久 (M2)

吉田 朋美 (M2)

石川 慶 (M1)

土田 暉 (M1)

長谷川 貴一 (M1)

西村 晨平 (B4)

若松 郁佳 (B4)

発表プログラム

1. 10T以上の高磁場領域でのシングレットフィッションの磁場効果
西村 晨平
2. 三重項増感反応によるゲルミレンの発生とその反応性の検討
若松 郁佳
3. 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
石川 慶
4. イオン液体中の光誘起電子移動反応に対する磁場効果
土田 暉
5. DPA のトリプレットフュージョン発生の検討
長谷川 貴一
6. 光化学的手法を用いたゲルマノンの新規発生法の開発
前田 隆宏
7. パルスマイクロ波を用いた磁気同位体濃縮法の開発
水野 智久
8. ルブレンと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
吉田 朋美
9. 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対するスピン交換モデル
矢後 友暁

2018.01.27 冬の研究会

10T 以上の高磁場領域でのシングレットフィッションの磁場効果

B4 西村 晨平

【序論】

シングレットフィッションとは一つの一重項励起子が項間交差を起こすエネルギーによって、近くに存在する基底一重項励起子が反応し、二つの励起三重項励起子になる光化学反応である。この反応は太陽電池への応用が期待されており、近年研究が盛んにおこなわれている。しかしシングレットフィッションの反応機構はまだ明らかにされておらず現実的には応用はまだまだ難しい段階である。このシングレットフィッションは若狭研究室では近年、研究の重要なメインテーマの一つであり、他の研究室が 1T 以下の低磁場で研究しているなか、本研究室では高磁場領域での磁場効果を観察するのがメインになっている。今回、私は 10T 以上の高磁場中で光化学反応を行い、磁場効果を確認するためにパルスマグネットを用いて研究を行う。しかし、実際は 2013 年以降、パルスマグネットは作動しておらずそちらを組み立てて磁場を発生させているのが現段階での状況である。

【実験】

前述のとおり本研究室では 1~10T の測定には超電導マグネットを使っているが今回、用いるのはパルスマグネットといわれるコンデンサーに蓄えた電荷をコイルに一気に放電することで化学反応が進行する時間領域(ns~ μ s)中に 10T 以上の高磁場を発生させることができる装置である。これを作動させるためにビッター板と絶縁板をずらしながら重ねることでコイルを作り、装置を組み立てた。磁場試験の際は、チラーを用いてパルスマグネットの温度が 20°C なるように設定し、測定を行うものであるが今回は部品の故障が起きたので、いまだ組み立ての段階で進行は止まっている。

また試料にペンタセンを選択したため前段階の実験として蛍光波長の測定をした。

【結果・考察】

7月6日に行ったパルスマグネットの磁場試験では電力に対する磁場の大きさは発生しなかった。この実験の際に部品の一部が損傷してしまいパルスマグネットとしての機能の低下の原因と考えて電極板 2 枚を修理した。しかしビッター板の数が組み立てる量に必要な枚数としてたりないために、パルスマグネットの組み立てを現在は中止している。



ビッター板が少なく、厚みが足りないために八本の支柱が出っ張ってしまっていて上からステンレス鋼板で挟むことができない。

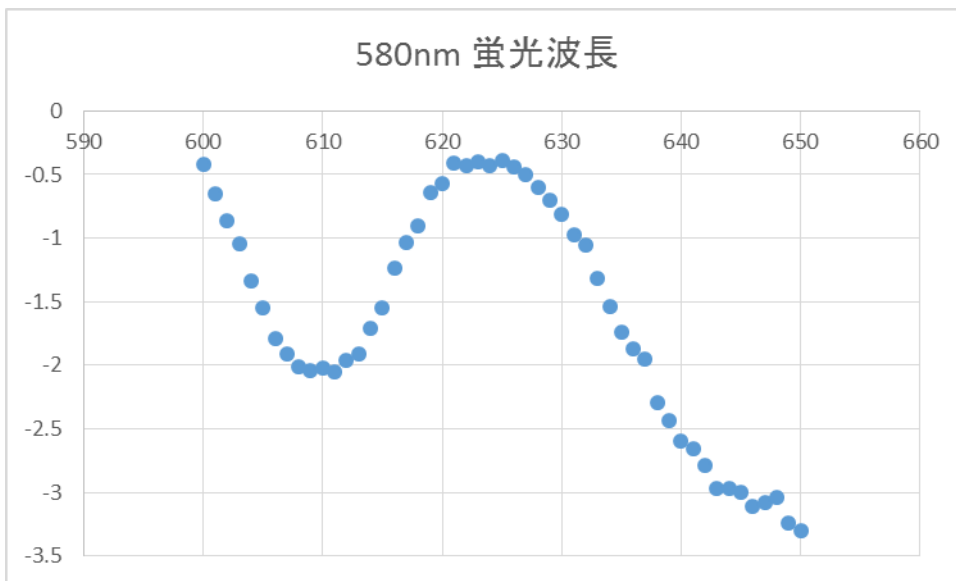


組み立てができない現状である。

Figure1 パルスマグネットのコイル部分をうえからみた図

試料として用いているペンタセンは水に不溶であり、有機溶媒に難溶な物質である。実際に溶媒としてベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、ブロモベンゼンを用いたがいずれにも溶けることはなかったために、溶媒を用いる UV-vis と GC-MS の測定はあきらめた。

固体状態での測定を行うことのできる FP-6600 を用いた蛍光の測定を行った。



上のデータにより、ペンタセンの励起波長 580 nm の蛍光波長は 625 nm に存在することがわかった。

Figure2 ペンタセンの 580 nm の光を当てた時の蛍光測定のデータ

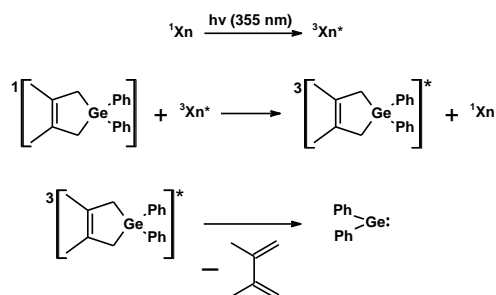
三重項増感反応によるゲルミレンの発生とその反応性の検討

B4 若松郁佳

【序論】

カルベンは原子価 2 の炭素をもつ光活性種であり、二つの異なったスピン状態、すなわち一重項と三重項をとることができる。それぞれの状態で反応挙動は異なり、今までも盛んに研究が行われてきた。カルベンのゲルマニウム類縁体であるゲルミレンもまた一重項と三重項の二つのスピン状態をとり、一重項ゲルミレンの反応性についてはいくつか報告がされている。一方、三重項ゲルミレンはラジカル的な反応性を示すと考えられているが、詳細は分かっていない。

本研究では、キサントンを増感剤とした三重項増感反応により 3,4-dimethyl-1,1-diphenyl-germacyclo-pent-3-ene(1a)の三重項を発生させることで、三重項ゲルミレンを得て、一重項ゲルミレンとの反応性の比較を行うことを目的とする。今回、既存の報告にあるような直接光励起による一重項ゲルミレンの発生を再現し、また、イオン液体を溶媒として用いた直接光励起および三重項増感についての実験を行ったので、報告する。



【実験】

Nd:YAG レーザー第 4 高調波を励起光、キセノンフラッシュランプを検出光とし、1a の 10 mM シクロヘキサン溶液および 1.8 mM TMPA TFSA 溶液それぞれの過渡吸収測定を行った。

また、Nd:YAG レーザー第 3 高調波を励起光、キセノンフラッシュランプを検出光とし、キサントンの 1.0 mM TMPA TFSA 溶液および 2.0 mM 1a + 1.0 mM キサントンの TMPA TFSA 溶液それぞれの過渡吸収測定を行った。

【結果と考察】

シクロヘキサン溶媒中での 1a の直接光励起により、500 nm 付近と 450 nm 付近に吸収が見られた(Figure 1)。Leigh らによる既存の報告から、これらはそれぞれジフェニルゲルミレンおよびテトラフェニルジゲルメンによる吸収であり、時間経過とともにジフェニルゲルミレンが減少、テトラフェニルジゲルメンが増加しているため、既存の報告を再現できたと言える。しかし、同じ測定条件で三重項増感を行う際、シクロヘキサンのような無極性溶媒中では増感剤であるキサントンの水素引き抜き反応を起こし、三重項エネルギーの移動効率が悪いため、他の溶媒による測定を試みた。

TMPA TFSA 溶媒中での 1a の直接光励起により、Figure 2 (a)のようなスペクトルが得られた。Figure 1 にあるような 500 nm 付近および 450 nm 付近の吸収は見られず、新たに 350 nm 付近に吸収が現れた。これは一重項ゲルミレンと極性溶媒から成る錯体による吸収と考え、イオン液体中での一重項ゲルミレンの観測は困難と判断した。

次に、TMPA TFSA 溶媒中でのキサントンの過渡吸収スペクトルおよび 1a +キサントンの過渡吸収スペクトルをそれぞれ Figure 2 (b) 、(c)に示す。Figure 2 (c)において、三重項ゲルミレンによる 490 nm 付近の吸収は見られず、三重項増感は確認できなかった。1a の濃度が低いことが原因と考えるが、1a は TMPA TFSA にこれ以上溶けなかったため高濃度での測定は難しい。また、極性溶媒中では三重項増感ではなく電子移動反応が起こる可能性があるため、イオン液体をはじめとする極性溶媒中での三重項増感は困難と判断した。

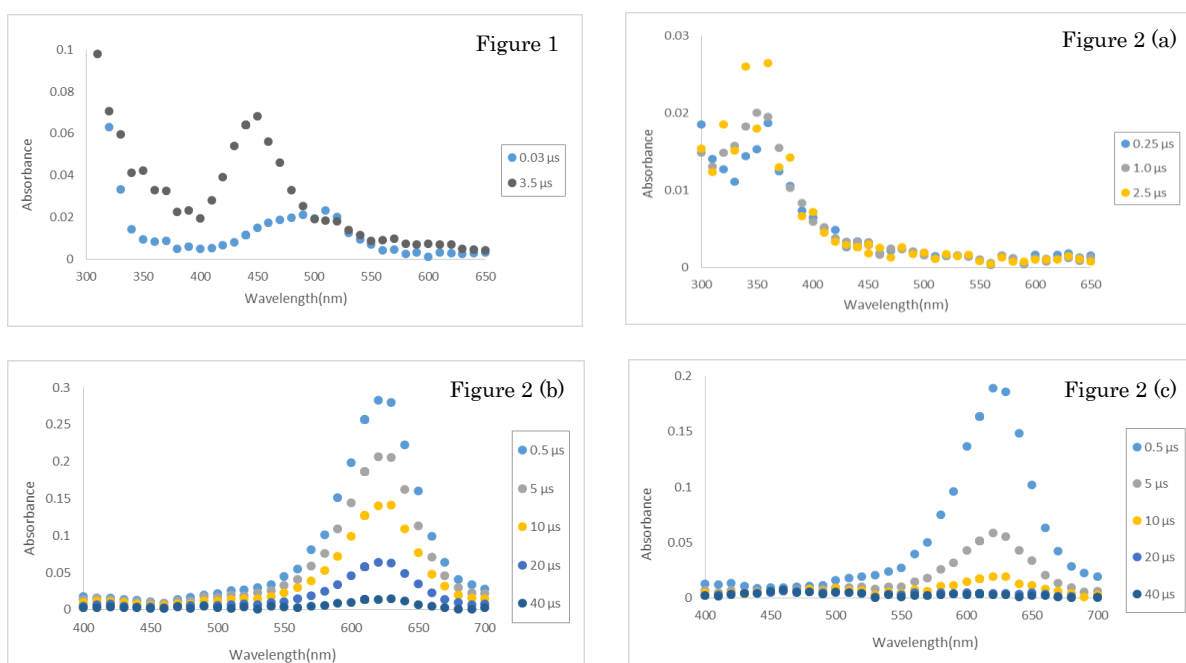


Figure 1 シクロヘキサン溶液中での 1a の過渡吸収スペクトル

Figure 2 (a)TMPA TFSA 溶液中での 1a の過渡吸収スペクトル

(b) TMPA TFSA 溶液中でのキサントンの過渡吸収スペクトル

(c) TMPA TFSA 溶液中での 1a +キサントンの過渡吸収スペクトル

【今後の予定】

- ・ フッ素置換無極性溶媒中での直接光励起と三重項増感
- ・ 種々の増感剤を用いた三重項増感

2018.1.27

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

M1 石川慶

【序論】シングレットフィッション(SF)とは励起一重項分子が隣接した基底一重項分子にエネルギーを分け与えて二つの励起三重項を生じる過程で、1つの光子から2つの励起子が生じる。この多励起子生成過程を用いることで、従来の太陽電池に比べて変換効率を向上できると予測されている[1]。このため、近年、研究が盛んに行われている。しかし、SFの機構は未だ解明されておらず、太陽電池への応用も実用化には至っていない。SFの機構を解明するためには、中間状態である相関三重項対の構造を決定する必要がある。しかし、SF過程で生成した相関三重項対は、ホッピングによりすみやかに遠隔三重項対になってしまうため、これまで相関三重項対の構造を決定する手法は確立されていない。そこで、我々は磁場効果測定から相関三重項対の構造を特定するため研究を行ってきた。

本研究ではSF物質としてよく知られている、ジフェニルヘキサトリエン(DPH)の蛍光に対する磁場効果を観測したところ、レベルクロス機構による磁場効果の大きさは磁場の方向に強く依存することが確認された。測定された磁場効果の異方性の解析から、これまで困難であった相関三重項対の構造を初めて決定することに成功した。また本研究では低磁場領域においての磁場効果も観測しそれに対する解析も行った。

【実験】蛍光測定には斜方晶ジフェニルヘキサトリエン(DPH)の単結晶を用い、酸素との反応を防ぐためにArボックス内で試料の上にカバーガラスをかけて光硬化樹脂を用いて封止した。励起(LEDランプ)を365 nmで行い、0~10 Tの磁場下で蛍光強度(460 nm)を観測した。この際、分光器の前には460 nmのバンドパスフィルターを装着した。蛍光強度の角度依存性を測るために、水平面内(磁場方向)で平板状の結晶を0°~180°で回転させた。このとき、3 Tでの蛍光強度の減少(Dip)が最も大きかった位置を0°とした。また低磁場での磁場も上記の条件と同様に0~0.5 Tの磁場範囲内で測定を行った。

【結果と考察】DPHの蛍光強度の磁場効果を0°、30°、60°、90°の位置で測った結果を図1に示す。縦軸の $R(B)$ は BT のときの蛍光強度を0 Tでの蛍光強度で割ったものである。このグラフでは0.1 T付近で蛍光強度の減少、0.1 T以降に蛍光強度の上昇が見られる。この磁場依存性はMerrifieldら[2]による説明と同様である。これらに加えて、高磁場領域でいくつかのDip(2.3 T、3.0 T、4.6 T)が観測された。このDipはレベルクロス機構によって説明でき、Dipを生じさせるのはSF直後の交換相互作用が大きい相関三重項対で

ある[3]。2.3 T、3.0 T、4.6 T に観測された Dip の大きさは、図2のような角度依存性があることが確認された。 $\Delta R(B)$ は Dip の大きさを表わしている。この原因はスピンハミルトニアン内の双極子双極子相互作用がテンソル量であり、異方性を持つため、スピン混合の大きさにも角度依存性が生じているためである。この実験で得られた角度依存性と実際の結晶構造を基にした計算を比較することにより関連三重項対の構造を特定することに成功した。また、低磁場領域の磁場効果についての解析は本研究会で議論する予定である。

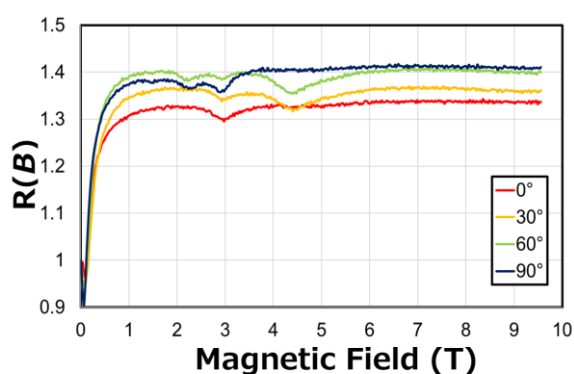


Figure 1. DPH 単結晶の蛍光強度の磁場効果測定(0° 、 30° 、 60° 、 90°)

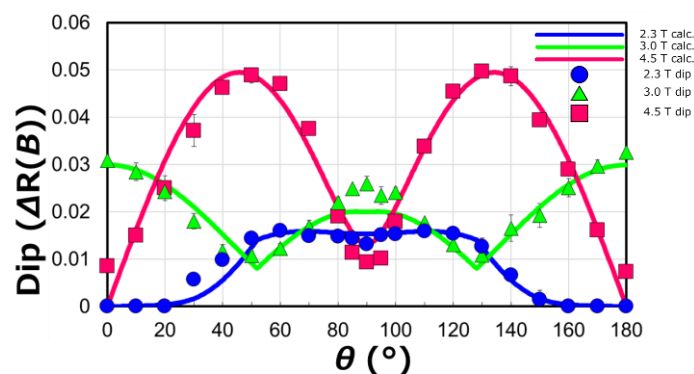


Figure 2. 2.3 T、3.0 T、4.6 T における Dip の角度依存性

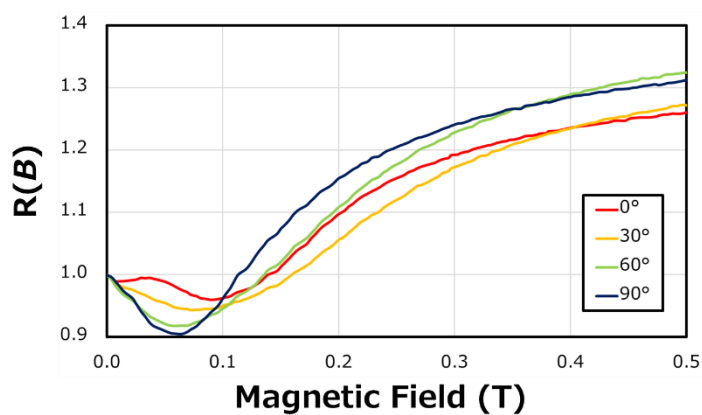


Figure 3. DPH 単結晶の蛍光強度の磁場効果測定(低磁場領域)

- [1] Smith, M.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
- [2] Merrifield, R. E. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481-498.
- [3] Yago, T.; Ishikawa, K.; Katoh, R.; Wakasa M. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 27858-27870.

イオン液体中の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

M1 土田暉

【序論】

イオン液体とは常温で液体の塩である。低融点の塩として 19 世紀後半より関心もたれ始め、1990 年代初頭に空気や水に安定な常温溶融塩が報告された¹⁾。近年、その特異な性質より様々な分野で研究がおこなわれている。イオン液体には不揮発性、熱安定性、高デザイン性、ナノスケール構造を作りやすいなど特異な性質がある²⁾。

先行実験ではラジカル対に磁場をかけることでスピン変換速度が変化し、ラジカルの収量を変化することからイオン液体のナノスケール局所構造を検討する実験を行ってきた。イオン液体 N, N, N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TMPA TFSD)、N, N, N-トリメチル-N-オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TMOA TFSD)中でのベンゾフェノン(BP)、ジアザビシクロオクタン(DABCO)系の磁場効果を観測し、溶媒和構造としてケージモデルを提唱している。

本報告では、より詳しい溶媒和状況を調査するために TMOA TFSA 溶液の DABCO 濃度を変化させた条件で実験を行った。

【実験】

TMOA TFSA を合成し、ヘキサンと水で洗浄し、ディフュージョンポンプによる真空乾燥を行った。BP 10 mM、DABCO 0,10,20,30,40,50,100 mM の TMOA TFSD 溶液を調整し、過渡吸収測定を行った。励起光には Ne:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を使用し、検出光源には Xe フラッシュランプを使用した。

【結果と考察】

Figure 1 に BP 10 mM、DABCO 100 mM TMPA TFSD、TMOA TFSD 溶液の散逸ラジカルに対する磁場のグラフを示す。TMPA と TMOA を比較すると TMOA 溶液における磁場効果の方が大きくなっている。磁場効果が大きいということはより強く拡散を抑制していることである。これはアルキル鎖が長いとミセルのような溶媒和構造をとる可能性があるという見解をとれる。ミセル化しているのであればある濃度で電子移動速度定数(三重項ベンゾフェノンの減衰速度に相当)が変化するのではないかと考え、次に溶質の濃度依存性を測定した。

その結果を Figure 3 に示す。結果としては測定した濃度の範囲ではグラフは直線に乗っており、ミセル化しているという結果は得られなかった。詳細は当日検討していく。

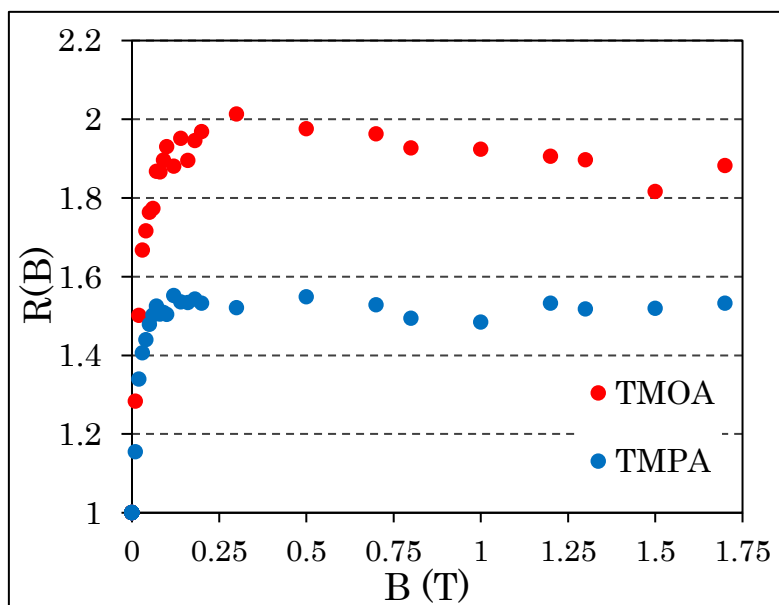


Figure 1 BP DABCO の TMPA TFSA、TMOA TFSA 溶液の磁場効果。横軸：磁場、縦軸：散逸ラジカル収量 $R(B)=Abs(t)/Abs(0)$

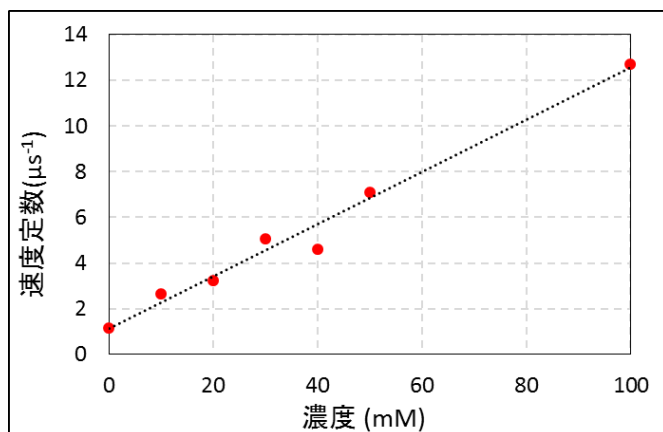


Figure 2 TMOA TFSA 溶液の 520 nm の減衰速度に対する濃度依存性。縦軸：減衰速度、横軸：濃度。

【参考文献】

- 1) J.S.Wilkes, M.J.Zawarotko, *J.chem.Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 2) イオン液体研究会監修(西川恵子、大内幸雄、伊藤敏幸、大野弘幸、渡邊正義著)、”イオン液体の科学 -新世代液体への挑戦-”、p1-10、丸善出版(2012)

DPA のトリプレットフュージョン発生の検討

M1 長谷川 貴一

トリプレットフュージョン(TF)とは励起三重項分子が隣接する励起三重項分子に対してエネルギーを分け与えて励起一重項分子を生じる過程である。この低エネルギーの励起子から高エネルギーの励起子を生成する過程から、TF は太陽光などの弱い光を用いた場合も三重項励起子同士が相互作用すれば発生するため、太陽電池など高効率化が期待される。

Merrifield らは 1971 年に DPA 結晶でのトリプレットフュージョン発生を報告しているが、その手法等は明らかになっていない。本研究では、TF 発生を確認するとともに、10T SCM による高磁場領域の磁場効果の測定を試みる。

【実験】蛍光測定には 9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)(図 1)の粉末を用い、大気中の酸素との反応を防ぐためにカバーガラスで封止した(図 2)。365 nmLED ランプを励起光に 0-10T の磁場下で観測波長 460 nm の蛍光強度を測定した。次に、590 nmLED ランプを励起光に 0-10T の磁場下で観測波長 460 nm の蛍光強度を測定した。両測定共に分光器前に 460 nm のバンドパスフィルターを設置した。この測定において、蛍光の発生は確認されなかった。よって、三重項励起子の発生を促すために LED ランプ光をレンズ($f=30$ mm)で集光し、励起光の密度を上げる試みをした。

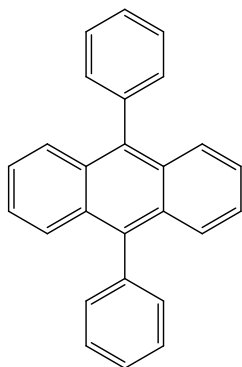


Fig1. 9,10-diphenylanthracene

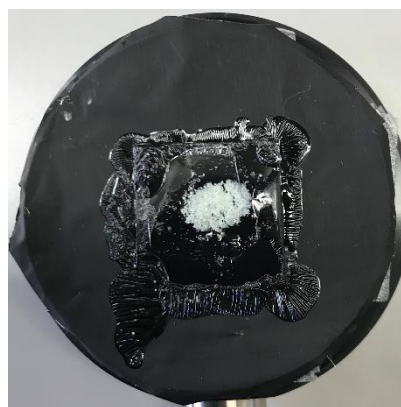


Fig2. powder of DPA

【結果と考察】

まず、0-10 T の磁場下で励起波長を 365 nm に設定したときの DPA の蛍光強度は図 3(a)のようなグラフが得られた。R(B)は蛍光の相対強度を表す。蛍光強度の変動も 0.02%程度で磁場効果は表れていない。また、0-10-0 T 測定を通して蛍光強度の減少がみられるが、試料の劣化によるものであると考えられる。

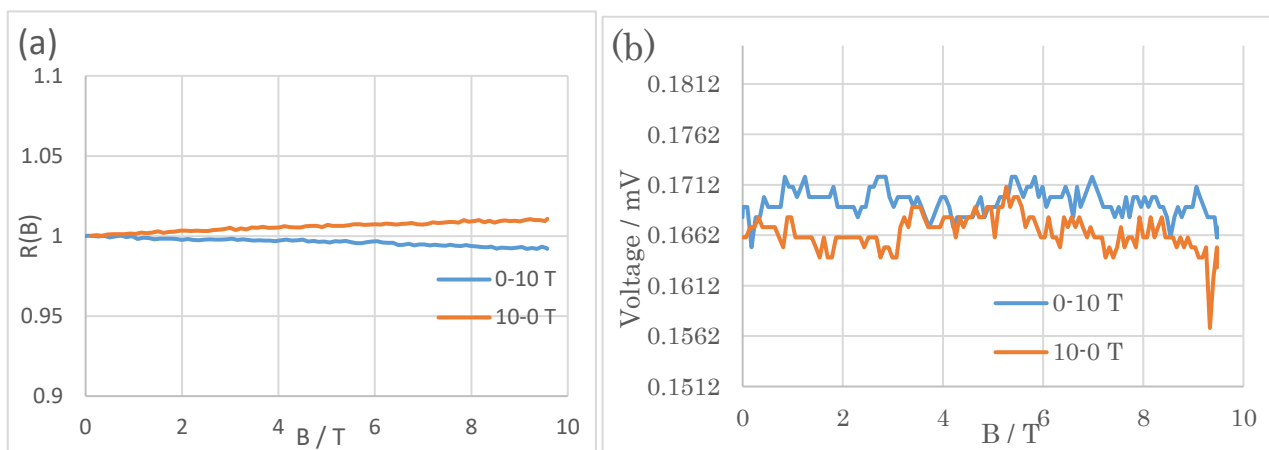


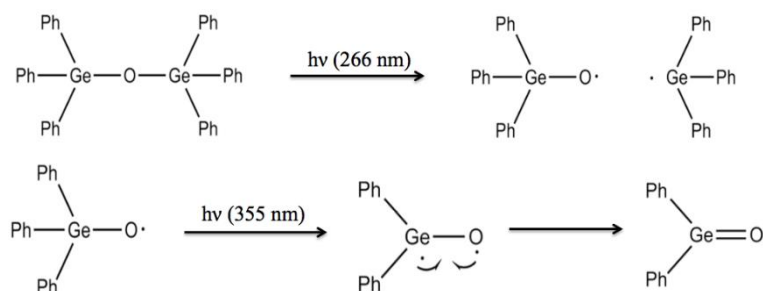
Fig3. (a) Fluctuation in fluorescence of DPA when the excitation wavelength is 365 nm.
 (b) Fluctuation in voltage when the excitation wavelength is 590 nm.

次に、0-10 T の磁場下で励起波長を 590 nm に設定したときの計測した電圧の変化は図 3(b) のようなグラフが得られた。この測定において蛍光の発生を確認できなかった。また、0-10-0 T 測定を通して、電圧の減少は見られず試料が大きく劣化しないことが分かった。これより、励起光の密度を上げて三重項励起子の発生を促す試みをした。現在、焦点距離 30 mm、レンズ径 2 cm のレンズを使用して試している。

【参考文献】

- Merrifield, R. E. *Pure Appl. Chem.* 1971, 27, 481-498.
- Merrifield, R. E. *Phys. Rev. B.* 1970, 1, 896-902

[序論] 高周期 14 族元素であるケイ素，ゲルマニウムは同族元素である炭素とは異なる性質や反応性を示し，化学結合や化学反応のメカニズムを解明する上で重要であると注目されている。近年松尾らによって非常に嵩高い置換基である Eind 基を用いたヘビー級ケトンであるゲルマノンの単離・精製が報告された。このゲルマノン通常ケトンと反応しないアセトンや二酸化炭素と反応を示し，ケトンとは異なる反応性を示すことが報告されている。しかし現在報告されているゲルマノンは嵩高い置換基を有するもののみである。そこで我々はより小さい置換基としてフェニル基を有するゲルマノンをヘキサフェニルジゲルモキサン((Ph₃Ge)₂O)から光化学的に発生させ，観測することを目的とした。



[原理] ゲルマノンの観測を行うために，Nd-YAG レーザーを励起光，キセノンフラッシュランプを検出光としたナノ秒レーザーフラッシュフォトリスを行った。本研究ではレーザーを二台使用し，異なる波長のレーザー光を時間差で照射する二段階励起実験を行った。

[実験] (1) (Ph₃Ge)₂O を合成した。(2) (Ph₃Ge)₂O のシクロヘキサン溶液を調整し，ナノ秒レーザーフラッシュフォトリスによって過渡種のスペクトルおよび吸光度の時間変化の測定を行った。(3) 吸光度の低い過渡種の過渡吸収を測定するため，コアキシャル系の過渡吸収装置の開発を行った。

[結果] (1) GC-MS 及び ¹HNMR によって目的物であると同定した。(2) (Ph₃Ge)₂O のシクロヘキサン溶液に 266 nm の励起光を照射すると，320 nm 付近にゲルミルラジカル (Ph₃Ge·) の吸収が観測され，360 nm 付近にゲルモキシラジカル (Ph₃GeO·) の吸収が

観測された。二発目の励起光として 355 nm のレーザーを照射した二段階励起実験では、400 nm において二発目の励起光照射直後から新たな吸収が観測された。このことから、 $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ に段階的にレーザー光を照射することで、 $\text{Ph}_3\text{Ge}\cdot$ 及び $\text{Ph}_3\text{GeO}\cdot$ とは異なる過渡種が生成することがわかった。GC-MS による反応追跡実験との結果と合わせると Ge-Ph 結合が切断されたと予想される。しかしこの結果だけではゲルマノンと断定するには不十分であり、更に詳細な研究が必要である。(3) コアキシャル系の過渡吸収装置によって、吸光度の低い過渡種の過渡吸収の測定が可能となった。

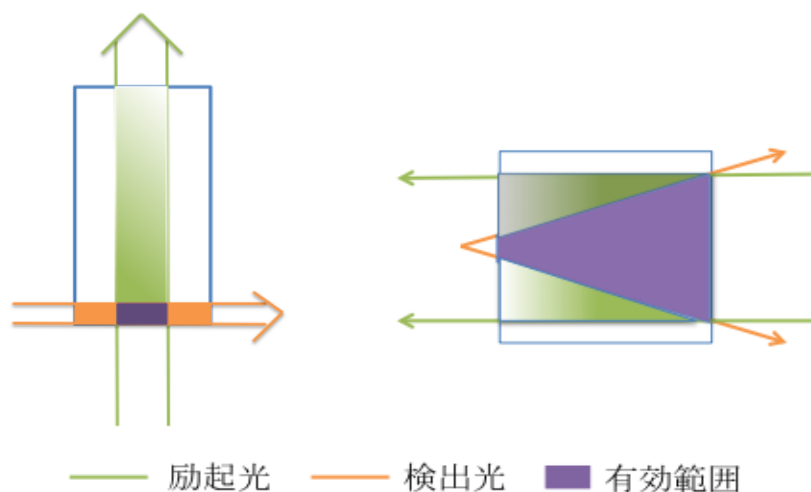


図 1 横軸励起

図 2 同軸励起

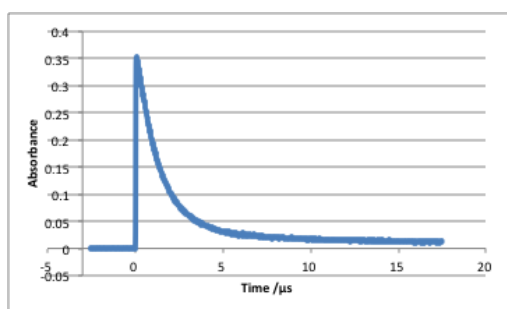


図 3 Xn (2 mM) 600 nm decay 励起光 355 nm

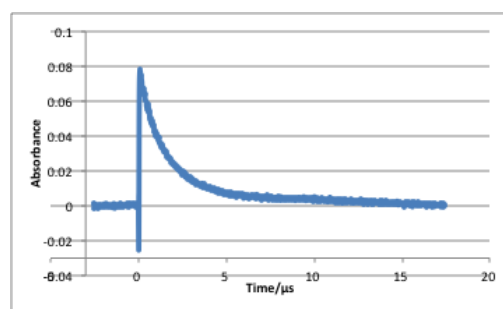


図 4 $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ (2.5 mM) 360 nm decay 励起光 266 nm

パルスマイクロ波を用いた磁気同位体濃縮法の開発

M2 水野 智久

【序論】ラジカル対を経由する光化学反応では、磁場とパルスマイクロ波を用いた反応制御が可能である¹⁾。これは、電子スピン共鳴によってラジカル対の再結合反応を促進、または抑制出来ることによる。本研究では **Figure.1** に示した Brij35 ミセル中での三重項ベンゾフェノン水素引き抜き反応を反応系として選択し、反応過程で生じる三重項ラジカル対に磁場とパルスマイクロ波を作用させることで、ベンゾフェノンケチルラジカル (BPH \cdot) のカルボニル炭素に対する同位体濃縮法の開発を目指した。このような原理の磁気共鳴を利用した水素同位体濃縮の例が岡崎らによって報告されているが、ESR スペクトルの解析により生成物収量をシミュレーションしたものである²⁾³⁾。本研究では再結合生成物 (BP-Brij35) の収量変化を観測することにより、同位体濃縮効果について検討した。

以前の報告では再結合生成物に対する磁場効果および共鳴マイクロ波効果を観測し、磁場効果によって再結合生成物の収量が減少すること、共鳴パルスマイクロ波照射のみが再結合反応を促進することを確認している。

本報告では、市販のベンゾフェノン (BP) および(Carbonyl-¹³C)BP を用いた比較実験を行い、同位体濃縮効果について検討した。パルスマイクロ波は(Carbonyl-¹²C)BPH \cdot の共鳴位置に対して照射し、再結合生成物収量の変化を観測した。

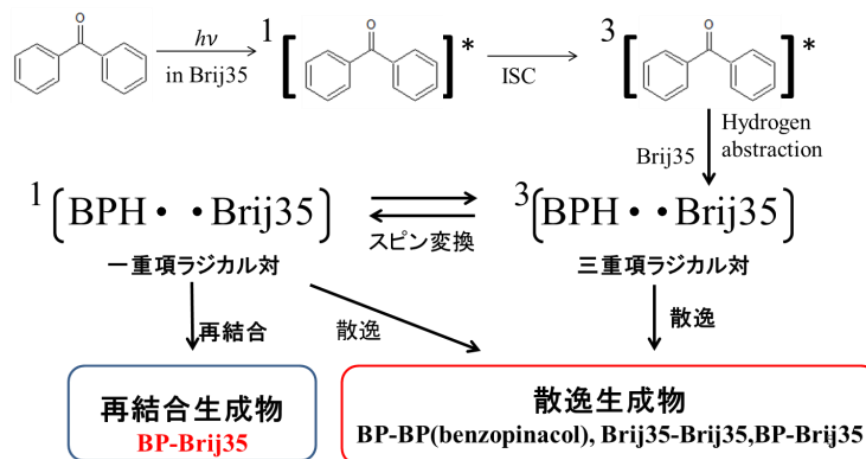


Figure.1 本研究で用いる光化学反応

【実験】試料には Brij35 50 mM のミセル水溶液に市販の BP または(Carbonyl-¹³C)BP 1 mM を溶かしたものを調製した。窒素バブリングを行いながら 1.0 mL/min の流速で $\Phi 0.75$ の石英管に送液した。サンプル励起には Nd:YAG LASER の第 4 高調波(266 nm, ~ 10 mJ, 10 Hz)を用いた。パルスマイクロ波は (Carbonyl-¹²C)BPH \cdot に対応する共鳴位置($g=2.0030$) にサンプル励起の 300 ns のタイミングから 3 μ s 間照射し、反応溶液を収集した **Figure.2**。

①磁場印加なし、②(Carbonyl-¹²C)BPHの共鳴磁場・+パルスマイクロ波、の条件での実験を交互に行い、①磁場印加なしの条件を基準(100%)とした再結合生成物収量の変化を測定し **Figure.3** に示した。

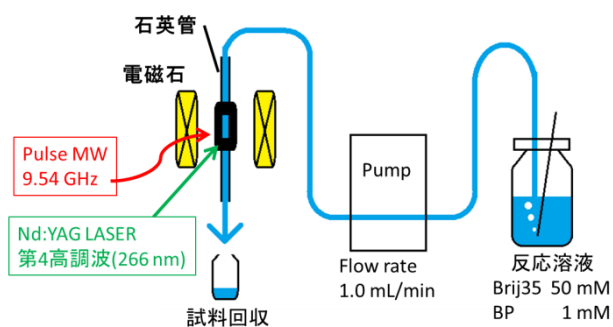
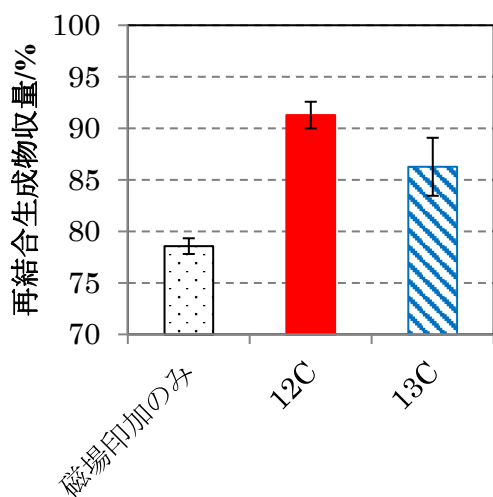


Figure.2 装置概略図

【結果】



実験条件	収量変化/%	標準誤差
磁場印加のみ	78.6	0.763
12C	91.3	1.29
13C	86.3	2.81

Table.1 Figure.2 の測定結果

Figure.3 同位体濃縮効果の検討

Figure.3 および **Table.1** には、市販の BP (¹²C) および (Carbonyl-¹³C) BP (¹³C) の試料を用いた実験の結果を示した。実験結果の比較により ¹³C を用いた場合には、¹²C を用いた場合よりも再結合生成物の収量が 5%少なくなることが確認された。このことは (Carbonyl-¹²C) BPH・の共鳴位置に対するパルスマイクロ波の照射では Carbonyl 由来の ¹²C を再結合生成物に ¹³C を散逸生成物に濃縮できることを意味する。詳細は当日議論する

参考文献

- (1) M. Okazaki and K. Toriyama, *J.Phys.Chem.*,99,17244(1995).
- (2) M .Okazaki, T .Shiga, S. Sakata, R. Konaka, K. Toriyama, *J.Phys.Chem.*,92,1402(1988).
- (3) M. Okazaki, K. Toriyama, *J.Phys.Chem.*,99,489(1995).

ルブレンと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

M2 吉田 朋美

【序論】シングレットフィッション (Singlet Fission, SF)とは、有機固体において光励起された励起一重項 (S_1) 状態分子が、隣接する基底一重項 (S_0) 状態分子にエネルギーを分け与え、2つの励起三重項 (T_1) 状態分子を生じる現象である。SFによって、1つの光子から2つの励起状態分子を生成するため、SFを利用することにより有機太陽電池の高効率化が期待される¹。しかし、SF材料に要求されるエネルギー条件、 $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ を満たす有機分子は少ない。そのためSFの機構の詳細は不明な点が多く、その解明が課題となっている。SF材料の蛍光強度には磁場依存性(磁場効果)が発現することが知られている。磁場効果を用いたSFの機構解明の研究では、これまで1 Tまでの磁場が用いられてきた²。最近我々は、SF材料であるDPH (1,6-diphenyl 1,3,5-hexatriene) を用いて10 T³までの高磁場効果を報告した。この高磁場を用いた測定により、SF機構に対する新しい知見が得られた。しかし、こうした高磁場効果は他のSF材料では報告されていない。本研究では、SF材料であるルブレンとテトラセンを用い、それらの蛍光強度に対する10 Tまでの高磁場を用いた磁場効果測定を行った。

【SFに対する磁場効果のメカニズム】SF過程では、 S_1 から一重項の三重項対TPが形成される。また、逆過程である再結合過程で、一重項のTPから S_1 へ遷移(再結合)が起こる。TPは一重項1つ、三重項3つ、五重項5つの9つのスピン状態を有するが、磁場によってこれらのスピン状態は変化し、異なるスピン状態間の混合度合、つまり一重項から他のスピン多重度への変換効率が変化する。再結合過程はスピン選択則に従うので、一重項以外の多重度を持つTPは再結合しない。磁場の影響を直接受けるのはTPのスピン状態であるが、スピン選択則によって再結合過程にこの効果が反映されるため、蛍光強度に磁場効果が発現する。従って、磁場を印加しながら蛍光強度を測定することで、SFに対する磁場効果が観測できる。

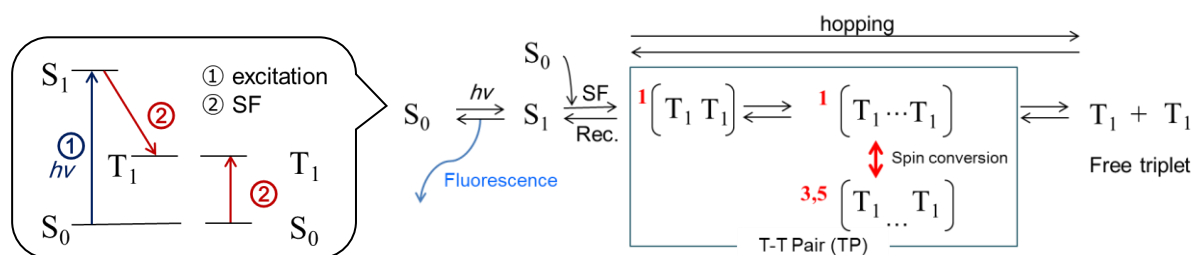


Figure 1. Singlet fission (SF) process.

【実験】高磁場効果測定では、超電導マグネットを用いて10 Tまで磁場を印加しながら蛍光強度を観測した。試料には、ルブレン粉末 (Aldrich, 99%) とテトラセン粉末 (Aldrich, 98%) を未精製のまま用いた。また、それぞれの蛍光スペクトルおよび励起スペクトルから、高磁場効果測定に最適な観測波長と励起波長を決定した。

【結果と考察】ルブレンとテトラセンの蛍光に対する磁場効果を Figure 2 に示す。図の縦軸の $R(B)$ は 0 T での蛍光強度 ($I(0\text{ T})$) に対する、各磁場での蛍光強度 ($I(B\text{ T})$) の比 ($I(B\text{ T})/I(0\text{ T})$) である。テトラセンとの比較から、ルブレンの磁場効果が大きいこと、磁場効果が飽和する磁場がより高磁場側にあることが特徴として挙げられる。これらの特徴は、ルブレンでは異なるスピン多重度間の遷移を引き起こすスピン-格子緩和の寄与が大きく⁴、反対にテトラセンではその寄与がないことが原因であると考えられる。

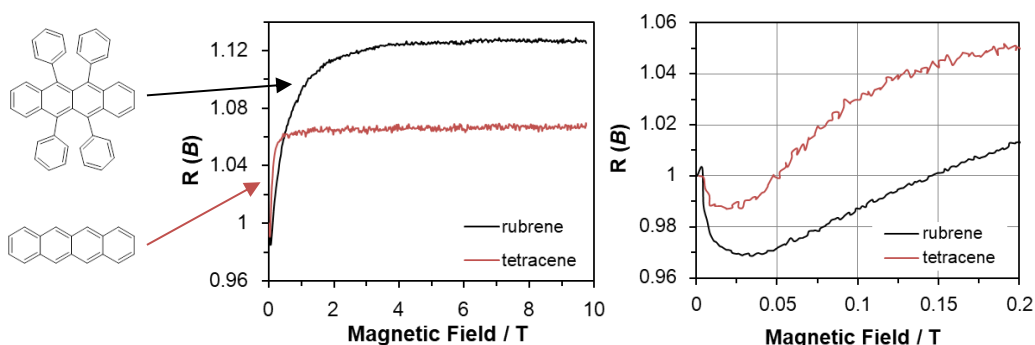


Figure 2. MFEs on relative fluorescence intensity for rubrene (black line) and tetracene (red line)

-
- 1) M. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
 - 2) C. J. Bardeen *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2312-2319.
R. E. Merrifield, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481-498.
 - 3) T. Yago, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27858-27870.
 - 4) V. V. Tarasov, G. E. Zorinants, A. I. Shushin, M. M. Triebel, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 58-64.

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

対するスピン交換モデル

矢後 友暁

Spin exchange model for singlet fission and triplet energy transfer

YAGO, Tomoaki

Abstract: Singlet fission and triplet energy transfer have been analyzed with the Dexter model in which electron exchange occurs between chromophores, conserving the spin for each electron. In the present study, we propose a spin exchange model for these processes. In the spin exchange model, spins are exchanged by the exchange interaction between two electrons. Our analysis with simple spin functions demonstrates that singlet fission and triplet energy transfer are possible by spin exchange. A necessary condition for spin exchange is a variation in exchange interactions.

【序】シングレットフィッションおよび三重項のエネルギー移動においては、反応の前後で分子のスピン状態が一重項から三重項または三重項から一重項に変化する。これらの過程は、これまで Dexter モデルにより取り扱われてきた[1-3]。Dexter モデルにおいては、異なるスピンをもつ電子を二つの分子間で交換することにより、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が達成される。反応前後で個々の電子のスピン状態は変化しない。また、反応系全体のスピン状態も変化しない。そのため、これらの過程はスピン許容遷移と考えることができる。

交換相互作用にはいくつかの定義が存在する。ここでは、二つの不対電子が一重項、三重項したときの一重項-三重項エネルギー差を交換相互作用 ($2J$) と定義する。不対電子間の距離が離れている場合、二つの不対電子は相互作用せず α スピンまたは β スピンとなっている。不対電子の間の距離が近づくと、 $2J$ が働く。二つの不対電子 (α スピンまたは β スピン) の間で、スピン交換がおこり一重項 ($(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$) および三重項 ($(1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$, $\alpha\alpha$, $\beta\beta$) が形成される。二つの不対電子間でスピンの交換できれば、系全体のスピン状態を保持しながら、分子のスピン状態を変化させることができる。このことは、シングレットフィッションや三重項エネルギー移動が、スピン交換によっても可能であること示唆している。しかし、これまでスピン交換の可能性に言及した報告例はない。そこで本研究では、スピン交換により、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が可能であるかどうかを理論的に検証した。

【Dexter モデル】図 1 にシングレットフィッションに対する Dexter モデルを示す。電子の動きを矢印で示してある。図 1 のように、Dexter モデルにおいて、シングレットフィッションは、二つの電子移動と考えることができる。スピン状態の異なる二つの電子が電子移動反応により分子間で交換することにより、二つの一重項から二つの三重項が生成する。二つの異なる電子移動反応が必要であるため、二つの電子軌道の重なりが必要となる。

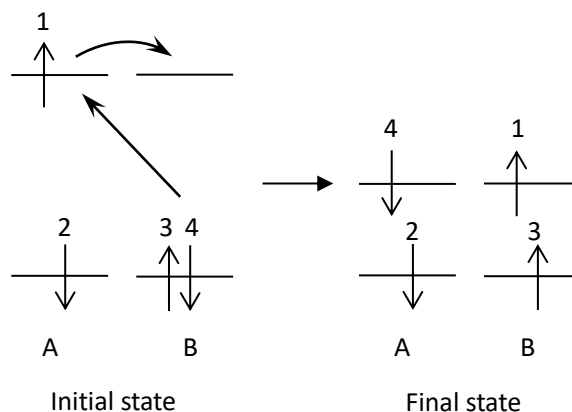


Figure 1 Dexter model for singlet fission.

【スピン交換 モデル】図 2 にシングレットフィッションに対するスピン交換モデルを示す。スピン交換モデルにおいては、二つの分子間でスピンの交換することにより、二つの一重項から二つの三重項が生成する。シングレットフィッションに必要な相互作用は二つの電子間の交換相互作用のみである。

【考察】Dexter モデルでは、分子軌道の重なりが二つ必要であるのに対し、スピン交換モデルでは分子軌道の重なりが一つでよい。そのため、分子間の相互作用が弱く、シングレットフィッション速度が遅い反応系では、スピン交換によりフィッションが進みやすいと考えられる。

スピン交換モデルは三重項のエネルギー移動にも適用することができる。これまでエネルギー移動においては、Förster 機構、Dexter 機構が用いられてきたが、本研究で提唱するスピン交換モデルは、エネルギー移動に対する第 3 のモデルといえる。

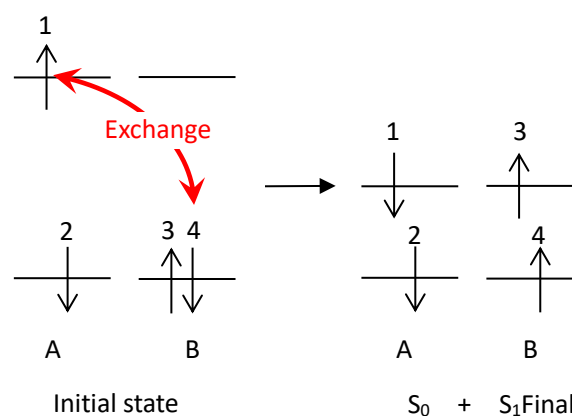


Figure 2 Spin exchange model for singlet fission.

[1] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.

[2] D. L. Dexter *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.

[3] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principle of Molecular Photochemistry: An introduction*, University Science Books, Sausalito, 2009.