

## 2P-024

### 9,10-ジフェニルアントラセンの三重項融合反応における磁場効果

(新潟大学<sup>1</sup>、信州大学<sup>2</sup>、科学技術振興機構 CREST<sup>3</sup>)

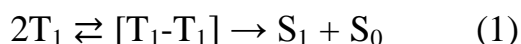
横山佳奈<sup>1</sup>、脇川祐介<sup>1</sup>、藤森準一<sup>2</sup>、伊藤冬樹<sup>2</sup>、生駒忠昭<sup>1,3</sup>

### Magnetic field effect on triplet fusion reaction of 9,10-Diphenylanthracene

(Niigata Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ.<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

Yokoyama Kana<sup>1</sup>, Wakikawa Yusuke<sup>1</sup>, Fujimori Jun-ichi<sup>2</sup>, Ito Fuyuki<sup>2</sup>, Ikoma Tadaaki<sup>1,3</sup>

【序】近年、有機太陽電池における三重項再結合が報告され、生成される励起三重項状態のキャリアダイナミクスに与える影響が注目されている。励起三重項状態は長寿命なため励起三重項状態間あるいはキャリアと衝突し、有機薄膜中において種々のダイナミクスを起こすことが提唱されている。本研究の目的は、凝縮系における衝突反応について有用な知見を与える外部磁場効果測定を利用し、励起三重項状態の二分子反応である三重項融合反応



のスピンドイナミクスを明らかにすることである。(1)式の反応前後で電子スピン角運動量が変化しており、スピンドイナミクスが重要な役割を果たしていると推測される。

三重項融合反応のモデル系として、実験条件を容易に制御できる溶液を用いた。単色光 ( $h\nu_{IN}$ ) を用いて Platinum Octaethylporphyrine (PtOEP) を選択的に励起する (㉠)。

PtOEP の励起一重項 ( $S_1$ ) 状態 ( $^1PtOEP$ ) は、量子収率ほぼ 1 で励起三重項 ( $T_1$ ) 状態 ( $^3PtOEP$ ) へと系間交差する (㉡)。 $^3PtOEP$  は蛍光量子収率の高い 9,10-Diphenylanthracene (DPA,  $\phi_F = 0.91$ ) とエネルギー移動を起こし、DPA の  $T_1$  状態 ( $^3DPA$ ) を生成する (㉢)。 $^3DPA$  二分子の衝突で、DPA の  $S_1$  状態 ( $^1DPA$ ) と基底一重項 ( $S_0$ ) 状態が生成する三重項融合反応を起こす (㉣)。生成した  $^1DPA$  は直ちに蛍光 ( $h\nu_{OUT}$ ) を発して失活する (㉤)。

【実験】  $6.0 \times 10^{-5} M$  の PtOEP を溶かした DPA の Dichloromethane 溶液を、凍結-減圧-融解法により脱気したのち高純度石英管に封管した。

PtOEP の Q 帯波長に一致した 532 nm のナノ秒パルス YAG レーザー (Crylas FDSS 532-150-I、繰返し周波数：20 Hz) を照射したときの発光スペクトルを多チャンネル分光器 (HAMAMATSU, PMA C10027) で測定した。また、適切なバンドパスフィルターで分光した発光を光電子増倍管 (HAMAMATSU, R7400U-01) に導き、発光強度の時間変化を計測した。さらに、電磁石 (TAMAGAWA FACTORY, YSV5410C-061.5) を用いて試料に磁場  $B$  を印加した。

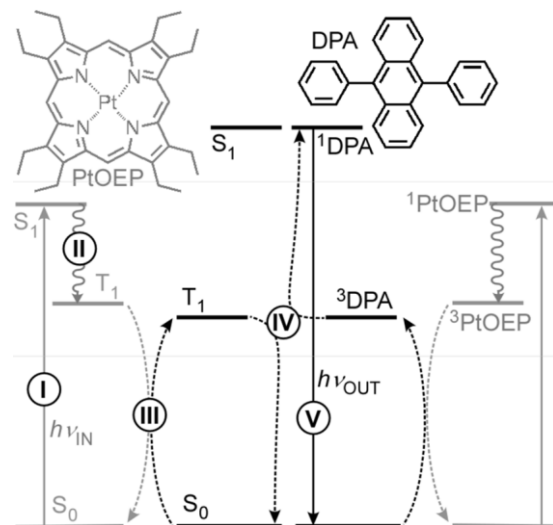


図 1. 三重項増感剤 (PtOEP) を用いたジフェニルアントラセン (DPA) の三重項融合反応素過程。

【結果と考察】濃度  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  の DPA の溶液中に共存する PtOEP を選択励起したとき観測された発光スペクトルを図 2 に赤線で示した。400-600nm に強い発光と 610-900nm に弱い発光スペクトルが検出された。DPA ならびに PtOEP の発光スペクトルと比較すると、短波長側のスペクトルが  $^1\text{DPA}$  の蛍光、長波長側のスペクトルが  $^3\text{PtOEP}$  の燐光と帰属された。 $^1\text{DPA}$  蛍光および  $^3\text{PtOEP}$  燐光強度に対する励起光強度依存性の両対数プロットは、それぞれ 1.6 と 1.0 の傾きを示した。以上の観測結果は、図 1 に示した PtOEP 光励起で始まる複数の素過程によって  $^1\text{DPA}$  が生成していることを示している。

DPA が  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  の溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度の時間変化を図 3 に赤線で示した。 $^1\text{DPA}$  蛍光は  $2 \times 10^{-5} \text{s}$  まで成長し、 $10^{-5} \text{s}$  領域でゆっくり減少した。観測された時間変化の立ち上がりは、分子間エネルギー移動<sup>④</sup>による  $^3\text{DPA}$  濃度の時間変化を表す速度式を用いて再現することができた。DPA 濃度を  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  に増加させると、 $^3\text{PtOEP}$  燐光強度は減少し(図 2)、立ち上がりが著しく早くなり(図 3)、 $^3\text{PtOEP}$  から DPA へのエネルギー移動と符合する。一方、 $^1\text{DPA}$  蛍光の減衰は、三重項融合による  $^3\text{DPA}$  二分子的減衰<sup>⑤</sup>に加え、 $^3\text{DPA}$  の単分子的減衰を考慮した速度式を用いて再現することができた。

図 3 には、磁場に起因した蛍光強度( $F$ )変化の百分率 ( $\text{MFE} = 100[F(B) - F(0)]/F(0)$ ) を磁場強度に対してプロットした。早い時間の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度は磁場中で減少し、遅い時間の蛍光強度は増加した。早い時間における蛍光の減少は、三重項融合反応の遷移状態  $[T_1 - T_1]$  対における系間交差の磁場効果を考慮すると定性的に理解できた<sup>[1]</sup>。発表では、磁場効果の時間変化ならびに DPA 濃度効果から、三重項融合機構について議論する。

[1] *Phys. Rev.* B26, 2584 (1982).

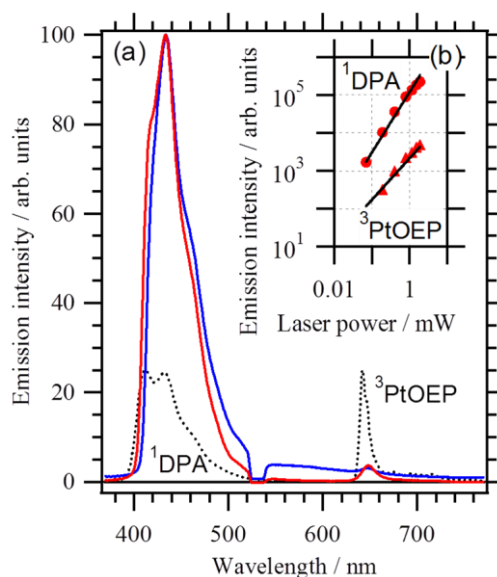


図 2. PtOEP-DPA 混合溶液の発光スペクトル(a)と励起光強度依存性(b)。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ (赤線)と  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ (青線)。破線は  $^1\text{DPA}$  蛍光と  $^3\text{PtOEP}$  燐光スペクトル。

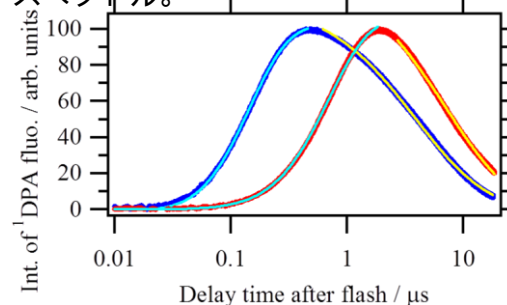


図 3. PtOEP-DPA 混合溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度の時間変化。最大値で規格化した。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  (赤線)と  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ (青線)。水線と黄線はフィッティング曲線。

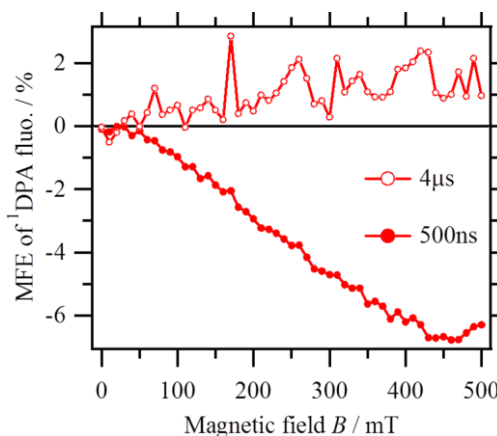


図 4. PtOEP-DPA 混合溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度に対する磁場効果。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 。