

## 時間分解EPRによる一重項分裂反応から生じた 三重項励起子対のダイナミクスの解析

(神戸大分子フォト<sup>1</sup>・阪府大院工<sup>2</sup>・神戸大院理<sup>3</sup>・阪府大 RIMED<sup>4</sup>)

○長嶋 宏樹<sup>1</sup>・河岡 秀平<sup>2</sup>・秋本 誠志<sup>3</sup>・立川 貴士<sup>1,3</sup>・松井 康哲<sup>2,4</sup>・  
池田 浩<sup>2,4</sup>・小堀 康博<sup>1,3</sup>

### Time-resolved EPR study of dynamics of the singlet-fission-born triplet exciton pair.

○Hiroki Nagashima<sup>1</sup>, Shuhei Kawaoka<sup>2</sup>, Seiji Akimoto<sup>3</sup>, Takashi Tachikawa<sup>1,3</sup>,  
Yasunori Matsui<sup>2,4</sup>, Hiroshi Ikeda<sup>2,4</sup>, Yasuhiro Kobori<sup>1,3</sup>

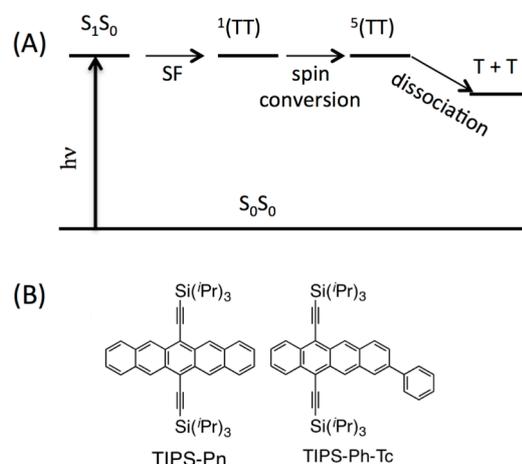
<sup>1</sup> Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Science, Kobe University, Japan

<sup>4</sup> The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED), Osaka Prefecture University, Japan

**【Abstract】** Singlet fission (SF) generates two triplet excitons from one photon, promised to improve the solar cell efficiency [1,2]. Recently, the SF-born-quintet state (the triplet pair) was observed using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) [3,4]. Since the reverse process of the SF, triplet-triplet annihilation is restricted from the quintet state, the mechanism for the spin conversion to the quintet state is important for the solar cell application. In this study, we investigated the intermolecular SF in pentacene and tetracene derivatives with weak chromophore interactions in the frozen solution. The spin-state dynamics and its related energetics were clarified by a combination of TREPR and fluorescence measurements. Sublevel-selective populations of the quintet state were detected, indicating that triplet exciton diffusion is important for the spin conversion.



**Fig.1.** (A) Schematic mechanism for SF. (B) Structures of TIPS-Pn and TIPS-Ph-Tc.

**【序】** 一重項分裂 (singlet fission, SF) は、1つの励起一重項状態から2つの三重項状態を形成する非常にユニークな現象である。SFは太陽電池の効率を、従来の理論限界を超えて引き上げられることが示されている[1,2]。SFはアセン類(ペンタセン、テトラセンなど)やカロテノイド類などにおいて古くから観測されている。Fig.1Aに簡単なSFの反応スキームを示した。SFはスピン許容遷移であり、一重項状態にある三重項励起子対<sup>1</sup>(TT)が形成される。その後、三重項対は五重項状態<sup>5</sup>(TT)を生成する。この五重項状態は時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法により観測された[3,4]。<sup>5</sup>(TT)は

$^1(\text{TT})$ と比べ、 $S_1S_0$  状態への三重項-三重項消滅(TTA)や  $S_0S_0$  状態への再結合は抑制されている。そのため一重項状態から五重項状態へのスピン変換は反応機構の解明だけでなく、SF を実際のデバイスに応用する上で極めて重要である。本研究では、6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-Pn, Fig.1B) と 2-phenyl-6,11-bis(triisopropylsilylethynyl)tetracene (TIPS-Ph-Tc)の SF により生成する五重項状態の生成メカニズムと励起子のダイナミクスについて、TREPR スペクトルのシミュレーションにより明らかにした。

**【方法 (実験・理論)】** TIPS-Pn は Sigma-Aldrich より購入したものを用いた。TIPS-Ph-Tc は 1,4-ナフトキノンから 4 段階で合成した。TIPS-Pn と TIPS-Ph-Tc をジクロロメタン中に溶解した後に EPR 試料管に入れ、freeze-pump-thaw サイクルにより脱気して凍結溶液を調製した。TREPR 測定には Bruker EMXplus spectrometer を、スピンニューテーション測定には分子科学研究所に設置された Bruker E680 spectrometer を用い、77 K ですべての測定を行った。

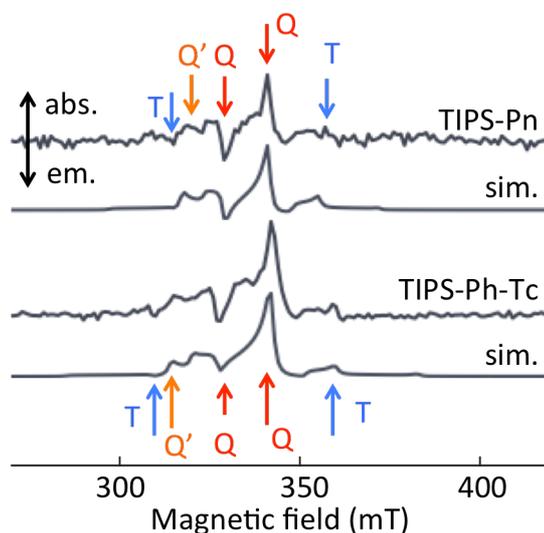
**【結果・考察】** Fig.2 に TIPS-Pn および TIPS-Ph-Tc の TREPR スペクトルとそのシミュレーション結果を示す。 $g=2$  を中心とする対称的なピークとして Q と T が観測された。T のピーク位置は三重項状態のペンタセン、テトラセンのゼロ磁場分裂に一致していた[3]。これらの TREPR 信号がどのスピン状態に由来するかを調べるため、スピンニューテーション測定を行った。スピンニューテーション周波数  $\omega$  は、スピン角運動量子数  $S$  と磁気量子数  $m_s$  ( $= -S, -S+1, \dots, S$ ) を用いて、
$$\omega \propto \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s+1)}$$
 と表せる。Q のニューテーション周波数は T のその約 1.8 倍であり、Q と T は、 $S=2, |0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$  および  $S=1, |0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$  に帰属された。また、Q ピーク強度はレーザー強度に比例していたことから、Q ピークは TTA ではなく SF により生成した  $^5(\text{TT})$  と考えられる。

興味深いことに Q' ピークは Q, T と異なり、 $g=2$  より低磁場に吸収ピークが観測され、高磁場側には観測されなかった。Q' ピークはニューテーション周波数が T の約 1.5 倍であり、 $S=2, |\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$  の遷移であると示された。

5つの五重項状態のうち  $^5(\text{TT})_0, ^5(\text{TT})_{-1}, ^5(\text{TT})_{-2}$  の3つが生成されていると仮定したシミュレーションにより、実験結果がよく再現された(Fig.2)。このような五重項状態の異常分極は、三重項励起子対の拡散により形成されたと考えられる。本発表では三重項励起子対の拡散過程について、より詳細に議論する。

### 【参考文献】

- [1] Shockley and Queisser, J. Appl. Phys. 1961, **32**, 510.
- [2] Hanna and Nozik, J. Appl. Phys. 2006, **100**, 074510.
- [3] Weiss *et al.*, Nat. Phys. 2016, **13**, 176.
- [4] Tayebjee *et al.*, Nat. Phys. 2016, **13**, 182.



**Fig. 2.** TREPR spectra and simulations of TIPS-Pn and TIPS-Ph-Tc at 200 ns delay after light excitation.