

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	シングレット・フィッションとトリプレット利用を制御する分子集積材料の創出		
研究テーマ (英文)	Creation of molecular assemblies to control singlet fission and triplet utilization		
研究期間	2019年～2020年	研究機関名 九州大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	楊井 伸浩
		(カタカナ)	ヤナイ ノブヒロ
		(英文)	Nobuhiro Yanai
	所属機関・職名	九州大学・准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	Akshay Rao
		(カタカナ)	アクシェイ ラオ
		(英文)	Akshay Rao
	所属機関・職名	ケンブリッジ大学・グループリーダー	

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

励起三重項(トリプレット)の有効利用は様々な有機デバイスの分野において重要度が高まっており、中でもシングレット・フィッションは、光吸収により生じた1つの一重項励起子が隣接する分子と電氣的に相互作用することにより2つの三重項励起子に分裂する過程であり、太陽電池のエネルギー変換効率を飛躍的に向上させる戦略の一つとして近年注目を集めている。シングレット・フィッションにより分子間に電氣的な相関を持つ相関三重項対が生成され、相関三重項対から2つの独立した三重項励起子が生成される。相関三重項対から効率よく三重項励起子を生成するためには、三重項対の分子間に生じる電氣的な相互作用を制御することが重要である。そこで本研究では、高い結晶性を持ち、色素間の距離や配向を精密に設計可能な多孔性金属錯体(metal-organic frameworks; MOFs)に着目した。シングレット・フィッションを示す代表的な分子であるペンタセンを骨格に持つ配位子を用いてZrイオンと錯形成させることにより多孔性金属錯体を合成した。得られた多孔性金属錯体の吸収スペクトルより、配位子の溶液中とニート固体の中間的な分子間相互作用が多孔性金属錯体中で形成されていることが分かった。得られた多孔性金属錯体の時間分解発光測定を行ったところ、100 ps以下の高速な発光減衰が観測され、SFによりシングレット状態が迅速に消費されていることが示唆された。更に超高速過渡吸収分光により、多孔性金属錯体を光励起した後に4.73 psの時定数でペンタセンのトリプレットが生成することが分かった。このようにピコ秒オーダーの非常に速い速度でトリプレットが形成したことより、目的とする多孔性金属錯体中におけるシングレット・フィッションの発現を達成した。また、シングレット・フィッションの逆過程であるフォトン・アップコンバージョンについても研究を行い、従来困難であった波長変換を実現する色素の開発や、固体中での高効率なフォトン・アップコンバージョンを達成するための設計指針の確立に成功した。

発表文献 (この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)						
雑誌	論文課題	Bulk Transparent Photon Upconverting Films by Dispersing High Concentration Ionic Emitters in Epoxy Resins				
	著者名	Tsubasa Kashino, Masanori Hosoyamada, Rena Haruki, Naoyuki Harada, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka	雑誌名	ACS Appl. Mater. Interfaces		
	ページ	13676~13683	発行年	2 0 2 1	巻号	13
雑誌	論文課題	Photon upconverting bioplastics with high efficiency and in-air durability				
	著者名	Pankaj Bharmoria, Shota Hisamitsu, Yoichi Sasaki, Tejwant Singh Kang, Masa-aki Morikawa, Biplab Joarder, Kasper Moth-Poulsen, Hakan Bildirir, Anders Mårtensson, Nobuhiro Yanai and Nobuo Kimizuka	雑誌名	J. Mater. Chem. C		
	ページ	DOI: 10.1039/d1tc00287b	発行年	2 0 2 1	巻号	
雑誌	論文課題	Discovery of Key TIPS-Naphthalene for Efficient Visible-to-UV Photon Upconversion under Sunlight and Room Light				
	著者名	Naoyuki Harada, Yoichi Sasaki, Masanori Hosoyamada, Nobuo Kimizuka* and Nobuhiro Yanai	雑誌名	Angew. Chem. Int. Ed.		
	ページ	142~147	発行年	2 0 2 1	巻号	60
雑誌	論文課題	Leaping across the visible range: near-infrared-to-violet photon upconversion employing a silyl-substituted anthracene				
	著者名	Rena Haruki, Yoichi Sasaki, Kouta Masutani, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka	雑誌名	Chem. Commun.		
	ページ	7017~7020	発行年	2 0 2 0	巻号	56
雑誌	論文課題	Stimuli-Responsive Molecular Photon Upconversion				
	著者名	Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka	雑誌名	Angew. Chem. Int. Ed.		
	ページ	10252~10264	発行年	2 0 2 0	巻号	59
雑誌	論文課題	Near-Infrared-to-Visible Photon Upconversion by Introducing an S-T Absorption Sensitizer into a Metal-Organic Framework				
	著者名	Biplab Joarder, Arijit Mallick, Yoichi Sasaki, Mika Kinoshita, Rena Haruki, Yusuke Kawashima, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka	雑誌名	ChemNanoMat		
	ページ	916~919	発行年	2 0 2 0	巻号	6
雑誌	論文課題	Visible-to-UV photon upconversion in air-saturated water by multicomponent co-assembly				
	著者名	Yusuke Kawashima, Hironori Kouno, Kana Orihashi, Koki Nishimura, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka	雑誌名	Mol. Syst. Des. Eng.		
	ページ	792~796	発行年	2 0 2 0	巻号	5

英文抄録 (100 語～200 語程度にまとめてください。)

Singlet fission is a process that a pair of triplet excitons residing on different chromophores is formed from one singlet exciton. It has attracted much attention for overcoming the Shockley-Queisser limit in single-junction solar cells. For the efficient formation of free triplets by singlet fission, it is important to control the electronic coupling between the interacting chromophores. In this study, we synthesized metal-organic frameworks (MOFs) by combining metal ions with pentacene-based ligands to precisely control the inter-chromophore interactions. MOFs were synthesized by complexing Zr ions with a ligand having pentacene unit, which is a typical molecule showing a singlet fission. Ultrafast transient absorption spectroscopy shows that a triplet of pentacene is generated with a time constant of 4.73 ps after photoexcitation of the MOF. The triplet was formed at a very fast rate on the order of picoseconds, thus achieving the singlet fission in the MOF. Photon upconversion, which is the reverse process of singlet fission, was also studied, and we succeeded in developing chromophores that achieve wavelength conversion, which has been difficult to achieve in the past, and in establishing design guidelines for achieving highly efficient photon upconversion in solids.