

Title	高効率光エネルギー変換を実現する多励起子生成可能な有機分子システムの創製
Sub Title	Construction and photophysical properties of molecular assembly based on acenes for high-yield singlet fission
Author	酒井, 隼人(Sakai, Hayato)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2020
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2019.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>一重項分裂 (SF) は一光子から二励起子が生成する光物理反応である。この反応が生じると、励起子の量子収率は最大 200%となる。したがって、SFを利用すると高効率な光エネルギー変換系が構築できる。この反応の発現には、一重項状態のエネルギーが三重項状態のエネルギーの2倍以上必要である。また2つの色素を近接場に配置による色素間の強い相互作用が必要である。アセンはエネルギー条件を満たすため、SFが発現可能な分子である。しかし、2つの色素が近接場に配置されるため、SFにより生成した二励起子は衝突し消滅する反応 (TTA) が進行する。これによりSFから生成する励起子の量子収率は低下してしまう。この副反応を抑制することが、SFから高収率で励起子を生成するためには不可欠である。この副反応を抑制の戦略の一つとして、この2つの色素間の距離と配向の制御による相互作用の制御が考えられる。しかしながら、この点に着目し、色素間相互作用とSFおよびTTAについて系統的な報告例はない。そこで、本研究では、色素間相互作用とSFおよびTTAの関連に関して明らかとすることを目標とし検討を行った。これを達成するため、簡便に有機分子で修飾されることができ金ナノクラスター (MPC) に着目し、これを用いることとした。異なるアルキル鎖 (m, n: アルキル鎖の数) を有するアセナルカンチオール [Ac-(m, n)] をMPC表面上に修飾したAc-(m, n)-MPCを合成し、隣接した2つのアセン間の配向を段階的に変化させ、高効率なSF進行への展開を検討した。色素間相互作用が強い長さが同じAc-C(11, 11)-MPCでは、SFの収率が22%であるのに対し、相互作用を弱めたTc-C(11, 7)-MPCでは89%となり、Ac間の配向制御がSFの高効率化に起因することが明らかとなった。</p> <p>Singlet Fission (SF) is a spin-allowed photophysical dynamics in which two triplet excited state from one singlet excited state are generated. In general, for occurrence of SF requires that energy of singlet excited state is larger than or close to two times of that of triplet excited state. In addition, the arrangement of chromophores at the near place is also required because a strong electric coupling is also important. Acenes are one of molecules for SF because of fulfilling these conditions. In the SF in Acenes, the side reaction of the triplet-triplet annihilation proceeds because of almost equal values between the energies of the singlet and doublet of triplet excited states. Therefore, the efficient SF by inhibition of the side reaction are required a control of intermolecular interactions such as distance and orientation between two neighboring units. In this study, to examine the intermolecular interactions-dependent dynamics of SF and TTA, acene-alkanethiolate monolayer protected nanoclusters (MPC) with different alkyl chain lengths (m and n are shown the number of alkyl chains) were systematically synthesized. The triplet quantum yield of Ac-(11, 7)-MPC significantly improved compared to Ac-(11, 11)-MPC.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2019000007-20190158

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	専任講師	補助額	500（特B）千円
	氏名	酒井 隼人	氏名（英語）	Hayato Sakai		
研究課題（日本語）						
高効率光エネルギー変換を実現する多励起子生成可能な有機分子システムの創製						
研究課題（英訳）						
Construction and photophysical properties of molecular assembly based on acenes for high-yield singlet fission						
1. 研究成果実績の概要						
<p>一重項分裂 (SF) は一光子から二励起子が生成する光物理反応である。この反応が生じると、励起子の量子収率は最大 200%となる。したがって、SF を利用すると高効率な光エネルギー変換系が構築できる。この反応の発現には、一重項状態のエネルギーが三重項状態のエネルギーの 2 倍以上必要である。また 2 つの色素を近接場に配置による色素間の強い相互作用が必要である。アセンはエネルギー条件を満たすため、SF が発現可能な分子である。しかし、2 つの色素が近接場に配置されるため、SF により生成した二励起子は衝突し消滅する反応 (TTA) が進行する。これにより SF から生成する励起子の量子収率は低下してしまう。この副反応を抑制することが、SF から高収率で励起子を生成するためには不可欠である。この副反応を抑制の戦略の一つとして、この 2 つの色素間の距離と配向の制御による相互作用の制御が考えられる。しかしながら、この点に着目し、色素間相互作用と SF および TTA のについて系統的な報告例はない。そこで、本研究では、色素間相互作用と SF および TTA の関連に関して明らかとすることを目標とし検討を行った。これを達成するため、簡便に有機分子で修飾されることが出来る金ナノクラスター (MPC) に着目し、これを用いることとした。異なるアルキル鎖 (m, n: アルキル鎖の数) を有するアセンアルカンチオール [Ac-(m, n)] を MPC 表面上に修飾した Ac-(m, n)-MPC を合成し、隣接した 2 つのアセン間の配向を段階的に変化させ、高効率な SF 進行への展開を検討した。色素間相互作用が強い長さが同じ Ac-C(11, 11)-MPC では、SF の収率が 22%であるのに対し、相互作用を弱めた Tc-C(11, 7)-MPC では 89%となり、Ac 間の配向制御が SF の高効率化に起因することが明らかとなった。</p>						
2. 研究成果実績の概要（英訳）						
<p>Singlet Fission (SF) is a spin-allowed photophysical dynamics in which two triplet excited state from one singlet excited state are generated. In general, for occurrence of SF requires that energy of singlet excited state is larger than or close to two times of that of triplet excited state. In addition, the arrangement of chromophores at the near place is also required because a strong electric coupling is also important. Acenes are one of molecules for SF because of fulfilling these conditions. In the SF in Acenes, the side reaction of the triplet-triplet annihilation proceeds because of almost equal values between the energies of the singlet and doublet of triplet excited states. Therefore, the efficient SF by inhibition of the side reaction are required a control of intermolecular interactions such as distance and orientation between two neighboring units. In this study, to examine the intermolecular interactions-dependent dynamics of SF and TTA, acene-alkanethiolate monolayer protected nanoclusters (MPC) with different alkyl chain lengths (m and n are shown the number of alkyl chains) were systematically synthesized. The triplet quantum yield of Ac-(11, 7)-MPC significantly improved compared to Ac-(11, 11)-MPC.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
Toshiyuki Saegusa, Hayato Sakai, Hiroki Nagashima, Yasuhiro Kobori, Nikolai V. Tkachenko and Taku Hasobe	Controlled Orientations of Neighboring Tetracene Units by MixedSelf-Assembled Monolayers on Gold Nanoclusters for High-Yieldand Long-Lived Triplet Excited States through Singlet Fission	J. Am. Chem. Soc.	2019年9月6日			