

蛍光計測およびX線結晶構造解析によるペリレン準安定相結晶の相転移過程の解明

○佐藤 健太¹、宮寺 哲彦²、吉田 郵司^{1,2}、加藤 隆二¹
 日本大学工学部¹・産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター²

研究の目的

Singlet Fission (SF) $S_1 \rightleftharpoons [T\dots T] \rightleftharpoons T_1+T_1$
 一つの光子から二つの励起子=二つの電子生成の可能性
 → 高効率太陽電池の実現
SF発現機構の解明: 分子充填構造の重要性

準安定β相 (緑色蛍光, 単量体構造) → **相転移** (T_c: 140 °C [1]?) → **安定α相** (橙色蛍光, 二量体構造)

実験

大気圧昇華法(結晶成長)

①加熱温度: 約215 °C
 Arガス → α-ペリレン試料 → ③結晶の成長管: φ20

②0.5 L/min

加熱 → 再室温

温度履歴を評価
 ※XRD@SPring8

結果と考察

XRD: 巨視的の情報
 Intensity / arb. units vs q / Å⁻¹
 室温, 140 °C, 180 °C
結晶中でβ相とα相が共存

蛍光スペクトル: 微視的の情報
 Fluorescence Intensity vs Wavelength / nm
 β型, α型
 前駆現象? (100 °C, 130 °C, 140 °C, 170 °C, 200 °C)
相転移

β-結晶, Film: 乱れた構造, α-結晶
 Flu. Intensity vs Wavelength / nm (130 °C, 140 °C)

考察(相転移機構)

β-結晶 → 乱れたβ-結晶 → βとα-結晶の共存 → α-結晶

室温 → 130 °C → 140 °C → 190 °C

可逆 (室温 ↔ 130 °C), 不可逆 (130 °C → 190 °C)

- 乱れたβ結晶状態が相転移の前駆現象。
- 乱れた部分が核となってα相へ転移
- ある温度範囲でβ相とα相が共存している。

結論

ペリレン: 有機エレクトロニクス材料のプロトタイプ SF過程の機構解明

- 準安定βペリレン結晶の選択成長に成功 → SF過程における分子充填の重要性の解明
- 準安定β相から安定α相への温度相転移
- XRDと蛍光分光の併用解析で機構解明

参考文献

[1] The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals. II. The Crystal Structure and Spectra of Perylene
 J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 36 (1963) 1237-1249.

参考

高濃度ドーブFilm: 乱れた構造