

太陽光の効率的な光アップコンバージョン過程のメカニズム解明  
～新たな光エネルギー活用に向けて一歩前進～

研究成果のポイント

1. 光エネルギーの効率的な活用法として注目されている、結晶による三重項-三重項消滅光アップコンバージョン(TTA-UC)の素過程を解明しました。
2. 結晶構造に起因する、エネルギー移動の次元性の違いが重要であることを提案しました。
3. 低エネルギー光から高エネルギー光への効率的な光アップコンバージョンの物質設計指針構築へ寄与し、特に、太陽光の有効利用などへの応用が期待できます。

国立大学法人筑波大学 計算科学研究センター 佐藤 竜馬 研究員(現 理化学研究所基礎科学特別研究員)、鬼頭-西岡 宏任 さきがけ専任研究員、重田 育照 教授らは、産業技術総合研究所 鎌田賢司 上級主任研究員、溝黒 登志子 主任研究員、国立大学法人静岡大学 小林 健二 教授らと共同で、結晶中における三重項-三重項消滅過程<sup>※1)</sup>と三重項エネルギー移動の競合が、9,10ジフェニルアントラセン(DPA)<sup>※2)</sup>とその誘導体の光エネルギー変換効率の差に寄与していることを、数値シミュレーションにより明らかにしました。特に、三重項エネルギー移動方向の次元性の違いがそのメカニズムの鍵になっていることを究明しました。

低いエネルギーの光を高いエネルギーの光へと変換する機構として光アップコンバージョン(UC)が知られています。これまでは、高強度のレーザーによる二光子励起や希土類イオンの多段階によるUC機構が知られていましたが、これらの方法ではエネルギー損失が大きいため、変換効率が1%と低いことが問題でした。近年、これまで利用できなかった太陽光の可視・近赤外領域を利用してUCを起こす機構として、三重項-三重項消滅(TTA)が注目されています。これまで使うことのできなかった太陽光の波長帯のエネルギーを、光触媒や太陽光発電で用いられる光に変換可能になる技術ですが、そのデバイス化等の実用化のためには、酸素耐性を持ち、固体系で実現する系の創出が急務となっていました。鎌田らにより、DPAとその誘導体(C7-sDPA)<sup>※3)</sup>の微結晶で、TTA-UCが観測され、C7-sDPAがより高い反応量子収率を持つことが示されましたが、そのメカニズムは分かっていませんでした。

今回、研究グループは電子移動の反応速度の基礎理論であるMarcus理論に基づく理論計算により、TTAおよび三重項励起子移動(TTET)の反応速度を解析しました。特にTTETは移動しやすい方向がDPAでは2次元的、C7-sDPAでは1次元的と大きな違いがありました。実験から求められた三重項寿命と三重項励起子の拡散に対する解析的なモデルを用いて三重項励起子の接近確率を求めたところ、2次元的な拡散よりも1次元的な拡散の方が接近確率が高いことが示されました。このことが、C7-sDPAの方がDPAよりも反応量子収率が高くなる原因だと結論づけました。

本研究成果は、2018年10月29日付で*The Journal of Physical Chemistry Letters* 誌で先行公開されました。

＊ 本研究は、新学術領域研究 高次光応答分子「理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御」(研究期間:平成26～30年度)、によって実施されました。また、分子科学研究所計算科学研究センター協力研究の支援を受け、同施設の計算機を使用させていただきました。

## 研究の背景

太陽光を利用した技術を応用することで現代のエネルギー問題を解決しようとする試みが進められています。そこで注目されているのが、エネルギーの低い(波長の長い)光をエネルギーの高い(波長の短い)光へ変換する、光アップコンバージョン (Upconversion: UC)機構です。なかでも特に、太陽光レベルの弱い光を利用できる、三重項-三重項消滅 (Triplet-Triplet Annihilation: TTA)を利用した光アップコンバージョン(TTA-UC)が期待されています。これまで溶液系、高分子分散系、有機金属構造体、結晶など、様々な系において TTA-UC が見出されてきました。しかしながら、それぞれ一長一短の特徴があり、空気中で高い反応量子収率を達成するための分子設計指針が求められていました。特に、TTA-UC の実用化に向けて反応量子収率の高い固体系の開発が急務です。

TTA-UC の素過程は次のようになっています(図1)。(1) 重原子を含む増感剤が太陽光エネルギー( $\lambda$ )を吸収し、基底状態から励起一重項状態となる( $S_0 \rightarrow S_1$ )。その後、項間交差によって  $S_1$  から励起三重項状態へとほぼ 100%の収率で変換される( $S_1 \rightarrow T_1$ )。(2)  $T_1$  状態になった増感剤から発光体へ三重項-三重項エネルギー移動が起こり、増感剤は  $S_0$  状態、発光体は  $T_1$  状態になる。(3)同様の過程によって  $T_1$  状態になった発光体同士が拡散・衝突すると TTA が起こり、一方は  $S_1$  状態、もう一方は  $S_0$  状態となる。(4)  $S_1$  状態となった発光体から蛍光が発する( $S_1 \rightarrow S_0 + hc/\lambda'$ )。このときの光の波長は初期に吸収した光の波長よりも短い( $\lambda > \lambda'$ )。つまり、エネルギーの低い長波長の光を吸収し、エネルギーの高い短波長の光を発光することとなる。

上記のように TTA-UC は三重項状態を利用した反応であるため、実用化するうえで発光体の三重項状態が空気中・溶液中に存在する酸素分子(三重項基底状態をとる)により消光されてしまうという問題を孕んでいます。そのため、空気中では反応効率が脱気した条件下と比べ著しく低くなります。そこで、酸素による影響を防ぐために小林教授により提案・合成 (K. Kobayashi, *et al.*, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2206) された新たな分子系 ( $C_n$ -sDPA:  $n$ は2つのフェニル基を架橋するアルキル鎖の炭素数, 図2参照)が、TTA-UC 系の発光体として適応され、実際にこの分子( $C_7$ -sDPA)は結晶系において TTA-UC を効率よく起こすことが鎌田上級主任研究員らにより報告されました(K. Kamada *et al.*, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 83, 図3)。しかし、脱気した条件下においても  $C_7$ -sDPA は DPA よりも反応効率が良く、これは酸素による影響を防ぐ以外にも  $C_7$ -sDPA に反応効率を向上させている要因があるためと考えられますが、その要因については明らかになっていませんでした。

これまで、筑波大・産総研・静岡大のグループは溶液系に対して DPA および  $C_n$ -sDPA ( $n = 6-8$ )の TTA-UC 反応量子収率の違いが、(1)溶液内での2分子の距離分布の違い、(2)擬  $\pi$  軌道の非局在化による電子移動速度定数の増大に原因があることを突き止めてきました。溶液系では分子自体の拡散が律速となりますが、結晶では分子は動くことができず、エネルギー移動が起こることで、2つの  $T_1$  状態の発光体が隣接した時に TTA-UC が起こるものと考えられています。そこで、本研究では、DPA と  $C_7$ -sDPA に着目し、結晶系で  $C_7$ -sDPA が DPA よりも反応量子収率が高い原因を明らかにすることを目的としました。

## 研究内容と成果

本研究では、DPA および C7-sDPA の結晶構造に対して、TTA の反応速度および結晶中の三重項励起子の拡散(Triplet exciton migration by triplet-triplet energy transfer: TTET) の速度(時間)や拡散長を、Marcus 理論を用いて解析しました。各結晶構造から規則的な配列を成す部分系(2分子)を抜き出し、その部分系における分子間の TTA および TTET の速度を量子化学計算によって算出しました。その結果、注目すべき点として DPA と C7-sDPA では TTET が起こりうる方向性に違いがあることを見出しました。また、TTA の起こりやすさも同一方向であることがわかりました。2つの過程を比べると、TTET の方が TTA よりも遅く律速となっています。増感剤の濃度は発光体の濃度に比べ極めて小さく、同じ増感剤から生じた三重項励起子が再結合するのが最も起こりやすい過程です。その際、DPA では三重項励起子が結晶全体に広がるような振る舞い(二次元性)を、C7-sDPA は特定の方向にのみ移動する振る舞い(一次元性)を示します(図4)。拡散方程式による三重項励起子の分布と実験から求められた三重項寿命から、2つの励起子の接近確率を見積もったところ、DPA では短時間で三重項励起子が二次元的に拡散して2つの三重項励起子の接近確率が大きく低下するのに対し、C7-sDPA は同一軸上に三重項励起子が存在しており、DPA に比べて接近確率が高いことがわかりました。この違いが、DPA に比べて TTA が効率よく起こる原因である考えられます。

## 今後の展開

本研究では量子化学計算・分子シミュレーションによって DPA および C7-sDPA の結晶構造に対する TTET の方向性の違いが示されました。しかし、その速度定数から算出した拡散長は実験で観測されている値と異なっており、実験結果を完全に再現したとは言えません。したがって、より高精度な解析を進める必要があります。しかし、本成果は今後の TTA-UC の高効率化を達成するための一つの分子設計の指針となるものと考えられます。

## 参考図

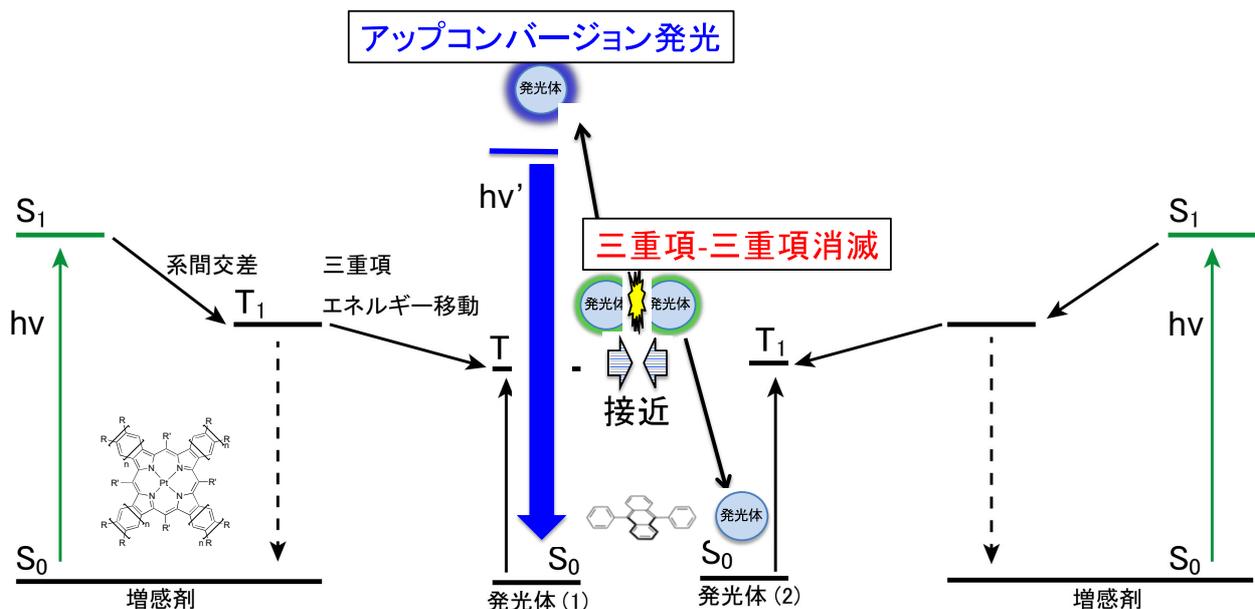


図1 TTA-UC の素過程

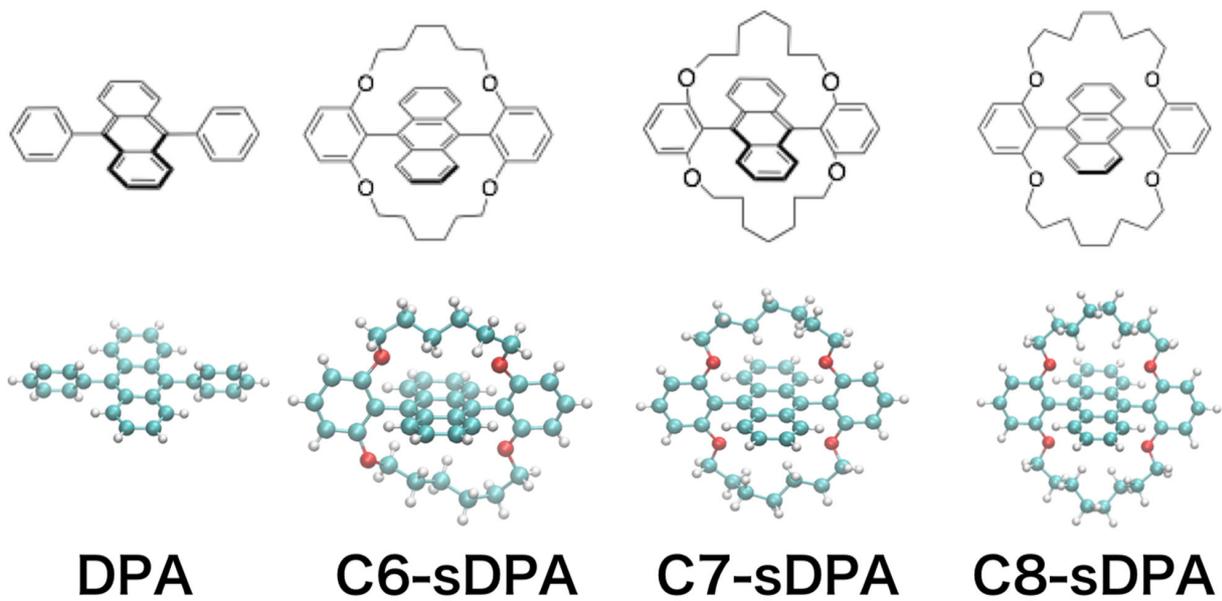


図2 DPA および  $C_n$ -sDPA の化学構造 (K. Kobayashi, *et al.*, *J. Org. Chem.* 2013, 78, 2206)

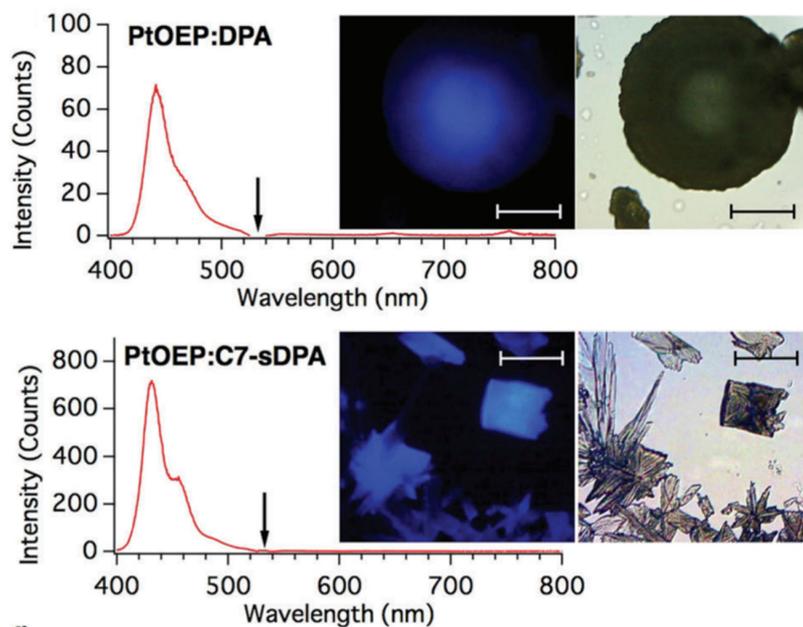


図3 結晶系における TTA-UC の様子 (K. Kamada, *et al.*, *Mater. Horiz.* 2017, 4, 83-87 より転載)

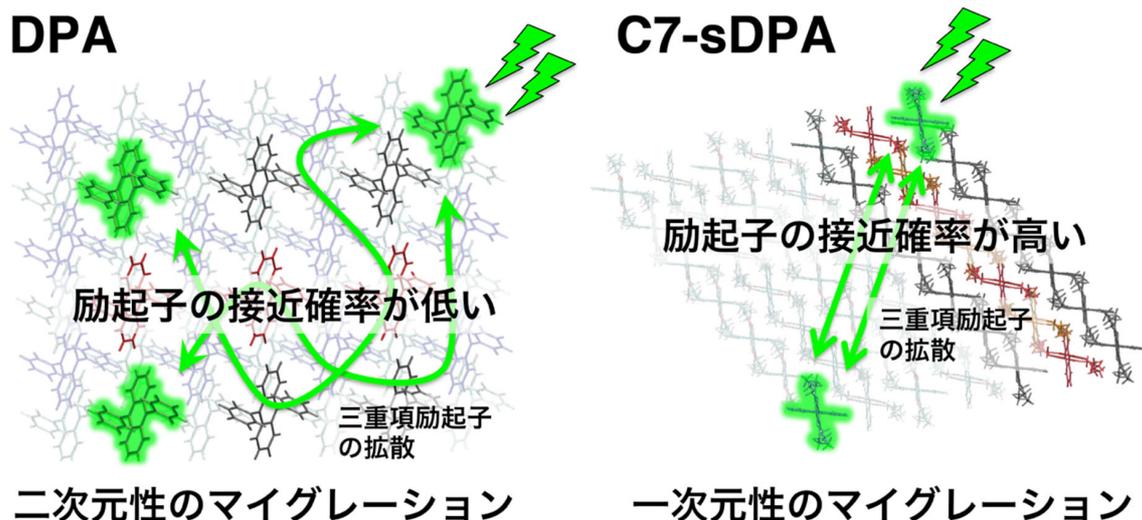


図4 2つの系での3重項エネルギー(エキシトン)移動の様子

#### 用語解説

注 1) 三重項-三重項消滅(TTA)

全電子の合成スピン量子数が 1 である電子状態を三重項状態、0とである電子状態を一重項状態という。2つの三重項状態にある発光体同士が接近すると、一方が励起一重項状態、もう一方が基底状態となる現象。このとき生じた励起一重項状態からのアップコンバージョン発光の光エネルギーは、初期に吸収した光のエネルギーよりも高い。

注 2) 9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)

強い青色の蛍光を発する化合物

注 3)  $C_n$ -sDPA

DPA の二つのフェニル基を炭素数  $n$  のアルキル基2本で架橋した構造をもつ。そのため、アントラセン部位の 9-10 位の炭素原子と酸素分子が反応しにくくなる。

#### 掲載論文

[題名] Synergetic Effects of Triplet-Triplet Annihilation and Directional Triplet Exciton Migration in Organic Crystals for Photon Upconversion

(有機結晶の光アップコンバージョンにおける三重項消光と三重項励起子移動の協同効果)

[著者名] Sato, R.; Kito-Nishioka, H.; Kamada, K.; Mizokuro, T.; Kobayashi, K.; Shigeta, Y.

[掲載誌] *The Journal of Physical Chemistry Letters*

doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02887

#### 問い合わせ先

筑波大学 計算科学研究センター 広報室

住所 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1 計算科学研究センター