

分子内三重項-三重項消滅を利用した

フォトン・アップコンバージョンの効率化

大阪府立大学大学院工学研究科 テニユアトラック助教 (助成時)

同上 (現在)

松井 康哲

人工光合成や太陽光発電に代表される、光を利用したあらゆる化学現象は、化合物が光を吸収することによってスタートする。各化合物が吸収する光の波長は限られているため、光エネルギーを全て利用することは不可能である。そこで、光の波長を自由自在に変換できれば、高効率化が可能となる。しかし、長波長への変換は蛍光色素などにより容易に行えるが、短波長への変換（フォトン・アップコンバージョン、PUC）は一般に困難である。既存の PUC 技術として、和周波発生や二光子吸収等が知られているが、レーザー光などの超高強度の光（ $\sim 10^9$ mW/cm²）しか変換できない。そこで、太陽光程度の弱い光（ ~ 1 mW/cm²）の短波長変換が可能な、三重項-三重項消滅（TTA）を用いた PUC（TTA-PUC）が近年注目を集めている。

TTA-PUC は、励起三重項ドナー ($^3D^*$) からアクセプター (A) への三重項エネルギー移動 (ET) と、それに続く 2 分子の $^3A^*$ の TTA により $^1A^*$ が生成し、それが発光することで起こる。これまでに、様々な D と A の組み合わせによる TTA-PUC が研究されており、高効率化には、ドナーの高い項間交差効率、アクセプターの長い三重項寿命などが必要とされている。しかしながら、理論上限 (50%) に迫るような効率は未だ達成されていない。それは、鍵である TTA 過程が、「短寿命な励起三重項アクセプター同士の分子衝突」という極めて低確率な現象によるためである (図 2 上)。そこで本研究では、アクセプター同士をあらかじめリンカーにより連結し、なおかつ TTA に適した配座に固定することで、高速な「分子内 TTA」(図 2 下) による PUC 効率の向上を期待した。実際には、二つの 9,10-ジフェニルアントラセン (An) を、アダマンタン (Ad) で連結したダイアド An-Ad-An (図 3) を合成し、その PUC 挙動を評価した。

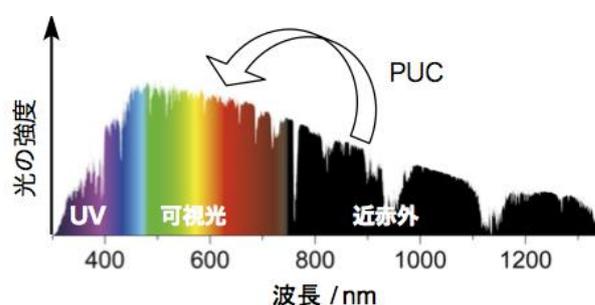


図 1. 太陽光の波長分布と PUC による波長変換。

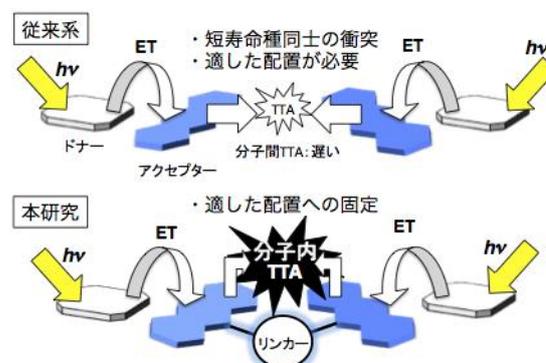


図 2. 従来の分子間 TTA と本研究の分子内 TTA の比較。

An-Ad-An の分子設計の妥当性を考察するべく、密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った (図 3 右)。得られた最安定構造より求めた An 部の C₉ 間距離は 12.3 Å となり、この距離は電子交換機構が起こる有効範囲 (~10 Å) にあることから、分子内 TTA が十分に起こり得ることが示唆された。また、An-Ad-An のフロンティア軌道はそれぞれの An 部に局在化しており、An 部同士の軌道相互作用はほぼ無視できるため、互いに別々の発光団としてふるまうことが示唆された。

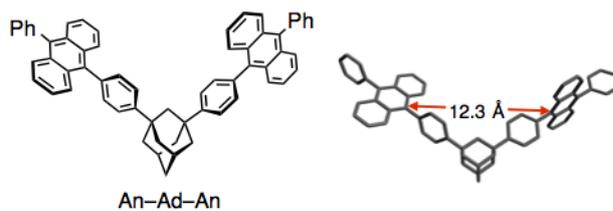


図3. An-Ad-Anの構造式とDFT計算 (B3LYP/6-31G*) で求めた最安定構造.

実際に、原料であるアダマンタンから3段階の反応により An-Ad-An を合成した。An-Ad-An の蛍光の波長 (416 nm)、寿命 (7.1 ns)、量子収率 (0.70) は、部分構造である 'Bu-An のそれらといずれもほぼ同等であった。蛍光スペクトル形状も酷似していることから、An-Ad-An の二つの An 部は励起一重項状態での顕著な相互作用はなく、やはり独立した発光団としてふるまうことが支持される。

An-Ad-An および白金(II)オクタエチルポルフィリン (Po) を用いた TTA-PUC 系のエネルギーダイアグラムを作成したところ、Po 光励起以降のすべての過程が発熱的に進行することがわかる。実際に Po (10 μM) と An-Ad-An (0.5 mM) を含む脱気 CH₂Cl₂ 溶液に 545 nm 光を照射して Po を選択的に励起すると、An-Ad-An に由来する PUC 蛍光が 435 nm に観測された (図 5、実線。緑色レーザーポインター光路が顕著に青く光る)。興味深いことにその強度は、2 倍濃度の 'Bu-DPA (1.0 mM) を含む溶液の約 2 倍であり (図 5、点線)、ダイアドの採用による PUC 効率の向上が示唆される。即ち、ダイアドによる特異な“分子内 TTA”が期待できる。反応速度論を考慮すると、An-Ad-An においては分子間 TTA と分子内 TTA の両方が進行しうる。上述の結果を総合すると、分子内 TTA が分子間 TTA より速ければ、PUC 効率が向上することは示唆される。すなわち、An の連結によるダイアドにより、分子内 TTA というバイパス経路を構築した結果、PUC 効率向上につながったと結論づけられた。今後は、よりよいリンカーの探索や固体薄膜での PUC の検討を行う。

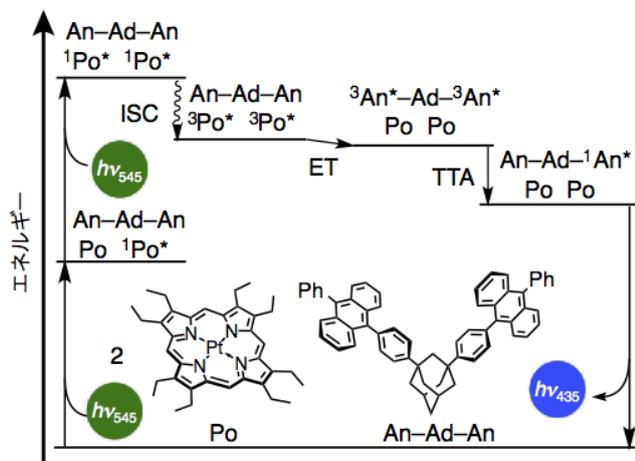


図4. An-Ad-An を用いたPUCシステムのエネルギーダイアグラム.

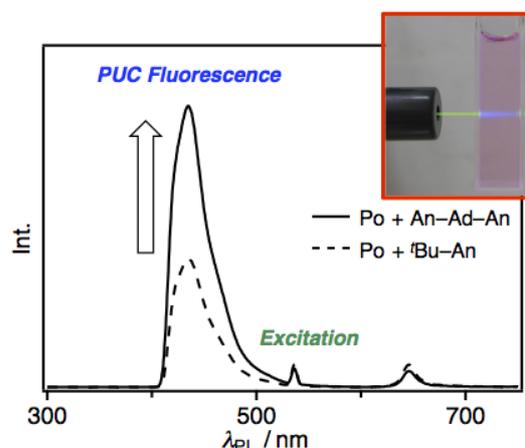


図5. Poと An-Ad-An (実線), あるいはPoと 'Bu-An (点線) を含むCH₂Cl₂溶液のPUC蛍光スペクトル. [An-Ad-An] = 0.5 mM, ['Bu-An] = 1 mM, [Po] = 10 μM.