

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2024-J-025	報告者氏名	(国研)産業技術総合研究所 溝黒 登志子
------	------------	-------	-------------------------

研究課題名

発光体分子への環置換基導入効果による光励起アップコンバージョン発光量子効率の向上

<代表研究者> 機関名：(国研)産業技術総合研究所 職名：主任研究員 氏名：溝黒 登志子

<共同研究者> 機関名：(国研)産業技術総合研究所 職名：主任研究員 氏名：小山 恵美子

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、三重項-三重項消滅 (TTA) 型光アップコンバージョン (UC) 現象において、発光体分子の分子設計指針を明らかにすることを目的としている。TTA-UC は、弱い励起光照射下で長波長光を短波長光へと変換できる現象であり、太陽電池や人工光合成などの光エネルギー変換素子等への応用が期待されている。しかし、発光体分子の置換基導入と UC 発光量子効率の相関に関する体系的な研究はこれまで乏しく、その分子設計指針の確立が必要である。

申請者らはこれまでに、ジフェニルヘキサトリエン誘導体を発光体とした TTA-UC 系において、ニトロ基などの置換基の導入によって UC 発光波長や UC 量子効率が大きく変化することを報告しているが、UC 発光量子効率は最大でも 1.5%以下と低く、適用可能な増感剤分子も限定的であった。そこで本研究では、より高い UC 量子効率を示すアントラセン誘導体に注目し、特に 9 位と 10 位に様々な置換基を導入した発光体分子を新たに合成した。合成には鈴木・宮浦カップリング反応を行い、得られた分子を精製・同定した上で、紫外可視吸収スペクトル測定法および量子化学計算により一重項と三重項準位を決定した。

さらに、ポルフィリン誘導体 (PtOEP 等) を増感剤として、これら合成した発光体分子を混合した溶液を作製し、溶存酸素を除去したうえで CW レーザー光を照射して、UC 発光スペクトルを測定した。UC 量子効率の励起光強度依存性を解析することで、飽和 UC 量子効率および閾値強度を算出した。加えて、Stern-Volmer Plot の解析により三重項-三重項エネルギー移動 (TTET) の量子収率を求めた結果、TTET 量子収率は置換基導入の影響をほとんど受けず、飽和 UC 量子効率の違いは主に TTA 過程の量子収率に由来することが明らかとなった。さらに、発光体の一重項と三重項準位と TTA 量子収率の間に相関を見い出し、UC 量子効率向上に資する分子設計の指針を得ることができた。

本研究成果は、TTA-UC 系における発光体分子設計の新たな方向性を示すものであり、置換基導入による一重項および三重項準位のチューニングの有効性を示した。今後は理論研究者の協力により TTA 過程の詳細を解明するとともに、異なる増感剤や励起波長条件下での評価を行うことで、より普遍的な分子設計指針の確立を目指す。本研究は、太陽電池や人工光合成系などの光エネルギー変換素子の高効率化に資する新たな学問体系の構築へと発展することが期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

なし

[誌上論文 1報 (筆頭・国際誌・査読有) 投稿中]

＜研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）＞

1. 目的

励起波長よりもエネルギーの高い、短い波長の光を放出する現象は、アップコンバージョン（UC）と呼ばれている。その中で、三重項-三重項消滅（TTA）型光UC現象は、増感剤分子（S）と発光体分子（E）の混合溶液に太陽光のような弱い励起光を入射すると、UC現象が発現する（図1）。太陽電池や人工光合成デバイスなどに組み合わせることで、長波長（近赤外）の成分を、よりデバイスの感度が高い短波長の成分へと変換することで総合的な太陽光エネルギー利用効率向上に資すると期待されているシステムである[1]。

TTA型光UCは、増感剤と発光体を混合した溶液に光を入射すると、増感剤が入射光を吸収して励起一重項状態となり、系間交差を経て励起三重項状態となる。TTETを介して、発光体分子が励起三重項状態となり、この発光体分子2分子（E-1, E-2）が衝突するTTAが起こると、1つの発光体分子（E-1）が励起一重項状態となり、入射光よりも短波長であるUC光を発するというメカニズムを有する（図2）。しかし、環置換基導入効果とUC活性に関する系統的な基礎研究は、これまで報告例が非常に少ない。

申請者らは、ジフェニルヘキサトリエン（DPH、図3(a)）およびその環置換体を発光体として、PdTPBP（図3(b)）を増感剤として溶液中に混合し、640nmの励起光を入射すると、この混合溶液は青～緑色のUC発光を示し、さらにDPHに導入する置換基（R）を変えることでUC発光波長やUC量子効率が～10⁵から1.5%の範囲で大きく変化することを世界で初めて見い出した[2]。これは、環置換基導入によって環置換体の一重項（S₁）や三重項（T₁）のエネルギー準位がチューニングされるためと考えられる。しかし DPHのUC量子効率は1.5%以下と、他の発光体分子を用いた場合のUC量子効率に比べて1桁以上低いうえに、PdTPBP誘導体以外の増感剤分子との混合溶液はUC発光をほとんど示さない。従って、DPH環置換体を発光体として用いるのみでは、発光体環置換基導入とUC活性との相関に関しては非常に限定的な研究となる。

そこで本研究では、DPHと異なるπ共役系を有する発光体候補として、発光体分子であるアントラセンの9位と10位にいくつの置換基を導入する（図4）という発想に至った。9位と10位にフェニル置換基を導入したアントラセン誘導体は、1,5-位や2,6-位に置換基を導入したアントラセン誘導体よりもUC活性が高く[3]、DPHに比べてUC量子効率が一桁以上高いうえに、UC活性を示す励起波長域が広いことが知られている。従って、UC量子効率と励起光強度依存性のデータを詳細に得ることができ、UC活性の指標となる励起光の閾値強度と飽和UC量子効率[4]の算出が可能である。このように、UC活性が高い発光体に環置換基を導入することで、増感剤と組み合わせて高いUC発光特性を発現する系を見い出し、UC発光量子効率の向上および発光波長チューニングを行うための発光体の分子設計指針を得ることを目的とする。

本研究成果によって、UC活性を示す発光体の分子設計指針を確立し、発光体分子への環置換基導入効果とUC活性との相関に関する新たな学問体系の構築に資すると期待される。

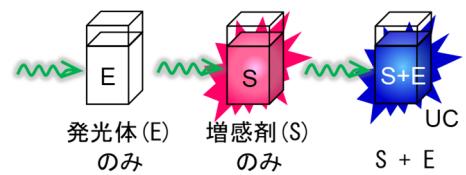


図1. 緑色光入射した際の発光イメージ

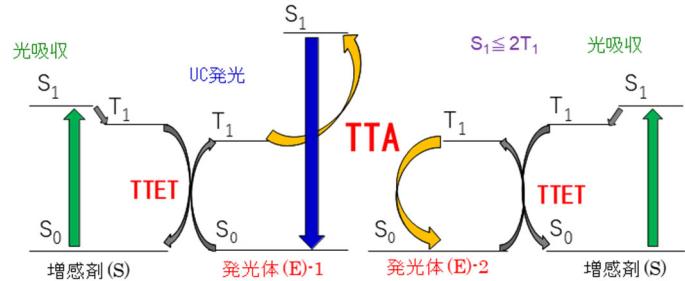
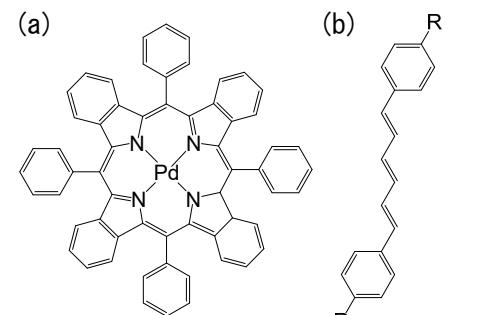


図2. UC発光機構のイメージ図



PdTPBP:増感剤（S） DPH:発光体（E）

図3. 増感剤とDPHの基本骨格

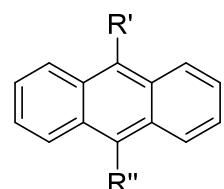


図4. アントラセン誘導体の基本骨格

2. 経過

(1) 発光体分子の合成と同定：

アントラセンの9位と10位にいくつかの置換基を導入した発光体の合成は、鈴木・宮浦カップリング反応を用いて、研究分担者が実施した。計7種類の発光体分子を合成した。得られた発光体分子を精製した後に、 CDCl_3 に溶解し、 ^1H と ^{13}C NMR測定を行い、得られた化合物を同定した。

(2) 発光体の蛍光発光特性評価：

合成した発光体の蛍光発光特性は申請者が評価した。まず、紫外可視吸収と蛍光発光特性を評価し、蛍光量子収率と蛍光寿命と一重項準位を決定した。また、発光体の三重項準位は、Gaussianを用いた量子化学計算結果から得た。

(3) UC 発光特性評価：

合成した発光体のUC発光特性も申請者が評価した。増感剤分子を添加した発光体溶液にCWレーザー光を入射し、入射光波長よりも短波長であるUC発光スペクトルを観測し、UC量子効率を求めた[4]。具体的には、増感剤と発光体の混合溶液を作製し、雰囲気制御されたグローブボックス内で三重項をクエンチする溶存酸素を除去し、CWレーザー光を励起光として入射することでUC発光特性を評価した。増感剤分子としては、図5に示したような、白金オクタエチルポルフィリン(PtOEP)などのポルフィリン誘導体を用いた。また、UC量子効率の励起光強度依存性を観測することで、UC活性の指標となる閾値強度と飽和UC量子効率[4]を得た。さらに、UC発光寿命と増感剤のリン光寿命を測定する、もしくは増感剤の濃度を一定にして発光体の濃度を変化させ、各々の混合溶液のリン光スペクトル強度を測定することで得られるStern-Volmerプロットを解析することで、三重項・三重項エネルギー移動(TTET)量子収率を算出した[4]。UC量子効率とTTETの量子収率と蛍光の量子収率から、TTAの量子収率を算出した[3]。これらの結果から、それぞれの発光体の一重項・三重項準位とUC量子効率およびTTET、TTA各過程の量子収率との相関について解明し、高いUC量子効率を有する発光体分子の分子設計指針を得た。

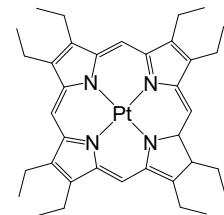


図5. PtOEPの構造

3. 結果と考察

一例として、合成した発光体分子の一つと増感剤分子を混合し、緑色のCWレーザー光を入射したときに得られたUC発光の写真を図6に示す。入射光よりも短波長である、青色のUC発光が得られていることが分かる。蛍光量子収率が既知である蛍光色素溶液をリファレンスとして、UC量子効率を得た。

UC発光強度の励起光強度依存性を測定し、文献4、式36に従いカーブフィットすることで、閾値強度が得られた。さらに文献4、式28, 33より飽和UC量子効率を得た。図7はカーブフィットの一例である。その結果、置換基導入により、飽和UC量子効率がチューニングできることが判明した。さらに、Stern-Volmerプロットの解析等で三重項・三重項エネルギー移動(TTET)量子収率を算出したところ、TTET量子収率は、置換基導入の影響をほとんど受けないことが判明した。飽和UC量子効率とTTETの量子収率と蛍光の量子収率から、TTAの量子収率を算出したところ、一部の発光体分子を除けば、TTAの量子収率が飽和UC量子効率に影響を及ぼしていることが判明した。

発光体の三重項準位を量子化学計算により求めたところ、発光体の一重項準位と三重項準位のエネルギー準位と、TTAの量子収率との間に相関があることが分かった。

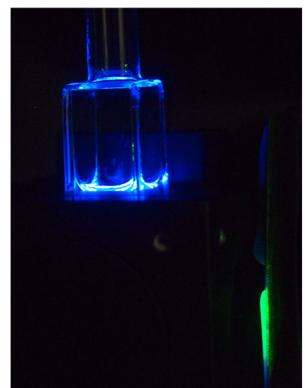


図6. 新規合成した発光体と増感体分子の混合溶液からのUC発光

TTA の過程が飽和 UC 量子効率に影響を及ぼしていることが現時点で判明したが、TTA 過程は非常に複雑であり、粘度、三重項励起状態である 2 つの発光体分子の拡散など、数多くのパラメーターが絡んでいると考えられる。今後は理論に詳しい研究者らと共同研究を展開することで、TTA の過程と飽和 UC 量子効率との関係について、さらなる考察を行う必要があると考える。

本研究で合成した発光体と混合する増感剤分子の種類、および、励起波長を変化させて同様の実験を実施しており、現在結果を解析中である。増感剤分子や励起波長を変化させることで、UC 素過程に関して、さらなる知見が得られると期待される。

本研究成果が発展することで、UC 活性を示す発光体の分子設計指針を確立するとともに、将来的には理論と実験の協奏による発光体分子への環置換基導入効果と UC 活性との相関に関する新たな学問体系の構築に資すると期待される。

なお、所属部署による実験室スペース集約化の方針に伴い、光学測定実験装置類一式を 2024 年 12 月から 2025 年 4 月まで移設および光学系調整することとなり、この間発光特性評価実験がほぼ停止した。さらに、移設の際に、本研究遂行に必須である絶対量子収率測定装置をオーバーホールする必要があることが判明したが、繁忙期だったためにメーカー側で技術者の日程確保ができず、4 月中旬まで修理役務が完了しなかった。上記の事由により、論文化、学会発表等の成果発表が遅れている状況である。

【参考文献】

- [1] D. V. Kozlov, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* (2004) 2860.
- [2] T. Mizokuro, K. Kamada, Y. Sonoda, *Physical Chemistry Chemical Physics* **24** (2022) 11520.
- [3] T. Miyashita, P. Jaimes, A. Mardini, M. Fumanal, M. L. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14** (2023) 6119.
- [4] Y. Murakami, K. Kamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 18268.

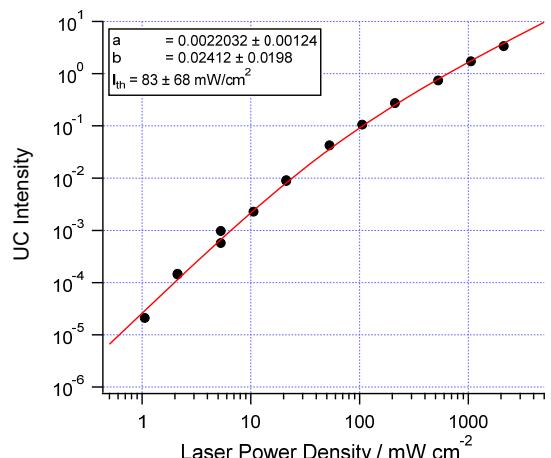


図7. 新規合成した発光体の一種と増感体分子の混合溶液の励起光強度依存性と UC 発光強度との関係