

氏名	平田修造
所属機関	東京工業大学大学院理工学研究科
研究題目	低パワーの非コヒーレント光による高効率エネルギーアップコンバージョン

1. 研究の目的

エネルギーアップコンバージョン(UC)材料とは長波長域の光を吸収した際に、それよりも短波長域に発光を示す材料のことを指す。このような現象は通常は瞬時強度の強いパルスレーザーからの光を照射した時に生じる現象として知られている。一方で、近年三重項三重項消滅(TTA)過程を利用した UC 材料が報告されてきている。しかしこの材料においても、太陽光や発光ダイオードのような身の回りで広く使われる 1 mW/cm^2 程度の光照射下では UC の変換効率が著しく低いという問題がある。

本研究では、 mW/cm^2 レベルの非コヒーレント光によって高効率で UC が生じる材料の構築を目的とする。具体的には、最低励起一重項と最低励起三重項のエネルギー差が小さい分子をドナー(D)として、可視域に吸収を持たない平面性の高い芳香族をアクセプター(A)として、その両者をヒドロキシステロイドホストにドープしたホストゲスト材料を用いる。このような材料では、A の三重項励起子の寿命が秒オーダーと著しく長いために、A の三重項励起子が蓄積しやすく、弱い照射光により A の TTA 過程を作り出すことで、弱い光強度により UC を生じさせることが可能になると考えられる。

このような機能を持つ材料が実現されると、将来的に現在太陽光発電において発電に寄与していない近赤外光をより発電に寄与させることができ、再生エネルギーへの貢献が期待される。さらに、この材料は体内透過性の高い近赤外光を吸収して活性酸素が発生される材料にもなるため、光線力学療法へ応用でき、これにより体内深部の癌治療の簡易化や治療に対する患者の負荷低減など高齢化社会の医療問題への貢献も期待される。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

図 1a に示すような最低励起一重項状態(S_1)と最低励起三重項状態(T_1)のエネルギー差(ΔE_{ST})が小さい FIr6 を D として、 ΔE_{ST} が大きい dibenzo[*g,p*]chrysenes の重水素化置換体を A として、非晶性のヒドロキシステロイドである β -estradiol に一緒にドープされたホストゲスト材料の薄膜を作製した。この材料中の D と A のエネルギーダイアグラムを図 1b に示す。444 nm の青色の光をこの薄膜に照射すると、その光は D にのみ吸収され(図 1b の①)、その後 D での 100%の項間交差の後(図 1b の②)、A へ三重項三重項エネルギー移動(図 1b の③)により A の三重項励起子が形成される。A の三重項励起子の寿命は β -estradiol のように分子間水素結合を有する非共役系の剛直ホスト中では 1 秒以上と長くなるため、A の三重項励起子が材料中に蓄積される(図 1c の④)。照射光強度の増加とともに A の T_1 同士が拡散して衝突することで TTA が生じる(図 1b および c の⑤)。その後 A の S_1 が形成され、A の蛍光である 375 nm にピークを持つ青紫色の発光が生じると考えられる(図 1b および c の⑥)。

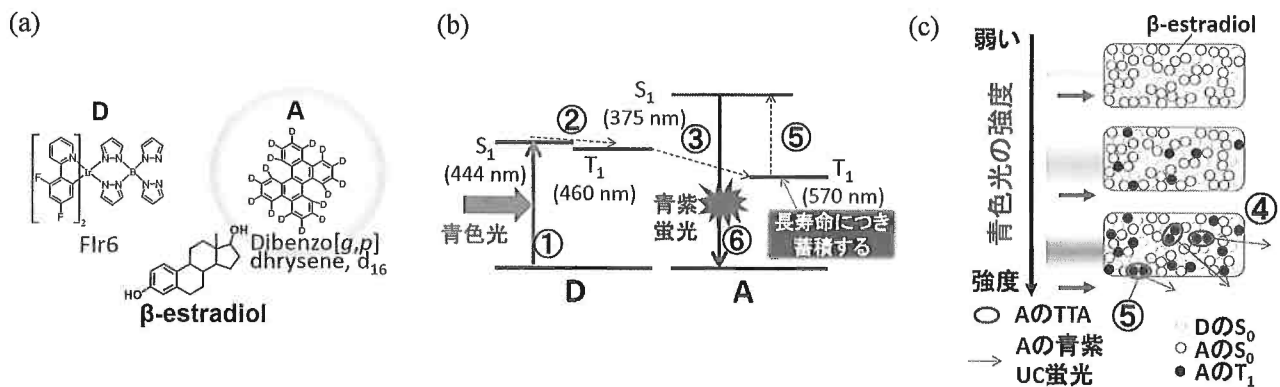


図 1 用いた材料やそのエネルギーダイアグラムおよび UC 過程の説明. (a)材料中に用いられた分子の構造. (b) D と A のエネルギーダイアグラム. (c) 光増感による A の三重項励起子の蓄積の様子と UC 発光までのメカニズム.

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

図 2 には 444 nm の光で励起した場合のりん光スペクトルとりん光ディケイを示す。このりん光は A のみを β -estradiol にドープした場合のスペクトルに一致し、1.4 秒の寿命を有するりん光発光が観測される。A は 444 nm に吸収を持たないため、D から A への三重項三重項エネルギー移動(図 1b の②)が生じ、A の長寿命の三重項励起子が形成されていることがわかる。D のりん光のクエンチの割合から D から A へのエネルギー移動効率は 81% であった。図 3 は材料に 444 nm の光を照射して停止した直後の材料の過度吸収スペクトルの変化である。この過度吸収スペクトルの形状は A の TT 吸収スペクトルの形状に一致し、さらにその減衰寿命が 1.4 s であることから材料中への A の三重項励起子の蓄積が裏付けられた。

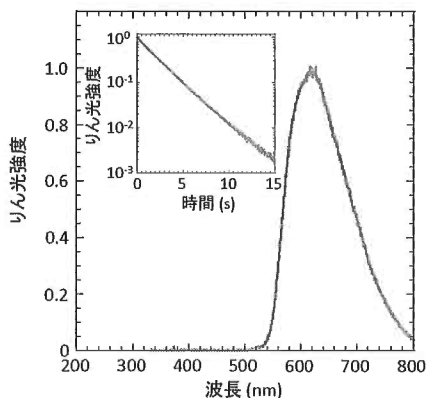


図 2 材料に 444 nm の光を照射して停止した直後に観測されるりん光スペクトル。図中はそのりん光のディケイを示す

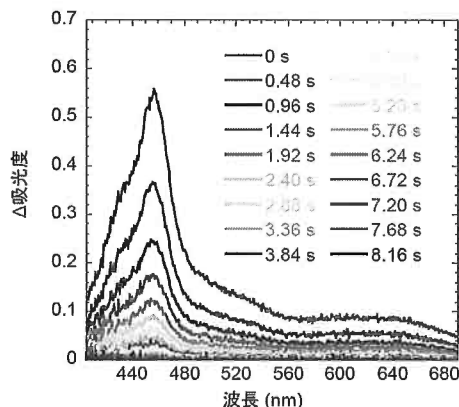


図 3 444 nm の光を 100 mW/cm^2 の強度で照射し、停止した直後の過度吸収スペクトルの時間変化。

図 3 の TT 吸収の吸光度から A の三重項励起子の蓄積濃度を算出したところ、 100 mW/cm^2 の光照射の環境下では、材料中に平均 10^{-3} M の A の三重項励起子が蓄積されていることがわかった。このような低パワー光の光照射による高密度な励起子蓄積は初めての報告である(成果論文 1)。

図 4 はりん光ディケイの強度依存性である。強度増加とともに初期のディケイが減少していく。TTA の理論に基づきフィッティング(図 4 の実線)を行うと実測のプロットと一致することから、A の TTA が生じていることが確認できる。図 5 は 444 nm の照射光強度と A の TTA の効率の関係である。 100 mW/cm^2 以上の照射強度では 10%以上の TTA の効率が確認されている。A の蛍光量子収率は 20%であることから、TTA による励起子失活の 50%が S_1 励起子の形成に用いられるとすると 1.0%の UC 発光効率が観測されるべきである。しかし、実際の 375 nm 付近の遅延蛍光の量子収率は 0.1%以下とほとんど観測されなかった。この理由として、TTA が発生するための 2 つの T_1 が相互作用した状態が形成されてはいるが、そこから一つの S_1 が形成される過程が生じる効率が著しく低くなっている、もしくは TTA が生じていて A の S_1 は形成されているが D へ逆エネルギー移動することで失活していることが挙げられる。後者は D の濃度を低くしても A からの UC 発光は観測されないことから理由ではない。それゆえ、前者が UC 発光が生じにくい理由であることが確認された。このような TTA 効率から見積もられるよりも UC 発光収率が大きく低下するという現象は他の D と A をステロイドホストにドープした場合も確認される。

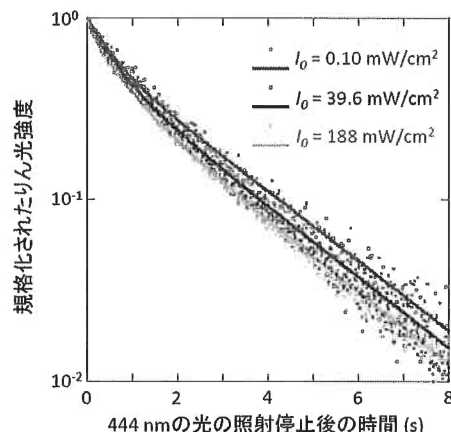


図 4 材料のりん光ディケイの照射光強度依存性。 I_0 は照射光強度を示す。

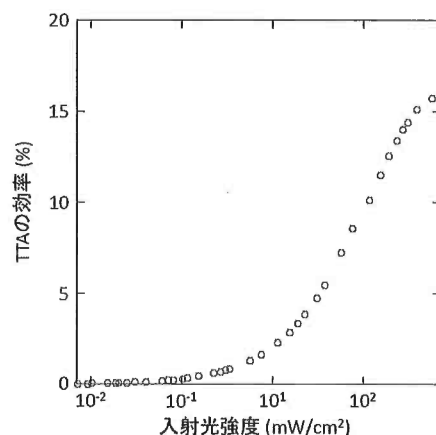


図 5 入射光強度と TTA の効率の関係

3. 研究の結論、今後の課題

[研究の結論]

本研究では、最低励起一重項と最低励起三重項のエネルギー差が小さい D と、可視に吸収を持たない平面性の高い芳香族を A として、その両者をヒドロキシステロイドにドープしたホストゲスト材料において、A の長寿命な三重項励起子を利用した光子 UC 特性を評価した。

D から A の光増感による A の秒に迫る長い三重項励起寿命に伴い、 mW/cm^2 レベルの光を D に吸収させることにより A の三重項励起子を材料中に高濃度蓄積させることが可能になった。照射光強度を増加させていった際に観測される A のりん光ディケイの形状の変化から、高確率で TTA 過程が A で生じていることが確認され、そのディケイ変化および A の三重項励起子の濃度から、 100 mW/cm^2 の照射光強度で A の三重項励起子の 10% 近くが TTA に寄与していることがわかった。しかし、材料薄膜からの UC 発光の量子収率は 0.1% 以下と著しく低かった。

以上の定量測定から、固体系の状態では A における TTA 発生過程と TTA 発生後に一つの A の S_1 が独立に形成される過程は分けて考えるべきであり、特に後者の制御が固体材料の UC 過程を制御するための重要な因子であることが確認された。

[今後の課題]

より低いパワーの照射光により UC を目指す場合、拡散律速に基づく TTA の系では理論的に難しい段階に来ているため固体材料系の開拓が望ましい。固体系においては良好な D から A のエネルギー移動効率や A の長い励起子寿命が実測されているが、UC の効率が低く、また UC 発生の閾値も低いものから高いものまでまばらである。この理由として、固体系の D と A からなる UC 材料においては、励起子拡散や TTA 過程の中身に曖昧な点が多いことが挙げられる。具体的には(1)A の励起子の拡散距離、(2)TTA が生じる確率、(3)TTA 発生後に A の S_1 が独立にふるまうための確率の 3 つの過程が混在している。(1)に関しては一部の結晶においてイメージとして実測された例があるが、UC 材料系に広く用いられる分子系においては報告されていないため、どのような分子および結晶配置が良好なのか統計的な整理が重要になると考えられる。(2)と(3)に関してはまとめられて計測されているため、この個々を独立に議論することが可能な計測法が重要になると考えられる。またその測定を通してどのような分子設計やその凝集構造の設計が必要となるのかの一般化が必要になると考えられる。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

UC 材料が目的で記載したエネルギーや医療問題を改善するための材料となるためには、1 mW/cm²で最大且つ大きな UC 効率を示すような材料の構築が重要になると考えられる。これを達成するためには、固体状態の励起子寿命且つ励起子拡散に優れた系が今後重要になっていくと考えられ、さらに長時間の耐久性の確保という点においても、ガスバリア性に優れた固体もしくは結晶材料が必要になると考えられる。本研究成果の特性は、そのような高性能の UC 材料に対して依然大きな障壁がある。しかし、本研究は固体材料系の三重項三重項消滅過程およびそこからアップコンバージョン過程の曖昧な部分を解明していく点において有益な情報の一旦を担っていると考えられる。

4. 2. 学術的価値

今後低い光強度で UC を効率よく得るためには、液体状態の拡散律速に基づく TTA を利用した系では理論的に困難と考へてられている。それゆえ、固体材料における長寿命の励起子や高効率な励起子拡散が必要となると考えられる。本研究のように長寿命の三重項励起子を用いるだけでは、低パワーでの高効率な UC 発光を得ることはできなかった。しかし、固体状態のような分子運動性が低い環境場における TTA 過程で、三重項励起子の失活過程の収率とその後に形成される 1 つの S₁ の形成収率とが大きくかけ離れるということが明確になった。このような知見は、低パワーの光による高効率 UC 材料の開発のための重要な制御すべきパラメーターであると考えられるため、学術的に重要な価値を含むものであると考えられる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

学術論文(*はコレスポンディングオーサー)

- 1) S. Hirata*, K. Totani, T. Yamashita, C. Adachi, M. Vacha*, Large Reverse Saturable Absorption under Weak Continuous Incoherent Light, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 938-946.
- 2) S. Hirata*, M. Vacha, Large Transmittance Change Induced by Exciton Accumulation under Weak Continuous Photoexcitation, submitted to *Adv. Opt. Mater.*

著書(*はコレスポンディングオーサー)

- 1) 平田修造*, 室温長寿命励起子を利用した光機能材料の創製, 日本化学会機関誌「化学と工業」, 飛躍する若手研究者, 2015 年 11 月号.
- 2) 平田修造*, 室温りん光, 先端 有機半導体デバイス—基礎からデバイス物性まで—, 第 6 章 1 項, オーム社, 2015, 602-609.
- 3) 平田修造*, 長い励起状態を利用した光機能性材料, 月刊機能材料, シーエムシー出版, **2015**, *35*, 41-48.
- 4) 平田修造*, 長寿命発光-遅延発光の原理, 光化学の事典, 第 2 章 2 項, 朝倉書店, **2014**, 42-43.

その他

- 1) A. Qin, B. Z. Tang, Nonlinear optics: Modulating optical power, News & views in *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 917.
- 2) Highlighted by noteworthy chemistry, <http://www.acs.org/content/acs/en/noteworthy-chemistry/2014-archive/october-27.html#nc3>.