

三重項-三重項消滅アップコンバージョン収率の反応速度論に基づく解析と発光体分子におけるアルキル鎖付加の効果

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 玉井研究室 櫻井 亮彦

【序論】 アップコンバージョン (UC) とは、複数の低エネルギー光子から 1 個の高エネルギー光子を生み出す過程である。近年、三重項-三重項消滅 (TTA) を経た遅延蛍光によるアップコンバージョン (TTA-UC) が数%台の高い発光収率を示すため注目されている¹⁾。TTA-UC とは、励起光を吸収して三重項を生成する増感体分子からのエネルギー移動によって、生成した発光体分子の励起三重項同士で TTA が

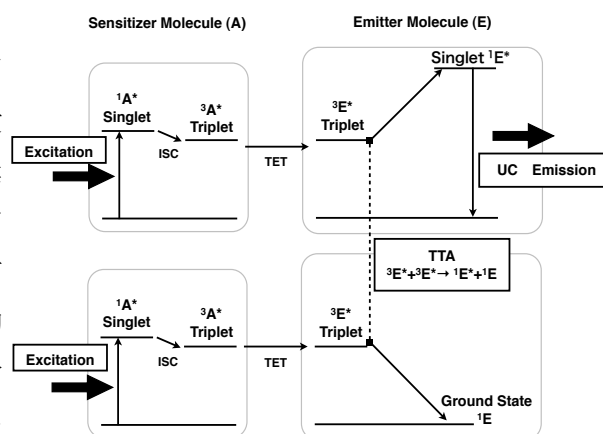


図 1 TTA-UC 過程におけるエネルギー準位図

起こり、励起光よりも短波長での遅延蛍光が得られる過程である (図 1)。励起光を吸収する増感体分子には高速な系間交差を起こすポルフィリン等の金属錯体が、遅延蛍光を発する発光体分子には蛍光収率が高く三重項準位が励起一重項準位の半分程度である縮環芳香族系分子 (アセン系) がよく用いられている。アセン系の代表例としてはアントラセンが用いられるが、アントラセンに比べて 9,10 位にフェニル基を置換した 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) の方が光安定性に優れており、高い UC 発光収率得られることが分かっている²⁾。DPA の光安定性はアルキル鎖保護によりさらに向上するため³⁾、本研究では発光体分子のアルキル鎖保護が TTA-UC 特性にどのような影響を及ぼすのかを調べた。また、UC の発光収率は励起光強度に依存することから⁴⁾、反応速度論に基づいて解析を行い、実験結果で得られた発光収率の励起光強度 (励起レート) 依存性を確認し、励起光強度に依存しない試料特有のパラメータを抽出することを試みた。

【実験】増感体分子として白金-テトラエチルポルフィリン (PtOEP, 2 μM , M は mol/dm^3 , 図 2), 発光体分子としてアルキル鎖 (炭素数 7) で保護された DPA (sDPA, 200 μM) を含む DMSO 溶液をガラスセル中に封入し、真空脱気したものを試料として用いた。また参照試料として無保護の DPA を用いた溶液を同様に調製した。これら試料を

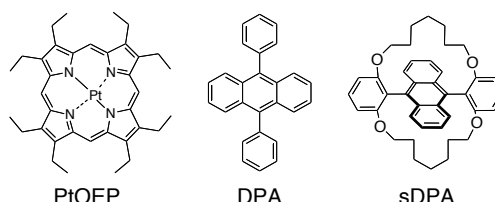


図 2 用いた代表的な化合物の構造

LED 光源 (532 nm, 連続光) を用いた光学系で励起して、発光スペクトルの励起光強度依存性を測定した。UC 量子収率は相対法による蛍光量子収率測定と同じ手法で算出した。

【結果】sDPA を用いた試料でも励起光より短波長の青色発光が観測され (図 4), TTA-UC が起きていることが確認できた。sDPA 試料の UC 量子収率は全ての入射光強度域で DPA 試料より高く、最大入射パワー (4 mW) で 15% に達した (図 5)。なお図 5 では、以下に示す理論式での取り扱いを容易にするため、励起に用いた入射パワー (横軸) を増感体が励起される励起レートに換算して示してある。4 mW は 31×10^{-6} M/s に相当する。図 1 のメカニズムに基づく反応速度論の結果から UC 量子収率は、

$$\Phi_{UC} = \Phi_{UC}^{\infty} \left\{ 1 + (1 - \sqrt{1 + 8k_{ex} / k_{1/2}}) / (4k_{ex} / k_{1/2}) \right\} \quad (1)$$

で表される⁴⁾。 k_{ex} は励起光強度より計算される励起レートである。 Φ_{UC}^{∞} は励起光強度を増大させた場合の極限值 (試料の限界 UC 量子収率) である。 $k_{1/2}$ は Φ_{UC}^{∞} の半分となる Φ_{UC} を与える k_{ex} の値であり、 k_{ex} が小さい程、低い励起光強度で高い UC 収率が得られることを意味している。式(1)は実験結果から得られた UC 量子収率の強度依存性をよく再現した (図 5)。これから DPA と sDPA を含む試料の Φ_{UC}^{∞} はそれぞれ 10 % と 20 %、 $k_{1/2}$ は $7 \mu\text{M/s}$ 、 $3 \mu\text{M/s}$ と求まった。この結果は Φ_{UC}^{∞} 、 $k_{1/2}$ とも sDPA 溶液の方が高い UC 量子収率を与え得ることが分かり、低強度でも高い UC 量子収率が得られることを示している。このように Φ_{UC}^{∞} と $k_{1/2}$ を用いて異なる試料の特性を励起光強度の指定なしに比較することができる。

sDPA, DPA における Φ_{UC}^{∞} の違いの原因を調べた結果、TTA 過程における一重項生成割合 ϕ_{TTA} (sDPA 24%, DPA 12%) に起因していることが明らかになった。この割合はスピン統計から 11.1% が上限とも言われているが、両方ともそれを越える値が観測された。講演ではアルキル鎖の炭素数の異なる sDPA 異性体を用いた場合の結果も含めて議論する予定である。

1) Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 516, 56.

2) S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 143903.

3) Y. Fujiwara, R. Ozawa, D. Onuma, K. Suzuki, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2206.

4) 鎌田賢司, 櫻井亮彦, 日本化学会第 93 春季年会, **2013**, 4G8-37.

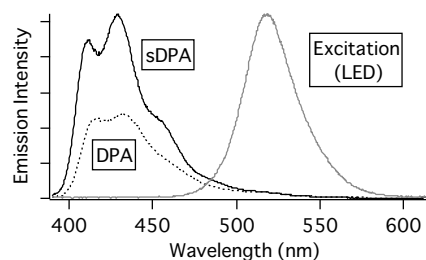


図 4 LED 光励起による DPA, sDPA の UC 発光スペクトル

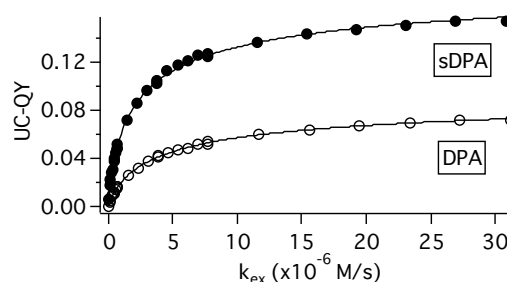


図 5 DPA と sDPA の UC 量子収率の励起レート k_{ex} 依存性