

1P121

三重項-三重項消滅に基づく

フォトン・アップコンバージョン機構に関する理論的研究

(筑波大・計算セ¹, 産総研・無機機能², 阪大院・基礎工³)

○佐藤竜馬¹, 鎌田賢司², 岸 亮平³, 北河康隆³, 中野雅由³, 重田育照¹

Theoretical Studies on Photon Up-conversion Mechanisms via Triplet-Triplet Annihilation in Solution

(Center for Computational Science, Tsukuba Univ¹, Inorganic Functional Materials
Research Institute, AIST², Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ³.)

○Ryuma Sato¹, Kenji Kamada², Ryouhei Kishi³, Yasutaka Kitagawa³,
Masayoshi Nakano³, Yasuteru Shigeta¹

【序】 低エネルギーの光を高エネルギーの光へ変換する技術としてフォトン・アップコンバージョン (UC) 過程がある。近年、三重項-三重項消滅 (TTA) に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) 過程に対しては、可視領域から近赤外領域の光を効率良く吸収し三重項状態へ変換する増感剤 (ドナー)、および、TTA を介して一重項励起 (S_1) 状態からの強い蛍光を発する発光体 (アクセプター) の組み合わせが数多く見出され、太陽光レベルの弱い光を利用できるようになってきた。TTA-UC は、三重項励起 (T_1) 状態にあるアクセプター同士が拡散・衝突することで TTA が生じ、 T_1 よりもエネルギー状態の高い S_1 から発光する機構である¹。TTA-UC は主に分子の拡散が容易な溶液系を中心に研究が進められてきた²。しかし、溶液系では溶存酸素による失活など実用化に向けて解決しなければならない問題がある。近年、この問題を解決するために新たな誘導体が提案され、それらを用いることで反応効率が向上するという実験結果が得られたが、溶存酸素による失活を防ぐという理由だけでは説明できない結果も得られている³。そこで本研究では溶液系における TTA-UC のメカニズムを分子動力学 (MD) シミュレーションと電子状態計算を用いて理論的に調べた。

【理論】 本研究では溶液系において研究が進められている白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) と 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) の組み合わせを中心

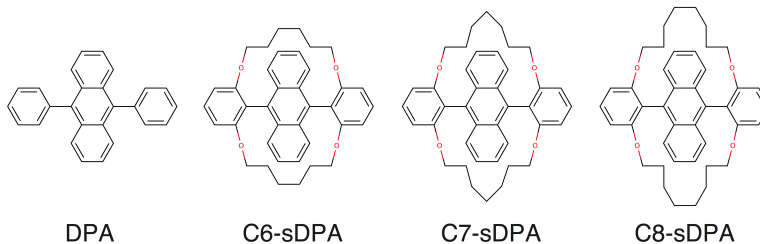


図 1. DPA および C_n -sDPA の構造

に研究を進めた。図 1 に示すように近年新たに提案された DPA の二つのフェニル基にエーテル結合を介して炭素鎖数 n のアルキル基で架橋した C_n -sDPA についても解

析を進めた。TTA が生じるためにはエネルギー整合条件として、アクセプター分子の励起三重項状態のエネルギーの2倍が励起一重項状態のエネルギーよりも大きくなる
ことが必須である ($\Delta E > 2 \times E_{T1} - E_{S1}$)。そこで、各分子に対して
PCM-(TD-)CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d,p)//PCM-B3LYP-D3/6-31G(d) レベルで ΔE を調
べた。次に各分子の溶液中での挙動を調べるために MD シミュレーションを実行し各
分子の拡散係数を見積もった。さらに、TTA-UC の過程における TTET、TTA は電子
交換機構によって生じるため、本研究では分子間の距離および分子配向を調整したモ
デル構造に対して下記の式 (1) を用いて電子カップリング (T_{DA}) を見積もった。

$$T_{DA} = C_D^i C_A^f (H_{DA} - E_{S_{DA}}) + C_D^i C_A^f \sum_{\mu\nu} D_{\mu}^{\dagger} G_{\mu\nu} A_{\nu} \quad (1)$$

C_D^i, C_A^f は始状態、終状態の分子軌道係数、 H_{DA} は系のフォック行列、 E はトンネリ
ングエネルギー、 S_{DA} は重なり積分である。 $D_{\mu}^{\dagger}, A_{\nu}, G_{\mu\nu}$ はそれぞれ Stuchebrukhov と Marcus
にならって表記している⁴。

【結果・考察】 エネルギー整合
条件は DPA, C6-, C7-, C8-sDPA それ
ぞれ、0.27, 0.22, 0.23, 0.23 eV となり
条件を満たすことが確認できた。し
かし、 ΔE の値からは TTA の反応
効率に対する優位性が確認できな
かった。次に各分子の溶液中での拡
散係数は、DPA, C6-, C7-, C8-sDPA
それぞれ 0.983×10^{-10} , 0.752×10^{-10} ,
 0.803×10^{-10} , 0.867×10^{-10} ($m^2 \cdot s^{-1}$)とな

った。このことから DPA が最も拡散・衝突が起こりやすいことが確認できた。しかし
実験結果では、DPA よりも C7-sDPA のほうが、反応効率が良いことが示されてお
り³、反応効率は拡散係数のみで決定されていないことがわかった。各分子に対する
 T_{DA} の値を図 2 に示す。 T_{DA} の結果から C7-sDPA が他の分子に比べ大きな値を示すこ
とが確認できた。以上よりアルキル鎖が溶存酸素による励起三重項状態の失活を防ぐ
ことと、拡散係数、 T_{DA} の計算結果から総合的に C7-sDPA が最も反応効率が高くなる
ことが示唆できる。さらに、TTET における PtOEP から DPA、Cn-sDPA への T_{DA} の解
析も進めている。詳細ならびに結果については当日発表する。

【参考文献】

1. S. Balushev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 143903.
2. F. N. Castellano *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2560.
3. 櫻井亮彦, 鎌田賢司, 藤原 寛, 小林健二, 2013 年光化学討論会, 3A08.
4. A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 2946.

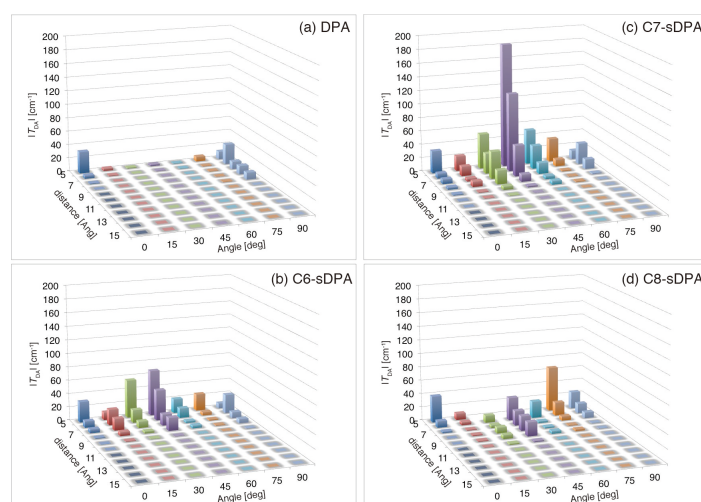


図 2. 各分子における電子カップリングの値