

## 三重項-三重項消滅によるフォトン・アップコンバージョン の高効率化に向けた反応機構の理論的解析

<sup>1</sup>筑波大計算セ, <sup>2</sup>産総研無機機能, <sup>3</sup>分子研

○佐藤竜馬<sup>1</sup>, 鬼頭-西岡宏任<sup>1</sup>, 鎌田賢司<sup>2</sup>, 柳井 毅<sup>3</sup>, 重田育照<sup>1</sup>

### Theoretical Approach to High-Efficiency Triplet-Triplet Annihilation based Upconversion

○Ryuma Sato<sup>1</sup>, Hiroataka Kitoh-Nishioka<sup>1</sup>, Kenji Kamada<sup>2</sup>, Takeshi Yanai<sup>3</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center for Computational Sciences, The University of Tsukuba, Japan

<sup>2</sup>IFMRI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Japan

**Abstract:** The derivatives of 9,10-diphenylanthracene of which phenyl groups are connected each other in loop-like manner with alkyl chain (*C<sub>n</sub>-sDPAs*) were experimentally clarified to have higher quantum yield of the triplet-triplet annihilation based photon-upconversion (TTA-UC) than the unsubstituted DPA, in crystalline solid as well as in solution. However, the reason why *C<sub>n</sub>-sDPA*, especially *n*=7, gives high TTA quantum efficiency is still unknown. We analyzed the reaction mechanism of the TTA process for DPA and *C<sub>n</sub>-sDPAs* using the molecular dynamics simulation and the quantum mechanical calculation. It was found that *C<sub>n</sub>-sDPAs* have high reaction rate in broader conditions than DPA does.

【序】 太陽電池やその他の太陽光を利用した光デバイスの高効率化に向けた技術の開発が盛んに行われている。なかでも太陽光の可視・近赤外領域を利用して低いエネルギーの光子から高いエネルギーの光子へと変換するフォトン・アップコンバージョン (UC) を起こす機構として三重項-三重項消滅 (TTA)が注目されている。TTA-UCは次のような反応過程によって生じる。(1) 増感剤が太陽光エネルギー ( $h\nu$ ) を吸収し、基底状態から励起一重項状態となる ( $S_0 \rightarrow S_1$ )。その後、項間交差によって  $S_1$  から励起三重項状態へと変わる ( $S_1 \rightarrow T_1$ )。(2)  $T_1$  になった増感剤から発光体へ三重項-三重項エネルギー移動 (TTET) が起こり、増感剤は  $S_0$ 、発光体は  $T_1$  になる。(3) 同様の過程によって  $T_1$  になった発光体同士が拡散・衝突すると TTA が起こり、一方は  $S_1$ 、もう一方は  $S_0$  となり、 $S_1$  となった発光体から蛍光が生じる ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$ )。このときの光の波長は初期に吸収した光の波長よりも短い ( $h\nu' > h\nu$ )。

TTA-UC の研究において、増感剤として白金またはパラジウムオクタポリフィリン (Pt または PdOEP)、発光体として 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) がよく用いられている。この組み合わせは溶液中で太陽光レベルの光の強度でも UC 発光が観測されているが、溶液系では空気中の酸素による消光のため反応効率が著しく低下することも知られている。近年、新たに DPA のフェニル基をアルキル鎖で架橋した *C<sub>n</sub>-sDPA* が合成された (*n* はアルキル基の個数) [1]。 *C<sub>n</sub>-sDPA* は、溶液系、結晶系において DPA よりも UC 発光 の反応量子収率 (UC-QY) が高いことを見出しているが [2, 3]、その分子論的メカニズムは解明されていない。

**【方法 (理論)】** 本研究では、TTA-UC の反応機構を分子レベルで解明することを目的としている。そこで、量子化学計算および分子動力学計算を用いて、溶液系において TTA-UC の分子メカニズムを解析した。具体的には、TTA は電子交換機構で起こるため DPA および  $C_n$ -sDPA の二量体モデルに対して、電子が移動する際の電子移動速度 ( $k_{ET}$ ) を Marcus 理論から見積もった (式 1)。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{DA}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (1)$$

ここで電子カップリング行列要素 ( $T_{DA}$ ) はフラグメント分子軌道法および FMO-LCMO 法を用いて算出された。このときの TTA 反応時間 ( $\tau = 1/k_{ET}$ ) の分子間距離の依存性や分子配向の依存性を調べた。一方、分子動力学計算を用いて溶液内 (ジメチルスルホキシド) における分子間距離の分布や拡散係数を見積もった。分子動力学計算には Amber14 を、量子化学計算には Gaussian 09 および GAMESS を用いた。

**【結果・考察】** 本研究では、DPA および  $C_n$ -sDPA ( $n=6, 7, 8$ ) のモデル構造に対して  $\tau$  を算出し、分子配向および距離との依存性を評価した。 $\tau$  の計算結果を図 1 に示す。分子配向による依存性については、DPA では 90 度のときに他の角度より 1 桁ほど速いことがわかった。 $C_n$ -sDPA では 15~60 度と幅広い角度において DPA よりも速いことが確認できた。距離の依存性については、 $C_n$ -sDPA は 13Å 程度までナノ秒オーダーであったが、一方 DPA は 11.5Å 程度までであった。このことは、 $C_n$ -sDPA は DPA よりも分子間距離が離れていても TTA が起こり得る、かつ TTA が起こり得る分子配向も範囲が広いことを示唆している。よって  $C_n$ -sDPA は DPA に比べて UC-QY が高くなると考えられる。

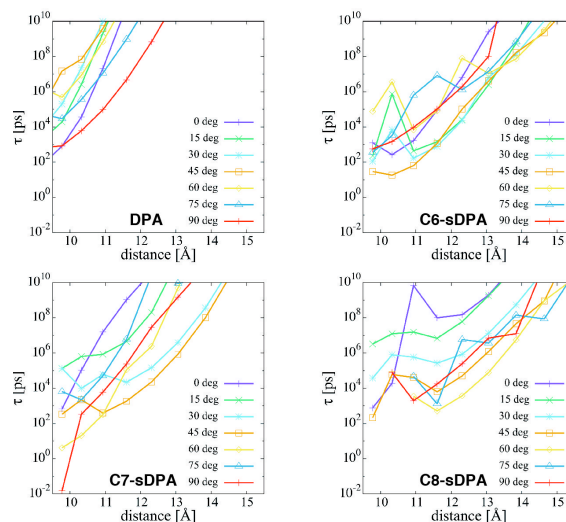


Figure 1. The electron transfer rate constant for DPA and  $C_n$ -sDPAs in TTA.

さらに分子の拡散係数および拡散律速反応時間は表 1 のようになった。どの分子もマイクロ秒オーダーと遅く、一方で実験的に、プロパノール中での DPA の回転拡散時間はおよそ 100 ps と測定されている。このことから溶媒中では、分子同士が並進拡散・衝突するよりも、回転拡散する時間スケールの方がはるかに短い。よって比較的長距離において、分子回転により TTA に好ましい配向になった際に TTA が起こるものと考えられる。発表当日は計算手法および結果の詳細について発表する。

**Table 1.** The diffusion coefficient and the diffusion-limited rate constant for DPA and  $C_n$ -sDPAs.

	DPA	C6-sDPA	C7-sDPA	C8-sDPA
拡散係数 [ $m^2 s^{-1}$ ]	$1.77 \times 10^{-10}$	$0.85 \times 10^{-10}$	$0.88 \times 10^{-10}$	$1.49 \times 10^{-10}$
拡散律速時間 [ $\mu s$ ]	37	77	72	44

### 【参考文献】

- [1] Y. Fujiwara *et al.* *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2206.
- [2] K. Kamada *et al.* *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 83.
- [3] 櫻井亮彦, 阪上祐介, 藤原 寛, 小林健二, 鎌田賢司, **2013**, 光化学討論会, 3A08.