

溶媒中における三重項-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研究

○佐藤 竜馬¹, 鎌田 賢司², 岸 亮平³, 中野 雅由³, 重田 育照^{1,4}

¹筑波大計算セ, ²産総研無機機能, ³阪大院基礎工, ⁴筑波大院数物

rsato@ccs.tsukuba.ac.jp

低エネルギー（長波長）の光を高エネルギー（短波長）の光に変換する技術としてフォトン・アップコンバージョン（UC）が注目されている。UC は、光励起によって三重項状態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が起こり、発光体が励起三重項状態となる。二つの励起三重項状態にある発光体が拡散・衝突することで三重項-三重項消滅（TTA）が引き起こされ、一方の分子は基底状態にもう一方の分子は励起一重項状態となる。その結果、照射された光に比べて短い波長の光を発する機構のことである[1]。近年、可視領域のエネルギーから効率よく TTA-UC を起こす分子の組み合わせの研究や反応効率の向上に向けた分子組織体の研究が行われている。しかし、未だ実際に利用するうえで十分な反応効率を実現できていない。本研究では、TTA-UC の反応機構を分子シミュレーションを用いて調べ、分子・分子集合体レベルで高効率化が見込まれる条件を見いだすことを目的としている。

本研究では、9,10-ジフェニルアントラセン（DPA）とその改良型（二つのフェニル基をエーテル結合を介して炭素鎖 n のアルキル基で架橋: C_n -DPA [2]）について調べた。有機溶媒中における反応量子収率の測定において C7-sDPA が最も反応効率が高いことが示されている[3]。まず、それぞれの分子に対して TTA-UC を起こすためのエネルギー整合条件（励起三重項状態のエネルギーの 2 倍と励起一重項状態のエネルギーの差が正, $2T_1-S_1 > 0$ ）を比較した。電子状態計算は PCM-(TD)-CAM-B3LYP-D3/6-311+(d,p)/PCM-B3LYP-D3/6-31G(d) レベルで実行した。その結果 $2T_1-S_1$ は、DPA では 0.273 eV, C6-sDPA では 0.217 eV, C7-sDPA では 0.231 eV, C8-sDPA では 0.238 eV であった。よって全ての分子が TTA-UC の反応条件を満たしており、

それぞれの分子の $2T_1-S_1$ の値がほとんど同じであることがわかった。次に、我々は分子動力学（MD）シミュレーションを用いて有機溶媒中におけるそれぞれの分子の拡散係数を見積もった。その結果、DPA ($1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C7-sDPA ($1.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C8-sDPA ($0.83 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C6-sDPA ($0.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) の順番で拡散係数が大きいことがわかった。さらに、三重項-三重項消滅が起こる際に二つの発光体間で電子交換機構が働くことから、それぞれの分子の 2 量体に対して電子カップリング (T_{DA}) を見積もり比較した。計算にはモデル構造を用いて、HF/6-31G(d) レベルで実行した。その結果、DPA に比べ C_n -DPA の T_{DA} が大きいことがわかった。さらに距離の依存性に関しては C7-sDPA が長距離でも他の分子に比べ大きい値を示した[図 1]。以上より、拡散係数と T_{DA} の結果から総合的に C7-sDPA の反応効率が最も高くなることが示唆できる。発表においては、MD シミュレーションの解析結果および T_{DA} の解析を進めた結果について議論する予定である。

参考文献

[1] S. Balushev, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 143903 (2006).

[2] Y. Fujiwara, *et al.*, *J. Org. Chem.* **78**, 2206 (2013).

[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.

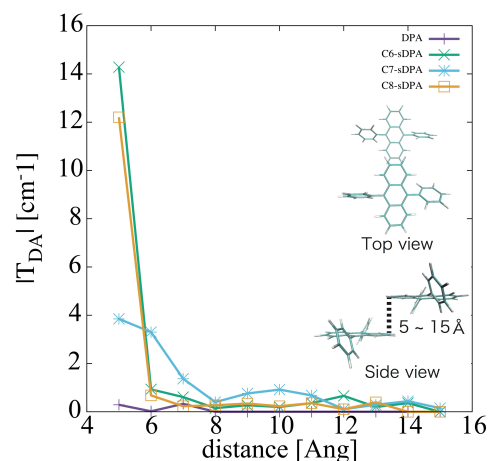


図 1. DPA および C_n -DPA の電子カップリングの距離の依存性