

フォトン・アップコンバージョンを示すMOFの創製

楊井, 伸浩
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

君塚, 信夫
九州大学分子システム科学センター

<https://doi.org/10.15017/1866698>

出版情報：九州大学低温センターだより. 10, pp.2-5, 2016-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：

フォトン・アップコンバージョンを示す MOF の創製

楊井伸浩、君塚信夫

九州大学大学院工学研究院応用化学部門・分子システム科学センター (CMS)

1. はじめに

フォトン・アップコンバージョン(UC)とは、低エネルギー（長波長）の光を高エネルギー（短波長）光に変換する方法論である¹⁾。一分子の2光子吸収や第2次高調波発生は古くから研究されているが、これらは桁違いに強い励起光を必要とする。近年バイオイメージングへの応用が検討されている希土類ナノ粒子を用いた UC 系も、有意な変換効率を出すには数 W/cm^2 以上の強い励起光が必要である。一方、1960年代初頭に見いだされた三重項—三重項消滅(triplet-triplet annihilation, TTA)機構に基づくアップコンバージョン(TTA-UC)は、最近10年間に可視光励起に基づき定量的に励起三重項状態を与える三重項増感剤(ドナー)が探索され、太陽光レベルの弱い励起光を利用できることから注目されている。

TTA-UC のメカニズムを図1に示す。まずドナーが光を吸収し、系間交差 (ISC) により励起三重項状態 ($T_{1,D}$) となる。その後、ドナーからアクセプターへの三重項—三重項エネルギー移動 (TTET) により、アクセプターの三重項励起状態 ($T_{1,A}$) が生成する。この三重項励起状態にある2分子のアクセプターが拡散・衝突して TTA を起こすことにより、 $S_{1,D}$ より高いエネルギーレベルの励起一重項 ($S_{1,A}$) が生成し、アップコンバージョン発光を発する。ここで三重項励起エネルギー移動の各過程 (TTET、TTA) は電子交換(Dexter)機構により進むため、分子は約 1 nm 以下の距離に接近する必要がある。

以上のメカニズムからドナーとアクセプターが満たすべき条件が導かれる。ドナーは高い系間交差効率を示し、TTET を起こしうるほど長い三重項寿命 ($>10 \mu s$) を持つことが望まれる。またアクセプターは TTA を起こせるだけの長い三重項寿命 ($>100 \mu s$) を持ち、 ${}_{1,A}$ からの蛍光量子収率が高いことが必要である。最近では新しいドナー、アクセプターが開発されたことにより、多様な波長範囲に対応可能となってきた(図2)²⁾。

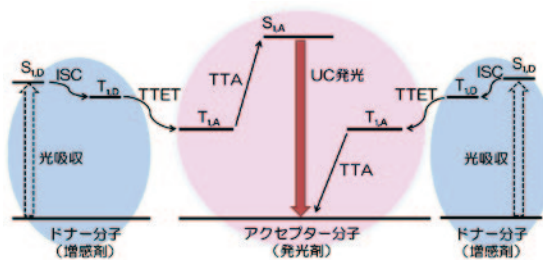


図1 TTAに基づくUCのメカニズム

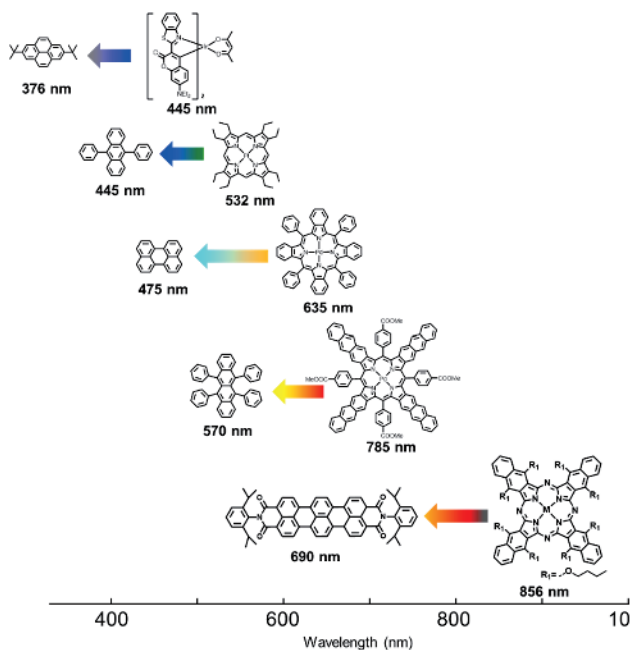


図2 異なるドナーとアクセプターの組み合わせによる多様な波長変換

2. フォトン・アップコンバージョン (UC) の性能評価

UC の性能を考慮する上で重要な指標となるものは、①励起光強度ならびに②量子収率である。通常の 1 光子過程である蛍光やりん光の量子収率は、励起光強度に関わらず一定である。一方、TTA-UC は励起種間の衝突・消滅を含む過程であるため、その効率も励起種の濃度、すなわち励起光強度に依存する。太陽光をアップコンバージョンするためには、数 mW/cm^2 程度の弱い励起光強度において効率良く TTA-UC が起こることが必要である。TTA-UC 過程を最適化するために必要な励起光強度として、生成したアクセプター T_1 の 50%が TTA に用いられる励起光強度「しきい励起光強度 I_{th} 」が提案されており、この I_{th} は以下の式で表わされる³⁾。

$$I_{th} = (\alpha(E)\Phi_{TTET}\tau_T\gamma_{TT})^{-1} \quad (1)$$

ここで $\alpha(E)$ は励起波長での吸光係数、 Φ_{TTET} はドナーからアクセプターへのエネルギー移動効率、 τ_T はアクセプターの励起三重項の寿命、 γ_{TT} は TTA の速度定数である。実験的には UC 発光強度を励起光強度に対して両対数プロットし、低励起光領域と高励起光領域をそれぞれ傾き 2 と 1 でフィッティングすると、それら 2 つの直線の交点として I_{th} が求まる。

溶液などの透明試料におけるアップコンバージョン量子収率 Φ_{UC} は、スタンダードを用いた相対法により求められ、固体材料やゲルなどで光の散乱が大きい場合は、レーザーと積分球を組み合わせた絶対法により正確に見積もることができる。TTA-UC は 2 光子を 1 光子に変換する過程であるため、1 光子あたりの量子収率 Φ_{UC} の最大値は 50%となることに注意されたい。当初は右辺に 2 を掛けて最大量子収率を 100%とする報告もなされたが、他分野との整合性に混乱を生むため、50%を最大値とするのが適切である^{4,5)}。

3. エネルギーマイグレーションに基づく新機構

これまでの TTA を用いた UC の研究では、ほとんどの報告において溶液中にドナーとアクセプターを溶解させ、それらの分子拡散と衝突により TTET や TTA を達成してきた。しかし、溶液系 TTA-UC にはいくつもの深刻な問題が存在する。第一に、高効率の UC を達成するためには分子拡散に有利な低粘度の溶媒を用いる必要があるが、揮発性溶媒を太陽電池などのデバイスに組み込むのは現実的でない。また、励起三重項状態は溶存酸素により失活するため、厳密な脱酸素条件が必要である。さらに、低粘性溶液中における分子の拡散速度($\sim 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)は、太陽光程度の低い励起光強度で TTA の最大効率を達成するためには不十分である。一方、室温より低いガラス転移温度を有する高分子を不揮発性マトリックスとして用い、揮発性溶媒を使わずに大気下で TTA-UC が観測された。しかしながら、このように粘度の高いマトリックス中においては分子の拡散速度がより小さく、低強度で TTA-UC を高効率化することはますます困難である。以上のように、従来の分子拡散に基づく TTA-UC には根本的な限界がある。

分子拡散系の UC が抱える上記の諸問題を解決するため、筆者らは分子集合系における励起エネルギーマイグレーションに基づく UC を提案している (図 3)。すなわち、従来の分子拡散に代わり、アクセプター分子の自己組織化構造中において三重項励起子を高速移動させる。集合体中のエネルギー拡散が速ければ、 I_{th} 値の低減、すなわち低い励起光強度で

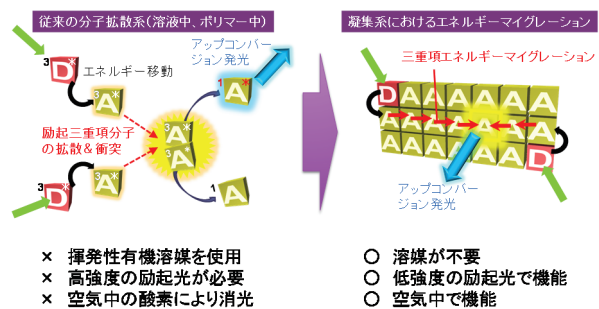


図 3 エネルギーマイグレーション型 UC へ

効率よく TTA を起こすことができる。更には、分子拡散が必要でないため固いマトリックスを用いることもでき、酸素の侵入を防ぐのに有利である。分子を密に集積させた分子集合体自体に酸素バリア機能を付与することもできる。すなわち、励起分子ではなく励起エネルギーを動かすという発想の転換により、溶媒を使わず、低励起光強度で、かつ効率の良い、理想的な TTA-UC 系を達成できる可能性がある。筆者らはこれまで液体⁶⁾、イオン液体⁷⁾、ゲル⁸⁾、超分子集合⁹⁾、結晶^{10,11)}などの多様な集合系においてエネルギーマイグレーションに基づく UC を達成してきた (図4)。その一例を以下に紹介する。

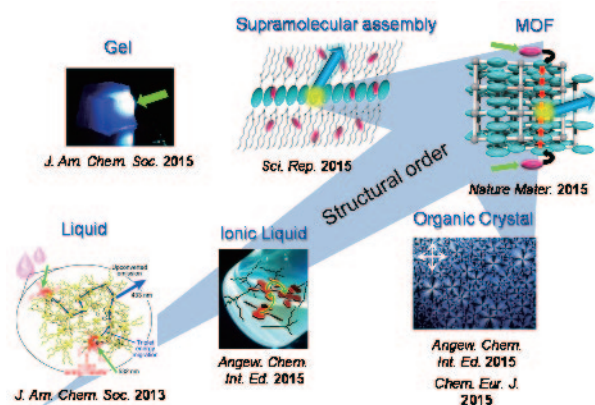


図4 様々な分子集合系においてエネルギーマイグレーションに基づく TTA-UC を達成

4. フォトン・アップコンバージョン MOF の創出

三重項励起子の拡散速度という観点では、分子が高秩序に配列した結晶系が最も優れている。ところが、これまでアクセプター分子からなる分子性結晶にドナー分子をドーピングしようとしても、ドナーとアクセプターの分子構造が大きく異なるためにドナー分子の凝集や相分離がおり、その結果エネルギー移動の効率は低いという課題があった。一方、筆者らは金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体 (metal-organic framework, MOF) の結晶表面に発光性色素を修飾した経験がある^{12,13)}。そこでアクセプター部位を有する配位子を用いて MOF を構築し、その結晶表面にドナー分子の修飾を行えばよいと考えた。

MOF 中における三重項励起子の拡散を定量化するため、溶液中における分散系で評価を行った (図5)¹¹⁾。種々の補助配位子を用いてアクセプター配位子の分子配向が異なる3種類の MOF を合成して検討したところ、アクセプター部位が最も近接する MOF 中において最も大きな三重項拡散速度 $D_T = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ が観測され、三重項拡散長は $L_T = 13 \mu\text{m}$ に達し、非常に高速かつ長距離の三重項エネルギーマイグレーションが達成された。

次に、MOF をナノ結晶化し、その結晶表面を配位部位 (カルボン酸) を有するドナーで修飾したところ、ドナーから 61% という高い効率でアクセプターへと TTET が起

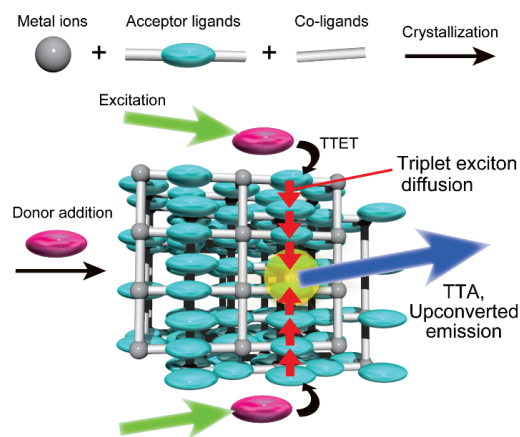


図5 MOF 中での UC

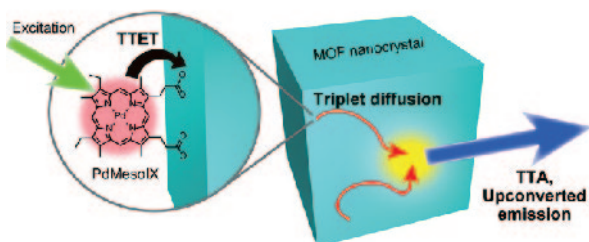


図6 MOF ナノ結晶のドナーによる表面修飾と超低励起光強度での UC 発光

こった (図6) ¹¹⁾。このドナー修飾 MOF ナノ結晶を、室温でガラス状態にあるポリメチルメタクリレート (PMMA) に分散させたところ、 I_{th} 値は励起波長 (532±5 nm) における太陽光強度 (1.6 mW/cm²) よりも十分に低く、TTA-UC 量子収率は太陽光程度の励起光強度で最大化された。このように、太陽光強度で TTA-UC 量子収率を最大化できた例はこれまで報告がなく、結晶表面に修飾されたドナーからの効率的なエネルギー移動と、溶液中の分子拡散よりも速い MOF 中での三重項エネルギー拡散により初めて可能となった。

5. まとめと今後の展望

TTA に基づく UC 発光の研究は、従来の分子拡散ではなく“分子組織系におけるエネルギーマイグレーション”という新しいメカニズムの実現により、新たなステージに入った。これまで困難であった低励起光強度で空気に対して安定な高効率 UC 発光への道が拓けつつあり、その先にはエネルギーからバイオまで非常に幅広い応用が広がっている。今後も化学、物理、材料科学など様々な視点からの展開をはかることにより、革新的なブレークスルーが生み出されて行くものと期待される。

参考文献

- 1) T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano: *Coord. Chem. Rev.*, **254** (2010), 2560-2573.
- 2) J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li: *Chem. Rev.*, **115** (2015), 395-465.
- 3) A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, R. Tubino and F. Meinardi: *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 195112.
- 4) V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson and K. Moth-Poulsen: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014), 10345-10352.
- 5) A. Monguzzi, R. Tubino, S. Hosenkhani, M. Campione and F. Meinardi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012), 4322-4332.
- 6) P. F. Duan, N. Yanai and N. Kimizuka: *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 19056-19059.
- 7) S. Hisamitsu, N. Yanai and N. Kimizuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015), 11550-11554.
- 8) P. F. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi and N. Kimizuka: *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015), 1887-1894.
- 9) T. Ogawa, N. Yanai, A. Monguzzi and N. Kimizuka: *Sci. Rep.*, **5** (2015), 10882.
- 10) P. Duan, N. Yanai, Y. Kurashige and N. Kimizuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015), 7544-7549.
- 11) P. Mahato, A. Monguzzi, N. Yanai, T. Yamada and N. Kimizuka: *Nat. Mater.*, **14** (2015), 924-930.
- 12) N. Yanai and S. Granick: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012), 5638-5641.
- 13) N. Yanai, M. Sindoro, J. Yan and S. Granick: *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 34-37.