T2R2東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題	
Title	Energy Upconversion of Photons by Using Intermolecular Energy Transfer
著者	
Authors	Yoichi Murakami
出典	伝熱, Vol. 55, No. 230, pp. 32-40
Citation	Journal of the Heat Transfer Society of Japan, Vol. 55, No. 230, pp. 32- 40
発行日 / Pub. date	2016, 1

分子間エネルギー移動を用いた光子のエネルギー上方変換 Energy Upconversion of Photons by Using Intermolecular Energy Transfer

1. はじめに

光は粒子としての性質をもち、光子からなる. 一個の光子がもつエネルギー E_{ph} は、光の波長 λ の 単位を nm として次式で与えられる.

$$E_{\rm ph} = \frac{1.986 \times 10^{-16}}{\lambda} J = \frac{1.196 \times 10^5}{\lambda} kJ/mol$$
 (1)

光子のエネルギー下方変換は従来行われており, 蛍光灯においては *E*_{ph}の高い紫外光子を一旦蛍光 灯内の蛍光体に吸収させ,そのエネルギーの一部 を熱として散逸させた後,*E*_{ph}が低下した可視光子 を放出している.*E*_{ph}の低下が比較的容易なのは, 材料内で電子系の非熱的なエネルギーが格子系に 散逸されることにより,状態が熱的な平衡状態に 近づこうとする点を利用できるためである.

一方, *E*_{ph}の上方変換(upconversion, UC)には 特別な工夫を要し,従来は次の場合を除き殆ど行 われてこなかった.それらは,(i)非線形光学結晶 を用いた二倍波発生と,(ii)希土類イオンをドー プした材料による UC である.(i)では光のコヒー レンスと直線偏光が達成できるレーザーの共振器 内や極短パルス入射時に限られ,(ii)でも入射光に はコヒーレンスが要されるためレーザー光源を必 要とする[1]ものであった.すなわち,従来の UC はいずれもレーザー光源に限られたものであった. (詳細は文献[2,3]に記載.)

一方,UCが太陽光・ランプ光・LED光などの 非コヒーレントな光源に適用でき,かつ低強度の 光に適用可能となれば,人類の光利用の自由度が 増大することになる.非コヒーレント光に適用可 能な現状唯一の方法として,2005年頃から有機分 子の三重項-三重項消滅(TTA)を利用する方法(以 下,TTA-UC)が研究され始め[4,5],近年研究が活 発に行われている[6-8].本稿は,TTA-UCの意義 および原理の解説と,筆者らの研究から得られた 成果と知見の概説を行うものである. 村上 陽一 (東京工業大学) Yoichi MURAKAMI (Tokyo Institute of Technology) e-mail: murakami.y.af@m.titech.ac.jp

光に関する基本技術である UC には多彩な応用 が考えられるが、主な応用として、太陽光エネル ギー変換系の効率向上がある.太陽電池・水分解 光触媒・光合成材料などの、物質の電子励起状態 を用いる変換系では、系に固有な閾値波長 λ_a が存 在しており、 λ_g より長波長のスペクトル部分は未 利用で、エネルギー損失となっている(図 1a). すなわち各系には半導体のバンドギャップなどの



図1 (a) 波長に関する閾値*λ*gとUCの模式的表現. (b) エネルギーに関する閾値*E*gとUCの模式的表現. (c) アップコンバーターの実装形態に関する模式図. 閾値エネルギー*E*gが存在し、それより低エネルギーの光子は利用されておらず、光エネルギー変換 効率を制限する根本要因となっている. TTA-UC はこのような根本的制限を回避できる技術であり、 未利用な光スペクトル部分(未利用な光子群)を 二次エネルギー生成に利用可能な光に変換する技術である(図 1a, 1b).

図 lc に、光アップコンバーターが太陽電池等の デバイスに実装される際に想定される形態の模式 図を示す.この図では上から太陽光が入射し、ま ず λ_g より短波長の光がデバイスに吸収される. λ_g より長波長の光はデバイスを透過し、背面に設置 された光アップコンバーターに到達する.透過光 はそこでより短波長の光に変換され、背面のミラ ーにより反射され、デバイスへと再入射し、二次 エネルギー生成に寄与を行う.このように、実装 時に、物質を劣化させる働きの強い紫外光のよう な短波長光が光アップコンバーターに到達しない



図2 (a) 作製したプロトタイプ・アップコンバー ターが赤色の入射太陽光を青色の発光に変換する 様子.(b) 開発した光アップコンバーターの典型的 な光吸収スペクトル(右軸)と発光スペクトル(左 軸).この発光スペクトルは633 nmのレーザー光 入射により得られた.グラフ上部余白に,用いた 増感分子(右)と発光分子(左)の構造を示す.

ことは、応用に際する利点である.

図 2a に, 筆者らが作製したプロトタイプ・アッ プコンバーター[9,10]を示す. この写真ではバンド パスフィルタ(中心波長 625 nm, 半値幅 10 nm) を用いて赤色の太陽光を取り出し, それをルーペ により集光し, 明確に視認される青色発光を得て いる.本プロトタイプはガラス板を積層溶着した 容器内に,後述する独自に開発した液体試料を封 入し,その背面にアルミ蒸着により反射層を形成 したもので,図 1c の形態を想定したものである.

2. スピン状態と状態間遷移

2.1 スピンとその多重度

電子はスピン角運動量 1/2(単位 ħ,以下同様) をもつ.そのベクトル(スピンベクトル)の向き は磁場下で二通りに量子化され,矢印を用いて↑ および↓(それぞれスピン関数αおよびβに対応) と表される.図3は磁場 H_zをz軸と平行とした ときのαおよびβスピンの模式図を示す.図中の円 錐は歳差運動するスピンベクトルの先端の軌跡を 示す.なお,先端の軌跡上の位置は不確定性原理 から決定できない.分子内電子では分子内磁場が H_zを与える.スピンベクトルに許される向きの数 をスピン多重度(Spin multiplicity; M)といい,図 3の孤立電子では M=2 である.

以下,二電子が近接して相関が存在する場合を 考える.このとき二電子は交換相互作用により結 合し,互いの歳差の位相が揃い,一つのスピンベ クトルのように振る舞う.図4aに示すように,相 関の仕方には二通りが可能で,αスピンとβスピン とが互いにベクトルを打ち消し合う一重項状態 (記号S,スピン角運動量0,M=1)と,打ち消 し合わない三重項状態(記号T,スピン角運動量 1,M=3)とがある.図4aのように,三重項状態 ではスピンベクトルはH_zに対して三通りの向き



図3 磁場中における孤立電子のスピン状態.



図4 分子内で相関する二電子の状態を表す模式図.(a) 一重項状態および三重項状態,(b) 各状態に対応する電子軌道におけるスピン配置,(b) 各状態にある分子のもつ自由エネルギーの相対的関係.

をとる. H_zのもとでこれらの間のエネルギー縮退 は解けているが,通常その分裂幅は熱エネルギー (k_BT)より十分小さい.

2.2 自由エネルギー

パウリの排他原理から、一つの軌道には $\uparrow b \downarrow \phi$ スピンをもつ最大二個の電子まで収容される.図 4bに、横線で電子軌道を表し、縦方向に軌道のエ ネルギーをとった分子内軌道の模式図を示す.基 底状態(記号 S₀)では最高被占軌道(HOMO)に $\uparrow b \downarrow \phi$ の電子が入り、一重項状態となっている.そ れらのうち一方が一つ上の軌道(S₀における最低 空軌道,LUMO)に移った電子励起状態では、 HOMOに残った電子とLUMOに入った電子との 相関が一重項の状態(記号 S₁)と、三重項の状態 (記号 T₁)とがある.TTA-UCに用いられるのは、 これらの S₀, S₁, T₁の状態である.

続いて、これらの状態にある分子の自由エネル ギーについて説明する.分子間エネルギー移動の 可能性を決めるのはエンタルピーではなく、エン トロピー変化も考慮されたギブスの自由エネルギ ーである.図4cに、分子のエネルギーダイアグラ ムを示す.通常、T₁の自由エネルギー(E_{T1})は S₁のそれ(E_{S1})より低い.これは分子に関するフ ントの規則(Hund's rule)による.物理的には、 同種スピンの二電子は分子内で空間的近接が禁ぜ られるために、クーロン反発エネルギーが低下す ることに起因する. $S_1 \ge T_1 \ge 0$ エネルギー差 ΔE_{ST} は電子交換エネルギー $J \ge \Delta E_{ST} = 2J$ の関係がある [11]. このことから、相関する二電子の軌道の重 なりが大きくなるほど、すなわち同系統の分子で あれば分子サイズが小さいほど、 ΔE_{ST} は増大する. 分子では一般に次の関係が成り立つ[11].

$$E_{\rm T1} - E_{\rm S0} > E_{\rm S1} - E_{\rm T1} = \Delta E_{\rm ST} \tag{2}$$

2.3 状態遷移

スピン-軌道相互作用が非常に強い場合を除き, 一般に電子系とスピン系との結合は弱いため,光 学遷移においては一度に電子とスピン両方の状態 を変えることはできない.すなわち,光子の吸収・ 放出では,通常,一重項状態間または三重項状態 間の遷移のみが許容され,項間の光学遷移($T_{n\geq 1}$ $\leftrightarrow S_{n\geq 0}$)はスピン禁制となる.

光学遷移のレートはフェルミ黄金則により表現 される.ある波長について、観測される初期状態 iから終状態fへの遷移レート k_{obs} [s⁻¹]は、Pを遷 移に関わる摂動の演算子、 ψ を電子波動関数、 χ を 振動波動関数として次式により表される.

$$k_{\rm obs} \propto \left\langle \psi_i \left| \mathbf{P} \right| \psi_f \right\rangle^2 \left\langle \chi_i \left| \chi_f \right\rangle^2 \tag{3}$$

右辺の第一要素は遷移双極子モーメント、第二要

素は Franck-Condon 因子を表す.後者は光学遷移 においてだけでなく,後述のエネルギー移動過程 においても関連し,TTA-UC に用いる分子を選択 する際にも考慮されるべき因子である.

3. 方法と原理

3.1 エネルギーキャリア分子と媒体

TTA-UC は、光吸収および三重項状態の生成を 行う「増感分子(sensitizer)」と、TTA および発光 を行う「発光分子(emitter)」とを媒体中に共存さ せて行われる.後者に半導体ポリマーを使用した 研究例[12]もあるが、本稿は両者に分子を用いる 場合を扱う.筆者らはこれまで、増感分子にパラ ジウム錯体ポルフィリンの一種である PdPh₄TBP を、発光分子に perylene を用いており、本稿に示 す結果はいずれもこれらを使用したものである. 図5にこれらの分子構造とエネルギー図を示す.

分子の T_1 状態が励起エネルギーのキャリアと なりうるのは、一般に三重項寿命 τ_{Γ} は長く(μ s~ ms オーダー)、媒体中を拡散し、他の分子と衝突・ 会合し、分子間エネルギー移動を行うまでの時間、 励起状態を保持できるためである.(PdPh₄TBP で は $\tau_{\Gamma} \approx 260 \,\mu$ s [13], perylene では $\tau_{\Gamma} \approx 4 \,m$ s [14].)

従来,TTA-UC研究の多くでは有機溶媒が分子の熱運動(拡散)の媒体に用いられてきたが,高い揮発性と可燃性,蒸気の有害性などが応用に向けた障害であった.この問題に対して,筆者らはイオン液体(イオンのみからなる常温溶融塩,事実上不揮発かつ不燃)を用いることを着想,これを世界に先駆けて達成し[15,16],従来の問題を解決した(図2).続いて筆者らは,イオン液体を媒体とした試料における様々なキネティクスを解明している[13,14,17].



図5 PdPh₄TBP(左)とperylene(右)の分子構造,および,両分子の各状態の自由エネルギー. エネルギーの値は文献または実験による概測値.

3.2 TTA-UCの原理

図6に、TTA-UCを定性的に描写したエネルギ ーダイアグラムを示す.この図は、 $E_{ph} = h_{VI}$ の入 射光子が増感分子により吸収された結果、発光分 子から $E_{ph} = h_{V2} (> h_{VI})$ の光子が放出される過程を 示している.図6では、2.3節で禁制とした $T_1 \rightarrow S_0$ の光学遷移が描かれているが、これは後述の PdPh₄TBPにおける重原子効果に起因して禁制が 少し破れ、レートの低い光子の放出(りん光、 phosphorescence)を伴う遷移が存在することを表 すものである.本図の順に沿い、以下 3.2.1~3.2.5 に各過程の内容を述べる.

3.2.1 光吸収

光子 ($h_{\rm H}$)が増感分子に吸収されると,許容な S₀→S₁ 遷移により,増感分子は S₁となる. PdPh₄TBPでは図2bに示したように波長600-650 nm の範囲に光吸収があり,これはポルフィリン 類のQ帯による吸収である.ポルフィリン類が増 感分子として適するのは,これより短波長側に光 透過の窓があり,上方変換された短波長光が増感 分子に再吸収されることが殆ど起きないためであ る.なお,図2bで470 nm付近から急に立ち上が る光吸収は,主に perylene によるものである.

3.2.2 項間交差(ISC)

S₁となった増感分子では、図 4b のように、二 つの軌道にスピンが反平行($\uparrow \downarrow$)に入る. PdPh₄TBP における強いスピン–軌道相互作用(spin-orbit coupling; SOC)による磁気的擾乱により、いずれ かのスピンが反転すると、状態は直ちによりエネ ルギーの低い T₁ に変化する. これを項間交差 (intersystem crossing; ISC)とよび、そのレート k_{ISC} [s⁻¹]は、P_{SO}を SOC に関わる摂動の演算子,*i*: S₁ 状態、*f*: T₁状態として

$$k_{\rm ISC} \propto \frac{\left\langle \psi_i \left| \mathbf{P}_{\rm SO} \right| \psi_f \right\rangle^2}{\Delta E_{if}^2} \tag{4}$$

と表される.SOC は重原子効果等により生じる. 増感分子に PdPh₄TBP を用いるのは,Pd 原子によ る本効果を利用するためである.式(4)は, ΔE_{ST} が小さいほど k_{ISC} が増大することを示す.これは, 物理的には, $J (= \Delta E_{ST}/2)$ が小さいほどスピン反 転に要される磁気的エネルギーが少ないことに対 応する.式(4)は,増感分子に ΔE_{ST} が小さい分子を 選択することに,(i) ISC に伴う自由エネルギーの 特集:新しいエネルギー変換



図 6 TTA-UC の過程を表す定性的なエネルギーダイアグラム. 実線矢印は radiative transition, 破線矢印は non-radiative transition を表す.

損失を抑えること、および、(ii) k_{ISC} を高めることにより三重項生成量子効率を向上させること、の二重の意義があることを示している.

3.2.3 三重項エネルギー移動(TET)

T₁となった増感分子は、その寿命の間、励起状 態を保つ(PdPh₄TBPでは $\tau_{T} \approx 260 \mu s$). この間に 拡散を行い、試料中のS₀の発光分子に衝突すると、 図 7aに示すエネルギー移動機構(Dexter 機構)に より、エネルギーが発光分子へと移動する(triplet energy transfer, TET). この機構では、両分子間で 図 7aに示される電子スピン交換が行われ(前後で スピン角運動量は保存),増感分子の励起エネルギ ーが発光分子へと移動する.

ここでの衝突とは、両分子の電子雲が重なり始める Van der Waals 半径程度への近接を意味する. 電子雲の重なりは距離に対して指数関数で低下するため、Dexter 機構によるエネルギー移動は1-2 nm 程度以下の短距離でのみ発現する[11]. このため、分子には媒体中での熱運動が要される.

3.2.4 三重項一三重項消滅 (TTA)

励起エネルギーを受け取った発光分子には、そのエネルギーをなるべく長時間保持する性質が求められる.本研究では、この要求を満たす分子として前述の perylene ($\tau_{T} \approx 4 \text{ ms}$)を用いている.

二つの T₁発光分子が, 熱運動を経て互いに衝突 すると, ある確率で, 図 7b に示される電子スピン 交換を伴う分子間エネルギー移動, すなわち TTA が生じる. TTA の結果, 一方の発光分子が S₀に, 他方が S₁となる. 図 4c に示したように, $E_{S1} > E_{T1}$ であることから, TTA はいわば二分子のもつ励起 エネルギーの合算である. このような「合算」が 熱力学第二法則に反しないのは, ここでのエネル ギーが熱浴と非平衡な励起状態のエネルギーであ り、エクセルギー率1のものに対する変換である ためである.熱力学的には、これは電気エネルギ ーにおける変圧にあたる変換と考えることができ る.なお、TTA が熱力学第一法則を満たすのは、 分子では一般に式(2)が成り立つことによる.

一方, TTA の逆過程も熱力学的に可能だが(そしてそれは今の場合望ましくないが), それはキネティクスにより抑制される. TTA がその逆反応と 平衡しないのは, その後段に発光という高速な不可逆過程が控えているためである.

3.2.5 発光

 S_1 の発光分子は、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が光学許容である ことにより、短時間(通常 10 ns 以下)で S_0 に遷 移する.そのエネルギーは、発光分子の蛍光量子 効率にしたがって光子(h_{V_2})として放出され、光 子エネルギーの上方変換が完結する.



図 7 (a) 三重項エネルギー移動(TET) および (b) 三重項-三重項消滅(TTA) においてなされ る分子間での電子交換過程の模式図. 以上のように、TTA-UC とは、TET、TTA、お よびそれらに要される分子の熱運動と衝突を利用 し、入射光より短波長シフトした遅延蛍光を発生 する光子エネルギーの変換過程である.

4.得られた結果と知見

4.1 三重項エネルギー移動量子効率の決定

本節と次節 4.2 では,前節 3.2 で示した TTA-UC の過程のうち,特に 3.2.3 (TET) と 3.2.4 (TTA) に関して筆者らにより得られた結果と知見を概説 する.

上述のように、TET は分子間衝突を要する短距 離エネルギー移動過程である.これが拡散律速過 程であるためか、これまでの他の TTA-UC 研究で は、衝突時の TET 量子効率(Φ_{TET})を1と前提し て議論が行われてきている.すなわち、「ぶつかり さえすれば T₁エネルギーは必ず相手に移動する」 「寿命内にぶつかれないことが Φ_{TET} の唯一の制 限要因である」という前提である.しかし、この 前提が正しい保証は存在しない.むしろ、これは 問題の単純化のために置かれた暫定的・便宜的な 仮定と捉えられるべきである.

TET は分子間の「エネルギーのバトンリレー」 であるが、このバトンを相手に渡す際、ある確率 でバトンを落とす、すなわち励起エネルギーが熱 として散逸される可能性を考慮する必要がある.

筆者らは、TETのキネティクスを詳しく研究し、 この点を明らかにした[13].実験としては、試料 にナノ秒レーザーパルスと白色 LED から特定波 長を抽出した連続光とを直交して入射し、パルス 光により作られた T₁増感分子から S₀発光分子に エネルギーが移動してゆく様子を時間分解計測し た.連続光は、増感分子(PdPh₄TBP)と発光分子

(perylene)の三重項間光吸収($T_1 \rightarrow T_n; n \ge 2$)の 過渡変化を観測する目的に用いた.この実験結果 と、別途行った実験から決定した連続光波長にお ける三重項間の光吸収係数とを用い、 Φ_{TET} の値を 決定した[13].図8に五種類のイオン液体で作製 した試料を測定して得られた結果を示す. Φ_{TET} は イオン液体の種類や励起パルスのエネルギーによ らず約0.75であった.これから、従来無検証で用 いられてきた「衝突すれば Φ_{TET} =1」という前提が 必ずしも正しくないことが明らかになった.

本結果は、TET を行う分子の設計・選定におい



図8 実験から決定した PdPh₄TBP から perylene への三重項エネルギー移動量子効率. 五種類のイ オン液体で作製された試料に対し, 励起パルスエ ネルギーを変化させて計測した.

ては、Φ_{TET}を1に近づける検討努力が必要である ことを意味している. Dexter 機構は古くから知ら れる分子間エネルギー移動機構だが、その効率に 関する根本メカニズムは未解明と思われる. この 点の根本理解には、衝突時の分子の相対的配向や Franck-Condon 因子への考察が必要であろう.

4.2 UC 効率の粘度依存性の発見と解釈

筆者が TTA-UC の媒体にイオン液体を用い始め た当初[15], TTA-UC 効率(Φ_{UC})がイオン液体の 種類に依存することが見出された.Φ_{UC} 向上の指 針を見出すため,イオン液体の違いの影響を見出 すための実験を行ったが,当時は購入したイオン 液体に対し真空加熱による除湿のみ行い,未精製 で使用していたため,残留不純物のイオン液体ご との違いにより,傾向がよく見い出されなかった.

最近,筆者らはイオン液体の精製法を開発した. これによりイオン液体を精製して試料作製に用い, イオン液体の種類がΦuc に及ぼす原因を研究した. その結果,Φuc を決める最大の要因が,イオン液 体の粘度にあることを発見した[14].

図 9a に、複数のイオン液体を用いて作製した試料から測定された UC 発光強度の相対値($I_{UC,rel}$)を、イオン液体の粘度に対してプロットした結果を示す.これらの試料では励起波長(633 nm)における吸光度を一致させているため、本図の縦軸は Φ_{UC} に比例する.この図は、粘度と Φ_{UC} との間に明確な正の相関が存在することを示している.

この結果に関するアーティファクトの可能性の否定は,筆者らの論文[14]において示されている.

この知見は、分子のダイナミクスがΦ_{UC}を決める要因であることを示唆している.図8の結果よりΦ_{TET} にイオン液体種類への依存性はないため、 次の推論が導かれる:Φ_{UC}の支配要因はTTA 過程 中にある.かつ、そのキネティクスは、粘度の影響を受ける分子ダイナミクスの影響を受けている.

溶媒中で T₁分子が拡散して出会うと,図 9b に 示す溶媒ケージ (solvent cage)中で遭遇会合体 (encounter complex)を形成する.溶媒ケージ内 にいる間,両分子は,次の kinetic step に進むまで 近接距離で衝突を繰り返す.通常,会合体形成以 降の時間スケールは,分子拡散に要した時間より 十分短く,一連の過程は拡散律速である.

この遭遇会合体 ($[T_1 \cdots T_1]$) において,スピン角 運動量1をもつ両 T_1 分子間には交換相互作用が生 じる.したがって,ここでは4個の電子が相関す る.この点を要約したのが図10aである.すなわ ち,遭遇複合体の取りうる全スピン角運動量は2, 1,0のいずれかで,それらの多重度Mは5,3,1と なる.以降,これらの会合体を $^{M}[T_1 \cdots T_1]$ と書く. 溶媒ケージ内でどの多重度を生成するかの分岐確 率はスピン統計に従い,理想的には多重度を重み とした比,すなわち⁵[T₁ …T₁]が 5/9,³[T₁ …T₁]が 3/9,¹[T₁…T₁]が 1/9 となると考えられている.

ところが、最も確率の高い⁵[T₁…T₁]は、通常、 エネルギー的に先に進むことは不可能なため、図 10b に示すように再び解離するしかない.これは じゃんけんの「あいこ」にあたる、³[T₁…T₁]は、 その先のエネルギー条件を満たすなら、T₁ と S₀ の生成に進み、結果的に T₁励起エネルギーを一つ 失う.しかし、perylene はこの条件を満たしてい ないと考えられ、このレートは低いと考えられる. 1/9 の確率で生成する¹[T₁…T₁]は、式(2)からエネ ルギー条件を満たしており、これらの分岐の中で は最速で進み、直ちに S₁ と S₀ の生成に帰結し、 上方変換された光子を生成する.

筆者らは図 9a の結果に対し,次の二点のメカニ ズムを提案している[14]. 一点目は,溶媒粘度が 高いほど溶質の分子回転速度が低下するという Stokes-Einstein-Debye 関係式から導かれる点に基 づく. T₁分子は磁気双極子をもち,分子回転が十 分遅いときは,両 T₁分子間に磁気双極子-双極子 相互作用が働く.この相互作用は分子回転が高速 になると消失する(詳細は文献[14]).つまり,低 粘度なイオン液体中ではこの相互作用は消失し, 通常想定される図 10bのキネティクスになってい ると考えられる.一方,高粘度なイオン液体中で は分子回転が抑制され,磁気双極子-双極子相互作 用が発現する.これは磁気的作用力を生じ,前述 のISCの場合と同様,異なるスピン多重度間のISC を発生させると考えられる.すなわち,「高粘度 → 磁気的擾乱が作用 → スピン多重度間での ISC レ ート(k_{ISC})が増大」という論理から,キネティク スが図 10c へと変化し, I [T₁…T₁]への帰着割合が 増大,その結果 Φ_{UC} が上昇したと考えられる.

二点目は、溶媒粘度が高いほど溶媒ケージ寿命 (ケージの堅さ)が増すので、会合体の解離レート(*k*-diff)が低下し、会合した T₁分子間の相互作 用時間が増大するはず、という一般論に基づく、 溶媒ケージ内における相互作用時間の増大は



図9(a) UC 発光強度(●の試料の値に規格化) のイオン液体粘度への依存性. 試料作製に用いた イオン液体一覧を余白に示す. 重複したイオン液 体があるが, それらは異なるメーカーから入手し たイオン液体の比較目的の使用.(b)溶媒ケージ に囲まれた遭遇会合体[T₁…T₁]の模式図.

a States of Two Triplets	Resultant Complex	Total Spin Angular Momentum	Spin Multiplicity (M)	Name of State	Statistical Probability
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\uparrow\uparrow)$	${}^{5}[T_{1}\cdotsT_{1}]$	2	5	Quintet	5/9
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\uparrow\downarrow)$	³ [T ₁ T ₁]	1	3	Triplet	3/9
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\downarrow\downarrow)$	${}^1[T_1 \cdots T_1]$	0	1	Singlet	1/9
b $T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{diff}}_{k_{diff}}$	[≥] ⁵ [T ₁ …T ₁]	с	$T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{diff}} k_{-diff}$	$5[T_1 \cdots T_1]$	
$T_1 + T_1 = \frac{k_{diff}}{\langle k_{diff} \rangle}$	$\stackrel{>}{=} {}^{3}[T_{1}\cdotsT_{1}] - \frac{k}{k}$	\rightarrow T ₁ + S ₀	$T_1 + T_1 \overleftarrow{k_{diff}}_{k_{-diff}} $	$ \frac{3[T_1 \cdots T_1]}{k_{rec}} $	$\xrightarrow{k_{\text{TD}}} T_1 + S_0$
$T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{diff}} k_{-diff}$	$\stackrel{\Rightarrow}{=} {}^{1}[T_{1}\cdotsT_{1}] - \frac{k_{s}}{k_{s}}$	\rightarrow S ₁ + S ₀	$T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{diff}} k_{\cdot diff}$	$\left \begin{bmatrix} 1 \\ T_1 \\ \cdots \\ T_1 \end{bmatrix} \right $	$\xrightarrow{k_{SG}}$ S ₁ +S ₀

図 10 (a) T₁分子の遭遇会合体において可能なスピン多重度と、その形成の統計的比率. (b) 異なる多重度間 で項間交差がない場合のキネティクス. (b) 項間交差がある場合のキネティクス. k_{diff} : 会合体の形成レート, k_{diff} : 会合体の解離レート. 添え字は ISC: Intersystem Crossing, TD: Triplet Decay, SG: Singlet Generation.

k_{ISC}/k_{-diff}比を増大させ、その結果図 10c のキネティクスの割合を相対的に上昇させると考えられる. 以上二点の仮説は図 9a の結果を説明し、エンジニアリングとしてはΦ_{UC}の支配要因を見出し、その向上指針を得たことは有意義である.しかし、高粘度の追求はいずれその副作用、すなわち分子拡散性の低下という悪影響を生じるため、この指針によるΦ_{UC}の向上には限界が存在すると考えられる.図 9a で最高の *I*_{UC,rel}を示した[N₈₈₈₁][NTf₂]を用いて作製した試料は、Φ_{UC} ≅ 15-16%であった.しかし、[N₈₈₈₁][NTf₂]は、市販の(試料を作製可能な)疎水性イオン液体中では粘度が最高の部類で、これ以上高粘度な疎水性イオン液体は入手できていない.この向上指針を適用しうるイオン液体の粘度上限を、今後明らかにする必要がある.

5. まとめ

本稿では,光子のエネルギーを上方変換する, いわば光子エンジニアリングの基本技術について 解説した.これは太陽光などの非コヒーレント光 に適用可能な現状唯一の方法である.本技術分野 は発展期にあり,近年研究が活発になりつつある. しかし,本技術の応用実現にはまだ多くの技術的 課題が存在し,その解決には有機化学合成による 分子創出のみならず,流体中における輸送現象, 溶質分子ダイナミクス,状態変化のキネティクス を含む多様な学理に基づく取り組みが必要となっ ている.そのような中,本研究は,分子スケール の熱流体工学の視点から,本技術に関する課題解 決とメカニズム解明に取り組むものとなっている.

参考文献

- [1] Auzel, F., Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, Chem. Rev., 104 (2004) 139. (この p. 140 右段に記載.)
- [2] 村上,太陽光エネルギーの変換効率向上を実現する光アップコンバーター,ケミカルエンジニヤリング,57 (2012) 1.
- [3] 村上,光エネルギー変換効率の向上に資する 光アップコンバージョン技術,『光』の制御技 術とその応用事例集(技術情報協会),第6章 第8節,(2014).
- [4] Islangulov, R. R. et al., Low Power Upconversion Using MLCT Sensitizers, Chem. Commun., (2005) 3776.
- [5] Baluschev, S. et al., Up-Conversion Fluorescence: Noncoherent Excitation by Sunlight, Phys. Rev. Lett., 97 (2006) 143903.
- [6] Singh-Rachford, T. N. and Castellano, F. N., Photon Upconversion Based on Sensitized

Triplet–Triplet Annihilation, Coord. Chem. Rev., **254** (2010) 2560.

- [7] Schulze, T. F. and Schmidt, T. W., Photochemical Upconversion: Present Status and Prospects for its Application to Solar Energy Conversion, Energy Environ. Sci., 8 (2015) 103.
- [8] Zhou, J. et al., Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications, Chem. Rev., 115 (2015) 395.
- [9] NE レポート 赤い光を青い光に高い効率 で変換、ありふれた有機材料で実現、日経エ レクトロニクス、8月20日号 (2012)14.
- [10] http://youtu.be/TrvGDZWaS-Y
- [11] Turro, N. J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J. C., *Principles of Molecular Photochemistry*, University Science Books, (2009).
- [12] Keivanidis, P. E. et al., Up-Conversion Photoluminescence in Polyfluorene Doped with Metal(II)–Octaethyl Porphyrins, Adv. Mater., 15 (2003) 2095.

- [13] Murakami, Y. et al., Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Energy Transfer between Sensitizer and Emitter Molecules, J. Phys. Chem. B., **117** (2013) 2487.
- [14] Murakami, Y. et al., Ionic Liquid Dependence of Triplet-Sensitized Photon Upconversion, J. Phys. Chem. B, 118 (2014) 14442.
- [15] Murakami, Y., Photochemical Photon Upconverters with Ionic Liquids, Chem. Phys. Lett., 516 (2011) 56.
- [16] 村上,太陽光高効率利用に向けた相安定な光 アップコンバーターの開発,Thermal Sci. Eng.,
 20 (2012) 15.
- [17] Murakami, Y. et al., Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Time-Resolved Analysis of Delayed Fluorescence, J. Phys. Chem.
 B, 117 (2013) 5180.