T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題	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
Title	Energy Upconversion of Photons by Using Intermolecular Energy Transfer
著者	村上陽一
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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

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

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

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．

$$E_{ph} = \frac{1.986\times10^{-16}}{\lambda}\,\mathrm{J} = \frac{1.196\times10^{5}}{\lambda}\,\mathrm{kJ/mol} \quad (1)$$

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．

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_g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

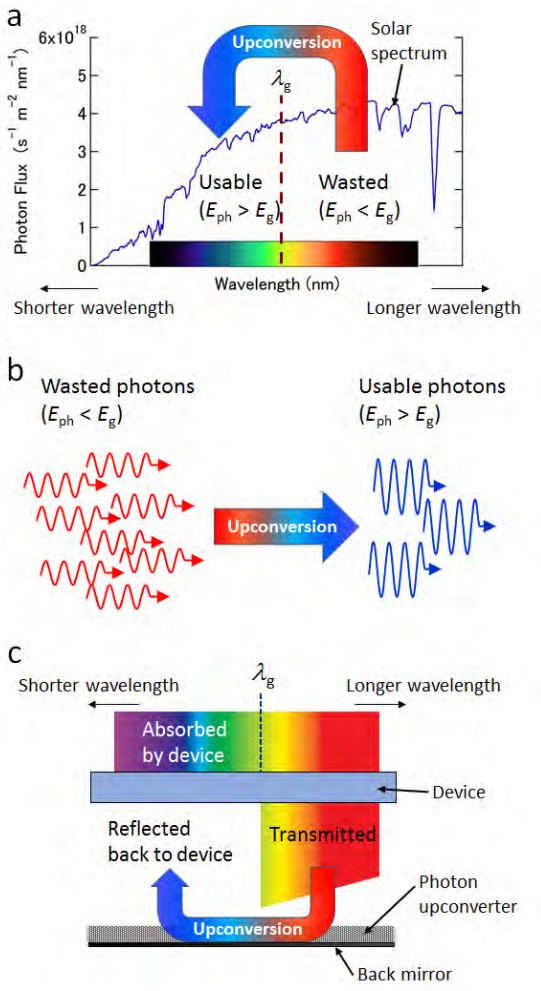


図 1　(a) 波長に関する閾値λ_gと UC の模式的表現．(b) エネルギーに関する閾値E_gと UC の模式的表現．(c) アップコンバーターの実装形態に関する模式図．

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 1c 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．

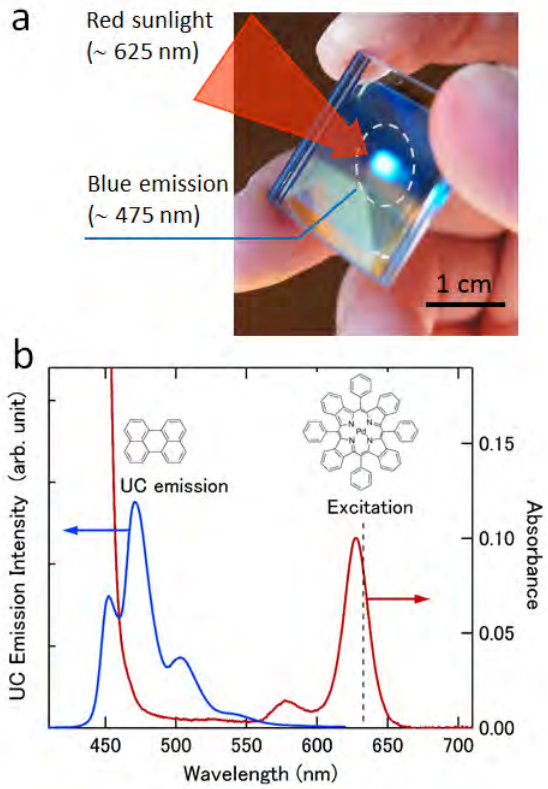


図 2　(a) 作製したプロトタイプ・アップコンバーターが赤色の入射太陽光を青色の発光に変換する様子. (b) 開発した光アップコンバーターの典型的な光吸収スペクトル（右軸）と発光スペクトル（左軸）．この発光スペクトルは 633 nm のレーザー光入射により得られた．グラフ上部余白に，用いた増感分子（右）と発光分子（左）の構造を示す．

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 $\hbar$，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 $\mathbf{H_z}$ 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 $\mathbf{H_z}$ 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 $\mathbf{H_z}$ に対して三通りの向き

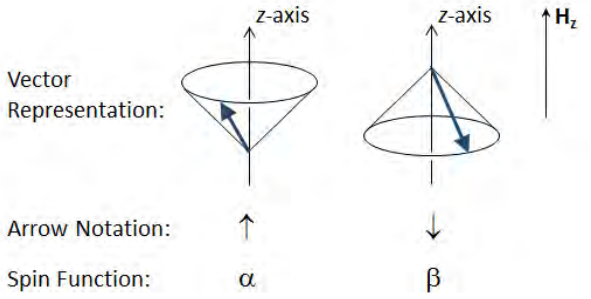


図 3　磁場中における孤立電子のスピン状態．

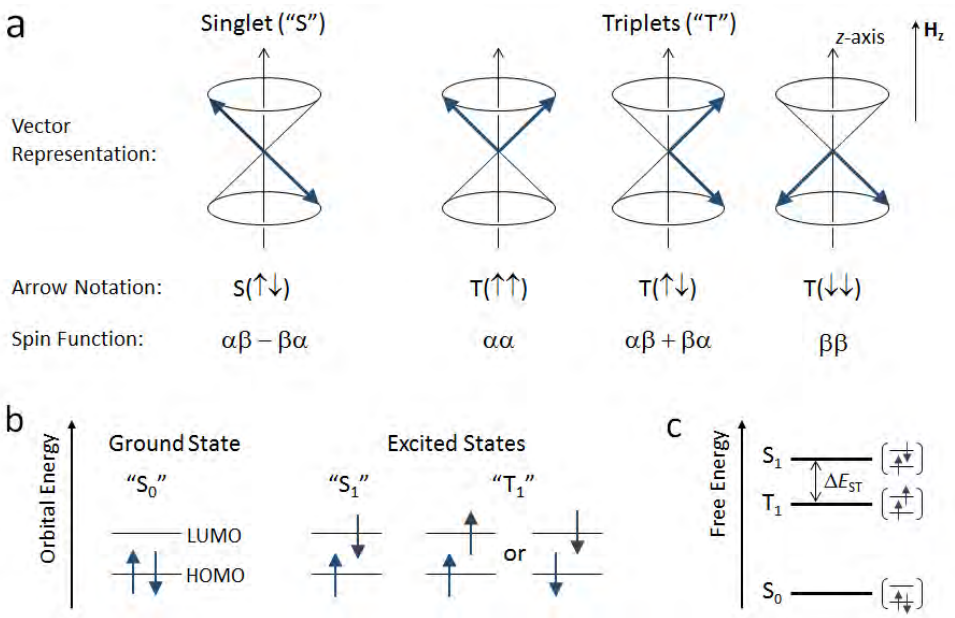


図 4　分子内で相関する二電子の状態を表す模式図．(a) 一重項状態および三重項状態，(b) 各状態に対応する電子軌道におけるスピン配置，(b) 各状態にある分子のもつ自由エネルギーの相対的関係．

をとる．$\mathbf{H_z}$ 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↑と↓の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 S_0）では最高被占軌道（HOMO）に↑と↓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（S_0 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 S_1）と，三重項の状態（記号 T_1）とがある．TTA-UC に用いられるのは，これらの S_0, S_1, T_1 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，T_1 の自由エネルギー（E_{T1}）は S_1 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 と T_1 とのエネルギー差 ΔE_{ST} は電子交換エネルギー J と $\Delta E_{ST} = 2J$ 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]．

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

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．

$$k_{obs} \propto \langle \psi_i | \mathrm{P} | \psi_f \rangle^2 \langle \chi_i | \chi_f \rangle^2 \tag{3}$$

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 $PdPh_4TBP$ 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_T は長く（μs～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．（$PdPh_4TBP$ では $\tau_T \approx 260$ μs [13]，perylene では $\tau_T \approx 4$ ms [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].

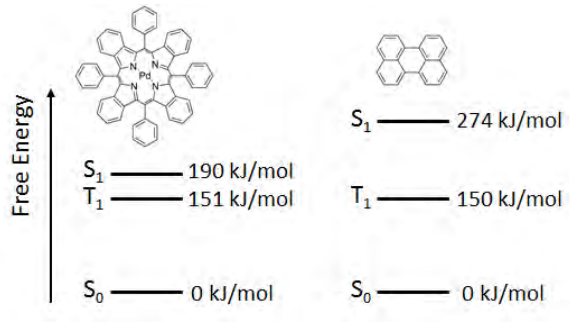


図 5　$PdPh_4TBP$（左）と perylene（右）の分子構造，および，両分子の各状態の自由エネルギー．エネルギーの値は文献または実験による概測値.

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，$E_{ph} = h\nu_1$ 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 $E_{ph} = h\nu_2$ ($> h\nu_1$)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 $PdPh_4TBP$ 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（$h\nu_1$）が増感分子に吸収されると，許容な $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移により，増感分子は S_1 となる．$PdPh_4TBP$ 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）

S_1 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(↑↓)に入る．$PdPh_4TBP$ 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 T_1 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: S_1 状態，f: T_1 状態として

$$k_{\mathrm{ISC}} \propto \frac{\left\langle \psi_i \left| \mathrm{P_{SO}} \right| \psi_f \right\rangle^2}{\Delta E_{if}^2} \qquad (4)$$

と表される．SOC は重原子効果等により生じる．増感分子に $PdPh_4TBP$ 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

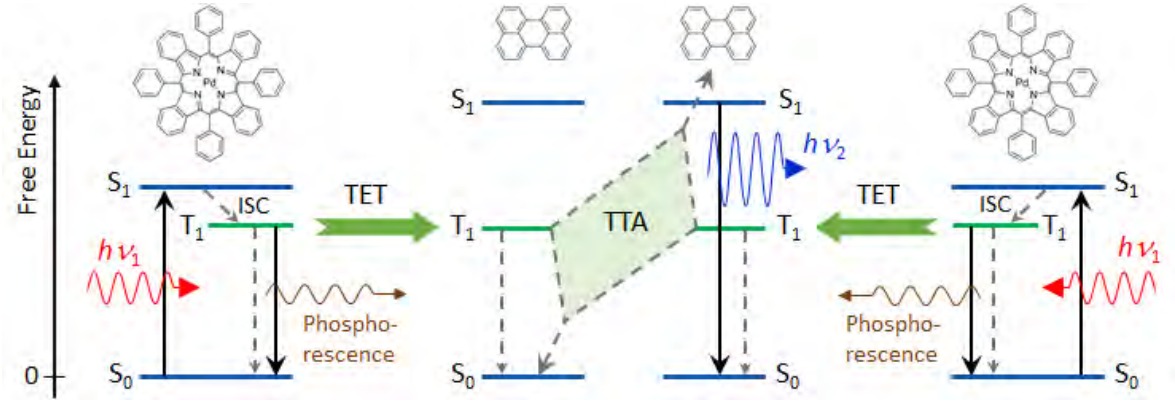


図 6　TTA-UC の過程を表す定性的なエネルギーダイアグラム．実線矢印は radiative transition，破線矢印は non-radiative transition を表す．

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）

T_1 となった増感分子は，その寿命の間，励起状態を保つ（$PdPh_4TBP$ では $\tau_T \approx 260$ μs）．この間に拡散を行い，試料中の S_0 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－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（$\tau_T \approx 4$ ms）を用いている．

二つの T_1 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 S_0 に，他方が S_1 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（$h\nu_2$）として放出され，光子エネルギーの上方変換が完結する．

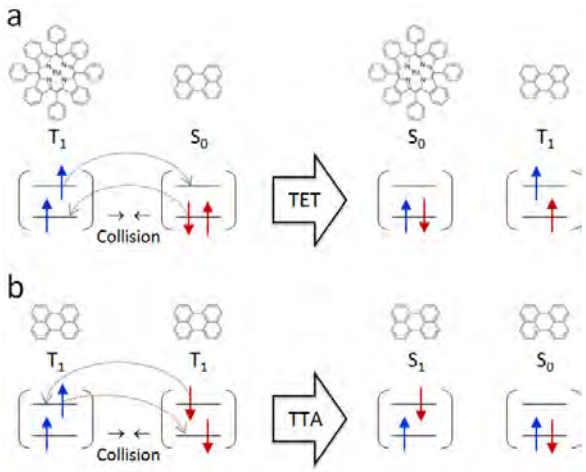


図 7　(a) 三重項エネルギー移動（TET）および (b) 三重項–三重項消滅（TTA）においてなされる分子間での電子交換過程の模式図．

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 T_1 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 T_1 増感分子から S_0 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（$PdPh_4TBP$）と発光分子（perylene）の三重項間光吸収（$T_1 \rightarrow T_n$; $n \geq 2$）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．

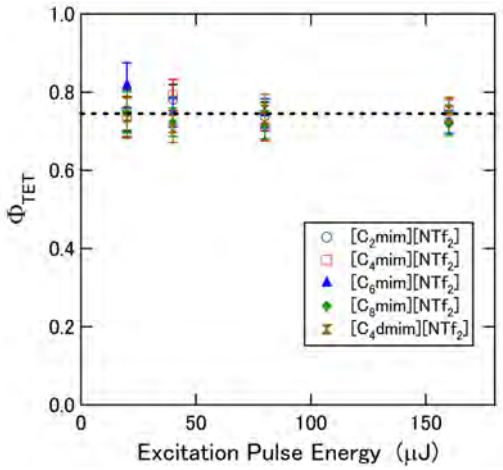


図 8　実験から決定した $PdPh_4TBP$ から perylene への三重項エネルギー移動量子効率．五種類のイオン液体で作製された試料に対し，励起パルスエネルギーを変化させて計測した．

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Φ_{UC} に及ぼす原因を研究した．その結果，Φ_{UC} 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 T_1 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 ${}^{5}[T_1 \cdots T_1]$が 5/9，${}^{3}[T_1 \cdots T_1]$が 3/9，${}^{1}[T_1 \cdots T_1]$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 ${}^{5}[T_1 \cdots T_1]$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．${}^{3}[T_1 \cdots T_1]$は，その先のエネルギー条件を満たすなら，T_1 と S_0 の生成に進み，結果的に T_1 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 ${}^{1}[T_1 \cdots T_1]$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 S_1 と S_0 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．T_1 分子は磁気双極子をもち，分子回転が十分遅いときは，両 T_1 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，${}^{1}[T_1 \cdots T_1]$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 T_1 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

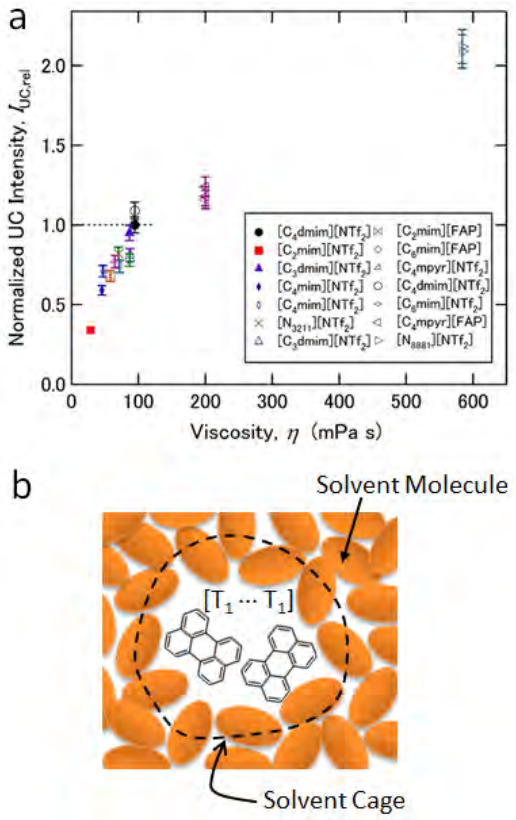


図 9　(a) UC 発光強度（●の試料の値に規格化）のイオン液体粘度への依存性．試料作製に用いたイオン液体一覧を余白に示す．重複したイオン液体があるが，それらは異なるメーカーから入手したイオン液体の比較目的の使用．(b) 溶媒ケージに囲まれた遭遇会合体$[T_1 \cdots T_1]$の模式図．

a

States of Two Triplets	Resultant Complex	Total Spin Angular Momentum	Spin Multiplicity (M)	Name of State	Statistical Probability
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\uparrow\uparrow)$	$^5[T_1 \cdots T_1]$	2	5	Quintet	5/9
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\uparrow\downarrow)$	$^3[T_1 \cdots T_1]$	1	3	Triplet	3/9
$T_1(\uparrow\uparrow) + T_1(\downarrow\downarrow)$	$^1[T_1 \cdots T_1]$	0	1	Singlet	1/9

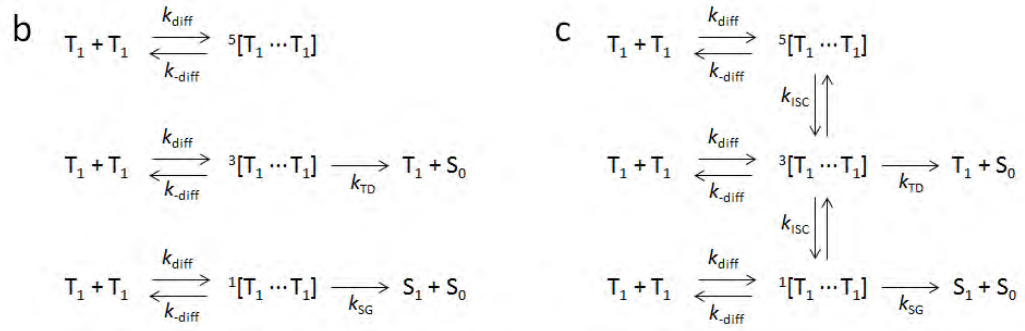


図 10　(a) T_1 分子の遭遇会合体において可能なスピン多重度と，その形成の統計的比率．(b) 異なる多重度間で項間交差がない場合のキネティクス．(b) 項間交差がある場合のキネティクス．k_{diff}: 会合体の形成レート，k_{-diff}: 会合体の解離レート．添え字は ISC: Intersystem Crossing, TD: Triplet Decay, SG: Singlet Generation.

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$[N_{8881}][NTf_2]$を用いて作製した試料は，$\Phi_{UC} \cong 15–16\%$であった．しかし，$[N_{8881}][NTf_2]$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.