

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870212

研究課題名(和文)有機材料における高障壁のエネルギーアップコンバージョン

研究課題名(英文)Up-conversion Emission of Organic Materials in Large Barrier height

研究代表者

戸谷 健朗(kenro, Totani)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・技術専門職員

研究者番号：50397014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、先行研究で見出された、常温、常圧下で秒オーダーの長時間にわたって励起状態を持続できる、有機材料の系を利用して、光+熱→光への変換である熱エネルギーを利用したエネルギーアップコンバージョンを、様々なドナー、アクセプター分子間で試み、成功した。障壁を越えるエネルギー差として、最大0.4 eV程度である、赤色発光から緑色発光への変換を始めとし、黄色発光から青色発光への変換にも成功した。これらのエネルギー変換効率は温度の上昇に伴って増加し、結果、発光色が温度によって変化する、温度の可視化が可能となる素子への応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, Conversion of thermal energy to photon due to thermally activated reversed energy transfer between the various types of donor and acceptor organic molecules was succeeded, applying the results of previous researches that the use of an amorphous rigid host significantly maintain excited state more than several seconds at room temperature in air. Barrier height of between the energy states of donor and acceptor is more than 0.4 eV, exhibiting conversion from red colored emission to green colored emission, and from yellow-green colored emission to blue-green colored emission. The efficiency of conversion yield increased with increasing temperature, and this will be expected in the application for the visualizing temperature as thermal sensors.

研究分野：光化学

キーワード：アップコンバージョン 燐光 逆エネルギー移動 長寿命

1. 研究開始当初の背景

従来、有機化合物の励起三重項は、酸素へのエネルギー移動の影響で、その存在寿命はマイクロ秒レベルとごくわずかであった。しかし、先行研究によって、励起状態の失活速度を下げることに成功した。この手法は、励起分子を取り囲む環境であるマトリクスを選択によって実現でき、それにより有機化合物の励起状態の寿命は、常温、大気中であっても秒オーダーへと劇的に増加した。その結果、本来ならば失われてしまう励起三重項からの燐光発光を数秒間にわたり観測することが可能となった(図1)。

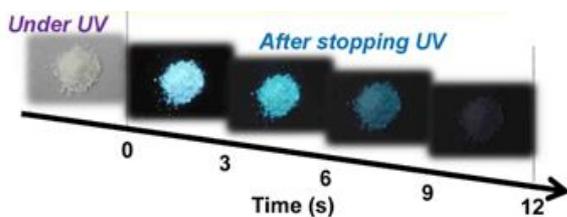


図1 有機材料を用いた長寿命励起状態と、それにより励起光 OFF 後も十数秒に渡って維持される発光

長寿命励起状態を実現するマトリクス材料は、剛直な骨格を有する低分子であり、代表的なものとしてヒドロキシステロイド化合物を用いた。また、励起状態を長時間、持続するには、第2級アミンで置換された芳香族化合物をゲスト分子に用いるとよい。それにより寿命、効率共に大きな値を得ることができた。

ホスト、ゲスト材料の混合系では、様々なゲスト分子を使用することができるため、蓄積する励起状態のエネルギーを様々に選択すること可能となった。その他にもこのホスト、ゲスト材料の特徴として、次の3つを備えている。

1. 励起子寿命の長寿命化に成功。励起子密度が従来の 10^4 倍以上に上昇。
2. 高密度の励起状態が、非常に弱い励起光強度 (十数 mW/cm^2 以下) で実現。
3. ゲスト材料として、他に様々な材料をドープしても、長寿命で高密度の励起状態の特性は損なわれない

特徴3により、ゲスト分子として、ドナー分子の他にアクセプター分子も混合し、両者の間でエネルギーのやり取りをさせることで、

光エネルギーのアップコンバージョンの期待がもてる。さらに、特徴1、2により、従来の非線形光学現象と比べて、大幅に減少された励起エネルギーでアップコンバージョンが可能であると期待できる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では長寿命励起状態を維持するホスト、ゲスト材料において、ゲスト分子にドナー、アクセプター分子を選択し、両者の間でエネルギーのやり取りをさせることで、熱による異分子間のエネルギーのアップコンバージョンを実現する。従来、分子間エネルギー移動で実現されていたのは 0.1 eV 程度のエネルギー障壁であったが、本研究では低いパワーのエネルギー励起で、高密度の励起状態密度を活用できるため、より大きなエネルギー障壁 $0.2 \sim 0.4 \text{ eV}$ のエネルギー移動の実現を目的とする。ドナー分子の励起状態と障壁分の熱のエネルギーを、アクセプター分子へと移動させ、短波長化した発光を観察する。

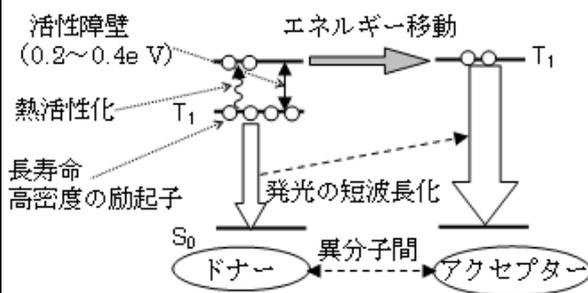


図2 熱による異分子間での、光エネルギーのアップコンバージョンと発光の短波長化

(2) 熱によってエネルギーの活性化を起こすアップコンバージョンでは、温度によってそのエネルギーの移動量を制御することが可能である。これは長寿命のドナー分子からの発光と、エネルギー移動を起こした、アクセプター分子の短波長の発光の強度比が熱によって変化することを意味する。この現象を利用して、温度に応じた、発光色の色彩変化を観測し、温度の可視化を目的とする。本研究では、目標とするエネルギー障壁が $0.2 \sim 0.4 \text{ eV}$ と大きいいため、エネルギーアップコンバージョンでは、明確な発光色変化が起こると期待できる。

続いて、ゲスト分子であるドナー分子、アクセプター分子の組み合わせ変えること

で、アップコンバージョンによる発光色変化を赤色 緑色、緑色 青緑色などと、様々な組み合わせで試みることができる。よって、温度の可視化を様々な色の組み合わせで実現する。

3. 研究の方法

(1) 熱による分子間でのアップコンバージョンの実現

熱活性化により、エネルギー障壁が 0.2 ~ 0.4 eV のエネルギー障壁を超えて、エネルギーを受け取ったアクセプター分子は、そのエネルギー障壁の大きさから、すぐに、受け取ったエネルギーをドナー分子へと返してしまうことが考えられる。そこで、受け取ったエネルギーをアクセプター分子がすぐに光として放出するために、アクセプター分子の発光速度を、ドナー分子に比べて 10^5 倍以上大きくするよう分子を選定する。具体的には高い効率で燐光を発するイリジウム系の金属錯体を使用する。

研究では、熱によって光エネルギーのアップコンバージョンが行われていることを確かめるために、ドナー、アクセプター分子の発光寿命、発光量子収率、各状態間の遷移速度定数 k 、および分子間のエネルギー移動効率 RET について、その温度依存性を調べることでアップコンバージョンの証明を行った。

(2) 様々な発光色変化の光エネルギーのアップコンバージョンと、温度に依存したアップコンバージョンを利用した温度の可視化

ドナー分子、アクセプター分子の組み合わせを変えることで、アップコンバージョンによる発光色変化の様々な組み合わせが可能である。材料の選定としてはエネルギー障壁が 0.2 ~ 以上と十分に高く、明確な発光色変化が見られるようにした。また、移動させたエネルギーをドナー分子に戻にくくするため、アクセプター分子は発光速度の大きな、イリジウム系の金属錯体を選択し、ドナー分子は長寿命で高密度の励起状態を維持できるよう、第 2 級アミンで置換された芳香族化合物を使用した。発光色の変化は長波長側から短い波長側にかけて、赤色 緑色の系、黄緑色 青緑色の系とする。

4. 研究成果

赤色から緑色への光エネルギーのアップコンバージョンは、第 2 級アミンを持つ 3-DPADBC 分子(赤色燐光発光、分子構造は

図 6 に記載)と、イリジウム金属錯体である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ をドナー、アクセプター分子とした際に実現した。これらのゲスト分子を、ヒドロキシステロイド化合物である β -estradiol にドープした際、図 3 に示すように、低温では赤色燐光発光が、高温では緑色燐光発光が観測された。

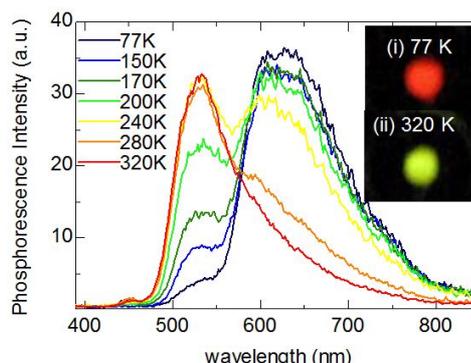


図 3 温度上昇により赤色から緑色へと発光色を変える、異分子間の光エネルギーのアップコンバージョン

低温で得られた赤色燐光スペクトルは、長寿命、高密度の励起状態を維持する、3-DPADBC 由来の発光である。一方、高温側で得られた緑色燐光スペクトルは $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に由来のものである。このように、温度上昇により異なる発光色が得られ、高温になると共に、より短波長の緑色発光が効率よく得られている。これは、励起状態 3-DPADBC 分子から、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ へとエネルギー移動によりアップコンバージョンした結果である。ドナーである 3-DPADBC 分子と、アクセプターである $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 分子の燐光発光強度の、温度に対する振る舞いは図 4 のようになる。

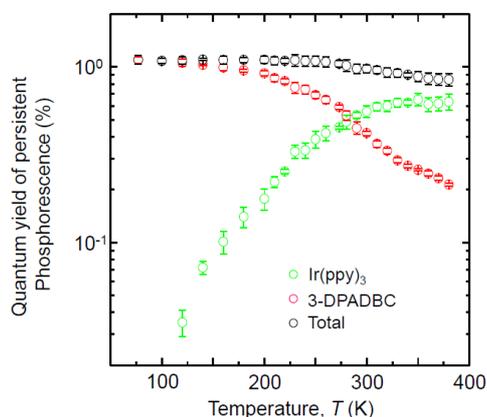


図 4 3-DPADBC および、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の燐光量子収率の温度依存性

図 4 で示すように、3-DPADBC 分子由来の赤色燐光発光と、Ir(ppy)₃ 由来の緑色燐光発光は、280K を境にその発光量子収率の大きさが逆転した。すなわち明確な発光色変化と共に、温度の可視化が可能となったことを示している。また、Ir(ppy)₃ 由来の緑色燐光は、従来であれば 1.6 μs と非常に短く、暗視野での明確な燐光色は観測できないが、実験では、その寿命は 0.23 s にまで増加し、明確な緑色発光として観測できるようになった (図 5)。

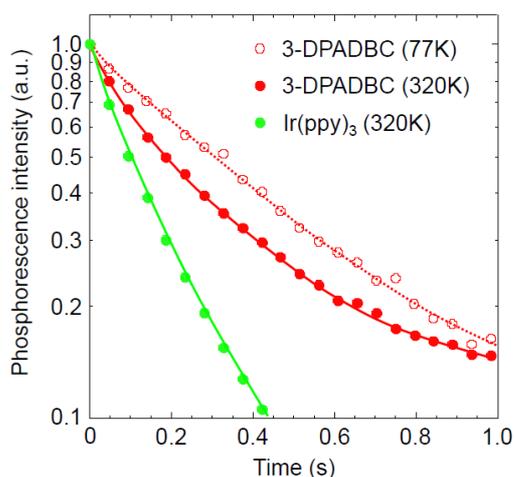


図 5 3-DPADBC および、Ir(ppy)₃ の燐光強度の時間依存性。傾きの逆数が燐光の寿命となる

このように、Ir(ppy)₃ 由来の緑色燐光の寿命が大幅に伸びたのは、高密度の励起状態を維持する 3-DPADBC 分子から、長時間にわたりエネルギーが供給されたためである。

低温時と高温時における光エネルギーのアップコンバージョンの変化の詳細は、それぞれのエネルギー準位間での速度定数によって図 6 のように説明できる。

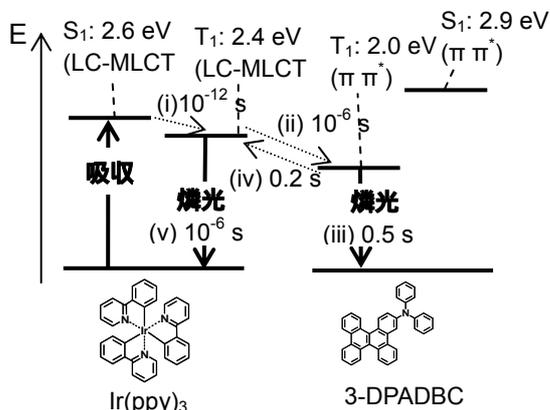


図 6. エネルギー準位と寿命

まず、励起照射後、Ir(ppy)₃ の三重項励起子は 100%の確率で生成される (図 6(i))。この時、三重項のエネルギー準位は Ir(ppy)₃ に比べて 3-DPADBC の方が低いため、その後一部の励起状態は μs のオーダーで 3-DPADBC へと移動する (図 6(ii))。77 K では、3-DPADBC の T₁ 状態からの非輻射速度が低温付近で抑えられるため、赤色燐光を発する (図 6(iii))。この際、熱エネルギーによる活性化が起こらないため、3-DPADBC 分子の励起状態は、Ir(ppy)₃ へと移動せず、アップコンバージョンは起こらない。一方、高温時には β-estradiol のような剛直なアモルファス材料をホストに用いた場合の特性が生かされる。通常の汎用マトリクスをホストに用いた場合は、常温において 3-DPADBC の励起状態は温度上昇に伴う熱拡散によって急速に減少していくが、β-estradiol のような剛直なアモルファス材料をホストに用いた場合は、3-DPADBC の励起状態は、常温においても 0.34 s と長い寿命が維持できる。このため高温時においても、3-DPADBC の励起状態の密度は大きい。よって、高温時にはドナーである 3-DPADBC 分子内での三重項失活が起こる前に、ドナー分子 3-DPADBC から、アクセプター分子 Ir(ppy)₃ への熱活性化に伴うエネルギー移動が、効果的に起こる。この結果として 0.40 eV にもおよぶ 3-DPADBC と Ir(ppy)₃ 間のエネルギー障壁を乗り越えることが可能となった (図 6(iv))。3-DPADBC の励起状態を長時間に渡って閉じ込めることができたため、3-DPADBC から Ir(ppy)₃ への効率的なエネルギー移動が起こり、常温において Ir(ppy)₃ からの寿命 0.23 s におよぶ緑色の燐光が観測された (図 6(v))。このように、高温領域における長寿命、高密度の励起状態を利用することで、大きなエネルギー差 ΔE を持ったドナー、アクセプター間においても、光エネルギーのアップコンバージョンが可能となり、温度上昇に伴う劇的な発光色変化を実現することに成功した。

最後に、赤色から緑色以外のエネルギーアップコンバージョンの例を紹介する。図 7 は、ドナー分子として黄緑色発光の 6-Aminochrysenes、アクセプター分子として青緑発光のイリジウム錯体 FIrpic を用いた際の、アップコンバージョンによる発光色変化である。この時のドナー、アクセプター分子間のエネルギー障壁は、0.3 eV であった。図 7 に示すように、低温時には 6-Aminochrysenes 由来の黄緑色燐光が観測されるが、高温時には、FIrpic 由来の青緑色の燐光発光が強く観

測された。

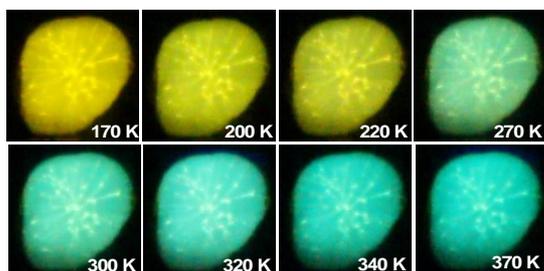


図7 温度上昇にともなう、黄緑色から青緑色への発光色変化

以上、本研究では、長寿命で高い密度の励起状態を維持できる、ヒドロキシステロイド系化合物をホスト材料に利用することで、励起状態を維持した、ドナー分子からアクセプター分子への光エネルギーのアップコンバージョンを実現し、常温で0.3~0.4 eVのエネルギー障壁を乗り越えることに成功した。この分子間のエネルギー移動により、温度の上昇に伴った明確な発光色変化を観測し、温度の可視化に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

“Thermoresponsive persistent phosphorescent color change using efficient thermally activated reverse energy transfer with large energy difference”

Kenro Totani, Yuya Okada, Shuzo Hirata, Martin Vacha, and Toshiyuki Watanabe

Advanced Optical Materials **1** (2013) 283-288

査読有

DOI: 10.1002/adom.201300013

〔学会発表〕(計 1 件)

「大きなエネルギー差の熱活性化エネルギー移動を利用した、温度応答型燐光色変化」
戸谷 健朗、岡田 悠哉、平田 修造、Martin Vacha、渡辺 敏行

光化学討論会 発表番号:1D10,

2013年9月11日 (愛媛大学)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~watanabe/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

戸谷 健朗 (Totani Kenro)

東京農工大学・大学院工学府・技術専門職員

研究者番号: 50397014