

# 新しい機能をもった先端材料講座 (第3講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 91 [1], 24-29 (2018)

## 分子間相互作用および分子軌道の制御に基づく高発光性分子の設計

廣瀬 崇至<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>京都大学大学院工学研究科 京都府京都市西京区京都大学桂 (〒615-8510)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: thirose@sbchem.kyoto-u.ac.jp

(2017年10月1日受付, 2017年10月16日受理)

### 要 旨

会合状態強く発光を示す色素の設計など, 分子間相互作用を利用した発光特性の制御が近年注目を集めている。発光量子収率・蛍光寿命などの発光特性は, 電子励起状態からの失活速度を定量的に評価することで分子レベルの知見を得ることができ, そのメカニズムについて理解を深めることができる。著者らは近年, 電子励起状態からの失活過程の速度定数(すなわち, 蛍光発光速度および無輻射失活速度)が, 分子軌道計算を用いて表現されることに着目して, 高効率・高機能な蛍光色素の設計・開発に成功した。本稿では, 失活速度に基づく高発光性有機化合物の分子設計に関して, 著者らの最近の研究例を交えて紹介する。

キーワード: 会合誘起発光, 色素間相互作用, 発光量子収率, 発光寿命, 失活速度定数

### 1. はじめに

高効率な発光を示す蛍光性色素は, 有機EL素子や単一分子観測, 生体プローブ・イメージングといった最先端の研究に活用されている。色素の「吸収波長・発光波長・発光量子収率」と「分子構造」との関係性については, 多くの研究例が報告されている。しかしながら, 「発光寿命」と分子構造の関係性に関しては, あまり注目されないケースが多い印象がある。ある分子の励起状態がどのような速度で失活するのかは, 発光特性のメカニズムを分子レベルで議論するうえで重要である。

本稿では, 発光量子収率や発光寿命などの発光特性が, 「電子励起状態から失活する速度定数の比」を用いて表現されることに焦点を当て, 固体状態における消光現象, 会合誘起発光挙動, 色素間相互作用に基づく発光特性の変化のメカニズムについて, 著者らの最近の研究例を交えて紹介する。

### 2. 速度定数に基づく発光特性の理解

#### 2.1 発光量子収率

発光量子収率 ( $\Phi_f$ ), すなわち, 電子励起状態が発光をともなって失活する確率は, 蛍光発光速度定数 ( $k_f$ ) と無輻射失活速度定数 ( $k_{nr}$ ) の比として, 以下の式で表現できる<sup>1)</sup>。

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} \quad (1)$$

ここで, 無輻射失活速度定数 ( $k_{nr}$ ) にかかわる失活過程とし

ては, 三重項状態への項間交差, 失活剤などへのエネルギー移動, 励起状態における光化学反応など, 発光にかかわる過程以外のすべての失活過程が含まれる。式 (1) より, 高い発光量子収率  $\Phi_f$  をもつ分子を設計するためには, (a) 発光にかかわる電子遷移の許容性向上 ( $k_f$  を大きくする), もしくは, (b) 無輻射失活過程の抑制 ( $k_{nr}$  を小さくする) という二つのアプローチが考えられる。

#### 2.2 発光寿命

速度定数  $k_f$  および  $k_{nr}$  で表現される複数の失活過程がある場合, 発光寿命  $\tau_f$  は以下のように表現できる<sup>1)</sup>。

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{nr}} \quad (2)$$

式 (2) より, 発光寿命は励起状態の失活にかかわるすべての速度定数の和の逆数として理解できる。長い発光寿命  $\tau_f$  を設計するためには,  $k_f$  および  $k_{nr}$  の速度定数を双方とも小さくするような分子設計が必要である。

#### 2.3 発光速度定数

アインシュタインの係数によると, 二つの量子状態  $\Psi_i$  および  $\Psi_j$  間における自然放出速度 ( $k_{ji}$ ) は以下のように表現できる<sup>1-4)</sup>。

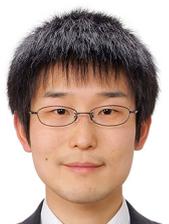
$$k_{ji} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 m_e c} \frac{g_i}{g_j} \bar{\nu}_{ji}^2 f_{ji} \quad (3)$$

ここで,  $e$  および  $m_e$  は電気素量および電子質量,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $c$  は真空中における光速,  $g_i$  および  $g_j$  は状態  $\Psi_i$  および  $\Psi_j$  の縮退度,  $\bar{\nu}_{ji}$  は脱励起エネルギー ( $\text{m}^{-1}$ ),  $f_{ji}$  は振動子強度である。状態  $\Psi_i$  および  $\Psi_j$  が縮退していないとき ( $g_i = g_j = 1$ ), 式 (3) は以下のように表現できる。

$$k_{ji} \cong (0.667 \times 10^{-5} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \cdot \bar{\nu}_{ji}^2 f_{ji} \quad (4)$$

式 (4) を用いることで, 脱励起エネルギーと振動子強度から, 発光速度定数を理論的に見積もることができる。

実際に, 許容性の高い電子遷移 ( $f=1$ ) について, 発光波



【氏名】 ひろせ たかし  
 【現職】 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 助教  
 【趣味】 読書, 料理, 旅行  
 【経歴】 2005年九州大学工学部物質科学工学科卒業, 2010年日本学術振興会特別研究員 (PD), オランダ国アイントホーフェン工科大学訪問研究員を経て, 2011年より現職。