

## 低しきい値 TTA-UC に向けた部分重水素化ルブレンの三重項寿命の検討 Evaluation of triplet lifetime of partially deuterated rubrene for low threshold TTA-UC

産総研ナノ材 <sup>○</sup>鎌田 賢司

NMRI, AIST, <sup>○</sup>Kenji Kamada

E-mail: k.kamada@aist.go.jp

三重項-三重項消滅(TTA)を用いた光アップコンバージョン(UC)は幅広い応用の可能性を持つが、中でも近赤外光から可視光への変換は太陽光の未利用のスペクトル成分を有効活用できる可能性を秘めており、重要な研究開発課題である。TTA-UC 系がどの程度低い励起光で動作するかの目安になる閾値強度 $I_{th}$ は近赤外からの変換系では  $W\text{ cm}^{-2}$  オーダーであり、同波長域では  $mW\text{ cm}^{-2}$  未満となる太陽光の利用には3桁を超える低減が必要である。 $I_{th}$ は発光体(アニヒレーター)の三重項寿命 $\tau_T$ の2乗に反比例するため<sup>1)</sup>、その低減には $\tau_T$ の長寿命化が効果的である。芳香族分子の $\tau_T$ の長寿命化には重水素(*d*)化が有効であることが知られているので、近赤外 TTA-UC で典型的な発光体であるルブレンを対象とし、その*d*化を行って $\tau_T$ の評価を試みた。

全*d*化ルブレン(*d*<sub>28</sub>)は合成が報告されているが難易度が高いため、Pt 触媒を用いたルブレンからの H-*d* 置換を異なる条件で複数回試みた。しかし、置換反応中にルブレン骨格の変化を示す退色が進行し、高置換率の*d*化ルブレンを得ることができなかった。比較的良好なものとして、NMR 評価で23%置換の部分*d*化ルブレンが得られたので、この部分*d*化体の $\tau_T$ を UC 発光寿命の測定から求め、未置換のルブレンと比較した。試料には、増感剤に785 nm に吸収ピークを持つ PdTPAP<sup>2)</sup>を用い(濃度 50  $\mu\text{M}$ )、発光体濃度を 1.0 mM としたトルエン溶液を N<sub>2</sub> 充填グローブボックス中(O<sub>2</sub> < 1 ppm)で調製、光路長 1 mm の枝付きセルに充填・封止して、パルス幅 15 ns の 800 nm Ti:サファイアレーザー光を照射し、UC 発光を 700 nm short pass を通して Si-APD で検出した。

得られた減衰は部分*d*化体で僅かに長い様に見えた(Fig. 1)。そこで20  $\mu\text{s}$  以降を Bachilo-Weisman の式<sup>1)</sup>を用いて TTA による三重項の2分子減衰の効果を考慮し、異なる励起光強度のデータをグローバルフィットしたところ、 $\tau_T$ はルブレンでは  $100.7 \pm 0.2\ \mu\text{s}$ 、部分*d*化体では  $102.7 \pm 0.3\ \mu\text{s}$  と得られ、部分*d*化体で2%長寿命化した。

この結果から現在の部分*d*化体では4%の $I_{th}$ 低下と見積もられる。まだ不十分だが、*d*化率の向上と共に $\tau_T$ の長寿命化が期待できるため、今後より高い*d*化率の置換体での検討が期待される。増感剤 PdTPAP をご提供いただいた京都大学山田容子教授、岩手大学葛原大軌准教授と、科研費 23K04701 による支援に深い謝意を表す。

<sup>1)</sup>Y. Murakami, K. Kamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 18268. <sup>2)</sup>A. Abulikemu, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.* **2019**, *11*, 20812.

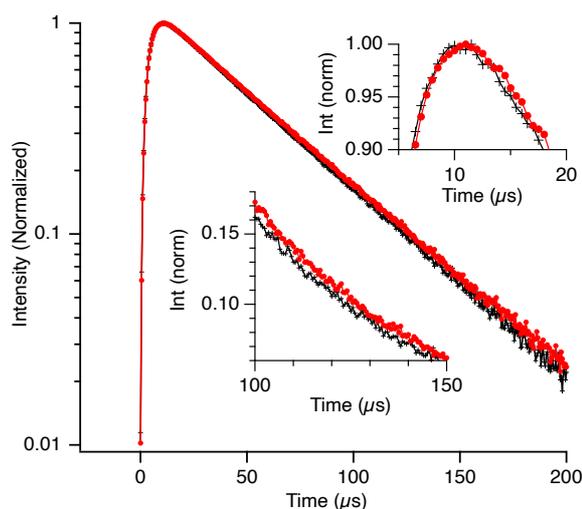


Fig. 1. Semilogarithmic plot of peak-normalized upconversion emission time profile of solution samples of unsubstituted rubrene (black line with crosses) and partially deuterated rubrene (red line with dots). Insets: the enlarged plots around the peak and the time region of 100–150  $\mu\text{s}$ .