



発光磁場効果に基づく光生成電荷の反応解析と機能開拓に関する研究

櫻井, 学

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2021-03-25

(Date of Publication)

2022-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8005号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008005>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

発光磁場効果に基づく光生成電荷の
反応解析と機能開拓に関する研究

令和3年3月

神戸大学大学院理学研究科

櫻井 学

目次

第 1 章 緒言	1
1.1. 磁場効果.....	2
1.2. 液相・固相・気相中の化学反応における磁場の影響.....	4
1.3. 渡り鳥の方向感覚と磁場効果.....	7
1.4. 有機半導体分野での磁場効果.....	8
1.5. 磁場効果を応用した分析手法.....	10
1.6. 本論文の目的と構成.....	10
参考文献.....	12
第 2 章 基礎原理.....	15
2.1. ラジカル対	16
2.2. 磁場効果.....	19
2.2.1. Δg 機構.....	21
2.2.2. hfc 機構	22
2.2.3. レベルクロッシング機構.....	23
2.2.4. スピン緩和機構.....	24
2.3. ラジカルイオン対	25
2.4. エキシプレックス	28
参考文献.....	35
第 3 章 磁場効果を応用した蛍光顕微鏡観測による脂質二重膜のダイナミクス解明	37
3.1. 研究背景と目的.....	38
3.2. 研究方法と概要.....	41
3.3. 実験	43
3.3.1. プローブ分子の合成	43
3.3.2. プローブ分子の吸収・蛍光・磁場効果測定.....	46
3.3.3. 脂質二重膜の作製.....	47
3.3.4. 蛍光顕微鏡観察.....	48
3.4. 結果と考察	49
3.4.1. プローブ分子の合成結果.....	49
3.4.2. MAn-10-O-2-DMA の磁場効果および発光特性.....	52

3.4.3.	脂質二重膜の変形過程.....	56
3.4.5.	MFE イメージング.....	61
3.4.6.	過渡種の磁場効果測定.....	62
3.4.7.	交換相互作用の効果.....	64
3.4.8.	エキシプレックス発光強度と発光極大波長の関係.....	66
3.4.9.	$B_{1/2}$ の増加に対する考察.....	68
3.5.	結論.....	70
	参考文献.....	71

第 4 章 有機蓄光材料における長寿命光生成電荷分離対の磁場効果解析に基づくダイナミクス解明.....75

4.1.	背景と目的.....	76
4.2.	研究方法と概要.....	79
4.3.	実験.....	80
4.3.1.	サンプル調整.....	80
4.3.2.	蓄光材料の蛍光顕微鏡測定.....	80
4.3.3.	蛍光寿命測定.....	81
4.4.	結果と考察.....	82
4.4.1.	蛍光磁場効果.....	82
4.4.2.	蛍光磁場効果のドーパント濃度依存性.....	84
4.4.3.	蛍光磁場効果の温度依存性.....	86
4.4.4.	発光寿命.....	88
4.4.5.	蓄光磁場効果.....	89
4.4.6.	蓄光磁場効果のドーパント濃度依存性.....	90
4.4.7.	蓄光磁場効果の温度依存性.....	91
4.4.8.	蛍光過程におけるラジカルイオン対のダイナミクス.....	92
4.4.9.	蓄光過程におけるラジカルイオン対のダイナミクス.....	95
4.4.10.	ラジカルイオン対の温度効果.....	100
4.5.	結論.....	101
	参考文献.....	102

第 5 章 磁場及び近赤外光に応答する 有機輝尽発光材料の開発	105
5.1. 研究背景と目的	106
5.2. 研究方法と概要	108
5.3. 実験	110
5.3.1. サンプル調整	110
5.3.2. OPSL 写真の撮影	110
5.3.3. OPSL の蛍光顕微鏡測定	111
5.3.4. 吸収スペクトル・CV 測定・発光減衰・ESR 測定	113
5.4. 結果と考察	114
5.4.1. 有機輝尽発光の特性	114
5.4.2. ラジカルの吸収スペクトルおよびタイムプロファイル	118
5.4.3. ESR 測定	121
5.4.4. PSL の温度依存性	123
5.4.5. 有機輝尽発光の多色化	124
5.4.6. CV 測定	125
5.4.7. LPL および PSL スペクトル	127
5.4.8. PSL の磁場効果	128
5.5. 結論	130
参考文献	131
第 6 章 総括	133
業績一覧	138
謝辞	139

第 1 章

緒言

1.1.磁場効果

我々が存在する世界は原子で構成されている。原子は電子・陽子・中性子で構成されており、これらはすべて磁性を有している。しかし、原子や分子が構成するすべての物質で磁性が生じるわけではない。磁性を生じる物質もあれば、磁性を生じない物質も存在する。これと同様に、化学反応のような分子の特性が変化するような現象においても、磁場は影響を及ぼすことが知られている。磁場が化学反応の速度や収率に影響を及ぼす現象である磁場効果 (Magnetic field effect, MFE)は¹⁻⁷、1960年代に化学反応中の核及び電子スピンの動的分極 (Chemically induced dynamics electron polarization, CIDEP) が発見及び理解されて以降、広くに知れ渡り研究されるようになった。磁場によるこの効果は、我々の日常でよく目にするようなローレンツ力に由来する物質移動や、磁気力、磁化率力といった力学的効果の結果として生じるものではなく、電子の磁性に影響を及ぼす量子力学的効果に由来する。

電子が生じる磁性は空間移動とスピンに由来する二種類が存在する。電子の空間移動には、例として核の周囲を運動する軌道運動が存在しており、電磁石と同様の原理で磁場が発生する。一方で、電子スピンとは電子の自転（厳密には異なる）に由来し、電子自身が磁石としての振る舞いを持つことで磁場が発生する。本論文で取り扱う磁場効果は電子スピンの深く関与しており、電子スピンを有するラジカル分子が重要な役割を担う。また、反応に1つのラジカル分子しか関与しない反応では磁場効果が見られず、2つのラジカル分子が関与する時にのみ磁場効果がみられることから、ラジカル対 (Radical pair, RP) が磁場効果の鍵であり、これはラジカル対機構の枠組みで知られている¹⁻⁷。この節では、1963年の Fessenden らによる CIDEP の発見⁸から最新の磁場効果の研究までの流れを説明する (図 1.1)。

冒頭でも述べたように、1960年代にラジカル反応中間体や生成物の EPR スペクトルや NMR スペクトルにおいて異常な線形や信号の増大が確認され、これは CIDEP および CIDNP (Chemically induced dynamic nuclear polarization) と呼ばれている。1969年に Closs と Kaptein らはラジカル対機構を適用することで CIDEP および CIDNP の説明を行った^{9,10}。1970年代には、固相・液相・気相における化学反応の磁場効果が発見されはじめ¹¹⁻¹³、多くがラジカル対機構で説明された (1.2 節参照)。スピン化学分野はラジカル対機構の導入によって誕生し、1990年代までに多くの基礎的な理論が確立された¹⁻⁷。

ラジカル対は化学工業における重合反応、生体における光合成などの光化学反応、情報技術やディスプレイ産業における有機半導体の電気化学反応において重要な中間体である。このような背景もあり、基礎的な理論が確立されて以後は、ラジカル対を取り扱う磁場効果の研究は様々な分野へと応用・拡張されていった。2000年には、Ritz らによって鳥の網膜中に存在する光受容たんぱく質がラジカル対を形成し、鳥の視野に影響を与えるというモデルが提示された¹⁴ (1.3 節参照)。2002年には Dediu らによって有機半導体の磁気抵抗が報告され¹⁵、以後は有機 EL・有機太陽電池といったデバイス材料の磁場効果研究が盛んに行われている (1.4 節参照)。2011年には Cohen らによって、磁場効果を応用したマイクロ磁気イメージング技術が開発された¹⁶ (1.5 節参照)。

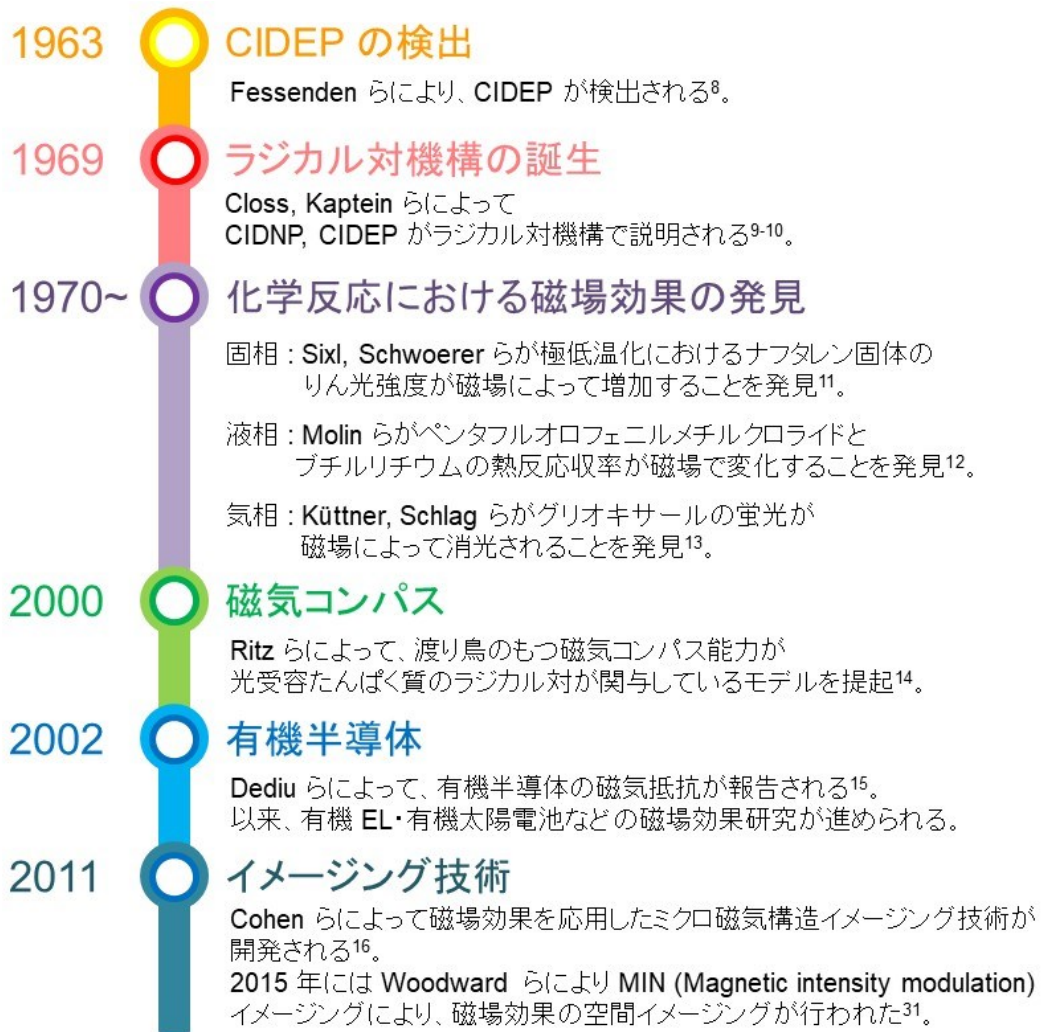
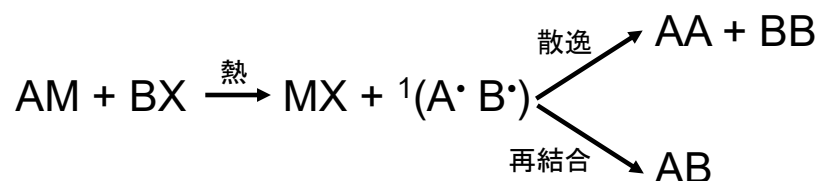


図 1.1 CIDEP の検出から現代に至るまでの磁場効果に関する研究の流れ。

1.2. 液相・固相・気相中の化学反応における磁場の影響

化学反応における磁場効果のほとんどは液相中におけるもので、その大部分がラジカル対機構で説明される。これは、ラジカル分子の衝突による再結合と解離による散逸が液相中で生じやすいためである。ラジカル対機構が提案されて以後、1973年に Molin らのグループが、ペンタフルオロフェニルメチルクロライド (PFPM-Cl) とブチルリチウム (Bu-Li) との熱反応における磁場効果を初めて報告した^{12,17}。これが化学変化に影響を及ぼす磁場効果の最初の報告である。有機金属化合物 (AM) と、ハロゲン化物 (BX) を溶液中で加熱すると、一重項ラジカル対 $^1(A\cdot B\cdot)$ を形成する。一重項ラジカル対はこのまま再結合することで生成物 AB をもたすが、散逸が促進されると AA 及び BB の生成物の比率が向上する。初期の化学変化における磁場効果は、ラジカル対の再結合確率に影響を及ぼすことで、再結合生成物 (AB) と散逸生成物 (AA もしくは BB) の生成比を変化させるものであった。



1976年には谷本、長倉らによってビベンゾニルペルオキシドの光分解反応の磁場効果が報告された¹⁸。光化学反応は前述した熱反応と比べて、不対電子スピンを有する化学種を形成するという点において非常に有利である。例えば、光照射によって形成されたピレンやアントラセンの励起一重項状態は、芳香族アミンから容易に電子を受けとりラジカルイオン対を形成する。このような背景からも、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) と芳香族アミン間で生じる光誘起電子移動反応の磁場効果は多く研究された。PAH と芳香族アミン化合物でエキシプレックスを形成するような系では、外部磁場がエキシプレックス発光量子収率を変化させる^{6,7}。先述したように、ラジカル対機構における磁場効果は、ラジカル対の再結合と散逸過程の収率に影響を与えるものであった。したがって、磁場効果の特性はラジカル対の生成効率、解離寿命、経由するラジカル中間体などに強く依存し、系によって異なる (図 1.2)。例えば、ピレンと DMA (*N,N*-dimethylaniline) の

混合系はエタノールより極性の高いアセトニトリル中で溶媒和に伴うラジカルイオン対の生成効率向上が生じ、結果として三重項収率に対する磁場効果は増加する¹⁹。同様に、ミセル内部の光誘起電子移動反応や²⁰、ラジカル対をアルキル鎖で架橋することでも解離寿命および生成効率が向上し、磁場効果の増加が観察される²¹⁻²³。また、反応過程に経由するラジカル中間体の種類によっても、磁場効果は異なる挙動を示す。ハロゲンのような重原子が置換された DMA の誘導体とデュロキノンの二分子系においては、メタノール溶液中で溶媒分離ラジカルイオン対が、プロパノールおよびブタノール溶液中では接触ラジカルイオン対（もしくは三重項エキシプレックス）がラジカル収率を決定する²⁴。このように、液相中の様々な系における磁場効果の基礎的な原理はよく研究されている（メカニズムの詳細は 2 章）。基礎的な知見の積み重ねのおかげで、未知の系に相對した際でも磁場効果の特性を解析すれば、ラジカル対を取り巻く環境情報や経由する中間体などを推測・判別することができるようになった。近年では基礎原理に基づいて、たんぱく質と渡り鳥の方向感覚に関する研究や、磁場効果を応用した分析技術に関する研究が進んでおり、1.3 および 1.5 節で紹介する。

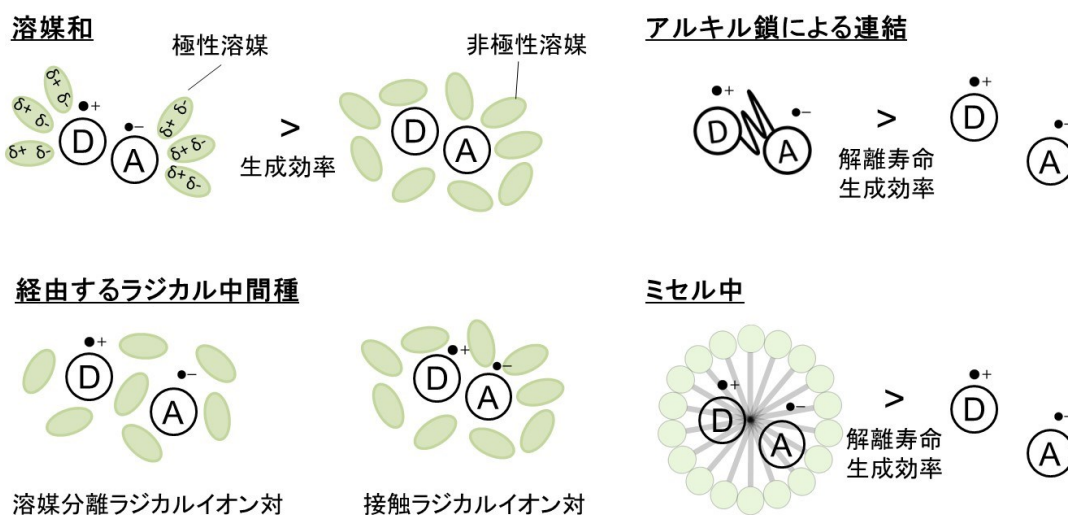


図 1.2 各系におけるドナー (D) とアクセプター (A) が形成するラジカルイオン対の概略図。

固相中における磁場効果のほとんどは、発光や光伝導性などにおける光物性に影響を及ぼすものが多い。化学変化に対する磁場効果の報告例としては極低温条件下におけるピリミジンの光分解があるが²⁵、報告例は限られている。対して、光物性に影響する磁場効果は多く報告されており、初期の研究はアントラセンやルブレンの有機分子結晶を対象としている。液相とは異なり、固相中では分子の移動度が極端に制限される。したがって、磁場効果はラジカル分子同士の直接的な衝突に関与せず、「一重項励起子・三重項励起子」や「電子・正孔のような二重項の電荷キャリア」、「トラップされた電荷」が分子間を移動し衝突する過程に関与する。初期に報告された固相中の磁場効果は大きく分けて二種類あり、三重項のスピンの分極に起因するものと、フィッシュン過程に影響するものが存在する。1970年に報告された磁場印加によるりん光の発光強度増加や¹¹、1986年報告された遷移金属錯体中の新たな振動スペクトル出現などが²⁶、三重項スピンの分極に起因しており、三重項機構として知られている。三重項機構は反応の初期生成物が三重項であり、三重項励起状態からラジカル対を形成する速度がスピンの分極の緩和よりも速い系で確認される。一方で、フィッシュン過程に影響する磁場効果は、励起一重項状態が分裂して三重項を形成するテトラセンやアントラセンの有機結晶の短寿命蛍光強度を減少させることで知られている^{27,28}。近年の固相における磁場の効果は、有機EL・有機薄膜太陽電池・有機磁気抵抗材料といった有機半導体分野で盛んに研究されており、1.4節で紹介する。

気相中の化学反応における磁場の影響は、フォトルミネッセンスや不可逆的な光化学変化において観測され、ヨウ素や二酸化窒素、グリオキサールといった低分子での研究が多数を占めている^{7,13}。しかし、これらの多くは励起分子の失活過程に関与した研究であり、ラジカル対は関与しない。先述したように、ラジカル対機構ではラジカル分子の散逸及び再結合過程が重要な過程である。気相では、かご効果が起こりえないことや、発光寿命時間内での分子間衝突が極めて稀であるためにラジカル対機構の存在は報告されていない。

1.3. 渡り鳥の方向感覚と磁場効果

生物学分野では、渡り鳥など一部の鳥類は正確な方向感覚を有しており、これは地球の磁場を知覚できるからだと考えられてきた。様々な説が存在し、例えばマグネタイトと呼ばれる動物内部に存在する非常に小さな磁石が、方位磁針と同様の役割を果たすというものがあるが、実際にそのような器官の存在は証明されなかった。しかし、近年ではラジカル分子（電子スピン）を用いた分子レベルのセンサーが存在しているとの説が最も有力な候補として挙げられている^{14,29,30}。鳥の網膜においてラジカル対を作り出す光受容たんぱく質（クリプトクロム）が規則正しく並び、光を吸収して電子移動を起こし、ラジカル対を生成する。このラジカル対が磁場によって光化学反応の結果として生じる反応収率を変化させ、結果的に地磁気を視覚パターンとして認識している説である。実際に、クリプトクロムに含まれるフラビン-トリプトファンのラジカル対で有意な磁場効果が観察されている³⁰。地磁気のような非常に小さな磁場（ $\sim 50\mu\text{T}$ ）の感知メカニズム解明は、神経生物学、行動生物学、分子生物学などの長年の問題を解決する手掛かりになるために、クリプトクロムの磁場効果は盛んに研究されている。

細胞のような小さな構成単位から成立する生物学分野において、顕微鏡を用いた観察手段は非常に有効である。これは、先述した生物の磁気感知能力の解明においても同様のことが言える。2015年には Woodward らによって磁場に応答するラジカル対の空間イメージングが行われ³¹、磁場効果に基づくイメージング技術が磁気受容たんぱく質の解明に有用であることを示した（詳細は 1.5 節）。

1.4.有機半導体分野での磁場効果

2002 年に有機半導体で磁気抵抗が発見されて以後¹⁵、有機スピバルブ³²、有機太陽電池³³、有機 EL³⁴⁻³⁶などのデバイスと磁場の効果が数多く研究されている。ここでは、有機半導体デバイスの磁場効果研究の有用性について紹介する。

有機半導体分野において、シングレットフィッション (Singlet fission, SF) の利用は 1 つの励起子から 2 つの電荷を取り出すことができるため、Shockley-Queisser の理論限界効率を超えた有機太陽電池が作れるとして注目を集めている³³。また、2020 年には電子スピン分極移動モデルに基づいた解析により、SF 過程で量子テレポーテーション効果が実証されたことから、量子情報技術への適用も期待されている³⁷。

SF 過程における磁場効果の研究は、SF 過程に影響を及ぼす相互作用や構造・分子配向の決定に有用である。例えば、蛍光減衰ダイナミクスにおける磁場効果の測定とシミュレーション結果の解析からは、SF 過程が色素分子の配列に強い依存性を有していることが示されている³⁸。2016 年には矢後と若狭らによってラジカル対機構に基づく三重項対モデル (Triple pair model) が提案され、有機結晶中の交換相互作用の大きさや、SF で形成された三重項対の構造が決定された³⁹。このような知見は、SF の効率向上ならびに SF を応用した新規材料開拓のための重要な知見となる。

有機 EL (Organic light emitting diode, OLED) は、ディスプレイや照明などに応用され、その原理解明および効率向上に関する研究が盛んにおこなわれている⁴⁰⁻⁴²。OLED に電圧を印加することで生成される電荷キャリアは、スピン統計則に基づいて 25% の一重項と 75% の三重項励起子を形成する。通常は三重項励起子からの発光はスピン禁制遷移のために、OLED の発光量子効率⁴³は 25% に制限される。イリジウムや白金などの重原子を組み込むことで、スピン軌道相互作用を介した三重項励起子からのりん光を利用した OLED や^{43,44}、TTA (Triplet-triplet annihilation) を利用した OLED が開発され⁴⁵、発光の量子効率は向上されてきた。特に近年は、重金属を必要とせずに 100% の内部量子効率を達成する熱活性遅延蛍光 (TADF) をベースとした OLED が注目を浴びている⁴⁶。TADF は逆項間交差 (RISC) を介して三重項励起子を一重項へと変換するため、三重項励起子が有用に活用できる。また、OLED は磁気抵抗を示すため、スピントロニクス技術への応用も期待されている。

すでに、無機材料で生じる巨大磁気抵抗 (Giant magneto resistive effect, GMR)^{47,48} は、磁気ハードディスクやセンサー、電気スイッチングに応用され^{49,50}、情報技術開発の中心的な役割を担っている。しかし、金属を利用したスピントロニクスデバイスは重原子効果によってスピン緩和時間がピコ秒スケールと短いために、量子コンピューターなどに応用が期待されている単一電子スピンのコヒーレントな操作には適していない。有機半導体は、炭素や水素といった比較的軽い原子で構成されるため、スピン起動相互作用が比較的小さくなり、スピン緩和時間はマイクロ秒スケールまで長寿命化する。したがって、スピン緩和時間の長寿命化は、スピントランジスタや、スピンのコヒーレントな操作によるロジックデバイスなどへの応用が期待されている⁵¹。

OLED における磁場効果は、磁気抵抗 (Magnetoconductance, MC) と磁気電界発光 (Magnetoelectroluminescence, MEL) の二種類が存在する。MC は磁場による電流密度の変化、MEL は磁場による電界発光の変化を意味する。電圧印加によってデバイスに注入された電子と正孔はそれぞれスピンを有し、結合・解離・項間交差などの過程を経る。磁場はこの過程の速度定数を変化させる。OLED における磁場効果の研究は、原理や機構の解明手段として行われる一方で、磁場による電界発光・電気抵抗の制御に基づくデバイス開発分野でも盛んに行われている。

解明手段としての磁場効果は、TADF をベースとした OLED における MEL の解析で RISC が効率向上に寄与している証拠を示し⁵²、RISC の活性化エネルギーの算出や、三重項から一重項へのスピン変換にはポーラロン対由来と RISC 由来があることを示した³⁵。また、OLED の MC はラジカル対のスピン起動相互作用や超微細相互作用、ラジカル分子の g 値の差に依存するため、有機スピントロニクスデバイス開発のための設計指針となる。磁場効果を応用した OLED デバイスとしては、発光色の異なる二種の OLED デバイスを組み合わせることで、磁場の on/off スwitchingによる発光色制御デバイスが開発された⁵³。磁場の印加は発光強度の増加を導くため、単純に磁場による効率の向上や磁気センサーへの適用といった観点からも興味を持たれている。

1.5.磁場効果を応用した分析手法

1.4 節で述べたスピネレクトロニクス材料において、磁気マイクロおよびナノ構造は重要な役割を果たすことが期待される。例えば、磁性ナノ粒子を非磁性材料に流入させることで、コロイド粒子や高分子、細胞を目的地に輸送する制御が可能となる⁵⁴。このような複雑な三次元構造体の周囲の磁場をマッピングするための技術のひとつとして磁場効果が用いられる。1.2 節で紹介したように、特定の分子は磁場の印加によって発光強度を変化させる。このような特性を応用して、蛍光顕微鏡下でナノ磁気をマッピング可能な技術が開発された¹⁶。磁場効果を利用したイメージングは、他の微小物質周囲の磁場分布をマッピングする技術と比較して電界強度の三次元イメージングが可能で、非破壊および単純なシステムで利用可能という利点を有している。また、1.3 節で述べたようなクリプトクロムのような生物における磁気受容たんぱく質を研究する手段として、2015 年に Woodward らによって開発された TOAD/MIM (Transient optical absorption detection / Magnetic intensity modulation) imaging 技術は、ラジカル対の直接イメージングと磁場に応答するラジカル対の存在領域のイメージング可能にした³¹。磁場効果をベースとした分析は、最も微小な単位の分子自体を磁場で感知するため、高い空間分解能の解析や分子を取り巻く環境情報の取得が望めるという点、磁場は生細胞に対するダメージをほとんど与えないという点でも優れている。

1.6.本論文の目的と構成

初期の磁場効果の研究は、液相や固相のラジカル対のスピンに対して磁場がどのような影響を及ぼすのかの基盤を作った。このような基礎理論は、1.3 節に示した生物分野や、1.4 節に示した有機半導体分野におけるラジカル対のダイナミクスの解明へと展開されている。また、1.5 節に示したような分析技術は、スピネレクトロニクス材料やクリプトクロムの研究に展開され、機構解明や材料開発の一助となっている。しかし、磁場効果に基づいた分析技術や新規材料への展開は研究報告が少なく、まだまだ未開拓の分野である。加えて、有機半導体材料にもラジカル対のスピンドイナミクスが未解明のものが存在する。したがって本論文の目的は、発光に関与する磁場効果に基づいた分析技術の開発を行い、未解明の有機半導体材料のダイナミクス解明と、新規機能性材料の開拓を行うことである。

本論文は図 1.3 に示す構成で作られている。2 章では、既に構築されたラジカル対の磁場効果に関する基礎的な原理および知識について解説する。3 章は、液相におけるラジカル対の基礎理論に基づいた分析技術に関しての研究を紹介する。これは、磁場応答する分子を応用した新たなイメージング手法であり、脂質二重膜の微小環境マッピングすることでその有用性を示した。このイメージング手法は、従来の磁場効果を利用した微小磁気環境のマッピングとは異なり、磁場効果を介した分子周囲の環境をマッピングする新たな手法である。また、磁場効果を顕微鏡スケールで解析することができるため、構造の不均一性などに対する影響を排除した解析が可能となる。4 章では、3 章で開発した装置を用いて、2017 年に報告された長寿命ラジカルイオン対を保持する有機蓄光材料のダイナミクス解明を行い、未解明であった蓄光ブレンド膜中のスピン状態を明らかにした。5 章では、4 章で得られた知見から、世界で初めて有機分子からのみ構成される輝尽発光材料の開発を行った。有機輝尽発光材料は、従来の無機輝尽発光材料では重原子効果によるスピン緩和速度が速いため不可能であった磁場による蓄光・輝尽発光強度の制御を可能とした。

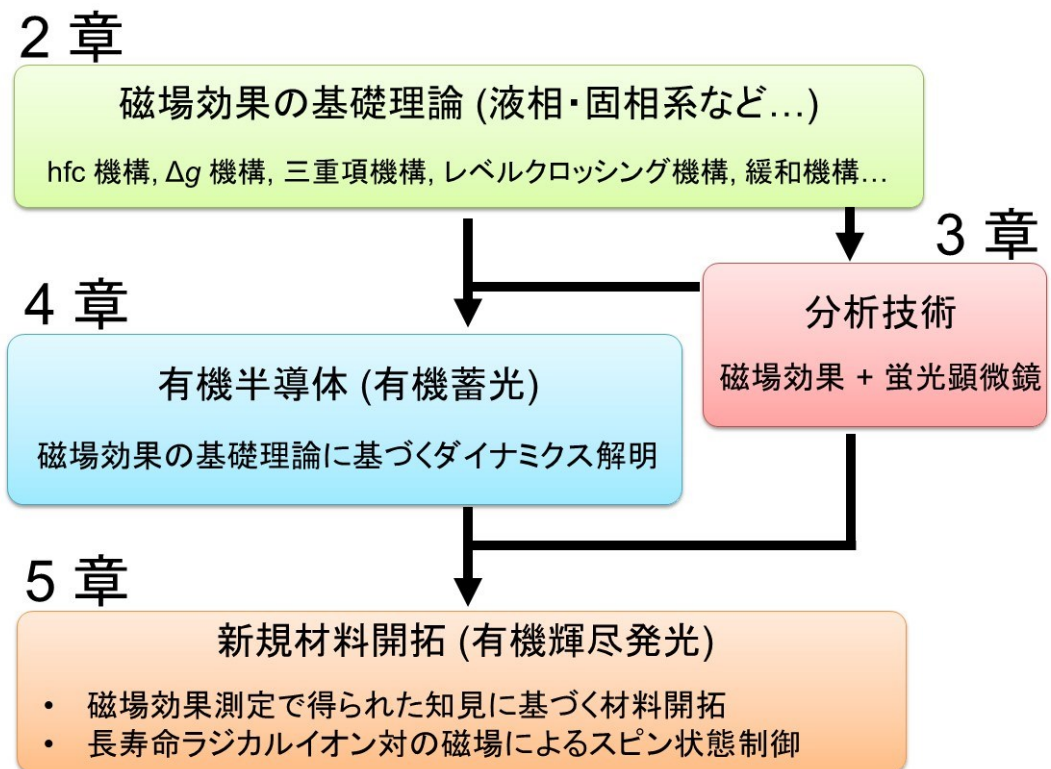


図 1.3 本論文の構成。

参考文献

1. Brocklehurst, B. Magnetic fields and radical reactions: Recent developments and their role in nature. *Chem. Soc. Rev.* **31**, 301–311 (2002).
2. Woodward, J. R. Radical pairs in solution. *Prog. React. Kinet. Mech.* **27**, 165–207 (2002).
3. Grissom, C. B. Magnetic Field Effects in Biology: A Survey of Possible Mechanisms with Emphasis on Radical-Pair Recombination. *Chem. Rev.* **95**, 3–24 (1995).
4. Murai, H. Spin-chemical approach to photochemistry: Reaction control by spin quantum operation. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **3**, 183–201 (2003).
5. Rodgers, C. T. Magnetic field effects in chemical systems. *Pure Appl. Chem.* **81**, 19–43 (2009).
6. Bhattacharyya, K. & Chowdhury, M. Environmental and Magnetic Field Effects on Exciplex and Twisted Charge Transfer Emission. *Chem. Rev.* **93**, 507–535 (1993).
7. Steiner, U. E. & Ulrich, T. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chem. Rev.* **89**, 51–147 (1989).
8. Fessenden, R. W. & Schuler, R. H. Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals. *J. Chem. Phys.* **39**, 2147–2195 (1963).
9. Kaptein, R. & Oosterhoff, J. L. Chemically induced dynamic nuclear polarization II. *Chem. Phys. Lett.* **4**, 195–197 (1969).
10. Closs, G. L. A Mechanism Explaining Nuclear Spin Polarizations in Radical Combination Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4552–4554 (1969).
11. Sixl, H.; Schworer, M. Dynamics of Optical Electron Spin-Polarization in Naphthalene Magnetic Field Effects on Phosphorescence. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 21–25 (1970).
12. Sagdeev, R. Z. *et al.* Effects of magnetic field on chemical reactions. *Org. Magn. Reson.* **5**, 603–605 (1973).
13. Küttner, H. G., Selzle, H. L. & Schlag, E. W. The Influence of Weak Magnetic Fields on Radiationless Processes. *Isr. J. Chem.* **16**, 264–276 (1977).
14. Ritz, T., Adem, S. & Schulten, K. A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds. *Biophys. J.* **78**, 707–718 (2000).
15. V. Dediu, M. Murgia, F.C. Maticotta, C. Taliani, S. B. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor V. *Solid State Commun.* **122**, 181–187 (2002).
16. Lee, H., Yang, N. & Cohen, A. E. Mapping nanomagnetic fields using a radical pair reaction. *Nano Lett.* **11**, 5367–5372 (2011).
17. Sagdeev, R. Z.; Salikhov, K. M.; Molin, Y. M. The Influence of the Magnetic Field on Processes Involving Radicals and Triplet Molecules in Solutions. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **46**, 569–601 (1977).
18. Tanimoto, Y., Hayashi, H., Nagakura, S., Sakuragi, H. & Tokumaru, K. The external magnetic field effect on the singlet sensitized photolysis of dibenzoyl peroxide. *Chem. Phys. Lett.* **41**, 267–269 (1976).
19. Werner, H. -J; Staerk, H.; Weller, A. J. Solvent, isotope, and magnetic field effects in the geminate recombination of radical ion pairs. *J. Chem. Phys.* **68**, 2419 (1978).
20. Pratim Parui, P., Narayan Nath, D. & Chowdhury, M. Determination of interfacial dielectric constant of AOT-based reverse micelle by probing magnetic field effect on pyrene-DMA exciplex luminescence. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 329–334 (2004).
21. Basu, S., Nath, D., Chowdhury, M. & Winnik, M. A. Magnetic field effects in a polymer-chain-linked donor-acceptor system. *Chem. Phys.* **162**, 145–153 (1992).
22. Staerk, H., Kühnle, W., Treichel, R. & Weller, A. Magnetic field dependence of intramolecular exciplex formation in polymethylene-linked A-D systems. *Chem. Phys. Lett.* **118**, 19–24 (1985).
23. Tanimoto, Y. *et al.* Magnetic field effects on the intra- and intermolecular exciplex fluorescence of phenanthrene and dimethylaniline. *J. Phys. Chem.* **93**, 3586–3594 (1989).

24. Sasaki, S., Kobori, Y., Akiyama, K. & Tero-Kubota, S. Magnetic field effects on the triplet exciplex dynamics in the duroquinone-N,N-dimethylaniline derivative systems. *Res. Chem. Intermed.* **27**, 155–164 (2001).
25. Leung, M. & El-Sayed, M. A. Spin Selectivity in Low Temperature Solid State Photochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 669–670 (1975).
26. Gliemann, G. Magnetic Field Effects on the Luminescence of Transition Metal Complexes. *Comments Inorg. Chem.* **5**, 263–284 (1986).
27. Schwob, H. P.; Williams, D. F. Charge Transfer Exciton Fission in Anthracene Crystals. *Chem. Phys. Lett.* **13**, 581–584 (1972).
28. Geacintov, N., Pope, M. & Vogel, F. Effect of magnetic field on the fluorescence of tetracene crystals: Exciton fission. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 593–596 (1969).
29. Gegear, R. J., Casselman, A., Waddell, S. & Reppert, S. M. Cryptochrome mediates light-dependent magnetosensitivity in *Drosophila*. *Nature* **454**, 1014–1018 (2008).
30. Kattinig, D. R. *et al.* Chemical amplification of magnetic field effects relevant to avian magnetoreception. *Nat. Chem.* **8**, 384–391 (2016).
31. Beardmore, J. P., Antill, L. M. & Woodward, J. R. Optical Absorption and Magnetic Field Effect Based Imaging of Transient Radicals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 8494–8497 (2015).
32. Xiong, Z. H., Wu, D., Vardeny, Z. V. & Shi, J. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **427**, 821–824 (2004).
33. Daniel N. Congreve, Jiye Lee, Nicholas J. Thompson, Eric Hontz, Shane R. Yost, Philip D. Reuswig, Matthias E. Bahlke, Sebastian Reineke, Troy Van Voorhis, M. A. B. External Quantum Efficiency Above 100% in a Singlet-Exciton-Fission-Based Organic Photovoltaic Cell Daniel. *Science* **340–337**, 1387–1391334 (2013).
34. Nagata, R., Nakanotani, H., Potschavage, W. J. & Adachi, C. Exploiting Singlet Fission in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **30**, 1–6 (2018).
35. Basel, T. *et al.* Magnetic Field Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Based on Electron Donor–Acceptor Exciplex. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1–9 (2016).
36. Baniya, S. *et al.* Magnetic Field Effect in Organic Light-Emitting Diodes Based on Electron Donor–Acceptor Exciplex Chromophores Doped with Fluorescent Emitters. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6930–6937 (2016).
37. Matsuda, S., Oyama, S. & Kobori, Y. Electron spin polarization generated by transport of singlet and quintet multiexcitons to spin-correlated triplet pairs during singlet fissions. *Chem. Sci.* **11**, 2934–2942 (2020).
38. Piland, G. B., Burdett, J. J., Kurunthu, D. & Bardeen, C. J. Magnetic field effects on singlet fission and fluorescence decay dynamics in amorphous rubrene. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1224–1236 (2013).
39. Yago, T., Ishikawa, K., Katoh, R. & Wakasa, M. Magnetic field effects on triplet pair generated by singlet fission in an organic crystal: Application of radical pair model to triplet pair. *J. Phys. Chem. C* **120**, 27858–27870 (2016).
40. Salehi, A., Fu, X., Shin, D. H. & So, F. Recent Advances in OLED Optical Design. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–21 (2019).
41. Yang, Z. *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 915–1016 (2017).
42. Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A. & Jenekhe, S. A. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Mater.* **16**, 4556–4573 (2004).
43. Adachi, C. *et al.* High-efficiency red electrophosphorescence devices. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1622–1624 (2001).
44. Lamansky, S. *et al.* Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4304–4312 (2001).
45. Kondakov, D. Y., Pawlik, T. D., Hatwar, T. K. & Spindler, J. P. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **106**, (2009).
46. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic

- light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012).
47. Baibich, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).
 48. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **39**, 4828–4830 (1989).
 49. Wolf, S. A. *et al.* Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science* **294**, 1488–1495 (2001).
 50. Igor Zutic, Jaroslav Fabian, S. D. S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **19**, 489–492 (2004).
 51. Datta, S. & Das, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. **665**, 10–13 (2016).
 52. Peng, Q. *et al.* Evidence of the Reverse Intersystem Crossing in Intra-Molecular Charge-Transfer Fluorescence-Based Organic Light-Emitting Devices Through Magneto-Electroluminescence Measurements. *Adv. Opt. Mater.* **1**, 362–366 (2013).
 53. Pang, Z. *et al.* Manipulation of Emission Colors Based on Intrinsic and Extrinsic Magneto-Electroluminescence from Exciplex Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Photonics* **4**, 1899–1905 (2017).
 54. Yellen, B. B., Halverson, D. S. & Friedman, G. Arranging matter by magnetic nanoparticle assembly. *INTERMAG 2006 - IEEE Int. Magn. Conf.* 246 (2006).

第 2 章

基礎原理

2.1. ラジカル対¹⁻⁴

原子や分子に熱や光などのエネルギーが加えられると、電子移動や化学結合の開裂に伴ってラジカルが生じる。ラジカルとは不対電子を有する原子・分子・イオンの総称であり、これらが対になったものをラジカル対とよぶ。一般的なラジカルは非常に不安定な化学種であり、ラジカル同士が出会うと共有結合の形成や、逆電子移動を行うことで安定な化学種に変化する。ここで重要な点は、ラジカルの有する電子スピンの対にならなければならないということである。パウリの排他律によると、2つのラジカルの電子が平行のスピン状態を保ったまま共有結合を形成することは起こりえない。電子スピンの対になって存在するラジカル対を一重項ラジカル対とよび、平行の場合を三重項ラジカル対とよぶ。つまり2つのラジカルが出会った際に、一重項ラジカル対の状態遭遇する場合はそのまま反応が進行し、三重項ラジカル対の状態遭遇すると反応は進行しない。このような一重項状態と三重項状態の間に存在するエネルギー差は、後述する電子の交換相互作用 J に由来する。スピン統計測に基づくと、フリーなラジカルがランダムに遭遇する時、一重項ラジカル対は 25%、三重項ラジカル対は 75% 形成される。

形成された三重項ラジカル対は永遠に反応を起こさずに存在し続けるわけではない。三重項ラジカル対は再度解離されフリーラジカルになるか、スピン変換を起こして一重項となることができる。後者の一重項と三重項の電子スピンの変換を考えるにあたり、ラジカル対のエネルギー準位を考慮することは重要である。磁場中でラジカル対が存在する場合、一重項と三重項状態はそれぞれスピン配置別に分類して 4 種類存在する。電子スピンは α と β で表現し、各ラジカル分子 (a, b) が有する電子スピンの状態は $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ と表す。スピン関数の積は全体のスピン関数を表すので、ラジカル対が取りえる電子スピン波動関数は以下である。

$$|T_+\rangle = \alpha_1\alpha_2 \quad (2-1)$$

$$|T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \quad (2-2)$$

$$|T_-\rangle = \beta_1\beta_2 \quad (2-3)$$

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (2-4)$$

三重項 T_+, T_0, T_- は対称関数であり、一重項 S は反対称関数である。また、原子核も電子と同様にスピン量子数を持ち、磁性を有する。原子核の波動関数は下記で表す。

$$|\chi_N\rangle = \prod_i^a |M_i\rangle \prod_k^b |M_k\rangle \quad (2-5)$$

ここで、 M は各ラジカル分子の核スピンの磁気量子数を表す。溶液中のラジカル対のスピンハミルトニアン H_{spin} は以下で表される¹。

$$H_{spin} = H_{ex} + H_{mag} \quad (2-6)$$

$$H_{ex} = -J \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \right) \quad (2-7)$$

$$H_{mag} = \beta(g_a S_{1z} + g_b S_{2z})B + \sum_i^a A_i \mathbf{S}_1 \mathbf{I}_i + \sum_k^b A_k \mathbf{S}_2 \mathbf{I}_k \quad (2-8)$$

ここで、 \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 は各ラジカル a および b の電子スピン角運動量演算子、 \mathbf{I}_i および \mathbf{I}_k は核スピン角運動量演算子を表す。 B は磁場方向を z 軸としたときの磁束密度、 $g_{a,b}$ は各ラジカルの方角的な g 値、 $A_{i,k}$ は各ラジカル内の核スピンと電子スピンの超微細相互作用を表す。一重項 (S) と三重項 ($T_n : n=1,0,-1$) のエネルギー準位は、スピンハミルトニアンの対角項を計算して

$$E(S) = \langle S, \chi_N | H_{spin} | S, \chi_N \rangle = J \quad (2-9)$$

$$E(T_n) = \langle T_n, \chi_N | H_{spin} | T_n, \chi_N \rangle = -J + ng\beta B + \left(\frac{n}{2} \right) \left(\sum_i^a A_i M_i + \sum_k^b A_k M_k \right) \quad (2-10)$$

$$g = \frac{g_a + g_b}{2} \quad (2-11)$$

で表される。外部磁場 B が 0 のとき、一重項と三重項のエネルギー差は $|2J|$ となる。また、交換相互作用 J は、ラジカル対間の距離に依存する。2 つの水素原子を考える単純なモデルとして、交換相互作用はラジカル対間距離 r の関数として

$$|J(r)| = |J_0| \exp\left(-\frac{r}{r_J}\right) \quad (2-12)$$

で表される。ここで、 J_0 および r_J は経験値である。図 2.1 に示すように、ラジカル対間の距離が遠くなると、軌道の重なりが小さくなるため、電子の交換による相互作用が小さくなる。

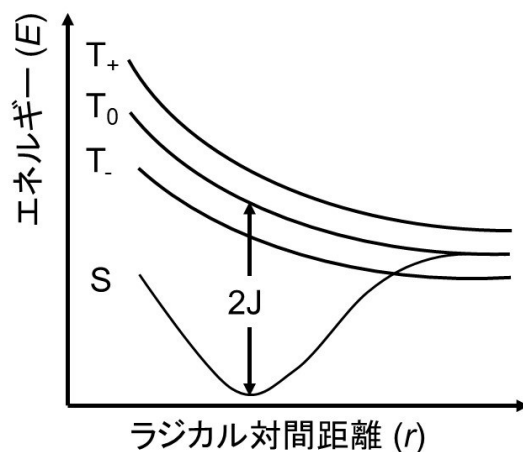


図 2.1 ラジカル対の一重項と三重項のエネルギー準位の距離依存性。

スピンハミルトニアン H_{spin} の非対角項はラジカル対の一重項と三重項の変換を表しており、

$$\langle T_0, \chi_N | H_{spin} | S, \chi_N \rangle = \left(\frac{1}{2}\right) \left[\Delta g \beta B + \left(\sum_i^a A_i M_i + \sum_k^b A_k M_k \right) \right] \quad (2-13)$$

$$\langle T_{\pm 1}, \chi_N | H_{spin} | S, \chi_N \rangle = \left(\frac{\mp A_i}{2\sqrt{2}} \right) [I_i(I_i + 1) - M_i(M_i \mp 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (2-14)$$

で表される。ここで、 $\Delta g = (g_a - g_b)/2$ である。式 (2-13) では、 g 値に由来する項と、超微細相互作用 A に由来する項が存在し、式 (2-14) は超微細相互作用に由来する項のみが存在する。

2.2.磁場効果¹⁻⁷

磁場が化学反応にどのように影響を与えることを考える初期の理論的議論は、熱力学に基づいて行われた。しかし、反応系に磁場が関与するエネルギーが化学反応のエネルギーに比べて著しく小さいために、論理的に説明できないものがほとんどであった。磁場がスピンの関与することが理解されてからは、多くの化学反応の磁場による影響が解明されてきた。例えば、1 T の磁場中において電子スピンのゼーマン分裂は約 1 cm^{-1} 程度しかなく、室温の熱エネルギーの約 0.5% 程度に満たないが、系中の電子スピンの向きを変化させることにより、ある種のスイッチの役割を果たすことで反応速度及び収率に影響を及ぼす。これは、列車が発進時には大きなエネルギーを必要とする一方で、最終的な目的地はハンドル操作で変更できるということによく似ている。ここでは、ラジカル対機構における磁場効果のメカニズムと種類について解説する。

磁場中で 2 つのラジカル a とラジカル b が近くに存在すると、その配置は 4 つ考えられる。この時、スピンは磁場と同様の方向を向くのではなく、少し傾きながら歳差運動をしている。この歳差運動の回転周期をラーモア周波数 ω といひ、

$$\omega = \frac{g\beta B}{\hbar} \quad (2-15)$$

で表される。各スピン状態 S, T_+ , T_0 , T_- は、図 2.2 のようにベクトルで表現することができ、ベクトル和が 0 となれば一重項、ベクトル和が磁場 (B_0) に平行・垂直・逆平行となれば三重項となる。

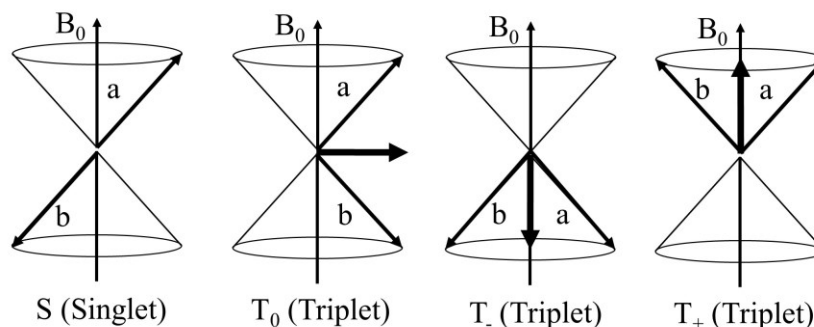


図 2.2 ラジカル a と b の電子スピン配向による S と T_+ , T_0 , T_- 。

式 (2-2,2-4) によると、S と T₀ 状態は個々のラジカルスピンの位相関係が異なるのみで、どちらも α, β スピンの両方を有している。S ではスピンの磁場を打ち消すように存在しているが、T₀ では水平方向に揃った磁場成分を持つことで磁化が存在する。一般的には、このような状態は分子内ではエネルギー差が大きいために変換が不可能である。ラジカル対における S と T のエネルギー差は式 (2-9,2-10) から算出され、交換相互作用 J で分離される。式 (2-12) で表されるように、 J はラジカル対間距離に対して指数関数的に減衰していくので、ラジカル対間距離が長い場合 $J \approx 0$ として扱うことができるため、スピン変換が生じることができるようになる。スピン変換は、 g 値の差や超微細相互作用、緩和などが関与しており、詳細は後述する。

一重項と三重項のスピン変換の速度は、外部磁場に影響を受ける。このことが、磁場によって化学反応の収率を変化させる要因となる。図 2.3 はラジカル対機構における磁場効果の概略図を示す。A と B という化学種が光や熱によってラジカル Ra と Rb を形成するとき、前駆体に依存して三重項ラジカル対 $^3(\text{Ra Rb})$ もしくは一重項ラジカル対 $^1(\text{Ra Rb})$ が形成される。一重項ラジカル対は再結合して基底状態にもどるか、散逸することでフリーラジカル $\text{Ra} + \text{Rb}$ へと変化する。三重項ラジカル対は、パウリの排他律によって再結合失活は行われず散逸する。この時、一重項と三重項ラジカル対は相互にスピン変換されている。ここで、外部磁場が印可されるとスピン変換速度が変化し、再結合過程と散逸過程の比が変化する。このことが、磁場による化学反応の量子収率の変化を決定している。

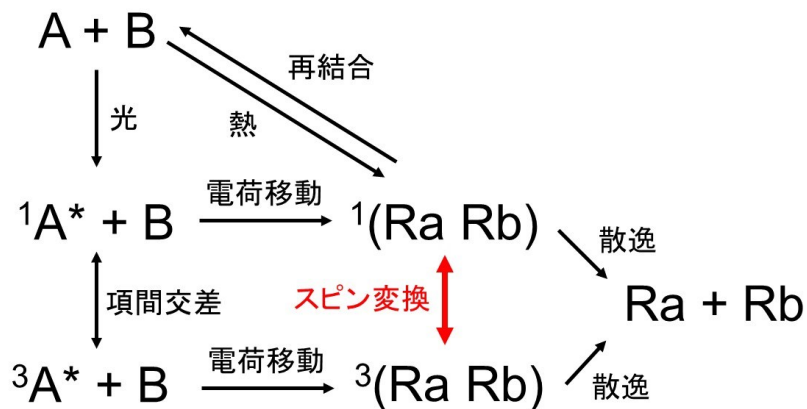


図 2.3 ラジカル対機構における磁場効果の概略図。

2.2.1. Δg 機構

交換相互作用 J が小さく、 S と T_0 のスピン変換にエネルギーのやりとりが必要ないと近似できる場合、 S と T_0 の変換は 1.1 節の式 (2-13) に示すように、 g 値と超微細相互作用の項によって混ざり合う。超微細相互作用結合定数 A_i および A_k が十分に小さい場合、式 (2-13) を用いて、 S と T_0 変換の角速度は次式で表すことができる。

$$\omega = \frac{\Delta g \beta B}{2\hbar} \quad (2-16)$$

g 値の差に由来するスピン変換速度は、外部磁場 B の強度に比例して増加することがわかる。これは、ラーモア周波数はラジカル種の有する g 値によって異なるため、時間の経過に伴ってスピンの位相がずれることで説明される。つまり、光や熱によって生成されたラジカル対の初期生成物が一重項である場合、再結合の割合が小さくなることでラジカル対の散逸生成物の比が向上する。このような g 値の差によって化学反応に影響を及ぼす磁場効果を、 Δg 機構とよぶ。 Δg 機構は、式 (2-14) に g 値の項が存在しないことからわかるように、 S と T_{\pm} のスピン変換に影響は及ぼさない。

2.2.2. hfc 機構

核スピンと電子スピンの相互作用を考える。核スピンは分子に固有のスピン量子数を有しており、これらの核スピンから生じる磁場は外部磁場と同様に電子スピンの影響を及ぼす。これを超微細相互作用 (hyperfine coupling, hfc) と呼び、その大きさは元素ごとに異なり、不対電子が原子核上に存在する割合で変化する。核スピンの磁場は分子内に存在するため、ラジカルごとに異なる大きさの磁場を作用させる。図 2.4 に示すように、核スピンが集合して外部磁場とは直行した方向に合成磁場を持つとする。外部磁場が 0 の場合ラーモア歳差運動は電子スピンを外部磁場に対して逆の向きまで回転させ、 α スピンと β スピンの変換を起こす。つまりラジカル対では三重項 $T_{\pm 1}$ 状態から T_0 や S への変換が生じる。 Δg 機構ではこのような変換は生じない。

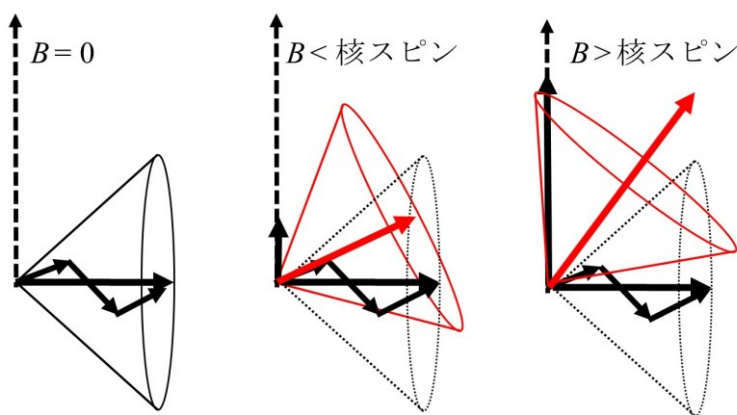


図 2.4 ラーモア歳差運動の回転軸の磁場依存性。

外部磁場が存在しないとき、一重項 (S) と三重項 (T_+, T_0, T_-) の変換速度は

$$\omega = \frac{g\beta B_{av}}{\hbar} \quad (2-17)$$

$$B_{av} = \frac{(B_1^2 + B_2^2)}{(B_1 + B_2)} \quad (2-18)$$

$$B_i = \left[\sum A_{ik}^2 I_k (I_k + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-19)$$

で表される。また、外部磁場が十分に大きいと、ラーモア歳差運動は外部磁場に沿って働くようになり、外部磁場の逆向きまでスピンを変換することができなくなるため α スピンと β スピンの変換は生じなくなる。つまり、外部磁場が大きい時、 S と T_{\pm} 間では核スピンの磁場によるスピン変換は生じなくなる。このスピン変換の阻害は、光や熱によって生成されたラジカル対の初期生成物が一重項である場合、磁場の印加に伴い再結合の割合が大きくなることでラジカル対の散逸生成物の比が減少することを導く。このような磁場効果の機構を、hfc 機構とよぶ。

2.2.3. レベルクロッシング機構

Δg 機構および hfc 機構はいずれもラジカル対間距離が離れていて、交換相互作用 J が十分小さい時に生じる。これは一重項と三重項のエネルギー準位が異なるためであった。しかし、交換相互作用が存在する場合でも、特定の磁場強度においてスピン変換の促進は行われる。外部磁場を印加するとゼーマン分裂により T_+ はエネルギー準位の上昇、 T_- ではエネルギー準位の低下が生じる。したがって、特定の磁場 B_{LC} で S のエネルギー準位は、 T_+ もしくは T_- と交差する。このとき、交換相互作用 J が負の場合は S と T_- 、正の場合は S と T_+ でエネルギー準位が交差する。式 (2-9,2-10) によると、ゼロ磁場における一重項と三重項のエネルギー差は $|2J|$ で表すことができるので、三重項副準位 (T_+, T_-) と一重項 (S) がエネルギー的に交差する際の磁場 B_{LC} は

$$B_{LC} = \frac{|2J|}{g\beta} \quad (2-20)$$

で表せる。 B_{LC} では、式 (2-14) の hfc 項によって S と T_+ or T_- の変換速度が増加する。したがって、初期に形成されるラジカルイオン対が一重項の場合は、磁場の印加によって散逸生成物は増加する。このような機構はレベルクロッシング機構とよばれている。

2.2.4. スピン緩和機構

Δg 機構、hfc 機構、レベルクロッシング機構はそれぞれ、ラジカルの電子が磁氣的相互作用を受けることで生じていた。電子スピンは磁氣的な相互作用の他にも、緩和過程でスピンの向きを変える。これを電子スピン緩和といい、エネルギーのやり取りがないものを横緩和、エネルギーのやり取りがあるものを縦緩和とよぶ。縦緩和は、ゼーマン分裂によってエネルギー的に安定化された T_1 と T_2 が、中間状態にある T_0 へ緩和する現象のことである。このような緩和過程は、ラジカル対の寿命が十分に長い場合に重要となってくる。磁場存在下におけるスピン緩和速度は以下の式で与えられる²。

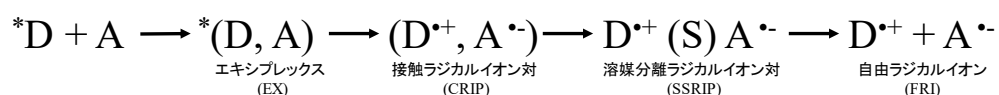
$$k_{rel} = \frac{1}{2T_1} = \frac{2\tau_c \left(\frac{2\pi|V|}{h}\right)^2}{(1 + \omega^2\tau_c^2)} \quad (2-21)$$

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (2-22)$$

ここで、 a はラジカルの平均直径、 τ_c は回転相関時間、 V は始状態と終状態を結び付ける相互作用で、ラジカルの電子スピンによる磁場の変化、分子の向きによる hfc 定数の変化、分子の向きによる g 値の変化を取り入れた量子力学的表現である。 Ω はラジカルのラーモア周波数なので、磁場の増加に伴ってスピン緩和速度は減少する。このような緩和過程は、ラジカル対の寿命が十分に長い場合に重要となってくる。初期のラジカル生成物が三重項の場合、磁場を印加していない時は一重項へ項間交差を起こし再結合するが、磁場印加時はスピン緩和が律速のために T_2, T_1 から S へ項間交差が生じにくくなるため、再結合過程が減少し散逸生成物へ行く経路が増加する。このような機構をスピン緩和機構とよぶ。

2.3. ラジカルイオン対

溶液中に存在する電子供与体 (Donor, D) と電子受容体 (Acceptor, A) が共存する系について考える。D 及び A のどちらかが電子的に励起され、両方の分子が近接して電子移動が生じると、ラジカルイオン対 (RIP) を形成する。このような一連の反応段階について、例として電子受容体が電子的に励起された種 (A^*) と基底状態の電子供与体 (D) を用いて反応座標に従い考える。最初に D と A^* が衝突して出会い錯体を形成すると、励起エネルギーが局在している $(D, A^*)_{ex}$ が形成され、続いてエネルギーが非局在化されて安定なエキシプレックス $(D, A^*)_{ex}$ に変化する。この時、エキシプレックスは大きな電荷移動による安定化の寄与を受ける。電子移動がエキシプレックス内部で生じると、エキシプレックスは一对の接触ラジカルイオン対 (Contact Radical Ion Pair, CRIP) ($D^{\bullet+}, A^{\bullet-}$) に変換され、一つ以上の溶媒分子が CRIP の間隙に流れ込むと溶媒分離ラジカルイオン対 (Solvent Separated Radical Ion Pair, SSRIP) が形成される。その後、正負のラジカルイオンは散逸することでフリーラジカルイオン (Free Radical Ion, FRI) になる。それぞれの段階で、それぞれの経路が化学反応や逆電子移動などのほかの経路と競合している。CRIP と SSRIP の逆電子移動反応速度は、電子移動や再配向エネルギーが距離依存性をもつために大きく異なる。

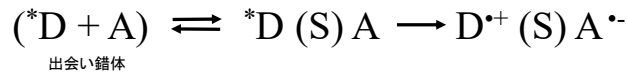
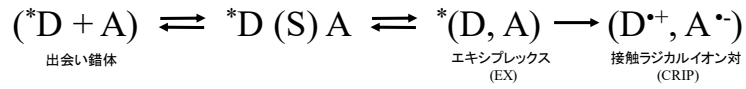


D と A が基底状態で電荷移動型の安定化錯体 (GSCTC) を形成する系では、基底状態の励起から直接電荷移動が生じるので、エキシプレックスを経由せずに CRIP が直接形成される。



また、励起状態 *D と A が出会い錯体を形成し電子移動を起こす過程も存在する。この場合、励起状態 *D が溶媒分子を介在した状態で電子移動が生じる場合

と、介在する溶媒分子が抜けた後にエキシプレックス形成を経る場合の二種類が存在する。



SSRIP と CRIP ではラジカルイオン対が受けるクーロン力が大きく異なる。つまり、SSRIP で介在する溶媒分子はラジカルカチオンとラジカルアニオンの互いからの電荷を遮蔽する。この遮蔽効果は極性溶媒で高くなり、無極性溶媒では小さくなる。

次に、中性の反応体から溶媒和イオン対を形成する時の自由エネルギー変化に対する溶媒の効果を考える。まず、電子移動反応の自由エネルギーの式は

$$\Delta G_{el} = \Delta G_{D \rightarrow D^+} + \Delta G_{A \rightarrow A^-} \quad (2-23)$$

で表される。化合物が酸化、もしくは還元されるとき起電力 E_{redox} は半反応のポテンシャルとして定義されており、自由エネルギー変化と次の関係を持つ。

$$\Delta G = -nFE_{redox} \quad (2-24)$$

式 (2-23, 2-24) より

$$\Delta G_{el}(eV) = nF(-E_{D \rightarrow D^+} - E_{A \rightarrow A^-}) \quad (2-25)$$

酸化還元電位を用いて書き直すと

$$\Delta G_{el}(eV) = nF[E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)] \quad (2-26)$$

で表すことができる。また、励起状態の電子供与体 D^* と、基底状態の電子受容体 A との電子移動の自由エネルギー変化は同様に

$$\Delta G_{el}(eV) = nF[E^0(D^+/D^*) - E^0(A/A^-)] \quad (2-27)$$

と表される。 $E^0(D^+/*D)$ は定義により $E^0(D^+/D^*) = E^0(D^+/D) - E_{00}$ で表されるため、(2-27) は

$$\Delta G_{el}(eV) = nF[E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)] - \Delta G_{00} \quad (2-28)$$

と書き換えることができる。 ΔG_{00} は (0,0) エネルギー E_{00} に対応する自由エネルギーである。電子移動のほとんどで $nF \sim 1e$ であるため

$$\Delta G_{el}(eV) = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-) - \Delta G_{00} \quad (2-29)$$

と簡略化できる。(2-29) 式に電子移動後のラジカルイオン対間に働くクーロン相互作用の項 w_p を考慮すると電子移動に伴う自由エネルギー変化式は次のように書くことができる。

$$\Delta G_{el}(eV) = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-) - w_p \quad (2-30)$$

$$w_p = \frac{e^2}{\epsilon_s d_{cc}} \quad (2-31)$$

(2-30) 式に、後述する式 (2-37) で表される溶媒和エネルギーを代入すると、溶媒和イオン対形成における自由エネルギー変化の溶媒依存性を次のように表すことができる。ここで、溶媒の比誘電率 $\epsilon_s = 37$ を例として用いた。

$$\Delta G_{SSIP} = [E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)]^{37} - \Delta G_{00} - w_p - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} \right) \left(\frac{1}{37} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2-32)$$

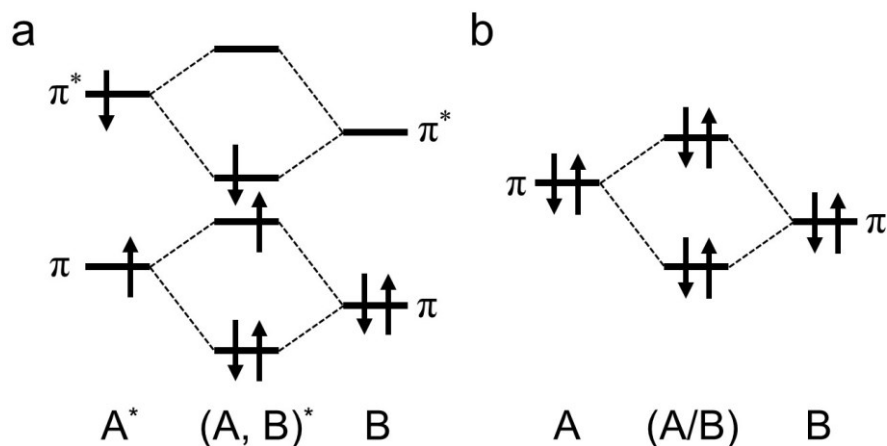


図 2.5 (a) エキシプレックスの分子軌道 (b) 基底状態分子間の衝突錯体の分子軌。

基底状態錯体 (A/B) では、分子軌道のエネルギー変化は小さいので、励起した後の発光エネルギーは構成分子のそれらと大きな変化は無い。 A^* と B の間に非常に弱い相互作用のみが存在するときも、分子軌道間のエネルギー分離は小さいため、錯体からの発光エネルギーは A^* に類似している。一方で、励起分子と基底状態分子間の軌道相互作用が十分強ければ、 A^* と B のあいだの衝突錯体がエキシプレックスになり、分子軌道間のエネルギー分離が大きくなり、安定化することで発光エネルギーは A^* と比較して減少する (発光波長がレッドシフトする)。エキシプレックスは、特徴的な光物理的及び光化学特性を有し、特徴のある発光スペクトルである。エキシプレックスは、蛍光 (一重項エキシプレックス) もしくはりん光 (三重項エキシプレックス) を生じる。発光後は、エネルギー的な安定化が存在しないため、個々に解離した通常の状態に戻る。

図 2.6 にエキシプレックス生成と発光のポテンシャルエネルギー (PE) 曲線図を示す。上の PE 曲線が励起状態構成分子のエネルギー準位を表しており、下の PE 曲線が基底状態分子のエネルギー準位を表している。基底状態では A 分子と B 分子が互いに近づくとつれて強い分子反発を受ける。これは、A と B が近接すれば基底状態のエネルギーが不安定化することを意味する。一方、励起状態では A 分子と B 分子が互いに近づくとつれて、摂動による軌道の形成を受け、エキシプレックスは安定化していく。しかし、励起状態でも近接しすぎると分子間の反発が生じ、エネルギーは不安定化する。

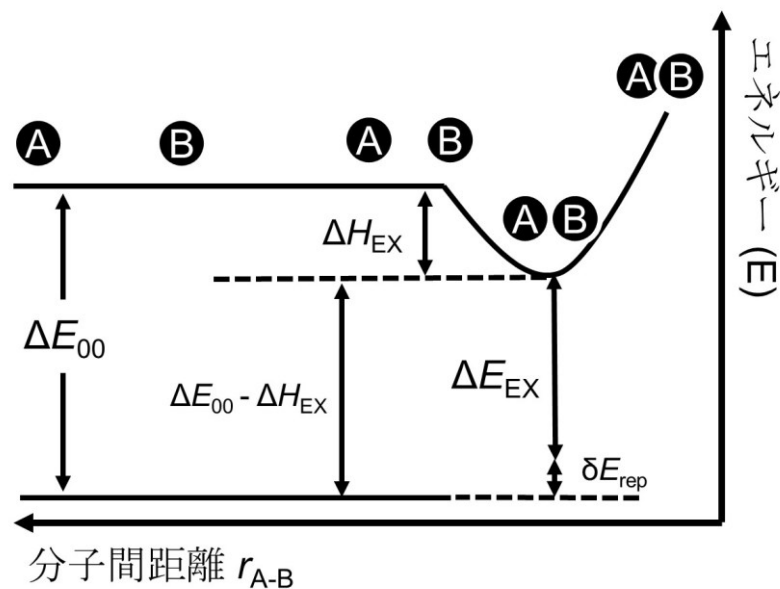


図 2.6 分子間距離とポテンシャルエネルギー曲線。

分子 A^* と B が十分に離れているとき、摂動によるエキシプレックスの形成は行われず、発光スペクトルは A^* の発光帯で振動バンドが確認される (図 2.6 の ΔE_{00} に対応)。一方で、 A^* と B が近接すると、摂動による軌道の形成と安定化によって発光スペクトルはレッドシフトする (図 2.6 の ΔE_{ex} に対応)。エキシプレックスは生成エンタルピー ΔH_{ex} の減少がエントロピーの減少 ΔS_{ex} により相殺されない場合に形成され、下記の式で表される。

$$\Delta G_{ex} = \Delta H_{ex} - T\Delta S_{ex} \quad (2-33)$$

ここで、エキシプレックスからの発光は、Franck-Condon (FC) 原理に従って励起状態極小から垂直遷移 ΔE_{ex} で起こる。励起状態の極小は基底状態 PE 曲面の解離部分の点 (δE_{rep}) に相当する事が一般的で、FC 発光後すぐに基底状態となった A と B は離れていく。エキシプレックス発光後の基底状態の振動は不確定のため、エキシプレックスの発光スペクトルでは振動構造が全く観測されない。これはエキシマーに関しても同様の事が言える。したがって、エキシプレックス及びエキシマーである直接的な証拠は、 A^* の発光より長波長に生じる濃度に依存した振動構造の発光スペクトルの観察である。図 2.6 の ΔE_{00} , ΔE_{ex} 及び ΔH_{ex} は次の関係式で表される。

$$\Delta E_{ex} = \Delta E_{00} - (\Delta H_{ex} + \delta E_{rep}) \quad (2-34)$$

ここで、 ΔE_{00} は構成分子の基底状態の最低振動準位 $\nu=0$ から励起状態の $\nu=0$ に遷移させるのに必要な励起エネルギー、または構成分子の励起状態 ($\nu=0$) が発光し基底状態 ($\nu=0$) を生成するとき放出される発光エネルギーに相当する。また、スピン禁制のため三重項エキシマーとエキシプレックスは発光が直接的には観測されない。一般的に、三重項は電荷移動の減少に伴って錯体形成の結合が弱くなる傾向がある。

次に、エキシプレックス生成ギブズエネルギー ΔG_{ex} について考える。 A^* と B が衝突によりエキシプレックスが形成されるとき生成エンタルピー変化は

$$\Delta H_{ex} = IP - EA - \frac{e^2}{d_{cc}} + \Delta E_{orb} - \Delta H_{sol} - \Delta H_{00} \quad (2-35)$$

で表される。ここで、 e^2/d_{cc} はエキシプレックスを形成する分子間の静電相互作用のエネルギーを意味する。 ΔH_{00} は、励起状態にある反応中間体の (0,0) エネルギーを表している。 ΔE_{orb} の項には、電子的な安定化や不安定化の項を含んでいるが、通常無視できる。 ΔH_{sol} はエキシプレックスの溶媒和エンタルピーで、エキシプレックスを気相 (g) から液相 (s) 中に移すときのエネルギー変化である。この時、分子間の距離や双極子モーメントは変化しないと仮定する。エキシプレックスは双極子モーメント (μ) を持つ極性分子であり、溶媒における溶媒和エンタルピーは Kirkwood-

Onsager の誘電連続体モデルに基づいて

$$\Delta H_{sol} = -\frac{\mu^2}{\rho^3} \left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) \quad (2-36)$$

と表せる。ここで ρ はエキシプレックスを球として仮定したときの半径である。式 (2-33) のエントロピー項は一般的に負の値をとる。これは、エキシプレックスを形成する前段階では、電荷をもたない電子供与体と電子受容体を取り囲む溶媒分子は反応体に強く束縛されていない状態にあるが、エキシプレックス形成後は溶媒分子がエキシプレックスの有する電荷に対して配向するためである。式 (2-35, 2-36) より、エキシプレックス形成の自由エネルギーは。

$$\Delta G_{ex} = IP - EA - \Delta G_{00} - \frac{e^2}{d_{cc}} - \frac{\mu^2}{\rho^3} \left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) - T\Delta S_{ex} \quad (2-37)$$

と表すことができ、 $\Delta H_{00} = \Delta G_{00}$ である。また、 IP と EA は、酸化還元電位で書き換えることができ、

$$IP = E^0(D^+/D) - \Delta G(D^+) + constant \quad (2-38)$$

$$EA = E^0(A/A^-) - \Delta G(A^-) + constant \quad (2-39)$$

で表せる。ここで、 D は電子供与体、 A は電子受容体を表し、 $\Delta G(D^+)$ 及び $\Delta G(A^-)$ は、イオンを真空中から溶媒中に移すときの自由エネルギー変化で、溶媒和のエネルギーに相当する。また Born の式より $\Delta G(D^+)$ 及び $\Delta G(A^-)$ の和は

$$\Delta G_{sol} = \Delta G(D^+) + \Delta G(A^-) = -\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2-40)$$

で表される。式 (2-37) に式 (2-38, 2-39, 2-40) を代入することで最終的に

$$\Delta G_{ex} = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-) - \Delta G_{00} + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) - \frac{e^2}{d_{cc}} - \frac{\mu^2}{\rho^3} \left(\frac{\varepsilon_s - 1}{2\varepsilon_s + 1} \right) - T\Delta S_{ex} \quad (2-41)$$

が得られる。この式は、エキシプレックス生成の自由エネルギーに及ぼす要因を示したものである。酸化還元電位は溶媒の極性に依存して変化するので、例えばアセトニトリルを溶媒とした場合次のような半経験的な式が得られる。

$$\Delta G_{ex}(eV) = [E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)]^{37} - \Delta G_{00} - \frac{\mu^2}{\rho^3} \left(\frac{\varepsilon_s - 1}{2\varepsilon_s + 1} - 0.186 \right) + 0.38 \quad (2-42)$$

この時、酸化還元電位は $\varepsilon_s=37$ の極性溶媒であるアセトニトリル中で測定したもので、37 の値を上添字として書き加えている。

また、エキシプレックスの発光は溶媒の極性に依存することが知られている。Lippert-Mataga 式によると、溶質と溶媒の相互作用に基づくストークスシフトは (2-43) 式で表される^{14,15}。

$$hc(\nu_a - \nu_e) = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_e\mu_g^{FC} - \mu_g\mu_e^{FC} + \mu_g^2)}{\rho^3} (f_\varepsilon - f_n) + \frac{\mu_e^2 - (\mu_g^{FC})^2 - (\mu_e^{FC})^2 + \mu_g^2}{\rho^3} f_n \quad (2-43)$$

$$f_\varepsilon = \frac{\varepsilon_s - 1}{2\varepsilon_s + 1} \quad (2-44)$$

$$f_n = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2-45)$$

ここで、 μ_e, μ_e^{FC} および μ_g, μ_g^{FC} はそれぞれ励起状態、励起 FC 状態、基底状態、基底 FC 状態の双極子モーメント、 ν_a, ν_e はそれぞれ溶質の吸収および蛍光波数、 ρ は溶質の半径、 ε_s は溶媒の比誘電率、 n は屈折率、 h はプランク定数、 c は光速を示す。双極子モーメントが FC 状態で変化しないときは以下のように簡略化する

ことができる。

$$hc(\nu_a - \nu_e) = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{\rho^3} (f_\varepsilon - f_n) \quad (2-46)$$

ここで、エキシプレックスの場合は基底状態で錯体を形成せず、吸収帯が確認されないため、基底状態の双極子モーメントを 0 として考えることができる。また、吸収波数 ν_a の代わりに、溶媒効果のない真空中におけるエキシプレックスの蛍光極大波数 ν_0 を用いると、エキシプレックスの発光極大波数 ν_{EX} は

$$\nu_{EX} = \nu^0 - \frac{2\mu^2}{hc\rho^3} (f_\varepsilon - f_n) \quad (2-47)$$

と表すことができる。ここで、 ρ および μ はエキシプレックスを球状としたときの半径と双極子モーメントを意味する。

参考文献

1. Hayashi, H., Sakaguchi, Y. & Wakasa, M. Magnetic field effects and spin dynamics of radical reactions in solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 773–783 (2001).
2. Hayashi, H. & Nagakura, S. Theoretical Study of Relaxation Mechanism in Magnetic Field Effects on Chemical Reactions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **57**, 322–328 (1984).
3. Rodgers, C. T. Magnetic field effects in chemical systems. *Pure Appl. Chem.* **81**, 19–43 (2009).
4. Woodward, J. R. Radical pairs in solution. *Prog. React. Kinet. Mech.* **27**, 165–207 (2002).
5. Steiner, U. E. & Ulrich, T. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chem. Rev.* **89**, 51–147 (1989).
6. Lawler R.G., E. G. T. SOME CHEMICAL CONSEQUENCES OF MAGNETIC INTERACTIONS IN RADICAL PAIRS. *Ind. Chim. Belge* **36**, 1087–1089 (1971).
7. Sagdeev, R. Z. *et al.* Effects of magnetic field on chemical reactions. *Org. Magn. Reson.* **5**, 603–605 (1973).
8. Zakharova, G. V, Korobov, V. E. & Chibisov, A. K. ELECTRON TRANSFER AND ENERGY TRANSFER IN THE QUENCHING OF TRIPLET STATES BY INORGANIC IONS G. **18**, 343–347 (1983).
9. Weller, A. Photoinduced electron transfer in solution: Exciplex and radical ion pair formation free enthalpies and their solvent dependence. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **133**, 93–98 (1982).
10. Subudhi, P. C. & Lim, E. C. Phosphorescence from fluid solutions of dinaphthylpropane: Evidence for a conformational difference between singlet and triplet excimers. *J. Chem. Phys.* **63**, 5491–5493 (1975).
11. Nicholas J. Turro, V. R., J. C. S. *Principles of molecular photochemistry: an introduction.* (2009).
12. NOBORU MATAGA; MIYASAKA, H. *ELECTRON TRANSFER AND EXCIPLEX CHEMISTRY. Advances in Chemical Physics* **107**, (1999).
13. Rehm, D. & Weller, A. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem.* **8**, 259–271 (1970).
14. Mataga, N., Kaifu, Y. & Koizumi, M. The Solvent Effect on Fluorescence Spectrum, Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 690–691 (1955).
15. Lippert, E. Z. The solvent effect on the spectral shift. *Naturforsch.* **10a**, 541 (1955).

第 3 章

磁場効果を応用した蛍光顕微鏡観測に
よる脂質二重膜のダイナミクス解明

3.1.研究背景と目的

脂質二重膜内部の局所的な分子運動性や構造は、核細胞質輸送、エンドサイトーシス、代謝などの細胞動態と密接に関連している^{1,2}。この脂質膜とリポソームの動的構造変化はさまざまな方法で研究されてきた³⁻⁷。たとえば、膜における脂質の拡散は脂質二重膜の曲率によって変化することが単一分子の蛍光顕微鏡観察によって報告されている³。湾曲した膜の領域は、細胞内脂質の選別とタンパク質の相互作用に重要な役割を果たすことが示唆されており²、このようなリポソームの変形および破壊プロセスは、脂質二重膜に界面活性剤またはアセトニトリルやエタノールなどの有機溶媒を追加することによって誘起される^{4,5,8}。アセトニトリルは細胞内で代謝されて有毒なシアン化物などを生成することも知られており、細胞の生存率に悪影響を及ぼす^{9,10}。このように、膜の構造がとる局所的な環境が分子運動性に及ぼす影響は、生細胞系で重要な役割を示すにもかかわらず、これらを観察する手法の多くが光学画像から得られる視覚的な情報に限られている。また、局所的な極性情報は生体分子間の静電相互作用を決定する重要な要素であり^{11,12}、タンパク質の相互作用と生体高分子の形成に密接に関連している¹³。従って、生細胞機構の詳細な解明のためには、それらを構成する微小構造と局所的な分子運動性や極性に関する情報を取得する観察手法の開発が望まれている。

無機材料や生細胞を含む微小構造に由来した物理量を観測する手段として、蛍光顕微鏡観察は非常に有用な手法である¹⁴。近年では、蛍光プローブの設計によって、タンパク質の局在化、特定の相互作用の可視化、シグナル伝達分子の動的観察が可能となった^{11,15-19}。例えば、クマリン誘導体分子はその蛍光波長が溶媒の極性に依存することを利用して、生態系の微小極性環境の観察するために利用されている¹⁷。相転移中の脂質二重膜の誘電勾配の変化は、6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (Prodan) を利用して報告されている¹⁹。分子運動性に関しては、trans-stilbene の励起一重項の回転緩和時間から脂質二重層内部の粘度を推定する手法や²⁰、8-anilinonaphthalene-1-sulfonate (ANS) の分子回転が粘性に影響を受け非輻射失活効率が変化する特性を利用する手法¹⁸、蛍光性 FLAP 分子が羽ばたき度合いに応じて発光収率と寿命が変化することを利用した局所的な粘度情報を評価する手法が開発された²¹。

光誘起電子移動反応に対する磁場効果 (Magnetic field effect, MFE) は、スピン

に依存する現象であり弱い外部磁場 (100 mT 未満) を適用することにより、反応速度と収量を変化させる²²⁻³¹。このような磁場効果はラジカル対機構として知られ、溶媒の粘性やアルキル鎖による分子運動の阻害、分子を取り巻く極性環境によって変化する特徴を有している³²⁻³⁶。しかし、磁場効果を応用した測定手法は蛍光顕微鏡を利用したマイクロ磁性体の磁場マッピングや^{37,38}、フラビンアデニンジヌクレオチドから形成されたラジカル対を検出する光吸収顕微鏡測定に留まっており^{39,40}、不均一系の分子運動性・極性を可視化する研究はされてこなかった。蛍光量子収率に作用する磁場効果は、磁場のスイッチングによって目的発光のみの抽出や、局所的な極性や分子運動性情報の可視化に適用可能なポテンシャルを有している。したがって、我々は図 3.1a に示す蛍光量子収率を磁場で制御できるプローブ分子を合成し、新規蛍光顕微鏡観察手法の開発を行った。図 3.1b はプローブ分子の磁場印加による蛍光の増加を示し、この磁場効果は極性環境や分子運動性に強く依存するという特性を有する (図 3.1c)。

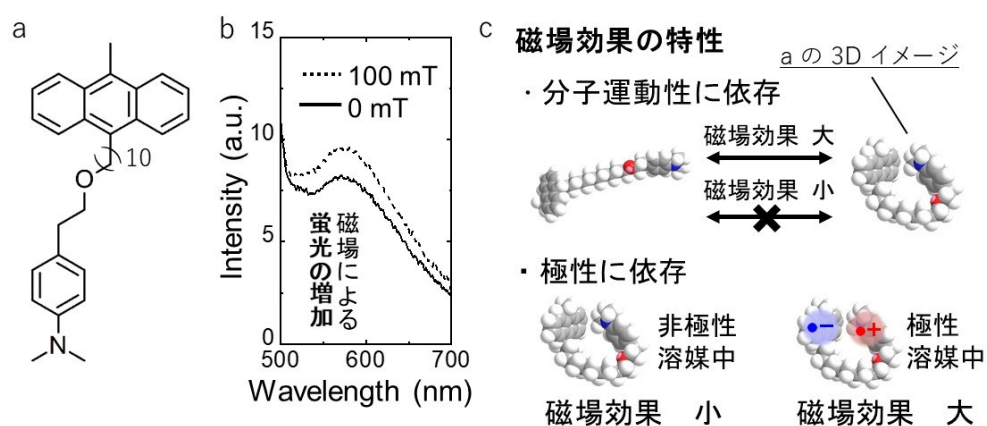


図 3.1 (a) 磁場応答性色素分子. (b) 蛍光スペクトルの磁場依存性. (c) 磁場効果の特性概要。

リポソームを構成する脂質膜の曲率は、変形・収縮・破裂といった形態変化が観察され⁵、局所的な曲率は単分子脂質の運動性を阻害することが知られている³。しかし、これらの情報はあくまでも光学顕微鏡から得られる視覚的情報に頼った上であることや (図 3.2a)、リポソーム全体の平均化された情報である。磁場効果の特性を応用し、局所的な構造に依存した分子運動性や、極性情報を膜構造と関連付けることができれば、膜構造ダイナミクスに関する分子論的理解を深化させることができる (図 3.2b)。本研究では、磁場効果と蛍光顕微鏡技術を融合した手法を利用して、リポソーム変形過程における脂質二重膜内部の分子運動性と極性情報を可視化し、その機構を分子スケールで解明する。

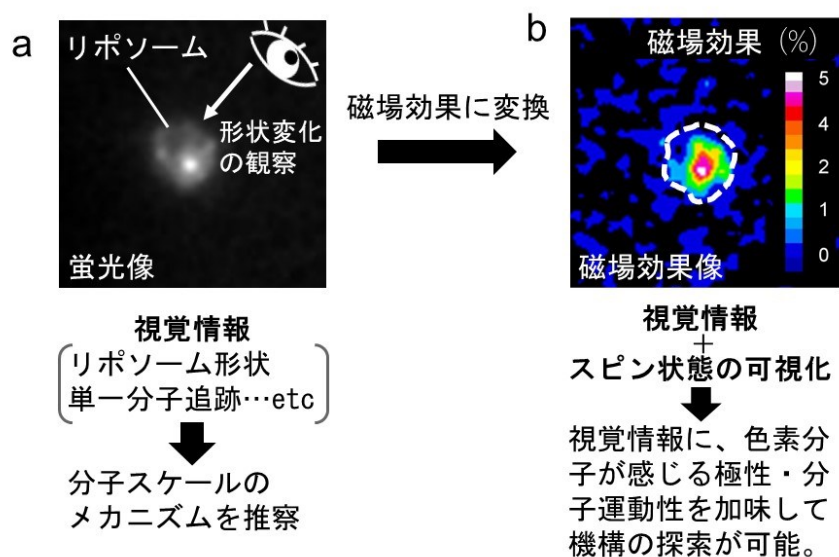


図 3.2. (a) リポソームの蛍光画像. (b) リポソームの MFE 画像。

3.2.研究方法と概要

本研究で利用する蛍光量子収率に影響を及ぼす磁場効果は、エキシプレックスと平衡状態になるラジカルイオン対の平衡分布を磁場印加によって崩すことで、エキシプレックス由来の蛍光を増加させる^{25-27,41,42}。我々は顕微観察に適した磁場応答性分子を合成し、プローブ分子として利用した。図 3.3 にアクセプター分子を A、ドナー分子を D、アルキル鎖を sp で表した磁場効果の具体的なスキームを示す。

(1) 光照射によって生成された励起アクセプター分子は、(2) 輻射失活、(3A) 分子内電荷分離による一重項 RIP (Radical ion pair) 形成、(3B) 分子間衝突によってエキシプレックス形成のいずれかの過程を生じる。生じたエキシプレックスは、(3C) 解離して一重項励起状態へ戻るか、(4) 輻射失活するか、(5) 解離して一重項 RIP を形成する。一重項 RIP も同様に、(6) 衝突によってエキシプレックスを形成するか、(7) 超微細相互作用 (Hyperfine interaction, HFI) によって項間交差 (Intersystem crossing, ISC) し三重項 RIP と混ざり合う。RIP 間の距離が交換相互作用を無視できるほど小さい時、磁場が印加されると三重項 RIP はゼーマン分裂し、一重項 RIP と三重項 RIP の ISC が阻害される。結果的に、一重項 RIP と平衡状態にあるエキシプレックスの状態数が増加するため蛍光は増加する。

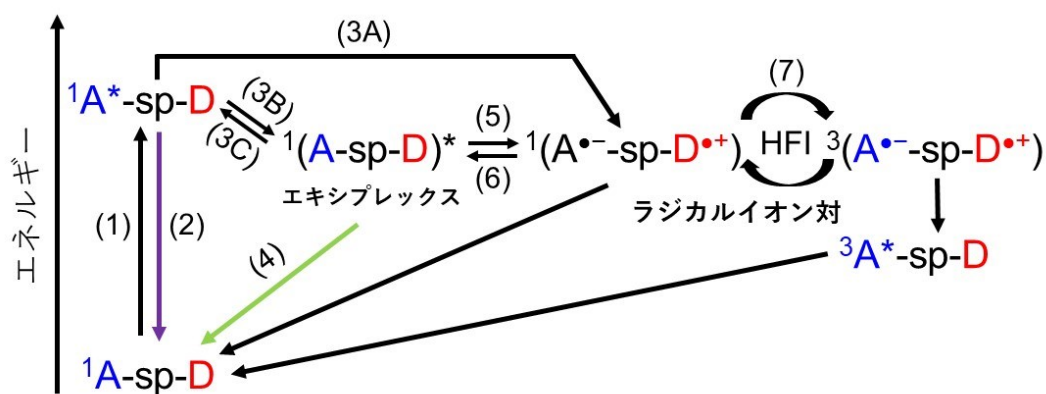


図 3.3. アルキル鎖 (sp) で連結されたドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) の光誘起電子移動反応における MFE の基礎となる反応スキーム。各プロセスは (1) 光励起、(2) アクセプターの蛍光、(3A) 電子移動による一重項 RIP の形成、(3B) エキシプレックスの形成、(3C) エキシプレックスの局所励起状態への可逆的相互変換、(4) エキシプレックス発光、(5) エキシプレックスから RIP への解離、(6) RIP からのエキシプレックス形成、および (7) HFI による S-T 変換を表す。本研究ではすべての実験でリン光が観察されなかったため省略している。

本研究でプローブ分子として使用する MAn-10-DMA(図 3.1a) は、極性や分子運動性によって磁場効果の特性を変化する。よって、カバーガラスの上にプローブ分子を導入した脂質二重膜を作製し、アセトニトリル添加による動態変化に伴う磁場効果を蛍光顕微鏡観察によって観察し、脂質二重膜の動態変化が磁場効果の特性に及ぼす影響を調べる (図 3.4)。

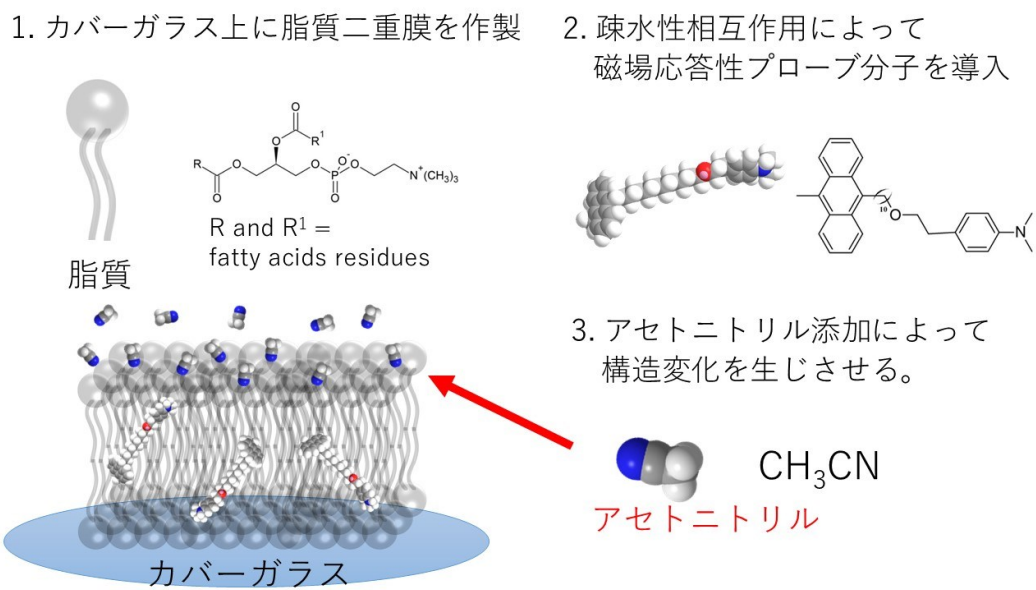


図 3.4. 研究方法の概略図。

3.3.実験

3.3.1. プローブ分子 (2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethyl 10-[9-(10-Methyl)Anthracenyl] decyl ether) の合成

9-Bromo-10-Methylanthracene (MAN-Br) の合成は、図 3.5 に示すスキームで合成した⁴³。NBS 1.85 g (10.4 mmol) を CCl₄ 15 mL に溶かし、9-methylanthracene 2.00 g (10.4 mmol) を加えた。続いて I₂ を 37 mg CCl₄ 2 mL に溶かし、滴下した。1 時間攪拌しながら還流を行い、得られた混合物に水を加え洗浄した。MgSO₄ で脱水処理を行った。hexane : CHCl₃ = 5 : 1 の混合溶媒を用いカラムで単離精製後 ¹H-NMR で同定した。

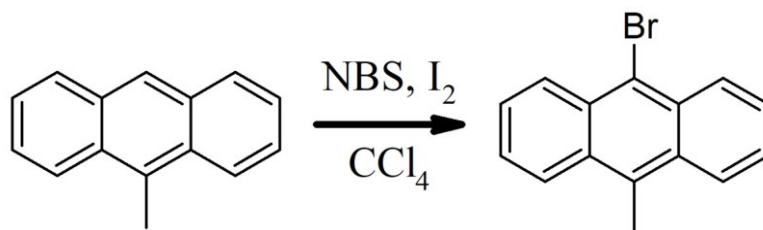


図 3.5. 9-Bromo-10-Methylanthracene の合成スキーム。

1-[9-(10-Methyl)Anthracenyl]-10-bromodecane (MAn-10-Br) の合成は図 3.6 に示すスキームで合成した。anhydrous diethyl ether 20 mL に 9-bromo-10-methylanthracene 0.5 g (1.84 mmol) を加え、0 °C に冷却した。*n*-butyllithium 1.73 mL (2.76 mmol) を 15 分かけて滴下した。続いて 1,10-dibromodecane 1.65 g (5.50 mmol) を加え、4 時間還流しながら攪拌させた。反応終了後 5 mL になるまで減圧留去し、飽和 NaCl 水溶液で洗浄後 benzene 20 mL で抽出し、MgSO₄ で脱水処理を行った。hexane : CHCl₃ = 5:1 混合溶媒を用いカラムで単離精製を行った。¹H-NMR で同定した。

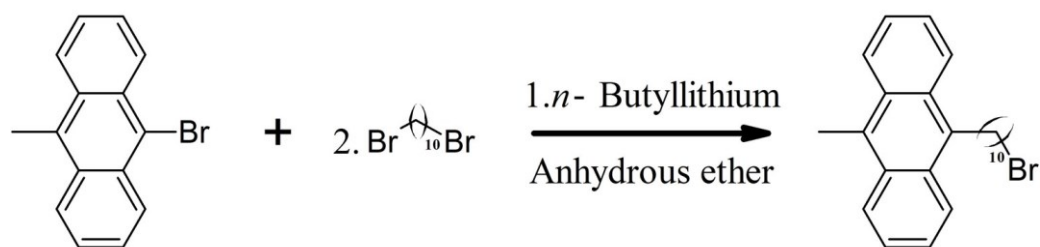


図 3.6. 1-[9-(10-Methyl)Anthracenyl]-10-bromodecane の合成スキーム。

2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethyl 10-[9-(10-Methyl)Anthracenyl]decyl ether (MAN-10-O-2-DMA) の合成は図 3.7 に示すスキームで合成した。DMAc 10 mL に NaH 110 mg (1.83 mmol) を加え、0 °C に冷却した。続いて DMAc 5mL に 2-[4-(4-dimethylamino)phenyl]ethanol 110 mg (0.666 mmol) と 1-[9-(10-methyl)Anthracenyl]-10-bromodecane 137 mg (0.333 mmol) を溶かして加え 4 時間攪拌した。得られた混合物をろ過後、ろ液に benzene 20 mL に加え、氷水を加えて抽出した。その後 MgSO₄ で脱水処理し、CHCl₃ によりカラムで単離精製を行った。¹H-NMR により同定を行った。

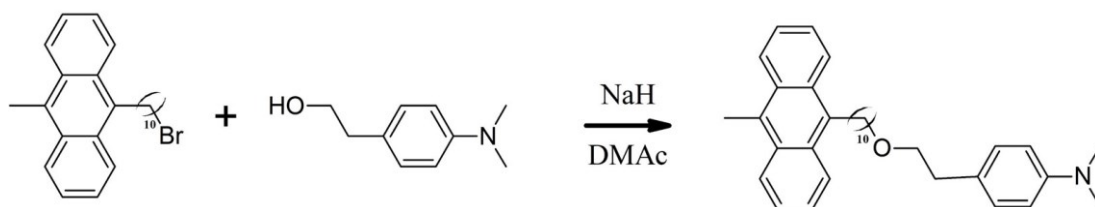


図 3.7. 2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethyl 10-[9-(10-Methyl)Anthracenyl]decyl ether の合成スキーム。

3.3.2. プローブ分子の吸収・蛍光・磁場効果測定

エキシプレックス発光極大波長および MFE の比誘電率に対する検量線の取得のために、合成したプローブ分子 (MAn-10-O-2-DMA) の吸収および蛍光スペクトルを測定した。MAn-10-O-2-DMA は酢酸プロピル (PA, TCI>98.0%, $\epsilon_s=24.7$) 及びブチロニトリル (BN, TCI>99%, $\epsilon_s=24.7$) の混合溶媒に溶かし、溶液をアルゴンガスでバブリングして溶存酸素を除去した。混合溶媒は室温で 6 ~ 24.7 の比誘電率の範囲で調整した。顕微鏡測定用のサンプルは、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で作製した。溶媒の誘電率は次の式 (3-1) を利用して算出した^{44,45}。

$$\epsilon_s = w_{PA}\epsilon_{PA} + (1 - w_{PA})\epsilon_{BN} \quad (3-1)$$

吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、それぞれ紫外可視分光光度計 (JASCO、V-770) と蛍光分光光度計 (JASCO、FP-8300) で測定した。図 3.19 に示すエキシマー発光寄与を確認する実験のために、MAn-10-O-2-DMA もしくは Methylanthracene をベシクルに導入し、蛍光測定を行った。サンプルは次の手順で調製した。卵黄からの 1.75 mg の 3-sn-ホスファチジルコリンを 5 mL のクロロホルムに溶解した。その後、MAn-10-O-2-DMA もしくは Methylanthracene をそれぞれ 0.1 mM になるように加えた。減圧留去によりクロロホルムを除去した後、5 mL の PBS 溶液 (10 mM、pH 7.6、NaCl 100 mM) を添加し、混合物を氷浴中で 30 分間超音波処理した。図 3.26 に示す蛍光寿命測定にはストリーク・カメラ (C4334、浜松ホトニクス) を用いた。

3.3.3. 脂質二重膜の作製

カバーガラス上への脂質二重層膜の調整はベーシックな手法で行った⁴⁶。1.75 mg の 3-sn-ホスファチジルコリン (from egg yolk) を 5 mL のクロロホルムに溶解し、プローブ分子 (MAn-10-O-2-DMA) を溶液に加えて 0.1 mM 溶液を調整した。クロロホルムは減圧蒸留により除去を行った。その後、リン酸バッファー (Nacalai, 0.1 M、pH 7.6)、NaCl (Nacalai, 99.5%) および Milli-Q を用いて調整した 5 mL のリン酸バッファー食塩水 (PBS) 溶液 (10 mM、pH 7.6、NaCl 100 mM) を加え、氷浴中で 30 分間の超音波処理を行った。続いて、リポソーム調製装置 (Avanti, Mini-Extruder) およびポリカーボネートフィルター (平均孔径 200 nm) を用いてリポソームを調製した。リポソーム溶液を洗浄したカバーガラス (Matsunami) に滴下し、60 °C で 1 時間静置した後、PBS で静かにカバーガラスを洗浄し、脂質二重膜を形成した。脂質二重膜の動態変化の観察実験では、観察直前にアセトニトリル (30 または 50 vol%) を含む PBS 溶液を添加した。脂質二重膜の形成が行われているかの確認のために、カバーガラス上の膜を約 10 µg/mL の DiOC₁₄ (3), hydroxyethanesulfonate (PromoKine) PBS 溶液でインキュベートし、その後 PBS 溶液で静かに洗浄して脂質二重膜を作製した。

3.3.4. 蛍光顕微鏡観察

蛍光像及びスペクトルは、倒立蛍光顕微鏡 (Nikon, Ti-E) を用いて取得した。図 3.7 に測定系を示す。405 nm laser (Coherent, OBIS 405LX) 及び 488 nm (Choherent) を使用し、対物レンズ (CFI Plan Apo λ 100 \times H, Nikon; 開口数 = 1.45) を通して各サンプルを励起した。サンプルからの発光は同様の対物レンズで集光後、1.5 倍の倍率チェンジャーで拡大され、ダイクロイックミラー (Semrock, Di02-R405 もしくは Di02-R488) とロングパスフィルター (Semrock, BLP01-458R もしくは BLP01-405R、BLP01-488R) を通して不要光を除去した。発光画像は Micro-Manager (<https://www.micro-manager.org/>) を使用して、電子増倍電荷結合素子カメラ (Roper Scientific, Evolve 512) を利用して取得した。スペクトルはフィルター及びスリットを通過した発光を CCD カメラ (Andor, DU416A-LDC-DD) とイメージング分光器 (SOL, MS3504i) を使用することで取得した。全ての測定は室温で得られ、ステッピングモーターでネオジウム磁石を動かすことによって 3~300 mT の磁場を印加した。磁束密度はテスラメーター (Magna, MG-801) で測定した。

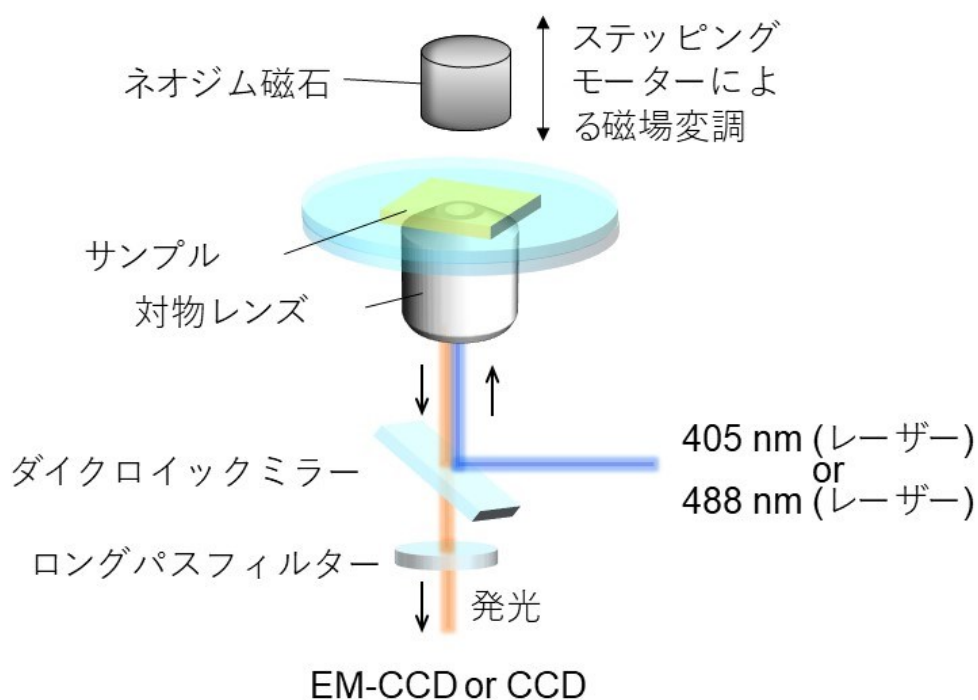


図 3.7. 蛍光顕微鏡測定系。

3.4.結果と考察

3.4.1. プローブ分子の合成結果

9-bromo-10-methylanthracene は 1.15 g 得られ、収率 41% であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定及びマススペクトルの結果より同定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) スペクトルを図 3.8 に示す。各ピークは次のように帰属した。Formula: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$, MS (EI) m/z 271.2 (M^+), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) $\delta = 3.09$ ppm (s, 3H, CH_3 -anthracene), 8.60-7.52 (8H, protons of anthracene ring)。

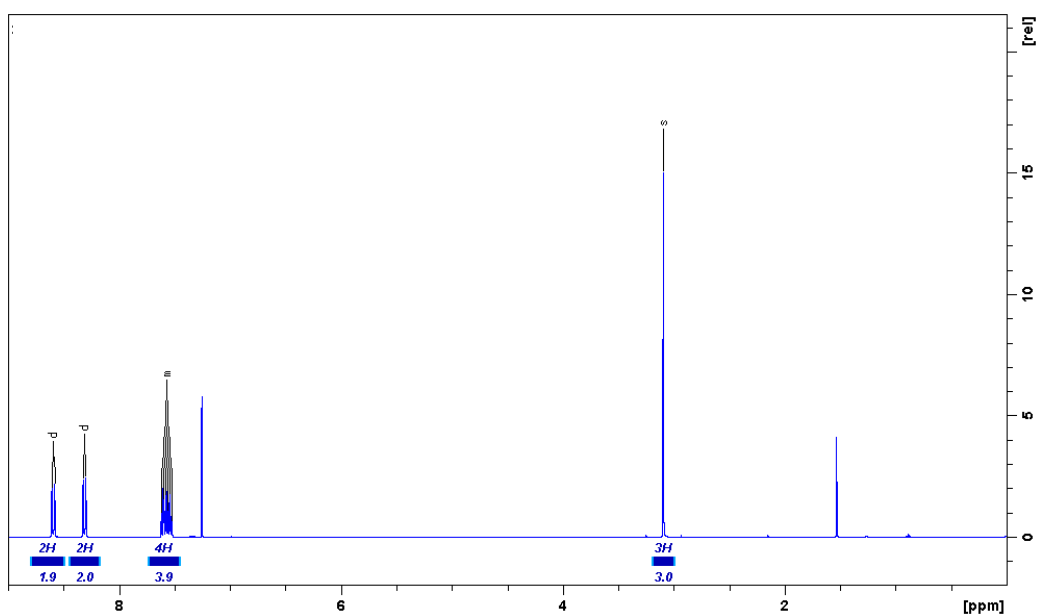


図 3.8. 9-bromo-10-methylanthracene の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル。

1-[9-(10-methyl)anthracenyl]-10-bromodecane は 220 mg 得られ、収率は 19% であった。¹H-NMR 測定及びマススペクトルの結果より同定を行った。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) スペクトルを図 3.9 に示す。各ピークは次のように帰属した。Formula: C₂₅H₃₁Br, MS (EI) *m/z* 411.3 (M⁺), ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 1.89-1.32 ppm (m, 16H, proton of alkyl chain), 3.10 (s, 3H, CH₃-anthracene), 3.41 (t, 2H, CH₂-Br), 3.60 (m, 2H, CH₂-anthracene), 8.35-7.49 (8H, protons of anthracene ring)。

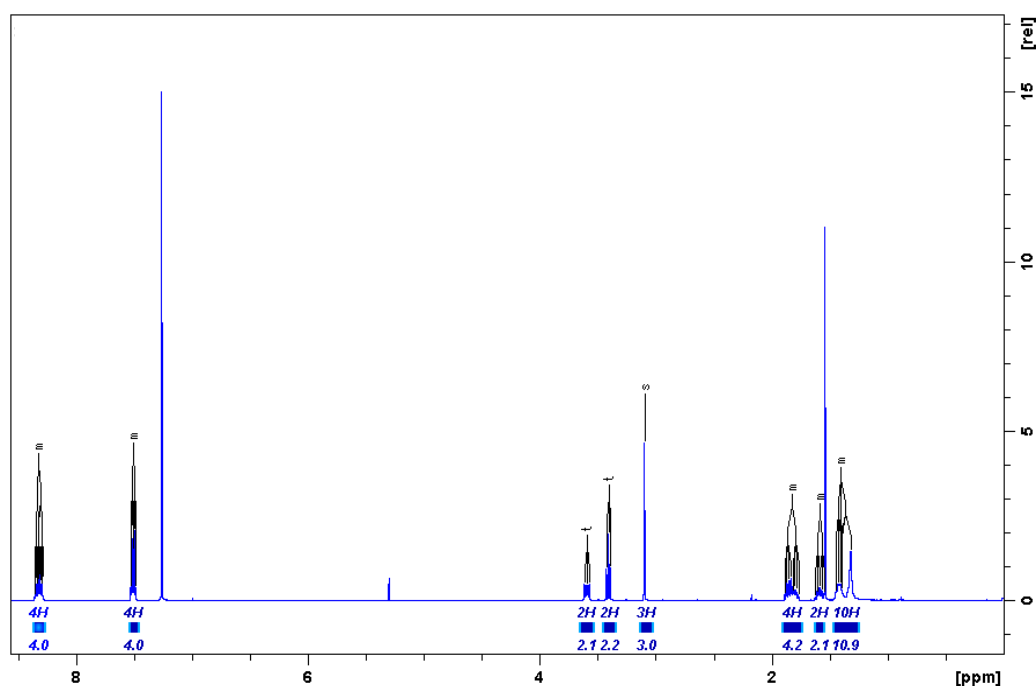


図 3.9. 1-[9-(10-methyl)anthracenyl]-10-bromodecane の ¹H-NMR スペクトル。

2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethyl 10-[9-(10-methyl)anthracenyl] decyl ether は 65 mg 得られ、収率は 27% であった。¹H-NMR 測定及びマススペクトルの結果より同定を行った。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) スペクトルを図 3.10 に示す。各ピークは次のように帰属した。Formula: C₃₅H₄₅ON, MS (EI) *m/z* 495.35 (M⁺), ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 1.85-1.31 ppm (m, 16H, proton of alkyl chain), 2.80 (t, 2H, CH₂-anthracene), 2.90 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 3.10 (s, 3H, CH₃-anthracene), 3.43 (t, 2H, -CH₂-DMA), 3.59 (m, 4H, CH₂-O-CH₂), 7.11-6.68 (dd, 4H, protons of benzene ring), 8.34-7.48 (m, 8H, protons of anthracene ring)。

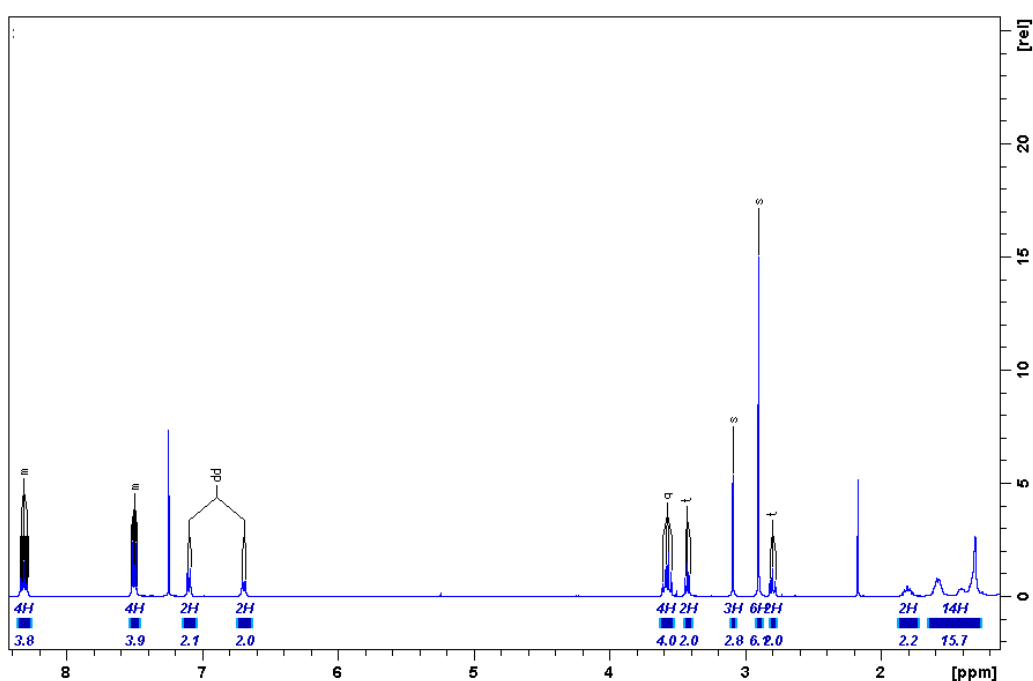


図 3.10. 2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethyl 10-[9-(10-methyl)anthracenyl] decyl ether の ¹H-NMR スペクトル。

3.4.2. MAn-10-O-2-DMA の磁場効果および発光特性

BN 中の MAn-10-O-2-DMA の紫外可視吸収スペクトル (青線) と、磁場存在時および非存在時の蛍光スペクトル (黒線と赤線) を図 3.11a に示す。局所励起状態 (Methylanthracene 部位) からの蛍光 (400-500 nm) に加えて、580 nm 付近にブロードな発光ピークが観測された。後述する溶媒極性依存性からこのピークはエキシプレックス由来であることを確認した。エキシプレックス発光では磁場の印加により蛍光強度の増加が確認され、磁場効果の強度 (χ) は次の式 (3-2) を用いて表す。

$$\chi(B) = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \times 100 (\%) \quad (3-2)$$

ここで、 $I(B)$ と $I(0)$ は、それぞれ磁場が印加されている場合とされていない場合のエキシプレックス発光強度を表す。図 3.11b は各発光波長別の χ 値を示し、エキシプレックス発光でのみ発光が増加していることが確認された。

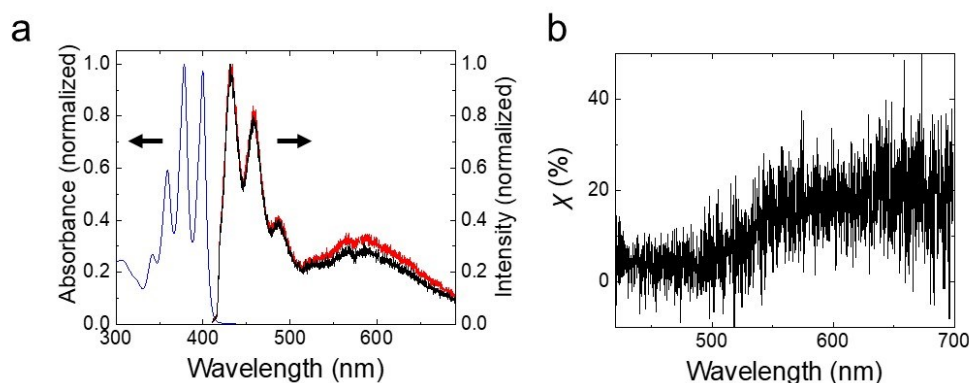


図 3.11. (a) BN 中の MAn-10-O-2-DMA の紫外・可視吸収スペクトル (青線) および 磁場印加時 (赤線) と非印加時 (黒線) の蛍光スペクトル。励起波長は 405 nm。 (b) 各発光波長の磁場効果 χ 値。

図 3.12 は BN 中の各磁束密度における MAn-10-O-2-DMA の χ 値を表した MARY (Magnetic field on reaction yield) 曲線を示す。磁場の増加とともに χ は増加し、約 30 mT の磁場で約 15% の飽和値に達した。

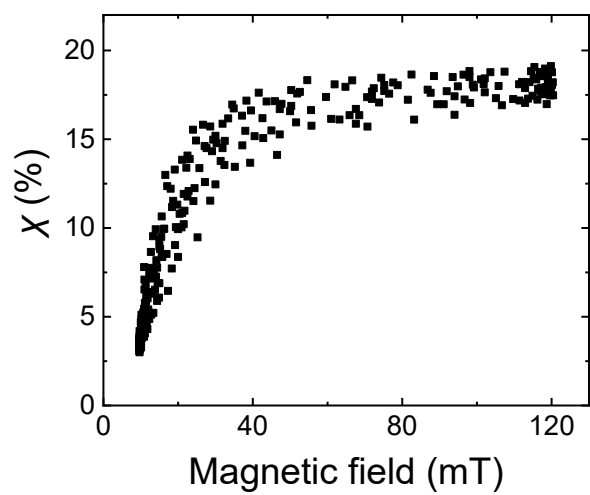


図 3.12. 各磁束密度に対する χ 値。

MAn-10-O-2-DMA の磁場効果の溶媒極性依存性を図 3.13 に示す。 χ 値は溶媒の極性に伴って増加することが確認できる。 χ の溶媒極性による増加はエキシプレックスと RIP の自由エネルギーの観点から説明できる^{27-29,31,47}。光照射によって形成された Methylanthracene 部位は、DMA との衝突によってエキシプレックスもしくは電子移動によって RIP を形成する。電荷に大きく偏りがある RIP はエキシプレックスよりも溶媒和効果を受けやすいため、極性の高い溶媒中では RIP がエキシプレックスより安定に存在することができる。言い換えると、非極性溶媒中では RIP が不安定化し、電子移動の抑制によってエキシプレックス形成が有利になる。外部磁場は RIP のスピンミキシングに影響を及ぼすため、磁場が影響を及ぼす発光成分は RIP 形成を経たエキシプレックスのみである。したがって、低極性溶媒中では光照射によって形成された励起状態 Methylanthracene 部位は RIP 形成を経るよりも直接的にエキシプレックス形成する過程が優勢のため χ 値は小さくなる。また、高極性溶媒中では光照射によって形成された励起状態 Methylanthracene 部位は RIP 形成し、その後衝突によって生じたエキシプレックス発光で磁場効果が生じるため χ 値は大きくなる。

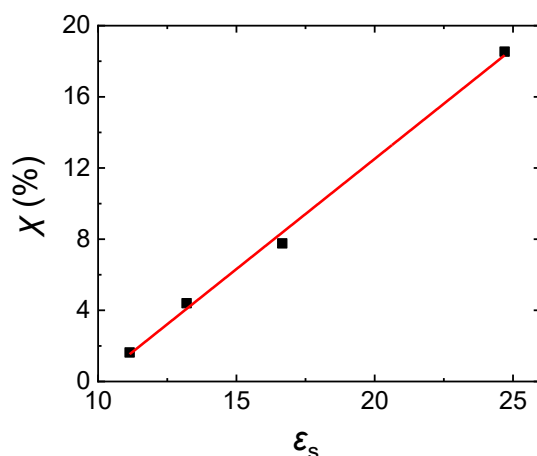


図 3.13. 各溶媒極性に対する χ 値。

次に、MAn-10-O-2-DMA のエキシプレックス発光極大波長の溶媒極性依存性について測定を行った。図 3.14 はエキシプレックス発光の発光極大におけるエネルギーを溶媒極性パラメーター Δf にプロットしたものである。ここで、 Δf は次の式 (3-3) で表される。

$$\Delta f = \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} - \frac{n^2 - 1}{4n^2 + 2} \quad (3-3)$$

ここで、 ϵ_s は溶媒の比誘電率、 n は屈折率を表す。ここで、エキシプレックス発光の溶媒極性依存性は、Lippert-Mataga の式^{48,49}に基づいた導出により (3-4) で表すことができる。(3-4) 式の導出の詳細は 2 章 2.4 節に示す。

$$\nu_{EX} = \nu^0 - \frac{2\mu^2}{hc\rho^3} \Delta f \quad (3-4)$$

ここで、 ν_{EX} はエキシプレックス発光が極大となる波数、 ν^0 は真空中でエキシプレックス発光が極大となる波数、 ρ はエキシプレックスを球状と仮定した時の半径、 μ はエキシプレックスの双極子モーメント、 h はプランク定数、 c は光速を示す。図 3.14 に示す溶媒極性依存性が直線に乗ったことから、長波長域の発光はエキシプレックス由来であることを確認した。

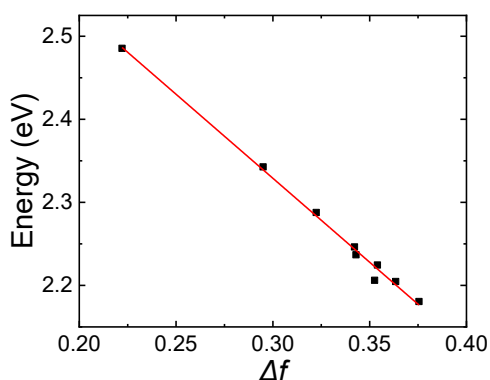


図 3.14. 各溶媒極性パラメーター Δf に対するエキシプレックス極大波長のエネルギー。

3.4.3. 脂質二重膜の変形過程

カバーガラス上に脂質二重膜が形成されているかどうかを確認するために、DiOC₁₄ (3) で染色された膜と、MAn-10-O-2-DMA をプローブ分子として用いたの膜の蛍光顕微鏡観察を行った。図 3.15 に示すようにどちらも同様の膜形成が確認されたことから、MAn-10-O-2-DMA はプローブ分子として使用できることを確認した。また、これらの膜は室温で 30 分以上安定に存在した。

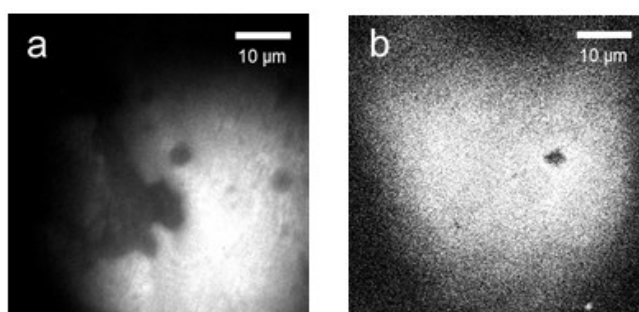


図 3.15. (a) DiOC₁₄ で染色された脂質二重膜の蛍光像。励起波長は 488 nm。(b) MAn-10-O-2-DMA を導入した脂質二重膜の蛍光像。励起波長は 405 nm。

図 3.16a は 405 nm のレーザー照射下でカバーガラス上に MAn-10-O-2-DMA とアセトニトリルを含む脂質二重膜を調製した直後に観察された蛍光画像を示す。アセトニトリル (Ar 飽和水中 30 vol%) は膜変形を誘発するために加えている。均質な膜部分と、輝点を確認された。輝点は脂質の親水基部分へアセトニトリルが配位することで脂質が凝集したドメインである。後述するように、このような輝点は一定時間経過後に膜表面から解離する。また、アセトニトリル添加後の約 10 分後には図 3.16b および 3.16c に示すような巨大な単層のベシクルが確認された。これらの他に観測された類似の状態の一例を図 3.17 に示す。図 3.16d は膜変形過程の概要を表しており、このような膜の変形過程は報告されているものと一致している^{4,5}。

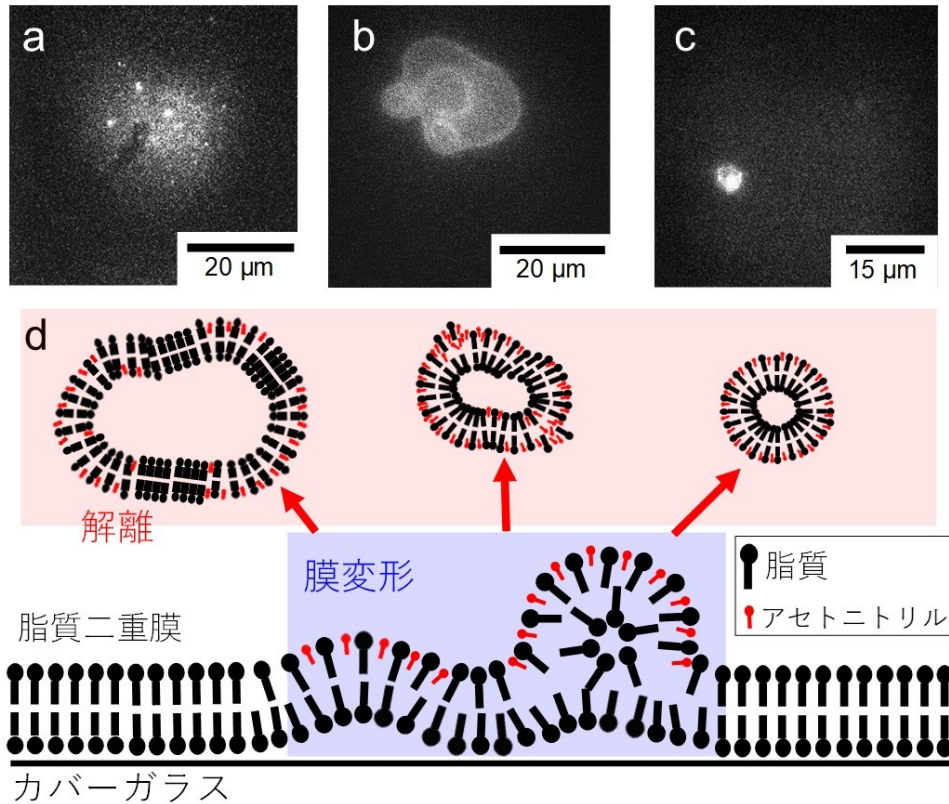


図 3.16. (a) アセトニトリル添加後の脂質二重膜表面の蛍光像。 (b,c) 脂質二重膜表面から解離した単層ベシクルの蛍光像。 それぞれ励起波長は 405 nm。 (d) アセトニトリルの流入による脂質二重膜の変形および解離の概略図。

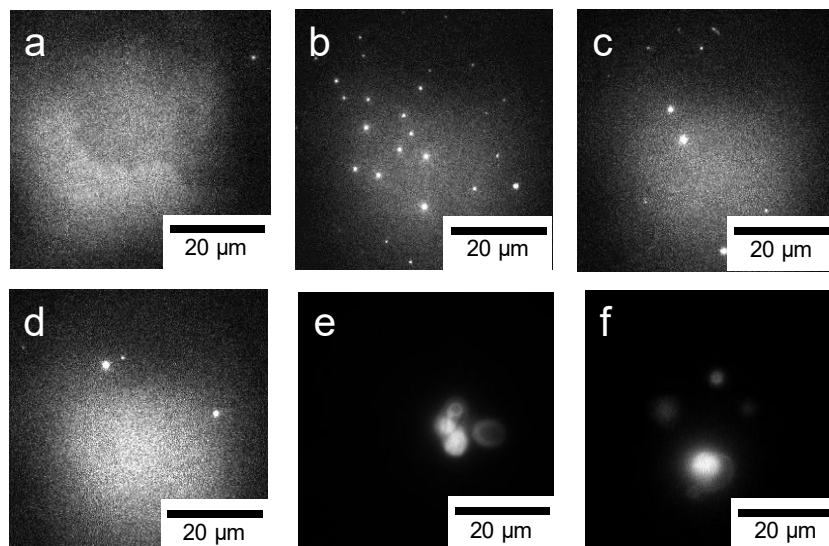


図 3.17. (a) アセトニトリル添加前の脂質二重膜表面の蛍光像。 (b-d) アセトニトリル添加後に脂質二重膜表面形成された凝集体の蛍光像。 (e,f) 脂質二重膜表面から解離した単層ベシクルの蛍光像。 それぞれ励起波長は 405 nm。

図 3.18 は各経過時間における脂質二重膜表面に生じた凝集体の蛍光画像を示す。赤い矢印で示している凝集体はブラウン運動をおこし、脂質二重膜表面から解離することを確認した。

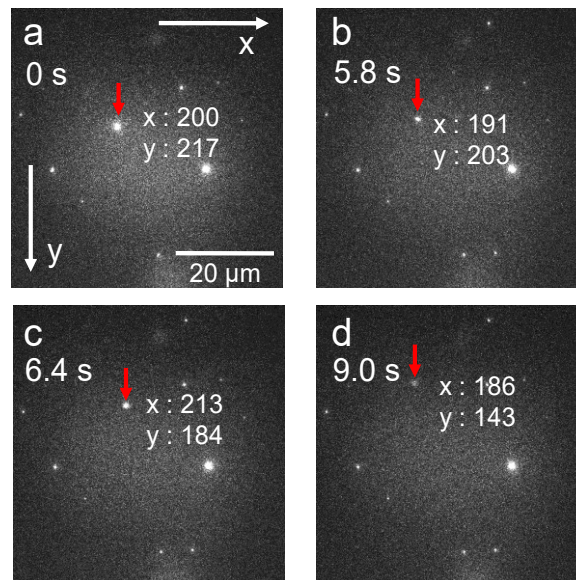


図 3.18. (a-d) 各経過時間における凝集体の蛍光像。

3.4.4. 脂質二重膜中のプローブ分子の発光

図 3.19a に凝集体の蛍光スペクトルの一例を示す。540 nm の長波長域にブロードの発光が確認された。この長波長域のブロードな発光がエキシプレックス由来なのか、エキシマー由来なのかを確認するために、Methylanthracene 単体と MAn-10-O-2-DMA を導入したベシクルの発光スペクトルを確認した (図 3.19b)。MAn-10-O-2-DMA を導入したベシクルの発光 (赤線) で長波長域のブロードな発光が確認され、Methylanthracene を導入したベシクルの発光 (黒線) では長波長域にピークが観測されなかったため、今後の解析でエキシマーの存在は無視する。

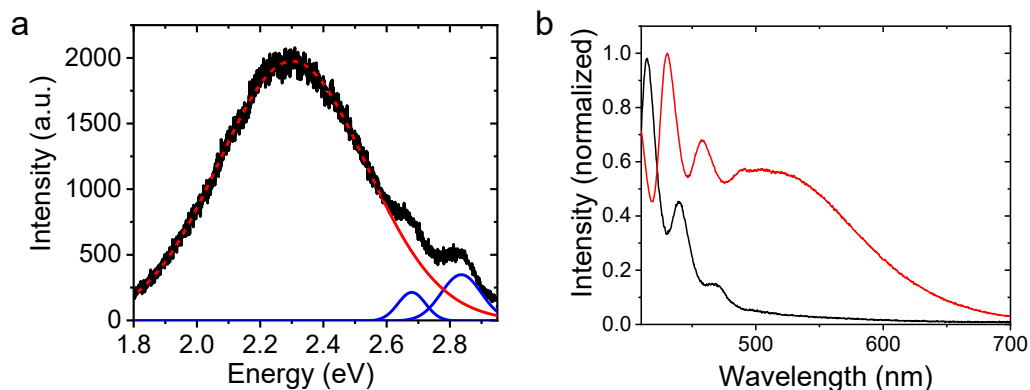


図 3.19. (a) アセトニトリル添加後の凝集体の発光スペクトル。(b) MAn-10-O-2-DMA を導入したベシクルの発光 (赤線) および Methylanthracene を導入したベシクルの発光スペクトル (黒線)。励起波長は 405 nm。

図 3.14 に示したように、エキシプレックス発光極大波長は (3-4) 式に従って溶媒の極性に依存する。我々は、これを検量線として用いることでアセトニトリルを導入する前後の脂質二重膜、導入後に形成された単層ベシクルおよび凝集体の蛍光スペクトルをそれぞれ測定し、エキシプレックス発光極大波長から各状態の比誘電率を求めた。図 3.20 は各状態の誘電率の分布を示し、黒はアセトニトリル添加前の脂質二重膜、赤はアセトニトリル添加後の膜表面、青は表面から解離した単層ベシクル、緑は脂質が凝集したドメインを示す。MAn-10-O-2-DMA は水とアセトニトリルの混合溶媒に溶解せず、疎水性相互作用によって脂質二重膜内部に保持されるため溶液からの発光は無視できる。実際に、光褪色及び構造変化を除いた蛍光強度の減少は確認されなかった。プローブ分子は、MAn 部位とアルキル鎖は極性が低いためにほとんどが疎水基部位に存在し、DMA 部位は溶媒和が生じる親水基領域に存在することが予測される。全ての状態で、アセトニトリルを添加することによる誘電率の上昇 (エキシプレックス発光極大波長のレッドシフト) が確認された。これは脂質の親水基にアセトニトリルが配位し、膜内部の誘電率環境が増加したことを示す。

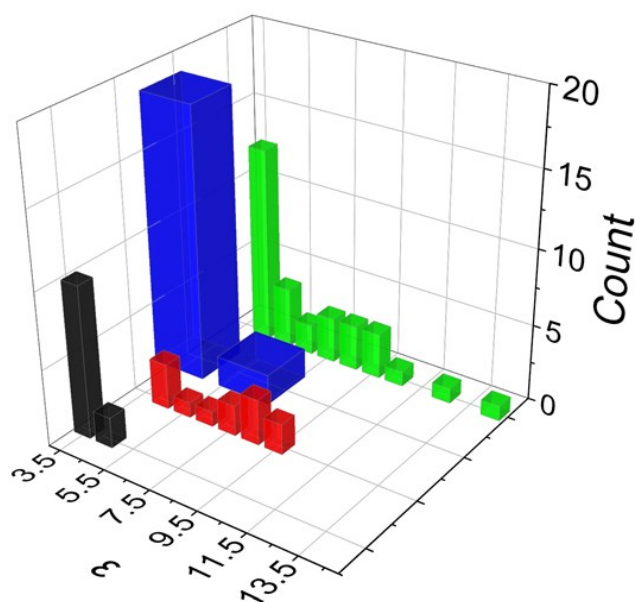


図 3.20. MAn-10-O-2-DMA のエキシプレックス発光極大波長から求めた各状態の比誘電率分布。黒はアセトニトリル添加前の脂質二重膜、赤はアセトニトリル添加後の脂質二重膜、青は脂質二重膜表面から解離した単層ベシクル、緑は脂質二重膜表面に形成された凝集体を示す。

3.4.5. MFE イメージング

各状態のエキシプレックス発光の磁場効果を測定したところ、小さいベシクルで有意な MFE が確認された。図 3.21a は、図 3.16c の各ピクセルを式 (3-2) を用いて算出された最大 χ 値を表した MFE 画像を示す。ここで、赤の点線で示す領域はベシクルの形状を示している。 χ 値はベシクルの様々な領域で 0%~5% の値を示し、これはベシクル内部で不均一な環境が存在していることを示している。 χ 値は図 3.13 に示すようにプローブ分子を取り巻く誘電環境に対する依存性を有していることから、 χ 値が高い領域ではアセトニトリルの配位が十分にあり、 χ 値が低い領域ではアセトニトリルが十分に配位していないことを表している。図 3.21b はベシクル全体の MFE の MARY 曲線を示す。興味深いことに、蛍光強度と MFE の間にある程度の相関関係が確認された。図 3.21c および d は、図 3.21a に示す白線及び白の点線の各ピクセルにおける蛍光強度 (青線) と MFE 強度 χ 値 (赤線) を示す。MFE が高い領域では蛍光強度も強くなる傾向が確認された。脂質の親水基にアセトニトリルが配位すると膜の曲率が増加するため、脂質の充填率が減少して緩い構造を持つようになる。したがって、多くのプローブ分子がそのような変形領域に容易に移動するため蛍光強度が増加する。このような変形領域でのアセトニトリルの増加は、局所的な誘電率を向上させるために χ 値も増加する。

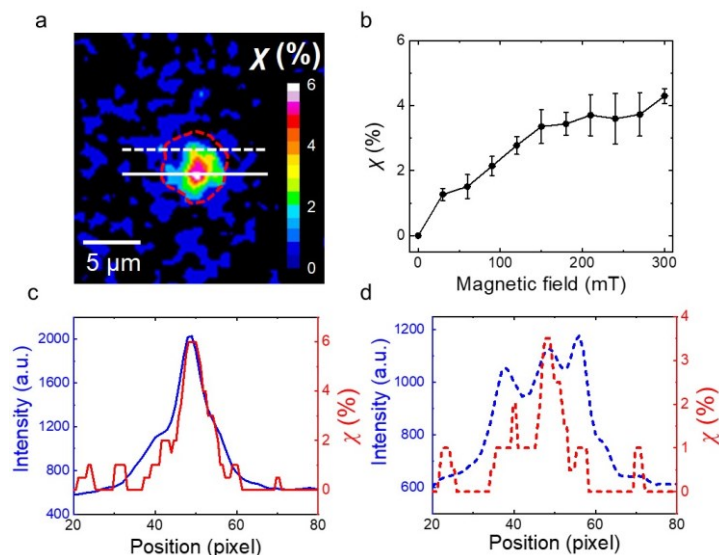


図 3.21. (a) 図 3.16c の $21.3 \times 21.3 \mu\text{m}^2$ の領域における各ピクセルの χ マッピング。(b) パネル a のベシクルにおける χ の磁場依存性。(c) パネル a における白線領域の蛍光強度 (青線) 及び χ 値 (赤線)。(d) パネル a における白点線領域の蛍光強度 (青線) 及び χ 値 (赤線)。

3.4.6. 過渡種の磁場効果測定

脂質二重膜表面における変形のダイナミクス解明のため、アセトニトリル添加後の脂質二重膜表面を磁場掃引 (3~300 mT) しながら測定し、発光強度の時間応答を測定した。図 3.22a に示すように、脂質二重膜表面には脂質の凝集によって形成されたドメイン A および B が観測され、それぞれの発光強度のタイムプロファイルを図 3.22b に示す。ドメイン A は光退色による減衰のみを示す一方で、ドメイン B は初期の時間 (0~5 秒) で MFE を明確に示し、その後発光強度の急激な減少に伴い MFE は観測されなくなった (5-25 秒)。加えて、興味深いことにドメイン A の形状は維持されているが、ドメイン B では形状の変化が確認された (図 3.22b の挿入図)。まとめると、ドメイン B は初期の時間領域 (0-5 秒) において MFE を生じる構造的もしくは周囲の環境を有していたが、図 3.22b に示すような形状の変化に伴い MFE が生じないドメイン A と類似する環境へと変化したと推測される。MFE が生じるためには、RIP が安定に存在できる極性環境と、3.4.6 で説明する十分な RIP 間距離が必要である。したがって、ドメイン B の初期時間領域ではアセトニトリルの流入による十分な極性環境と、脂質二重膜内部の緩い構造のために十分な RIP 間距離を保つことができていることが示唆される。ドメイン A 及びドメイン B の後半時間領域 (5-25 秒) で MFE が観察されなかった理由は 3.4.6 で説明する交換相互作用に由来する。ドメイン B の MFE は、光退色及び膜変動の効果から正確な値を算出するのは困難ではあるが、約 7% 前後であると推測された。

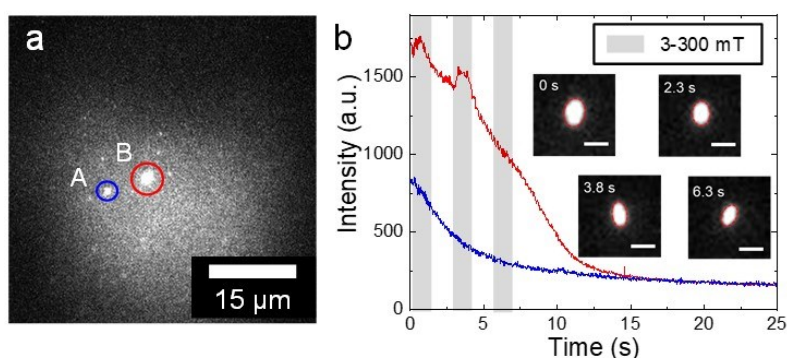


図 3.22. (a) アセトニトリル添加後の脂質二重膜表面の蛍光像。(b) ドメイン A (青線) およびドメイン B (赤線) の発光強度のタイムプロファイル。挿入図は各時間におけるドメイン B の形状を示す。スケールバーは 2 μm である。

図 3.22a に示されたドメイン A の発光減衰における寿命は 4.2 秒であった。発光減衰が光褪色に由来するものかどうかを確認するために、MFE が生じないランダムに選択した凝集体 14 個の寿命を測定した。図 3.23a は各凝集体の発光寿命のヒストグラムを示している。全ての発光減衰は単一指数関数で表され、平均寿命は 4.3 ± 0.26 秒と決定された。興味深いことに、図 3.22a のドメイン B のような MFE を示す凝集体の減衰は、このような指数関数に従わなかった。ドメイン B の発光減衰が脂質二重膜表面からの乖離に由来するものかどうかを確認するために、image j (<https://imagej.nih.gov/ij/>) を使用して、ドメイン B の重心位置を分析した。図 3.23b はドメイン B の初期位置からの各時点での重心の変位を示している。この結果はよりブラウン運動がないことを確認できたため、ドメイン B の発光減衰は凝集体を構成する構造の変化もしくは環境の変化によるものであることがわかる。

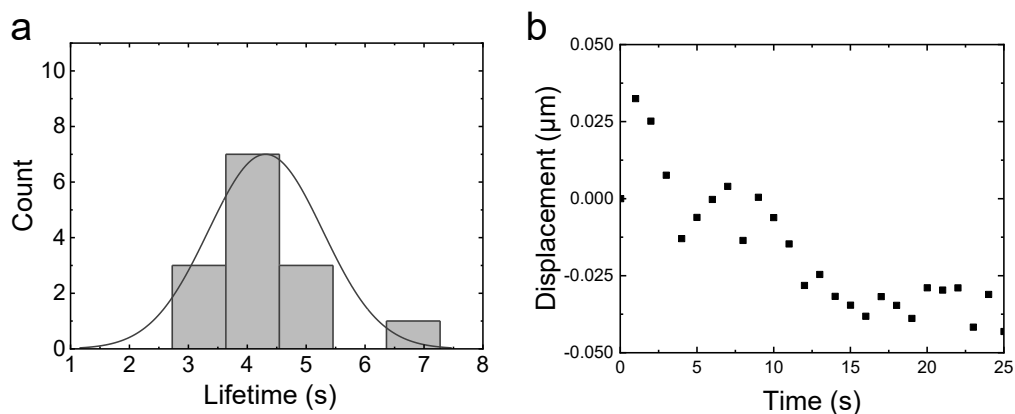


図 3.23. (a) MFE を示さない各凝集体の発光減衰寿命のヒストグラム。(b) 図 3.22a のドメイン B 初期位置からの重心位置変化のタイムプロファイル。

3.4.7. 交換相互作用の効果

図 3.21b の MARY 曲線で χ は約 150 mT の磁場で約 3.5% の飽和値に達し、得られた $B_{1/2}$ 値は $60 \text{ mT} \pm 10 \text{ mT}$ であった。一方で、図 3.12 に示すように BN に溶解した MAn-10-O-2-DMA の $B_{1/2}$ は約 15 mT であった。報告されている MAn-10-O-2-DMA の $B_{1/2}$ は約 10 mT であり、MARY 曲線と形状はおおむね一致している^{22,24,25}。既報値とのズレはガウスメータープローブの厚さ (1.0 mm) とステッピングモーターのバックラッシュが原因である。このような誤差を加味しても、ベシクル中において $B_{1/2}$ の大きな増加と MARY 形状の大幅な変化が確認された。 $B_{1/2}$ の大幅な増加は、交換相互作用 J の揺らぎによって引き起こされる S-T デイフェージングが、S と T_{\pm} の混合を促進するために生じる。S-T デイフェージングが MARY 形状に及ぼす影響はよく研究されている⁵⁰。また、MAn 部位と DMA 部位間のアルキル鎖が短くなると $B_{1/2}$ が最大で 38 mT に増加することが報告されており、これは短鎖アルキルによる運動性の制限が S-T デイフェージングを引き起こす結果である²⁵。本研究における $B_{1/2}$ の増加も MAn-10-O-2-DMA の運動性の制限に由来すると考えると、MAn-10-O-2-DMA はアセトニトリルおよび脂質で構成される脂質二重膜内部での運動性が制限されていると考えられる。光照射によって形成される MAn-10-O-2-DMA のラジカルイオン対は、脂質二重膜内部に流入してきたアセトニトリルによって溶媒和されること好むため、RIP の空間的な運動性が制限された結果であると考えられる (図 3.24a)。その他に考えられる $B_{1/2}$ が増加する要因に関する詳細な考察は 3.4.9 項で行う。

図 3.16a, 3.17b-d, 3.22a に示すような平均サイズ 380 nm の凝集体の多くでは、エキシプレックス発光のピーク波長から求めた比誘電率 ϵ は 10 を超えるものがあるにもかかわらず (図 3.20)、MFE が観察されないことが多かった。この結果は凝集体に存在する MAn-10-O-2-DMA の運動性の重要性を示している。MAn 部位と DMA 部位の距離が十分に伸びきれるような環境において、 J は無視できるほど小さくなるため ISC は HFI を介して発生する (図 3.24b)⁵¹。一方で、MAn 部位と DMA 部位の距離が短くなると、 J が増加し S と $T_{0,\pm}$ の間の ISC は阻害されるようになり、MFE は非常に小さくなるか生じない²⁵⁻²⁷。つまり、RIP が J を無視できる距離まで拡散できない場合に MFE の減少が生じる。これは後述するエキ

シプレックス発光強度と発光極大波長の関連性からも示唆されている。このような運動性の制限は単一分子観測の結果からも示されており、脂質二重膜の湾曲部分と平面部分では明らかに前者で運動性が阻害されることが報告されている³。つまり、凝集体のような曲率が大きい部分においては、プローブ分子のドナーアクセプター間の衝突や解離といった運動性が制限されているため、十分な極性環境にあるにもかかわらず MFE が観測されなかった。図 3.22a に示すドメイン A およびドメイン B の後半時間領域 (5-25 秒) で MFE が観測されなかったのは、アセトニトリルの過度な流入に対して曲率が増加し、RIP の運動性が極端に制限されたからだと考えられる。

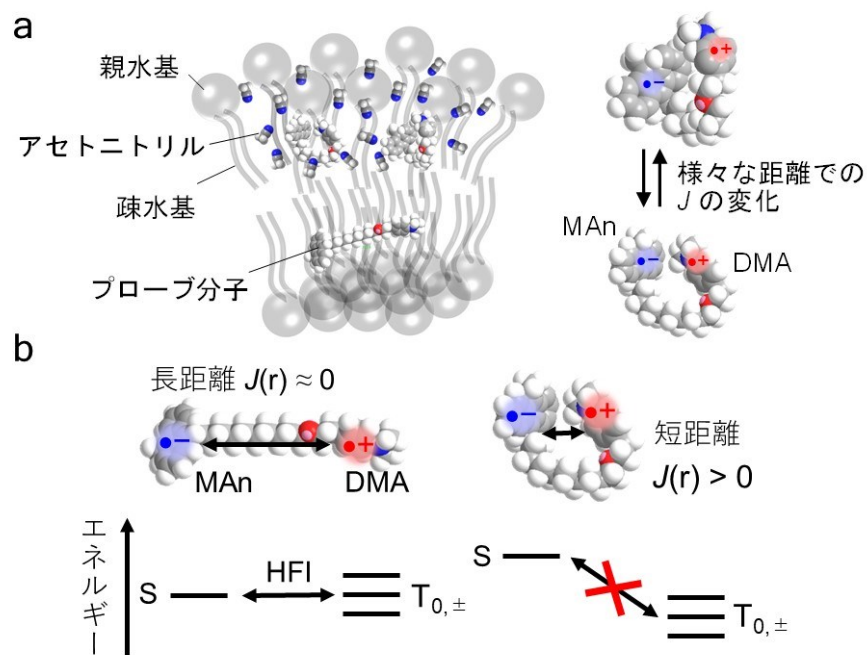


図 3.24. (a) 脂質二重膜におけるアセトニトリルの流入によるプローブ分子の溶媒和とそれによる分子運動性の制御に関する概略図。(b) MAn 部位と DMA 部位間の各距離におけるエネルギーダイアグラム⁵¹。

3.4.8. エキシプレックス発光強度と発光極大波長の関係

アセトニトリル添加前後のエキシプレックス発光の強度とピークエネルギーの関連性を局所環境の観点から考察する。ここで、 R_{EX} はプローブ分子からの総発光強度に対するエキシプレックス発光強度の割合を示す。図 3.25 は、プローブ分子が溶媒中 (緑)、ベシクル中 (青)、凝集体中 (赤) に存在するとき、エキシプレックス発光極大波長のエネルギーに対して R_{EX} をプロットしたものである。異なる極性値 ϵ_s を持つ溶媒中のプローブ分子では、エキシプレックス発光極大波長のレッドシフト (エキシプレックスの安定化) に伴って R_{EX} 値は減少する。これは、溶媒極性の増加に伴って RIP の形成がエキシプレックス形成よりも熱力学的に有利になるためである。一方で、凝集体における R_{EX} 値は、溶媒中よりもはるかに高い値を有していた。これは、ドナーとアクセプターがアルキル鎖によって連結された分子において、アルキル鎖長が短くなると、 R_{EX} が増加する現象とよく似ている²⁷。ドナーとアクセプター分子がアルキル鎖などで連結されると、衝突頻度が上昇するためエキシプレックス発光は増加する。凝集体中においても、アセトニトリル流入による曲率の増加や、溶媒和などの要因によって分子運動性が阻害されている。

基底状態のプローブ分子において、双極子モーメントの小さい MAn 部位は疎水基に、双極子モーメントの大きい DMA 部位は親水基近傍に存在することが予測される。光照射によって生じた励起状態 MAn 部位は蛍光して失活するか、蛍光寿命時間内で DMA 部位との衝突によるエキシプレックス形成、電子移動による RIP の形成が行われる。エキシプレックスおよび RIP は双極子モーメントが大きいため、そのまま親水基近傍に存在する。エキシプレックスと RIP が再結合や発光などにより基底状態へ失活すると、MAn 部位はすぐさま誘電率の低い疎水基部位へと移動することが予測される。アセトニトリルが流入した場合、親水基近傍の誘電率は流入前より向上するために、MAn 部位は疎水基近傍に存在するほうがより安定化するはずである。この場合、再度光照射によって形成された MAn 部位は蛍光寿命時間内に DMA 部位との衝突を起こさなければエキシプレックスは形成しないため、エキシプレックス発光強度の劇的な増加は考えにくい。しかし、凝集体のエキシプレックス発光強度は溶液中よりも十分に高い。これは、凝集体内部での分子運動性が減少したことの証拠となる。MAn の疎水基部位への移動が阻害さ

れると、MAn と DMA の衝突頻度が上昇するためエキシプレックスはより形成しやすくなるため発光強度の増加が確認された。

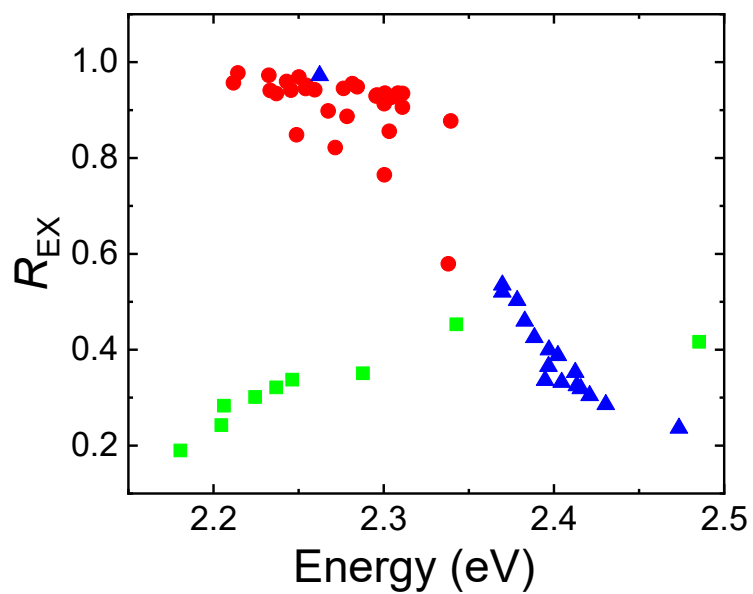


図 3.25. 極性の異なる溶媒中 (緑)、ベシクル中 (青)、凝集体 (赤) における MAn-10-O-2-DMA のエキシプレックス発光極大波長エネルギーに対する R_{EX} 値のプロット。

3.4.9. $B_{1/2}$ の増加に対する考察

既に述べたベシクル内で $B_{1/2}$ が増加する要因である S-T ディフェージング以外にも、 $B_{1/2}$ を増加させる要因は存在する。例えば、ドナーとアクセプターの二分子系においてクエンチャー濃度の増加は $B_{1/2}$ を増加させることが知られている^{22,24}。電子移動後に形成されるクエンチャー分子のラジカルイオンは、電子ホッピングによって中性のクエンチャー分子と電子交換する。このとき、 $B_{1/2}$ は自己交換反応速度 k_{ex} と関連があり、クエンチャー濃度が低い場合次の式 (3-5) で表される。

$$B_{1/2}(c_m) = B_{1/2}(c_m = 0) + \frac{\hbar}{\mu_B g} k_{ex} c_m \quad (3-5)$$

ここで、 μ_B はボーア磁子、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 g はラジカルの g 値を、 c_m はクエンチャー濃度を示す。今回の場合、光照射によって形成されるのは Methylanthracene なのでクエンチャーは DMA に対応する。Methylanthracene と DMA を溶液に混合した二分子系のシステムにおいて、自己交換反応に由来する $B_{1/2}$ の増加は最大で 2 mT であることが報告されている^{22,24}。本研究で観測された $B_{1/2}$ の増加は数十 mT であるため、ベシクル内部において自己交換反応に関する影響は無視するほど小さいと考えられる。

また、Toluene および DMSO のような混合溶媒においてはクエンチャー濃度が一定であっても MARY 曲線のブロードニングが生じ、 $B_{1/2}$ が増加する。これは、RIP の寿命に関連すると考えられている。電荷分離後に形成された RIP が優先的に溶媒和されると、かご効果によって RIP の寿命が短くなる。かご効果に由来した寿命の減少に伴う $B_{1/2}$ の増加は、次の式 (3-6) で表される^{22,24}。

$$B_{1/2}(c_m, \tau_{RP}) = B_{1/2}(c_m, \tau_{RP} \rightarrow \infty) + \frac{\hbar}{\mu_B g} \cdot \frac{1}{\tau_{RP}} \quad (3-6)$$

ここで、 $B_{1/2}(c_m, \tau_{RP})$ は長寿命 RIP に対する $B_{1/2}$ の制限値を示す。この式は定性的であり、おおまかな見積もりであることに注意せよ。RIP の寿命を推定するために、ベシクル内のエキシプレックス発光の減衰プロファイルを測定した (図 3.26

および表 1)。エキシプレックス発光の長寿命成分が、長寿命 RIP に由来すると仮定し、見積もった値は 0.4~0.7 mT であった。したがって、ベシクル内部で観測された 60 mT \pm 10 mT の $B_{1/2}$ と比較すると、無視できるほど小さい。

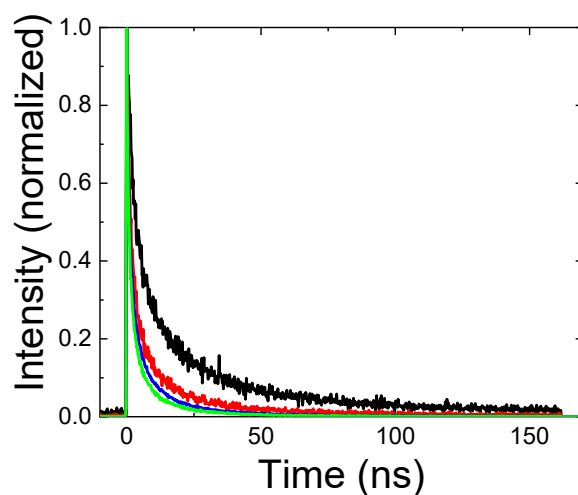


図 3.26. 脂質二重膜中 (黒線) およびベシクル中 (赤、青、緑) における MAn-10-O-2-DMA のエキシプレックス発光寿命。励起波長は 405 nm。エキシプレックス発光のみを抽出するために、ロングパスフィルター (Semrock, FF01-503/LP) を使用した。結果は表 1 にまとめた。

表 1. 脂質二重膜およびベシクル中における MAn-10-O-2-DMA の蛍光寿命

	τ_1 , ns	A_1	τ_2 , ns	A_2	$\langle\tau\rangle$, ns
脂質二重膜	3.06	0.713	24.4	0.287	19.3
	2.90	0.712	23.5	0.288	18.7
ベシクル	1.57	0.814	13.6	0.186	9.61
	1.15	1	-	-	1.15
	0.853	0.850	7.31	0.150	4.74

3.5. 結論

本研究の磁場効果をベースとした蛍光顕微鏡観察によって、脂質二重膜内部のプローブ分子を取り巻く局所的な極性や、分子の運動の自由性などが解明された。アセトニトリルによって誘発された膜変形過程では、視覚的に判別できない凝集体の過渡的な状態を磁場応答性から捉えることに成功し、これまでに視覚的情報から判断されていた脂質二重膜の高曲率面における分子運動性の抑制に関して、プローブ分子の磁場応答性から証明した。また、脂質二重膜から解離したベシクルの一部では、磁場効果を介して領域による局所環境のマッピングに成功した。磁場効果イメージングによる MFE の可視化は、生体細胞や光電子デバイスを含む幅広いシステムの分子相互作用及び反応の調査に応用できることが期待される。

参考文献

1. Vereb, G. *et al.* Dynamic, yet structured: The cell membrane three decades after the Singer-Nicolson model. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 8053–8058 (2003).
2. Cebecauer, M. *et al.* Membrane Lipid Nanodomains. *Chem. Rev.* **118**, 11259–11297 (2018).
3. Kabbani, A. M., Woodward, X. & Kelly, C. V. Revealing the effects of nanoscale membrane curvature on lipid mobility. *Membranes* **7**, (2017).
4. Hamada, T., Hirabayashi, Y., Ohta, T. & Takagi, M. Rhythmic pore dynamics in a shrinking lipid vesicle. *Phys. Rev. E* **80**, 051921/1-051921/7 (2009).
5. Hamada, T. *et al.* Physicochemical profiling of surfactant-induced membrane dynamics in a cell-sized liposome. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 430–435 (2012).
6. Yoshida, K., Horii, K., Fujii, Y. & Nishio, I. Real-Time Observation of Liposome Bursting Induced by Acetonitrile. *ChemPhysChem* **15**, 2909–2912 (2014).
7. Yoshida, K., Mitsumori, R., Horii, K., Takashima, A. & Nishio, I. Acetonitrile-Induced Destabilization in Liposomes. *Colloid. Interface.* **2**, 6/1-6/9 (2018).
8. Almgren, M. Mixed micelles and other structures in the solubilization of bilayer lipid membranes by surfactants. *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* **1508**, 146–163 (2000).
9. Tanii, H. & Hashimoto, K. Studies on the mechanism of acute toxicity of nitriles in mice. *Arch. Toxicol.* **55**, 47–54 (1984).
10. Boggild, M. D., Peck, R. W. & Tomson, C. R. V. Acetonitrile ingestion: Delayed onset of cyanide poisoning due to concurrent ingestion of acetone. *Postgrad. Med. J.* **66**, 40–41 (1990).
11. Berezin, M. Y., Lee, H., Akers, W. & Achilefu, S. Near infrared dyes as lifetime solvatochromic probes for micropolarity measurements of biological systems. *Biophys. J.* **93**, 2892–2899 (2007).
12. Gao, J., Bosco, D. A., Powers, E. T. & Kelly, J. W. Localized thermodynamic coupling between hydrogen bonding and microenvironment polarity substantially stabilizes proteins. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **16**, 684–690 (2009).
13. Zhong, D., Pal, S. & Zewail, A. H. Femtosecond studies of protein-DNA binding and dynamics: Histone I. *ChemPhysChem* **2**, 219–227 (2001).
14. Lichtman, J. W. & Conchello, J.-A. Fluorescence Microscopy. *Nat. Methods* **2**, 910–919 (2005).
15. Giuliano, K. A. & Taylor, D. L. Fluorescent-protein biosensors: New tools for drug discovery. *Trends Biotechnol.* **16**, 135–140 (1998).
16. Axelrod, D. Total internal reflection fluorescence microscopy in cell biology. *Traffic* **2**, 764–774 (2001).
17. Signore, G., Nifosi, R., Albertazzi, L., Storti, B. & Bizzarri, R. Polarity-sensitive coumarins tailored to live cell imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1276–1288 (2010).
18. Someya, Y. & Yui, H. Fluorescence lifetime probe for solvent microviscosity utilizing anilinonaphthalene sulfonate. *Anal. Chem.* **82**, 5470–5476 (2010).
19. Kusube, M., Matsuki, H. & Kaneshina, S. Effect of pressure on the Prodan fluorescence in bilayer membranes of phospholipids with varying acyl chain lengths. *Coll. Surf. B* **42**, 79–88 (2005).
20. Nojima, Y. & Iwata, K. Viscosity heterogeneity inside lipid bilayers of single-component phosphatidylcholine liposomes observed with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **118**, 8631–8641 (2014).
21. Kimura, R. *et al.* Flapping Peryleneimide as a Fluorogenic Dye with High Photostability and Strong Visible-Light Absorption. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 16430–16435 (2020).
22. Pal, K., Kattinig, D. R., Grampp, G. & Landgraf, S. Experimental observation of preferential solvation on a radical ion pair using MARY spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3155–3161 (2012).
23. Richert, S. *et al.* Time-resolved magnetic field effects distinguish loose ion pairs from

- exciplexes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15144–15152 (2013).
24. Pal, K., Grampp, G. & Kattinig, D. R. Solvation dynamics of a radical ion pair in micro-heterogeneous binary solvents: A semi-quantitative study utilizing MARY line-broadening experiments. *ChemPhysChem* **14**, 3389–3399 (2013).
 25. Hoang, H. M., Pham, V. T. B., Grampp, G. & Kattinig, D. R. Magnetic Field-Sensitive Radical Pair Dynamics in Polymethylene Ether-Bridged Donor–Acceptor Systems. *ACS Omega* **3**, 10296–10305 (2018).
 26. De, R., Fujiwara, Y., Zhang, B. & Tanimoto, Y. Magnetic field effect on the intramolecular exciplex fluorescence of chain-linked pyrene/N,N-dimethylaniline systems. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1573–1580 (2000).
 27. H. Cao, Y. Fujiwara, T. Haino, Y. Fukuzawa, C. Tung, Y. T. Magnetic Field Effects on Intramolecular Exciplex Fluorescence of Chain-Linked Phenanthrene and N,N-Dimethylaniline: Influence of Chain Length, Solvent, and Temperature. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2801–2813 (1996).
 28. Bhattacharyya, K. & Chowdhury, M. Environmental and Magnetic Field Effects on Exciplex and Twisted Charge Transfer Emission. *Chem. Rev.* **93**, 507–535 (1993).
 29. Nath, D. N. & Chowdhury, M. Effect of variation of dielectric constant on the magnetic field modulation of exciplex luminescence. *Pramana* **34**, 51–66 (1990).
 30. H. Staerk, H. G. Busmann, W. Kuhnle, A. W. Solvent effects on the magnetic-field-dependent reaction yields of photogenerated radical ion pairs. *Chem. Phys. Lett.* **155**, 603–608 (1989).
 31. N. Kh. Petrov, A. I. Shushin, E. L. F. Solvent effect on magnetic field modulation of exciplex fluorescence in polar solutions. *Chem. Phys. Lett.* **82**, 339–343 (1981).
 32. Steiner, U. E. & Ulrich, T. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chem. Rev.* **89**, 51–147 (1989).
 33. Werner, U. & Staerk, H. Magnetic field effect in the recombination reaction of radical ion pairs: Dependence on solvent dielectric constant. *J. Phys. Chem.* **99**, 248–254 (1995).
 34. Timmel, C. R., Till, U., Brocklehurst, B., McLauchlan, K. A. & Hore, P. J. Effects of weak magnetic fields on free radical recombination reactions. *Mol. Phys.* **95**, 71–89 (1998).
 35. Iwasaki, Y., Maeda, K. & Murai, H. Time-domain observation of external magnetic field effects on the delayed fluorescence of N,N,N',N'-tetramethyl-m-phenylenediamine in alcoholic solution. *J. Phys. Chem. A* **105**, 2961–2966 (2001).
 36. Aich, S. & Basu, S. Magnetic Field Effect : A Tool for Identification of Spin State in a Photoinduced Electron-Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. A* **102**, 722–729 (1998).
 37. Lee, H., Yang, N. & Cohen, A. E. Mapping nanomagnetic fields using a radical pair reaction. *Nano Lett.* **11**, 5367–5372 (2011).
 38. Yang, N. & Cohen, A. E. Optical imaging through scattering media via magnetically modulated fluorescence: Erratum. *Opt. Express* **19**, 5397 (2011).
 39. Beardmore, J. P., Antill, L. M. & Woodward, J. R. Optical Absorption and Magnetic Field Effect Based Imaging of Transient Radicals. *Angew. Chem.* **54**, 8494–8497 (2015).
 40. Antill, L. M., Beardmore, J. P. & Woodward, J. R. Time-resolved optical absorption microspectroscopy of magnetic field sensitive flavin photochemistry. *Rev. Sci. Instrum.* **89**, (2018).
 41. Cao, H. *et al.* Effects of high magnetic field on the intramolecular exciplex fluorescence of chain-linked phenanthrene and dimethylaniline. *J. Phys. Chem. A* **101**, 407–411 (1997).
 42. Tanimoto, Y. *et al.* Magnetic field effects on the intra- and intermolecular exciplex fluorescence of phenanthrene and dimethylaniline. *J. Phys. Chem.* **93**, 3586–3594 (1989).
 43. Duan, S. *et al.* Halogenations of anthracenes and dibenz[a,c]anthracene with N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide. *J. Org. Chem.* **65**, 3005–3009 (2000).
 44. Richert, S. *et al.* Time-resolved magnetic field effects distinguish loose ion pairs from exciplexes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15144–15152 (2013).

45. Hoang, H. M., Van Pham, T. B., Grampp, G. & Kattnig, D. R. Exciplexes versus loose ion pairs: How does the driving force impact the initial product ratio of photoinduced charge separation reactions? *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3188–3194 (2014).
46. Nakayama, K., Tachikawa, T. & Majima, T. Spatial control of protein binding on lipid bimembrane using photoeliminative linker. *Langmuir* **24**, 6425–6428 (2008).
47. Kattnig, D. R., Rosspointner, A. & Grampp, G. Magnetic field effects on exciplex-forming systems: The effect on the locally excited fluorophore and its dependence on free energy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3446–3460 (2011).
48. Mataga, N., Kaifu, Y. & Koizumi, M. The Solvent Effect on Fluorescence Spectrum, Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 690–691 (1955).
49. Lippert, E. Z. The solvent effect on the spectral shift. *Naturforsch.* **10a**, 541 (1955).
50. Miura, T., Maeda, K. & Arai, T. The spin mixing process of a radical pair in low magnetic field observed by transient absorption detected nanosecond pulsed magnetic field effect. *J. Phys. Chem. A* **110**, 4151–4156 (2006).
51. Kobori, Y., Sekiguchi, S., Akiyama, K. & Tero-Kubota, S. Chemically Induced Dynamic Electron Polarization Study on the Mechanism of Exchange Interaction in Radical Ion Pairs Generated by Photoinduced Electron Transfer Reactions. *J. Phys. Chem. A* **103**, 5416–5424 (1999).

第 4 章

有機蓄光材料における長寿命光生成電荷分離対
の磁場効果解析に基づくダイナミクス解明

4.1.背景と目的

特定の物質は、光の照射や電圧の印加によってエネルギーを取得し、蛍光やりん光という形で放出する。多くの発光物質は、外部からのエネルギー供給が止まると即座に発光を示さなくなるが、放射光、化学発光、蓄光、りん光を利用した材料ではエネルギー供給停止後も発光が数秒から数時間にわたって持続させることができるため、様々な用途で幅広く利用されている。化学結合をエネルギー源としたシュウ酸ジフェニルと過酸化水素の混合溶液は化学発光の例で、商業的にはサイリウムとして利用されている。1900年代初頭には、硫化亜鉛と同を含む顔料に放射性物質のラジウムを加えた夜光塗料が広く用いられていた。ラジウム元素の崩壊に伴う放射光により持続的に蛍光が生じたが、安全性の問題から現在は使用されていない。特定のりん光材料は、結晶化や MOF のような材料で固定することで無輻射失活を抑え、室温においても発光を数秒間にわたって持続させることができる^{1,2}。室温りん光材料は、数分～数時間のスケールで発光を示さないため、夜光塗料としてはもっぱら無機蓄光材料が利用されている。蓄光材料は室内光からエネルギーを貯蔵することができ、時計や緊急時の標識用材料などで広く商用化されている³。この他にも、長寿命の発光は生物学的なイメージング技術にも応用されており⁴、現代社会の様々な場面で活用されている。

そのような中、新たな持続発光材料として 2017 年に世界初の有機蓄光が報告された⁵⁻⁷。有機蓄光材料はレアアースを必要とせず、図 4.1a に示すような 2 種類の有機分子を加熱混合するだけで作製できるため、次世代の蓄光材料として注目を浴びている。有機蓄光は図 4.1b に示す機構に基づくと考えられている。(1) 光照射により励起状態ドナー分子が形成され、(2) 電子移動によりエキシプレックスもしくは CT 錯体を形成する。(3) PPT 上に存在する電子は拡散することで長寿命 RIP を形成し、(4) 再結合により CT 状態を再度形成し、(5) 発光することで基底状態となる。有機蓄光材料が長時間に渡って発光し続けるのは、RIP が長時間安定に保持されることが鍵であると考えられている。このような長寿命 RIP を応用した材料は次々に報告され、ドーパント分子を添加した多色化⁵、ポリマー化による柔軟性の付与⁸、結晶化することで塗料化の達成などがされている⁹。加えて、光生成電荷分離は光エネルギーを効率よく電気や化学エネルギーへと変換するための初期反

応過程であり、人工光合成¹⁰や有機薄膜太陽電池¹¹の分野でも重要視されている。従って、有機蓄光材料における室温長寿命電荷分離対の応用は、更なる機能性を有した材料開拓及び光エネルギー分野へのブレイクスルーの可能性を秘めている。しかし、このような有用性があるにもかかわらず、有機蓄光材料における光生成された RIP がなぜ長寿命なのか、スピン状態はどうなっているのかなどの詳細な機構は解明されていない。

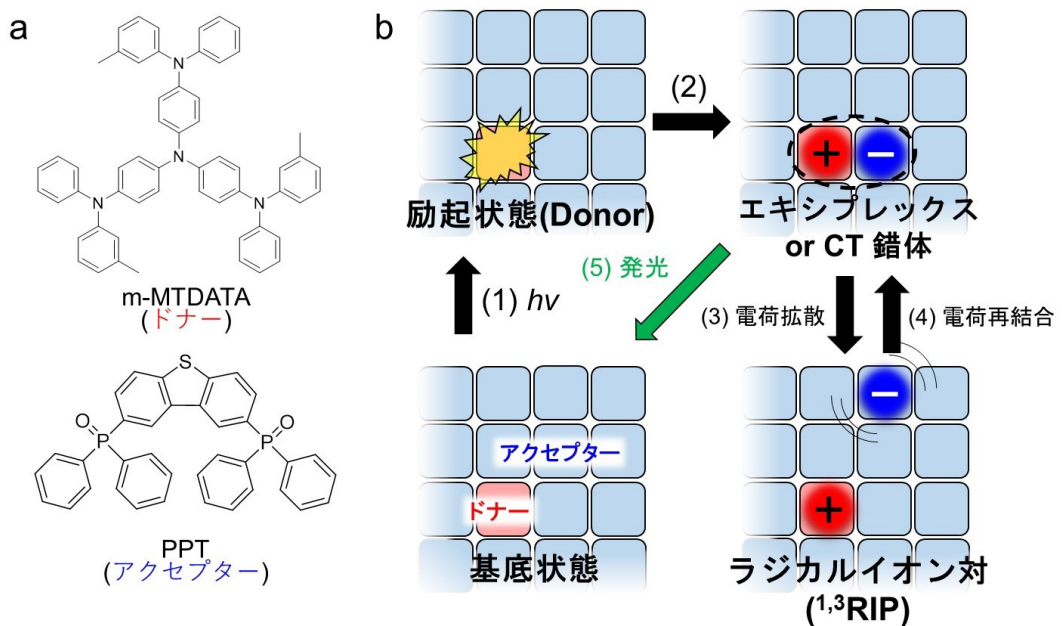


図 4.1. (a) 有機蓄光材料で用いられている m-MTDATA (ドナー分子) と PPT (アクセプター分子) の分子構造。(b) 有機蓄光ブレンド膜の原理を表した概略図。(1) 光照射による励起状態ドナー分子の形成、(2) 電子移動による CT 錯体の形成、(3) 電荷拡散による長距離電荷分離状態の形成、(4) 電荷再結合によるエキシプレックスの形成、(5) エキシプレックスの発光。

RIP が反応の鍵となる有機デバイスの一つとして、有機 EL 材料が存在する。近年ではフラットパネルやディスプレイ産業に利用されており、その量子効率向上を改善しするために多くの努力がされてきた。正極と負極から注入された電子と正孔が再結合して形成する励起子は、スピン統計によって 25% の一重項と 75% の三重項となる。このような制限から初期の蛍光を利用した OLED の内部量子効率は

25% に制限されていたが、重原子効果¹² や熱活性遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)¹²、フィッシュン¹³を用いることで効率の向上がなされてきた。磁場効果 (MFE) は、このようなスピン効果が関連している有機半導体材料の物理的なプロセスを探索するために研究されている。例えば、TADF 材料の磁場効果解析は三重項から一重項への逆項間交差 (RISC) の実験的証拠を明示し¹⁴、RISC の活性化エネルギーを算出した^{15,16}。フィッシュンを利用した OLED 材料の磁場効果解析は、Fission 由来発光の量子収率の計算に用いられた¹³。したがって、本研究の目的は有機蓄光材料の鍵過程である長寿命 RIP の磁場効果を解析し、スピン状態及びダイナミクスを解明し、得られた知見から更なる高効率材料や新規機能性材料開拓の設計指針を得ることである。

4.2. 研究方法と概要

磁場効果はラジカルイオン対の一重項 (S) と三重項 ($T_{0,\pm}$) のスピン変換に影響を及ぼす現象であり、光照射による初期生成物のスピン状態 (一重項もしくは三重項)、RIP 間距離、ドープ分子の存在や温度に応じて磁場効果の特性は異なる。本研究では、磁場効果測定に基づいて、有機蓄光ブレンド膜のラジカルイオン対の電子スピン状態 (S, T_0 , T_+ , T_-) 分布、RIP 間距離 (負電荷の拡散距離)、ドープ分子が蓄光のダイナミクスに及ぼす影響の解明を行う (図 4.2a)。ブレンドフィルムの構造による影響を取り除くため、蛍光顕微鏡測定により均質な部分での測定を行った。(図 4.2b)。

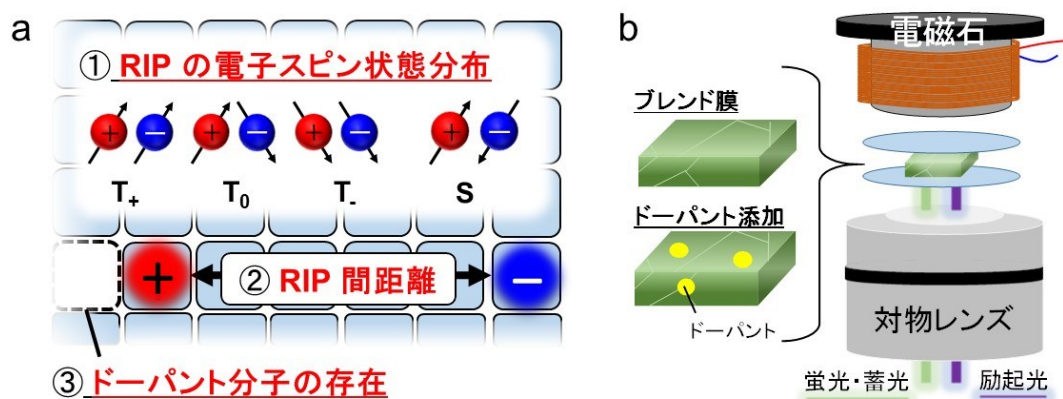


図 4.2. (a) 蓄光材料の解明が求められている情報の概略図。(b) 蛍光顕微鏡と磁場効果を組み合わせた測定手法の概略図。

4.3.実験

4.3.1. サンプル調整

m-MTDATA は Sigma-Aldrich から購入した。PPT は文献に従い合成した¹⁷。その他トラップ分子 Rubrene, TBPe, TTPA, TBRb, DCM2 は Luminescence Technology Corp から購入した。これらの化合物は全て昇華精製し、アルゴン雰囲気下で保存した。OLPL (Organic long persistent luminescence) フィルムは全て報告されている次の手順で調整した⁵。アクセプター分子 PPT (98 mol%)、ドナー分子 m-MTDATA (1 mol%)、各エミッター分子 (特に記載がない限り 1mol%) を暗所でジクロロメタンに溶かし、減圧留去により溶媒を除去した。得られた混合物は液体窒素を用いたフリーズドライ法を 3 回繰り返すことで乾燥させた。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乾燥した混合物を石英カバーガラスもしくはガラスプレートの上に置き、250 度で 10 秒間加熱することで溶融させた。その後即座に室温まで急冷させ、カバーガラスと UV 硬化エポキシ樹脂を使用して封入した。また、77K の測定で使ったサンプルは、PPT (99 or 98 mol%)、m-MTDATA (1 mol%)、Rubrene (0 or 1 mol%) をそれぞれ石英ガラス管に加え、排気することで真空条件下にした。その後 250 度まで加熱させサンプルを溶融し即座に急冷処理した。

4.3.2. 蓄光材料の蛍光顕微鏡測定

図 4.3 に測定系を示す。蛍光顕微鏡測定は倒立蛍光顕微鏡 (Nikon, Ti-E) を使用した。365 nm LED (Thorlabs, M365LP1; 0.85 W cm^{-2}) もしくは 488 nm レーザー (Choherent) を使用し、対物レンズ (CFI Plan Apo λ 100 \times H, Nikon; 開口数 = 1.45) を通して各サンプルを励起した。磁場は電磁石を使用して印加し、ガウスメーターで磁束密度の校正を行った。サンプルからの発光は同様の対物レンズで集光後、1.5 倍の倍率チェンジャーで拡大され、ダイクロイックミラー (Semrock, Di02-R405 もしくは Di02-R488) とロングパスフィルター (Semrock, BLP01-405R もしくは BLP01-488R) を通して不要光を除去した。発光画像は Micro-Manager (<https://www.micro-manager.org/>) を使用して、電子増倍電荷結合素子カメラ (Roper Scientific, Evolve 512) を利用して取得した。また、スペクトルはフィルター及びスリットを通過した発光を CCD カメラ (Andor, DU416A-LDC-DD) とイメージング分光器 (SOL,

MS3504i) を使用することで取得した。これらの測定は記載がない限り全て室温で取得した。

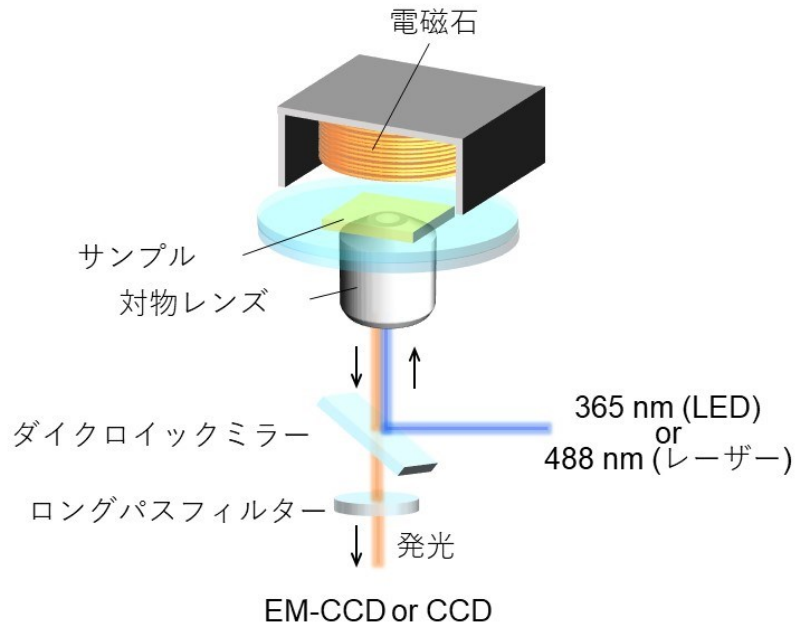


図 4.3. 蛍光顕微鏡測定系の概略図。

4.3.3. 蛍光寿命測定

図 4.9 に示す PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) の発光減衰は、ストリークカメラ (C10910) を用いて取得した。サンプルは 10 Hz で 355 nm パルスレーザー (PL2210, Ekspla) で励起した。

4.4. 結果と考察

4.4.1. 蛍光磁場効果

有機蓄光材料における RIP のダイナミクス解明のために、PPT (99 mol%)/m-MTDATA (1mol%) ブレンドフィルムを倒立蛍光顕微鏡下でサンプルに電磁石で外部磁場 (B) を適用することで磁場依存性を測定した。4.4 節の磁場効果測定は全て、言及しない限り構造の不均一性による効果を排除するために、図 4.4 に示すような膜が均一な部分を選択して測定に用いた。

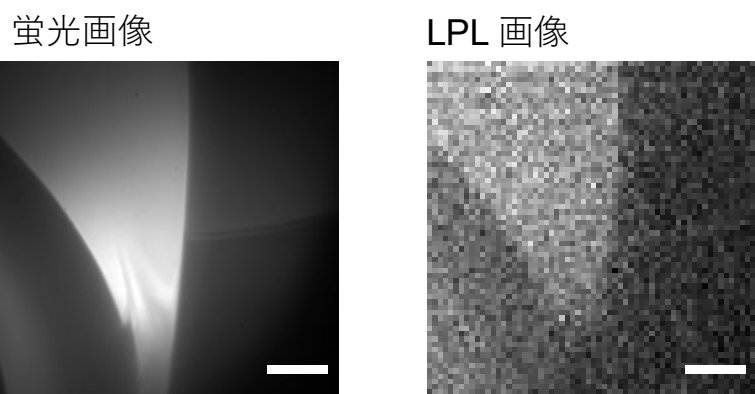


図 4.4. PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの蛍光画像及び LPL 画像。励起波長は 365 nm、スケールバーは 10 μm である。LPL 画像は UV 照射停止後 10 秒後に測定された。

図 4.5a に 365 nm 励起光照射条件下の蛍光強度の外部磁場依存性を示す。蛍光強度は外部磁場の印加に伴って増加することが確認された。MFE と外部磁場の依存性を調べるために、式 (4-1) を用いて計算した χ_{FL} と外部磁場磁をプロットした MARY 曲線を図 4.5b に示す。

$$\chi_{FL}(B, t) = \frac{FL(B, t) - FL(0, t)}{FL(0, t)} \quad (4-1)$$

ここで、 $FL(B, t)$ 及び $FL(0, t)$ はそれぞれ任意の時間 (t) における外部磁場 (B) 存

在時及び非存在時の蛍光強度を示す。図 4.5b の赤線はローレンツ関数によるフィッティング曲線で、低磁場の立ち上がりと飽和は hfc 機構の特徴的形狀を示す。

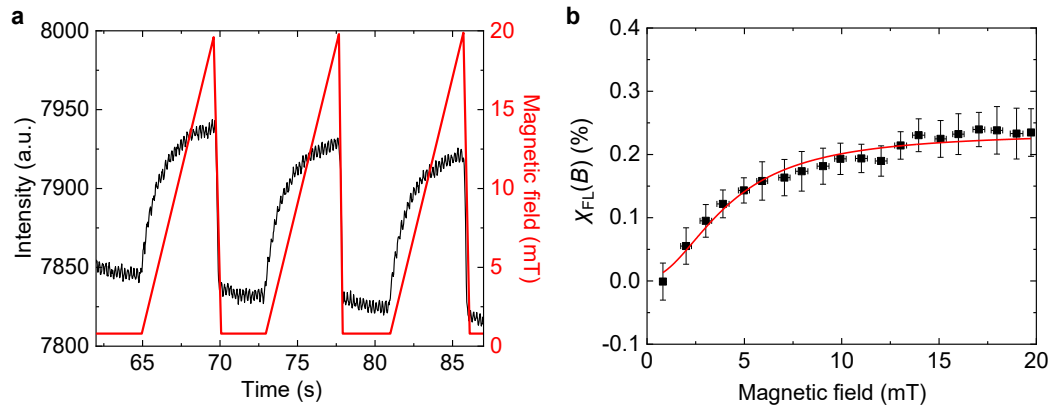


図 4.5. (a) PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) ブレンドフィルムの蛍光強度の外部磁場依存性。黒線は蛍光強度、赤線は印加された磁束密度を示す。励起光は 365 nm。 (b) 式 (4-1) を用いて算出された PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) ブレンドフィルムの MARY プロット。フィッティングにはローレンツ関数を用いた。

4.4.2. 蛍光磁場効果のドーパント濃度依存性

次に、ドーパントの影響を調べるために Rubrene 分子を添加したサンプルの MFE 測定を行った。図 4.6a に PPT(99, 98.9, 98, 94, 89 mol%)/m-MTDATA(1 mol%)/Rubrene (0, 0.1, 1, 5, 10 mol%) ブレンドフィルムの MARY 曲線を示す。Rubrene の濃度の増加に伴って MFE の増加が確認された。図 4.6b は Rubrene 添加濃度に対する χ_{FL} 最大値と $B_{1/2}$ を示す。 χ_{FL} は Rubrene 濃度が 5 mol% までは線形に増加したが、それ以降では増加しなかった。これは次後述する Rubrene 濃度増加による凝集効果に由来する。また、全てのサンプルで $B_{1/2}$ はおおよそ一致していたことから、20 mT 以下の MFE は全て hfc 機構で生じていることがわかる。

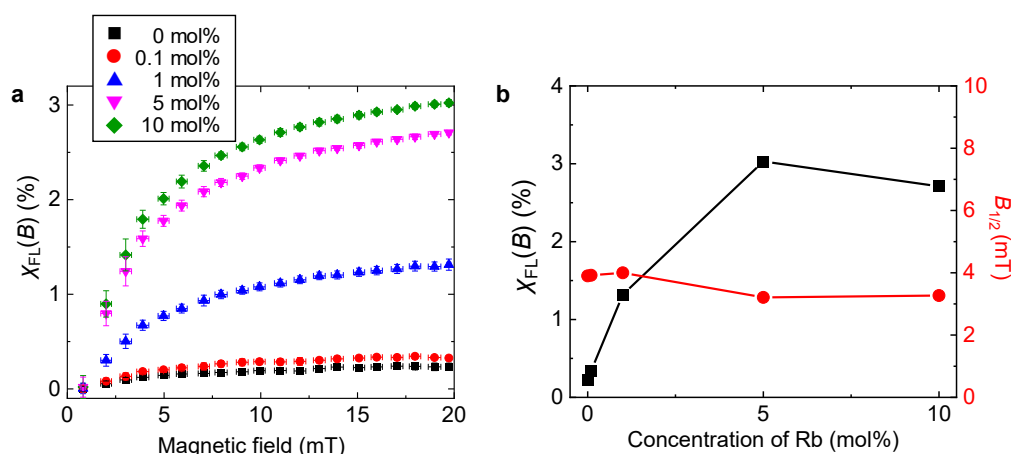


図 4.6. (a) PPT (99, 98.9, 98, 94, 89 mol%)/m-MTDATA (1 mol%)/Rubrene (0, 0.1, 1, 5, 10 mol%) ブレンドフィルムの MARY 曲線。(b) 各 Rubrene 濃度ブレンドフィルムの χ_{FL} および $B_{1/2}$ 。

図 4.7a に示すように、Rubrene を 10 mol% ドープしたサンプルでのみ 20 mT より大きな磁場領域で発光強度の増加が確認された。このような磁束密度の増加に対する χ_{FL} の線形増加は Δg 機構もしくはフィッシュンが関与する系で観測される。 Δg 機構はラジカル対が関与して現れる機構であり、フィッシュンは Rubrene や Tetracene のような単一分子種が凝集した系でよく観察される¹⁸。どちらに由来するのかを確認するため、PPT および m-MTDATA は吸収を持たないが Rubrene

は吸収を持つ 488 nm の励起光を使用して同様の MARY 曲線を測定した (図 4.7b)。488 nm 励起の MARY 曲線では、365 nm 励起の MARY 曲線で観測された低磁場領域での急速な立ち上がりが確認されず、外部磁場に対して緩やかな増加のみが確認された。したがって、10 mol% の Rubrene が添加されたサンプルでは、凝集が生じ、Singlet Fission が存在していることがわかる。

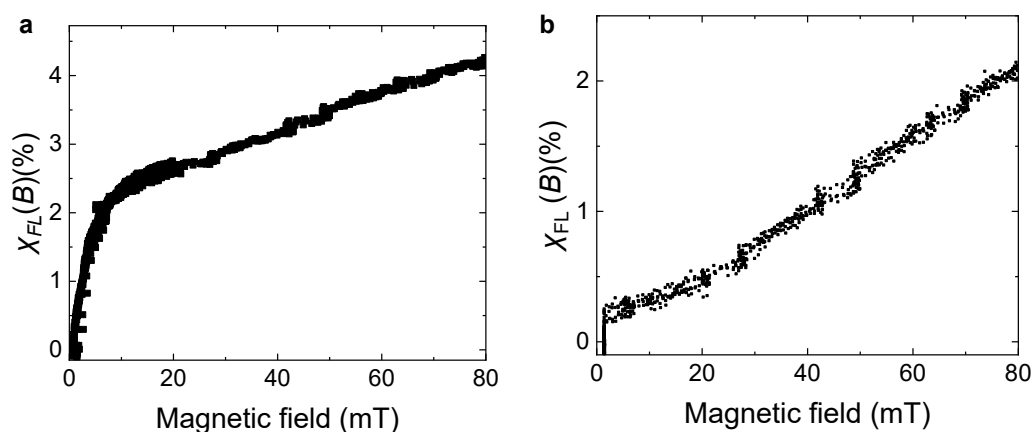


図 4.7. (a) PPT (89 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (10 mol%) ブレンドフィルム の MARY 曲線。励起波長は 365 nm。 (b) PPT (89 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (10 mol%) ブレンドフィルム の MARY 曲線。励起波長は 488 nm。

4.4.3. 蛍光磁場効果の温度依存性

温度が RIP のダイナミクスに与える影響を調べるために、磁場効果の温度依存性を測定した。図 4.8 は各温度 (298 K および 77 K) における Rubrene 添加濃度 (0, 1 mol%) のブレンドフィルム蛍光強度の時間追跡を示す。灰色でマスクされた領域は外部磁場 (40 mT) が印加されている時間領域を示している。4.4.1. 項と同様に、298 K では両サンプルで磁場による発光強度の変化が確認されたが、77 K 条件ではどちらのサンプルでも磁場効果は生じなかった。低温での磁場効果の消失は、TADF を利用した OLED で報告されており、本実験の結果と類似している¹⁵。後述する発光寿命測定から、蓄光ブレンド膜でも同様に TADF が存在することが確認されている。このような極低温下での磁場効果の消失は、三重項エキシプレックスの熱による逆項間交差が生じなくなったことと、後述する熱による脱トラップ過程が消失したことの 2 つが要因として挙げられる。これに関する考察は 4.4.7 項で行う。

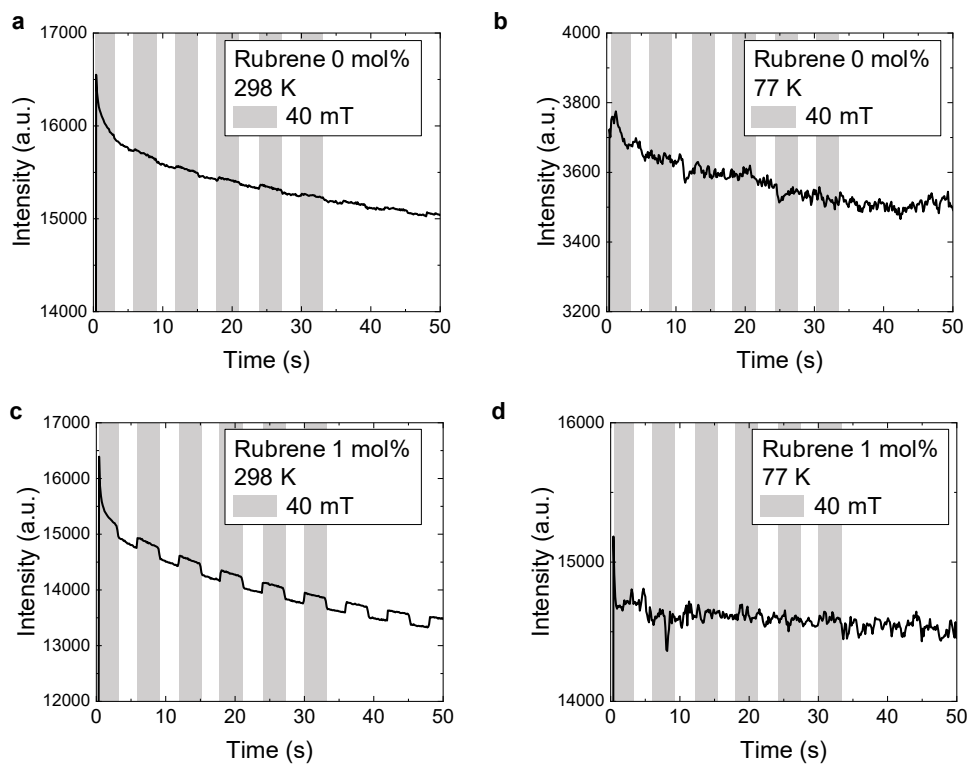


図 4.8. (a) 298 K での PPT (99 mol%) /m-MTDATA(1mol%) ブレンドフィルムにおける蛍光強度の時間追跡。(b) 77K での PPT (99 mol%) /m-MTDATA(1mol%) ブレンドフィルムにおける蛍光強度の時間追跡。(c) 298 K での PPT (98 mol%) /m-MTDATA(1mol%)/Rubrene(1mol%) ブレンドフィルムにおける蛍光強度の時間追跡。(d) 77K での PPT (98 mol%)/m-MTDATA (1mol%)/Rubrene (1mol%) ブレンドフィルムにおける蛍光強度の時間追跡。(a-d) すべてにおいて励起光波長は 365 nm。マスクされた領域は 40 mT の外部磁場が印加されている領域を示す。

4.4.4. 発光寿命

図 4.9 に、PPT (99 mol%)/ m-MTDATA (1 mol%) ブレンドフィルムの蛍光寿命測定結果を示す。速い成分 (τ_p) と遅い成分 (τ_d) が確認され、それぞれ 350 ns と 21.5 μ s であった。このような遅延蛍光成分は三重項エキシプレックスからの逆項間交差 (Reverse Intersystem Crossing, RISC) に由来している。図 4.10 は、PPT (99, 98.9, 98, 94, 89 mol%)/ m-MTDATA (1 mol%)/ Rubrene (0, 0.1, 1, 5, 10 mol%) ブレンドフィルムの蓄光を示す。全てのサンプルで減衰がべき乗則に従ったことから、長寿命 RIP が存在していることを確認した。また、ドーパントの添加に伴って持続発光寿命が増加する傾向は既に報告されているものと一致している⁵。

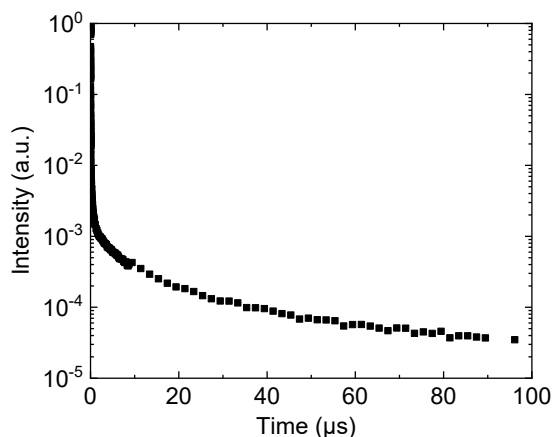


図 4.9. PPT (99 mol%)/ m-MTDATA (1 mol%) ブレンドフィルムの蛍光寿命。励起波長は 355 nm。本測定結果は九州大学の安達研究室所属、陣内和哉さんに提供して頂きました。

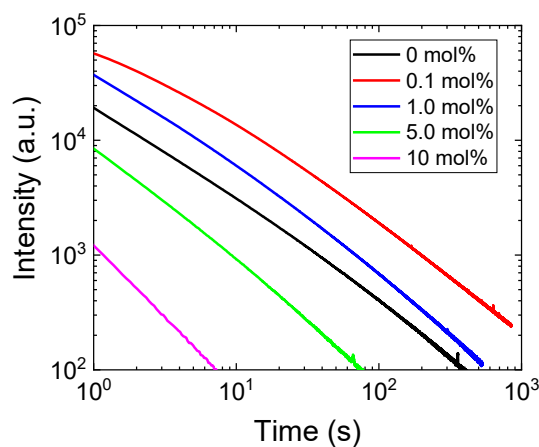


図 4.10. PPT (99, 98.9, 98, 94, 89 mol%)/ m-MTDATA (1 mol%)/ Rubrene (0, 0.1, 1, 5, 10 mol%) ブレンドフィルムの蓄光。励起波長は 365 nm。

4.4.5. 蓄光磁場効果

蓄光過程における RIP のダイナミクスを調べるために、UV 光照射停止後に磁場を印加して磁場効果を測定した。図 4.11 は PPT (99 mol%)/m-MTDATA (1mol%) および PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) ブレンドフィルムの蓄光過程における外部磁場依存性を示す。灰色でマスクされた領域は、0.4-50 mT の外部磁場が印加された領域を示す。赤線で示された Rubrene 添加のブレンド膜で磁場効果が観測され、黒線で示された非ドープのブレンドフィルムは外部磁場に応答しなかった。また、興味深いことに蛍光の磁場効果は磁場の印加で発光強度が増加したことに對して、蓄光過程の磁場効果では発光強度が減少する負の磁場効果が観測された。蓄光の磁場効果強度 χ_{LPL} は式 (4-2) を用いて計算した。

$$\chi_{LPL}(B, t) = \frac{LPL(B, t) - LPL(0, t)}{LPL(0, t)} \quad (4-2)$$

ここで、 $LPL(B, t)$ 及び $LPL(0, t)$ はそれぞれ任意の時間 (t) における外部磁場 (B) 存在時及び非存在時の蓄光強度を示す。

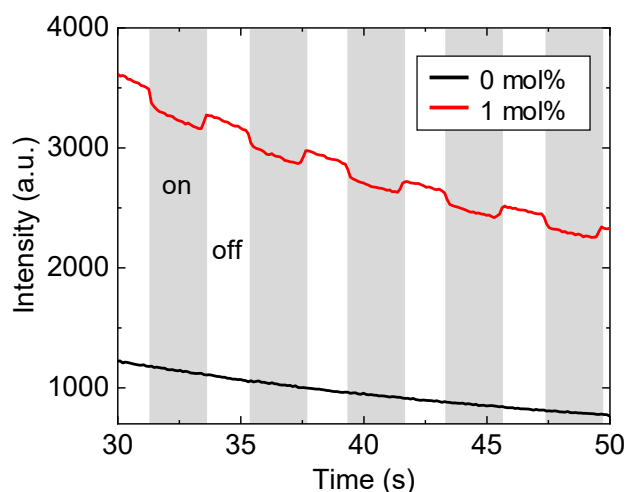


図 4.11. PPT (99, 98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (0, 1 mol%) ブレンドフィルムの蓄光過程の磁場効果。励起波長は 365 nm。マスクされた領域では 0.4-50 mT の磁場が印加された。

4.4.6. 蓄光磁場効果のドーパント濃度依存性

図 4.12a に式 (4-2) を用いて算出した各 Rubrene 濃度 (0.1, 1, 5) における MARY 曲線を示す。図 4.12b は各 Rubrene 濃度における最大の χ_{LPL} 値と $B_{1/2}$ を示す。蛍光の磁場効果と同様に、Rubrene 濃度の増加に伴って χ_{LPL} の絶対値は増加する傾向が確認され、 $B_{1/2}$ は変化しなかった。ラジカル対機構において、磁場による発光の増減を決定するのは (正の磁場効果もしくは負の磁場効果)、機構の種類もしくは初期生成物である。蓄光と蛍光の磁場効果で正負が逆転したことは、磁場効果の機構か初期生成物が変わったことを意味している。ここで、磁場効果の機構の種類は MARY 曲線の形状に大きく影響を及ぼすが、蛍光と蓄光の MARY 曲線形状は一致しているため、蓄光の磁場効果も蛍光と同様の機構で発現したことがわかる。したがって、蓄光と蛍光では初期に形成されるラジカル対のスピン多重度が異なっていることがわかる。蛍光と蓄光の磁場効果に関する詳細は後述する。

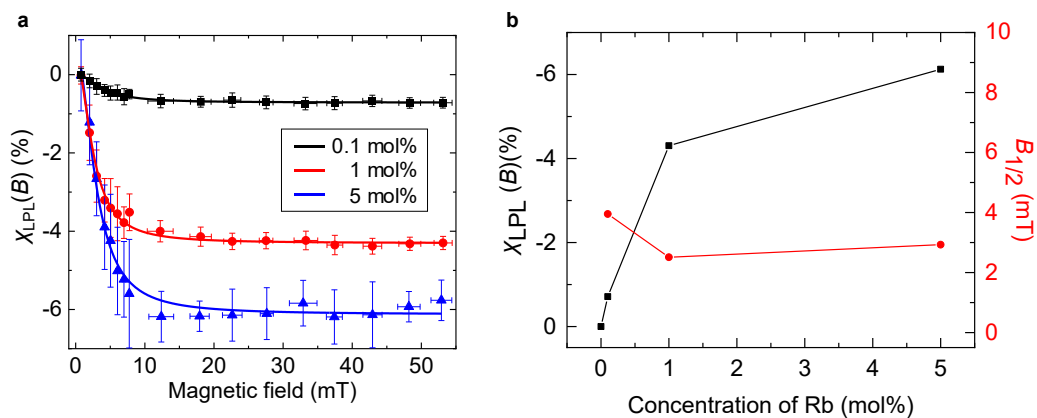


図 4.12. (a) PPT (98.9, 98, 94 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (0.1, 1, 5 mol%) ブレンドフィルムの MARY 曲線。(b) 各 Rubrene 濃度ブレンドフィルムの χ_{LPL} および $B_{1/2}$ 。

4.4.7. 蓄光磁場効果の温度依存性

温度が蓄光過程の RIP のダイナミクスに与える影響を調べるために、蓄光磁場効果の温度依存性を測定した。図 4.13 は各温度 (298 K および 77 K) におけるブレンドフィルムの蓄光強度の時間追跡を示す。灰色でマスクされた領域は外部磁場 (40 mT) が印加されている時間領域を示す。Rubrene 非添加のブレンド膜では、77 K および 298 K でも磁場効果は生じなかった。また、Rubrene 添加のブレンド膜では、蛍光の磁場効果と同様に、77 K で有意な磁場応答は確認されなかった。

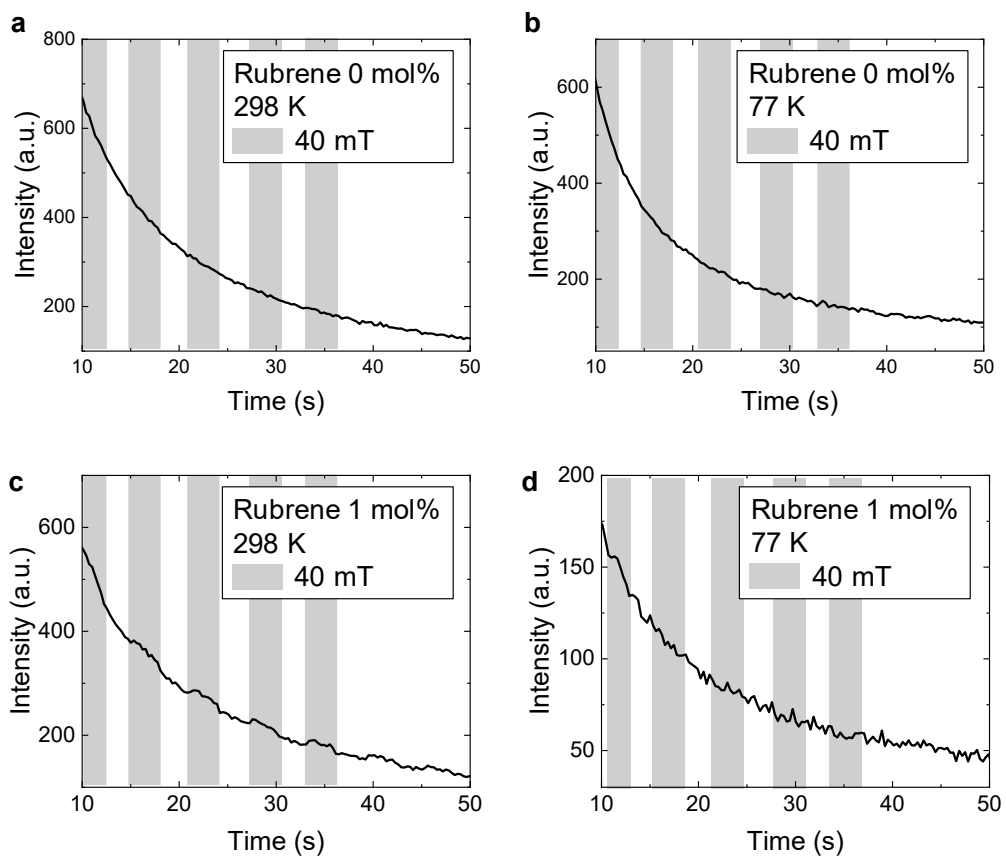


図 4.13. (a) 298 K での PPT (99 mol%) /m-MTDATA(1mol%) ブレンドフィルムにおける蓄光強度の時間追跡。(b) 77K での PPT (99 mol%) /m-MTDATA(1mol%) ブレンドフィルムにおける蓄光強度の時間追跡。(c) 298 K での PPT (98 mol%) /m-MTDATA(1mol%) /Rubrene(1mol%) ブレンドフィルムにおける蓄光強度の時間追跡。(d) 77K での PPT (98 mol%) /m-MTDATA(1mol%) /Rubrene(1mol%) ブレンドフィルムにおける蓄光強度の時間追跡。(a-d)すべてにおいて励起光波長は 365 nm。マスクされた領域は 40 mT の外部磁場が印加されている領域を示す。

4.4.8. 蛍光過程におけるラジカルイオン対のダイナミクス

蛍光の正および蓄光の負の磁場効果における MARY 曲線の形状と、 $B_{1/2}$ がほぼ一致している (図 4.6 および 4.12) という点から、これらはスピン交換を支配する同様の相互作用が関連していると考えられる。つまり、両過程で同様の機構で磁場効果が生じている。磁場の印加によって発光が増加、減少するということは、スピン状態の母集団が互いに異なることを意味する。

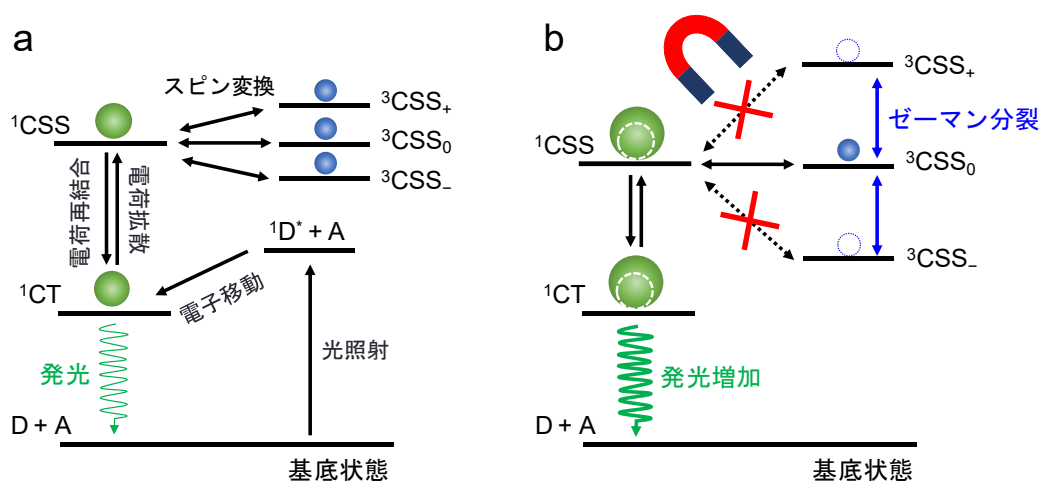


図 4.14. (a) ブレンドフィルムの蛍光過程の概略図. (b) 蛍光磁場効果の概略図. 点線は磁場印加前のポピュレーションを表している。

はじめに、蛍光過程における磁場効果について説明する。図 4.14a に示すように、既に報告されているメカニズムにおいて、UV 光照射によって生成された励起ドナー分子からの電子移動は一重項 CT (1CT) 励起状態を形成する^{5,6}。図 4.14 の球はポピュレーションを表している。 1CT は電荷拡散によって一重項電荷分離状態 (1CSS) を形成する。 1CSS は、励起光照射により常に供給されるため、三重項電荷分離状態 (3CSS) より多く存在する。 CSS の交換相互作用 J が十分に小さい場合、 1CSS と 3CSS のエネルギー準位は等しくなり、 g 値の差もしくは超微細相互作用によってスピン変換が行われる。図 4.6 に示した MARY 曲線の低磁場でのシャープな立ち上がり、小さい $B_{1/2}$ から本機構は hfc 機構が主な機構であることがわかる。超微細相互作用の存在は、5 章の ESR 測定結果からも裏付けられた。図 4.14b

に示すように、磁場による ^3CSS 状態のゼーマン分裂は、 ^1CSS から ^3CSS へのスピンミキシングを阻害するため、結果的に ^1CSS 状態のポピュレーションは多くなり蛍光は増加する。このような正の磁場効果は TADF を利用した有機 EL 材料における MPL (Magnetic photoluminescence) によく一致している^{15,16}。

また、蛍光が磁場による影響を受けるためには CSS 状態を経由しなければならない。励起状態 $^1\text{D}^*$ と A の電子移動で形成された ^1CT が CSS を経由しない発光は、スピン変換に関与しないために磁場の影響を受けない。言い換えると、磁場効果の絶対値の増加は CSS を経由した ^1CT 発光の増加を意味している。図 4.15a に示すように、Rubrene のようなエミッター分子は、 ^1CT からフェルスターエネルギー移動することで励起状態ルブレン ($^1\text{Rub}^*$) を形成し、発光波長を制御できることが既に報告されている⁵。図 4.6b に示すように、Rubrene 添加濃度の増加は、磁場効果 χ_{FL} の絶対値の増加を導いた。これは、ドナー (m-MTDATA) とアクセプター (PPT) の電荷分離後に形成された PPT^- の電子を、Rubrene が受け取ることで CSS 状態の形成を補助していることを意味する。つまり、Rubrene の添加は CSS 状態を経由する発光を増加させ、結果として磁場効果の増加を導いた。図 4.15b に示すように、PPT と Rubrene の LUMO はそれぞれ、 -2.2 eV と -3.0 eV であることから、Rubrene はブレンド膜内部で電荷のトラップサイトとして働くことが見込まれる。

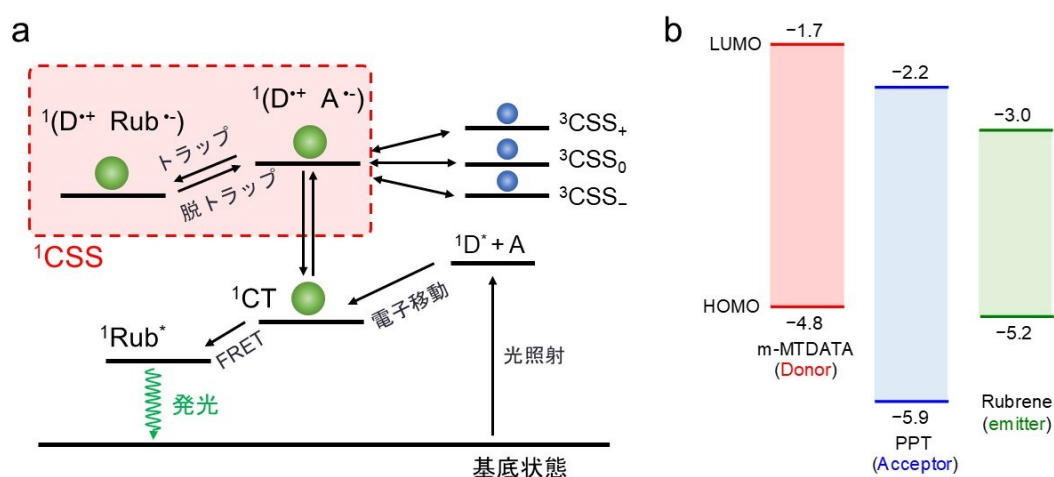


図 4.15. (a) Rubrene 存在時のブレンドフィルムの蛍光過程の概略図. (b) ドナー、アクセプター、ドープドエミッター分子の HOMO および LUMO.

図 4.10 に示すようなドープメント分子の添加が、なぜ蓄光寿命を向上させるのかは推測による考察のみで、実験結果による説明は行われていなかった。Rubrene にトラップされた電子は、再結合発光もしくは失活するために脱トラップを経由しなければならない。これは CSS の寿命の増加を導き、ドープメントの添加が蓄光寿命を増加させることをうまく説明できる。Rubrene がトラップサイトとして機能していることの証拠や、応用した材料の開拓は 5 章で行う。

4.4.9. 蓄光過程におけるラジカルイオン対のダイナミクス

次に、蓄光過程における磁場効果について説明する。有機 LPL 材料では、多数の CSS が光照射によってブレンドフィルム内部に蓄積される（詳細は 5 章の 5.4.2 項）。図 4.16a に示すように、CSS は長寿命であるため、スピン統計測に基づいて一重項と三重項の割合は 1:3 の平衡へと進む。つまり、励起光を連続的に照射している場合とは異なり、 ^3CSS の割合が ^1CSS よりも多くなる。このような場合、磁場の印加によるゼーマン分裂は、 ^3CSS から ^1CSS への流入を阻害するため ^1CSS の割合の減少を引き起こす（図 4.16b）。 ^1CT 状態は ^1CSS からの再結合により形成されるため、結果的に LPL 強度の減少をもたらす。このような機構は、蛍光過程と同様の hfc 機構であり、ラジカルイオン対は蓄光過程において交換相互作用 J が非常に小さい距離で蓄積されているということがわかる。ドナーとアクセプターからなる二分子系で交換相互作用 $J \approx 0$ となる距離は約 12 \AA 以上であるという報告もあり¹⁹、少なくとも一部の電荷はドナーラジカルカチオンとアクセプターラジカルアニオン（もしくはドナーラジカルアニオン）の分子軌道の重なりが 0 とみなせる距離まで電荷が拡散していることが分かった。また、OLED デバイス内部に蓄積された三重項が長寿命である場合にも、このような負の磁場効果が生じることが報告されており¹⁴、本研究で確認されたものと類似している。

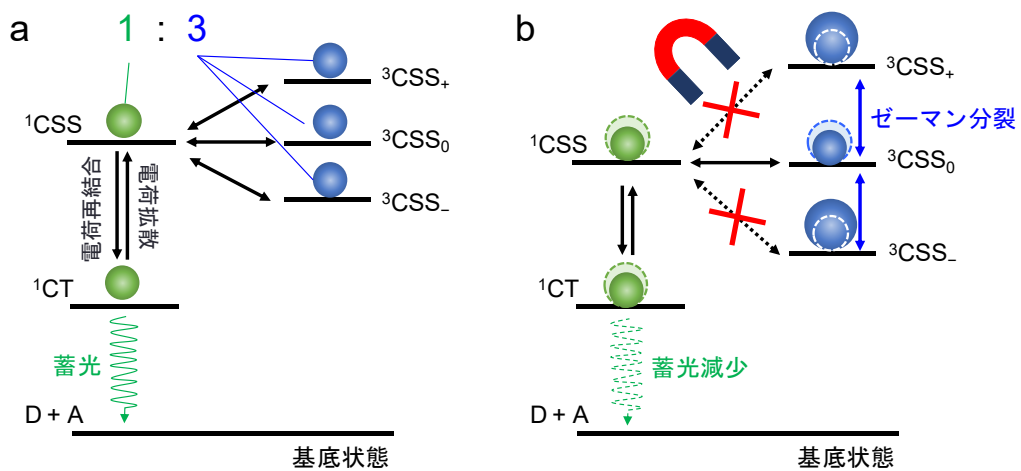


図 4.16. (a) ブレンドフィルムの蓄光過程の概略図. (b) 蓄光磁場効果の概略図. 点線は磁場印加前のポピュレーションを表している。

ここまでの説明で、蛍光と蓄光過程の磁場効果で異なる点は、各過程における一重項と三重項 CSS 状態の存在比であることがわかった。しかし、蓄光過程の磁場効果を説明するにはまだ不十分である。なぜなら、長寿命のラジカル対を扱う際にはスピン緩和も考慮しなければならないからである。蓄光のような数分～数時間のスケールで CSS が存在している場合、スピン緩和による三重項と一重項存在比の平衡化を考えなければならない。有機半導体における電子のスピン緩和速度 k_{rel} は $10^3 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ で、マイクロ秒のオーダーで緩和することが知られている²⁰。磁場によって崩れたスピン状態分布が蓄光強度に反映されるためには、 ^1CSS から ^1CT への遷移がスピン緩和よりも早く生じなければならない。つまり、図 4.17 に示すように、 ^1CSS から発光種 (^1CT or $^1\text{Rub}^*$) への遷移がスピン緩和より早い場合は磁場効果が生じ (k_{fast})、遅い場合は磁場効果が生じない (k_{slow})。一方で、 ^1CSS から ^1CT への遷移がマイクロ秒オーダーかそれ以上速い場合、長時間の蓄光は生じない。このようなジレンマの説明は、蓄光の磁場効果が蛍光過程とは異なり、Rubrene 分子を添加した場合でのみ生じたことが鍵となる(図 4.11)。つまり、ドナーとアクセプターの二分子系は CSS から発光種への遷移が遅いため磁場効果は生じなかったが、Rubrene 分子の添加によってスピン緩和よりも速い遷移過程が開かれたと考えられる。

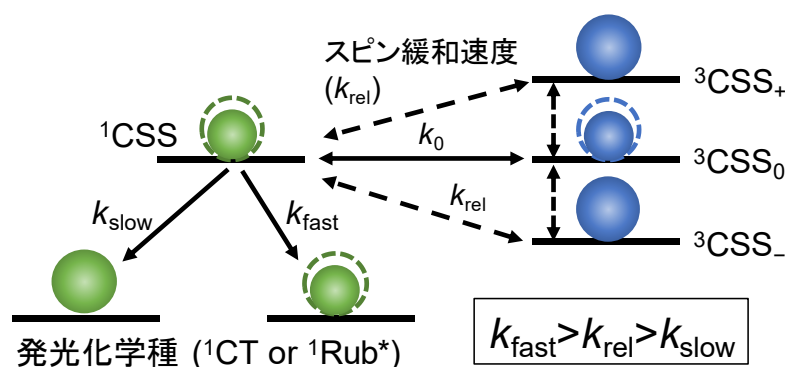


図 4.17. 磁場によるスピン分布の崩れが反映される場合とされない場合の概略図。

Rubrene の存在によって開けたスピン緩和過程より速い新たな CT 形成過程は、超交換機構によるホール移動が考えられる。図 4.18 は、PPT/m-MTDATA/Rubrene ブレンドフィルム内の概略図を表している。Rubrene にトラップされた電子 ($T^{\bullet-}$) とドナーラジカルカチオン ($D^{\bullet+}$) は距離が十分に近い場合は CT を形成し ($r_{CSS} < r_{CT}$)、超交換機構によるホール移動が可能な距離で CSS_{short} を形成する ($r_{CT} < r_{CSS} < r_{short}$)。超交換によるホール移動が効率的に行われない距離は CSS_{long} として表される ($r_{short} < r_{CSS} < r_{long}$)。いずれも Rubrene からの脱トラップは熱活性により行われるので、ドナーラジカルカチオンの距離に依存しないと考えられ、全ての CSS 状態で同様に生じる。

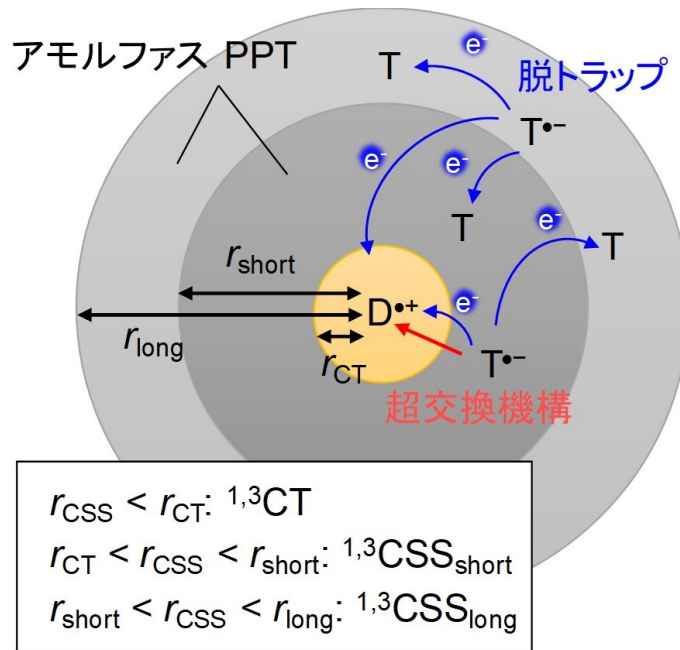


図 4.18. PPT/m-MTDATA/Rubrene ブレンドフィルム中のドナーラジカルカチオンとルブレラジカルアニオンの距離別の電荷移動過程の概略図。

図 4.19 に示すように、光照射によってブレンドフィルム内に蓄積された CSS_{long} は脱トラップ過程を経て ${}^1\text{CT}$ もしくは ${}^1\text{CSS}_{\text{short}}$ に遷移する。ここで、脱トラップ速度 (k_{detr}) の概算は、LUMO のエネルギー差 ($\Delta E_{\text{LUMO}}=0.8\text{eV}$) と有機半導体の脱トラップ頻度因子 ($\nu_0 = 10^{12}\text{-}10^{14} \text{ s}^{-1}$) を用いて次の関係式で求めることができる²¹。

$$k_{\text{detr}} = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{LUMO}}}{k_B T}\right) \quad (4-3)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度を表す。脱トラップ速度 (k_{detr}) は、およそ $10^{-2} - 10^0 \text{ s}^{-1}$ のスケールであると見積もられた。これは一般的な有機半導体のスピン緩和速度 $k_{\text{rel}}=10^3 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ よりも十分に遅いため、 CSS_{long} から脱トラップを経た ${}^1\text{CT}$ は、磁場によるスピン分布の崩れを反映しない (図 4.19 の遅い過程に対応)。Rubrene 非ドープのブレンドフィルムで磁場効果が観察されなかったのはこのためである。

OLED のような系において、電荷トラップサイトとして機能するような深いトラップ準位を有する分子が添加物として存在すると、脱トラップ経路に対する超交換経路の電荷輸送の割合が増加することが報告されている²²。PPT/m-MTDATA/Rubrene ブレンドフィルムにおいても、m-MTDATA の HOMO から Rubrene の HOMO-1 への超交換機構によるホール移動が生じると考えた場合、スピン緩和速度よりも速いことが予測され、磁場効果の発現が説明できる (図 4.19 の速い過程に対応)。超交換機構による電荷移動は、軌道のエネルギーギャップ (ΔE) と電子カップリング (V_{DA}) に対して次のような関係を有している²³⁻²⁵。

$$V_{\text{DA}} \propto \frac{1}{\Delta E} \quad (4-4)$$

図 4.15b に示すように、m-MTDATA と Rubrene の HOMO の差は ($\Delta E_{\text{HOMO}}=0.4 \text{ eV}$) であり、PPT と Rubrene の LUMO のエネルギー差 ($\Delta E_{\text{LUMO}}=0.8\text{eV}$) と比較してかなり小さいため、LUMO を介した超交換よりも HOMO を介した超交換機構の方が V_{DA} が大きく有利に働くと考えられる。また、Rubrene アニオンの電子

が、長距離電荷再結合によって基底状態へと失活する過程はギブズエネルギー変化が大きく、マーカスの逆転領域になることが予測される^{26,27}。したがって、長距離電荷再結合による失活は、超交換機構に対して十分に遅いため無視できると考えられる。また、 CSS_{long} から CSS_{short} への遷移が律速段階となるため、 CSS から発光種への遷移がスピン緩和より速い過程であったとしても蓄光は生じることができると。

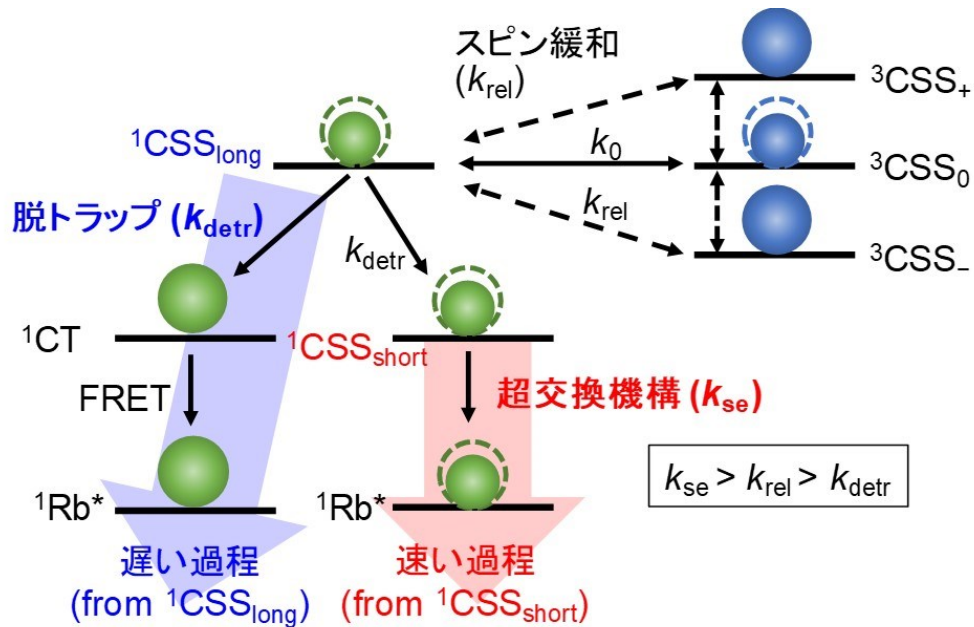


図 4.19. 蓄光過程における発光ダイナミクスの概略図。

蓄光過程も蛍光過程と同様に Rubrene 濃度の増加に伴って磁場効果の絶対値が増加した。PPT の密度 ($1.34 \pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$) と分子量 (584.6 g mol^{-1}) から、各 Rubrene 濃度 0.1, 1, 5 mol% のブレンドフィルムにおける m-MTDATA と Rubrene 間の平均距離を見積もった結果、それぞれ 5.6, 2.6, 1.5 nm であった。磁場によるスピン分布の崩れを反映するのは、 CSS_{short} から超交換機構によるホール移動過程を経由した発光種のみである。したがって、磁場効果の増加は、Rubrene 濃度の増加に伴う平均 r_{CSS} が短くなり、 CSS_{short} の割合が増加した結果であることがわかる。

4.4.10. ラジカルイオン対の温度効果

図 4.20 に 298 K と 77 K 温度条件下で測定された PPT (99, 98 mol%)/m-MTDATA(1 mol%)/Rubrene (0, 1mol%) ブレンド膜の蓄光を示す。どちらも、低温条件下で 10^{-1} から 10^0 s の領域で指数関数に従う長寿命りん光が確認された。 10^0 から 10^2 s の領域では、べき乗測に伴う減衰 ($I(t) \sim t^m$, $m = 0.1-2$) に従った^{5,28,29}。ここで、Rubrene 非添加のブレンド膜では m 値はそれぞれ $m = 0.90$ at 77K, 0.94 at 298 K であり温度による大きな変化は確認されなかった。一方で、Rubrene 添加のブレンド膜では、 m 値はそれぞれ $m = 1.02$ at 77K, 0.82 at 298 K で、温度の低下による大きな m 値の増加が確認された。これは、Rubrene の添加が電荷再結合に伴う発光過程に、温度に依存する新たな過程を形成したことを意味する。図 4.9 に示すように、PPT/m-MTDATA ブレンド膜では RISC 過程が存在することがわかっているが図 4.20a に示すように、 10^0 s 以降の蓄光過程では温度依存性が見られないため無視してよいと考えられる。したがって、Rubrene 分子にトラップされた電荷の脱トラップ過程が m 値に影響を与えていることがわかる。温度低下による m 値の減少は、Rubrene にトラップされた電荷が再結合に関与しなくなることに由来する⁵。図 4.13 に示すように、蓄光過程は低温条件下で磁場効果の消失が確認された。これは図 4.19 に示す ${}^1\text{CSS}_{\text{long}}$ から ${}^1\text{CSS}_{\text{short}}$ への脱トラップによる遷移が失われたため、超交換機構で発光状態へと遷移する過程が生じなくなったからであると考えられる。

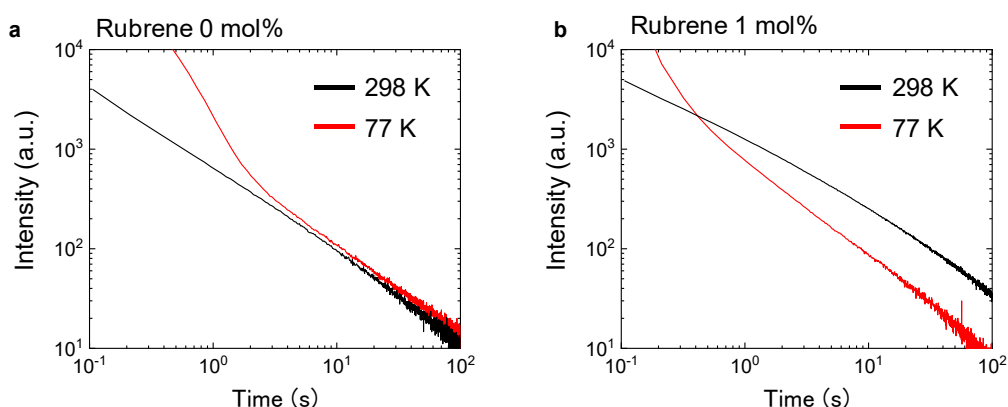


図 4.20. a) PPT (99, 98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (0, 1 mol%) ブレンドフィルム各温度条件下 (298, 77K) の蓄光。励起波長は 365 nm.

4.5.結論

本研究では、蓄光ブレンド膜における磁場効果の解析によって蛍光と蓄光過程において一重項と三重項の割合が異なることを解明した。このことは、一重項と三重項のエネルギー差が近く逆項間交差が可能な材料で効率の向上が見込めることを示唆している。加えて、磁場効果が hfc 機構で生じたことから、蓄積された電荷は交換相互作用が十分に小さくなる程度の距離で分離して安定に存在していることが分かった。これは、ドナーラジカルカチオンと、アクセプターおよびドーパントラジカルアニオンの分子軌道の重なりがないため、フリーラジカルとして拡散されていることを意味する。また、磁場効果のドーパント濃度依存性の解析からは、Rubrene のようなドーパント分子が電荷トラップサイトとして機能することで、蓄積される CSS を増やせることが分かった。この結果は、更なる蓄光の寿命向上のためにトラップ分子が有用であることを示す。加えて、超交換機構によるホール移動は秒以下のオーダーであるが、脱トラップとトラップを繰り返すことで長寿命を保っていることが解明された。これまでに、無機蓄光材料では重原子効果によるスピン緩和過程が速いために、磁場による蓄光強度の制御はされなかったが、本材料は有機物のみを用いているためスピン緩和が比較的遅く、磁場による制御を可能にした。磁場による長寿命ラジカルイオン対のスピン状態制御は、次世代型新規スピントロニクス材料の開拓や、磁場変調によるイメージング技術への適用などが期待される。

参考文献

1. Mieno, H., Kabe, R., Notsuka, N., Allendorf, M. D. & Adachi, C. Long-Lived Room-Temperature Phosphorescence of Coronene in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1015–1021 (2016).
2. Yuan, W. Z. *et al.* Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6090–6099 (2010).
3. Li, Y., Gecevicius, M. & Qiu, J. Long persistent phosphors - From fundamentals to applications. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2090–2136 (2016).
4. Zhang, K. Y. *et al.* Long-Lived Emissive Probes for Time-Resolved Photoluminescence Bioimaging and Biosensing. *Chem. Rev.* **118**, 1770–1839 (2018).
5. Jinnai, K., Kabe, R. & Adachi, C. Wide-Range Tuning and Enhancement of Organic Long-Persistent Luminescence Using Emitter Dopants. *Adv. Mater.* **30**, 1–6 (2018).
6. Kabe, R. & Adachi, C. Organic long persistent luminescence. *Nature* **550**, 384–387 (2017).
7. Jinnai, K., Nishimura, N., Kabe, R. & Adachi, C. Fabrication-method independence of organic long-persistent luminescence performance. *Chem. Lett.* **48**, 270–273 (2019).
8. Lin, Z., Kabe, R., Nishimura, N., Jinnai, K. & Adachi, C. Organic Long-Persistent Luminescence from a Flexible and Transparent Doped Polymer. *Adv. Mater.* **30**, 1–5 (2018).
9. Alam, P. *et al.* Two Are Better Than One: A Design Principle for Ultralong-Persistent Luminescence of Pure Organics. *Adv. Mater.* **32**, 1–7 (2020).
10. Wasielewski, M. R. Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis. *Chem. Rev.* **92**, 435–461 (1992).
11. Kuwabara, T., Iwata, C., Yamaguchi, T. & Takahashi, K. Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to titanium oxide in inverted-type organic thin film solar cells using AC impedance spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2254–2260 (2010).
12. Zhang, D. *et al.* Highly efficient hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue thermally activated delayed fluorescence emitter: Exploiting the external heavy-atom effect. *Light Sci. Appl.* **4**, 1–7 (2015).
13. Nagata, R., Nakanotani, H., Potscavage, W. J. & Adachi, C. Exploiting Singlet Fission in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **30**, 1–6 (2018).
14. Peng, Q. *et al.* Evidence of the Reverse Intersystem Crossing in Intra-Molecular Charge-Transfer Fluorescence-Based Organic Light-Emitting Devices Through Magneto-Electroluminescence Measurements. *Adv. Opt. Mater.* **1**, 362–366 (2013).
15. Basel, T. *et al.* Magnetic Field Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Based on Electron Donor–Acceptor Exciplex. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1–9 (2016).
16. Baniya, S. *et al.* Magnetic Field Effect in Organic Light-Emitting Diodes Based on Electron Donor–Acceptor Exciplex Chromophores Doped with Fluorescent Emitters. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6930–6937 (2016).
17. Fan, C. *et al.* Dibenzothiophene-Based Phosphine Oxide Host and Electron-Transporting Materials for Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes through Compatibility Optimization. *Chem. Mater.* **27**, 5131–5140 (2015).
18. Tarasov, V. V., Zorinians, G. E., Shushin, A. I. & Triebel, M. M. The role of spin-lattice relaxation in magnetic field effects on the luminescence of amorphous and polycrystalline rubrene films. *Chem. Phys. Lett.* **267**, 58–64 (1997).
19. H. Cao, Y. Fujiwara, T. Haino, Y. Fukuzawa, C. Tung, Y. T. Magnetic Field Effects on Intramolecular Exciplex Fluorescence of Chain-Linked Phenanthrene and N,N-Dimethylaniline: Influence of Chain Length, Solvent, and Temperature. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2801–2813 (1996).
20. Igor Zutic, Jaroslav Fabian, S. D. S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **19**, 489–492 (2004).

21. Chen, R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *J. Appl. Phys.* **40**, 570–585 (1969).
22. Symalla, F. *et al.* Charge Transport by Superexchange in Molecular Host-Guest Systems. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 1–6 (2016).
23. Dance, Z. E. X. *et al.* Direct observation of the preference of hole transfer over electron transfer for radical ion pair recombination in donor-bridge-acceptor molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 830–832 (2008).
24. Winkler, J. R. & Gray, H. B. Long-range electron tunneling. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2930–2939 (2014).
25. Closs, G. L. & Miller, J. R. Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules The Basic Models and the Foundation of Their Theoretical Description. *Science* **240**, 440–447 (1988).
26. Warman, J. M. *et al.* Long-distance charge recombination within rigid molecular assemblies in nondipolar solvents. *J. Phys. Chem.* **95**, 1979–1987 (1991).
27. Closs, G. L., Calcaterra, L. T., Green, N. J., Penfield, K. W. & Miller, J. R. Distance, stereoelectronic effects, and the Marcus inverted region in intramolecular electron transfer in organic radical anions. *J. Phys. Chem.* **90**, 3673–3683 (1986).
28. Kieffer, F. *et al.* Primary trapping and solvated electron yields: Part 1. Recombination kinetics. Part 2. Correlation between G-value and neutralization efficiency. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **63**, 55–66 (1977).
29. Nishimura, N., Lin, Z., Jinnai, K., Kabe, R. & Adachi, C. Many Exciplex Systems Exhibit Organic Long-Persistent Luminescence. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1–6 (2020).

第 5 章

磁場及び近赤外光に応答する
有機輝尽発光材料の開発

5.1.研究背景と目的

有機半導体¹⁻⁴およびソフトクリスタル⁵(例、フォトクロミック化合物⁶、MOF⁷および金属ハロゲン化物ペロブスカイト^{8,9})は、構造の多様性や柔軟性、低コスト、作製の容易さなどの観点から、ウェアラブルオプトエレクトロニクスデバイスや超高密度データストレージなどの技術に応用が期待される有望な材料である。これらの材料の光学および電子デバイス的な特性は、分子設計を通じてバンドギャップエネルギーを調節することで効率的な発光または電力変換を実現可能である。

光を蓄積して長時間持続発光を可能とする有機蓄光 (Organic long persistent luminescence, OLPL) 材料は、有機ブレンド膜中で光照射によって生成された長寿命電荷分離状態 (Radical ion pair, RIP) を室温で一時間以上保持することで達成された^{10,11}。OLPL 材料は、レアメタルを含まず、比較的低温でメルトキャストまたは溶液処理によって製造できる利点を有している。OLPL 材料の研究は、エミッタードーパントの添加による多色化、ポリマー化によるフィルム化、結晶による吹付塗料化などの展開がなされており、長寿命 RIP を活かした更なる材料開発が日夜行われている¹²⁻¹⁵。従来のレアメタルをベースとした無機蓄光材料は、欠陥またはドーパントサイトに蓄積された電荷を刺激光照射や熱によって任意の時間で発光として取り出す輝尽発光 (Photostimulated luminescence, PSL) 現象を示すことが知られている。このような無機 PSL 材料は、データの読み書きさせる光学ストレージや、生物イメージングの際に用いるプローブ、レントゲン検査における感光板などへ応用されている¹⁶⁻¹⁸。PSL を有機材料のみで実現することは、光電子デバイス分野への更なる発展へとつながる。

一方で、OLED の一部では外部磁場の印加による大幅な EL 強度の向上が確認され、EL 効率の向上やスピンプロセス解明の観点から注目されている。デバイスを調整した OLED では最大 4000% を超える発光強度の増加が確認された¹⁹。2つの OLED (赤色発光と緑色発光) を組み合わせたハイブリッドスピン OLED では、磁場の掃引によって色を変化させることができる²⁰。このような磁気 EL 操作は、将来の OLED ディスプレイ技術への応用の可能性を有している。

4 章で行った有機蓄光材料の磁場効果解析から、蓄光材料内のドーパント分子はトラップサイトとしての役割を果たすことが分かった。また、磁場による長寿命

RIP のスピン状態制御に基づいて、LPL 強度のコントロールを可能にした。本研究では、磁場による制御に加えて、トラップサイトを活用した新規材料の開発を目的とした。具体的には、紫外線 (UV) で書き込み (電荷の蓄積)、近赤外 (NIR) 光で読み取り (電荷の放出) が可能な有機 PSL (Organic photostimulated luminescence, OPSL) 材料の開発を目的とする。

5.2. 研究方法と概要

我々が開発した OPSP 材料は、複数回の読み書き及び広範囲の発色が可能である。OPSP 材料は従来の OLPL システムで用いられるドナー分子 4,4',4''-tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamine (m-MTDATA) とアクセプター分子 2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]thiophene (PPT) に、新たに電子トラップサイトとして機能する Rubrene を添加することで達成された (図 5.1)。

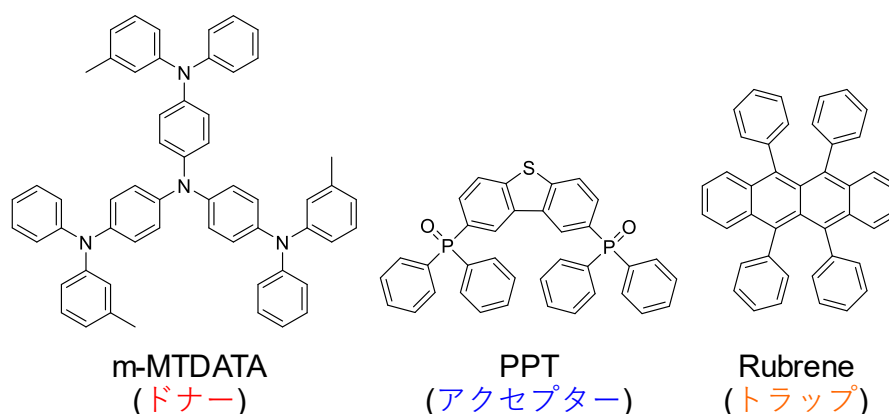


図 5.1. m-MTDATA (ドナー分子)、PPT (アクセプター分子)、Rubrene (トラップ分子) の分子構造。

図 5.2 に示すように、PPT(98mol%)/m-MTDATA(1 mol%)/Rubrene (1 mol%) で構成される OPSP 材料を UV 光で励起すると、m-MTDATA と PPT の間に電荷分離状態が形成され、エキシプレックスまたは電荷移動錯体が形成される²¹。エキシプレックス発光は Förster 共鳴エネルギー移動 (FRET) を介して Rubrene を励起しオレンジ色に発光する。電荷分離後の RIP が長寿命であるため、励起光照射停止後においてもゆっくりと放出は持続し続ける^{10,11}。電荷分離によって生成された PPT ラジカルアニオンの電子は、PPT よりも約 0.8 eV 低い LUMO を有する Rubrene 分子によってトラップされる。Rubrene ラジカルアニオンは NIR 領域に吸収帯を有しているため、NIR 照射によって Rubrene にトラップされた電子は隣接した PPT への電子移動を誘発する。脱トラップによって生成された PPT 上の電子は m-MTDATA と出会うことで発光する。まとめると、UV 照射によって電子を Rubrene 分子にトラップさせ (書き込み過程)、NIR 照射によって再結合を促すことで発光させる (読み取り過程)。

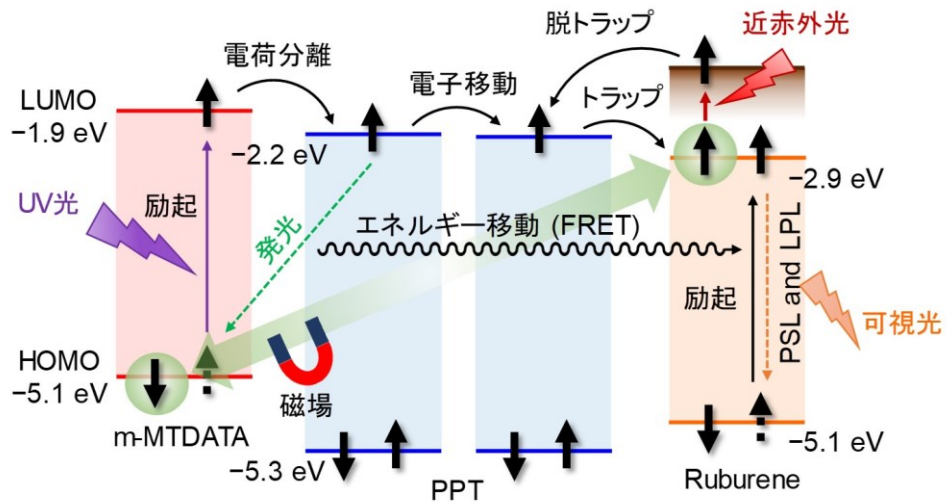


図 5.2. OPSSL システムのエネルギーダイアグラム。UV 励起により電子は m-MTDATA 励起状態から PPT へと遷移し、CT 励起状態またはエキシプレックスを形成する。OPSSL フィルム内の電子は PPT 間で電子移動による拡散が行われ、一部の電子は Rubrene によってトラップされる。Rubrene は NIR 照射によって PPT への電子移動を誘発し、m-MTDATA ラジカルカチオンと再遭遇することでエキシプレックスが形成され、発光する。エキシプレックスからの発光は FRET を介して Rubrene 励起状態を形成し、PSL が生じる。

図 5.3 に、有機輝尽発光 (OPSSL) に基づく UV 光照射による書き込みと、NIR 光による読み出しの概略を示す。初めに、OPSSL フィルムに 1 分間 UV 光照射を行うことでトラップ分子に電子が蓄積される。UV 照射後は任意の時間暗所で保存し、その後 NIR 光照射によって蓄積された電子が脱トラップすることでエキシプレックス形成を促し発光する。

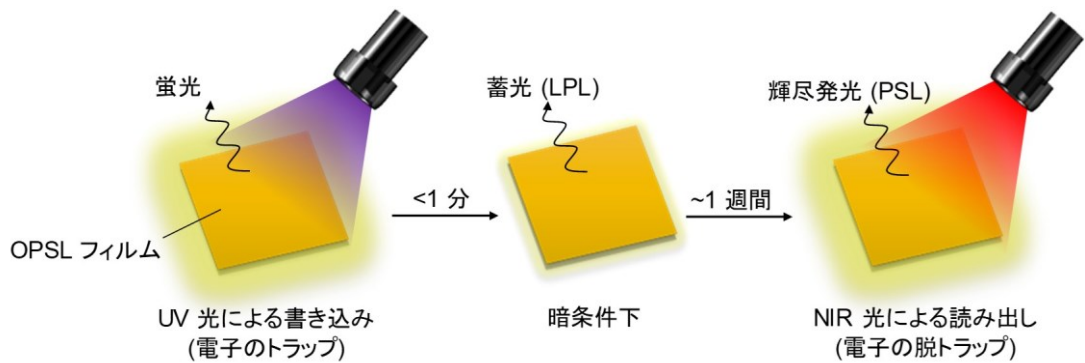


図 5.3. OPSSL 材料の UV 照射による書き込みと NIR 光照射による読み取りの概略図。

5.3.実験

5.3.1. サンプル調整

m-MTDATA は Sigma-Aldrich から購入した。PPT は文献に従い合成した¹⁹。その他トラップ分子 Rubrene, TBPe, TTPA, TBRb, DCM2 は Luminescence Technology Corp から購入した。これらの化合物は全て昇華精製し、アルゴン雰囲気下で保存した。OLPL フィルム及び OPSL フィルムは全て報告されている下記手順で調整した¹¹。アクセプター分子 PPT (98 mol%)、ドナー分子 m-MTDATA (1 mol%)、各トラップ/エミッター分子(特に記載がない限り 1mol%) を暗所でジクロロメタンに溶かし、減圧留去により溶媒を除去した。得られた混合物は液体窒素を用いたフリーズドライ法を3回繰り返すことで乾燥させた。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乾燥した混合物を石英カバーガラスもしくはガラスプレートの上に置き、250度で10秒間加熱することで溶融させた。その後即座に室温まで急冷させ、カバーガラスとUV硬化エポキシ樹脂を使用して封入した。

また、77 K の測定で使用したサンプルは、PPT (99 or 98 mol%)、m-MTDATA(1 mol%)、Rubrene (0 or 1 mol%) をそれぞれ石英ガラス管に加え、排気することで真空条件下にした。その後 250 度まで加熱させサンプルを溶融し即座に急冷処理した。

5.3.2. OPSL 写真の撮影

図 5.6 および 5.15 に示す LPL の写真は、ガラス製のホルダーに調整したサンプルへ 1 分間 UV を照射した後、任意の時間後にデジタルカメラで撮影した。PSL の写真は、1 分間 UV を照射し、任意の時間後に Xe ランプ (Asahi Spectra, MAX-303) とバンドパスフィルターを利用して NIR 光 (800 nm, 12 mW cm⁻²) を照射ながらカメラで撮影した。これらの実験は、繰り返す毎にサンプルに対して Xe ランプから NIR 光を 10 分間照射し、トラップされた長寿命電子をできる限り除去した。

5.3.3. OPSL の蛍光顕微鏡測定

蛍光顕微鏡測定は倒立蛍光顕微鏡 (Nikon, Ti-E) を用いて取得した。図 5.4 に測定系を示す。365 nm LED (Thorlabs, M365LP1; 0.85 W cm^{-2}) を使用し、対物レンズ (CFI Plan Apo λ 100 \times H, Nikon; 開口数 = 1.45) を通して各サンプルを励起した。NIR 光による刺激は 810 nm LED 光源 (Thorlabs, M810L3, 810 nm; 12 mW cm^{-2}) もしくは、Xe ランプ (Asahi Spectra, MAX-303) を利用した。サンプルからの発光は同様の対物レンズで集光後、1.5 倍の倍率チェンジャーで拡大され、ダイクロイックミラー (Semrock, FF697-SDI01 もしくは Di02-R405) とショートパスフィルター (Semrock, FF02-694/SP-25) またはロングパスフィルター (Semrock, BLP01-405R) を通して不要光を除去した。発光画像は Micro-Manager (<https://www.micro-manager.org/>) を使用して、電子増倍電荷結合素子カメラ (Roper Scientific, Evolve 512) を利用して取得した。図 5.8d に示す作用スペクトルはバンドパスフィルターを使用して、フォトン数を合わせた NIR 光刺激を行うことで取得した。図 5.8c および 5.18 に示すスペクトルはフィルター及びスリットを通過した発光を CCD カメラ (Andor, DU416A-LDC-DD) とイメージング分光器 (SOL, MS3504i) を使用することで取得した。図 5.9 に示す OPSL 現象の再現性は、PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムを使用して取得した。これらの測定は記載がない限り全て室温で取得した。また、図 5.19 に示す OPSL の外部磁場依存性は図 5.5 に示す測定系で取得した。

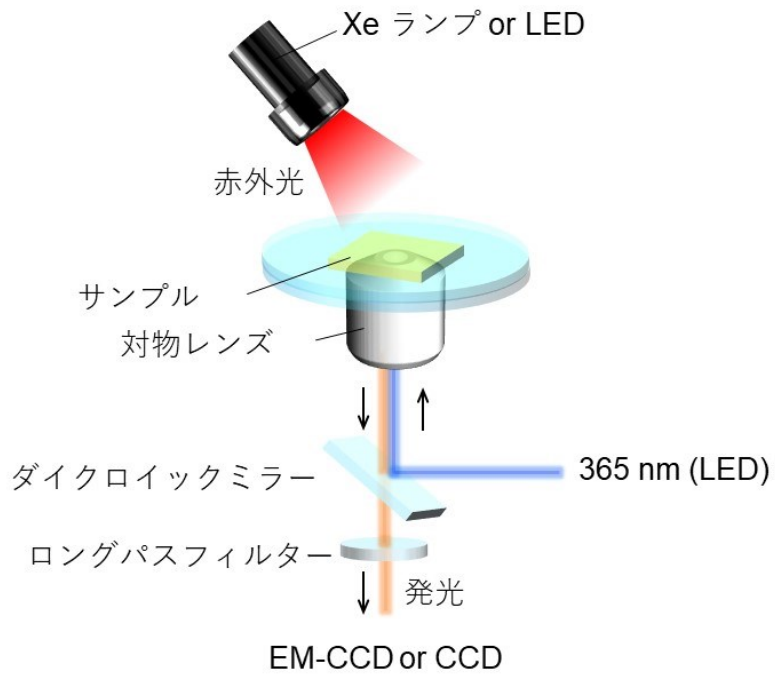


図 5.4. PSL の蛍光顕微鏡測定系

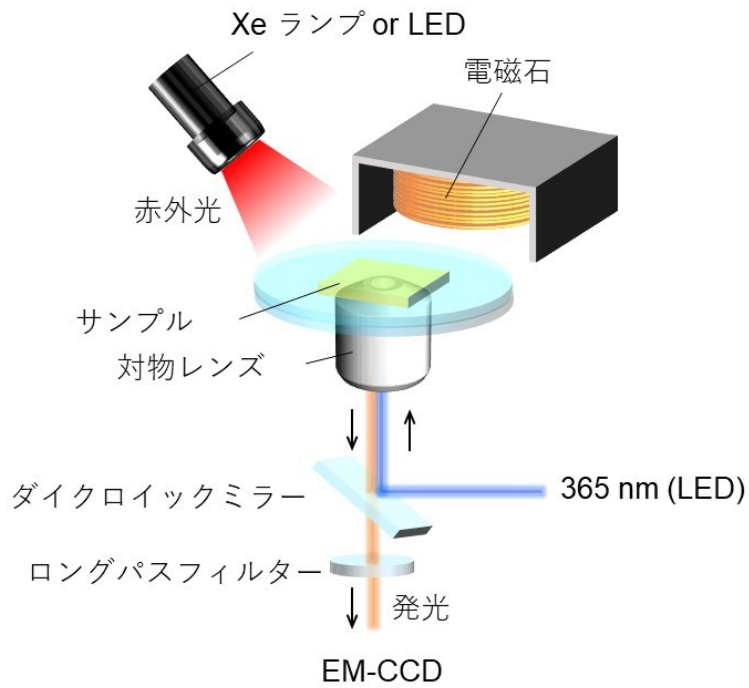


図 5.5. PSL 及び MFE の蛍光顕微鏡測定系。

5.3.4. 吸収スペクトル・CV 測定・発光減衰・ESR 測定

図 5.10a に示す UV 照射下及び暗条件下の吸収差スペクトルは、UV-vis-NIR 分光光度計 (JASCO、V-770) と 365 nm LED (Thorlabs, M365LP1) を使用して取得した。図 5.11 および 5.12 に示す吸収差スペクトルのタイムプロファイルも同様の設備を利用して取得した。

図 5.16 に示すサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定は、電気化学分析装置 (BAS, model 610E) を使用して取得した。全ての測定で支持電解質として 0.1 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (TBAPF6) を使用した。溶媒は無水ジクロロメタンもしくは N,N-dimethylformamide (DMF) を用い、全て脱酸素処理を行った。作用電極には白金を、対電極にガラス状カーボン、参照電極には Ag/Ag⁺ を用いた。酸化還元電位は Fc/Fc⁺ を参照にした。HOMO 及び LUMO は式 (5-1) を用いて算出した。

$$E_{HOMO \text{ or } LUMO} = -E_{redox(vs. \frac{Fc}{Fc^+})} - 4.8 \text{ eV} \quad (5-1)$$

図 5.10b に示す各ラジカルアニオン及びラジカルカチオンの吸収スペクトルは、UV-VIS-NIR 分光光度計 (Shimadzu, UV-3600 Plus) で取得した。各サンプルは 0.1 M の TBAPF6 を含む無水ジクロロメタンもしくは DMF に溶かし、脱酸素後に電気化学分析装置 (BAS, model 610E) を用いて、白金メッシュ電極により還元した。

図 5.13 に示す X バンドの ESR スペクトルは、EMX 分光器 (Bruker) を用いて取得した。各サンプル PPT (99 mol%)/m-MTDATA (1 mol%) 及び PPT (98 mol%)/m-MTDATA (1 mol%)/Rubrene (1 mol%) は石英ガラス管内に真空条件下で封入されたものを利用した。また、DFT 計算は B3LYP 関数及び 6-31+G(d, p) 既定関数を使用して算出した。

5.4.結果と考察

5.4.1. 有機輝尽発光の特性

図 5.6a は、アルゴンを充填したグローブボックス内で作成した m-MTDATA / PPT/Rb フィルムの実際の写真を示す。UV 照射を停止した後、マスクされた領域を除いてオレンジ色の LPL がはっきりと確認され、時間経過とともに発光強度の減衰が確認された。また、各時間で NIR 光照射によって発光強度は顕著に増加した (図 5.6b)。このような PSL は 1 日経過した後でも目視で確認することができた。マスクされた領域においても少しの発光は確認されたが、これは OPSL フィルム内部の亀裂に由来する光散乱や、事前照射した NIR 光で電子の蓄積を完全に消去しきれなかったからであると考えられる。Rubrene 非添加のフィルムでも PSL は確認されたが、添加したフィルムに比べて非常に小さかった。

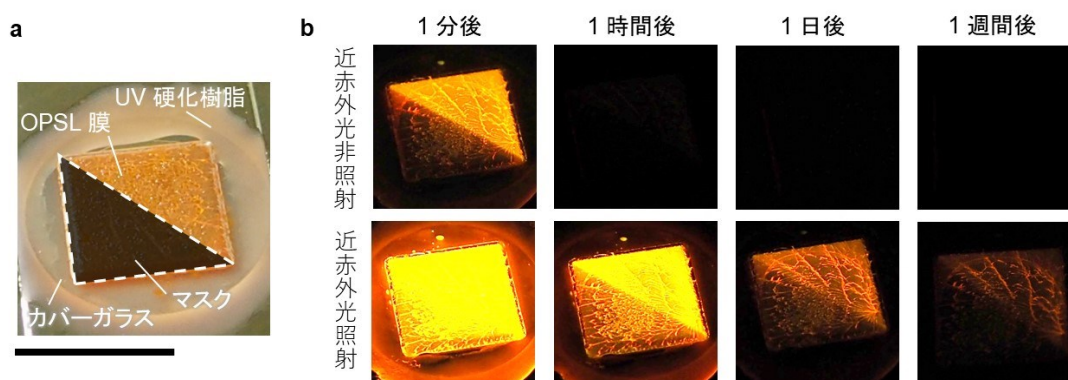
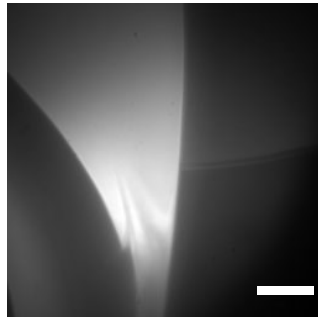


図 5.6. (a) PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの写真。フィルムの一部は、UV 照射中にマスクしている。スケールバーは 10 mm である。(b) UV 光照射停止後の NIR 光照射時及び非照射時の写真。

OPSL フィルムの発光特性は、倒立蛍光顕微鏡を使用して測定した。図 5.7 に蛍光及び LPL の画像を示す。以下に示す蛍光顕微測定の実験結果は言及がない限り、亀裂などの構造的不均一性の影響を回避するために、膜が均一な領域を選択して解析に用いた。

蛍光画像



LPL 画像

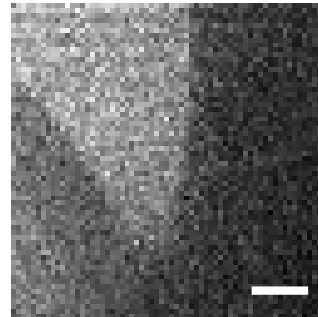


図 5.7. PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの蛍光画像及び LPL 画像。励起波長は 365 nm、スケールバーは 10 μm である。LPL 画像は UV 照射停止後 10 秒後に測定された。

図 5.8a の黒線は UV 照射を停止した後の LPL、赤線は 100 秒後に NIR を照射した LPL と PSL のタイムプロファイルを示す。図 5.8b はこれらを両対数プロットしたものである。LPL は報告されている挙動と同様に両対数プロットで線形を示した^{10,11}。また、LPL 強度は NIR 照射時に 15 倍を超えて増加した。LPL と PSL の発光スペクトル形状は一致していた (図 5.8c)。図 5.8d は照射する NIR 光の波長別の PSL 強度を示す。Rubrene 非添加の OPSSL 膜の増加度は非常に小さく、Rubrene を添加した OPSSL 膜では強い波長依存性を有していた。これらの PSL は後述する OPSSL 膜に蓄積されたアニオンの励起によるものである。

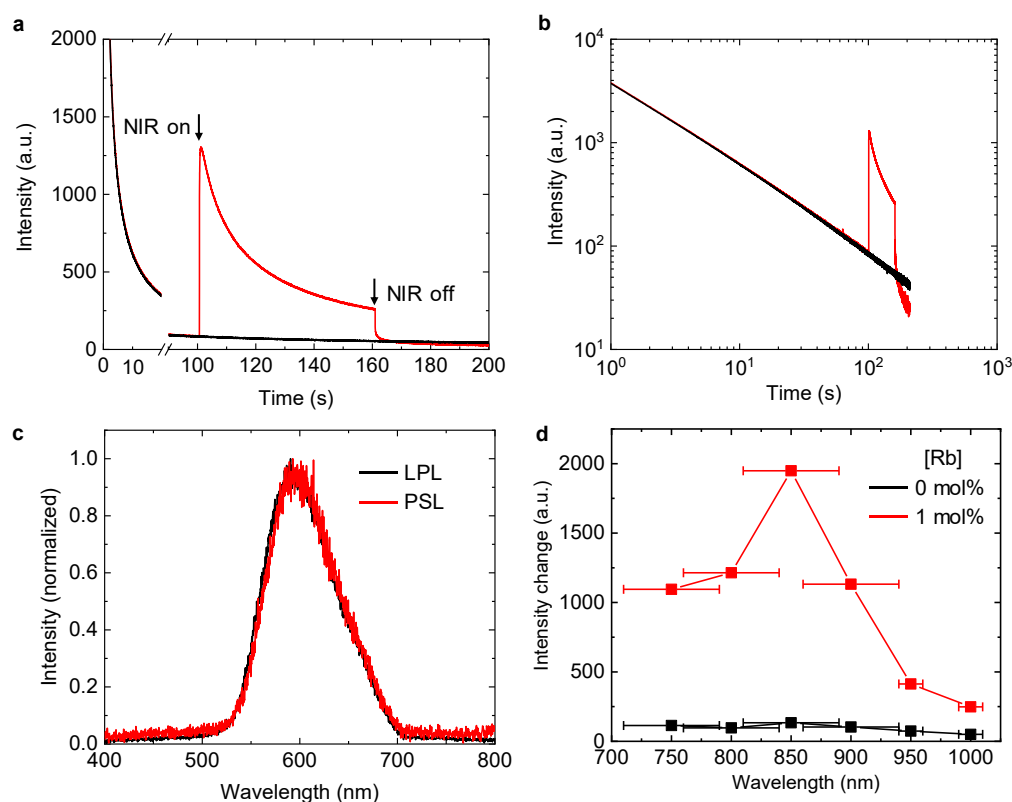


図 5.8. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの NIR 光非照射時 (黒線) 及び照射時 (赤線) の LPL 発光減衰プロファイル。UV 光及び NIR 光はそれぞれ 365 nm 及び 800 nm を用いた。(b) パネル (a) の両対数プロット。(c) PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの規格化された LPL (黒線) 及び PSL (赤線) の発光スペクトル。UV 光及び NIR 光はそれぞれ 365 nm 及び 810 nm を用いた。(d) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) (赤)及び PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) フィルムの各刺激光 (NIR 光) での PSL 強度変化。エラーバーは各 NIR 光を使用する際に用いたバンドパスフィルターの FWHM を示す。

OPSL 材料の耐久性及び繰り返し利用の確認のために、同じサンプルに対しての 10 回の書き込み及び読み出しのサイクルを行った (図 5.9a)。初期の PSL 発光強度は約 10% 低下した。NIR 光照射直前の LPL 強度も減少していたことから、サンプルの光褪色が原因であると考えられる。図 5.9b は繰り返し毎の PSL の総強度を示す。

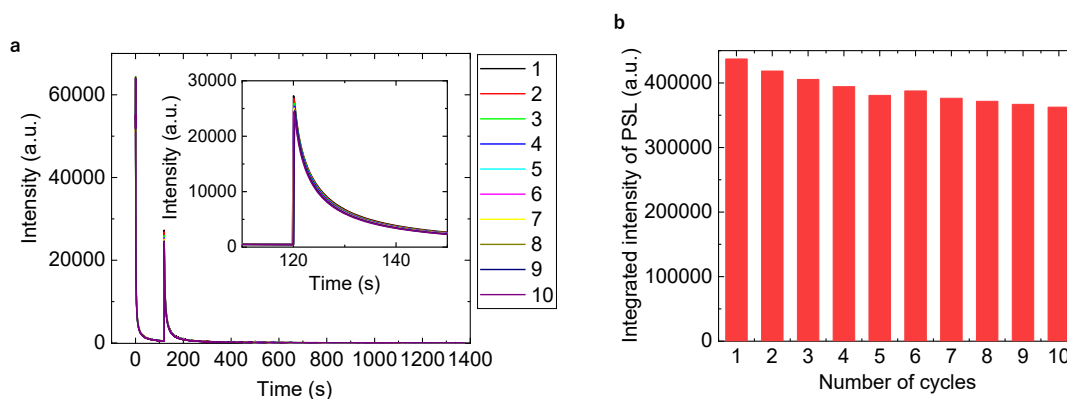


図 5.9. (a) PPT (98 mol%)/m-MTDATA (1 mol%)/Rubrene (1 mol%) フィルムの PSL 測定 (10 回の繰り返し測定回数)。 (b) パネル (a) の PSL 発光の総強度。これらは OPSL フィルムに 365 nm の UV 光を 60 秒間照射した後、2 分間の暗状態を経て 800 nm の NIR 光で 20 分間照射を行った。その後、暗所で 10 分間冷却した。このサイクルを 10 回繰り返した。

5.4.2. ラジカルの吸収スペクトルおよびタイムプロファイル

Rubrene ラジカルアニオンの存在を確認するために、PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) (赤線) および PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) (黒線) フィルムの UV 照射前後の吸収差スペクトルを測定した (図 5.10a)。Rubrene 非添加のフィルムでは 900~1400 nm にブロードなピークが確認され、Rubrene が添加されているフィルムでは新たに 800 nm を中心にブロードなピークが確認された。これはそれぞれ図 5.10b に示される溶液中で測定された m-MTDATA ラジカルカチオンと Rubrene ラジカルアニオンの吸収とよく一致している。図 5.10a,b の吸収ピークが、図 5.8d に示す作用スペクトル形状とよく似ていることから、PSL は Rubrene ラジカルアニオンの励起に由来することがわかる。

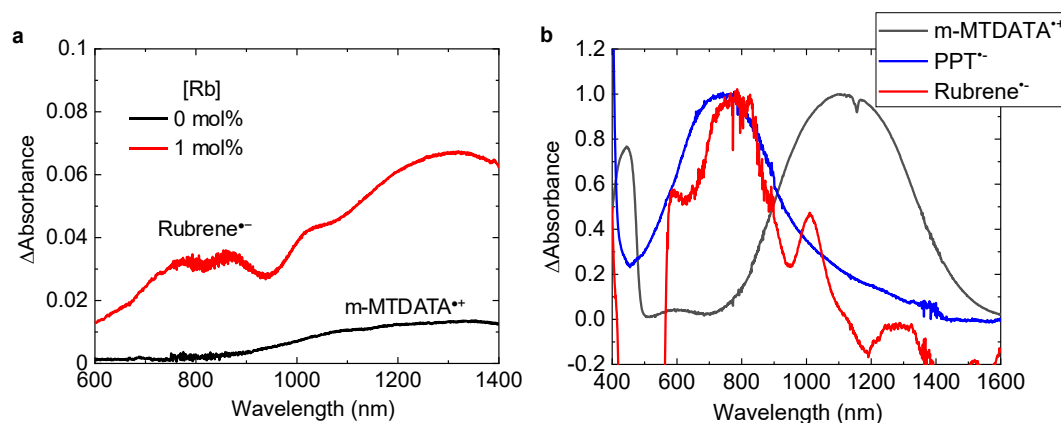


図 5.10. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの UV 光照射前後の吸収差スペクトル。励起光 365 nm。(b) 電氣的酸化または還元された PPT 及び Rubrene ラジカルアニオン、m-MTDATA ラジカルカチオンの吸収差スペクトル。本測定結果は、沖縄科学技術大学大学院の嘉部良太先生、Zesen Lin さんにご提供頂いた。

また、それぞれのラジカルイオンが UV 照射停止後も長期間存在するかどうかを確認するために、各吸収波長別に吸光度変化の時間的変化を追跡した。図 5.11a は PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムにおける 1100 nm (m-MTDATA ラジカルカチオン由来のピーク) の時間追跡を、図 5.11b は PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) フィルムにおける 1100 nm の時間追跡を示す。それぞれ UV 照射によって吸収が増加し、UV 照射停止に秒スケールで吸収が減衰している。これは m-MTDATA ラジカルカチオンが長寿命で存在することを示す。また、Rubrene が添加された場合とされていない場合で、m-MTDATA ラジカルカチオンの寿命は大きく変化し、添加前と添加後の半減期はそれぞれ 36 秒と 88 秒であった。これは、Rubrene 分子が膜内部の電荷再結合を抑制したことを示す結果である。

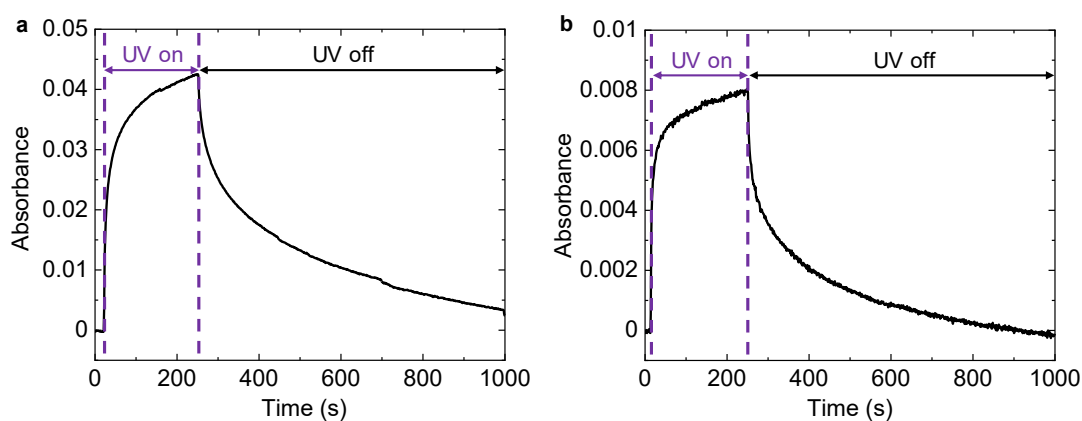


図 5.11. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムにおける励起光 (365 nm) 照射時及び非照射時での 1100 nm の吸光差タイムプロファイル。 (b) PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) フィルムにおける励起光 (365 nm) 照射時及び非照射時での 1100 nm の吸光差タイムプロファイル。

次に、PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムにおける 740 nm (Rubrene アニオンに由来するピーク) の時間追跡を図 5.12 に示す。UV 光照射による吸収増加と UV 光照射停止後の吸収の減衰は図 5.11a とおおよそ一致しているが、UV 光を照射及び停止直後にそれぞれ急激な減少と増加が観察された。UV 照射直後の急激な減衰は、Rubrene ラジカルアニオンの脱トラップに由来する。Rubrene ラジカルアニオンは 365 nm に吸収を有しており²²、UV 光照射は残存する Rubrene ラジカルアニオンの脱トラップを誘発する。従って、UV 光照射は PPT ラジカルアニオンの生成と、Rubrene ラジカルアニオンの脱トラップを同時に引き起こす。急激な吸収の減衰後は Rubrene ラジカルアニオンの脱トラップに対応し、その後のゆるやかな吸収の増加は PPT ラジカルアニオンから中性 Rubrene への電子移動 (電子トラップ) に対応する。一方で、UV 光照射停止直後はこれまで UV 光照射による脱トラップで生成された中性の Rubrene ラジカルアニオンが、周囲の PPT ラジカルアニオンから電子を受け取る (トラップ) されるためである。

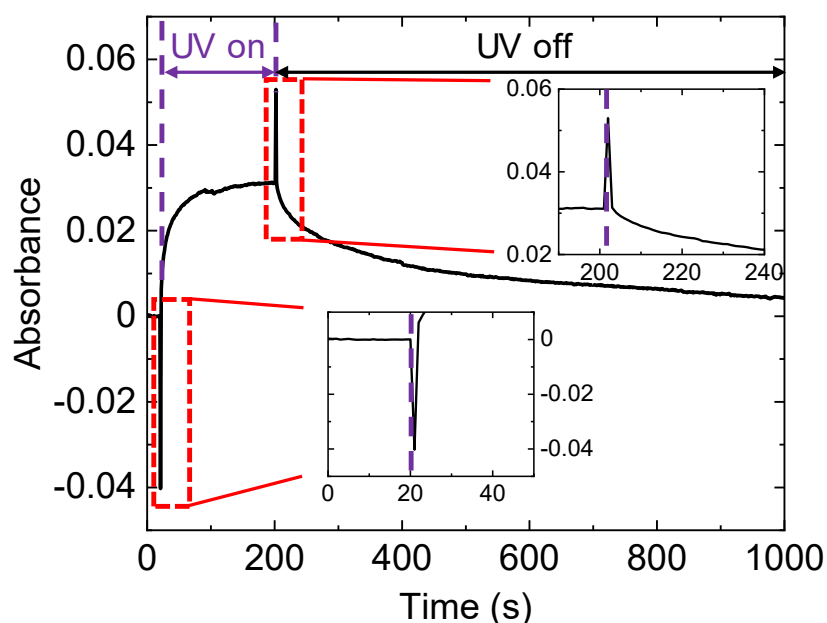


図 5.12. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムにおける励起光 (365 nm) 照射時及び非照射時での 740 nm の吸光差タイムプロファイル。

5.4.3. ESR 測定

Rubrene ラジカルアニオンの存在及び脱トラップが NIR 光照射に引き起こされるかどうかを確認するために、PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルム の ESR スペクトル測定を行った。図 5.13a の黒線は暗状態で測定された ESR スペクトルを示し、長寿命ラジカル種の存在を示す。線形の非対称性は、図 5.13b に示す ESR スペクトルの成分が含まれていることに起因する。暗状態で測定されたブロードのスペクトル (図 5.13a の黒線) は、約 1.1 mT の線幅を有し、 g 値は 2.00358 であった。暗条件下でのこのような広い線幅は、酸化された spiro-OMeTAD のような窒素原子を含む長寿命芳香族ラジカル種でよく観察される超微細相互作用に起因すると考えられる^{23,24}。後述するように、これは 4 章で測定された磁場効果の $B_{1/2}$ との対応からも裏付けられる。また、 g 値は、芳香族炭化水素ラジカルの g 値よりもわずかに大きく、これは窒素原子の重原子効果で説明することができる。したがって、観測された暗条件下のブロードなピークは m-MTDATA ラジカルカチオンに帰属される。図 5.13 a の赤線は、365 nm の UV 光照射条件下で測定された ESR スペクトルを示す。UV 光照射に伴い鋭いピークが出現し、シグナル強度の増加が確認された。これは、UV 光照射によって新たにラジカル種が生成されたことを示す。図 5.13a の青線は、365 nm の UV 光に加えて、810 nm の NIR 光を照射して得られた ESR スペクトルを示す。NIR 光照射に伴って、シグナル強度のわずかな現象と形状変化が確認された。このような減少は NIR 光照射によるラジカル種の減少を意味する。減少したラジカル種の特定のために、UV 光照射条件下で得られたスペクトル (赤線) と UV 及び NIR 光の同時照射条件下で得られたスペクトル (青線) の差スペクトルを図 5.13b に示す。差スペクトルの g 値は 2.00245 であり、これは DFT 計算によって算出された Rubrene アニオンラジカルの g 値の理論値である 2.00235 とほぼ一致している。このことから、NIR 光照射によって Rubrene ラジカルアニオンが脱トラップにより減少したことがわかる。ここで DFT 計算された g テンソルの主値は、 $g_{xx}=2.00162$ 、 $g_{yy}=2.00271$ 、および $g_{zz}=2.00273$ であった。Rubrene ラジカルアニオンの線幅は 0.3 mT であった。超微細結合メカニズムにおける磁場効果の $B_{1/2}$ は、式 (5-2) で経験的に計算される²⁵。

$$B_{1/2} = \frac{2(B_{Ra\bullet}^2 + B_{Rb\bullet}^2)}{B_{Ra\bullet} + B_{Rb\bullet}} \quad (5-2)$$

ここで、 $B_{Ra\bullet}$ と $B_{Rb\bullet}$ は各ラジカル hfc 定数である。m-MTDATA ラジカルカチオン及び Rubrene ラジカルアニオンの hfc 定数は、ESR スペクトルの線幅からそれぞれ 1.1 mT 及び 0.3 mT である。式を用いて計算した $B_{1/2}$ は 1.9 mT であり、4 章の MARY 曲線から得られた $B_{1/2}$ の約 3mT とよく一致している。

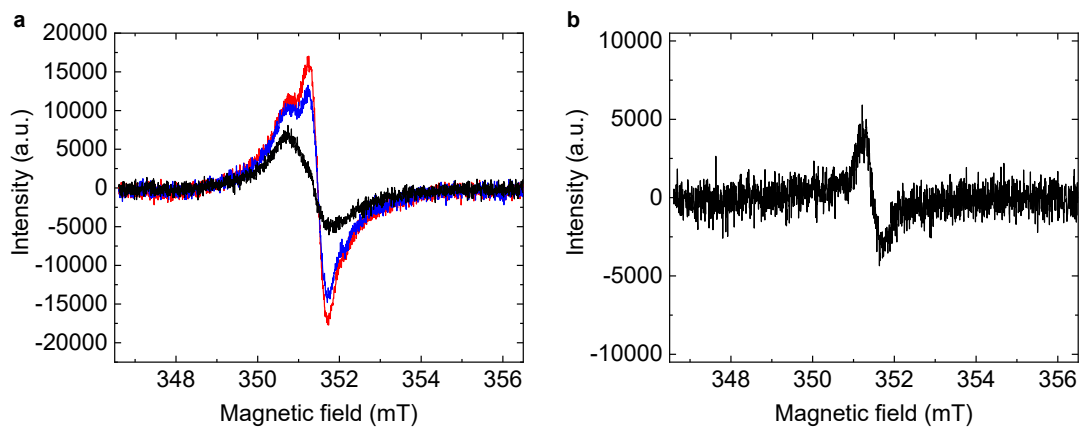


図 5.13. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの暗条件 (黒)、UV 光照射条件 (赤)、UV および NIR 光照射条件 (青) 下での ESR スペクトル。UV 光と NIR 光の波長はそれぞれ 365 nm および 810 nm。(b) パネル a の赤線から青線を差し引いた差スペクトル。

5.4.4. PSL の温度依存性

Rubrene ラジカルアニオンの脱トラップが NIR 照射による OPSL フィルム温度上昇に伴う熱活性かどうかを確認するため、液体窒素温度 (77 K) 及び室温 (298 K) で PSL を測定した。図 5.14a は PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) フィルムの、図 5.14b は PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの PSL を示す。どちらのサンプルも 77 K 条件下 PSL が生じたため、熱ルミネセンス (*Thermally Luminescence*; TL) のみに由来するものではないことが示された。また、どちらのサンプルも低温条件下で PSL 強度が増加した。これは、欠陥や分子配向に由来して PPT にトラップされた電子や、Rubrene にトラップされた電子が低温では再結合による消費が行われにくくなることを示している。つまり、熱エネルギーを利用した脱トラップ割合の減少を意味する。

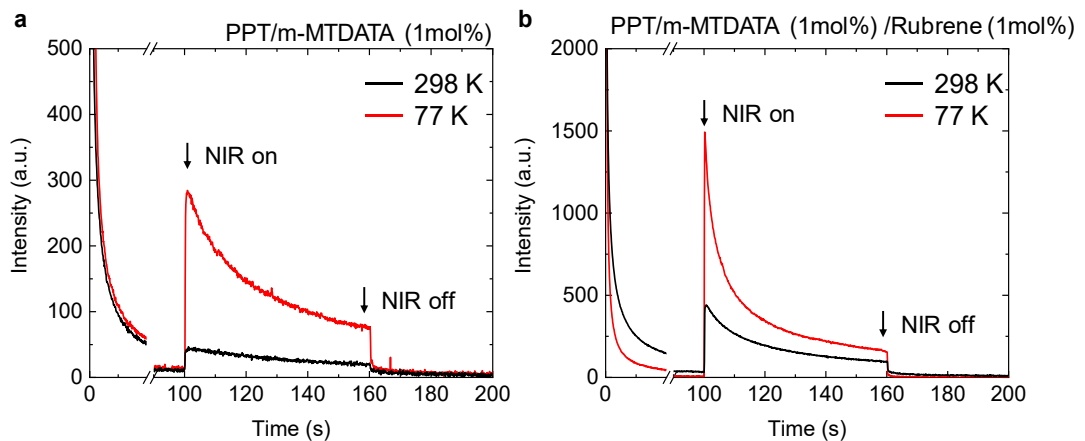


図 5.14. (a) PPT (99 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) フィルムの 298 K および 77 K 条件での発光減衰と PSL。 (b) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1 mol%) フィルムの 298 K および 77 K 条件での発光減衰と PSL。 (a) および (b) で使用した UV 光および NIR 光の波長はそれぞれ 365 nm および 850 nm。

5.4.5. 有機輝尽発光の多色化

OPSL の多色化展開のために、Rubrene 分子以外のトラップ/エミッター分子を添加した。添加したそれぞれの分子 2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene (TBPe) 及び 9,10-bis[N,N-di-(p-tolyl)-amino]anthracene (TTPA)、2,8-di-tert-butyl-5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb)、4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran (DCM2) の構造及び OPSL 性能を図 5.15 に示す。

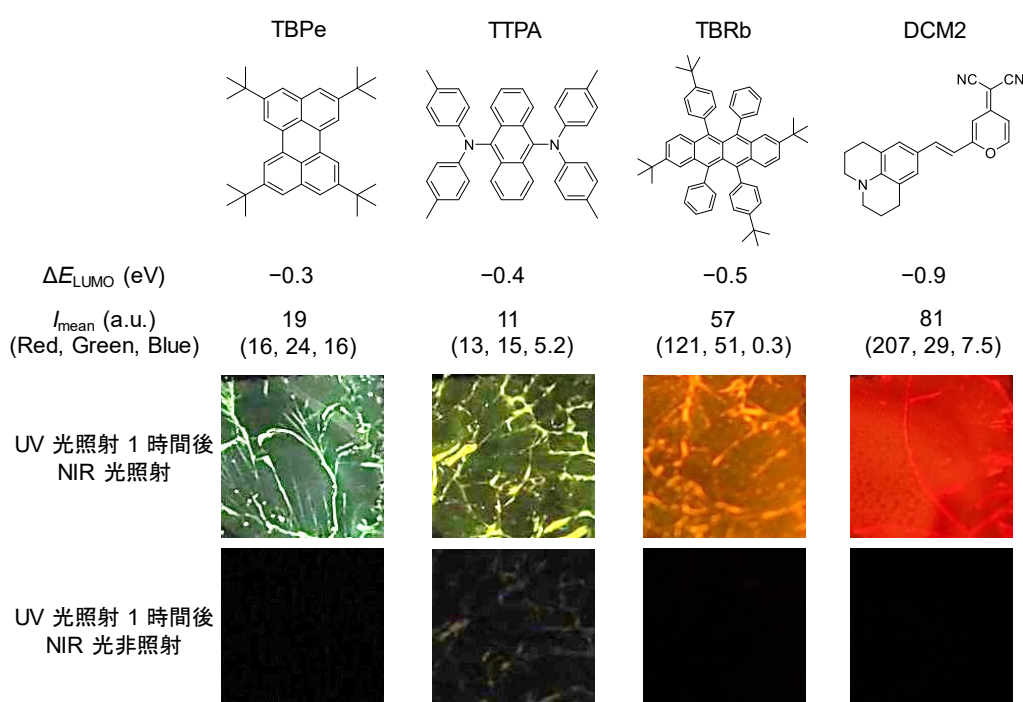


図 5.15. トラップ/エミッターの分子構造および NIR 光照射した場合としない場合の各トラップ/エミッター分子 (1 mol%) を含むブレンドフィルムの写真。UV 光と NIR 光はそれぞれ 365 nm 及び 800 nm を用いた。写真の各フィルムの実測値は 5mm×5mm。PSL の平均強度 I_{mean} はデジタルカメラで撮影されたカラー画像の赤、緑、青の成分から計算した。各写真の取り込み時間は 10 秒で、各サンプルで明るさとコントラストは異なる。

5.4.6. CV 測定

ここで、図 5.16 に示すように、全てのトラップ/エミッター分子は CV 測定により LUMO を見積もり、PPT の LUMO (-2.2 eV) より低いことを確認した。これは、各ドープ分子がトラップ分子としての機能を有しているひとつの証拠となる。

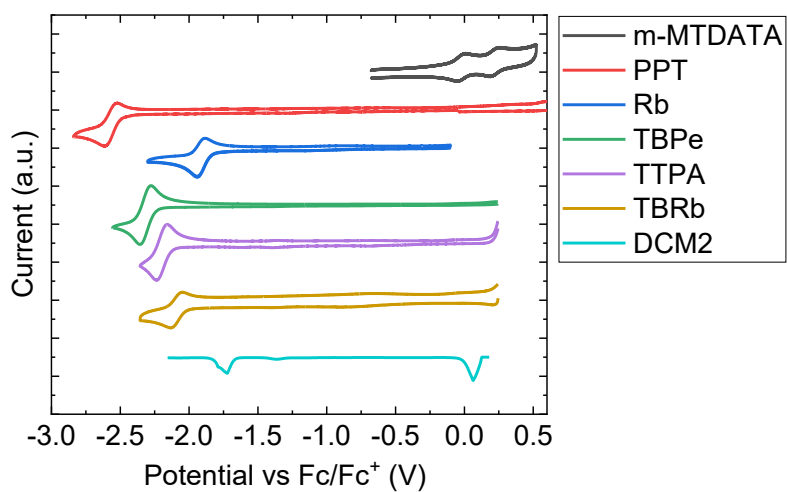


図 5.16. 本研究で用いた各化合物の CV 測定結果。本測定結果は、沖縄科学技術大学大学院の嘉部良太先生、Zesen Lin さんにご提供頂いた。

図 5.17 に各分子の LUMO 及び HOMO を示す。PPT と LUMO のエネルギー差が大きく長波長発光を有する DCM2, Rubrene, TBRb で強い PSL が生じた。一方で、比較的短波長発光を有し、PPT と LUMO のエネルギー差が小さい TBPe および TTPA で比較的弱い PSL が生じた。このような PSL 強度の差異には、LUMO のエネルギー差に起因するトラップ頻度及び脱トラップ頻度と、トラップ/エミッター分子ラジカルアニオンの吸光度が影響していると考えられる。つまり、深い LUMO を有する DCM2 では、浅い LUMO を有する TBPe や TTPA よりトラップされやすく脱トラップはされにくいことが PSL 強度を変える一つの要因であると考えられる。また、TBPe ラジカルアニオンは NIR 領域の吸光係数が非常に弱いことが知られており²⁶、これも PSL 強度を下げる一つの要因であると考えられる。残念なことに TTPA や DCM2 のラジカルアニオンの吸収は電極での同時酸化及び溶液中における不可逆性が存在するため、電気化学的手法での分光測定では取得できなかった。

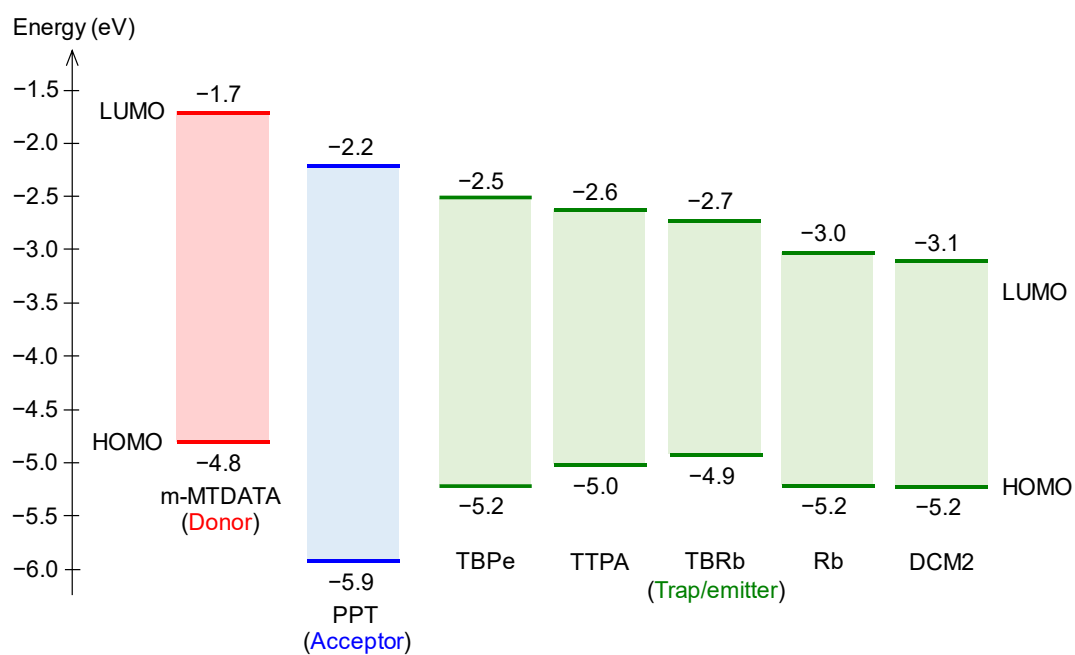


図 5.17. 本研究で用いた化合物の HOMO および LUMO のエネルギーレベル。
LUMO は CV 測定から算出し、HOMO は溶液サンプルにおける吸収スペクトルの吸収端の値を利用して算出した。

5.4.7. LPL および PSL スペクトル

図 5.18 に、各サンプルの PSL(赤線) 及び LPL(黒線) の発光スペクトルを示す。Rubrene 添加時と同様に、全てのサンプルでスペクトル形状に差異は生じなかった。

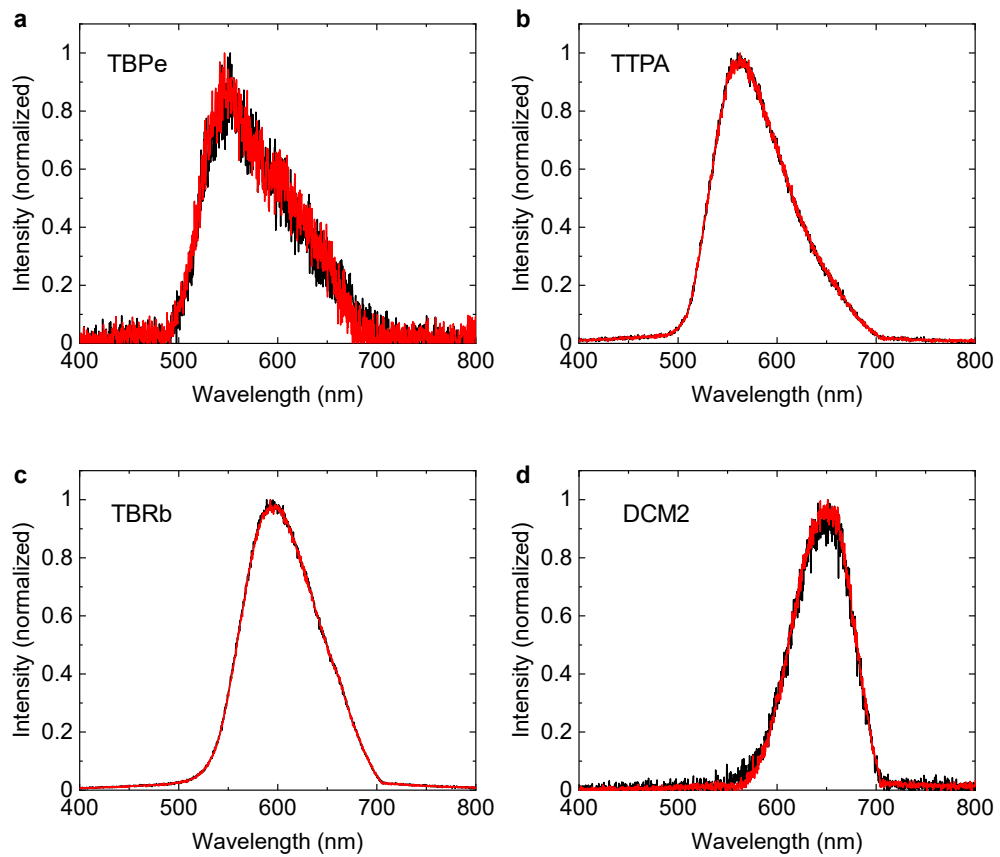


図 5.18. (a-d) 各トラップ/エミッター分子(1 mol%) が添加された PPT (98 mol%)/m-MTDATA(1mol%) のブレンドフィルムの LPL 及び PSL スペクトル。UV 光および NIR 光の波長はそれぞれ 365 nm および 810 nm。全てのスペクトルで、500 nm よりも短波長と 700 nm より長波長域の発光はフィルターによって除去されていることに注意せよ。

5.4.8. PSL の磁場効果

図 5.19a に、PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1mol%) フィルムにおける LPL と PSL の外部磁場依存性を示す。外部磁場は 30 mT を 0.25 Hz の周期で印加した。LPL と PSL のそれぞれで磁場効果が確認された。磁場効果の強度 χ_{LPL} 及び χ_{PSL} は式 (5-3) と (5-4) を用いて算出した。図 5.19b,c は LPL と PSL の各時間でそれぞれの χ を示す。得られた結果から、PSL および LPL で磁場効果特性は変化しないことが判明した。

$$\chi_{LPL}(B) = \frac{LPL(B, t) - LPL(0, t)}{LPL(0, t)} \quad (5-3)$$

$$\chi_{PSL}(B) = \frac{PSL(B, t) - PSL(0, t)}{PSL(0, t)} \quad (5-4)$$

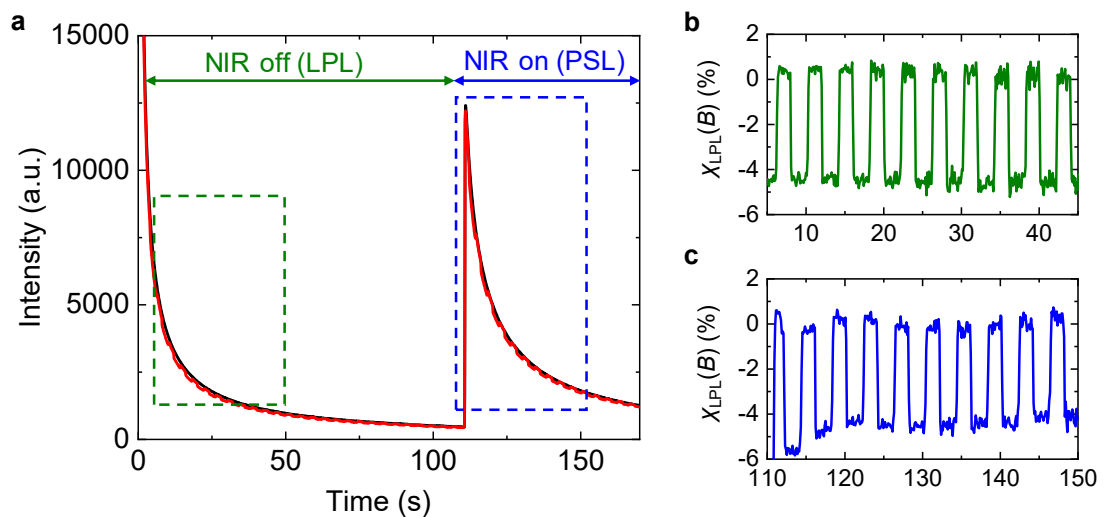


図 5.19. (a) PPT (98 mol%) / m-MTDATA (1 mol%) / Rubrene (1mol%) フィルムにおける LPL 及び PSL の磁場効果。磁場は 0.6 mT と 30 mT を交互に印加した。UV 光および NIR 光の波長はそれぞれ 365 nm および 800 nm。 (b) LPL の経過時間における χ_{LPL} の強度。 (c) PSL の経過時間における χ_{PSL} の強度。

4章で示したように、磁場効果 χ_{LPL} の絶対値の大きさは、遅い過程に由来する発光と速い過程に由来する発光の割合で決定される (図 4.19)。近赤外光による刺激は、脱トラップ速度 k_{detr} を増加させるため、 ${}^1\text{CSS}_{long}$ から ${}^1\text{CT}$ および ${}^1\text{CSS}_{short}$ への遷移速度のどちらも向上させる。これは ${}^1\text{CSS}_{long}$ 由来と ${}^1\text{CSS}_{short}$ 由来の発光の両方の増加を導くため、磁場効果の絶対値は変化しなかったと考えられる。

5.5.結論

図 5.20a に示すように、本材料は CSS のスピン状態を磁場で制御し、 ^1CSS 状態の発光種への遷移を近赤外光で制御することが可能である。磁場はスピン変換の阻害をおこない、近赤外光は脱トラップを促進する (図 5.20b)。また、本材料は室温で最大 1 週間一定量の電荷を蓄積し、多色化展開も可能である。このような、UV 光による書き込み、NIR 光刺激による読み出しは、磁場による発光強度の調節は、有機光学データストレージ、セキュリティインク、バイオイメージング用の発光プローブなど、多くのアプリケーションに応用の可能性を有する。また、長寿命 RIP のスピン状態の制御は、次世代技術であるスピネレクトロニクス分野の可能性を広げた。

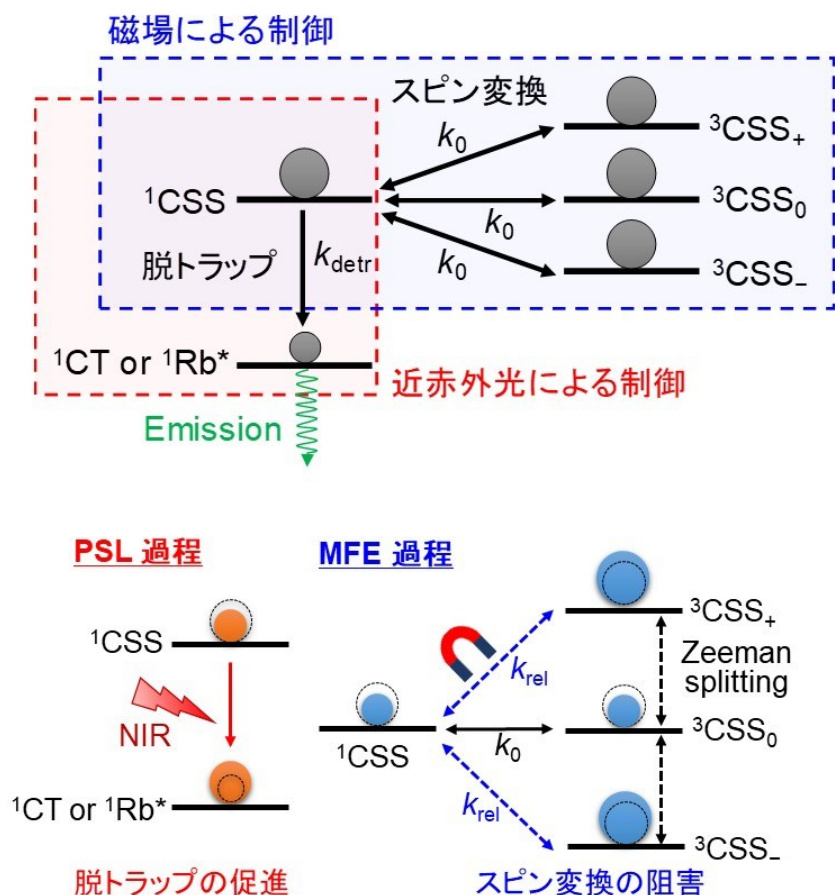


図 5.20. (a) 一重項および三重項 CSS のスピン変換と脱トラップ過程を示す模式図. (b) PSL 過程および MFE 過程の原理を簡潔に表した模式図.

参考文献

1. Cho, J. H. *et al.* Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nat. Mater.* **7**, 900–906 (2008).
2. Kaltenbrunner, M. *et al.* An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature* **499**, 458–463 (2013).
3. Sekitani, T., Zschieschang, U., Klauk, H. & Someya, T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat. Mater.* **9**, 1015–1022 (2010).
4. Yan, H. *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **457**, 679–686 (2009).
5. Kato, M., Ito, H., Hasegawa, M. & Ishii, K. Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order. *Chem. - A Eur. J.* **25**, 5105–5112 (2019).
6. Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K. & Kobatake, S. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* **114**, 12174–12277 (2014).
7. Hosono, N. & Kitagawa, S. Modular Design of Porous Soft Materials via Self-Organization of Metal-Organic Cages. *Acc. Chem. Res.* **51**, 2437–2446 (2018).
8. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **8**, 506–514 (2014).
9. Xing, G. *et al.* Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.* **13**, 476–480 (2014).
10. Kabe, R. & Adachi, C. Organic long persistent luminescence. *Nature* **550**, 384–387 (2017).
11. Jinnai, K., Kabe, R. & Adachi, C. Wide-Range Tuning and Enhancement of Organic Long-Persistent Luminescence Using Emitter Dopants. *Adv. Mater.* **30**, 1–6 (2018).
12. Nishimura, N., Lin, Z., Jinnai, K., Kabe, R. & Adachi, C. Many Exciplex Systems Exhibit Organic Long-Persistent Luminescence. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1–6 (2020).
13. Lin, Z., Kabe, R., Nishimura, N., Jinnai, K. & Adachi, C. Organic Long-Persistent Luminescence from a Flexible and Transparent Doped Polymer. *Adv. Mater.* **30**, 1–5 (2018).
14. Lin, Z., Kabe, R., Wang, K. & Adachi, C. Influence of energy gap between charge-transfer and locally excited states on organic long persistence luminescence. *Nat. Commun.* **11**, 1–7 (2020).
15. Alam, P. *et al.* Two Are Better Than One: A Design Principle for Ultralong-Persistent Luminescence of Pure Organics. *Adv. Mater.* **32**, 1–7 (2020).
16. Du, J. & Poelman, D. Red-Light-Activated Red-Emitting Persistent Luminescence for Multicycle Bioimaging: A Case Study of CaS:Eu²⁺, Dy³⁺. *J. Phys. Chem. C* **124**, 16586–16595 (2020).
17. Zhuang, Y., Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. *Opt. Mater. (Amst)*. **36**, 1907–1912 (2014).
18. Xu, J. & Tanabe, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *J. Lumin.* **205**, 581–620 (2019).
19. Fan, C. *et al.* Dibenzothiophene-Based Phosphine Oxide Host and Electron-Transporting Materials for Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes through Compatibility Optimization. *Chem. Mater.* **27**, 5131–5140 (2015).
20. Pang, Z. *et al.* Manipulation of Emission Colors Based on Intrinsic and Extrinsic Magneto-Electroluminescence from Exciplex Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Photonics* **4**, 1899–1905 (2017).
21. Jinnai, K., Nishimura, N., Kabe, R. & Adachi, C. Fabrication-method independence of organic long-persistent luminescence performance. *Chem. Lett.* **48**, 270–273 (2019).
22. Saeki, A., Seki, S., Takenobu, T., Iwasa, Y. & Tagawa, S. Mobility and dynamics of charge carriers in rubrene single crystals studied by flash-photolysis microwave

- conductivity and optical spectroscopy. *Adv. Mater.* **20**, 920–923 (2008).
23. Namatame, M. *et al.* Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping. *Appl. Phys. Lett.* **110**, (2017).
 24. Abate, A. *et al.* Protic ionic liquids as p-dopant for organic hole transporting materials and their application in high efficiency hybrid solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13538–13548 (2013).
 25. Lee, H., Yang, N. & Cohen, A. E. Mapping nanomagnetic fields using a radical pair reaction. *Nano Lett.* **11**, 5367–5372 (2011).
 26. Karabunarliev, S., Gherghel, L., Koch, K. H. & Baumgarten, M. Structure and optical absorption of oligorylenes upon doping. *Chem. Phys.* **189**, 53–65 (1994).

第 6 章

総括

本研究全体を通しての目的は以下に示すように、発光に関与する磁場効果に基づいた分析技術の開発を行い、未解明の有機蓄光材料のダイナミクス解明と新規機能性材料の開拓を行うことであった。

1. ラジカル対機構の磁場効果を応用した分析技術の開発 (3 章)。
2. 有機蓄光材料のダイナミクス解明 (4 章)。
3. 解明されたダイナミクスに基づく新規材料の開拓 (5 章)。

3 章では、ラジカル対機構の磁場効果を応用した分析技術の開発を行った。磁場効果を利用した既存のイメージング技術は、ミクロな磁性材料の磁束密度のマッピングや、磁場に応答する化学種の空間イメージングなどがあげられる。これらはいずれも磁場に対する応答のイメージングであった。本研究は、磁場応答のイメージングではなく、磁場の応答に付随した情報 (極性・分子運動性) を可視化するものであり、磁場効果を応用した分析技術の一つの可能性を示した。また、これまでの有機半導体の磁場効果研究は、マクロ系で測定された結果に基づくものであり、ミクロな構造の影響などは全て平均化されていた。本手法は有機半導体における構造欠陥や材料の粒径、結晶性と磁場効果特性の対応付け、もしくは構造的要素の影響を排除することが可能である。したがって、磁場応答のイメージングという観点からは固体材料へ適用が可能であり、固体材料の磁場効果分析の一つの手段として用いられることが期待される。

また、これまでに脂質二重膜中の分子運動性や粘性といったパラメーターはよく研究されていた。これらのパラメーターは、光学画像との対応付けをする場合は視覚から得られる情報に頼るものであった。蛍光寿命などの物理量から算出された粘性情報はマクロ系で測定されているため、光学画像と対応付けが可能な手法はほとんどなかった。本研究では、発光磁場効果という物理量から得られた分子運動性と光学画像の対応付けから、脂質二重膜の高曲率面における分子運動性の抑制を証明した。本手法は脂質二重膜のみならず、多孔質材料などの固体系にも適用できる。

一方で、本測定手法は電磁石ないし永久磁石を利用しているために印加可能な磁束密度には限界がある。今後、本測定手法で超電導磁石などを用いた高磁場印加が可能となれば、レベルクロッシング機構や高磁場効果のような現象と光学画像と

の対応付けが可能となり、有用性は更に広まることが予測される。本測定は EM-CCD の取り込み時間の技術的な問題により、ナノ秒やマイクロ秒といったタイムスケールで生じた過渡種の磁場効果測定を行うことができない。このような技術的な問題にブレイクスルーがあった場合、発光寿命などの物理量と磁場効果に対応付けしたイメージングが可能になり、光学画像情報の更なる深化が望まれる。

4 章では、有機蓄光材料のダイナミクス解明を行った。これまで有機蓄光材料に蓄積されたラジカルイオン対が、どのようなスピン状態分布で存在し、電荷と正孔がどの程度離れているのかといった情報は解明されていなかった。有機 EL 材料における 75% の三重項の有効活用のために重原子効果や熱活性による逆項間交差が利用されてきたことから、スピン状態分布は非常に重要な情報である。本研究では磁場効果の解析から、蓄光過程において三重項の分布は一重項よりも多いことを示し、逆項間交差過程が重要であることを証明した。また、具体的な数値を出すには至らなかったが、電荷と正孔は交換相互作用 J が無視できる程度の距離まで離れていることを明らかにした。これは形成される電荷が自由に拡散していることを意味している。

ドーパント分子はトラップサイトとして機能して蓄光寿命を向上させることが示唆されていたが、 m 値から推測されたものであった。本研究によって、ドーパントがトラップサイトとして機能していることの間接的な証拠や、脱トラップ速度のタイムスケールがスピン緩和速度よりも遅いことを示した。加えて、蓄光過程においてドーパント分子は FRET によってのみ励起されると考えられていたが、超交換機構のホール移動による発光過程の存在が明らかにされた。

本研究は蛍光顕微鏡を活用することで蓄光ブレンド膜の構造的影響を排除し、純粋な膜中でのラジカルイオン対のダイナミクス解明を行った。有機蓄光材料は結晶化やポリマー化がされるなどして、ミクロな構造因子的要素は多様化している。磁場効果の蛍光顕微鏡イメージングは、結晶性・膜厚・粒径・クラックのような構造的特徴と磁場効果の相関を調べることで、更に発展していくことが予測される。また、現状の蛍光顕微鏡系では温度の変調範囲が限られているため、磁場効果の活性化エネルギーを求めるまでには至らなかった。クライオ蛍光顕微鏡を用いた磁場効果測定が開発されれば、より詳細な磁場効果のメカニズムが明らかになると予測

される。

5章では、4章で解明されたダイナミクスに基づいて新規機能性材料の開拓を行った。これまでに輝尽発光を示す材料は金属元素を含有するものしか存在しなかった。無機輝尽発光材料はレアアースを必要とし、作成には高温の焼結過程が必要であった。本研究では有機輝尽発光材料を開発することに世界で初めて成功した。UV光による書き込みと近赤外光による読み出しは、有機物のみを使用した光学ストレージ、生細胞観察におけるプローブ分子、感光板などへの応用が期待される。加えて、トラップ/エミッター分子を変えるだけで色調の変化が可能である。

また、従来の無機輝尽発光材料では、重原子効果によるスピン緩和速度の高速化により、磁場による発光強度の制御は不可能であった。有機輝尽発光材料は、有機物のみを用いているために比較的遅いスピン緩和速度を有するため、磁場による発光制御を可能とした。磁場による長寿命ラジカルイオン対のスピン状態分布制御は、スピントロニクス分野に新たな可能性を広げるものである。

蓄光材料の観点からは、低温条件下では脱トラップが抑制されることが推測されていたが、PSLによる読み出しによってこれを証明した。PSLによる電荷量の読み出しは、蓄積された電荷の長期保存を研究する上では、中心的な役割を果たすことが予測される。

有機輝尽発光材料の更なる発展としては、結晶化・粒子化などが考えられる。本研究で取り扱った有機輝尽発光材料は大気条件下で酸素による酸化が生じてしまう。有機蓄光材料では結晶化による酸素に対する耐性を獲得することが報告されているため、結晶化によって酸素に対する耐性の獲得が成されれば、汎用性が向上することが見込まれる。同様に、メモリ材料への応用展開を考える場合は、粒子化による単一素子化などが期待される。また、刺激光の波長はトラップ分子のラジカルアニオンの吸収に依存するため、複数の吸収波長が異なるトラップ分子を用いることで、ラジカル種の選択励起による発光色制御が可能な材料の開発が期待される。

本研究を通して、発光磁場効果と顕微鏡を組み合わせた技術が、脂質二重膜や有機半導体材料のダイナミクス解明に有用であることが示せた。また、有機蓄光材料における磁場効果解析から得られた情報は、効率向上や有機輝尽発光材料以外の

新規材料開拓にも役に立つと考えられる。そして、長寿命ラジカルイオン対のトラップ分子を用いた長期保存、赤外光による電荷の取り出し、磁場によるスピン状態分布の制御は大きな可能性を有しており、今後の有機半導体に大きなインパクトを与えると考えられる。

業績一覧

論文

1

櫻井 学、小堀 康博、立川 貴士

査読あり

The Journal of Physical Chemistry B, American Chemical Society, Volume 123, Issue 43, pp 10896-10902, 2019.

Structural Dynamics of Lipid Bilayer Membranes Explored by Magnetic Field Effect Based Fluorescence Microscopy

2

櫻井 学、嘉部 量太、婦木 正明、Zesen Lin、陣内 和哉、小堀 康博、安達 千波
矢、立川 貴士

Organic Photostimulated Luminescence: Bimodal Manipulation of Long-Lived Trapped Charges

査読中

謝辞

本研究を進めるにあたり、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの立川貴士准教授には、指導教員ならびに本論文の主査として多くのご指導、ご助言を頂きました。深く感謝申し上げます。また、本論文の副査として日頃より多くのご指導、ご助言を頂きました、神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの小堀康博教授、富永圭介教授に深く感謝申し上げます。そして、CV測定、溶液中のラジカル種の吸収スペクトル測定、蓄光ブレンド膜の蛍光寿命測定の実験にご協力いただきました九州大学の安達千波矢教授、陣内和哉さん、沖縄科学技術大学院大学の嘉部量太准教授、Zesen Lin 博士に厚くお礼申し上げます。最後に、研究活動の細かいサポートをして頂きました喜多恵さん、研究生活を共に過ごしてきた研究室のメンバーにも厚くお礼申し上げます。