

物性化学 第5回

発光

蛍光・燐光・Electro Luminescence (EL)

前回，光と物質の相互作用として「光の吸収」に関する講義を行った。

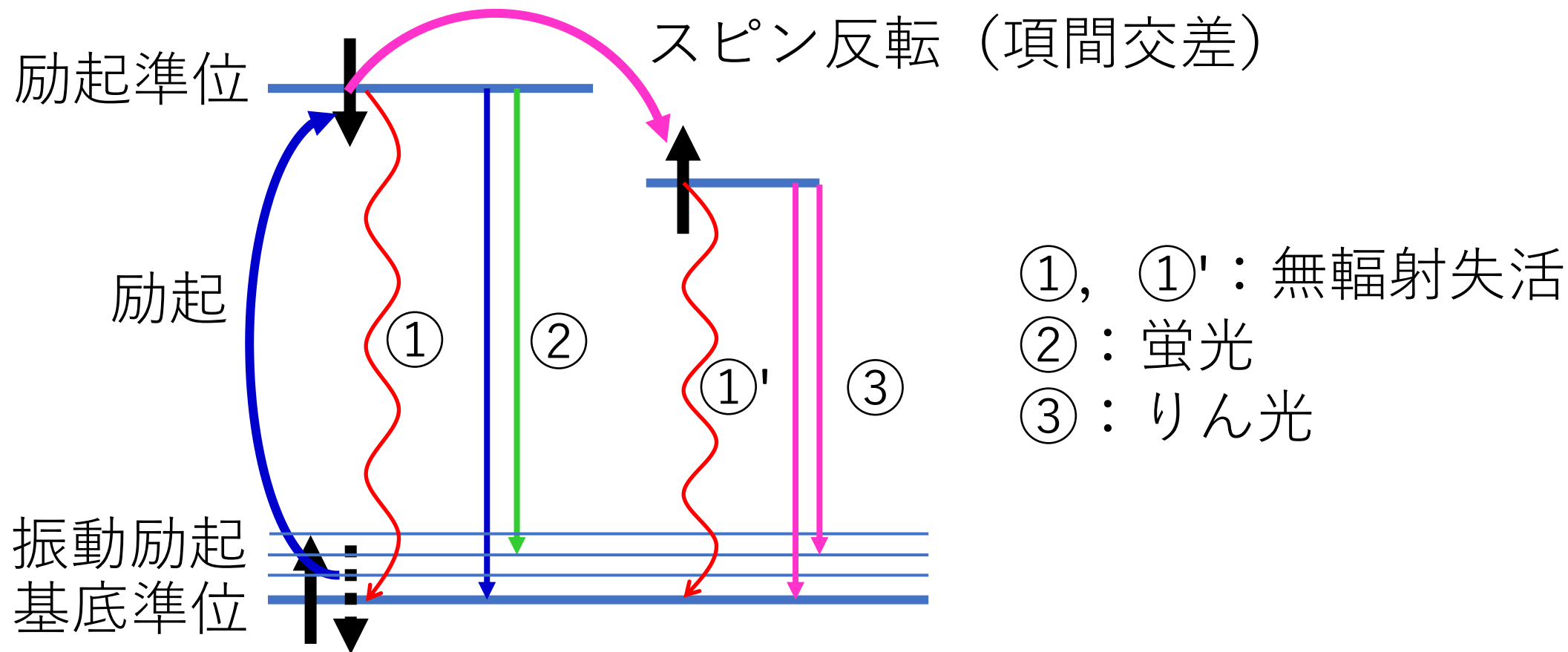
実際の社会において，光の吸収と同じように重要になってくる特性が，「光の放出」，つまり発光である。

発光は，基本的には吸光の逆過程となる。

吸光：分子が光のエネルギーを吸って，
高いエネルギー準位に電子が移る。

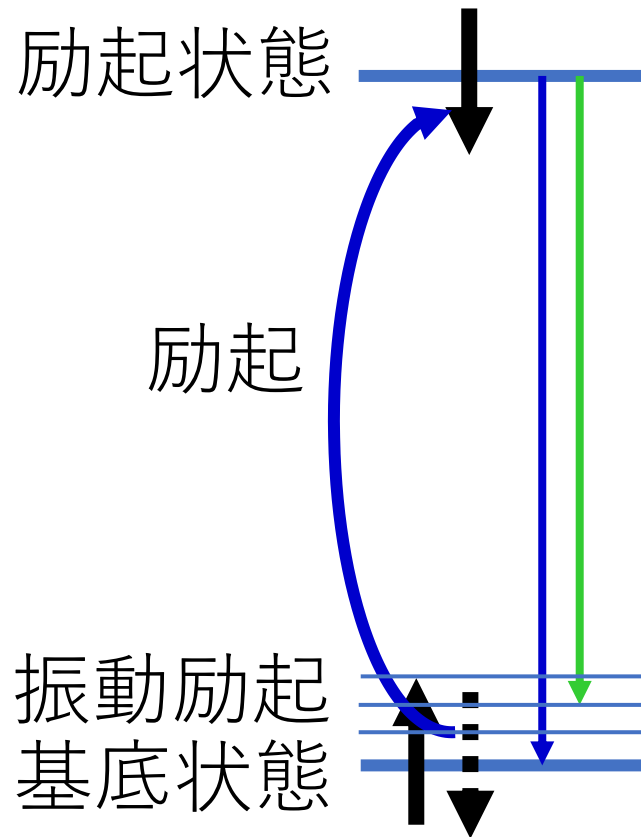
発光：電子励起状態の分子が光を放出して，
低いエネルギー準位へ電子が落ちる。

しかし，励起状態の分子からそのまま同じ波長の光が出てくるとは限らない．波長の長い（＝低エネルギー）光に変換されて発光したり，光以外の手段でエネルギーが逃げてしまって光らない，という事も多い．



荧光

1. 蛍光：何らかのエネルギーにより励起状態となった分子が、そのエネルギーを迅速に光として放出する。



光による励起：

原則としてスピンはそのまま

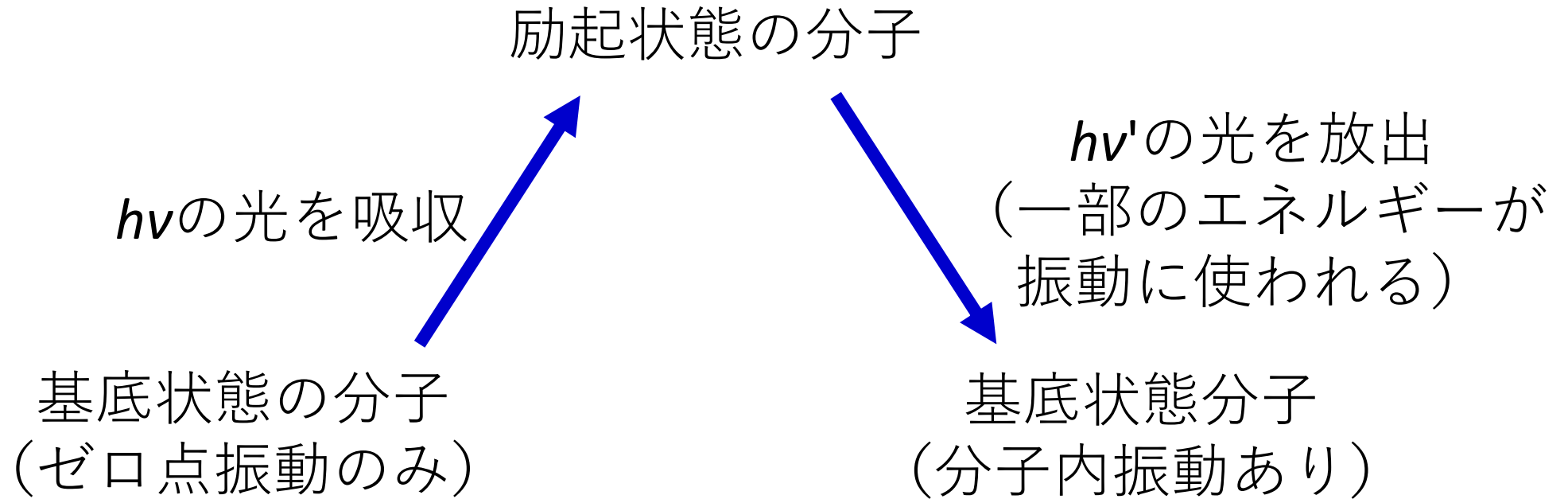
光による発光：

逆過程 = スピンはそのまま

蛍光： $\uparrow\downarrow$ のペアから $\uparrow\downarrow$ へ
(スピンの保存 = 起きやすい)

無輻射失活が無ければ、励起分子は「迅速に」蛍光を発して、基底状態に戻る(ナノ秒～マイクロ秒程度)。

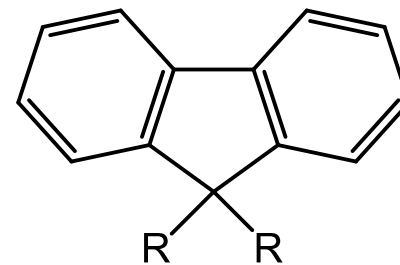
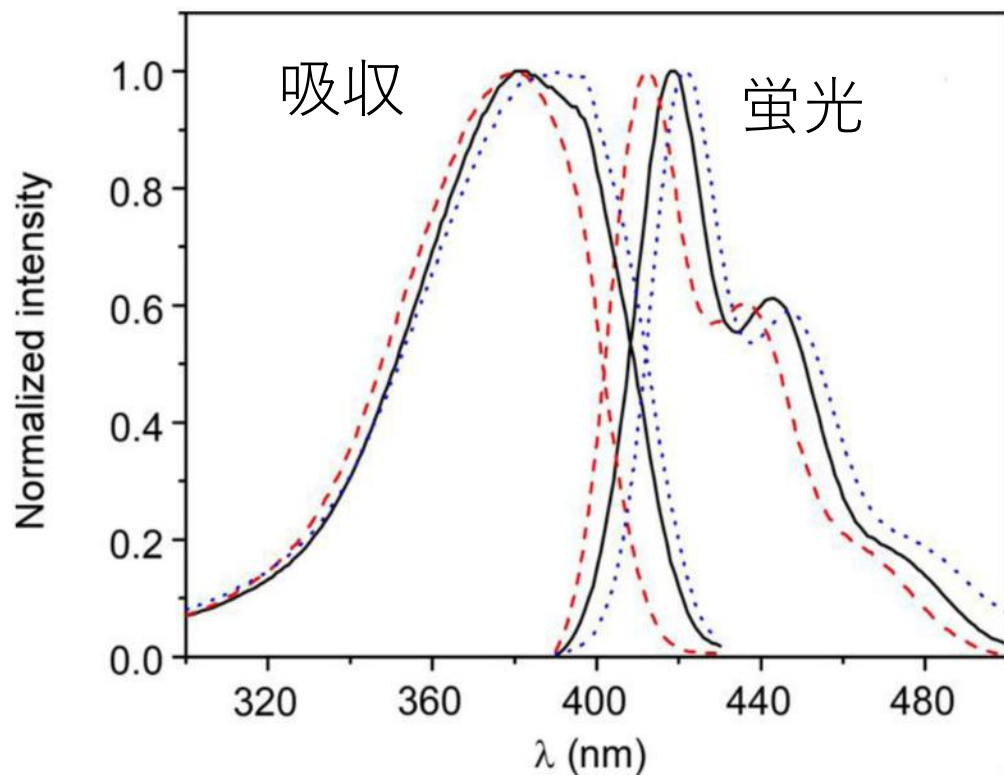
蛍光を発する際には、エネルギーの一部が振動の励起に使われることにより、吸収した光よりも波長が長い光（＝エネルギーが低い光）を放出することも多い。



分子内振動：数百～4000 cm^{-1} 程度のエネルギー
(大雑把に、 $2\sim 8 \times 10^{-20}$ J程度)

可視光のエネルギー：400 nmの光で、 5×10^{-19} J程度

例：Fluorene誘導体の吸収および蛍光スペクトル

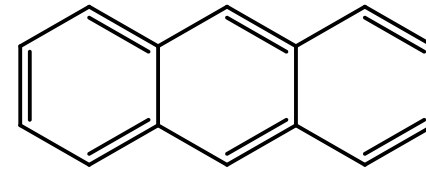
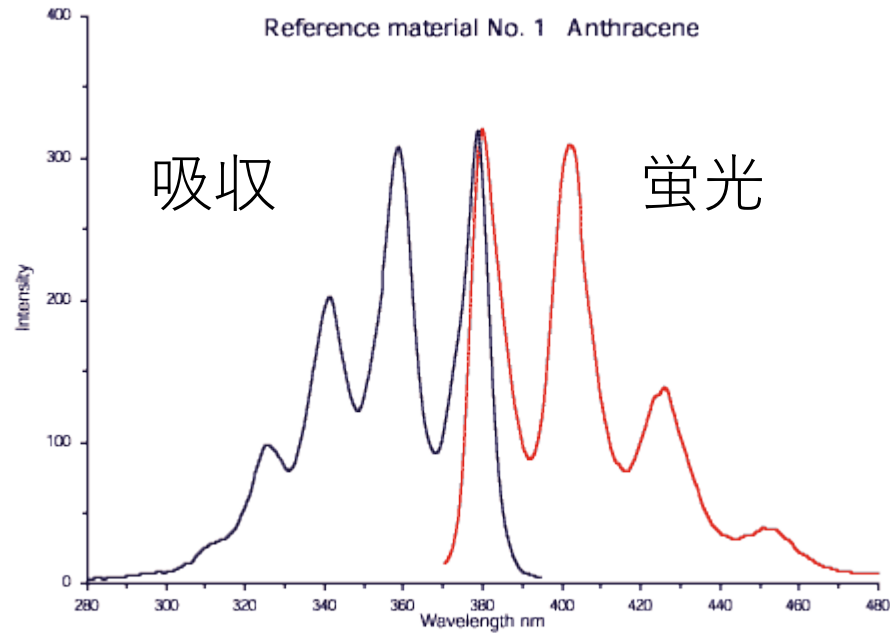


Materials **2014**, 7(3), 2120-2140



大阪ガス・フロンティアマテリアル研究所
展示パネル

例：Anthraceneの吸収および蛍光スペクトル

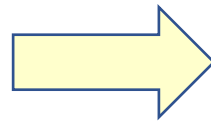


http://www.starna.co.uk/ukhome/d_ref/f_ref/flou_p4.htmlより

通常光



紫外光



<https://www.youtube.com/watch?v=5xdJmCvqd9U>

蛍光分子の用途（一例）

- 蛍光ペン
周囲の紫外線や可視光を吸収し，特定の波長で発光することで，その色で輝く．
- 蛍光増白剤
紫外線を吸収し青白い光を出す蛍光色素を用いる事で，衣類や紙（等）をより白く（青白く）見せる．
- 生物系の顕微鏡観察等
特定の分子などに結合する蛍光色素を細胞内に導入し紫外光を照射すると，その分子がいる場所のみが光る．これを利用し，特定の分子やタンパク質の分布や発現の状況を調べられる．

- 照明

蛍光灯：放電により水銀が励起され紫外線を放出。その紫外線で各種蛍光塗料が光ることで白色光に。

LED：LED素子から青や紫などの短波長の光が発生。それを蛍光塗料に当てることで一部を波長変換し、白色光に。

- 色素レーザー（最近ほぼ使われない）

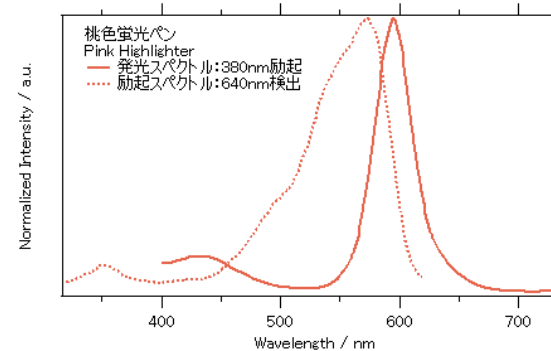
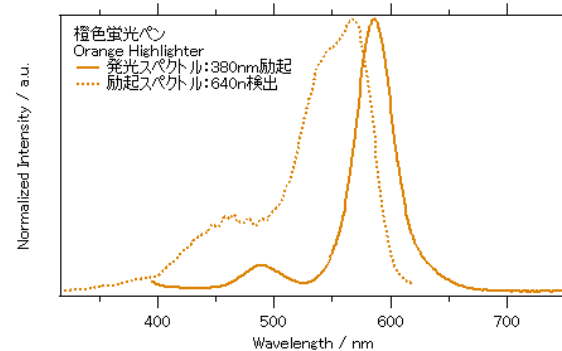
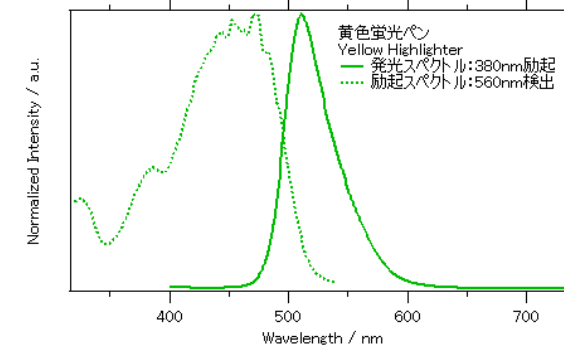
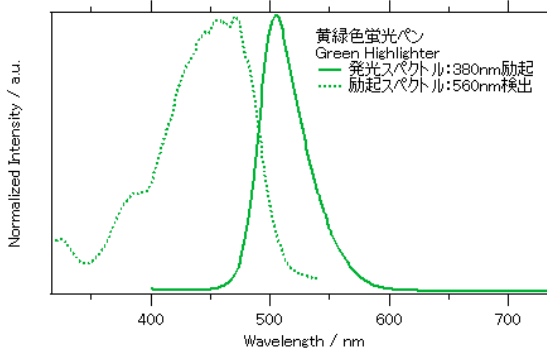
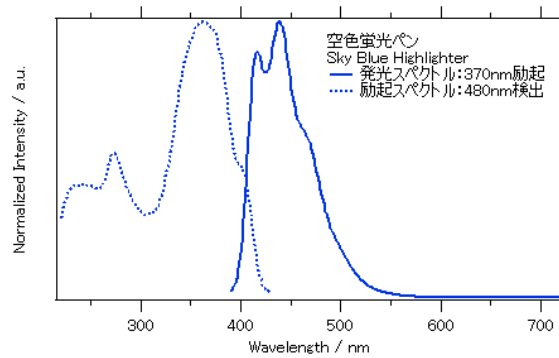
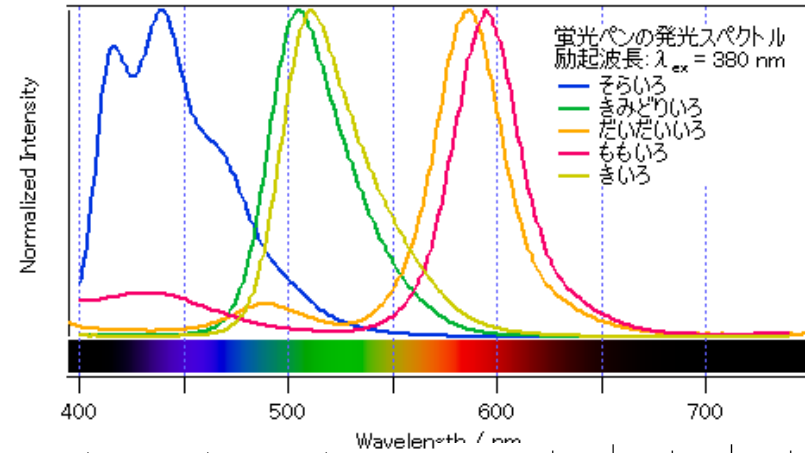
蛍光分子を何かのエネルギーで励起し、そこからの蛍光を使いレーザー発振を行う。色々な発光波長が選べるが、色素溶液の入れ替え・洗浄が面倒。

- 化学センサー

特定のイオンや化学種と結合したときだけ蛍光を発する分子を利用。医療での診断や、特定イオンの検出に。

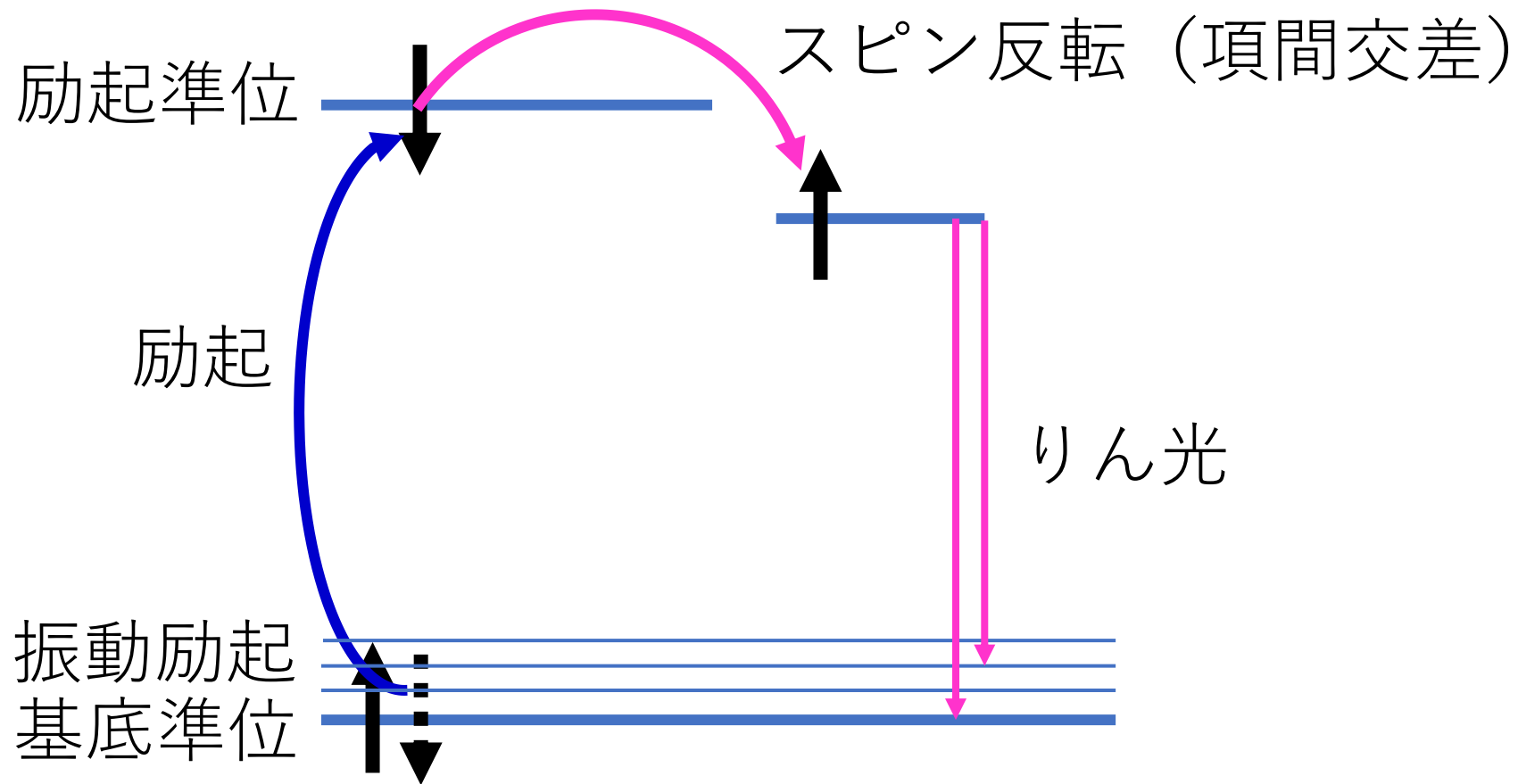
例：蛍光ペンのスペクトル

(<http://t.nomoto.org/spectra/000698.html>)



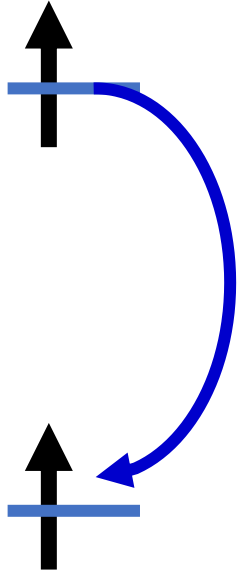
磷光 (りん光)

2. 燐光



三重項状態（↑↑のペア）からの緩和

→ スピンが反転しつつ落ちないといけない



発光過程において通常はスピンの向きは保存

※スピンが反転する過程は原則として禁止となるため、確率は低い

スピン-軌道相互作用の存在によりわずかに禁制が破れスピン反転しながらの発光が可能になる。ただし、その確率はかなり低い。

→ 励起状態からの緩和が遅くなる

（偶然発光して落ちる確率が低いので、励起状態に居座る時間が長い）

りん光寿命：ミリ秒以上のことが多い（秒単位も珍しくない）

りん光のデモ (<https://www.youtube.com/watch?v=pjphYTBOYcM>)



どうすれば蛍光やりん光を示しやすい分子になる？

1. 吸収波長や発光波長を目的とする値に
→ 前回の色素のところの話と同様の手法
2. 無輻射失活を減らす
励起状態から，光を出さずに緩和してしまうパスをできるだけ減らす。
 - ・ 分子内の振動の効果
 - ・ 分子間でのエネルギー移動
 - ・ 酸素等外部分子へのエネルギーの流出を防ぐ
3. 吸光・励起を促進し，効率を上げる

無輻射失活を減らす

無輻射失活：分子の励起状態のエネルギーが，分子内振動や隣接分子へと逃げてしまい，最終的に熱になる．

1. 振動へのエネルギーの散逸を防ぐには.....
→ エネルギーの高い振動モードを減らす

ある振動を励起する際に，その振動モードを n 倍同時に励起する難易度は非常に高くなる（ $1/n!$ に比例）．

従って，あるエネルギー E があったときに，

$E/2$ のエネルギーが必要な振動を2個分励起するの
のに比べ，

$E/3$ のエネルギーが必要な振動を3個分励起する
のは非常に困難（＝そのような失活が起こりにくい）．

例えば、Nd(III)の長波長の発光は1781 nm（近赤外）だが、これはO-H伸縮振動（2933 nm）やC-H伸縮振動（3389 nm）といったエネルギーの高い振動のほぼ倍音になる。

このとき、励起状態のNd(III)はC-H結合やO-H結合に「振動2個分」のエネルギーを与え、光らずに緩和する可能性が高くなってしまう。

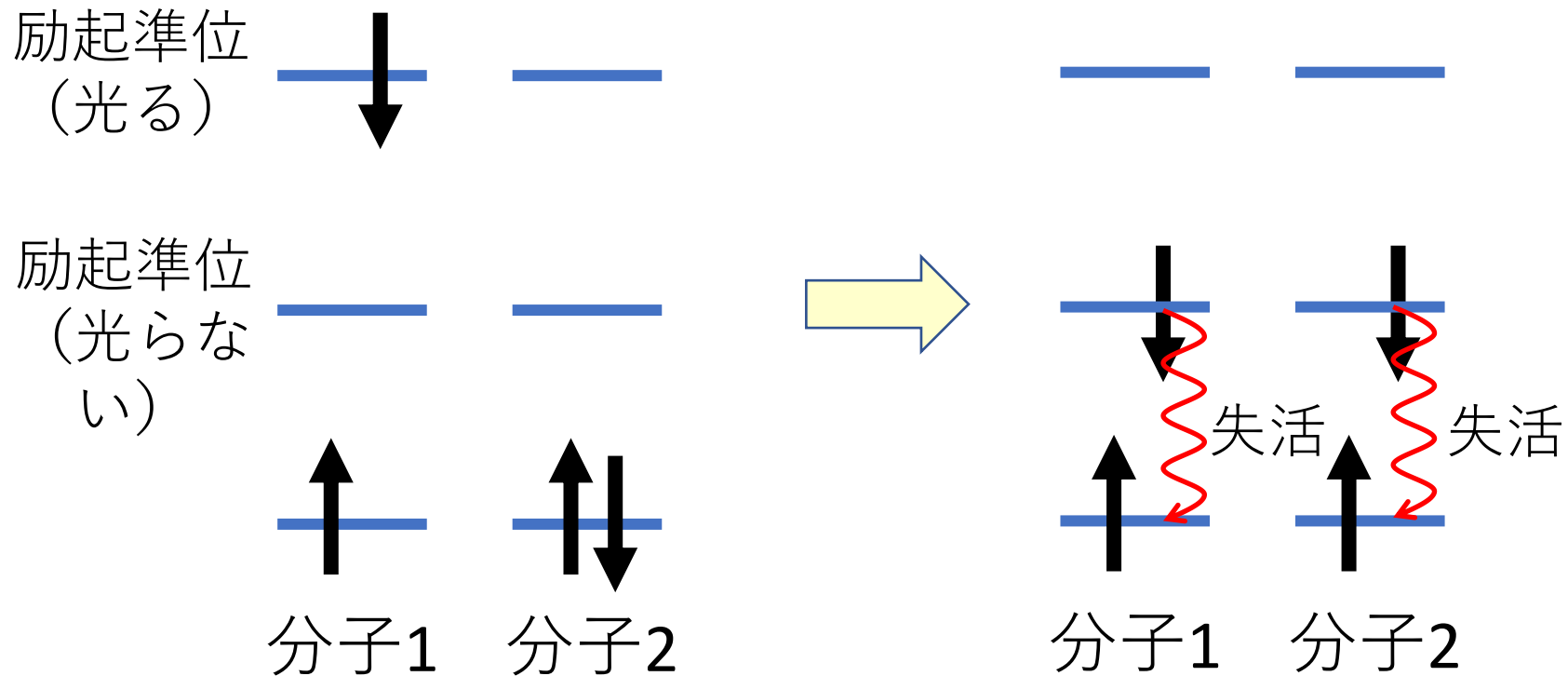
一方、C-HをFで置換したC-F結合の伸縮振動は10000 nmというかなり低いエネルギーに相当し、これを「5-6個分」同時に励起しないと、エネルギーを捨てることができない。これは非常に起こりにくい。

つまり、蛍光分子から「エネルギーの高い振動を起こす置換基等をできるだけ取り除く」ことが、無輻射失活を防ぐ一つの方法となる。

2. 隣接分子へのエネルギーの散逸を防ぐには.....

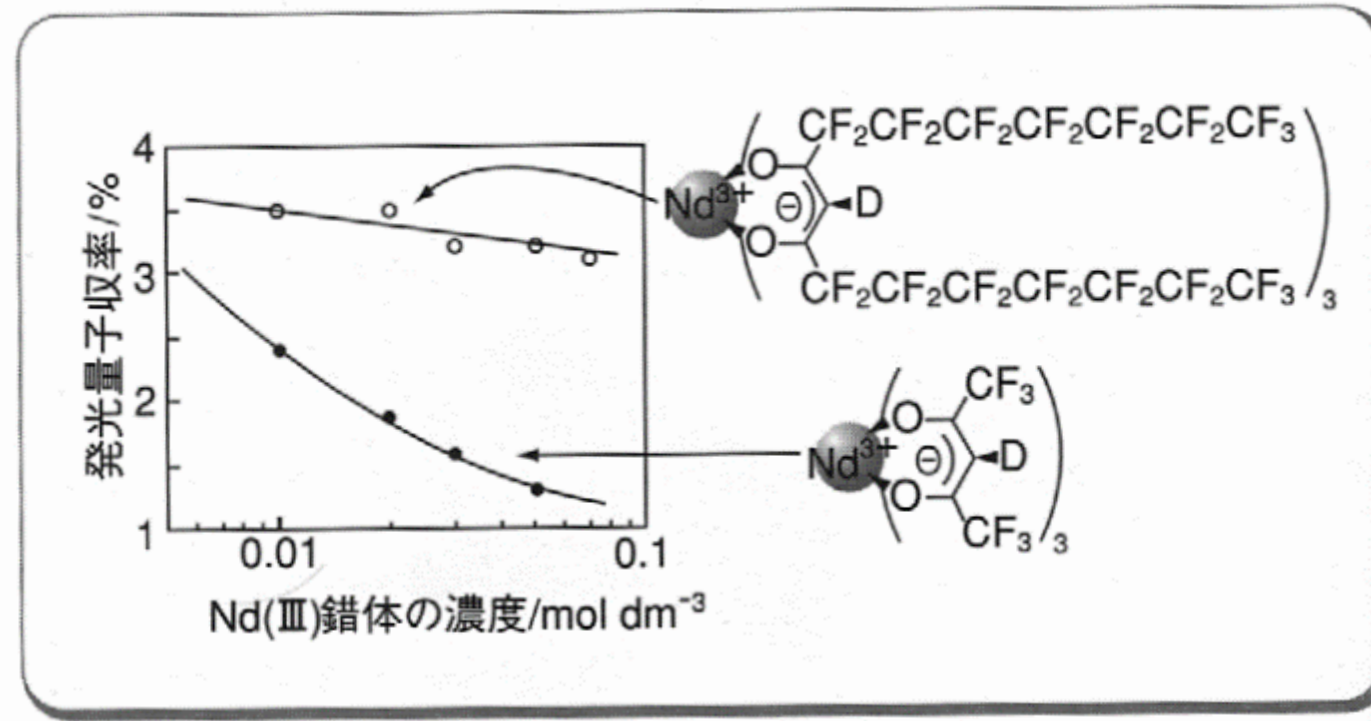
→ 分子間隔を広げる

蛍光分子が密に詰まっていると、隣接分子にエネルギーの一部を渡し、光りにくいより低い状態に緩和してしまうことが良くある。



そこで、隣接分子との距離を広げ、失活を防ぐ、といった事も行われている

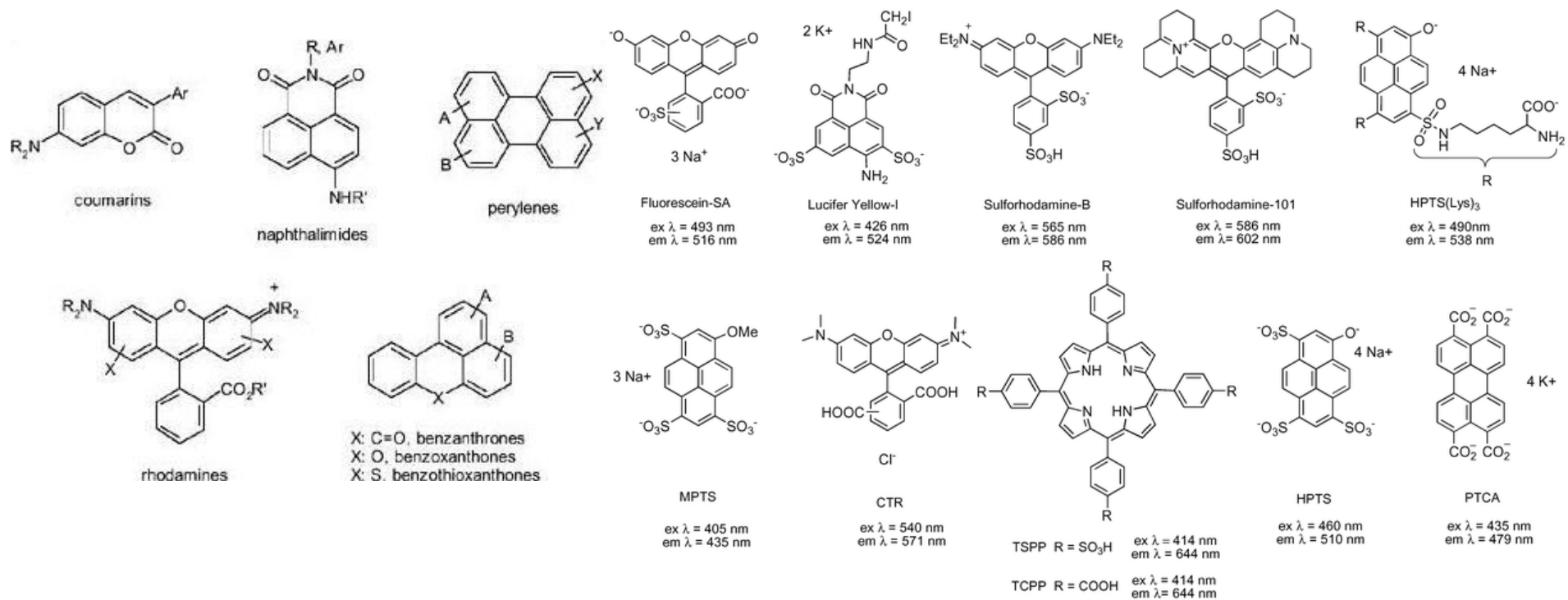
- 長い置換基で距離を開ける
- 蛍光部位周辺に邪魔な置換基を付け、ずらす
- 母材に薄い濃度でドーピングし、距離を開ける



ただ、無輻射失活過程などは（原理はともかく、実際の分子については）どうなるかは計算しにくいところも大きい。そのため、新しい骨格の蛍光・りん光分子の開発はなかなか大変だという。（したがって、既存の蛍光分子に置換基を入れるなどちょっと変化させた類縁体の開発が多くなる）

どんな蛍光・りん光分子があるのか？

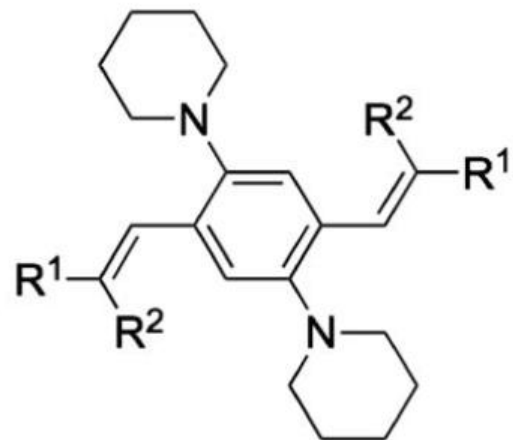
1. 純有機系



- 可視光あたりを出すために広い π 系を持つものが多い。
- 基本骨格が一つできると、置換基を変えて発光効率を上げたり波長を変えたりといったバリエーションが増やせる。

置換基による発光波長のコントロール例

1, 4-ビスアルケニル-2, 5-ジピペリジノベンゼン



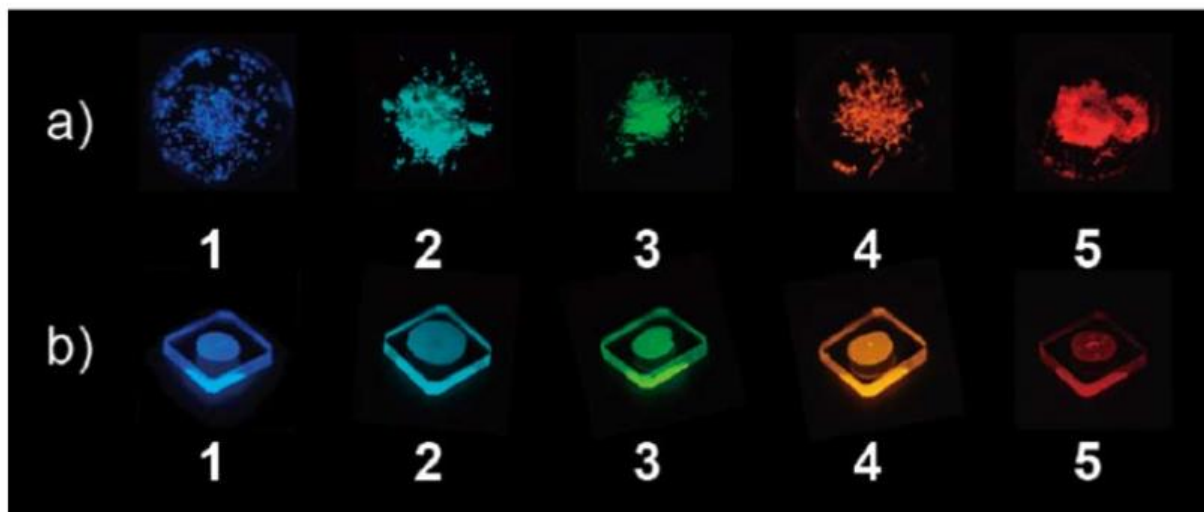
1 ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Me}$)

2 ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$)

3 ($R^1 = \text{CF}_3$, $R^2 = \text{H}$)

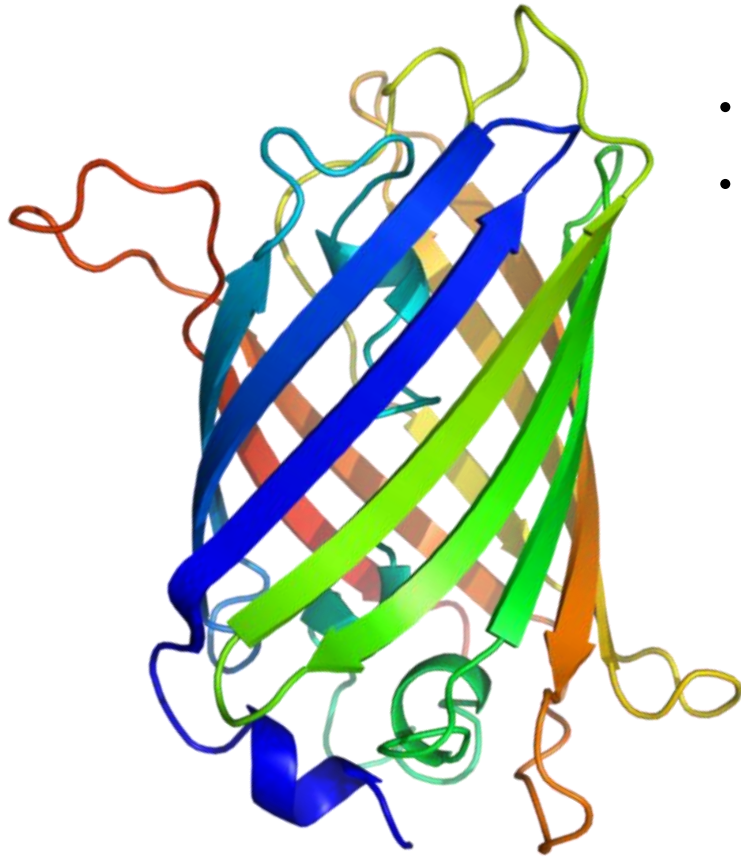
4 ($R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$, $R^2 = \text{H}$)

5 ($R^1 = \text{COMe}$, $R^2 = \text{COMe}$)

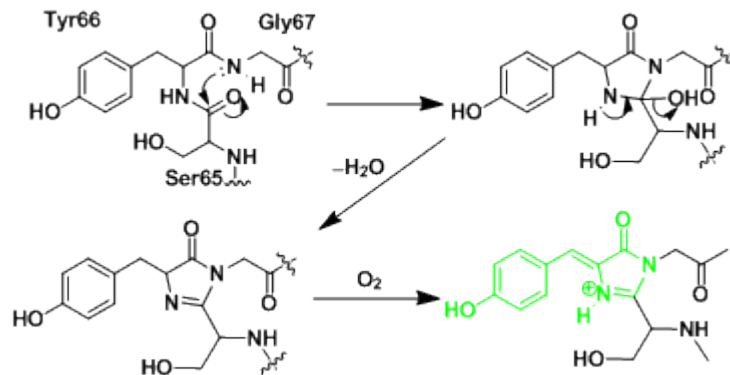


京都大学 清水正毅 先生（現 京都工芸繊維大）による研究

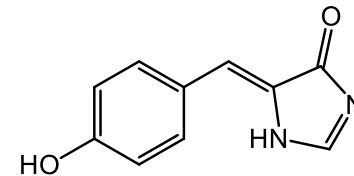
オワンクラゲの緑色蛍光タンパク質 (GFP, 2008年ノーベル化学賞)



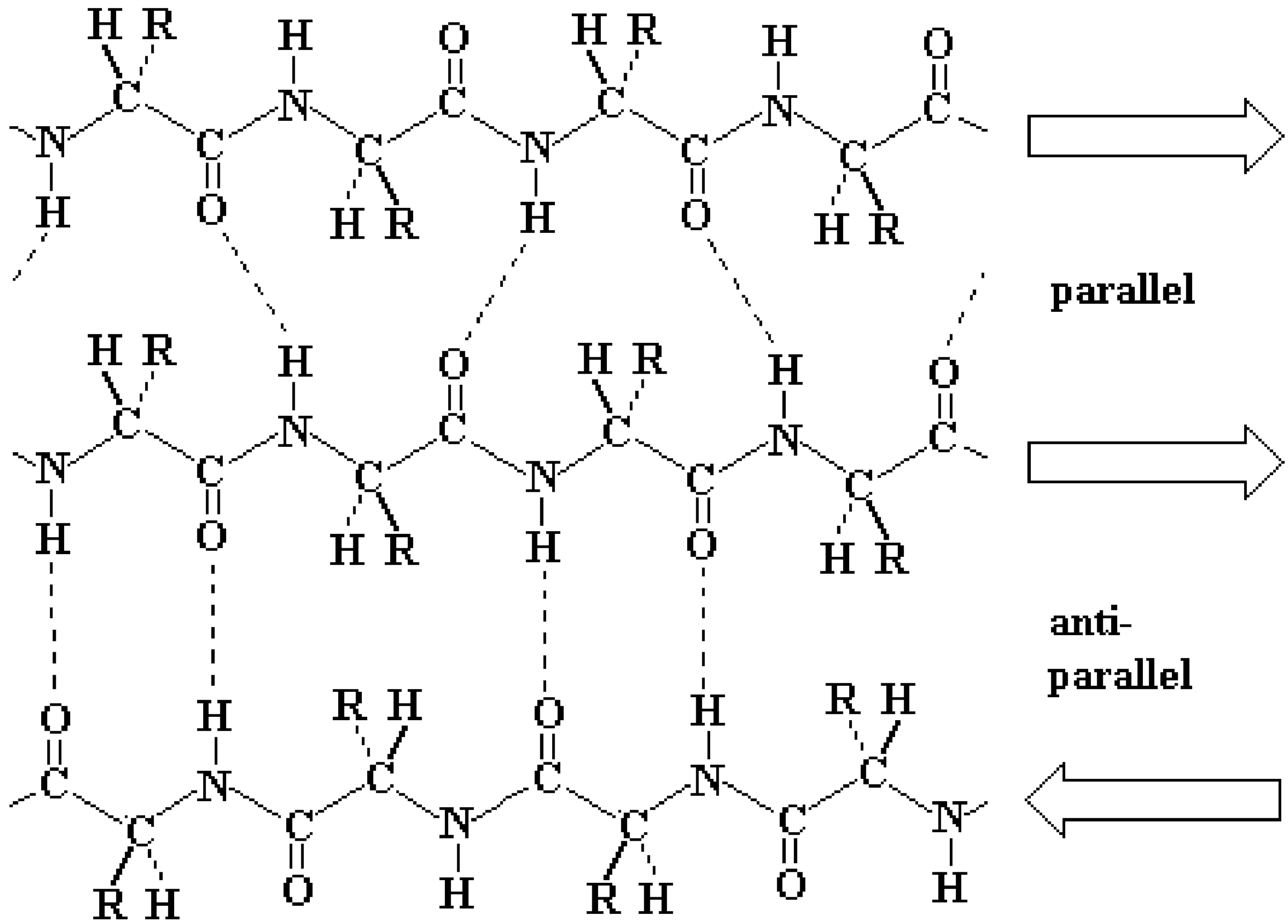
- 単体で蛍光を発することができる。
- 他のタンパク質をコードしている遺伝子に続けて導入可能
 - あるタンパク質が翻訳されると、そのタンパク質の末端にGFPがぶら下がる
 - 目的タンパクの発現の有無や発現箇所が蛍光で確認できる。
(優れたレポーター)



発光部位：樽型の中心に位置する
p-hydroxybenzylideneimidazolinone骨格



(3つのアミノ酸から、自発的に形成)



2. 金属錯体系

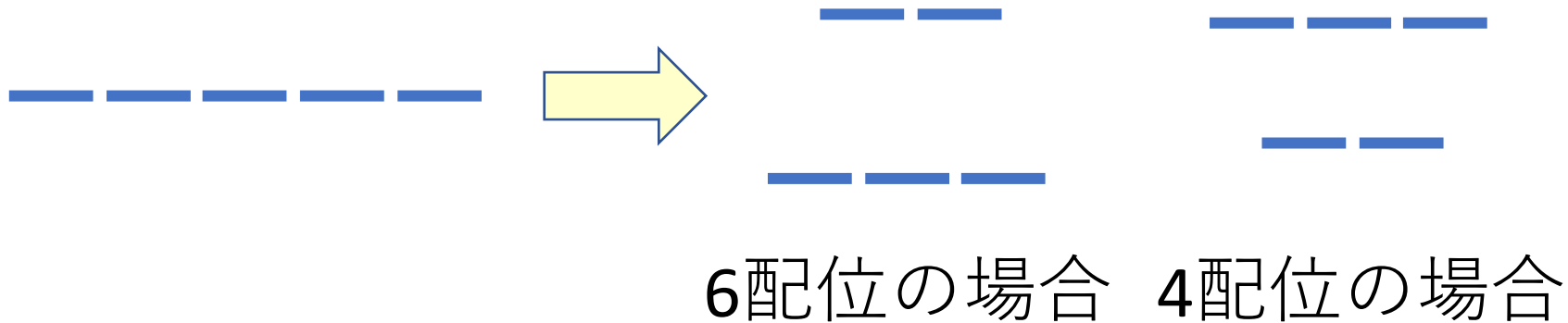
金属錯体を用いた蛍光・りん光物質は，主に以下の2種類に分けられる．

- ・ d系遷移金属錯体（多くのものは5d金属）
- ・ ランタノイド錯体（4f電子系）

それぞれ利点・欠点や，光らせるための工夫がある．

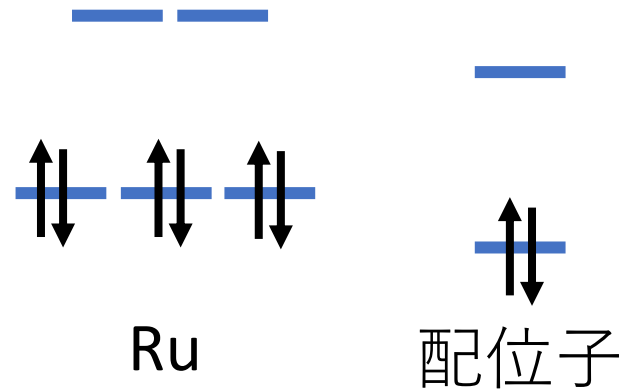
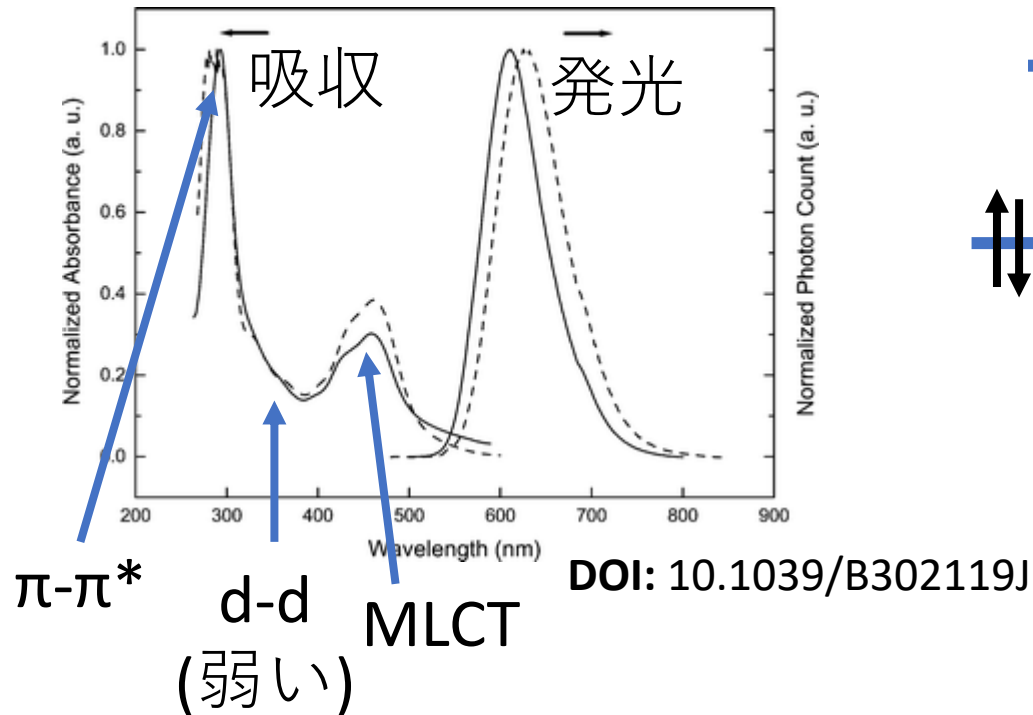
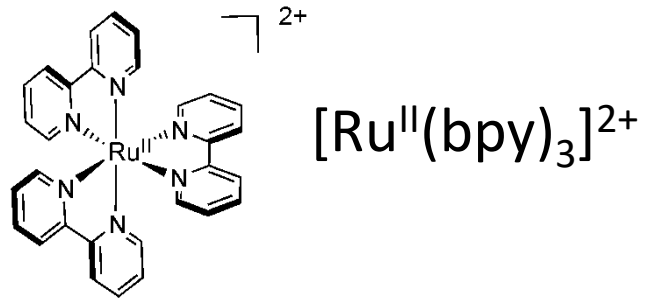
d系遷移金属錯体

d軌道は元々は5つとも同じエネルギーだが，配位子が付くことによりいくつかの異なるエネルギーに分裂。

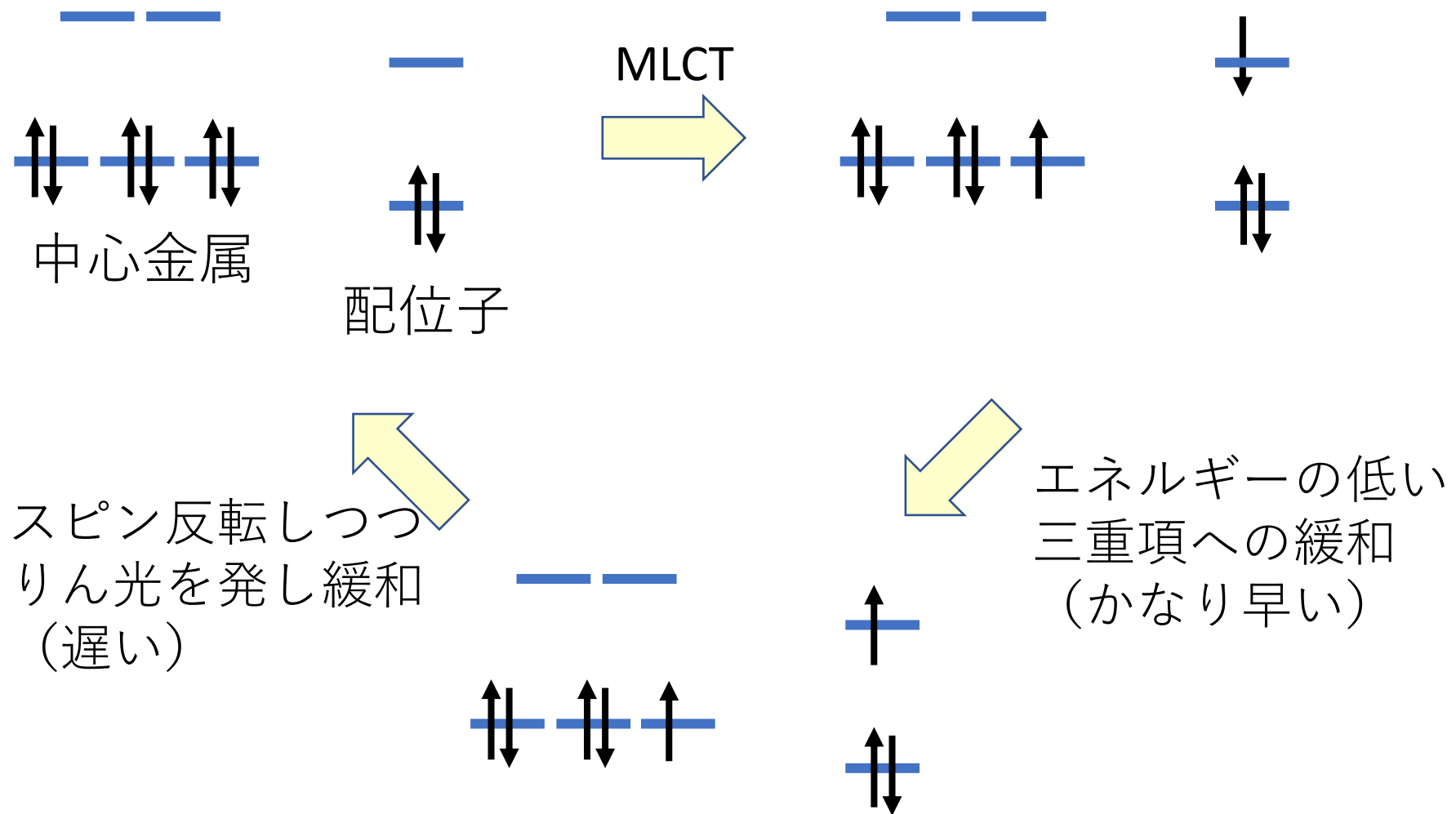


この時の分裂幅は可視光領域に近い.....が，そのままでは発光に使うことはできない（ $s \rightarrow p$ や $p \rightarrow d$ など方位量子数が1つ変わる遷移は許容だが， $d-d$ 遷移のように同じ種類の軌道間での遷移は禁制であるため）。

d系分子の発光では，中心金属から配位子への電子移動（Metal-to-Ligand Charge Transfer：MLCT）や，その逆のLMCTが重要な役割を果たすものも多い。



d系分子のMLCTを使った発光



最後の発光過程は、スピン反転しつつ光を発する過程となるが、これは本来禁制となる過程である（吸光・発光の際には、原則としてスピンはそのまま）。しかし、スピン-軌道相互作用というものを考えると禁制がわずかに破れ、遷移が可能になる。

もともと禁制の過程であるためこの発光過程が起こる確率は低くなりがちで、光る前に無輻射失活を起こしやすい。そのため、スピン-軌道相互作用が強い重原子を使うことが有利となる。

※これもあって第三周期の3d系の遷移金属錯体（Mn, Fe, Co等）より、5d系のRe, Os, Irを用いた錯体の方が良く発光することが多い。（ただし、高価な金属なので価格はかなり高くなる）

配位子が π 軌道をもつ場合，光との相互作用が強くなり吸収が良く起こる．このため，高効率で照射光のエネルギーを取り入れ，それを利用して効率よく発光することが可能となる（アンテナ分子）．

例：光で配位子を励起

- 中心金属にエネルギーを渡し， d や f 電子を励起
- それらが緩和する際に可視光領域で発光

この効果は，次に述べる f 電子系の錯体でよく用いられる．

f系遷移金属錯体

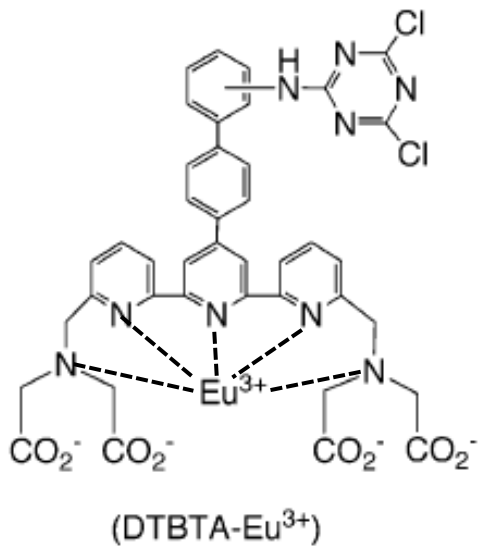
(ランタノイド系原子の) f 電子系の特徴：かなり内殻である

- ・ランタノイドの4fの外には, 5s, 5p, 5d, 6sが存在
イオン状態でも, 4fより外側に5sと5pがある
→ 4fは隣接原子とはほとんど重ならず, 独立
→ 分子であっても, 電子状態が孤立原子に近い

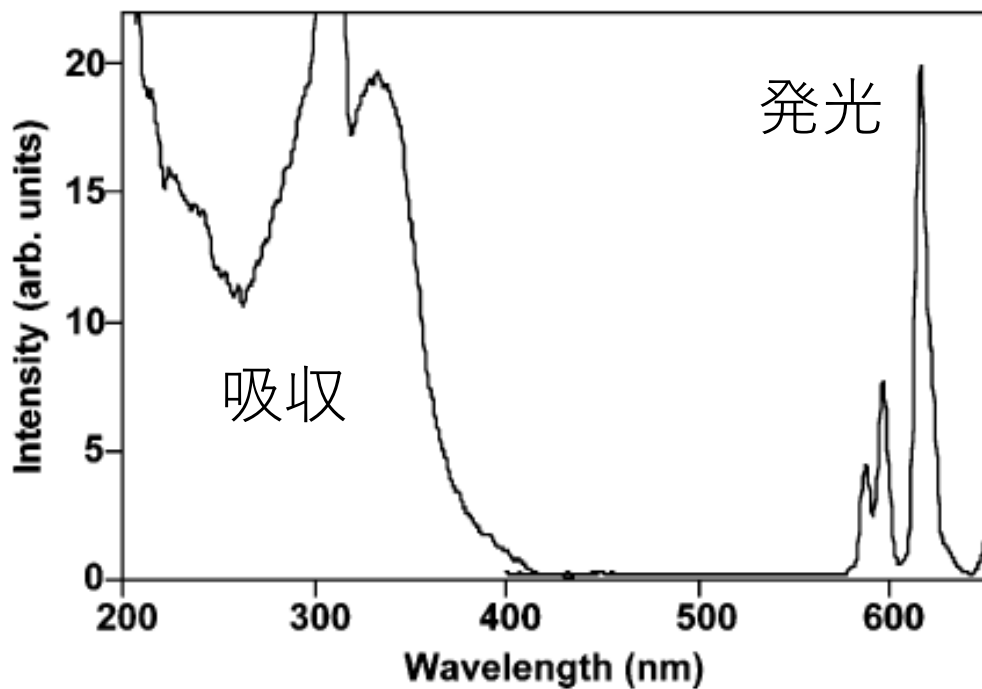
d系：d電子による吸収・発光は, 配位子の影響が強い
(配位子により波長がかなり変わる)

f系：配位子が変わっても, 吸収・発光はほとんど影響無し
→ 発光波長が安定. 線幅も細く, 単色光が出やすい

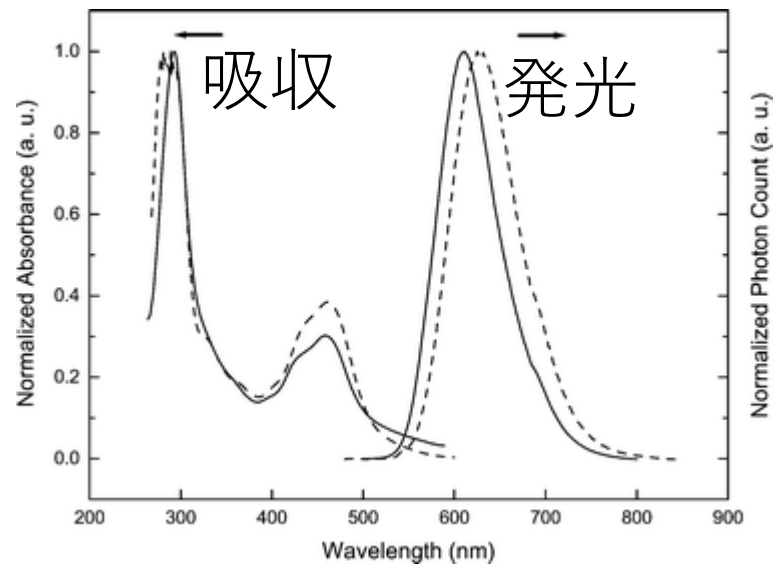
∴特定の波長だけを使いたいときに有利



ほとんど孤立しているf電子系からの発光であるため，発光のスペクトル幅が非常に狭く，単色に近い。



DOI:10.1021/ic051276g



比較：[Ru(bpy)₃]²⁺

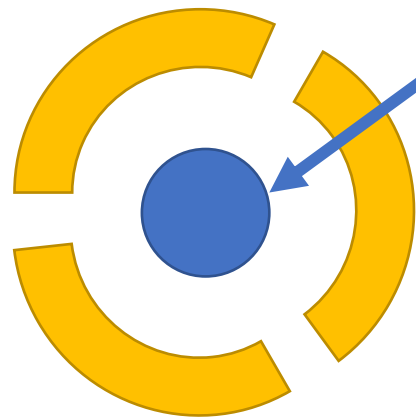
しかし、「f電子が孤立している」という点は弱点にもなる

- ・ d電子系のような，MLCTが使いにくい
- ∴ f 電子系は f-f 遷移でのりん光を使う必要がある。
 - しかし，元々は f-f 遷移は禁制なので， π 系分子等に比べ光の吸収効率が圧倒的に低い
 - 光を吸わないので，励起できず光らない

「アンテナ効果」の利用

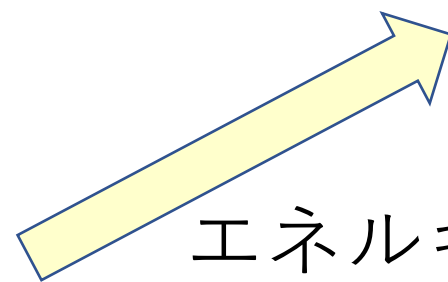
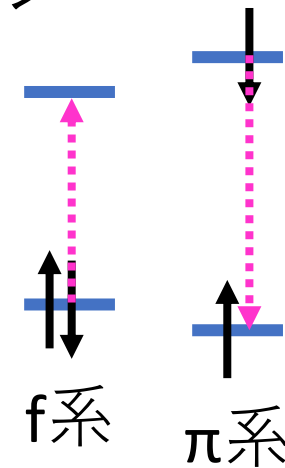
- ・ π 系分子を配位子として使い，そちらを励起（高効率）
- ・ f 電子系にエネルギーが移動
- ・ 励起状態のf電子がりん光を出して緩和

基本的な考えかた

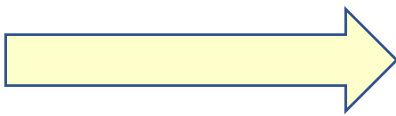
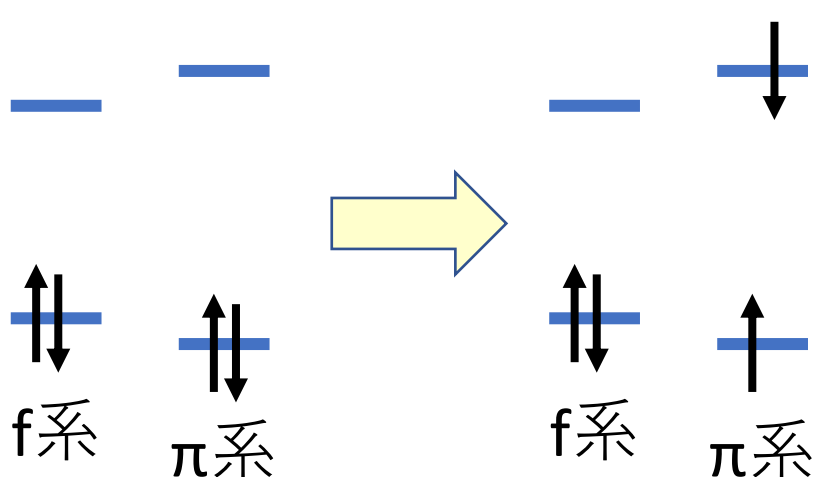


ランタノイドイオン
(発光中心)

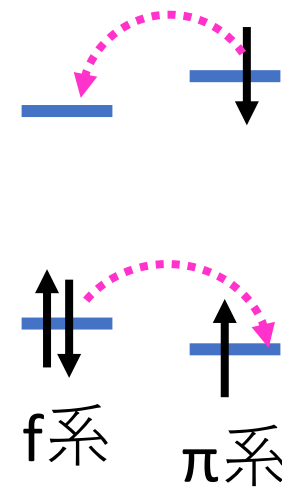
アンテナ分子
(π 系配位子)

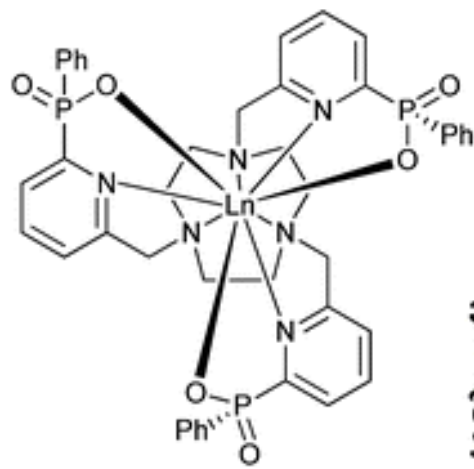


エネルギー移動

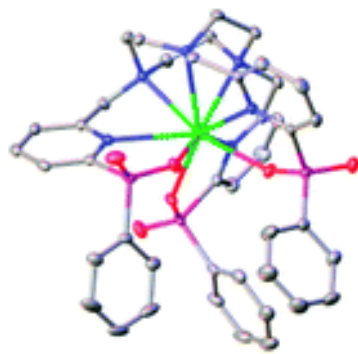


電子移動

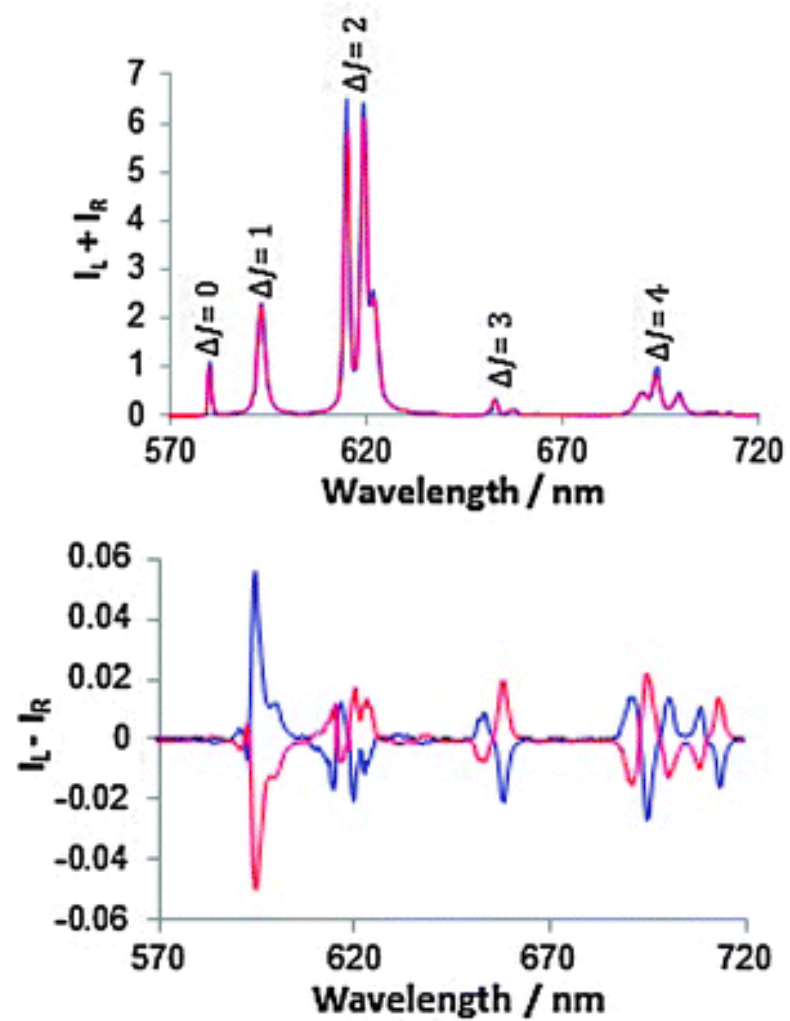
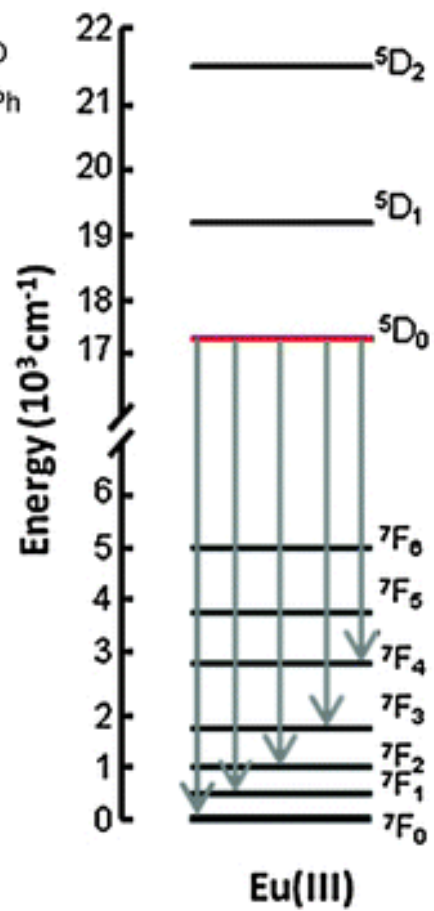


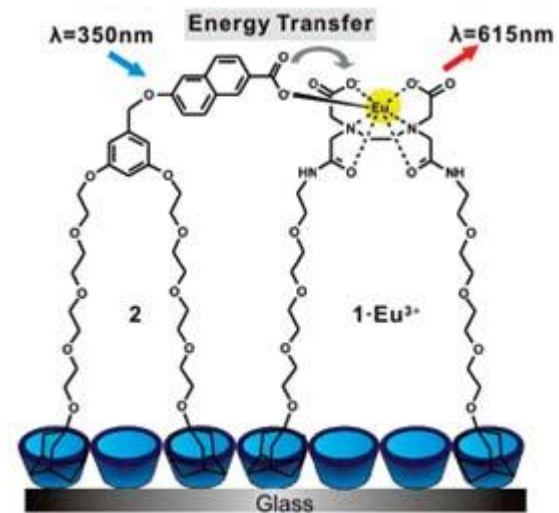
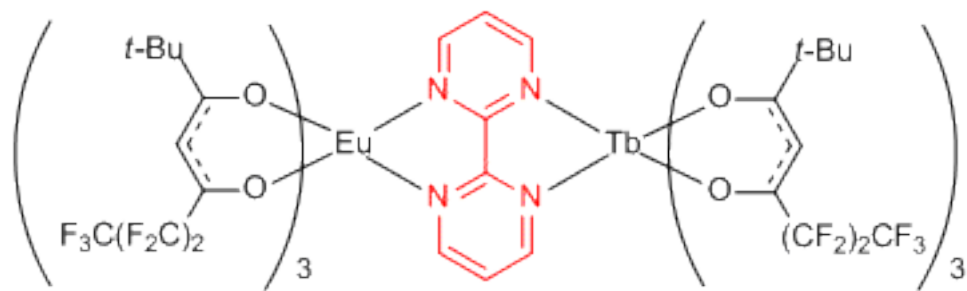


[Ln.L¹]

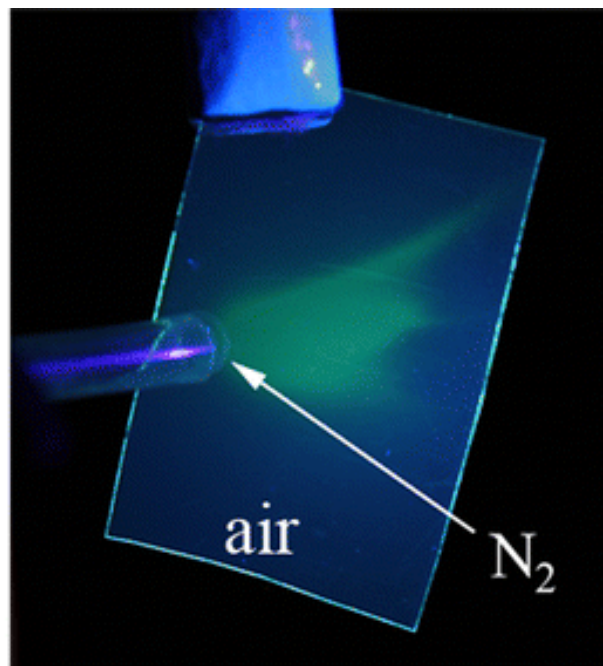
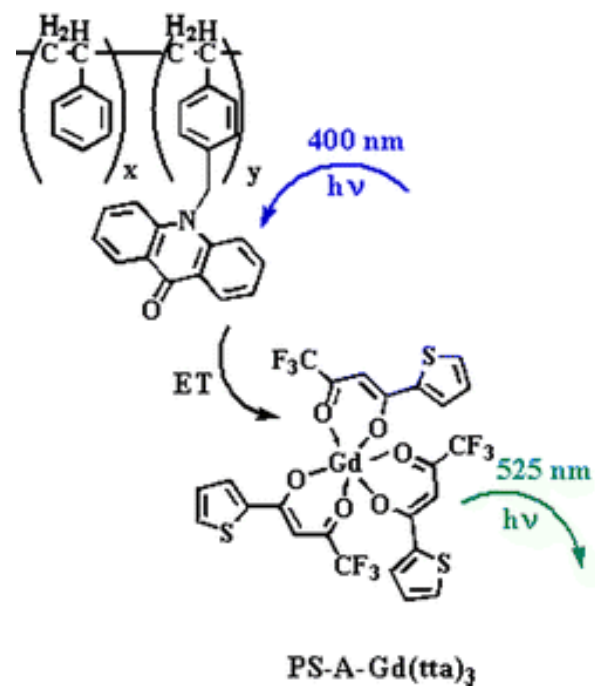


Λ -[Eu.L¹]





DOI: 10.1021/ja904747p



doi:10.1007/s00216-012-6244-8)

Electro Luminescence (EL)

蛍光・りん光は、

分子を光で励起 → そのエネルギーを光で放出

という過程であった。

しかし、どんな方法であれ、励起状態の分子を生成すれば、それが光を放って緩和することは十分あり得る。

実際に、光以外のさまざまな方法で励起して光る、という現象が知られている。

Triboluminescence（摩擦で結合が切れ、光る）

Piezoluminescence（圧力で光る）

Cathodoluminescence（電子線の衝突で光る．ブラウン管）

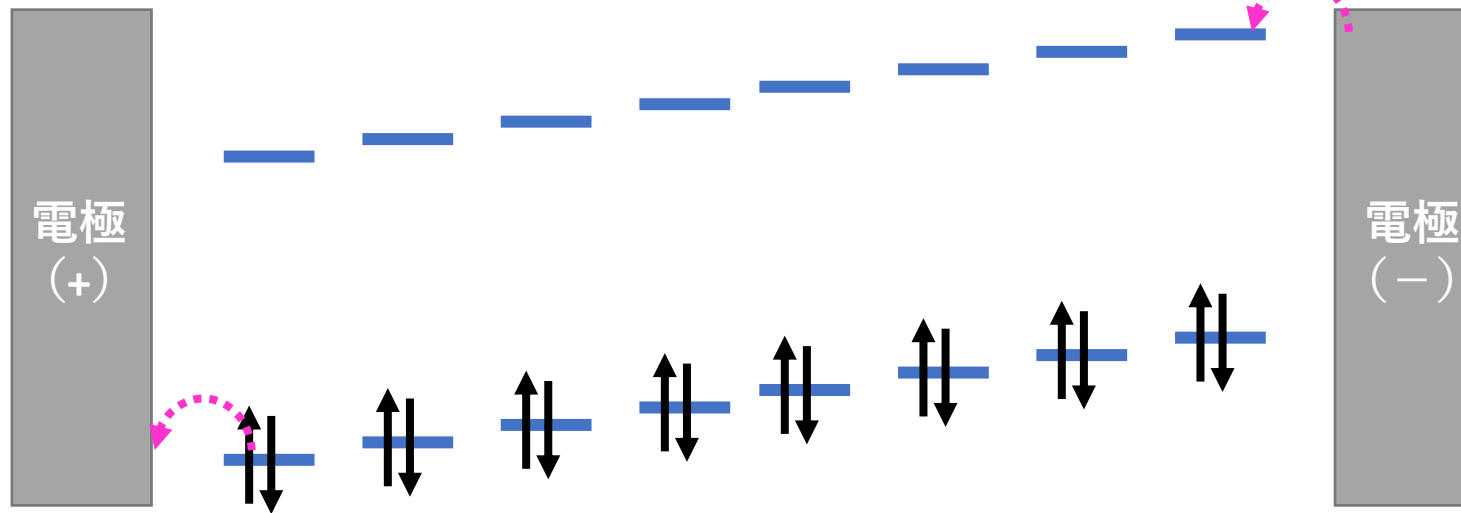
Chemoluminescence（化学反応のエネルギーで光る．生物等）

Thermoluminescence（熱で光る）

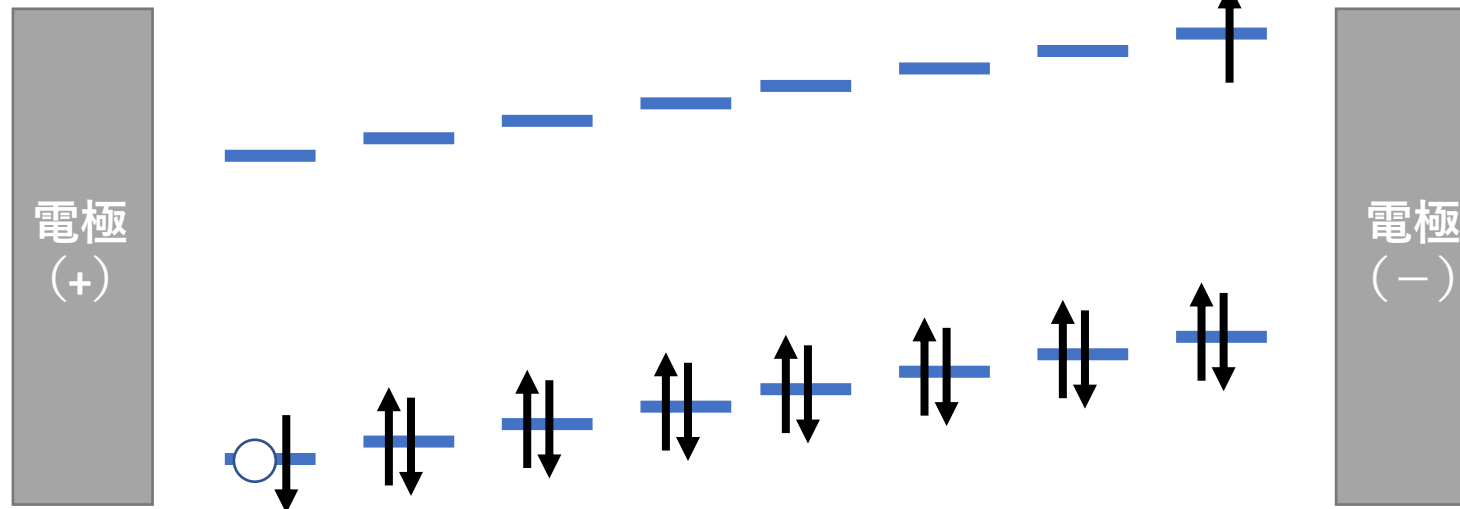
それらのうち，近年重要になっているのが
「Electroluminescence（電流・電場で光る．EL）」
である．一番基本となる原理は単純で，

- ・ 分子に電極で大きな正電位をかける
→ 電極付近の分子のHOMOの電子が引き抜かれる
（正孔を生じる）
- ・ 分子に電極で大きな負電位をかける
→ 電極付近の分子のLUMOに電子が押し込まれる
- ・ 正孔と電子が出会うと，緩和して光る

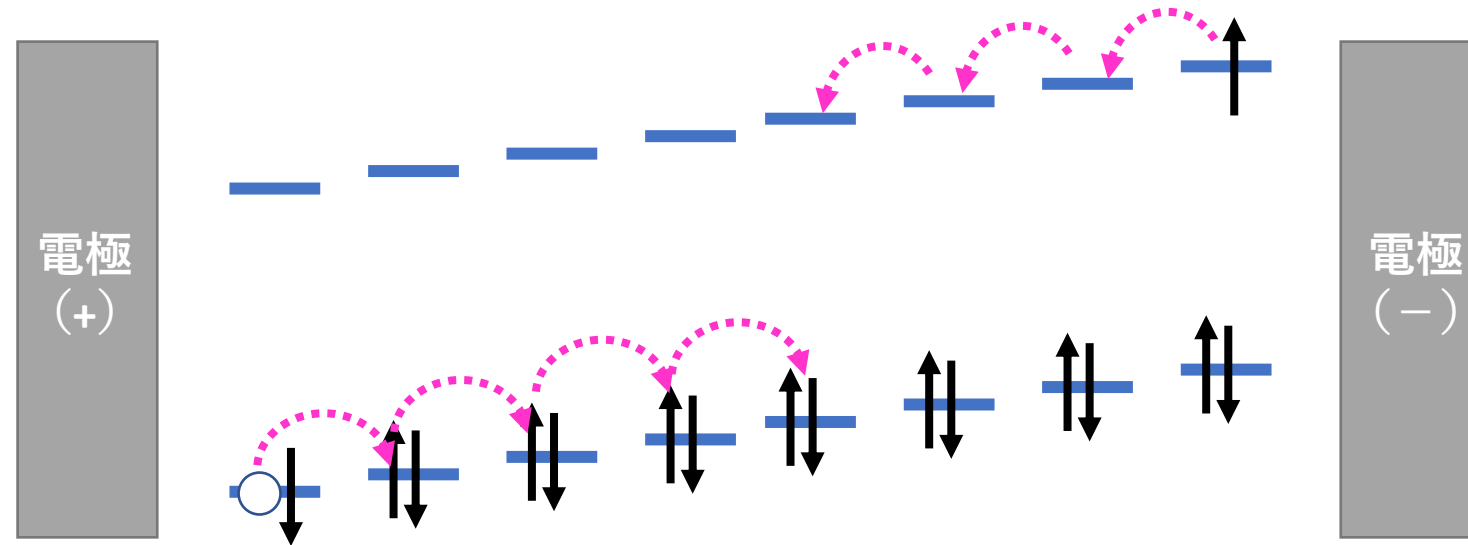
というものになる．



※電圧がかかっているのを、電子（分子の軌道軌道）のエネルギーは+極側に行くほど少しずつ下がる。

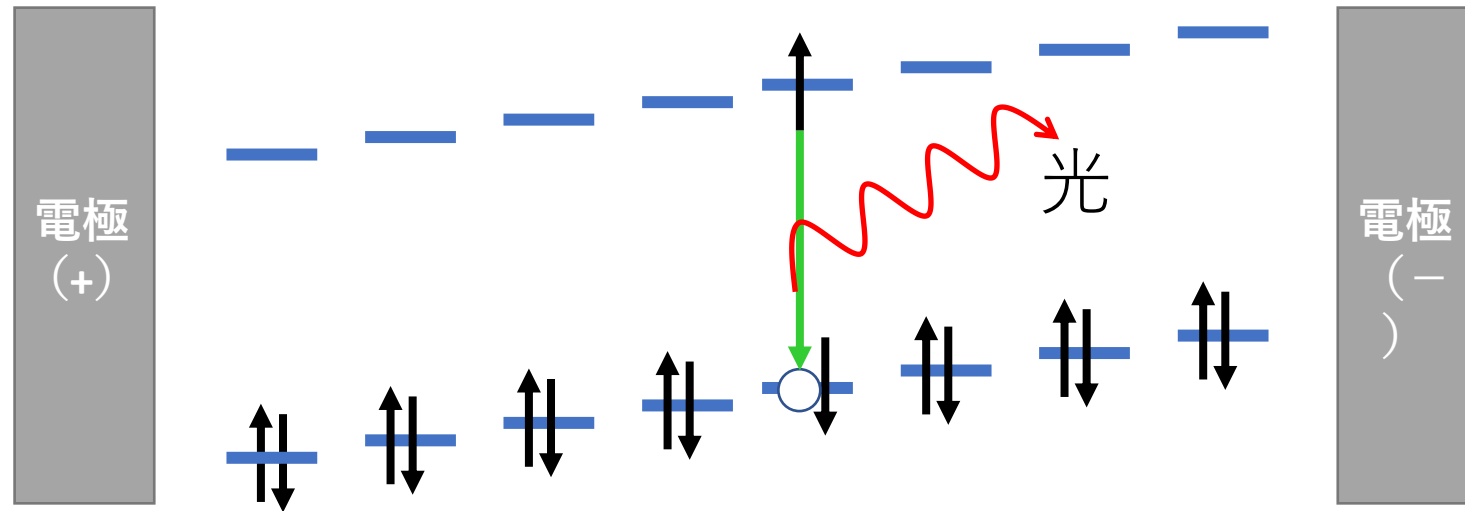


生じた電子と正孔は，電圧によって移動していく



※正孔の方は，「正孔が右に移動していく」と見ても良いし，「電子が順番に左に移動して穴を埋めていく」と見ても良い。

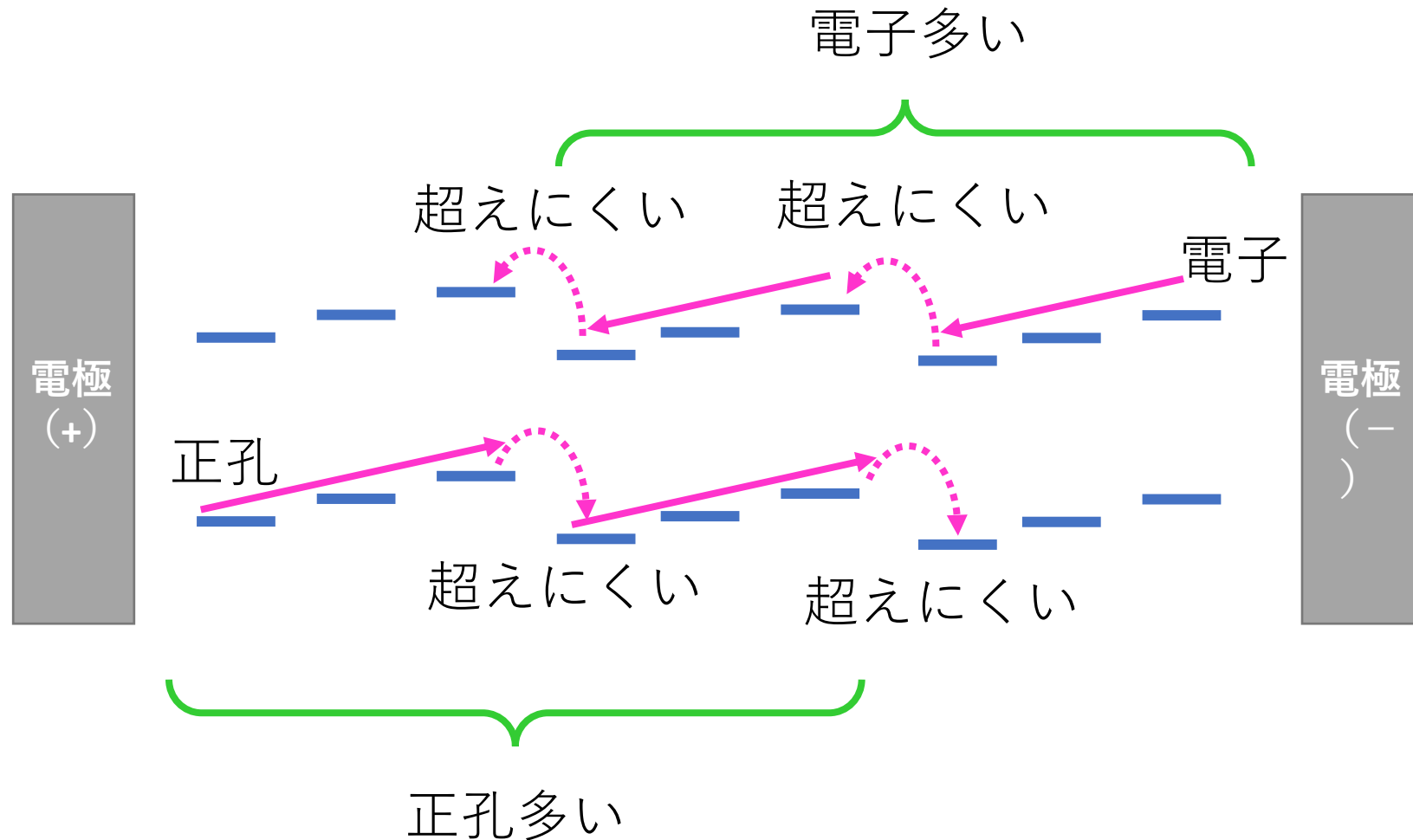
出会ったところで光を出して結合すると，基底状態に戻る。
(無輻射緩和で無駄になることももちろんあるが)



これが，非常に単純化した有機ELの原理である。

なお実際には、発光効率を上げるために

正孔輸送層 (HTL) -発光層 (LEL, 薄い) -電子輸送層 (ETL)
の三種分子の層状構造となっており、発光層部分に電子と正孔を蓄積し、再結合を起こしやすくするような構造となっている。



正孔輸送層：電子を放出しやすい分子 = HOMOが高い
分子間で電子移動が容易

→ 隣接分子と軌道の重なりが大きい
(基本的に π 系を持つ分子)

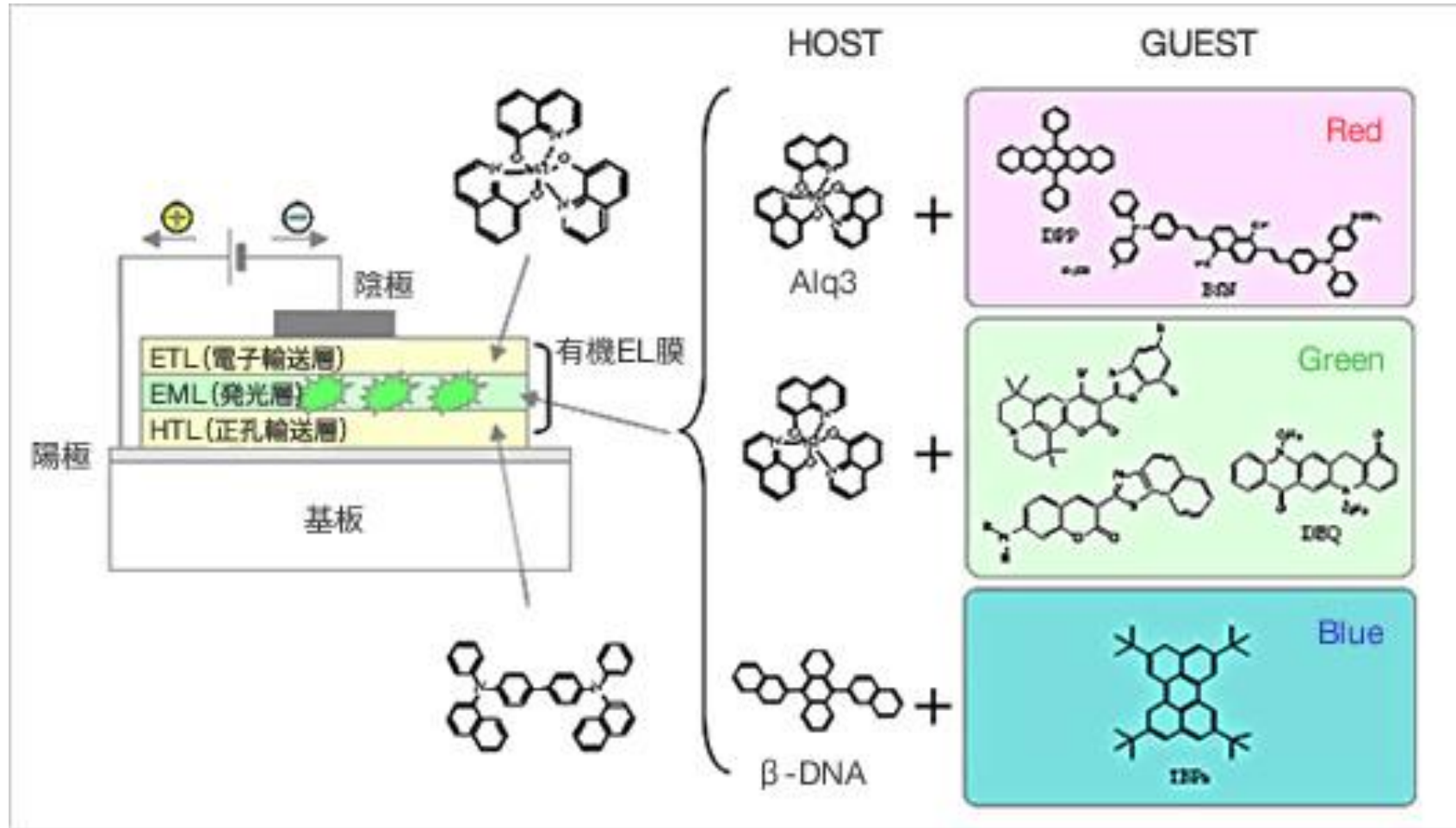
イオン化エネルギーの低い, 芳香族アミンが多い

電子輸送層：電子を受け入れやすい分子 = LUMOが低い
分子間で電子移動が容易

→ 隣接分子と軌道の重なりが大きい
(基本的に π 系を持つ分子)

Nなどが芳香環内に入った複素環化合物が多い

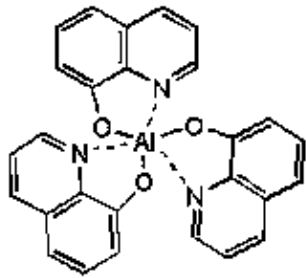
発光層：高い発光効率をもつ分子 (各種蛍光色素)。
できれば電子移動が容易な方がよい。



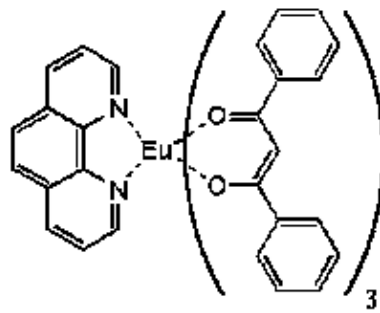
有機ELの基本構造例

SONYのwebページより

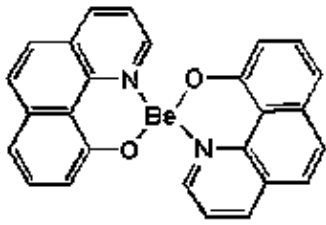
https://www.sony.jp/medical/technical/technical_medm.html



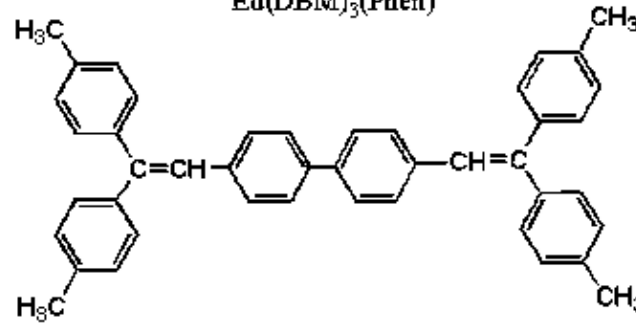
Alq



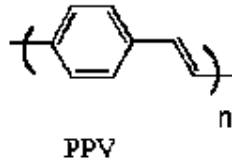
Eu(DBM)₃(Phen)



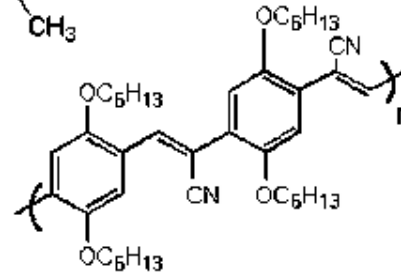
BeBq



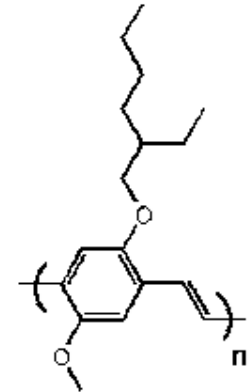
DTVBi



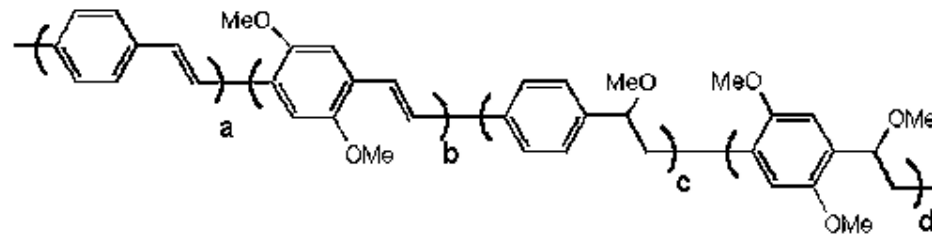
PPV



CN-PPV



MEH-PPV

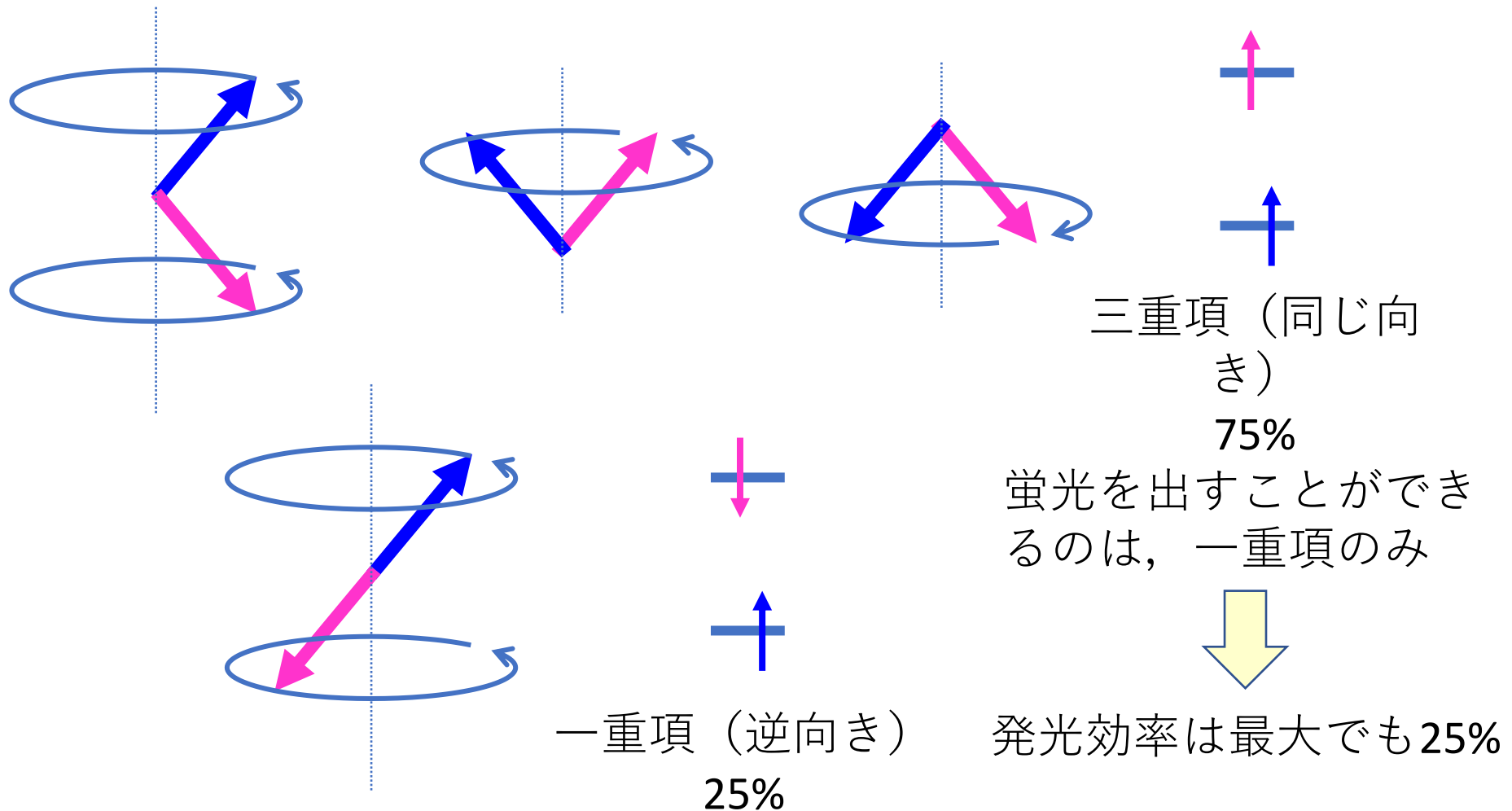


PPV copolymer

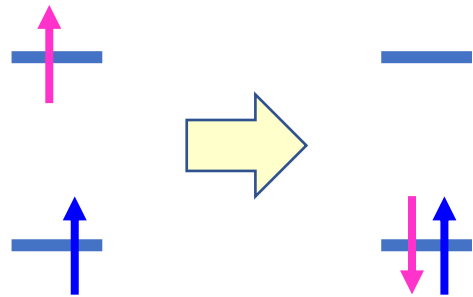
発光層で用いられる
蛍光分子の例

有機ELの高効率化：りん光の利用

電子と正孔がランダムに発生すると，そのスピンの向き
の組み合わせは4通りある。



りん光 = 三重項状態からの発光も利用できれば，発光効率
は最大で**100%**（4倍）に！（実際にはもっと下がるが）

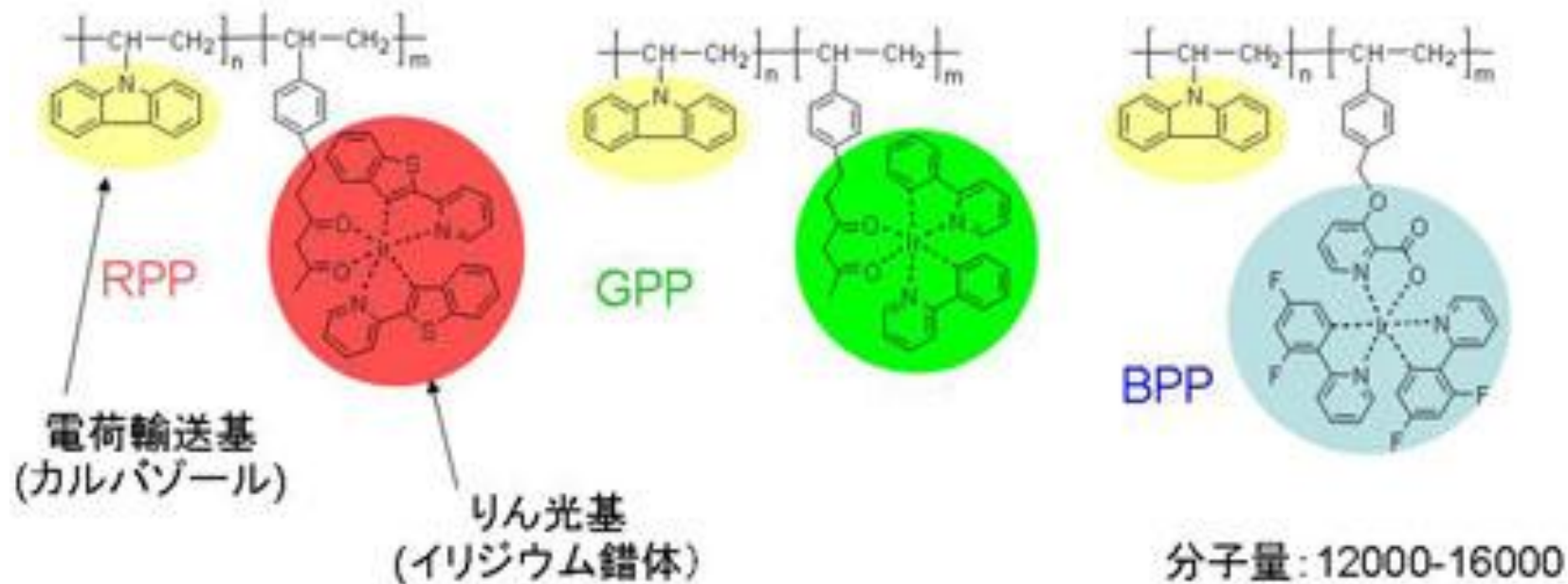


ただしこの過程は（りん光の説明で出したように）
本来は禁制となる，スピン反転を伴う遷移。

スピン禁制の遷移を許容にするには，スピン-軌道相互作用が
必要 → 重原子で特に強く効く

重原子を含むりん光分子を発光層に → 効率大幅アップ！

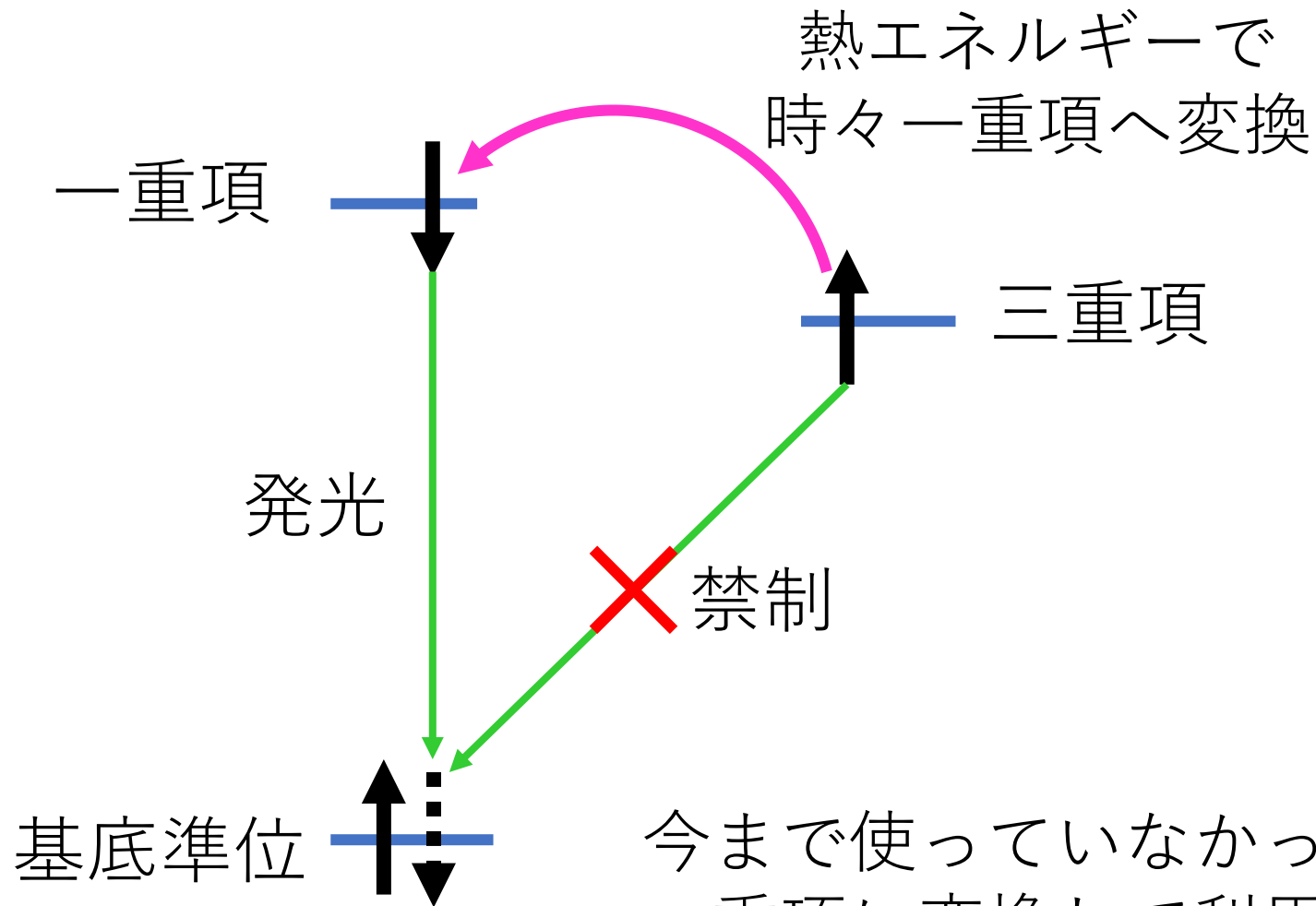
NHK技研と昭和電工による2004年の発表
重原子であるIrを含む錯体でりん光を出す。



- りん光基を取り替えることでRGBの発光が可能
- n:m比率を容易に制御可能

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20041019/60683/>より

最近出てきた類似の技術：遅延蛍光の利用



今まで使っていなかった三重項を、一重項に変換して利用する事により発光効率を大幅にアップ

九州大学 安達千波矢教授らによる2014年の報告例

