

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020年度～2024年度
課題番号：20H05676
研究課題名：光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発

研究代表者氏名（ローマ字）：君塚 信夫（KIMIZUKA Nobuo）
所属研究機関・部局・職：九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90186304

研究の概要：

本研究は、光機能性分子の自己組織化と、高精度電子相関理論、超高速分光ならびにナノプラズモニクスとの分野融合に基づいて、（１）分子組織化 SF ならびに（２）近赤外～紫外光領域における分子組織化 TTA-UC システムを構築することを目的とする。デザインされた分子組織化系ではじめて発現する有用な光化学的機能を実現するための“分子システム化学”の方法論を開拓する。

研究分野： 有機機能材料

キーワード：自己組織化、励起三重項、フォトン・アップコンバージョン、シングレット・フィッション

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換材料・デバイスにおいては、太陽光の一部の波長領域しか利用できない問題があり、この解決をはかるための方法論として、（１）ひとつの励起一重項状態から２つの励起三重項状態を生み出すフォトン増幅プロセス“シングレット・フィッション(SF)”ならびに（２）三重項—三重項消滅 (TTA)機構に基づく“フォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)”が注目されている。従来、TTA-UC は溶液中におけるドナー(D)、アクセプター(A)分子の拡散を利用して検討されていたが、本代表者らは分子の自己組織化に基づく励起三重項エネルギーマイグレーションを利用して、様々な分子組織系における可視光領域内の分子組織化 TTA-UC を開拓してきた。一方で、より重要な近赤外光(NIR)領域から可視光(VIS)領域、VIS 領域から紫外光(UV)領域への TTA-UC を、精密な分子組織化に基づき実現するための方法論は得られていない。また、デザインされた分子の自己組織化に基づく“分子組織化 SF”は未開拓分野である。

2. 研究の目的

本研究では、光機能性分子の自己組織化と、高精度電子相関理論、超高速分光ならびにナノギャップ・プラズモニクスとの融合に基づいて、（１）分子組織化 SF ならびに（２）近赤外～紫外光領域における TTA-UC 増強システムの設計・構築を目的とする。溶液中の分子組織体や分子凝縮系（液体、液晶、結晶、薄膜）、高分子との分子複合組織におけるデザインされた分子組織化制御に基づき、励起一重項ならびに三重項状態のエネルギーランドスケープを制御し、またプラズモン・ナノギャップ効果の導入をはかって、光エネルギーを高度に活用するための新規、かつ有用な分子システム化学の方法論を開拓する。

3. 研究の方法

本研究では主に以下の項目について検討する。

（１）分子組織化の概念をシングレット・フィッション(SF)分野に展開し、キラルな発色団分子の自己組織化に基づいて SF における三重項励起子への分裂を促進・制御する方法論を開拓する。SF を効率化するためには、(i)三重項対の形成を効率化するための“分子配列における対称性の崩れ”と、(ii)生じた２つの励起三重項状態の再結合を防ぐ三重項エネルギー拡散の両者を満足する必要がある、これらをキラル分子組織化によって実現する。キラル発色団集積構造の示す SF 特性を超高速分光により評価し、キラル組織化の効果を解明する。（２）また、ナノギャップ・プラズモニクスと自己組織化 UC の融合により、低強度の励起光を増強して TTA-UC を起こす方法論を開拓する。ナノギャップ間隔で配列した貴金属ナノ結晶アレイ表面に NIR 吸収を示す Os 錯体や有機安定ラジカルを固定化し、その上にアクセプター分子組織を積層することによって、D-A の相対配置を規定した TTA-UC システムを構築する。

4. これまでの成果

1. 大気下で駆動する分子組織化 TTA-UC 高分子フィルムの設計ならびに作製技術の開発

1-1. 不揮発性液体ナノドメイン分散型 TTA-UC バイオプラスチックフィルムの開発

Pt(II)ポルフィリン(PtOEP)、アニオン性ジフェニルアントラセン(DPAS)、界面活性剤 TritonX-100 とコラーゲンからなる複合フィルムを作製したところ、励起三重項状態の長い励起寿命 ($\sim 2.5\text{ms}$)、ならびに高いアップコンバージョン効率 ($\eta_{\text{UC}} \sim 15.6\%$) を示し、さらに空気中で安定に機能することを明らかにした。この酸素耐性は、フィルム中で PtOEP と DPAS が溶解した TritonX-100 の液体ナノドメインがコラーゲン分子組織により被覆安定化され、酸素から護られているためであることが判った。

1-2. 高濃度アクセプター可溶・透明かつ酸素バリア性を有する全固体 TTA-UC フィルム

PtOEP, DPAS と 4 級ホスホニウム塩からなるアクセプターイオン液体をエポキシ樹脂に均一かつ高濃度に分散した透明な固体フィルムを開発し、空気中において安定な UC 発光を実現した。さらに架橋ポリマー主鎖中にも DPA 基を共有結合的に導入した透明エポキシフィルムにおいては、硬質ポリマーとして過去最大の TTA-UC 効率 (11.4%) を達成した。この高いエネルギー効率は、アクセプターを 35.6wt% と高濃度で分散したことにより励起三重項の拡散係数 D_T が $15.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ と大きくなった結果、ドナーへの逆エネルギー移動に比べてより効率的な三重項エネルギーマイグレーションと TTA が起こるためであることが明らかとなった。本成果は、透明固体フィルムにおいて TTA-UC における逆エネルギー移動を抑制するための基本原理を与えるものである。

2. オスmium金属錯体の分子設計に基づく励起三重項寿命の制御

$S_0 \rightarrow T_1$ 吸収を示す $\text{Os}(\text{tpy})_2$ 錯体は NIR $\rightarrow$ Vis 領域の TTA-UC におけるドナーとして利用できるが、その低励起光強度化や、UC 効率を向上するためには、励起三重項状態の長寿命化が必要不可欠である。そこで、 $\text{Os}(\text{tpy})_2$ 錯体に三重項アクセプターとなるペリレン基を様々な距離・配向で共有結合にて連結し、Os 錯体がペリレン基に及ぼす重原子効果について検討した。その結果、 $\text{Os}(\text{tpy})_2$ 錯体とペリレン基の距離、結合様式に依存してペリレン基のリン光寿命が変化し、tpy 配位子にフェニル基の m 位を介してペリレン基を結合させた場合に重原子効果が最小となり、 $80\mu\text{s}$ もの長寿命化を達成した。これにより、従来の三重項増感剤を超える励起寿命をもつ Os 錯体増感剤の設計指針を確立した。

5. 今後の計画

次の項目を中心に、光エネルギーの高度活用に資する TTA-UC ならびに SF 分子システムを開発する。

1. 近赤外～紫外光領域において、大気下で駆動する TTA-UC フィルム作製技術の開発
2. ナノギャップ間隔を持つ二次元ナノ金属アレイの作製技術の開発とナノギャップアレイ増強電場を利用する TTA-UC の増強システム開発
3. NIR～UV 領域における分子組織化 TTA-UC の波長広域化
4. デザインされた分子組織系における SF の分子組織化制御の実現

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Y. Nagai, M-a. Morikawa, *N. Kimizuka, “Near-Infrared Vapochromism in Lipid-Packaged Mixed-Valence Coordination Polymers” *Chem. Commun.* (2022). DOI:10.1039/D1CC06723K
2. Y. Sasaki, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Osmium Complex-Chromophore Conjugates with Both Singlet-to-Triplet Absorption and Long Triplet Lifetime through Tuning the Heavy-Atom Effect”, *Inorg. Chem.* (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03129
3. T. Kashino, R. Haruki, M. Uji, N. Harada, M. Hosoyamada, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Design Guidelines for Rigid Epoxy Resins with High Photon Upconversion Efficiency: Critical Role of Emitter Concentration”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2022). DOI:10.1021/acsami.1c17021
4. T. Kashino, M. Hosoyamada, R. Haruki, N. Harada, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Bulk Transparent Photon Upconverting Films by Dispersing High-Concentration Ionic Emitters in Epoxy Resins” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 13676-13683 (2021).
5. Y. Nagai, K. Ishiba, R. Yamamoto, T. Yamada, M-a. Morikawa, *N. Kimizuka, “Light-Triggered, Non-Centrosymmetric Self-Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air-Water Interface and SHG Switching”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 6333-6338 (2021).

7. ホームページ等

<https://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka>