

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05452

研究課題名(和文) プラズモンと磁場の効果を活用した励起子融合および分裂を用いた光機能材料の高性能化

研究課題名(英文) Highly Functionalization of Photofunctional Materials due to Exciton Fusion and Exciton Fission by aid of Effects of Plasmon and Magnetic Field

研究代表者

米村 弘明 (Yonemura, Hiroaki)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：40220769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：PtOEP-DPA系において、銀ナノプレート(AgPL)と磁場の相乗効果によって、三重項-三重項消滅を用いる光アップコンバージョン(PUC-TTA)に対する大きな磁場効果が観測できた。次に、PtTCPP-9-AnC系におけるTTAを用いる光二量化反応速度が β -シクロデキストリン添加や磁場印加によって変化した。

色素(Rub等)の1重項励起子分裂(SF)に対するAgPLまたは銀ナノ粒子(AgNP)のプラズモンと磁場の効果を検討した。AgPLまたはAgNPを添加すると、LSPRによる増強電場によって色素の励起過程が促進され、SFにより生成する三重項励起子も増加する事がわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子(銀ナノプレート)と磁場の相乗効果によって、三重項-三重項消滅を用いる光アップコンバージョンに対する大きな磁場効果を観測した事と三重項-三重項消滅を用いる光二量化反応に対する磁場効果を見出した事の学術的意義は非常に高い。

加えて、金属ナノ粒子(銀ナノプレートまたは銀ナノ粒子)を用いることで、励起過程が促進され、一重項励起子分裂により生成する三重項励起子も増加する事の学術的意義も大きい。これらの金属ナノ粒子と磁場を活用して次世代太陽電池に代表される光機能材料の機能向上を図る手法を開発した事の社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In polymer films containing platinum porphyrin derivative-9, 10-diphenylanthracene in the presence of silver nanoplate (AgPL), the photon upconversion (PUC) emission intensity via triplet-triplet annihilation (TTA) increased as compared with that in the absence of AgPL. On the other hand, in the absence of AgPL, the PUC emission intensity decreased in the presence of magnetic field, while in the presence of AgPL, the PUC emission intensity increased drastically in the presence of magnetic field. Effects of magnetic field and β -cyclodextrin (β -CD) on photodimerization via TTA were observed in platinum porphyrin derivative-9-Anthracenecarboxylic acid system in buffer aqueous solution with and without β -CD.

The triplet excited states of dye due to the singlet exciton fission in the presence of metal nanoparticle (AgPL or silver nanoparticle(AgNP)) are generated much more as compared with those in the absence of metal nanoparticle(AgPL or AgNP) in the dye film.

研究分野：光化学

キーワード：三重項-三重項消滅 光アップコンバージョン 一重項励起子分裂 光二量化 磁場効果 プラズモン シクロデキストリン

1. 研究開始当初の背景

近年、有機薄膜太陽電池 (OTSC) が注目され、次世代太陽電池として研究されている。ただし、問題点の1つは低いエネルギー変換効率である。最近、三重項-三重項消滅(TTA)[三重項励起子融合(TF)]を用いる光アップコンバージョン(PUC) (PUC-TTA) や一重項励起子分裂(SF)を活用して高効率な光機能材料(OTSCや有機EL等)を開発しようという取り組みが行われている。PUCとは、長波長の光をエネルギーの大きな短波長に変換する技術のことである。TFを用いるPUC-TTAは2つの三重項励起子(T_1)から1つ一重項励起子(S_1)を生成する反応($T_1+T_1 \rightarrow (TT)^{(I=1-9)} \rightarrow S_1+S_0$ — (I))であり、光強度が低く、かつ非コヒーレントな光でも利用可能であるため、2006年以來特に太陽電池や光触媒や生体イメージングの観点から盛んに研究されている。ただし、固体系のTFを用いるPUC(PUC-TTA)では発光効率はまだ低く、効率を改善する手法が望まれている。

一方、SFは一重項励起子(S_1)と基底状態(S_0)が S_1 のエネルギーの半分の三重項励起子(T_1)を2つ生成する反応($S_1+S_0 \rightarrow (TT)^{(I=1-9)} \rightarrow T_1+T_1$ — (II))である。このため、Shockley-Queisser限界を破れる手段として、SFを活用したOTSCが研究されている。ごく最近、近赤外光の有機EL発光であるが、SF活性分子であるルブレン(Rub)を用いて、SFを活用した効率100%を超える有機ELが報告されている。ただし、固体系のSFについても効率はまだ低く、上記のTFと同様に効率を改善する手法が望まれている。

金属ナノ粒子を含んだ金属ナノ構造は、光と相互作用し(局在表面プラズモン共鳴:LSPR)、入射光より強い増強電場を金属ナノ構造の表面近傍に発生させる事できる。近年、OTSCにおいてもプラズモンの有効利用の重要性が認識されている。我々も光電流および色素の蛍光強度がプラズモンにより増大することを数多く報告している。同様に、プラズモンによりTFを用いるPUC発光の高効率化やSFによる3重項励起子生成の高効率化を可能にできると期待できる。また、TFおよびSFは上記の反応式(I),(II)の様に、中間状態に3重項-3重項(TT)対を経るスピン変換過程であり、TFおよびSFに対して磁場効果がある事が知られている。

2. 研究の目的

固体系における三重項励起子融合(TF)を用いる光アップコンバージョン(PUC)発光や一重項励起子分裂(SF)による3重項励起子生成の効率に対する様々な形状の金属ナノ粒子によるプラズモン効果と磁場効果とこれらの相乗効果を検討する(図1)。これにより、上記の固体系におけるTFを用いるPUC発光やSFによる3重項励起子生成の高効率化と相乗効果による新型光機能材料の創製を目指す。



図1 研究目的の概念図

3. 研究の方法

3-1. 光増感剤として白金ポルフィリン誘導体(PtOEP, PtTCPP)(図2)を用い、発光体または光二量化的モノマーとして、アントラセン誘導体(DPA, An, 9-AnC)(図2)を用いて、TTAによるPUC(PUC-TTA)またはTTAによる光二量化(PD-TTA)を行った。PUC発光を蛍光分光計、光二量化反応を吸収分光計、光生成物を $^1\text{H NMR}$ で評価した。それぞれについて、測定に及ぼす磁場効果を測定した。

3-2. SFの活性分子であるルブレン(Rub)(図2)と銀ナノプレート(AgPL)をPMMAにブレンドしたRub-AgPL混合膜を作製した。SFの活性分子をジフェニルヘキサトリエン(DPH)(図2)に代え、layer-by-layer法によって銀ナノ粒子(AgNP)とDPHをポリマー膜で3層隔てたAgNP-DPH基板を作製した。SFの活性分子の蛍光に及ぼすAgPLまたはAgNPの効果を検討した。また、蛍光強度に対する磁場効果も測定した。

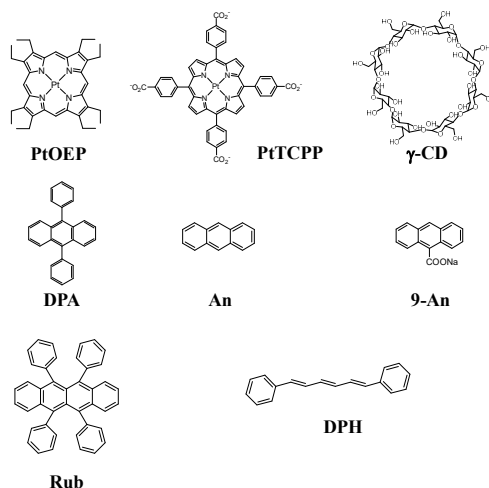


図2 用いた試薬の化学構造式

4. 研究成果

4-1. PtOEP-DPA系のPUC発光に対するAgPLの局在表面プラズモン共鳴(LSPR)効果をポリマー系において検討した。AgPL添加ポリマー複合膜では、AgPL無添加のポリマー複合膜に比較して、光励起(532 nm)によるPUC発光強度が2.4倍増加した。AgPLのLSPRによるPtOEPの励起過程の促進効果によって増大したと考えられる。次に、AgPL添加ポリマー複合膜

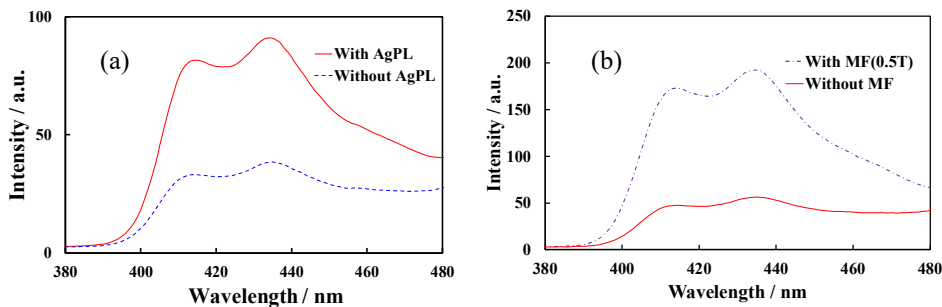


図3 AgPL 添加ポリマー複合膜における (a) PUC 発光に対する AgPL 効果、(b) PUC 発光に対する磁場効果

では、磁場を印加すると大幅に PUC 発光は増加した。AgPL の LSPR と磁場の相乗効果によって、PUC 発光を大幅に増大することができた。次に、PtOEP-An 系のベンゾニトリルまたはトルエン溶液に、光照射 (532 nm) し PtOEP を光励起した。光照射時間に伴って An に帰属される吸収が減少すると共に光二量体に帰属される $^1\text{H NMR}$ シグナルが新たに観測できた。これにより、PD-TTA を起こし An の光二量化を起こすことを確認した (図 4(a))。

光二量化反応の生成速度定数は磁場を印加すると減少する磁場効果を観測できた。従って、PD-TTA に対する磁場効果を初めて観測することができた。

さらに、PtTCPP-9-AnC 系の水溶液において PD-TTA を起こすと、2 種類の光二量体のジアステレオマー (syn, anti 体) が生成し (図 4(b)、磁場を印加することで、syn 体を増加させる事を実現した。また、 γ -シクロデキストリン (γ -CD) (図 2) を添加すると、ジアステレオマーの比を変化させることができた。さらに、 γ -CD を添加することで、磁場を印加することで、anti 体を増加させることにも成功した。

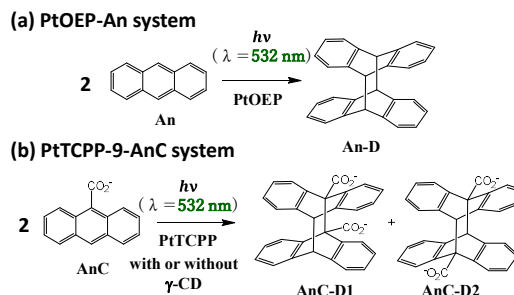


図4 PD-TTA 反応 : (a) PtOEP-An 系と (b) PtTCPP-9-AnC 系

4-2. Rub 系 : AgPL を添加しない Rub 膜と比較すると Rub-AgPL 混合膜の方が Rub の蛍光強度が大きくなった (図 5(a))。AgPL の LSPR による Rub の励起過程の促進効果によって増大したと考えられる。次に、SF 過程に及ぼす AgPL の影響を観測するために、Rub の蛍光強度に対する磁場効果を検討した。磁場効果の大きさは AgPL の有無で変わらなかった (図 5(b))。従って、AgPL の LSPR による増強電場によって Rub の光励起過程が促進され、Rub の一重項励起状態の生成量を増加させることで、SF により生成する Rub の三重項状態も増加することがわかった。

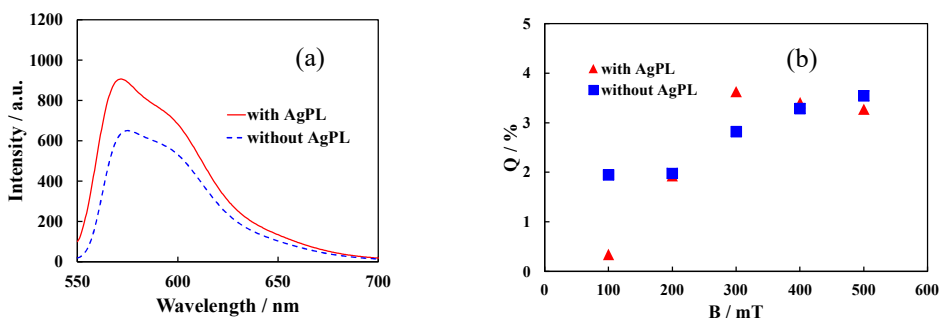


図5 (a) Rub 蛍光に対する AgPL 効果、(b) Rub 蛍光

DPH 系 : DPH - AgNP 基板における DPH の蛍光強度は DPH 基板の場合より強くなった。これは、AgNP の LSPR による増強電場によって DPH の励起過程が促進されたためと考えられる。次に、DPH の蛍光強度に対する磁場効果を測定した。2つの基板においても DPH の蛍光強度が増大する正の磁場効果が観測された。磁場効果の大きさは AgNP の有無で変わらなかった。従って、AgNP の LSPR による増強電場によって DPH の励起過程が促進されることで、SF により生成する DPH 三重項状態が増加する事がわかった。

Rub 系と DPH 系の結果より、SF の活性分子と金属ナノ粒子の組み合わせを適切に選択することで、金属ナノ粒子の LSPR によって SF 反応を増大することができる事を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 米村弘明	4. 巻 15
2. 論文標題 磁場と金属ナノ粒子を活用した光機能ナノ材料の創製	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本磁気科学会誌	6. 最初と最後の頁 46-55
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 住本慧斗、梅田尋平、米村弘明
2. 発表標題 三重項 - 三重項消滅を用いたアントラセン誘導体の光二量化反応に対する磁場と超分子の効果
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島暉規、吉井僚祐、米村弘明
2. 発表標題 フラレン誘導体を用いた一重項酸素の発生に対する磁場効果
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米村弘明、福島暉規、吉井僚祐
2. 発表標題 光線力学療法における一重項酸素の発生に対する磁場効果
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米村弘明、住本慧斗、福島暉規
2. 発表標題 中間体として三重項 - 三重項対を経由する光反応に対する磁場効果
3. 学会等名 第16回日本磁気科学学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住本慧斗、梅田尋平、米村弘明
2. 発表標題 三重項 - 三重項消滅を活用したアントラセン誘導体の光二量化反応に対する磁場とシクロデキストリン超分子の効果
3. 学会等名 第16回日本磁気科学学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島暉規、吉井僚祐、米村弘明
2. 発表標題 光線力学療法タイプ における一重項酸素の発生と反応に対する磁場効果
3. 学会等名 第16回日本磁気科学学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 住本慧斗、梅田尋平、米村弘明
2. 発表標題 三重項 - 三重項消滅を活用したアントラセン誘導体の光二量化反応に対する磁場とシクロデキストリンの効果
3. 学会等名 第61回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島暉規、吉井僚祐、米村弘明
2. 発表標題 光増感剤を用いた一重項酸素の発生に対する磁場効果
3. 学会等名 第61回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米村弘明
2. 発表標題 磁場とプラズモンの効果を活用した励起子融合および分裂を用いた光機能材料の創製
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米村弘明
2. 発表標題 磁場と金属ナノ粒子を活用した光機能ナノ材料の創製
3. 学会等名 日本磁気科学会物理化学分科会 第28回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅田尋平、古川拓実、米村弘明
2. 発表標題 三重項 - 三重項消滅を用いたアントラセン誘導体の光二量化反応とその反応に対する磁場効果
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊埜御堂飛鳥、加治屋智弥、米村弘明
2. 発表標題 金ナノロッドを活用した一重項酸素の効率的生成
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井僚祐、村上大悟、米村弘明
2. 発表標題 光増感剤として金属クラスターを活用した一重項酸素の発生
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米村弘明、吉井僚祐、村上大悟
2. 発表標題 金および銀クラスターを用いた一重項酸素の発生
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米村弘明、梅田尋平、古川拓実
2. 発表標題 三重項 - 三重項消滅を用いたアントラセンの光二量化反応に対する磁場効果
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井僚祐、米村弘明
2. 発表標題 フラレン誘導体を用いた光線力学療法タイプ における一重項酸素発生に対する磁場効果
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米村弘明、野田友稀、田中雅史、古川拓実
2. 発表標題 三重項-三重項消滅に基づくアントラセン誘導体の光二量化に対する磁場効果
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 嶋山亮、元水弥桜、米村弘明
2. 発表標題 液液界面法によって作製した金ナノ構造における色素分子の光学特性
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Yonemura, Ryo Shigiyama, Mio Motomizu, Hiroshi Sakaguchi
2. 発表標題 Effects of Magnetic Field and Metal Nanoparticles on Photoproperties of Dye-Metal Nanoparticle Composite Films
3. 学会等名 The 11th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril -
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 嶋山亮、元水弥桜、米村弘明
2. 発表標題 液液界面法を用いた金ナノ構造における巨大ラビ分裂と色素分子のラマン散乱
3. 学会等名 2020年日本化学会九州支部秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者：57名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 558
3. 書名 金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------