

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14194

研究課題名（和文）新規非線形フォトクロミック材料の創出と応用開拓

研究課題名（英文）Developments and Applications of Nonlinear Photoresponsive Photochromic Materials

研究代表者

小林 洋一（KOBAYASHI, Yoichi）

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号：10722796

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000 円

研究成果の概要（和文）：光の強度に応じてフォトクロミック特性（光照射によって物質の構造、特性が可逆的に変化する現象）が変化する現象は非線形フォトクロミズムとよばれ、ホログラフィーの回折効率を向上し、フォトリソグラフィーや超解像顕微鏡などの空間分解能をさらに高める画期的な特性を発現しうる。報告者は、段階的二光子吸収過程とよばれる非線形光応答過程に着目し、有機-無機ハイブリッドナノ材料におけることによって高励起状態からの電子移動過程の実現や、フォトクロミックローダミン誘導体の低光強度閾値の段階的二光子フォトクロミズムの発見など、これまでにない新しい光機能を持つ材料を複数創出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

段階的二光子吸収過程は様々な非線形光学特性の中でも光強度閾値が極めて低く、パルスレーザーを用いなくとも誘起できる特徴がある。段階的二光子吸収過程を組み合わせた電子移動反応やフォトクロミック反応は、弱い背景光には応答せず、照射した光源の光にのみ特徴的に反応が進行するといった新しい光機能特性をもつ材料が期待される。また、光強度閾値の比較的低い非線形フォトクロミック材料は、次世代立体映像技術として期待される動画ホログラフィーの回折効率を向上し、フォトリソグラフィーや超解像顕微鏡などの空間分解能をさらに高める画期的な特性を発現できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Intensity dependent photochromic properties are not only important for fundamental interests, but also for various industrial applications such as holographic displays, photolithography, and super-resolution microscopy. In this project, we demonstrated the stepwise-two-photon induced electron transfer from the higher excited states of noncovalently bound protoporphyrin IX to colloidal CdS nanocrystals. Furthermore, we found that a photochromic rhodamine derivative shows stepwise two-photon induced photochromic reaction under relatively low excitation intensity. Stepwise two-photon induced photochromic reactions and electron transfers are important for developing further advanced photofunctional materials.

研究分野：機能物性化学

キーワード：フォトクロミズム 電子移動 非線形 段階的二光子 高励起状態 電荷分離状態

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズムは光照射によって可逆的に物性が変化する現象であり、特定の物性や現象を観測する光スイッチ分子として、材料科学や生命科学分野をはじめ、様々な分野で応用されている。フォトクロミック分子の多くは、紫外光照射によって生成した励起状態からの二重結合の回転、結合形成、結合解離などによって異性体である着色体へと変化する。しかし、紫外光は、対象となる材料や生体物質の光劣化を引き起こすことから、近年では可視光によって誘起できるフォトクロミック分子が盛んに研究されている。可視光励起は光劣化を低減し、フォトクロミック分子をより選択的に励起する効果的な手法である。その一方で、紫外光と比べて可視光領域の背景光は圧倒的に強いことから、背景光には応答せず、特定の刺激のみに応答する高選択的光スイッチ分子の開発が更なる課題となっていた。光のみを用いた選択的な励起手法として、光の強度によって物性が変化する非線形光学応答が挙げられる。しかし、一般的に知られる非線形光学特性は、電子励起状態を介して複数の光子が相互作用するため、高強度のパルスレーザーが不可欠である。一方、自然界においては、多段階の光化学反応を用いた非線形光応答が頻りに用いられている。例えば、植物の光合成系では、余剰光エネルギーによる光阻害を回避するために、強光下では過剰な光エネルギーを熱として放出し、弱光下では光を集めるキサントフィルサイクルが働いている。さらに、光化学系 II では、複数の光化学反応が協奏的に起こることにより、水を用いた酸素発生反応が進行することが知られている。これらの例は全て微弱な太陽光によって実現しており、このように光化学反応を協奏的に発現できれば、微弱な光源を用いて非線形的光応答を実現することができる。その一方で、複数の光化学反応を協奏的に実現するためには、分子間の配向や相互作用を緻密に設計する必要がある。現状の材料科学分野において、微弱な光強度で非線形的光応答を繰り返し実現できる材料は極めて少ない。LED や太陽光など、日常で使用される微弱な可視光光源を用いて、光強度の強弱で異なる光反応を繰り返し実現できる材料は、背景光の影響を受けない選択性の高い光スイッチ材料として、様々な分野で重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、光劣化が少なく、励起選択性の高い“可視光”を励起光源として、微弱な光強度の変化に応じてフォトクロミック特性が非線形的に変化する機能性材料を開発することである。非線形フォトクロミック特性は、単に基礎的に興味深いだけでなく、背景光の影響を受けない選択性の高い光スイッチ材料として、様々な分野で重要である。さらに、ホログラフィーの回折効率を向上し、フォトリソグラフィーや超解像顕微鏡などの空間分解能をさらに高める画期的な特性を発現しうる。さらには、高感度な非線形特性を実現できれば、次世代三次元立体映像技術として注目される“動画ホログラム”の課題であった再生効率を、大幅に改善できると期待される。動画ホログラムとは、三次元情報を持つ画像であるホログラムに時間軸を付与した立体映像のことであり、立体動画の課題である眼鏡使用や視覚疲労の問題もなく、眼に優しい「究極の立体映像技術」として期待されている。この技術は立体テレビやエンターテインメントへの応用のみならず、内視鏡やリモート手術などの医療関係への応用が期待されており、本研究の達成により幅広い産業分野に大きな波及効果を及ぼすことができる。

3. 研究の方法

有機分子とコロイド半導体量子ドットの有機 - 無機複合ナノ材料や、新規ラジカル解離型フォトクロミック分子を創出するとともに、複数の光吸収に応じて段階的に物性が変化する新規機能性分子の創出を行った。それらの物性を、フェムト秒から秒オーダーの幅広い時間領域の時間分解分光を用いて、詳細に明らかにした。

4. 研究成果

(1) ポルフィリン - CdS ナノ結晶複合体の段階的二光子誘起電子移動反応系の創出

非線形光反応において、高励起状態を介した光反応系の理解は不可欠である。高励起状態からの反応はこれまで化学結合で連結された分子系でのみ報告されてきたが、二分子連結系の有機化合物は合成が煩雑であり、配位結合などを用いた系において高励起状態からの反応が実現できることが望ましい。いくつかの化合物系の探索の結果、プロトポルフィリンをコロイド硫化カドミウム (CdS) ナノ結晶に配位させた有機 - 無機ハイブリッドナノ材料において、高励起状態からの電子移動が実現できることを明らかにした (J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9, 7098-7104.)。開発したポルフィリン - CdS ナノ結晶系では、ポルフィリンが無機ナノ結晶界面に配位結合しているため、単に二つの物質が含む溶液を混合するだけで複合体を形成できることが大きな利点である。

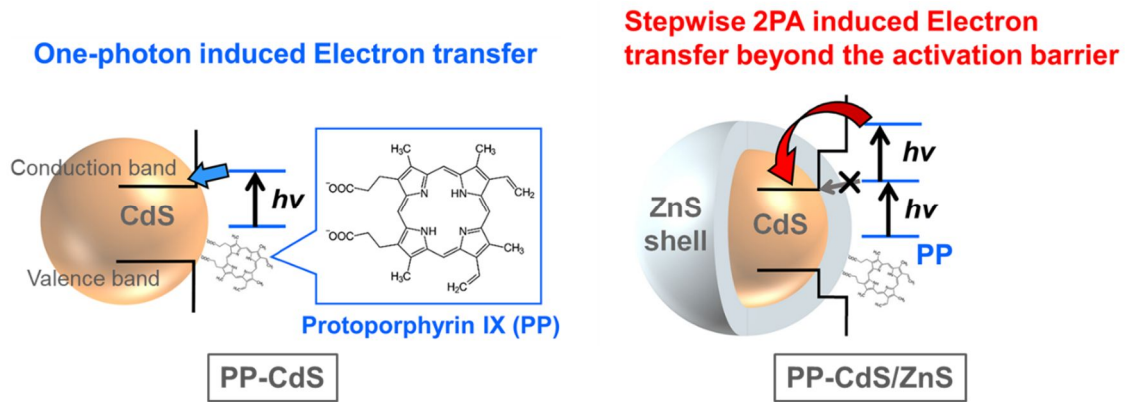


図 1 . 段階的の二光子吸収過程を活用した高励起状態からの選択的な電子移動反応

(2) フォトクロミックローダミンの段階的の二光子フォトクロミズム

線形フォトクロミズムに関する研究を行う過程において、申請者は蛍光色素として幅広い分野で用いられているローダミン B の誘導体が比較的低い光強度閾値で非線形フォトクロミズムを示すことを世界で初めて見出した。この化合物は高強度な紫外 LED 光を長時間照射しても一切フォトクロミック反応が進行しない一方、比較的弱いナノ秒パルスレーザーを数秒照射すると効率的にフォトクロミック反応が進行して赤紫色に着色する。蛍光特性を非線形フォトクロミズムに伴って変化するこれまでにない特徴を有しており、超解像顕微鏡などへの応用に適した化合物系であると言える。



図 2 . フォトクロミックローダミン誘導体溶液に UV LED (365 nm, 500 mW) を 20 秒間照射したとき (左) と、ナノ秒パルスレーザー (355 nm, 33 mW) を 10 秒間照射したとき (右) の着色変化

(3) 新規フォトクロミックラジカル複合体の創出

また、報告者はこれまでにラジカル解離型フォトクロミック化合物である PIC に別の新たなラジカル発生部位としてフェノチアジン、フェノキサジンを導入した新規化合物の合成に成功した。フェムト秒からマイクロ秒までの時間分解分光測定により、その物質系が従来のラジカル解離型フォトクロミック分子とは異なり、ヘテロリシスを起こすフォトクロミック分子であることを見出した。ホモリシスから生じるピラジカルは、ヘテロリシスによって生じる電荷分離状態 (イオンペア) とは全く物性が異なることから、ラジカル解離型フォトクロミック分子の新しい光機能材料の可能性を見出すことに成功した。

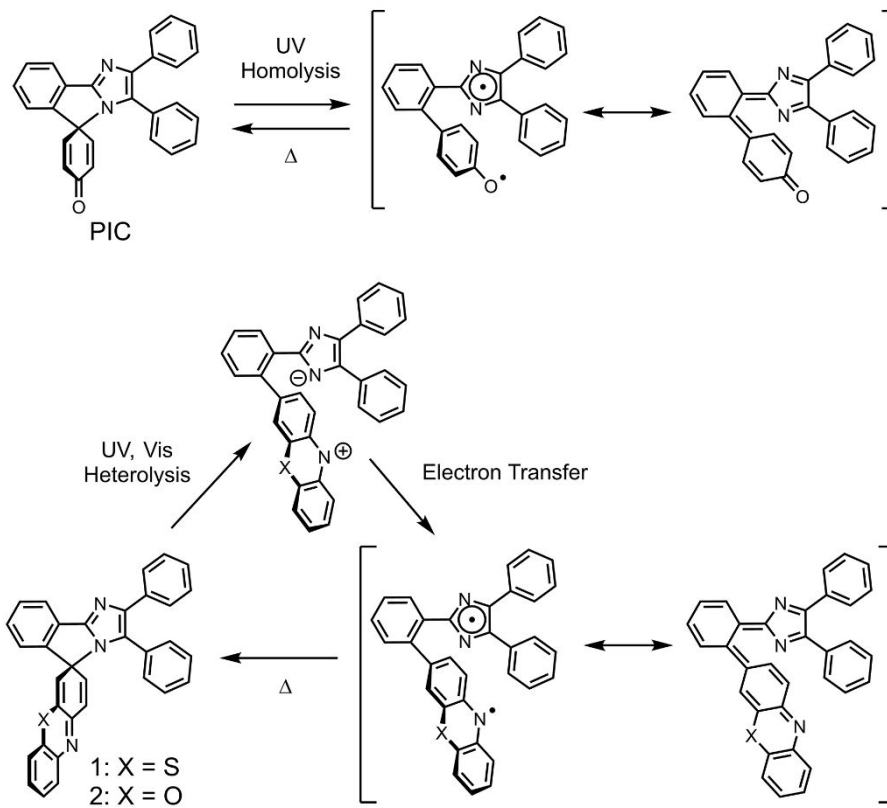


図3 .(上) PIC および(下) 本研究で合成した分子のフォトクロミック反応スキーム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Usui Ryosuke, Yamauchi Mitsuaki, Ishibashi Yukihide, Tsutsumi Osamu, Asahi Tsuyoshi, Masuo Sadahiro, Tamai Naoto, Kobayashi Yoichi	4. 巻 123
2. 論文標題 Kinetically and Thermodynamically Controlled Nanostructures of Perylene-Substituted Lophine Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10145 ~ 10152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01391	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Toshimitsu Shota, Shima Kentaro, Mutoh Katsuya, Kobayashi Yoichi, Abe Jiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Rational Molecular Designs for Controlling Photochromism: Thermally Activated Valence Isomerization of Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800243	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Vequizo Junie J. M., Ranasinghe C. S. Kumara, Yamakata Akira, Nagai Takuro, Kimoto Koji, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Teranishi Toshiharu	4. 巻 141
2. 論文標題 Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2446 ~ 2450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11544	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Uno Takuma, Koga Masafumi, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Tamai Naoto, Kobayashi Yoichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Stepwise Two-Photon-Induced Electron Transfer from Higher Excited States of Noncovalently Bound Porphyrin-CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7098 ~ 7104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b03106	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Ma Jun, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Nakagawa Tatsuo, Lai Mingwei, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Teranishi Toshiharu	4. 巻 9
2. 論文標題 Durian-Shaped CdS@ZnSe Core@Mesoporous-Shell Nanoparticles for Enhanced and Sustainable Photocatalytic Hydrogen Evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2212 ~ 2217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b00789	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Usui Ryosuke, Yamamoto Katsuya, Okajima Hajime, Mutoh Katsuya, Sakamoto Akira, Abe Jiro, Kobayashi Yoichi	4. 巻 142
2. 論文標題 Photochromic Radical Complexes That Show Heterolytic Bond Dissociation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10132 ~ 10142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02739	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Tapping Patrick C., Song Yin, Kobayashi Yoichi, Scholes Gregory D., Kee Tak W.	4. 巻 124
2. 論文標題 Two-Dimensional Electronic Spectroscopy Using Rotating Optical Flats	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1053 ~ 1061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00285	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Kobayashi Yoichi, Mamiya Yukie, Mutoh Katsuya, Sotome Hikaru, Koga Masafumi, Miyasaka Hiroshi, Abe Jiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Excited state dynamics for visible-light sensitization of a photochromic benzil-substituted phenoxy-imidazolyl radical	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2369 ~ 2379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.15.229	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Li Ruiji, Arai Hiroki, Kobayashi Yoichi, Mutoh Katsuya, Abe Jiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Molecular design to increase the photosensitivity of photochromic phenoxy/imidazolyl radical complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2380 ~ 2387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9QM00468H	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Sugiura Shinya, Kobayashi Yoichi, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 55
2. 論文標題 Multiply aryl-substituted dipyrrolyldiketone boron complexes exhibiting anion-responsive emissive properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8242 ~ 8245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03407B	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Lian Zichao, Sakamoto Masanori, Kobayashi Yoichi, Tamai Naoto, Ma Jun, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Nakagawa Tatsuo, Lai Ming-Wei, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Teranishi Toshiharu	4. 巻 13
2. 論文標題 Anomalous Photoinduced Hole Transport in Type I Core/Mesoporous-Shell Nanocrystals for Efficient Photocatalytic H ₂ Evolution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8356 ~ 8363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b03826	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Hirata Goki, Kobayashi Yoichi, Sato Ryuma, Shigeta Yasuteru, Yasuda Nobuhiro, Maeda Hiromitsu	4. 巻 25
2. 論文標題 Pyrrole Based System-PtII Complexes: Chiroptical Properties and Excited State Dynamics with Microsecond Triplet Lifetimes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 8797 ~ 8804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900848	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Kobayashi Yoichi, Mutoh Katsuya, Abe Jiro	4. 巻 34
2. 論文標題 Stepwise two-photon absorption processes utilizing photochromic reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 2~28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.006	査読の有無 有
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16件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Yoichi Kobayashi, Masafumi Koga, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Naoto Tamai
2. 発表標題 Electron Transfer from Higher Excited States of Noncovalently Bound Porphyrin-CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals Induced by Stepwise Two-Photon Absorption
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryosuke Usui, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo, Naoto Tamai, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Synthesis and Optical Properties of Perylene-Substituted Lophine Nanostructures
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yulian Han, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Optical Properties and Photochromism of Water-Soluble Cu and Co Co-Doped ZnS Nanocrystals
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoichi Kobayashi, Masafumi Koga, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Naoto Tamai
2. 発表標題 Stepwise Two-Photon Induced Electron Transfer from Higher Excited States of Porphyrin-Coordinated CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白井良介, 山内光陽, 増尾貞弘, 玉井尚登, 小林洋一
2. 発表標題 可視光増感ロフィン誘導体の光物性と応用探索
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白井良介, 武藤克也, 阿部二郎, 小林洋一
2. 発表標題 フェノチアジン骨格を用いたフォトクロミックラジカル複合体の合成と光応答特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 韓 玉蓮, 濱田守彦, 小堀康博, 小林洋一
2. 発表標題 Cuをドーブした水溶性ZnSナノ結晶の光物性とフォトクロミズム
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Moe Saito, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Elucidation of excited state dynamics of photogenerated biradicals of photochromic PIC derivatives
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanna Tsuji, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Synthesis and Optical Properties of Rhodamine Derivatives Having a Fluorescent Moiety
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Moe Saito, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Excited State Dynamics of Photogenerated Biradicals of Phenoxy Imidazolyl Radical Complex Derivatives
3. 学会等名 9th International Symposium On Photochromism (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoichi Kobayashi, Ryosuke Usui, Hajime Okajima, Katsuya Yamamoto, Katsuya Mutoh, Akira Sakamoto, Jiro Abe
2. 発表標題 Photochromic Radical Complexes that Show Heterolytic Bond Cleavages
3. 学会等名 9th International Symposium On Photochromism (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanna, Tsuji Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Stepwise Two-Photon-Induced Photochromic Reaction of Rhodamine Derivatives
3. 学会等名 9th International Symposium On Photochromism (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanna, Tsuji Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Stepwise Two-Photon-Induced Photochromism of Rhodamine Derivatives
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Usui, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Phenothiazine and Phenoxazine Based Photochromic Radical Complexes that Show Heterolytic Bond Cleavages
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Moe Saito, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Yoichi Kobayashi
2. 発表標題 Photochemical Reactions from Higher Excited States of Photogenerated Biradicals of Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex Derivatives
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoichi Kobayashi, Kanna Tsuji, Katsuya Mutoh, Jiro Abe
2. 発表標題 Stepwise two-photon induced photochromic reactions via higher triplet excited states of rhodamine derivatives
3. 学会等名 International Conference on Photochemistry 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会, 阿部 二郎, 武藤 克也, 小林 洋一	4. 発行年 2019年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 179
3. 書名 フォトクロミズム	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 フォトクロミック材料用ナノ粒子	発明者 小林洋一、韓 玉蓮	権利者 学校法人立命館
産業財産権の種類、番号 特許、00382019JP	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

立命館大学生命科学部小林研究室 http://www.ritsumeit.ac.jp/lifescience/achem/kbys/index.html
--

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
---------	---------------------------	-----------------------	----