

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21200

研究課題名（和文）配位自己集合を用いた量子ドットレーザーの開発

研究課題名（英文）Development of Light Emitting Materials by Coordination Assembly

研究代表者

平井 健二（Hirai, Kenji）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10754400

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：金属イオンと有機配位子の自己集合によって規則的な多孔性構造を有する金属有機構造体（MOF：metal-organic framework）が組み上がる。巨大な細孔を有するMOFに量子ドットや金属内包フラレンを担持することで特異な光学特性の発現を確認した。Li+@C60を内包するMOF-177では、分子内包による対称性の破れによって第二次高調波（SHG）発生が可能となったことが明らかとなった。また、Li+@C60を内包していない状態と比較してSHG強度が40%程度向上しており、MOFによるLi+@C60の規則的な配列とホストゲスト相互作用によって、高調波発生の効率が向上することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、大気中で不安定な分子や粒子を多孔性材料の中に導入することで、安定な光学応答を示すことに成功した。特に、多孔性材料の中で分子や粒子が配列することで、光学特性が向上しており、光学応答を示す雌新たな複合材料の設計指針となる成果を提示した。

研究成果の概要（英文）：Self-assembly of metal ions and organic ligands gives well-defined porous structures, so-called metal-organic frameworks (MOFs). MOFs encapsulating quantum dots and endohedral metallofullerenes were found to exhibit unique optical properties. MOF-177 encapsulating Li+@C60 showed second harmonic (SHG) generation because of the symmetry breaking induced by the encapsulation of giant molecules. The SHG intensity was enhanced by about 40% compared to Li+@C60 encapsulation, suggesting that the regular arrangement of Li+@C60 by MOF-177 and host-guest interactions can enhance the efficiency of harmonic generation.

研究分野：光化学

キーワード：金属有機構造体 MOF 金属内包フラレン 非線形光学 量子ドット

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微小粒子に電子が空間的に閉じ込められた量子ドット (QD) を、n 型半導体と p 型半導体の間に挟んで電圧を印加すると、電子とホールが QD の層で再結合を起こし、レーザー発振する。この QD レーザーは、既存の半導体レーザーよりも消費エネルギーの点で優れており、新たな光源として注目を集めている。QD の作製方法にはミリング法などのトップダウン的方法や液相で合成するボトムアップ的方法が報告されてきた。ボトムアップ的方法である「液相法」では、組成・サイズ・形状を精密に制御した QD を合成することが可能である。しかし、液相で合成された QD は保護剤で覆われており、保護剤が電子移動を阻害するため、電子伝導性の低下が懸念される。

保護剤なしで QD を合成する方法として、ナノ空間で QD を合成する方法が考えられる。例えば、規則的なナノ細孔を有する金属有機構造体 (MOF: metal-organic framework) の中で QD を合成することで、保護剤なしの QD 合成と共に QD を集積することが可能である。MOF の中には数ナノメートルの大きさの細孔を有する構造体もあり、ナノ粒子や巨大分子を内包することが可能である。本研究では、MOF 細孔に QD や光学特性を有する巨大分子を内包する方法を開発し、特異な発光特性の発現を試みる。

2. 研究の目的

金属イオンと有機配位子の自己集合で構築される MOF では、構成要素の組み合わせによって大きな細孔を有する MOF の合成が可能である。この細孔内へ QD の担持や巨大分子を内包させることで、規則的な粒子集積/分子集積を実現し、特異な光物性の発現を目的とする。

3. 研究の方法

実施項目 1 : QD の MOF 細孔への内包

大きな細孔径を有する MOF をホスト材料として用いる。MOF 微結晶が溶液中に分散した状態で、ホットインジェクション法により CdTe ナノ粒子を合成し、MOF 細孔内への担持を行う。合成後、発光測定や電子顕微鏡により、QD の生成と担持を確認する。

実施項目 2 : 非線形光学応答を示す巨大分子の MOF 細孔への内包

大きな細孔径を有する MOF-177 をホスト材料として用いる。 $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6)$ を溶解させた溶液に MOF-177 微結晶を浸漬することで、MOF-177 細孔内に $\text{Li}^+@C_{60}$ を導入する。X 線回折測定、蛍光 X 線測定、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光により、MOF-177 の結晶構造の維持と細孔内への $\text{Li}^+@C_{60}$ 担持を確認する。 $\text{Li}^+@C_{60}$ の導入を確認した後、発光測定を行うことにより非線形光学効果を確認する。

4. 研究成果

(a)非線形光学応答

$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とシステインを溶解させた後、MOF 微結晶を溶液中に懸濁させた。窒素雰囲気下で、 Al_2Te_3 と H_2SO_4 を反応させることで H_2Te を発生させ、溶液に導入した。その後、還流を行うことで、CdTe ナノ粒子を合成した。

反応後、遠心分離を行い、MOF 微結晶を回収した。発光測定から CdTe ナノ粒子由来の発光が確認され、MOF と CdTe ナノ粒子の複合体が得られた可能性が示唆された。また、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察により、MOF 結晶の表面にナノ粒子が付着していなかったため、MOF 細孔内に CdTe ナノ粒子が内包されていると考えられる。

(b)非線形光学応答

金属イオンと有機配位子が自己集合することによって、規則的な多孔性構造を有する金属有機構造体 (MOF: metal-organic framework) ができあがる。MOF の細孔に光学特性を有するゲストを導入すると細孔の対称性に従ってゲストが規則的に配列するため、特異な光学特性の発現が期待できる。本年度は、非線形光学応答を示すリチウム内包フラーレン ($\text{Li}^+@C_{60}$) を MOF 細孔の中に導入し、高調波発生を行った。

硝酸亜鉛六水和物と 1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン (H_3BTB) を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で加熱することで MOF-177 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2]_n$) を合成した。得られた MOF-177 の微結晶を $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6)$ のアセトニトリル溶液中に浸漬することで、MOF-177 の中に $\text{Li}^+@C_{60}$ を導入した。 $\text{Li}^+@C_{60}$ は大気中で不安定であるが、MOF-177 の細孔に導入することで大

気中でも安定に光学応答を示した。また、ラマン散乱分光法により MOF-177 のカルボニル基と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の間に電子的な相互作用があることが確認された。

第二次高調波 (SHG) の発生では中心対称性が破れる必要がある。MOF-177 は対称性の高い正方晶系であるが、MOF-177 は C_{60} のような大きな分子を内包すると対称性が崩れることが報告されている。偏光 SHG から $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を内包する MOF-177 の対称性は三斜晶となっていることが示唆され、対称性の破れによって SHG 発生が可能となったことが明らかとなった。また、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を内包していない状態と比較して SHG 強度が 40% 程度向上しており、MOF による $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の規則的な配列とホストゲスト相互作用によって、高調波発生効率向上が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang Qiang, Inose Tomoko, Ricci Monica, Li Jiangtao, Tian Ya, Wen Han, Toyouchi Shuichi, Fron Eduard, Ngoc Dao Anh Thi, Kasai Hitoshi, Rocha Susana, Hirai Kenji, Fortuni Beatrice, Uji-i Hiroshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Gold-Photodeposited Silver Nanowire Endoscopy for Cytosolic and Nuclear pH Sensing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9886 ~ 9894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c02363	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 Wolf Mathias, Toyouchi Shuichi, Walke Peter, Umemoto Kazuki, Masuhara Akito, Fukumura Hiroshi, Takano Yuta, Yamada Michio, Hirai Kenji, Fron Eduard, Uji-i Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Li@C60 thin films: characterization and nonlinear optical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 389 ~ 394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA08051B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Wen Han, Inose Tomoko, Hirai Kenji, Akashi Taiki, Sugioka Shoji, Li Jiangtao, Peeters Wannes, Fron Eduard, Fortuni Beatrice, Nakata Yoshihiko, Rocha Susana, Toyouchi Shuichi, Fujita Yasuhiko, Uji-i Hiroshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Gold-coated silver nanowires for long lifetime AFM-TERS probes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	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) 10.1039/D1NR07833J	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 Wolf Mathias, Hirai Kenji, Toyouchi Shuichi, Daelemans Brent, Fron Eduard, Uji-i Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Host and guest joining forces: a holistic approach for metal/organic frameworks in nonlinear optics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9471 ~ 9477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC01075E	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

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北川 泰成, 藤原 英樹, ピリッロ ジェニー, 土方 優, 平井 健二, 雲林院 宏
2. 発表標題 金属有機構造体を用いたマルチカラーフォトクロミック材料
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本多 勇輝, フォン ゴイリン, 豊内 秀一, 猪瀬 朋子, 平井 健二, 雲林院 宏
2. 発表標題 レーザー照射を利用したグラフェンの化学修飾
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taisei Kitagawa, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Ujii
2. 発表標題 Multicolour photochromic fluorescence of fluorophores introduced in metal-organic frameworks
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------