

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011~2012

課題番号：23710121

研究課題名（和文）ポルフィリン- π 接合金属ナノ粒子の光機能性の調査研究課題名（英文）Photochemical properties of porphyrin- π -conjugated gold nanoparticles

研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：60419463

研究成果の概要（和文）：

金属ナノ粒子に対して π 共役分子が“面”で配位した π 接合金属ナノ粒子は様々な用途において有望な材料であると考えられるが、その光機能性の調査は行われていなかった。本研究においては、一連の π 接合金属ナノ粒子を合成し、その光学特性の調査を行った結果、光化学的性質が、分子配向に左右されることを発見した。研究成果は、太陽電池などの材料を設計する上で重要な指針となる。成果は複数の国際、国内学会で発表を行い、論文の投稿を準備中である。

研究成果の概要（英文）：

Porphyrin face-coordinated AuNPs (π -conjugated AuNPs) were promising material for various applications including photo-electro conversion systems, while there has been no report about their photochemical behaviors. In this project, I synthesized a series of porphyrin π -conjugated AuNPs, and photochemical behaviours were investigated. It was discovered that intersurface interaction and excited state behaviour of the π -conjugated AuNPs were dramatically shifted depending on the molecular orientation. This result is an important insight for constructing solar cells. I presented a result of this project at the several conferences. The paper summarizing the results is under preparation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：金クラスター、有機分子-金属界面、光電子移動、ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

有機・無機複合体は、それぞれの材料の持つ機能の融合による新機能の発現が期待できるため、世界各国で盛んに研究の行われている材料である。機能性有機分子を修飾した金属ナノ粒子は、光電変換、触媒、ナノエレクトロニクス等の様々な用途への応用が期待されている。これらの研究のさ

らなる発展のために、新しい複合ナノ粒子を開発することは非常に重要である。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子に対して平面分子が“面”で配位した π 接合金属ナノ粒子は、光を用いた還元触媒反応や光電変換といった様々な用途において有望な材料であると考えられ

るが、その光機能性の調査はほとんど行われていなかった。本申請研究においては、様々なサイズの金属ナノ粒子に対してポルフィリン誘導体を平面的に配位させたポルフィリン π 接合金属ナノ粒子を合成し、その光機能及び機能発現の支配要素を調査することを目標とする。最終的には、光触媒や光電変換といった機能を有する π 接合金属ナノ粒子の創製を目指す。

3. 研究の方法

金属表面に平面的に配位する一連のポルフィリン誘導体を合成し、NMRや単結晶X線構造解析等により構造を決定する。この後、これらのポルフィリン誘導体を用いてポルフィリン π 接合金属ナノ粒子を合成し、吸収スペクトル測定、質量分析および電子顕微鏡観察といった分析法を用いて構造評価を行う。

光反応性の調査に関しては、フェムト秒レーザーを用いたレーザーフラッシュフォトリシス等の時間分解過渡吸収測定を用いて行う予定である。ポルフィリンの酸化、還元状態は独自の吸収スペクトルをもつため、吸収スペクトルの経時変化を追跡することにより、電子移動の過程を知ることができる。

4. 研究成果

研究計画で提案したポルフィリン誘導体に保護された π 接合金属ナノ粒子の合成と構造解析に成功し、その光学特性の調査を行った。紫外-可視吸収スペクトル測定の結果、金クラスターに平面的に配位することによりポルフィリン誘導体の性質が劇的に変化することが明らかになった。また、フェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定により、ポルフィリンが金クラスターに対して垂直に配位した場合、長寿命の電荷分離状態が観察されたが、平面的に配位した場合は、ポルフィリンと金クラスター間でのエキシプレックスの形成が観察された。この事実からポルフィリン誘導体に保護された金クラスターの光化学的性質が、金クラスターに対するポルフィリンの分子配向に大きく左右されることが判明した。これら一連の研究成果は、太陽電池や単電子トランジスタなどの有機分子-無機ナノ粒子界面を有する材料を設計する上で重要な指針となる。本研究成果に関しては複数の国際、国内学会で発表を行い、論文は国際誌に投稿を予定中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. G. Sagarzazu, K. Inoue, M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, S. Masuo, and N. Tamai, Ultrafast Dynamics and Single Particle Spectroscopy of Au-CdSe Nanorods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2013, 2141-2152. (DOI: 10.1039/c2cp43458j)
2. M. Sakamoto, D. Tanaka, and T. Teranishi, Rigid Bidentate Ligands Focus the Size of Gold Nanoparticles, *Chem. Sci.* 4, 2013, 824-828. (DOI: 10.1039/c2sc21560h)
3. S. Kano, Y. Azuma, K. Maeda, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, L. W. Smith, C. G. Smith, and Y. Majima, Ideal Discrete Energy Levels in Synthesized Au Nanoparticle for Chemically Assembled Single-Electron Transistors, *ACS Nano*, 6, 2012, 9972-9977. (DOI: 10.1021/nn303585g)
4. M. Sakamoto, D. Tanaka, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, Y. Minagawa, Y. Majima, and T. Teranishi, Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 816-819. (DOI: 10.1021/ja209634g)
5. N. Okabayashi, K. Maeda, T. Kuraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Uniform Charging Energy of Single-Electron Transistors, *Appl. Phys. Lett.* 100, 2012, 033101(1-3). (DOI:10.1063/1.3676191)
6. H. Koo, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, G. Cho, and Y. Majima, Characterization of Thiol-functionalized Oligo(phenylene-ethynylene)-Protected Au Nanoparticles by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 101, 2012, 083111(1-5). (DOI: 10.1063/1.4747720)
7. M. Sakamoto, A. Xiong, R. Kanakubo, T. Ikeda, T. Yoshinaga, K. Maeda, K. Domen, and T. Teranishi, Highly-dispersive Deposition of Pt Nanoparticles on CdS Nanostructures for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Chem. Lett.*, 41, 2012, 1325-1327. (DOI: 10.1246/cl.2012.1325)
8. K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron

Transistor, *ACS Nano*, 6, 2012, 2798-2803. (DOI: 10.1021/nm3003086)

9. S. Hattori, S. Kano, Y. Azuma, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, Coulomb Blockade Behaviors in Individual Au Nanoparticles as Observed through Noncontact Atomic Force Spectroscopy at Room Temperature, *Nanotechnology* 2012, 23, 185704(1-9). (DOI: 10.1088/0957-4484/23/18/185704)

〔学会発表〕 (計 19 件)

1. 坂本 雅典、田中 大介、寺西 利治、ポルフィリン修飾金クラスターにおける光誘起電子移動の分子配向依存性、日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 立命館大学 琵琶湖草津キャンパス
2. 田中 大介、坂本 雅典、寺西 利治、ポルフィリンが平面配位した金クラスターの合成と界面相互作用、日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 立命館大学 琵琶湖草津キャンパス
3. 陳 礼輝、吉永 泰三、金原 正幸、坂本 雅典、寺西 利治、単分散硫化銅ナノディスクの近赤外局在表面プラズモン特性、日本化学会第93春季年会, 2013/3/23, 立命館大学 琵琶湖草津キャンパス
4. 坂本 雅典、田中 大介、寺西 利治、剛直な多座配位子によるナノ粒子の形状および異方性の制御、日本化学会第93春季年会, 2013/3/22, 立命館大学 琵琶湖草津キャンパス
5. 池田 飛展、坂本 雅典、寺西 利治、ZnSおよびZnS/貴金属ヘテロ接合ナノ粒子の合成と光学特性、日本化学会第93春季年会, 2013/3/22, 立命館大学 琵琶湖草津キャンパス

6. 坂本 雅典、田中 大介、寺西 利治、ポルフィリン修飾金クラスターの光化学的性質における分子配向依存性、第1回公開シンポジウム・第2回フォーラム「人工光合成」、2012/12/17, 東京工業大学大岡山キャンパス
7. 坂本 雅典、池田 飛展、古部 昭広、寺西 利治、ZnS-Auヘテロ接合ナノ粒子の合成とそのキャリアダイナミクス の 解 明、光化学討論会, 2012/9/14, 東京工業大学 大岡山キャンパス
8. 陳 礼輝、吉永 泰三、金原 正幸、坂本 雅典、寺西 利治、単分散硫化銅ナノディスクの新規一段大量合成と近赤外プラズモン特性、光化学討論会, 2012/9/12, 東京工業大学 大岡山キャンパス
9. 坂本 雅典、田中 大介、寺西 利治、Size Control of Gold Nanoparticles Using Rigid Bidentate Ligands, GOLD2012, 2012/9/7, 京王プラザホテル
10. 田中 大介、坂本 雅典、寺西 利治、Platonic Hexahedron Composed of Six Porphyrins and an Au Cluster, GOLD2012, 2012/9/6, 京王プラザホテル
11. 坂本 雅典、田中 大介、寺西 利治、ポルフィリン配位金クラスターの配向に依存した光挙動、ナノ学会第10回大会, 2012/6/14, 大阪大学 大阪大学会館
12. 田中 大介、坂本 雅典、寺西 利治、ポルフィリン配位金クラスターの配向に依存した光挙動、ナノ学会第10回大会, 2012/6/14, 大阪大学 大阪大学会館

13. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, Ultrafast Charge Separation/Recombination of Porphyrin Face-Coordinated Au Cluster, International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, 2012/5/16, 仙台国際センター
14. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, ポルフィリン平面配位金クラスターにおける高速光電子移動, 日本化学会第92春季年会, 2012/3/26, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
15. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, Synthesis and Photochemical Behaviors of Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster, 日本化学会第92春季年会 アジアシンポジウム (招待講演), 2012/3/26, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
16. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, ポルフィリン平面配位金クラスターにおける高速光電子移動, 人工光合成フォーラム, 2012/1/27, 科学技術振興機構東京本部地階ホール
17. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, ポルフィリン平面配位金クラスターにおける高速光電子移動, 光化学討論会, 2011/9/6, 宮崎市河畔コンベンションエリア
18. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, Ultrafast Charge Separation/Recombination of Porphyrin Face-Coordinated Au Cluster, 2nd international conference of creation of functional material (招待講演), 2011/9/6, 筑

波大学

19. 坂本 雅典、田中大介、寺西利治, ポルフィリン平面配位金クラスターにおける高速光電子移動, ナノ学会第9回大会, 2011/6/2, 北海道大学学術交流会館

〔図書〕 (計0件)
該当なし

〔産業財産権〕
○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
寺西研究室ホームページ
<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 60419463

(2) 研究分担者
()

研究者番号:

(3) 連携研究者
()

研究者番号: