

## 立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

## 個人研究

## 2019年度研究成果報告書

|                |                                     |        |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| 研究代表者          | 所属部局・職                              | 氏名     |
|                | 理学部・助教                              | 新堀佳紀 印 |
| 研究課題           | 金属クラスターを母体とした単一光アップコンバーター分子の創生とその評価 |        |
| 研究期間           | 2019年度                              |        |
| 研究経費<br>(1円単位) | (支出金額) 959,848円 / (採択金額) 960,000円   |        |

## 研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

光アップコンバージョン(光 UC)は有機色素分子などを利用して、長波長の光をそれよりも短波長の光に変換する技術である。光 UC の高効率化さらには固体デバイスへの応用のためには、一つのユニット内で光 UC の全過程が完結するような分子の創生が必要である。本研究では、金属原子の集合体であり分子の幾何的・電子的デザインが可能な金属クラスターと蛍光色素を単一ユニット内に集約することで、固体材料への応用が期待できる高効率な単一光アップコンバーター分子の創生を目指した。

## キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[光アップコンバージョン] [ 金属クラスター ] [ 複合ナノ材料 ]

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)

光アップコンバージョン(光 UC)は有機色素分子などを利用して、長波長の光をそれよりも短波長の光に変換する技術であり、生体イメージングや量子通信、太陽電池の高効率化などへの応用が期待されている。本研究では配位子保護金属クラスターと蛍光性有機色素の溶液混合系での光アップコンバージョン現象の実現と、さらに金属クラスターと有機色素を直接結合させることにより高効率な光 UC を実現する単一光アップコンバーター分子の創生を目指した。

**(1) 金属クラスターと色素の組み合わせの選定**

既報の配位子保護金属クラスターの電気化学測定結果を調査、あるいは自ら合成した金属クラスターの電気化学測定を行い、エネルギー準位的に光 UC の条件を満足する金属クラスターと色素の組み合わせをいくつか選定した。その結果特定サイズの純銀クラスター、銀・白金合金クラスター、純金クラスターの三種類のクラスターを研究対象に決定した。

**(2) 金属クラスターの合成**

(1)で選定した金属クラスターを液相還元法により合成した。金や銀、白金イオンを含む有機溶媒にチオールを保護配位子として加え金属-チオラート錯体を形成させた。ここに水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えることにより金属イオンを還元し、様々な組成を有する金属クラスターの混合物を得た。不安定種を劣化させる方法もしくは溶媒抽出法により目的クラスターを精密合成した。生成物の確認には紫外可視吸収分光法とエレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた。

**(3) 溶液中での混合による光 UC の観測**

合成した三種類の金属クラスターと蛍光性有機色素を溶媒に溶かし、両者を混合して溶液を調製した。得られた溶液から酸素を除去し、640 nm あるいは 785 nm の CW レーザーを照射した。有機色素からの UC 蛍光は簡易的な発光分光光度計でモニターした。その結果、銀・白金合金クラスターを用いた溶液では有機色素からの青色の UC 蛍光が観測された。一方、銀・白金合金クラスターと同様な帰化構造を有する純銀クラスターを用いた場合では光 UC を示さないことも明らかになった。これは純銀クラ

**研究成果の概要 (つづき)**

スターにより重い重元素である白金原子をドーピングすることにより金属クラスターの励起状態の三重項性が強くなり、クラスター-色素間での三重項-三重項エネルギー移動を促進させたため光 UC 現象が観測できたものと考えられる。純金クラスターにおいてはエネルギー準位的には光 UC の条件を満足するにも関わらず、ほとんど光 UC を示さなかった。これは金クラスターコア周囲の配位子が嵩高く効率的なエネルギー移動が実現できていないためであると考えられる。この純金クラスターに対しても光 UC を実現するために、色素配位子との複合化を目指した。

**(4) 純金クラスター-色素複合系の合成**

純金クラスター-色素複合系の合成には金クラスター表面の通常の配位子を色素配位子で置き換える配位子交換法による方法を試みた。得られた生成物の質量スペクトル中には、通常の配位子で保護された金クラスターと配位子の一部が色素配位子に置き換わった複合クラスターに帰属されるピークが観測された。このことから目的とするクラスター-色素複合系の合成に成功した。得られた複合系を有機色素と混合し、脱酸素条件下で 640 nm の CW レーザーを照射した結果、色素からの青色の UC 蛍光を観測することに成功した。このように光 UC が観測されたことは、色素を配位子として直接結合させることによりクラスターコアと色素部位がより接近し、効率的な三重項-三重項エネルギー移動が起こったためと考えられる。このことは色素との結合が光 UC の高効率化を実現しうることを示している。以上のように、金属クラスターと色素を直接結合させた複合系の合成およびその光 UC の観測に成功した。

これらの結果は 2020 年度に行われる学術会議および学術論文として公表する予定であり、現在準備を行っている。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ① 雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ② 図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③ シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④ その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文(著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

該当なし

② 図書(著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)

該当なし

③ シンポジウム・公開講演会等の開催(会名、開催日、開催場所)

該当なし

④ その他(学会発表、研究報告書の印刷等)

該当なし