

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2024年 5月31日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 日本大学 理工学部

職名 教授

氏名 須川 晃資



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内):研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合:支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

束縛状態増感分子を合目的に活用するレアメタルフリー プラズモニックフォトンアップコンバージョン技術の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月～2024年3月

(3) 本研究の目的

本研究は、広範な太陽光デバイスの抜本的な性能向上に貢献しうる“フォトンアップコンバージョン”技術に、“分子の物理的束縛”技術を組み込むことにより、その性能の抜本的向上を図るものである。

太陽電池や人工光合成をはじめとする無尽蔵な太陽光エネルギーによって駆動するデバイスの実用・高性能化は、SDGs目標7「エネルギーをみんなに そしてクリーンに」に標榜される通り、環境調和社会の実現に向けて緊迫の課題である。しかしながら、大半の太陽光デバイスでは、太陽光に含まれる広範な波長光のうち低エネルギー長波長光の利用は長年実現できていない。抜本的な性能向上のために“材料改質”を主眼としてきた研究潮流に対して著しいパラダイムシフトを要している。

増感-発光分子、発光-発光分子間のデクスター型エネルギー移動に基づく三重項対消滅型アップコンバージョン (TTA-UC) は、低光子密度光でも駆動可能な、極めて太陽光デバイスへの適用性の高い光波長変換現象である。しかし、

- ・増感分子の光捕集能が低いこと、
- ・高い三重項生成収率を保証（高効率項間交差）するためにレアメタル元素を必須とする、などのシステム上の欠点がある。一方、申請者らは最近、局在型表面プラズモン (LSP) 共鳴を示す金属ナノ粒子を TTA-UC システムに組み込み、増感分子の光捕集能の著しい改善に基づくアップコンバージョン発光の著しい増幅に成功した（プラズモニック TTA-UC システム）。しかしながら、金属のオーミック損失に由来する多大な局所熱の生成が、増感分子の振動を激化し、無放射失活の促進（項間交差の抑制）をも併発することを突き止めた。以上より、本研究では、平面性増感分子をナノ表面に緊密に束縛する技術（分子の物理的束縛技術）を確立し、プラズモニック TTA-UC システムに導入する。すなわち、LSP 共鳴の副反応である増感分子の熱振動を極小に抑制（無放射速度の抑制）することで増幅効果のみの抽出を実現する他、分子束縛に基づくレアメタルフリー増感分子の項間交差収率の最大化の実現にまで昇華させる。そのために、以下のマイルストーンを設け、段階的に研究を進めた。

- ① ポルフィリン分子のナノ表面束縛技術の開発と蛍光の温度依存性調査
- ② パラジウムポルフィリンのナノ表面束縛状況における発光の温度依存性調査
- ③ 金属ナノ粒子の局所熱による無放射遷移促進の抑制の実証
- ④ アップコンバージョン発光素子開発

(4)本研究の概要

本研究では、まず、ナノ表面への平面性増感分子の物理的束縛技術の開発、および束縛されたポルフィリン分子の光学遷移の温度依存性を調査した（上述マイルストーン①、②）。具体的には、レアメタルフリーポルフィリン分子として 5,10,15,20-テトラキス(1-メチル-4-ピリジニオ)ポルフィリンテトラ(p-トルエンスルホン酸塩) (TMPPyP) を採用し、これをナノ表面として粘土ナノシート (Sumecton SA) 上への固定を試みた。これら材料は類似の周期で異なる電荷 (TMPPyP : 正電荷, Sumecton SA : 負電荷) を有するゆえ、TMPPyP がナノシート表面に緊密に固定されることが期待できる。結果、Sumecton SA による TMPPyP の表面束縛を示唆する光学特性が確認され、さらに温度上昇による無放射失活速度の増幅が抑制されることを見出した。また、ポルフィリン分子を、TTA-UC 系の増感分子として汎用なパラジウム元素が配位したポルフィリン分子 (Pd-TMPPyP) に変えたところ、三重項励起状態からの無放射失活が抑制されると共に逆項間交差（逆 ISC）の加速を示唆する結果を得た。以上により、ポルフィリン分子の物理的束縛がポルフィリン分子の光学遷移に大きく影響を及ぼすことを見出した。

次に、これらナノ表面束縛されたポルフィリン分子における金属ナノ粒子の局所熱の影響を調査した（上述マイルストーン③）。金属ナノ粒子として励起波長 (532 nm) に近接した LSP 共鳴を発現する銀ナノプリズムを採用し、これらナノプリズムが修飾されたガラス基板表面にポルフィリン分子／Sumecton SA 複合体を含む超薄膜を被覆させた。結果、Sumecton SA の存在により、LSP 共鳴による増強度が大きく改善された (Sumecton SA なし : 1.7 倍, Sumecton SA あり : 3.9 倍)。以上の結果により、銀ナノプリズムの局所熱による無放射遷移が Sumecton SA によって大きく抑制されたことを見出した。

最後に、Pd-TMPPyP／Sumecton SA 複合体を構成要素とする TTA-UC 薄膜システムを開発し、そのアップコンバージョン発光挙動を調査した（上述マイルストーン④）。アップコンバージョン発光は観察されたものの、その強度は著しく微弱であった。

(5) 本研究の内容及び成果

- ① ポルフィリン分子のナノ表面束縛技術の開発と蛍光の温度依存性
- ② パラジウムポルフィリンのナノ表面束縛状況における発光の温度依存性

まず、Sumecton SA 分散水溶液を適切な濃度比で TMPyP と混合させたところ、TMPyP の Soret 帯に帰属される吸収ピークが 423 nm から 455 nm まで大きく長波長シフトした。これは Sumecton SA 上に TMPyP が緊密に固定されることによる、ポルフィリン骨格の平坦化に伴う π 共役系の強化によるものと思われた。また同様に Pd-TMPyP においても 419 nm から 437 nm まで Soret 帯ピークの長波長シフトが確認され、Pd 配位に関わらず、ナノ表面束縛が可能であることが確認された。次にこれら複合体が分散された水溶液の温度変化に伴う発光測定を行った。参考である

水溶液に溶解した TMPyP の蛍光は、温度の上昇に伴う一重項励起状態からの無放射遷移の促進によってその強度が減衰した（図 1(A)）。一方、Sumecton SA との複合によって TMPyP の蛍光は、温度上昇に対してほぼ不変の蛍光強度を示し、ポルフィリン骨格がナノ表面に束縛されることによって一重項励起状態からの無放射遷移促進が抑制されたことが示唆された（図 1(B)）。

一方、Pd-TMPyP の場合、Sumecton

SA と複合していない場合には、温度上昇に伴う蛍光強度の変化がほとんどなかったものの、三重項励起状態からの無放射遷移の促進によるりん光の減衰が顕著に確認された。一方、Sumecton SA との複合系では、りん光の減衰に伴う蛍光の増強が確認された。これは、三重項励起状態からの無放射遷移が抑制され、かつ周囲の温度の上昇によって三重項励起状態から一重項励起状態への逆 ISC 遷移が促進された結果、熱活性化遅延蛍光成分が増幅したためであることが示唆された（図 2）。

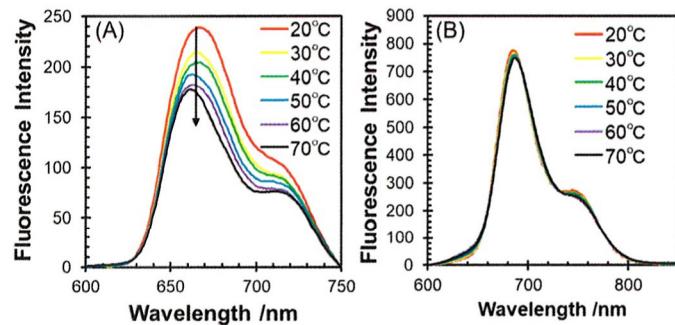


図 1.(A) TMPyP/Sumecton SA, (B) TMPyP 系の蛍光の温度依存性。

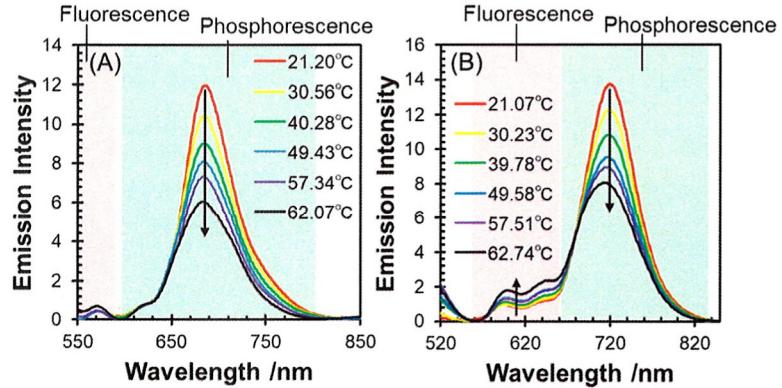


図 2. (A) Pd-TMPyP/Sumecton SA, (B) Pd-TMPyP 系の蛍光の温度依存性。

③ 金属ナノ粒子の局所熱による無放射遷移促進の抑制

ガラス基板上に銀ナノプリズムを静電的に固定し、これに電子移動消光の抑制層としてポリエチレンイミン、およびポリ(4-スチレンスルホン酸)から成るナノ薄膜（膜厚：約 2 nm）をレイヤーバイレイヤー法によって塗布し、最後にこの表面上に、やはり静電的に TMPyP/Sumecton SA を固定した。参考として、同様にして作製した表面上に静電的に TMPyP を固定したサンプルを作製した。これらサンプル基板の蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 532$ nm, 出力 : 268 mW) を測定したところ、いずれのサンプルも、銀ナノプリズムの存在によって蛍光が顕著に増強された。銀ナノプリズムの LSP 共鳴が励起波長に近い発現波長を有することを考慮すると、この蛍光増強現象の機構は、TMPyP の光励起効率の増強に帰属され得る。一方、TMPyP/Sumecton SA とフリー-TMPyP 系では、その蛍光増強度に大きな違いが確認された。すなわち、フリー-TMPyP 系ではその増強度は 1.7 倍であったのに対し、TMPyP/Sumecton SA 系では 3.9 倍と高いことが確認された。これは、LSP 共鳴励起に伴って副次的に生成する局所熱の影響の有無によるものと思われた。以上の結果より、Sumecton SA によるナノ表面束縛が、プラズモニック金属ナノ粒子の LSP 共鳴による無放射遷移促進を抑制し得ることが検証された。

④ アップコンバージョン発光素子開発

発光分子としてジフェニルアントラセンを用い、Pd-TMPyP/Sumecton SA を増感材料とした TTA-UC システムを開発し、 $\lambda_{ex} = 532$ nm 条件下にて、ジフェニルアントラセンの蛍光に帰属されるアップコンバージョン発光が観測された。一方、その強度は微弱であったため、定量的な解析には、素子形態、発光検出システムの改善が要されることが確認された。

(6)本研究の考察

本研究は、ポルフィリン分子のナノ表面への物理的な束縛に伴う光学遷移変化を調査し、その特性を合目的的に利用した TTA-UC システムを開発するものである。TMPyP に関しては、ナノ表面束縛を分光測定から明らかにし、さらに、温度上昇に伴う蛍光減衰（無放射遷移の促進）を効果的に抑制できることが示された。一方、強い三重項性（高い ISC 効率）を有するレアメタル（Pd）を中心には TMPyP に関しては、温度上昇に伴う無放射遷移の促進の抑制が、逆 ISC 遷移の促進を導くことが見出された。これら考察は、各発光の時間分解測定、および過渡分光測定によってさらに強く保証され得るため、現在、測定を試みている。また、熱遅延蛍光分子は、有機 LED や各種分光センサーへの活用が期待されており、この特性を物理的束縛技術によって制御可能である点で大変興味深く、現在、論文を作成中である。さらに、金属ナノ粒子による蛍光増強現象において、局所熱による無放射遷移の促進がナノ表面束縛によって抑制されることが見出され、蛍光増強の真なる著しい増強を導きうることが実証された。これについても、この考察をさらに強く支持するために、時間分解発光測定を現在試みている。LSP 共鳴による蛍光増強現象は、各種高感度バイオセンシング、イメージングへの応用が模索されている、重要な光物理現象である。ゆえに現在、金属ナノ粒子周囲のナノ空間で生成する局所熱を計測する技術を開発しており、近未来に幅広い研究領域に大きなインパクトをもたらす成果になり得る。一方、ナノ表面束縛下にある Pd-TMPyP が TTA-UC の増感材料として機能することが確認されたが、その強度は微弱なものであった。要因として、系内に過剰に含まれた Sumecton SA が増感分子から発光分子へのエネルギー移動を阻害している可能性、および、そもそもナノ薄膜レベルの薄い素子形態のために定量可能な高いアップコンバージョン発光が得られなかつた可能性が高い。これについて現在鋭意改善を凝らしており、近未来に論文を投稿予定である。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当なし

(8)本研究の成果の公表先

現在、TMPyP の Sumecton SA への表面束縛に伴う光学遷移変化に関する論文を、国際学術雑誌に投稿するために準備中である。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。