

複合系の光機能研究会 ニュースレター

ワクワク感をもって新たな挑戦を！

芳賀 正明(中央大学理工学部・教授)



新年を迎えると、新たな気持ちになり、また何かに挑戦してみようという気持ちが、定年間近なこの歳になっても感じるのは不思議なことです。昨年、長谷川靖哉先生が中心になり、複合系の光機能研究会の30周年記念の会で歴史を回顧できたことで、本研究会の新たなステップへの展望が持てたと思います。小規模の研究会ですが、会員同士の絆を大切にしながら、若い力が伸びているのを頼もしく思っています。この30年の間に、討論会で取り上げられる錯体は、初めは限られた数種類の化合物の光化学だけでしたが、現在では周期表の多くの元素を含む化合物が研究され、新たな展開や周辺分野への拡がりを見せています。“光”のテーマは、SDGに関わるエネルギー・情報・医療・環境のどの分野にも関連しており、大きな目標を設定することが可能です。幸いにも、この複合系の光機能研究会は会員の努力により、科研費の新学術領域で大きな予算を勝ち取り、いまや周辺の分野を取り込んで新たな研究領域を作り出す牽引力と

なっています。しかしながら、新学術領域が立ち上がったことで、プロジェクトの研究費獲得のために、それに合わせた研究テーマを設定し、申請書を書き、研究をスタートしていませんか？大きなプロジェクトが始まると、目先の5年間だけの目標にターゲットを絞った研究にジャンプして、成果だけを求める事態に陥りやすくなりますが、これは好ましいことだとは思いません。

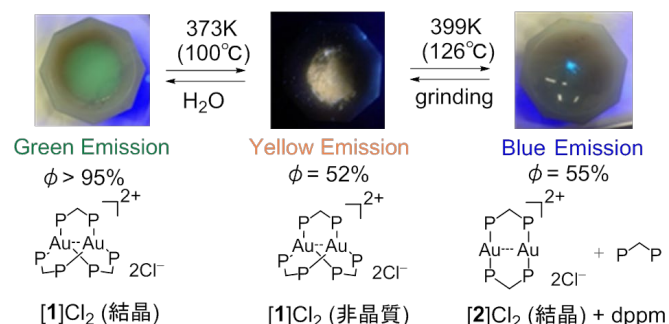
研究は、自らが一番何にワクワクして研究しているかを確認しながら、テーマの目標を決めていくことが重要だと思います。新年を迎えるときに感じるワクワク感と同じで、自らの胸の奥にある呼び声に耳を澄ますことで、目標が顕在化してくることが多いです。この複合系の光機能研究会には、錯体が光るとワクワクする、なぜ光るのか、なぜ反応

が進むのか、新しい触媒系を作ろうなど、純粋な好奇心や疑問を追求している研究者が多く集っています。このワクワク感を指針として研究を深め、新たな面への挑戦を続けていってほしいと思います。

今、異分野融合の研究が重要になっていますが、一人のカバーできる範囲は限られています。そこで、会のネットワークによる相互扶助がますます大切になっています。本研究会の会員は、幸いお互いの持ち合う得意な手法や測定法を新化合物に適用して、共同研究により一段上のレベルの化学に仕上げていく、そのようなシナジー効果を生む土壌を持っています。その土壌は、山内清吾先生が始められ、野崎浩一先生に引き継がれた勉強会の開催により、若い人に基礎をしっかりと根付かせていこうとする努力、そしてまた2日間宿泊しておこなう討論会は年齢差、職種、先輩後輩の隔たりなく、お互いにひざ突き合わせて、“光”化学に対する思い・熱さを全身でぶつけ合える貴重な場に負うことが大きいと思います。これら2つの伝統は今後も、ぜひ継承していってほしいと思います。平成最後の新年にあたり、皆様にとって本年が新たな挑戦の年となりますことを祈っています。

複合光ギャラリー

■大阪大学 今野、吉成らは、3 配位構造をもつ強発光性金(I)ジホスフィン錯体が、加熱による脱溶媒と脱配位子により二段階の可逆な発光変化を示すことを見出しました。この変化は結晶-非晶質-結晶の相転移を経て進行し、[2]Cl₂の構造は粉末 X 線構造解析により決定されました。K. Igawa, N. Yoshinari et al., *Sci. Rep.*, 2016, 6, 26002.



鉛ハライドペロブスカイト中で生じる ポーラロン生成ダイナミクスの実時間観測

九州大学大学院理学研究院・助教 宮田 潔志



研究概要

鉛ハライドをベースとした有機無機ハイブリッドペロブスカイト(Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: HOIPs, 図 1a)は, 2009 年に太陽電池への応用が示されてからわずか数年の間に光電変換効率が 20%を突破し注目されている。成功の理由として, 光励起で生成したキャリアの寿命が極めて長い等の特徴が観測されており, 電荷発生後に生じる誘電緩和(ポーラロン生成)が電子物性を大きく変調している可能性が指摘されている(図 1b) [1]。この誘電緩和は, 電荷のクーロン相互作用を遮蔽により劇的に減少させている可能性があるため, 重要視されている。本研究では, 有機-無機ハイブリッドの系として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と, CH_3NH_3^+ を Cs^+ で置き換えた CsPbBr_3 について, 時間分解光カー効果(Time-resolved Optical Kerr Effect: TR-OKE)測定を適用することで光キャリア生成に伴う構造ダイナミクスを比較し, ポーラロン生成について CH_3NH_3^+ の副格子と PbBr_3^- の副格子のどちらが主要な役割を果たすか検討した。

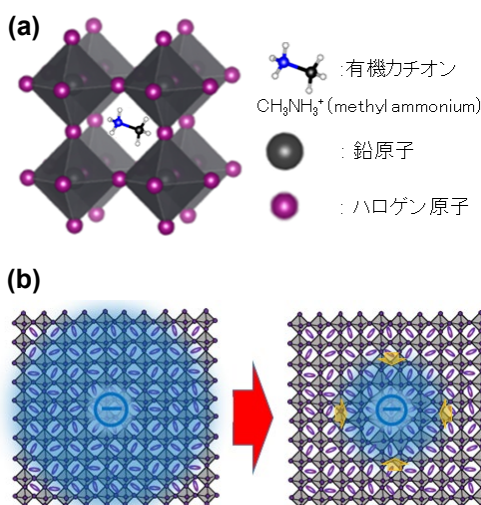


図1 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X: ハロゲン原子) の構造。(b) ポーラロン生成の模式図。

最近の研究成果

バンドギャップより大きいエネルギーの pump 光で TR-OKE 測定を行うことで, ポーラロン生成に伴う構造変化の時間スケールを観測できると考えた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, CsPbBr_3 について得られた結果を図 2 に示す。解析から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ については 0.3 ps、 CsPbBr_3 については 0.7 ps でポーラロンが生成していると突き止めた。これは PbBr_3^- 由来のフォノン振動の時間スケールであり, また $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と CsPbBr_3 でともに ps 以内でポーラロンが生成していることと, 量子化学計算による検討から, 共通である PbBr_3^- の副格子の構造緩和ポーラロン生成の起源であると結論した。これはどちらの材料でも同様の誘電緩和が引き起こされていることを示唆し, 電子材料の設計指針として重要な知見を得た[2,3]。

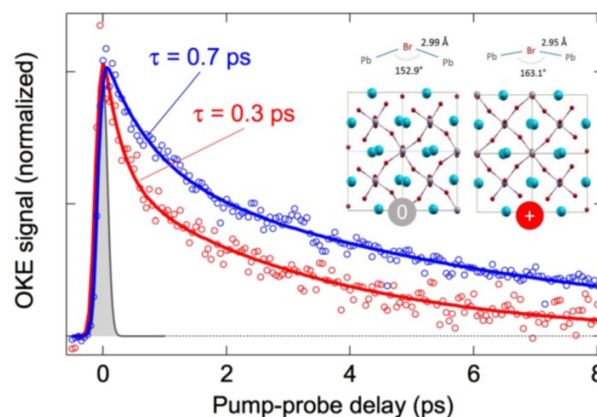


図2 光キャリア注入が生じる条件で行った TR-OKE 信号の時間変化。(赤線) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, (青線) CsPbBr_3 。挿入図は量子化学計算により推定された構造変化。

文献:

1. H. Zhu*, K. Miyata*, *Science* **2016**, *116*, 1409.
2. K. Miyata, et al. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701217.
3. K. Miyata, X.-Y. Zhu, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 379.

一重項－三重項遷移に基づく 近赤外光のアップコンバージョン

九州大学大学院工学研究院

博士課程 1 年 佐々木 陽一、准教授 楊井 伸浩



研究概要

三重項－三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は、低いエネルギーの光子を高いエネルギーの光子に変換する方法であり、太陽光程度の弱い光 ($\sim mW/cm^2$) で駆動し得ることから光電変換や光治療などへの応用が期待されている。TTA-UC は一般的に、項間交差を経て三重項増感を行うドナー分子と、長寿命な三重項励起状態を持ち、TTA を経て一重項励起状態から発光するアクセプター分子によって構成される。

TTA-UC の大きな課題の一つは、応用上特に重要である近赤外光 ($> 700\text{ nm}$) から可視光への変換が困難であることであった。我々も様々な検討を行ったところ、ドナー分子が項間交差する際のエネルギーロス (数百 meV) によって、可視域に発光を持つアクセプター分子を効率よく増感できなくなることが原因であることが分かった。

最近の研究成果

そこで我々は、基底一重項状態から励起三重項状態への直接遷移 (S-T 遷移) を利用することで項間交差によるエネルギーロスを回避し、近赤外光から可視光への TTA-UC を実現した (図 1a) [1-3]。

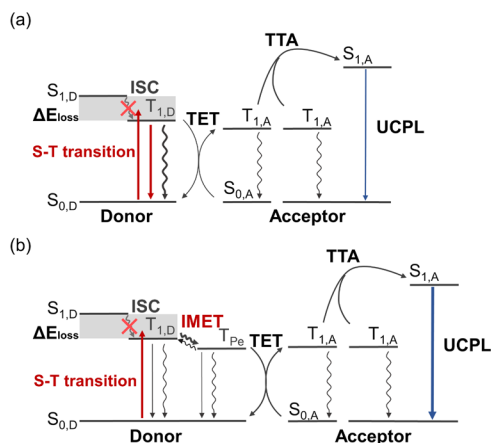


図1 (a) S-T 遷移に基づく TTA-UC と (b) S-T 遷移と分子内エネルギー移動に基づく TTA-UC のメカニズム

近赤外域に比較的強い 3MLCT 由来の S-T 遷移を示す Os 錯体 $Os(bptpy)_2^{2+}$ を合成し ($\lambda = 724\text{ nm}$, $\epsilon > 1000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)、青色発光を示すペリレン誘導体 TTBP と混合して 724 nm の近赤外光で励起したところ、462 nm にピークを持つ UC 発光が得られた (図 2)。S-T 遷移の利用により三重項増感のエネルギーロスを抑えたことで、最も大きなアンチストークスシフト幅 0.97 eV を得た [2]。

ここで、 $Os(bptpy)_2^{2+}$ は三重項励起寿命が短く ($\tau_p = 0.2\ \mu\text{s}$)、三重項エネルギー移動効率が低い ($\Phi_{TET} < 50\%$) ことが課題となった。そこで長い三重項寿命を有するペリレンを共有結合で連結した Os 錯体 $Os(peptpy)_2^{2+}$ を合成したところ (図 2a)、分子内エネルギー移動に基づき 120 倍も三重項励起状態が長寿命化した ($\tau_p = 24\ \mu\text{s}$, 図 1b)。 $Os(peptpy)_2^{2+}$ と TTBP の混合溶液において三重項エネルギー移動がほぼ定量的に起こり、近赤外－青 TTA-UC の量子効率を向上させることに成功した (図 2b)。現在は本成果を基にバイオロジー分野への応用に取り組んでいる。

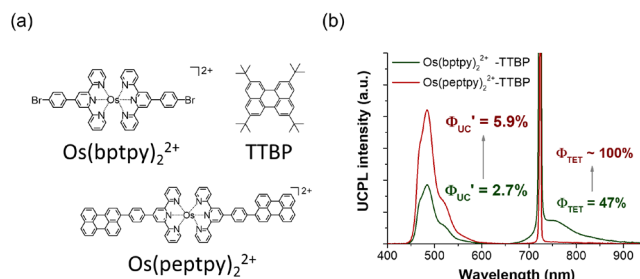


図2 (a) $Os(bptpy)_2^{2+}$ 、 $Os(peptpy)_2^{2+}$ 、TTBP の化学構造式、(b) $Os(bptpy)_2^{2+}$ -TTBP (緑)、 $Os(peptpy)_2^{2+}$ -TTBP (赤) の DMF 溶液の UC 発光スペクトル

文献:

[1] S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *148*, 8702-8705.
 [2] Y. Sasaki, S. Amemori, H. Kouno, N. Yanai, N. Kimizuka, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 5063-5067.
 [3] N. Yanai, N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 2487-2495.

複合光ニュース

■第1回光機能ミニセミナー開催報告

9月29日(土)に第1回光機能ミニセミナーを開催しました。本セミナーは、光化学に関連する研究を行う上で重要な実験的・理論的手法について基礎から学ぶ機会を設けることを目的としており、第1回となる今回は、玉置悠祐先生(東工大)と伊藤がそれぞれ光化学反応と光物理過程に関する講演を行いました。当日は会場の定員近くの方に参加いただき(登録者数46名)、講演後の質疑応答では講師と参加者でのディスカッションになるなど、非常に有意義なセミナーとなりました。今後も継続して開催していく予定です。皆様のご参加をお待ちしております。(伊藤亮孝)

概要

日時:平成30年9月29日(土)14時から

会場:高知工科大学東京サテライトキャンパス

(キャンパス・イノベーションセンター東京内)

<プログラム>

14:00- 開会挨拶

14:05- 玉置悠祐 先生(東京工業大学)

「光反応の性能評価:指標の定義から方法まで」

15:15- 伊藤亮孝(高知工科大学)

「吸収・発光スペクトルの基礎」

16:10- フリーディスカッション・総合討論



講演される玉置先生(上)と会場の様子(下)

■日本化学会第99春季年会「特別企画」

「ルミネッセンス化学アンサンブル:発光の未来を探る」

日時:平成31年3月16日(土)9:30から12:30

会場:甲南大学

<プログラム>

- 1) 趣旨説明(北里大院理) 石田 斉
- 2) 生物発光で切り拓くケミカルバイオロジー(東大院理) 小澤岳昌
- 3) 新奇分子骨格の設計と光分解過程の解明を鍵とする超耐光性蛍光色素の創製(京大 iCeMS) 深澤愛子
- 4) 発光性希土類錯体の集合化と光機能性の探索(東京理科大) 湯浅順平
- 5) 高効率分子蓄光に向けた三重項からの輻射と非輻射過程の解析(電通大院情報理工) 平田修造
- 6) 無輻射失活経路探索計算による発光能の予測(北大院理) 齊田謙一郎
- 7) ルミネッセンス化学が拓く未来社会(名大院工) 馬場嘉信
- 8) 閉会の挨拶(ユニソク) 中川達央

■日本化学会第99春季年会「特別企画」

「機能性をもつ柔らかな分子結晶の新展開」

日時:平成31年3月19日(火)13:30から16:20

会場:甲南大学

<プログラム>

- 1) 趣旨説明(九大院理) 恩田健、(北大院理) 加藤昌子
- 2) D- π -A型蛍光性色素のメカノフルオクロミズムの解明とソフトクリスタル群の構築(広島大工) 大山陽介
- 3) 結晶相転移によるキラリティーの発現とコントロール(奈良女自然) 松本有正
- 4) 単結晶多形変換とキラリ情報伝搬(東理大総合研究院) 黒田玲子
- 5) ソフトクリスタルの光誘起現象を超高速度時間分解光電子線回折法で撮影する(岡山大院自然) 羽田真毅
- 6) 時間分解赤外分光を用いた柔らかい分子結晶における光機能の解明(九大院理) 恩田健
- 7) ソフトクリスタルの結晶計算と多形転移解析の技術考(豊橋技科大院工) 後藤仁志
- 8) 分子・分子性結晶の機能を解明するための計算化学ソフトウェアの利活用(コンプレックス) 中山尚史

今後の予定

第 31 回配位化合物の光化学討論会

日時:平成 31 年 8 月 3-5 日(土-月)

会場:金太郎温泉・魚津市

事務局からのお知らせ

複合系の光機能研究会ニュースレターでは、会員からの記事やお知らせを募集しています。複合光ギャラリー(会員の論文の紹介)、研究紹介(会員の研究内容の紹介) 複合光ニュース記事(学会・シンポジウムの開催予定、会員の異動等)の掲載を希望される方は、事務局 (fukugo8th-contact@chem.titech.ac.jp)までご連絡下さい。

発行: 複合系の光機能研究会 第 8 期 代表 柘植清志

編集担当: 柘植清志、佐藤俊介、山内幸正

企画担当: 佃俊明(委員長)、恩田健、小林厚志、松本剛

URL: <http://photochem.sci.hokudai.ac.jp/~photochem/>