

粘土コロイド中における 光エネルギーアップコンバージョン系の構築

【概要】

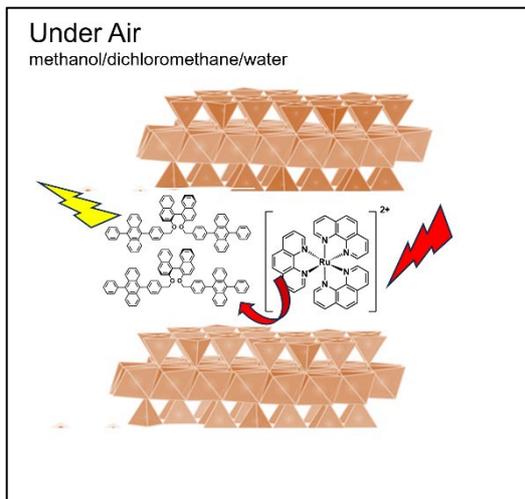
愛媛大学理学部佐藤久子研究員（プロジェクトリーダー、元理工学研究科 教授）および大学院修了生の山本将平氏（2022 年度修了）の研究グループは、東邦大学医学部、物質材料研究機構、日本大学文理学部との共同研究によって、粘土コロイド中における光アップコンバージョン（UC）系の構築に成功しました。

入射光よりも短波長の発光を起こすエネルギー変換を行う UC には高度に設計された反応系が求められ、これを今回天然に容易に得られるコロイド粘土系で実現したことに大きな意義が認められます。

地上豊富に存在する粘土鉱物を用いることにより、環境負荷の少ない“光エネルギーの高度利用”として将来的な発展が期待されます。

【ポイント】

- 光アップコンバージョン（UC）は、入射光よりも短波長の発光を起こすエネルギー変換である。太陽エネルギーの高効率化、生体系におけるその場検出など幅広い応用が期待される。
- 入射光よりも長波長の発光を示す通常の発光系と異なり、UC には高度に設計された反応系が求められる。今回、これをコロイド粘土系で実現した。
- 2 次元に制限された粘土面の効果として、立体選択的 UC を実現し、キラルセンシング（光学活性分子の検出）への道を拓いた。



合成サポナイト中でのキラル分子 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ （ドナー）とキラル DPA（アクセプター）を用いた UC 発光のイメージ図

【本件に関する問い合わせ先】

愛媛大学理学部

研究員（プロジェクトリーダー）

佐藤 久子

電話：089-927-9599

E-mail: sato.hisako.yq@ehime-u.ac.jp



【詳細】

スメクタイト系粘土鉱物を吸着担体として用いるときの特徴として、(i)陽イオン性分子が層表面あるいは層間にイオン交換で高密度に吸着すること、さらには、(ii)層表面のフィロシリケート4面体シートの周期構造のもとで吸着分子の均一配向や規則配列が実現されることなどがあげられます。本研究グループでは、このような特性を利用した粘土面での高効率の光エネルギー変換、エネルギー集約、高い分子認識機能の発現を目指した研究をおこなってきました。

本研究ではその発展として、光エネルギーのアップコンバージョン(UC)の構築をおこないました。UCでは、入射光よりも短波長の光を発光し、太陽光エネルギーの高度化利用、生体系のその場検出など広い応用が期待されています。通常入射光で光励起された分子からの発光では、発光までの緩和過程でエネルギーの損失が起こり、入射光よりも光子エネルギーの低い長波長の発光が起こります。今回これを克服する手段として三重項・三重項消滅(TTA)を利用しました。TTAでは以下の経路を経ます：(i)ドナー(D: sensitizer)を光照射して励起しそのエネルギーをアクセプター(A: annihilator)に移行させる；(ii)生じた励起アクセプター(A*: 三重項励起)間の分子衝突によって一方の分子をより高いエネルギー準位(一重項励起)に引き上げる；(iii)そこから最初の照射光よりも短波長の光を発光する。このようなTTAによるUCでは高度な分子設計に基づく反応系が求められます。本研究では、粘土鉱物の存在がUC変換効率やドナー・アクセプター間の相互作用にどのような影響をもたらすかに着目し、アップコンバージョンの構築に成功しました。

この結果、Ru(II)錯体($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline))の発光強度は、溶液中では酸素の影響で、消光されていた現象が合成サポナイト中では回復することがわかりました。また合成サポナイト中、アクセプターDPA(9,10-diphenylanthracene)との共存下では、消光現象を示し、ドナーのRu錯体からアクセプター(DPA)へ効率的な光エネルギー移動が起こることを示しました。

次にRu錯体を励起する発光波長(450 nm)のレーザー光を用いてDPAの1重項からの発光を調べました。その結果、空気雰囲気中で、溶液中のみならず、合成サポナイト中においてもUC発光を観測しました。また、キラルRu錯体を用いて合成サポナイト中にキラルポケットをつくることで、キラルDPA誘導体からの立体選択的なUC発光を実現しました。

【論文情報】

掲載誌: Applied Clay Science

題名: Up-conversion of Photon Energy in Colloidal Clay Systems

(和訳: 粘土コロイド中における光エネルギーアップコンバージョン系の構築)

著者: Akihiko Yamagishi, Kenji Tamura,* Shohei Yamamoto, Fumi Sato, Jun Yoshida and Hisako Sato*

DOI: 10.1016/j.clay.2024.107397

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131724001455>

【研究サポート】

・JSPS 科研費 (JP17H03044、JP20K21090、JP22H02033)



愛媛大学の先端研究が世界をリードします！

<https://research.ehime-u.ac.jp/>