

研 究 報 告 書

「光のスピン状態を自在に制御することの出来る分子システムの創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研 究 者: 湯浅 順平

1. 研究のねらい

円偏光は偏光の一種であり、2つの直線偏光に位相差をつけて重ねることによって得られる合成波である。偏光としての光学的性質から円偏光は一部の 3D ディスプレイで実用されており、大きな円偏光度を示す円偏光発光性材料の開発はこれらの基盤技術の発展に寄与する重要な課題とされている。また円偏光には左右の回転方向が存在し、その量子的性質からスピン状態をもった光としても注目されている。円偏光の左右の回転方向を制御し、1つの光子を情報単位として利用することで、円偏光は量子暗号通信や量子コンピュータなどの次世代暗号技術への応用展開が期待されている。

そこで本研究では偏光の偏りをもたない自然光を円偏光へと効率良く変換し、電氣的刺激や pH 変化などの化学的刺激によって円偏光の左右回転方向を自在に制御することのできる分子技術の確立を目指して研究を行った。このような自然光を円偏光へと変換する従来技術としては光弾性変調器やトランジスタ等の光学素子を用いた光の変換法が主体であった。そのため、左右回転方向の切り替えが周期的であることや、微細加工を行うためには極低温が必要であった。これに対して、本分子技術においては分子からの自発発光によって偏光の偏りをもたない自然光を円偏光へと変換することが特徴として挙げられる。発光性分子材料は適切な合成設計に基づき分子レベルの様々な相互作用で分子を自在に集積させ、配列させることで微細な加工が容易であり、究極的には1分子レベルに基づく円偏光変換素子を構築することが可能である。本研究では自然光を円偏光へと変換する分子性発光材料として発光性のキラル希土類錯体に注目して研究を行った。キラル環境に置かれた希土類イオンはその磁気的な遷移の性質から、大きな左右円偏光度をもつ発光を示すことが知られている。本研究では発光性希土類錯体に独自の分子設計およびボトムアップ型の集合化技術を適応させることで円偏光の左右回転方向、すなわち光のスピン状態を制御する分子技術の確立を目指した。

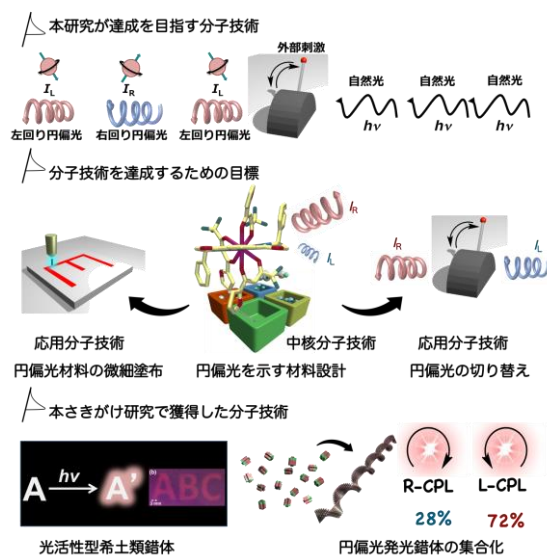
2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目的は光のスピン状態、円偏光の左右回転方向を自在に制御することの出来る分子技術の確立することである。この目的を達成するために、研究開始当初から3つの目標を設定し研究を展開した。研究目標 1 は大きな左右円偏光度を示す分子設計指針の確立であり、本項目は本研究を達成するための中核分子技術として位置づけられる。発光性希土類錯体をはじめ、大きな左右円偏光度を示す発光性材料はこれまでも数多く知られているが、どのような分子設計が大きな左右円偏光度を達成するために最善であるかは不明な点が多い。そこで本研究では分子レベルの相互作用に着目した系統的な希土類錯体の合成と、錯

体の円偏光性を向上させるための方法論の確立を目指して研究を展開した。研究の結果、発光性希土類錯体を両溶媒と貧溶媒の界面で集合化させることで、螺旋構造をもつマイクロサイズの集合構造が得られることを発見した。このマイクロ構造の集合化によって、錯体単体の場合に比べて発光量子収率が2倍以上向上することがわかった。さらに、キラル希土類錯体が螺旋状のマイクロ構造を形成することで発光量子収率だけでなく、左右円偏光度が大きく向上することがわかった。このマイクロ構造体は錯体系の

発光材料の中で、現在までのところ最も大きな円偏光度を示す材料のひとつである。また応用分子技術として、円偏光発光性材料を微細に塗布する技術の確立を研究目標の2つめに設定して研究を行った。研究の過程で、酸化反応特性に優れたジケトナート配位子を希土類イオンの支持配位子として用いると希土類錯体が光活性型の発光を示すことを見出した。光活性型の発光反応は光照射によって非発光状態から発光状態へと材料の発光性を turn-on することの出来る珍しい光化学現象であり、この光反応性を利用した光パターンニングに成功した。3つ目の研究目標は円偏光の左右回転方向を外部刺激によって変換する分子技術を確認することである。さきがけ研究を開始する前の事前研究の段階で、希土類錯体の異性化を利用した円偏光発光の左右回転方向の制御に一部成功しており、本さきがけ研究ではこのスイッチング機構をさらに発展させ一般化することを検討した。



(2) 詳細

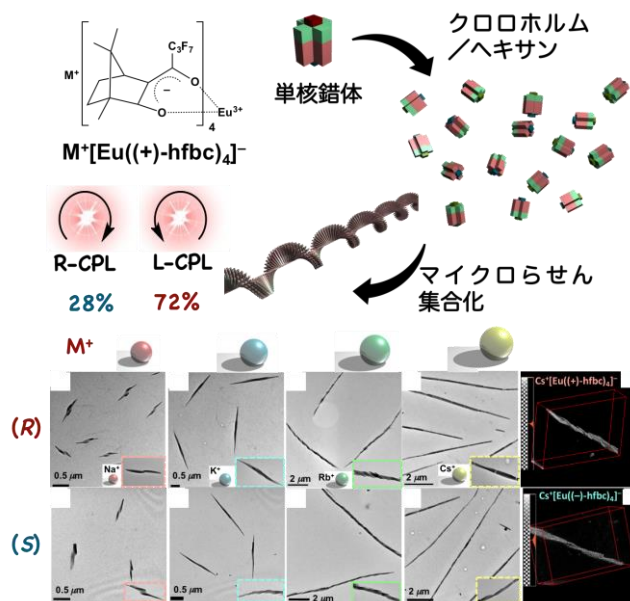
「研究目標1: 大きな左右円偏光度を示す分子設計指針の確立」

これまで発光性を示す錯体材料は、凝集による発光性の低下を避けるため希薄溶液中において錯体単体として利用し評価することが一般的であった。これに対して本研究ではこれまでの発想を逆転し、貧溶媒と良溶媒を用いた錯体の集合化を積極的に利用することで錯体材料の発光性と円偏光度を評価することを行った。

集合化のユニットとなる単核錯体としては、キラルカンファーマー配位子(hfbc)が4分子希土類イオンに配位したキラル希土類錯体 $M^+[Eu((+)-hfbc)_4]^-$ を用いた。 $M^+[Eu((+)-hfbc)_4]^-$ の磁気双極子遷移に由来する発光は希土類系の錯体材料の中で最も大きな円偏光度をもつことが知られている(左円偏光 69%、右円偏光 31%)。 $M^+[Eu((+)-hfbc)_4]^-$ を良溶媒であるクロロホルムに溶解させ、その溶液をヘキサンに分散させ透過型電子顕微鏡(TEM)による観測を行った。その結果、 $M^+[Eu((+)-hfbc)_4]^-$ が集積しマイクロメートルサイズの1次元螺旋集積構造を形成することがわかった。 $M^+[Eu((+)-hfbc)_4]^-$ からは右巻き螺旋構造が得られるのに対し、鏡像体

である $M^+[Eu((-)-hfbic)_4]^-$ を用いると左巻き螺旋の1次元集積構造が得られた。このキラル希土類錯体はマイナス1価の電荷をもつためカチオン対として1価のアルカリ金属イオンを構造に持つ。得られる1次元集積構造の長さは1価のアルカリ金属イオンのイオン半径の大きさによって変化し、イオン半径の小さなナトリウムイオンでは鎖長の短い螺旋構造が得られた一方、イオン半径の大きなセシウムイオンでは長い鎖長をもつ1次元螺旋構造が得られ、螺旋構造の鎖長の長さをカチオンサイズによって制御することが出来た。いずれの螺旋集積構造においても希土類イオンの f-f 遷移に由来する強い発光が観測された。発光量子収率を錯体単体と1次元螺旋構造とで比較した結果、いずれの場合も螺旋構造の形成によって発光量子収率が2倍程度向上することがわ

かった。さらに、これらの集合構造の円偏光度を測定した結果、セシウムイオンをもつキラル希土類錯体 $Cs^+[Eu((+)-hfbic)_4]^-$ を集合化させたマイクロ螺旋構造体の磁気双極子遷移において極めて大きな円偏光度が観測された(左円偏光 72%、右円偏光 28%)。この円偏光度の大きさはこれまでの希土類錯体系材料の円偏光度の記録を更新するものであり、本研究で見出した発光性錯体の集合化によって強い発光性と円偏光性を示す円偏光発光性材料の開発に成功した。



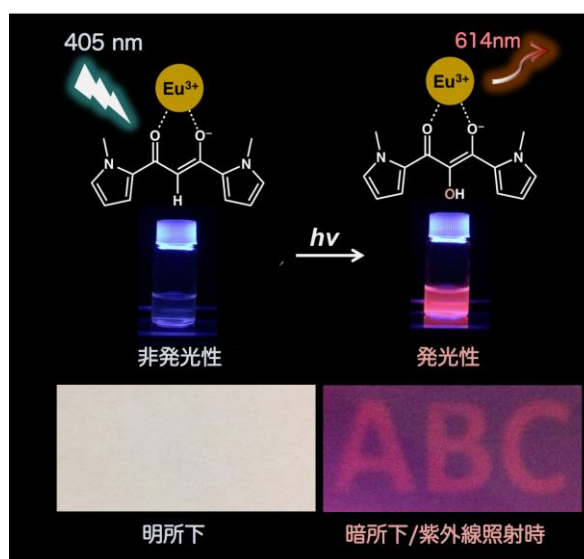
「研究目標2: 円偏光発光性材料を微細に塗布する技術の確立」

発光性を示す希土類錯体は、可視光領域外の紫外領域の光を吸収して赤色や緑色の可視光発光を示す性質から紙幣の偽造防止等のセキュリティインクとして実用化されている。一方で、円偏光の左右回転方向は人間の目によって区別できないため、円偏光発光性の希土類材料を微細に塗布する技術の確立は、円偏光を用いた高度な光セキュリティ技術への応用展開が可能である。これまで希土類錯体はインク化してインクジェットプリントによって発光パターンが作成されてきた。本研究では光書き込みによって発光パターンを形成することの出来る光活性型の希土類錯体の開発に成功した。光活性型の光反応は光照射によって本来非発光性状態にある物質を光反応によって発光性状態へと変換することが出来る。

本研究では酸化反応性に優れたピロール環をもつ希土類錯体が光活性型の光反応性を示すことを見出した。具体的には中心金属としてユーロピウムイオンをもつ希土類錯体を合成した。この光活性型希土類錯体は光反応前には全く発光性を示さないが、405 nm 以下の波長をもつ光を1分程度照射するとユーロピウムイオンの f-f 遷移に由来する赤色発光を示すよ

うになる。この光活性型の光反応は酸素を含まない脱気溶媒では全く進行せず、光照射に関わらず希土類錯体は発光を示さない。このことから、本研究で見出した光活性型希土類発光の機構としては光酸素化をトリガーとする発光 turn-on 現象であることが示唆された。実際に光反応生成物を単離し同定した結果、光照射前後において希土類錯体のジケトナート配位子の α 位が酸素化されていることがわかった。この光酸素化の機構としては、ユーロピウムイオンが3価の希土類イオンの中で2価に還元されやすい金属イオンであることから、電子移動同型の消光を経由する光酸素化の機構を提唱している。またユーロピウムイオンに変えてイットリビウムイオンを用いることで光照射によって近赤外発光が増大する光活性型の近赤外発光についても報告を行った。

本研究で見出した光活性型希土類錯体を用いて、光書き込みによるセキュリティプリントを行った。その結果、紙面上にユーロピウム錯体由来する赤色発光を文字パターンとしてプリントすることが出来た。この文字パターンは明所下では視認することが出来ないが、暗所下紫外線照射時に文字パターンを視認できることからセキュリティプリントとして機能し、光書き込みによる希土類錯体材料のセキュリティプリントに初めて成功した。



3. 今後の展開

本研究では発光性金属錯体を集積することで発光性と円偏光度を増大させるという従来にない研究戦略を提示することに成功した。この研究成果は、発光性物質を希薄溶液で分子間の相互作用が少ない環境で用いてきた光化学の標準的な方法論を見直す機会を与えるものであり、今後円偏光発光性を示す様々な発光材料へと適応されることが期待される。また本研究を通じて光照射によって発光性を発現する新規光活性型希土類錯体を見出した。この新規光反応は光を用いた発光材料のパターニングやプローブなど様々な応用展開が期待される。今後は、本研究で見出された光機能性分子を使った光情報分子技術への飛躍を目指したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

円偏光発光の将来的な量子技術への応用へ向けて、大きな左右円偏光強度差を示す発光材料を開発するという主要な研究目標を達成することが出来た。また大きな円偏光度を示す発光材料を開発するための合理的な分子設計指針についても一定の成果が得られた。また光照射によって希土類の f-f 遷移に由来する発光を turn-on させることのできる光活性型の光反応を見

出し、光活性型発光性希土類錯体を用いた光書き込み型のセキュリティープリンティングに成功した。発光性希土類錯体はその光化学的性質から紙幣の偽造防止等の光セキュリティー材料として実用化されており、本研究で獲得した上述の技術を応用展開することで、より高度な光セキュリティー技術を構築することが可能である。円偏光発光の回転方向を切り替える分子技術の確立についても、化学的な刺激を用いた左右円偏光の切り替えについては、その戦略に一般性を見出している。一方で、円偏光の左右回転方向、すなわち光のスピン状態を量子技術に用いるためには1分子レベルでの円偏光発光の検出や、電気刺激等のより簡便な刺激に応答して左右円偏光発光を切り替えるための分子戦略が必要であると考えられる。今後はこのような難易度の高い研究課題に関しても、本さがけ研究で得た共同研究者と今後も密に連携して取り組んでいくと同時に、より実用的な視点にたった研究の展開に取り組んでいきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究者は、円偏光の左右回転方向を光のスピン状態として捉え、強い円偏光度を示す光機能性材料の開発と合理的な分子設計指針の確立に注力し研究を行った。特に円偏光発光性希土類錯体を集積し、マイクロメートルサイズの螺旋構造を構築することで、従来報告されている希土類錯体系材料の円偏光強度の最大値を更新することに成功した。また、さがけ研究の過程で見出した光活性型の希土類錯体についても顕著な研究成果として挙げられる。これら本研究の成果をきっかけとして、多くの依頼講演の機会を得て研究成果を発表することで本分野における若手のトップランナーとして認められ、研究奨励賞の受賞につながっている。今後も継続的に光化学分野において成果をあげると同時に、実用的な視点に立った研究の応用展開に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Junpei Yuasa*, Takafumi Nakagawa, Yuki Kita, Ayaka Kaito, Tsuyoshi Kawai, Photoactivatable Europium Luminescence Turn-On by Photo-Oxygenation of β -Diketone Having Pyrrole Rings, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6748–6751.
2. Jatish Kumar, Betsy Marydasan, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai, Junpei Yuasa*, Chiral Supramolecular Polymerization Leading to Eye Differentiable Circular Polarization in Luminescence, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9885–9888.
3. Yuki Imai, Tsuyoshi Kawai*, Junpei Yuasa*, OFF–ON–OFF Dual Emission at Visible and UV Wavelengths from Carbazole Functionalized β -Diketone Europium(III) Complex, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 4131–4138.
4. Yuki Imai, Tsuyoshi Kawai*, Junpei Yuasa*, Metal ion clip: fine-tuning aromatic stacking interactions in the multistep formation of carbazole-bridged zinc(II) complexes, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10103–10106.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 関博雄記念賞 (H28. 10)
2. 光化学協会奨励賞 (H26. 10)
3. (招待講演) Junpei Yuasa “Development of Molecular Systems for Sign Switchable Circularly Polarized Light”【95 春季年会】アジア国際シンポジウム
4. 湯浅 順平、中川 貴文、喜多 優貴、海東 彩加、河合 壯「光 Turn-On 型発光性希土類錯体の開発」2017 光化学討論会
5. (光化学協会奨励賞受賞講演) 湯浅 順平「段階的な超分子形成を利用したインテリジェント蛍光センサーの開発」2015 光化学討論会