



発光磁場効果に基づく光生成電荷の反応解析と機能開拓に関する研究

櫻井, 学

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2021-03-25

(Date of Publication)

2022-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8005号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008005>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏名 櫻井 学

専攻 化学専攻

論文題目

発光磁場効果に基づく光生成電荷の反応解析と機能開拓に関する研究

指導教員 立川 貴士

磁場が化学反応の速度や収率に影響を及ぼす現象である磁場効果 (Magnetic field effect, MFE)は、化学反応中の核及び電子スピンの動的分極 (Chemically induced dynamics electron polarization, CIDEP) が発見及び理解されて以降、広くに知れ渡り研究されるようになった。磁場によるこの効果は、我々の日常でよく目にするようなローレンツ力に由来する物質移動や、磁気力、磁化率力といった力学的効果の結果として生じるものではなく、電子の磁性に影響を及ぼす量子力学的効果に由来する。本研究で取り扱う磁場効果は電子スピンの深く関与しており、電子スピンを有するラジカル分子が重要な役割を担う。反応に1つのラジカル分子しか関与しない反応では磁場効果が見られず、2つのラジカル分子が関与する時のみ磁場効果が見られることから、ラジカル対が磁場効果の鍵でありこれはラジカル対機構の枠組みで知られている。

1960年代にラジカル反応中間体や生成物の EPR スペクトルや NMR スペクトルにおいて異常な線形や信号の増大が確認され、これは CIDEP および CIDNP (Chemically induced dynamic nuclear polarization) と呼ばれている。1969年に Closs と Kaptein らはラジカル対機構を適用することで CIDEP および CIDNP の説明を行った。1970年代には、固相・液相・気相における化学反応の磁場効果が発見されはじめ、多くがラジカル対機構で説明された。スピン化学分野はラジカル対機構の導入によって誕生し、1990年代までに多くの基礎的な理論が確立された¹⁻⁷。

ラジカル対は化学工業における重合反応、生体における光合成などの光化学反応、情報技術やディスプレイ産業における有機半導体の電気化学反応において重要な中間体である。このような背景もあり、現代のラジカル対を取り扱う磁場効果の研究は、様々な分野へと応用・拡張されていった。2000年には、Ritz らによって鳥の網膜中に存在する光受容たんぱく質がラジカル対を形成し、鳥の視野に影響を与えるというモデルが提示された。2002年には Dediu らによって有機半導体の磁気抵抗が報告さ、以後は有機 EL・有機太陽電池といったデバイス材料の磁場効果研究が盛んに行われている。2011年には Cohen らによって、磁場効果を応用したマイクロ磁気イメージング技術が開発された

一方で、磁場効果に基づいた分析技術や新規材料への展開は研究報告が少なく、まだまだ未開拓の分野である。加えて、有機半導体材料にもラジカル対のスピンダイナミクスが未解明のものが存在する。したがって本論文では、発光に関する磁場効果に基づいた分析技術の開発を行い、未解明の有機半導体材料のダイナミクス解明と、新規機能性材料の開拓を行うことを目的とした。

2章では、既に構築されたラジカル対の磁場効果に関する基礎的な原理および知識について解説する。3章では、ラジカル対の基礎理論に基づいた磁場効果と蛍光顕微鏡を組み合わせた分析技術の開発を行った。4章では、3章で開発した装置を用いて、長寿命光生成電荷分離対を保持する有機蓄光材料のダイナミクス解明を行った。5章では4章で得られた知見を基にして、世界で初めて有機分子からのみ構成される輝尽発光材料の開発を行った。以下に各章の概要を示す。

3章では、ラジカル対機構の磁場効果を応用した分析技術の開発を行った。磁場効果を利用した既存のイメージング技術はいずれも磁場に対する応答のイメージングである。本研究では、分子が周囲の極性や分子運動性に依存して磁場効果の特性を変えることを応用したイメージング手法を開発した。

脂質二重膜内部の局所的な分子運動性や構造は、核細胞質輸送、エンドサイトーシス、代謝などの細胞動態と密接に関連している。膜の構造がとる局所的な環境が分子運動性に及ぼす影響は、生細胞系で重要な役割を示すにもかかわらず、これらを観察する手法の多くが光学画像から得られる視覚的な情報に限られている。これまでに脂質二重膜中の分子運動性や粘性といったパラメーターはよく研究されてきたが、光学画像との対応付けをする場合は視覚から得られる情報に頼るものであった。本研究では、リボソームの変形過程において、過渡的な中間状態の磁場効果イメージングに成功した。磁場効果の特性から、リボソーム変形過程ではアセトニトリルの流入によって極性は向上していくが、脂質二重膜の曲率が向上することで分子運動性は阻害されることがわかった。これまでに視覚的情報から判断されていた脂質二重膜の高曲率面における分子運動性の抑制に関して、プローブ分子の磁場効果という物理量との対応付けから証明した。

4章では、有機蓄光材料のダイナミクス解明を行った。2017年に世界初の有機材料を用いた蓄光システムが報告された。有機蓄光材料は、ラジカルイオン対が室温で一時間以上安定に保持されるため、長寿命発光可能な革新的材料として注目されている。しかし、蓄積された長寿命電荷分離対が、どのようなスピン状態分布で存在し、電荷と正孔がどの程度離れていて、ドーパント分子はどのような役割を担うのかといった情報は解明されていなかった。このような情報は、効率向上や新規機能性材料開拓のための重要な情報である。

有機蓄光材料の磁場効果測定を行ったところ、外部磁場は蓄光強度を減少させることが分かった。磁場効果の解析から、蓄光過程において三重項の分布は一重項よりも多いことが判明し、効率向上のためには逆項間交差過程が重要であることを証明した。また、具体的な数値を出すには至らなかったが、電荷と正孔は交換相互作用 J が無視できる程度の距離まで離れていることを明らかにした。これは形成される電荷が自由に拡散していることを意味している。加えて、ドーパント分子はトラップサイトとして機能して蓄光寿命を向上させることの間接的な証拠を示した。

5章では、4章で解明されたドーパント分子がトラップサイトとして機能し、磁場応答性を示すことを応用した新規機能性材料の開拓を行った。これまでに輝尽発光を示す材料は金属元素を含有するものしか存在しなかった。無機輝尽発光材料はレアアースを必要とし、作成には高温の焼結過程が必要であった。本研究では、UV光による書き込みと近赤外光による読み出しが可能な有機輝尽発光材料を開発することに世界で初めて成功した。本材料は、室温条件下で1週間以上の電荷の保存が可能であり、トラップ/エミッター分子を変えるだけで色調を変化させることができる。本材料は、有機物のみを使用した光学ストレージ、生細胞観察におけるプローブ分子、感光板などへの応用が期待される。

また、従来の無機輝尽発光材料では、重原子効果によるスピン緩和速度の高速化により、磁場による発光強度の制御は不可能であった。有機輝尽発光材料は、有機物のみを用いているために比較的遅いスピン緩和速度を有するため、磁場による発光制御が可能とした。磁場による長寿命ラジカルイオン対のスピン状態分布制御は、スピントロニクス分野に新たな可能性を広げるものである。

氏名	櫻井 学		
論文 題目	発光磁場効果に基づく光生成電荷の反応解析と機能開拓に関する研究		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	准教授	立川 貴士
	副 査	教授	小堀 康博
	副 査	教授	富永 圭介
	副 査		
	副 査		
要 旨			
<p>本論文は、蛍光顕微鏡を用いた発光およびその外部磁場応答観測から、脂質二重膜および有機半導体材料における光生成電荷の動的挙動を解析し、局所環境や発光特性との関連性を明らかにしたものである。また、得られた知見をもとに、有機分子からなる輝尽発光系を構築することに世界で初めて成功している。</p> <p>第1章では、光化学反応における磁場効果を中心に、関連する研究分野の歴史的背景や動向について述べた。反応機構に関する基礎的理解をまとめるとともに、磁場効果に基づいたイメージング分析技術や新規材料・反応系への展開などにおける課題を明確にしたうえで、本研究の研究目的を記した。</p> <p>第2章では、本研究に深く関連するラジカル対における磁場効果発現のメカニズムを中心に、研究を進めるうえで必要な基礎理論についてまとめた。</p> <p>第3章では、ラジカル対機構の磁場効果を応用した発光イメージング分析技術の開発を行った。はじめの応用例として、リポソームの変形過程における過渡的な中間状態の磁場効果イメージングに成功した。具体的には、磁場効果観測の結果から、アセトニトリル添加によるリポソーム変形過程では、極性の増加に加え、脂質二重膜の曲率が增加することで分子運動性が阻害されることを見出した。これまで視覚的情報から判断されていた脂質二重膜の形態変化に関して、発光性プローブ分子を用いた磁場効果観測から、分子周りの局所的極性や分子運動性に関する情報を抽出することに成功した。</p> <p>第4章では、蛍光顕微分光法をはじめとする各種分光法を用いて、有機蓄光材料における光生成電荷の動的挙動を明らかにした。対象とした有機蓄光材料は、ラジカルイオン対が室温で一時間以上安定に保持される長寿命発光材料として近年注目されている。未解明であった長寿命電荷分離対の拡散および捕捉過程に加え、電荷分離対のスピン状態やドーパント分子の影響に関する知見を得ることに成功した。例えば、外部磁場の印可による蓄光強度の減少から、蓄光過程において生成する電荷分離対のスピン状態は三重項により多く分布していると結論し、性能向上のためには逆項間交差過程の制御が重要であることを提案した。また、磁場応答性の解析から、電荷分離対は非常に小さな交換相互作用を有していることが示唆された。さらに、添加したドーパント分子は膜内を拡散する電子を一時的に捕捉するトラップサイトとして機能し、それにより蓄光が長寿命化することを実験的に示した。</p> <p>第5章では、4章で明らかにしたドーパント分子の機能を応用し、光および外部磁場に応答性を示す新規機能性材料の開拓を行った。具体的には、紫外光による電荷の貯蔵（書き込み）と近赤外光による捕捉電荷の放出（読み出し）を繰り返し行うことができる有機輝尽発光材料を世界で初めて開発した。本材料は、室温条件下で一週間以上の電荷保存が可能であり、ドーパント分子の種類を変えるだけで発光色を変化させることができる。従来の無機輝尽発光材料では、重原子効果による速やかなスピン緩和により、磁場による発光強度の制御は困難であったことなど、従来技術との差別化と新材料の有用性を議論し、本成果はスピントロニクス分野に新たな可能性を提示するものであると結論付けた。</p> <p>第6章では、本論文の総括を記した。</p> <p>以上のように、本研究は、独自に開発した発光磁場効果イメージング手法を中心に、様々な実験手法を用いて、複雑系における光生成電荷の動的挙動を研究したものであり、生体膜ダイナミクスの基礎的理解、有機蓄光・輝尽発光材料の応用と発展につながる重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の櫻井学は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。</p>			