

Academic Program [Oral A] | 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics- : Oral A

📅 Sat. Mar 29, 2025 1:00 PM - 2:50 PM JST | Sat. Mar 29, 2025 4:00 AM - 5:50 AM UTC 🏢 [C]C401(C401, Bldg. 2, Area 2 [4F])

[[C]C401-4pm] 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics-

Chair: Tomoyuki Endo, Masato Kondoh

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[[C]C401-4pm-01]

Initial processes of vitamin D formation observed by picosecond time-resolved Raman spectroscopy

Risa Suzuki¹, Tsukasa Tokita¹, ○Koichi Iwata¹ (1. Gakushuin University)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[[C]C401-4pm-02]

Ultrafast excited state dynamics of canthaxanthin binding protein HCPs

○Sakurako Nakashima¹, Shunrou Tokonami¹, Koichi Iwata¹ (1. Gakushuin University)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[[C]C401-4pm-03]

Photo-induced bimolecular reactions of *p*-terphenyl derivatives in carbon tetrachloride studied by time-resolved spectroscopies

○Mao Tanaka¹, Shunrou Tokonami¹, Koichi Iwata¹ (1. Gakushuin University)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[[C]C401-4pm-04]

Femtosecond transient absorption spectroscopy of benzene-centered toroidal carbazole hexamer

○Yukihide Ishibashi¹, Yuga Kimura¹, Ryuta Saito¹, Shigeki Mori², Masayoshi Takase¹ (1. Ehime University, 2. Ehime Univ. ADRES)

🇬🇧 English

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[[C]C401-4pm-05]

Single-molecule detection of DNA hybridization under optical condensation

○Bhagya Lakshmi Sankaramangalam Balachandran¹, Shuichi Toyouchi², Syoji Ito^{1,2}, Shiho Tokonami^{2,3}, Takuya Iida^{2,4} (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University, 3. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 4. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[[C]C401-4pm-06]

pH-dependence of the interaction between 3',4',5,7-tetrahydroxyflavone and lysozyme

○Tetsuya Aso¹, Ryuto Hara¹, Taeko Inada¹ (1. Kitasato University)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[C]C401-4pm-07]

Phase transition of vanadyl phthalocyanine colloidal particles by organic solvents

○Nagisa Taira¹, Yoshiaki Tamaki¹ (1. The Univ. of Ryukyu)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[C]C401-4pm-08]

Microparticulation of molecular crystals to enhance oxygen sensing capability based on long-lived phosphorescence lifetime

○Riku Shimura¹, Kikuya Hayashi¹, Shuzo Hirata¹ (1. The Univ. of Electro-Commun.)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[C]C401-4pm-09]

Size-dependent Photoluminescence Behavior of Cesium Lead Iodide Perovskite Nanocrystals

○Nicholas Huang¹, Tetsuo Yamaguchi¹, Sadahiro Masuo¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[C]C401-4pm-10]

Elucidation of the energy transfer mechanism in perovskite nanocrystal-TIPS pentacene systems

○Seiju Koyama¹, Tetsuo Yamaguchi¹, Sadahiro Masuo¹ (1. Kwansei Gakuin University)

ピコ秒時間分解ラマン分光法で観測したビタミン D 生成反応の初期過程

(学習院大理) 鈴木 梨沙・時田 司・○岩田 耕一

Initial process of vitamin D formation observed by picosecond time-resolved Raman spectroscopy (*Faculty of Science, Gakushuin University*) Risa Suzuki, Tsukasa Tokita, ○Koichi Iwata

Vitamin D₂ and D₃ are biosynthesized from their starting materials, ergosterol and 7-dehydrocholesterol (DHC), respectively. The reactions are initiated by the UV photoirradiation that induces a series of reactions including the ring opening and rearrangement reactions of conjugated C=C bonds. We examine the initial process of the biochemical reactions for the formation of vitamins D₂ and D₃ with picosecond time-resolved Raman spectroscopy and femtosecond time-resolved visible absorption spectroscopy. The results suggest the presence of a reaction intermediate formed after the ring-opening in several picoseconds. The free energy difference between the intermediates is estimated from the Raman results.

Keywords : Vitamin D; Photochemical Reaction; Time-resolved Raman spectroscopy

皮膚の中で 7-デヒドロコレステロール (DHC) (図 1(a))が紫外光を吸収すると、ビタミン D₃ (図 1(b))が生成される。この化学反応の第一段階は、図 1(a)中の円で示したシクロブタジエン部位のウッドワード・ホフマン反応による開環であると考えられている。われわれは、DHC およびその類縁体でビタミン D₂ 合成の出発物質であるエルゴステロールの光化学反応の初期過程をそれぞれピコ秒時間分解自発ラマン分光法とフェムト秒時間分解可視吸収分光法によって観測して、その反応機構について考察した。

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルの測定には、フェムト秒光パルス of 狭帯域化によって得たピコ秒パルスを探照光として用いる高安定時間分解ラマン分光計^[1]を用いた。ポンプ光とプローブ光の波長はそれぞれ 290 nm と 532 nm だった。

エルゴステロールのピコ秒時間分解ラマンスペクトルでは、強度が大きいラマンバンドが 1550 cm⁻¹ に記録された。このバンドに重なって 1510 cm⁻¹ にも別のバンドが検出された。これらのラマンバンドの時間変化の解析から、開環後の中間体が約 6 ± 2 ps で異性化することが示唆された。異性化の前後での電子基底状態のエネルギー差は Δ*G* = -3 kJ/mol と見積もられた。

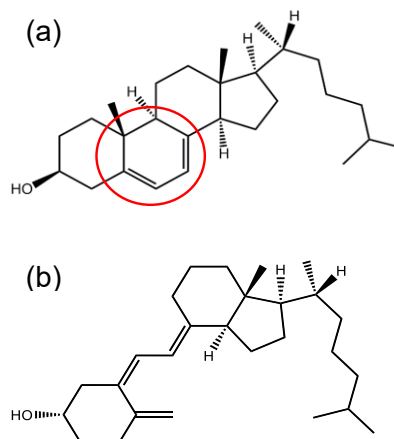


Fig 1 Structure of 7-dehydrocholesterol (DHC) (a) and vitamin D₃ (b).

1) T. Tokita, T. Takaya, K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.* **2021**, 52, 2051.

カンタキサンチン結合タンパク質 HCP の超高速励起状態ダイナミクス

(学習院大理) ○中嶋 桜子・床次 俊郎・岩田 耕一

Ultrafast excited state dynamics of canthaxanthin binding protein HCPs (*Faculty of Science Gakushuin University*) ○Sakurako Nakashima, Shunrou Tokonami, Koichi Iwata

Helical carotenoid proteins (HCP) are a family of carotenoid-binding proteins newly identified in photosynthetic bacteria. Despite their high structural similarity (Fig. 1), these proteins have been shown to regulate a diverse range of physiological functions, including intracellular carotenoid transport, the removal of singlet oxygen, and the dissipation of excess light energy. The regulatory mechanisms involved are of particular interest. In this study, the excited-state dynamics of canthaxanthin-bound HCP1 and HCP4 and canthaxanthin in methanol were investigated by ultrafast spectroscopy. The time-resolved near-infrared absorption spectra of HCP1 are shown in Fig. 2. Excited state absorption bands attributed to the S_2 state around 1050 nm and the S_1 state around 1400 nm were observed at a subpicosecond time scale. In the presentation, we discuss the similarities and differences in the photochemistry of HCPs along with results for HCP4 and canthaxanthin in methanol.

Keywords : Carotenoid protein; Canthaxanthin; Ultrafast spectroscopy; Transient absorption; Energy dissipation

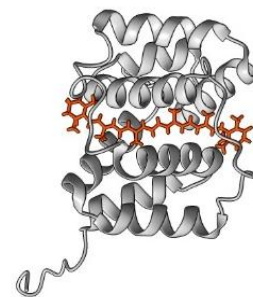


Fig 1 Structure of HCP4.

ヘリカルカロテノイドタンパク質 HCP はバクテリアが持つカロテノイド結合タンパク質で、カロテノイド輸送や過剰な光エネルギーの散逸に寄与している。図 1 に HCP の 1 種 HCP4 の結晶構造を示す。HCP は 8 つのヘリックスからなり、内部の疎水性コアにカロテノイドカンタキサンチンを結合している。各 HCP は構造こそ非常に類似しているが、それぞれが異なる生理機能をもつため、その制御機構に興味を持たれている。本研究では、有機溶媒中のカンタキサンチンおよび異なる生理機能を持つカンタキサンチン結合型 HCP1 と HCP4 の励起状態ダイナミクスを超高速度分光法で調べた。図 2 に HCP1 の時間分解近赤外

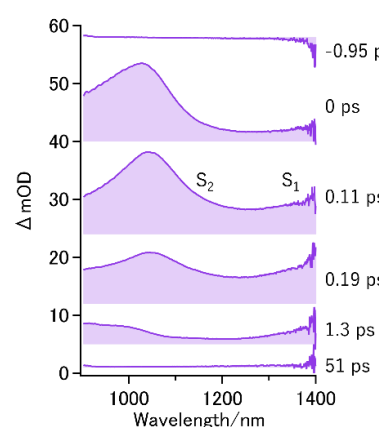


Fig 2 Time-resolved NIR spectra of HCP1.

吸収スペクトルを示した。サブピコ秒の時間で 1050 nm 付近に S_2 状態, 1400 nm 付近に S_1 状態に帰属される吸収帯が観測された。講演ではメタノール中のカンタキサンチンおよび HCP4 の結果と合わせて、HCP の光化学の類似性や相違性を議論する。

1) C.A. Kerfeld, M.R. Melnicki, M. Sutter, M.A. Dominguez-Martin, *New Phytologist*, **2017**, 215, 937–951.

時間分解分光法で観測した四塩化炭素中における *p*-ターフェニル誘導体の光誘起二分子反応

(学習院大理¹) ○田中真央¹・床次俊郎¹・岩田耕一¹

Photo-induced bimolecular reactions of *p*-terphenyl derivatives in carbon tetrachloride studied by time-resolved spectroscopies (¹*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Mao Tanaka,¹ Shunrou Tokonami,¹ Koichi Iwata¹

A large number of chemical reactions are bimolecular reactions in solutions. It is therefore an important problem to elucidate their reaction mechanism. We have been studying the mechanism of bimolecular reactions through the time-resolved observation of ultrafast bimolecular reactions, in which the chloride radical is transferred to aromatic molecules via the photoexcitation of the aromatic molecules in carbon tetrachloride [1]. In this study, we measure the fluorescence lifetime of *p*-terphenyl derivatives in carbon tetrachloride by using picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy and evaluate the influence of the substituent position and substituents on the bimolecular reaction. We used *p*-terphenyl with bromine added to the *ortho*-, *meta*- or *para*-position and *p*-terphenyl with an amino or nitro group added to the *para*-position for our measurements. In all the derivatives, the recorded fluorescence lifetime was shorter in carbon tetrachloride than in ordinary solvents.

Keywords : *bimolecular reaction; carbon tetrachloride; terphenyl; time-resolved fluorescence spectroscopy; photochemistry*

溶液中の化学反応の多くは二分子反応であるため、その反応機構の解明は現代科学における重要な問題である。芳香族分子は基底状態では四塩化炭素と反応しないが、電子励起されると溶媒である四塩化炭素から Cl ラジカルを引き抜く高速二分子反応を起こし、最低励起一重項状態(S₁)の寿命が通常溶媒中と比べ短くなる[1]。本研究ではピコ秒時間分解分光法を用いて、四塩化炭素中における *p*-ターフェニル誘導体の蛍光減衰の変化を評価した。試料には *o*-, *m*-, *p*-位にそれぞれ臭素が付加した、また、パラ位に関してはニトロ基とアミノ基が付加した *p*-ターフェニル誘導体を使用した。Figure 1 に四塩化炭素によって加速した *p*-ブromo-*p*-ターフェニルの蛍光減衰を示す。その他の誘導体においても同様の四塩化炭素による蛍光寿命の短縮が観測された。講演では置換基の位置と種類が四塩化炭素の蛍光減衰に与える影響を議論する。

1) K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1512-1517.

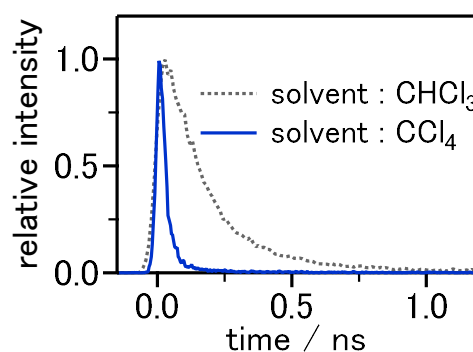


Figure 1. Fluorescence decays of *p*-bromo-*p*-terphenyl in chloroform (grey dotted curve) and in carbon tetrachloride (blue curve) with the pump wavelength of 290 nm.

ベンゼンを中心とした円環型集積カルバゾールヘキサマーのフェムト秒過渡吸収分光

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²) ○石橋千英¹・木村 悠雅¹・齋藤 竜太¹・森 重樹²・高瀬 雅祥¹

Femtosecond transient absorption spectroscopy of benzene-centered toroidal carbazole hexamer (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²ADRES, Ehime University) ○Yukihide Ishibashi,¹ Yuga Kimura,¹ Ryuta Saito,¹ Shigeki Mori,² Masayoshi Takase¹

In this study, we synthesized a benzene-centered carbazole hexamer with a toroidal π -stacking molecular arrangement (**Bz-6Cz**) and investigated the excited-state dynamics using ultrafast time-resolved spectroscopy. The presentation will compare the results of benzene-centered carbazole oligomers having different numbers of carbazole (Bz-nCz (n=1~5)) and of naphthalene-centered carbazole octamer and discuss the excitation energy migration between carbazole units.

Keywords : Excited-state dynamics; Toroidal molecular arrangement; Charge Transfer; Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy

本研究では、Fig. 1(a)に示すベンゼンを中心としその周囲にカルバゾール基が6つ配置した化合物(**Bz-6Cz**)を合成し、Cz 基の間を励起エネルギーが移動するかどうかを調べるために、フェムト秒過渡吸収分光装置を用いてジクロロメタン溶液中における **Bz-6Cz** の励起状態緩和過程に対する励起光強度依存性を調べた。

どの励起光強度でも、励起直後に 825 nm 付近のカルバゾールカチオンの吸収信号が観測され(Fig. 1(b))、電荷移動 (CT) 励起状態は 1 ps 以内に生成することがわかった。局所励起 (LE) 状態の吸収のある 650 nm における過渡吸光度の時間変化において、励起光強度が高まると、時定数 1 ps の減衰成分が観測された。励起直後には、すでに CT 励起状態が観測されることと、励起光強度が高い条件では LE 状態に由来する吸収信号が高くなることを考慮すると、時定数 1 ps の減衰成分は、CT 励起状態と LE 状態との間で消滅過程に由来すると考えられる。つまり、Cz 基の間で励起エネルギーが移動していることを示唆している。発表では、カルバゾール基の数 (n=1~5) が異なる **Bz-nCz** に対する励起状態ダイナミクスの結果についても報告する。

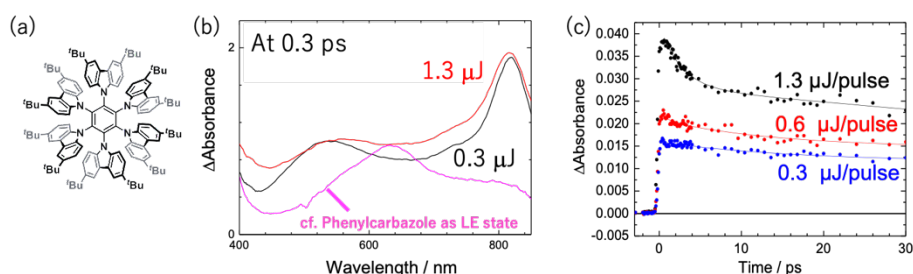


Figure 1. (a) Molecular structure of Bz-6Cz. (b) Transient absorption spectra of Bz-6Cz in dichloromethane at 0.3 ps at two excitation intensities of 1.3 μJ and 0.3 μJ . Excitation wavelength was 310 nm. (c) Excitation intensity dependence of the transient absorbance time profiles at 650 nm.

Single-molecule detection of DNA hybridization under optical condensation

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University, ³Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ⁴Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○ Bhagya Lakshmi Sankaramangalam Balachandran,¹ Shuichi Toyouchi,² Syoji Ito,^{1,2} Shiho Tokonami,^{2,3} Takuya Iida^{2,4}

Keywords: DNA hybridization; Single-molecule fluorescence microscopy; Optical condensation; Photothermal effects; Kinetics

DNA hybridization studies are utilized in understanding biological processes, developing tools for early-stage medical diagnosis, DNA sequencing etc. The hybridization process and underlying kinetics are studied using single-molecule (SM) fluorescence microscopy, opto-plasmonic sensing etc. A majority of these studies involve the diffusion of target DNA towards probe DNA immobilized on solid substrates followed by complementary base pairing leading to transient or permanent hybridization. Here we utilize optical condensation (OC), a process that gathers and traps small molecules under the photothermal effect induced by near-infrared (NIR) laser excitation,¹ to increase the efficiency of hybridization and drastically reduce the time for detection. The authenticity of DNA hybridization under OC is confirmed by SM fluorescence microscopy.

The sample was prepared by sandwiching DNA aqueous solution with two cover glasses using a cellophane spacer; one of the cover glasses was sputtered with gold thin film followed by immobilization of the probe DNA using Au-S linkage chemistry. A complementary stranded target DNA tagged with Alexa 532 dye was introduced into the sample solution and the hybridization was observed using SM fluorescence microscope under 532 nm CW laser excitation. A simultaneous NIR (1064nm) excitation initiated the OC of the DNA molecules at the focal point, accelerating the hybridization of the target and the probe DNA. As shown in the figure, this OC process was successfully tracked at the single molecule sensitivity.

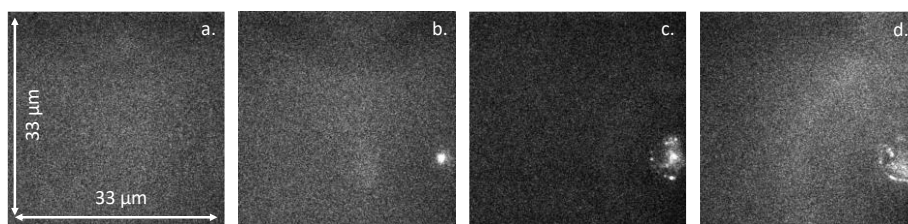


Figure: SM fluorescence images under 532 nm excitation showing OC of target DNA molecules tagged with Alexa 532 onto the substrate with probe-DNA immobilized on it. a) Before NIR laser excitation, b) just after NIR laser ON, c) under NIR excitation, and d) just after NIR laser OFF. The events from (a-d) show accelerated diffusion of the target DNA allowing their hybridization with probe DNA even after the removal of NIR excitation.

1) T.Iida et al. Sci. Rep. **2016**, 6, 37768.

3',4',5,7-テトラヒドロキシフラボンとリゾチームの相互作用における pH 依存性

(北里大学) ○阿曾 哲也、原 琉斗、稲田 妙子

pH-dependence of the interaction between 3',4',5,7-tetrahydroxyflavone and lysozyme
(*Kitasato University*) ○ Tetsuya Aso, Ryuto Hara, Taeko Inada

3',4',5,7-Tetrahydroxyflavone (HF) is a natural product found in plants and is known for its antioxidant, acidichromism, and ion recognition properties. In this study, hen egg white lysozyme (HEWL, EC. 3.2.1.17) was selected as a model protein and the pH dependence of the interaction between HF and HEWL was investigated by fluorescence quenching experiments and docking simulations. The result of fluorescence quenching analysis in buffer solutions (pH=6~9) containing 3vol%DMSO shows that the static quenching constant decreases as the pH increases, and the binding constant of HEWL-HF complex is on the order of 10^4 M^{-1} regardless of pH. The docking simulation results show that HF is located near the enzyme-substrate binding site and interacts with Trp 63 (H-acceptor interaction), Trp108(H- π interaction) in a solution with pH of 7. In contrast, the ionic interaction between O^- at 4'-position of HF and Arg 61 in HEWL is suggested in alkaline solution.

Keywords : 3',4',5,7-Tetrahydroxyflavone; Flourescence Quenching; Lysozyme; Docking Simulation

3',4',5,7-テトラヒドロキシフラボン (HF) は植物に含まれる天然化合物であり、酸化作用、アシディクロミズム特性、イオン認識能を有する。本研究では、モデルタンパク質としてニワトリ卵白リゾチーム EC. 3.2.1.17 (HEWL) を選び、HF との相互作用に対する pH 依存性の知見を得るために、蛍光消光実験およびドッキングシミュレーションを行った。

3vol%DMSO を含む緩衝液 (pH= 6~9) 中で、HF 添加による HEWL 中の Trp の蛍光消光実験の結果、中性条件下の方が静的消光の寄与が増大すること、HF と HEWL は 1:1 錯体を形成し、結合定数に pH の依存性はみられず、いずれの場合でも 10^4 M^{-1} のオーダーであることがわかった。また、ドッキングシミュレーションの結果、pH7 の溶液中では、HF は酵素基質結合サイト近傍に位置し、Trp63 (H-acceptor 相互作用), Trp108 (H- π 相互作用) との相互作用が示唆された。一方、pH8, および pH9 の溶液中では、HF は dianion form をとり、4' 位の O^- と HEWL の Arg61 との Ionic 相互作用が示唆された。

有機溶媒によるバナジルフタロシアニンコロイド粒子の相転移

(琉大院理工) ○平良 なぎさ・玉城 喜章

Phase transition of vanadyl phthalocyanine colloidal particles by organic solvents (*Graduate School of Engineering and Science, Univ. of the Ryukyus*) ○Nagisa Taira, Yoshiaki Tamaki

When vanadyl phthalocyanine (VOPc) crystals in a poor solvent are irradiated with laser light, VOPc colloidal particles are formed. The crystal structure of VOPc colloidal particles changes depending on the type of poor solvents. When an organic solvent was added to a VOPc colloidal aqueous solution at room temperature, the colloidal particles in the solution got a transition from phase I to phase II. The phase transitions depend on concentrations of organic solvents in the mixed solution. I examined the differences in crystal structure of VOPc colloidal particles after addition of organic solvents to the aqueous colloidal solutions. A mechanism of the phase transition is proposed from the results of fitting the time evolutions of the conversions of phase transitions with a theoretical formula.

Keywords : *Vanadyl Phthalocyanine; Colloidal Particles; Phase Transition; Laser Ablation; Organic Solvents*

ナノ粒子の作製法の一つに液中レーザーアブレーション法がある。貧溶媒中のバナジルフタロシアニン(VOPc)結晶にレーザー光を照射すると VOPc コロイド粒子が生成する。貧溶媒の種類によって VOPc コロイド粒子の結晶構造が変わる。本研究では、純水中で作製した相 I の結晶構造を持つ VOPc コロイド水溶液に室温で有機溶媒を添加し、結晶構造の変化を調べた。有機溶媒には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、酢酸エチルを使用した。有機溶媒を添加した直後から VOPc コロイド溶液の吸収スペクトルを測定した。VOPc コロイド粒子の相 I の吸収ピークは約 747 nm、相 II は約 817 nm である。Fig. 1 は相 I と相 II の吸

収ピークの吸光度の比を有機溶媒添加後の時間に対してプロットした図である。相転移が進むと、この吸光度比は増加する。すべての有機溶媒添加 VOPc コロイド溶液で結晶構造は相 I から相 II に相転移した。VOPc コロイド粒子の転移率 α の時間変化を固相転移の理論式 $\alpha = 1 - \exp(-kt)$ (α は転移率、 k は定数、 t は時間) でフィッティングした結果、VOPc コロイド粒子の相転移が固相転移で針状方向に進むことが推察できた。また、有機溶媒の濃度による VOPc コロイド粒子の結晶構造の違いを考察した。

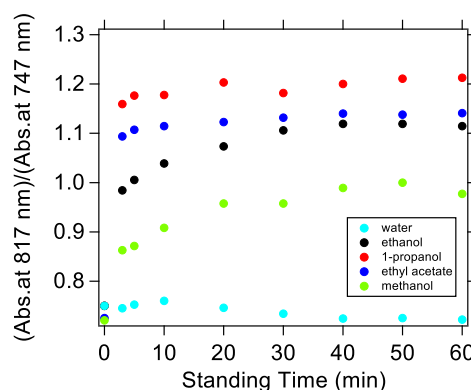


Fig. 1 Ratio of absorbance at 817 nm to absorbance at 747 nm of VOPc aqueous colloidal solution after mixing with methanol, ethanol, 1-propanol, ethyl acetate, and water.

固体結晶の微粒子化による長寿命りん光ディケイの酸素応答能の向上

(電通大院情報理工¹⁾) ○志村 理玖¹・林 希久也¹・平田 修造¹

Microparticulation of Molecular Crystals to Enhance Oxygen Sensing Capability Based on Long-Lived Phosphorescence Lifetime (¹*Department of Engineering Science, The Univ. of Electro-Commun.*) ○Riku Shimura,¹ Kikuya Hayashi,¹ Shuzo Hirata¹

Long-lived room-temperature phosphorescence (RTP) has the potential to be applied to fast two-dimensional oxygen mapping in living biological samples. Although the quantification of oxygen using phosphorescence intensity has been reported, the method still has a problem regarding accuracy of the quantification. Here we prepared water dispersed fine particles with bright long-lived RTP characteristics and measured the RTP lifetime emitted from particles with microscope under different oxygen concentrations. The discernible changes of the long-lived RTP lifetime in the range of 0 - 160 mmHg oxygen suggest the possibility of high-resolution oxygen detection within a few seconds.

Keywords : Phosphorescence; Oxygen Sensor; Nanoparticle; Oxygen Diffusion; Colloid

長寿命室温りん光は二次元検出器でも検出可能なため、高速酸素マッピングへの応用が期待されている。りん光輝度による酸素濃度測定は色素の濃度や劣化による影響を受けるため、りん光寿命を用いたプローブの開発は重要である。しかし、報告されている材料では、二次元検出器で定量可能な酸素濃度域が依然低いという問題がある¹⁾。

本研究では、長寿命室温りん光を示す結晶の微粒子化による酸素応答能の発現を報告する。緑色の有機室温りん光を示すホストゲスト分子結晶を作成した。その結晶のバルクは真空中と大気下でともに 0.73 s 程度の寿命を持つ室温りん光を示した(図 1)。一方で、微粒子するとりん光寿命は大気下で 0.27 s にまで短くなっていることが確認された(図 1)。微粒子の酸素応答は粒子表面からの酸素侵入による消光と考えられる。しかし、粒度分布をもつ微粒子のりん光の減衰挙動は複数成分から構成され、これは酸素濃度を定量的に評価する上での問題点となる。単一ナノ粒子のりん光ディケイの酸素濃度依存性を計測したところ、長寿命りん光は線形で指数関数的に減衰し、酸素濃度に応じて短くなった(図 2)。この結果から、微粒子の粒度分布を適切に制御された材料を用いれば、長いりん光寿命減衰を用いて、酸素濃度を高速且つ 2 次元的に定量化していくことが可能となることが期待される。

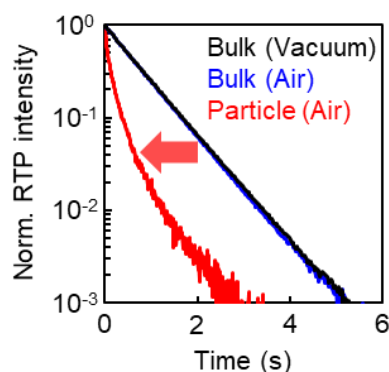


図 1 微粒子化による酸素応答挙動の発現

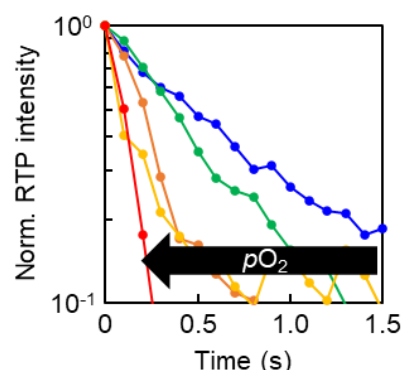


図 2 異なる酸素濃度下での単一ナノ粒子のりん光ディケイ

- 1) Y. Zhou, W. Qin, C. Du, H. Gao, F. Zhu, G. Liang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 131, 12230.

CsPbI₃ ペロブスカイトナノ結晶における発光挙動のサイズ依存性

(関西学院大院理工¹・関西学院大生命環境²) ○ニコラス フアン¹・山口 哲生²
・増尾 貞弘²

Size-Dependent Photoluminescence Behavior of Cesium Lead Iodide Perovskite Nanocrystals
(¹Grad. Sch. of Sci. and Technol., ²Sch. of Bio. and Environ. Sci., Kwansei Gakuin Univ.)

○Nicholas Huang¹, Tetsuo Yamaguchi², Sadahiro Masuo²

Several nm sized-perovskite nanocrystals (PNCs) have been known to exhibit single-photon emission by Auger recombination.¹⁾ We recently elucidated the relationship between single-photon emission and its size up to 25 nm for CsPbBr₃ PNC.²⁾ In this work, we investigated the relationship of the emission photon statistics and blinking behavior against the size of CsPbI₃ PNC, which have a larger Bohr diameter than that of CsPbBr₃.

Correlation between size and $g^{(2)}(0)$ of PNC (Fig. 1) exhibited that the $g^{(2)}(0)$ increases with size. Single PNCs with size under the Bohr diameter (12 nm) showed single-photon emission due to efficient Auger recombination. As PNC size increases, single PNCs gradually exhibits multiphoton emission due to its quantum size effect weakening. This coincides with our previous reported correlation of CsPbBr₃. In addition, correlation between size and blinking behavior is shown in Fig. 1. The red and black dots show BC blinking and Auger blinking, respectively, and we observed a change in the blinking behavior as size of PNC increases. We will discuss the emission behavior depending on the size in detail.

Keywords : Perovskite Nanocrystal; Quantum Dot; Single-Photon

数 nm サイズのペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、オージェ再結合により単一光子発光を示す¹⁾。我々は、25 nm までの CsPbBr₃ PNC について、発光光子統計とサイズの相関を解明することに成功した²⁾。本研究では、ボーア直径が CsPbBr₃ PNC より大きい CsPbI₃ PNC について、サイズと発光光子統計、およびブリンキング挙動の相関を検討した。

発光光子統計は $g^{(2)}(0)$ で評価した。 $g^{(2)}(0)$ の値が 0 に近いほど単一光子発光を示す。AFM 測定より得られたサイズと $g^{(2)}(0)$ の相関から (Fig.1)、ボーア直径 (12 nm) 程度までのサイズは、強い量子閉じ込め効果の影響のため、励起子同士で Auger 再結合を高効率に起こし、単一光子発光を示す。それより大きくなるにつれて、量子閉じ込め効果が弱くなり、徐々に多光子発光挙動になることがわかった。また、約 15 nm 以下の PNC は BC ブリンキング、それ以上はオージェブリンキングを示し (Fig.1)、ブリンキング挙動とサイズに相関があることがわかった。これらの発光挙動の詳細について報告する。

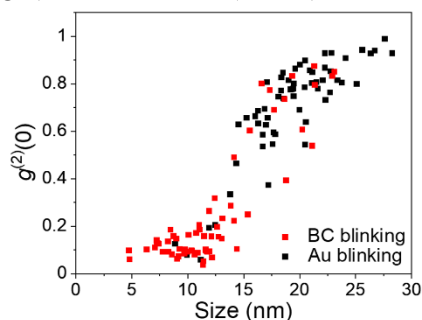


Fig. 1 Correlation between size and $g^{(2)}(0)$ of PNC and its blinking mechanism

1) Y. Park, S. Guo, N. Makarov, V. Klimov, *ACS Nano*, **2015**, 9, 10386-10393.

2) H. Igarashi, M. Yamauchi, S. Masuo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14, 2441-2447.

ペロブスカイトナノ結晶-TIPS ペンタセン系におけるエネルギー移動メカニズムの解明

(関西学院大院理工) ○小山 征重・山口 哲生・増尾 貞弘

Elucidation of the Energy Transfer Mechanism in Perovskite Nanocrystal-TIPS Pentacene Systems

(¹Grad. Sch. of Sci. and Technol., Kwansei Gakuin Univ.) ○Seiju Koyama, Tetsuo Yamaguchi, Sadahiro Masuo

We have investigated energy transfer (ET) from perovskite nanocrystals (PNC) to organic dyes for the development of photosensitizer systems. However, the mechanism of ET from PNCs to organic dyes is not yet fully understood. In particular, little research has been conducted on the relationship between the size of PNC larger than Bohr diameter and ET efficiency. Therefore, in this work, we investigate the ET from small- and large-sized PNCs to two types of TIPS-pentacene (Pc_{short} , Pc_{long}). Based on emission spectrum and emission lifetime measurement, no size dependence on ET efficiency was observed. Furthermore, we found that the ET mechanism differs between Pc_{short} and Pc_{long} .

Keywords : Perovskite Nanocrystals; Quantum Dot; Pentacene; Energy Transfer

我々は、優れた捕集機能を有するペロブスカイトナノ結晶 (PNC) から表面に吸着させた有機色素へのエネルギー移動 (ET) により、光増感系の構築を目指している。しかしながら、PNC のサイズと ET 効率、および ET メカニズムの関係は不明な点が多い。特に、ボーア直径を超えたサイズの PNC については、研究例がない。そこで本研究では、ボーア直径以下の 8 nm 程度の $CsPbBr_3$ PNC と、ボーア直径以上の 20 nm 程度の PNC を用いた。アクセプター分子として、吸着基からペンタセンまでの距離が異なる 2 種類の TIPS ペンタセン (Pc_{short} , Pc_{long} Fig.1) を PNC に吸着させ、ET を検討した。発光スペクトル、および発光寿命測定により、ET 効率にサイズ依存性が見られないことがわかった。さらに、 Pc_{short} と Pc_{long} では、ET メカニズムが異なることがわかったので、詳細を報告する。

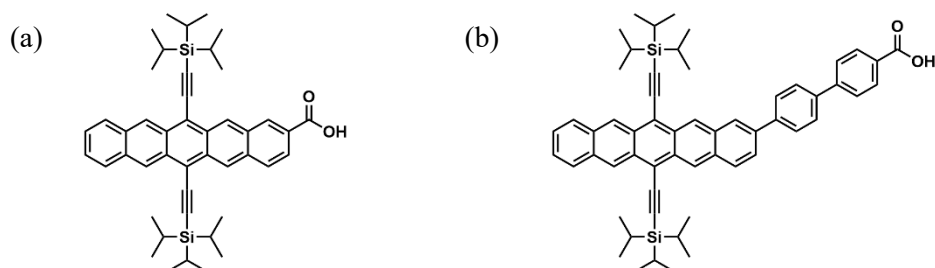


Fig.1 Chemical structures of Pc_{short} (a) and Pc_{long}