

## 4C11

ビフェニル架橋メソポーラス有機シリカから細孔中クマリン色素へのエネルギー移動機構  
(豊田中研<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 豊田理研<sup>3</sup>) ○山中健一<sup>1,2</sup>, 岡田正<sup>2,3</sup>,

後藤康友<sup>1,2</sup>, 猪飼正道<sup>1,2</sup>, 谷孝夫<sup>1,2</sup>, 稲垣伸二<sup>1,2</sup>

【序】架橋有機シランと界面活性剤の自己組織化により得られるメソポーラス有機シリカ (PMO) は有機無機ハイブリッド骨格と規則的な細孔構造を持つメソポーラス物質であり、メソ多孔体を形成する壁面骨格そのものが共有結合した有機シリカユニット( $\equiv\text{Si}-\text{R}-\text{SiO}\equiv$ )から構成されることを特徴とする(図1)[1]. 近年, PMO の光機能材料への応用研究が盛んに行われており, 特にビフェニル架橋メソポーラス有機シリカ (Bp-PMO) では, 細孔中に導入したクマリン色素への高効率エネルギー移動が報告され, その光捕集アンテナ機能が注目されている[2].

我々は最近, Bp-PMO 粉末における Bp 基の励起状態ダイナミクスを検討し, Bp 基は励起して  $730 \pm 95$  fs で分子内構造緩和して励起一重項状態( $S_1$ )となり, その後  $7.0 \pm 0.2$  ps ( $64 \pm 11\%$ )および  $170 \pm 47$  ps ( $36 \pm 11\%$ )の2成分でエネルギーと寿命の異なる3種類のエキシマー(E1, E2, E3)を形成することを報告した[3]. Bp-PMO の励起状態の特徴は高効率のエキシマー形成であり, 細孔中クマリンへのエネルギー移動はエキシマーから起こることが推測されるが, その詳細は未解明である.

そこで今回, クマリン色素を導入した Bp-PMO 粉末の時間分解蛍光測定を行い, その励起状態ダイナミクスを検討した.

【実験】Bp-PMO 粒子(図1)は内径 3.5 nm の一次元細孔がヘキサゴナルパッキングしたハニカム構造を有しており, その壁厚は 1.9 nm である(Bp 基 4 層に相当). 骨格中で Bp 基とシリケート層はチャンネル方向に 1.19 nm の周期で交互積層している. He ガス置換法により得られた Bp 基密度は  $2.1$  分子/ $\text{nm}^3$  である. この Bp-PMO 粉末にクマリン 1 を界面活性剤と共に導入した. 導入されたクマリン濃度はろ液の濃度を測定することにより, Bp 基に対して 0.04, 0.10, 0.17, 0.36 mol%と見積もった. この粉末に対し, 時間相関単一光子計数法により蛍光の時間依存性を測定した(室温, 大気中). 励起波長は 266 nm (100 fs, 2 MHz,  $< 1$  nJ/pulse) であり, 励起光のほぼ全ては Bp-PMO の Bp 基に吸収される.

【結果と考察】図 2a クマリン色素導入前の Bp-PMO の時間分解蛍光スペクトルを示す. 0-0.1 ns では 330 nm にピークが現れた. 0.1-0.2 ns では 370 nm より長波長で蛍光強度の増加が観測された. その後, ピークは時間と共に長波長シフトした. このスペクトル変化は 3 種類のエキシマー形成および失活過程を表している[3]. グローバルフィット法により, 各エキシマー寿命は  $\tau_{E1} = 1.4 \pm 0.2$  ns,  $\tau_{E2} = 8.4 \pm 0.5$  ns,  $\tau_{E3} = 26 \pm 1$  ns と算出された. クマリンを 0.10 mol%導入した場合(図 2b), 励起して 0.2 ns まではクマリンの存在しない場合と同様のスペクトル変化が観測された. 1.0 ns までの間は, 370 nm の減衰に伴い, 440 nm の蛍光強度が増加した. その後蛍光はナノ秒かけて減衰した. このことは,

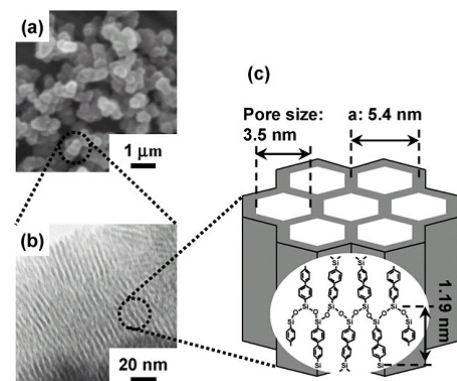


図 1 . Bp-PMO の (a)SEM 像, (b)TEM 像, および(c)模式図. 詳細は文献 2 を参照されたい.

Bp 基が励起された後、まずエキシマー形成が起こり、エキシマーから細孔中のクマリンへエネルギー移動することを示している。0.36 mol%導入した場合(図 2c)においても同様にエキシマー形成に由来する蛍光挙動が観測された。このことは、 $S_1$  からクマリンへのエネルギー移動よりもエキシマー形成の速度定数が圧倒的に大きいことを示している。

次に、エネルギードナーであるエキシマー蛍光の時間依存性を、Bp-PMO の特徴的な Bp 基配列を考慮したモデルで解析した。構造モデルに基づき Bp 基位置を座標で表し、クマリン色素と Bp 基の距離  $r$  の分布を求めた。距離分布を 15000 個に限ると半径約 12 nm の球に相当する。0.04 mol%の場合、この中にクマリン色素は 6 分子存在することになる。そこで、15000 個の距離分布から乱数を用いてランダムに 6 個を抜き出し、ドナー分子数の時間依存性  $D^*(t)$  を次式で求めた。

$$D^*(t)/D^*(0) = \exp\{-\tau_F^{-1}t - \tau_F^{-1}t \Sigma(R_0/r)^6\} \quad (1)$$

ここで、 $R_0$  はフェルスター半径である。この操作を 10 万回繰り返し、平均をシミュレーション結果とした。0.10, 0.17, 0.36 mol%の場合には 15, 26, 54 個を抜き出した。

ドナー蛍光の波長は 370 nm を選択した。370 nm は Bp-PMO の  $S_1$  からエキシマー形成に由来する早い減衰および立ち上がり成分の寄与がほぼゼロであるため、エキシマーの減衰に絞って解析することが可能である。各エキシマー (E1, E2, E3) の寄与はそれぞれ 0.43, 0.38, 0.19 であったので、式(1)のシミュレーション結果に重みをつけて足し、装置関数でコンボリューションした。

得られた結果を図 3 に示す。クマリンは細孔壁側に存在するとし、E1, E2, E3 の  $R_0$  をそれぞれ 18, 29, 27 Å としたときに実験結果をよく再現した。このことは、まずエキシマーが形成され、各エキシマーからそれぞれ異なる速度でクマリンへエネルギー移動するモデルで説明できることを示している。当日はモデルの詳細を報告し、議論する。

[1] S. Inagaki et al., *Nature*, 2002, 416, 304.

[2] S. Inagaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4042.

[3] K. Yamanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 11688.

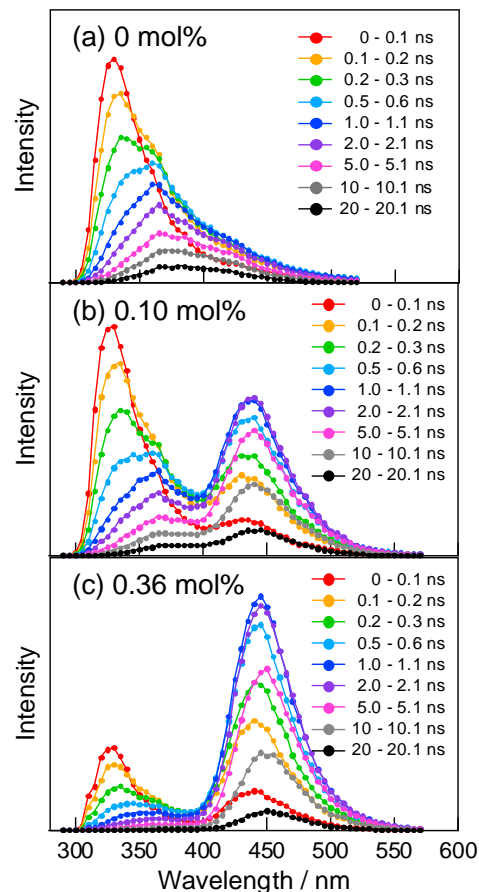


図 2. クマリン色素を(a) 0, (b) 0.10, (c) 0.36 mol%導入した Bp-PMO の時間分解蛍光スペクトル

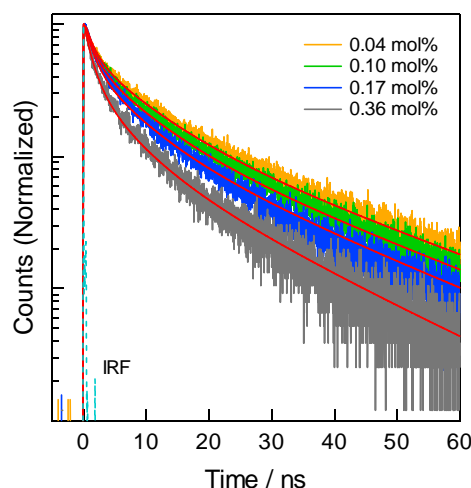


図 3. 蛍光減衰曲線 (370 nm). 赤線はシミュレーション結果.

## 4C12 量子化学計算による分子結晶および有機シリカのホール移動度の理論的予測

(豊田中研<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○白井聡一<sup>1,2</sup>, 谷孝夫<sup>1,2</sup>, 稲垣伸二<sup>1,2</sup>

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

**【緒言】** 有機シリカメソ多孔体(Periodic mesoporous organosilica, PMO)[1,2] (Fig. 1)は、規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規の材料であり、我々は光機能性材料としての応用を見据え、研究を行っている。このうち、最近見出されたホール輸送性(p 型)PMO[3]は、細孔への電子輸送性(n 型)材料の充填によって大面積の pn 接合界面を形成可能であることから、従来を超える高い効率を有する有機薄膜太陽電池への応用展開が期待されている。そこで、本研究では、ホール輸送性材料としての有機シリカのポテンシャル把握および材料設計指針を得ることを目的とし、そのホール移動度を理論的に予測する。まず、移動度および結晶構造が既知である有機分子結晶について計算を行い、手順を確立すると共に、計算値と実験値の対応を明らかとする。次に、同様の手順を有機シリカ材料のモデルに適用し、有機分子結晶との比較によりホール移動度を推定する。

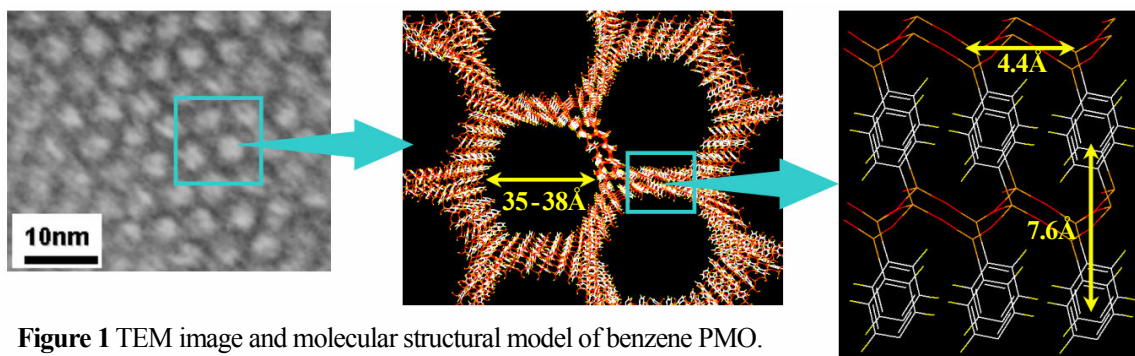


Figure 1 TEM image and molecular structural model of benzene PMO.

**【理論】** [計算手順] ホール移動度の予測手法として、既に提案されている方法[4]を適用した。まず、隣接分子間のホール移動に Marcus の理論を適用し、対*i*におけるホール移動速度  $W_i$  ( $s^{-1}$ )を式(1)より求めた。ここで、再配向エネルギー $\lambda$ および移動積分(電子のカップリング) $V$ を量子化学計算により求めた。次に、得られた  $W_i$ を用い、式(2)より拡散係数  $D$  ( $cm^2 \cdot V^{-1}$ )を求めた。 $n$  はホール拡散の次元であり、ここでは  $n=3$  とした。また、 $r_i$ は対*i*を構成する2分子の重心間距離、 $P_i$ は対*i*でホール移動が起こる確率を表す。最後に、 $D$ を Einstein の式(3)に代入し、ホール移動度 $\mu$  ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )を求めた。

$$W_i = \frac{V_i^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{\lambda}{4k_B T} \right) \quad (1) \quad D = \frac{1}{2n} \sum_i r_i^2 W_i P_i \quad P_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \quad (2) \quad \mu = \frac{e}{k_B T} D \quad (3)$$

[再配向エネルギー $\lambda$ の計算] ホールを保持した分子対において、ホールが一方の分子からもう一方にホッピングして移動すると仮定し、各分子の変形に伴うエネルギー変化を $\lambda$ とする。基底状態およびイオン状態について構造最適化計算を行い、 $E_g^g, E_g^i, E_i^i, E_i^g$  ( $g$ :基底状態、 $i$ :イオン状態とし、上添字は電子状態、下添字は最適化構造を表す)の各エネルギーを求め、 $\lambda = E_g^i - E_i^i + E_i^g - E_g^g$  とした[4,5]。

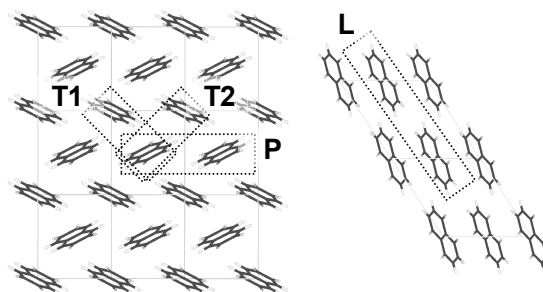
[電子積分  $V$  の計算] 有機分子結晶および有機シリカを構成する分子対では、対を構成する分子が等価ではない。そのため、分子対の HOMO, HOMO-1 のエネルギー差から  $V$  を見積もる簡便な方法では誤差を生じる可能性がある[6]。そこで、モノマーに局在化した基底関数系による Fock 行列を構築し、その非対角成分より  $V$  を求める方法[7]を用いた。

**【計算の詳細】** まず、ナフタレン、アントラセン、ペンタセン結晶[4]について計算を行った。これらの結晶では、各分子は隣接する分子と4種類の対を形成しうる(Fig. 2)。これらの対を **T1, T2, P, L** とし、各対の  $V$  を計算した。計算方法として B3LYP を使い、基底関数系を 6-31G(d), 6-311G(d), 6-311G(d,p) とした。また、各分子の再配向エネルギー  $\lambda$  を B3LYP/6-311G(d,p) により求めた。量子化学計算プログラムとして Gaussian03 および GAMESS を用いた。

**【結果および考察】** 計算結果を Table 1 に示す。いずれの基底関数系においても、ホール移動度  $\mu$  の序列はナフタレン < アントラセン < ペンタセンとなり、実験的傾向と一致した。電子積分  $V$  は、対によって異なるが、総じて  $\mu$  と同様の序列となった。これは、分子サイズが大きいほど隣接分子と電子雲の重なりを生じやすく、電子的相互作用が増大するためと考えられる。一方、再配向エネルギー  $\lambda$  は、逆に分子サイズが大きいほど小さい傾向となった。これは、分子サイズが大きいほど、電子授受に伴う各原子・結合あたりの電子密度変化が抑えられて変形が小幅となり、 $\lambda$  が低減するためと考えられる[4,5]。 $\lambda$  は式(1)の分母にあり、小さいほど  $W$ 、したがって  $\mu$  が大きくなる。よって、 $\lambda$  の序列は  $\mu$  と整合している。つまり、ここで用いた計算方法は、近似的ではあるが、分子単体の性質と分子間相互作用の両方を反映しつつ、実験的傾向を再現し得たと考えられる。また、基底関数系を大きくすると、 $V$ 、したがって  $\mu$  が総じて増大する傾向となったが、序列は変化しなかった。すなわち、本手法により有機分子結晶のホール移動度を定性的には再現可能であることがわかった。当日は、有機シリカ材料の一例として、有機基配列構造モデルが提案されているアントラセンシリカ結晶[8]に対して本手法を適用した結果についても紹介する。

### 【参考文献】

- [1] Inagaki, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. [2] Inagaki, S. et al. *Nature* **2002**, 416, 304.  
 [3] Mizoshita, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14225.  
 [4] Deng, W-Q.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614 and references therein.  
 [5] Sakanoue, K.; Motoda, M.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5551.  
 [6] ValeeV, E. F. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9882. [7] Kirkpatrick, J. *Int. J. Quantum. Chem.* **2008**, 108, 51.  
 [8] Goto, Y. et al. *Solid State Sciences* **2011**, 13, 729.



**Figure 2** Crystal structure of the naphthalene crystal.

**Table 1** Calculated results for reorganization energy,  $\lambda$ , transfer integral,  $V$  and hole mobility,  $\mu$  for molecular crystals. Experimental values [4] are also presented.

	Naphthalene	Anthracene	Pentacene
$\lambda$ (eV)	0.1886	0.1415	0.1006
<b>6-31G(d)</b>			
$V$ (eV) T1	0.01358	0.02081	0.06047
T2	0.01357	0.02081	0.09512
P	0.04097	0.04426	0.04327
L	0.00037	0.00023	0.00341
$\mu$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	<b>0.19</b>	<b>0.39</b>	<b>2.06</b>
<b>6-311G(d)</b>			
$V$ (eV) T1	0.01609	0.01996	0.06143
T2	0.01609	0.01996	0.09943
P	0.04942	0.05269	0.04771
L	0.00059	0.00043	0.00496
$\mu$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	<b>0.28</b>	<b>0.59</b>	<b>2.24</b>
<b>6-311G(d,p)</b>			
$V$ (eV) T1	0.01612	0.01988	0.0615
T2	0.01611	0.01987	0.0996
P	0.05084	0.05447	0.0497
L	0.00063	0.00043	0.0052
$\mu$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	<b>0.30</b>	<b>0.64</b>	<b>2.25</b>
<b>Experimental</b>			
$\mu$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0.4 - 1.0	0.57 - 2.07	3 - 7

## 量子化学計算による氷 $I_h$ の OH 伸縮振動波数と 水素結合構造の相関解析

(京都大・化研<sup>1</sup>・広島大院・理<sup>2</sup>) ○下赤卓史<sup>1</sup>・勝本之晶<sup>2</sup>・長谷川健<sup>1</sup>

【序論】氷 $I_h$ は、六方晶の結晶構造を有し、水分子がいずれも4配位した水素結合ネットワークを形成している。D<sub>2</sub>O中に少量のHDOを固溶させた氷 $I_h$ で観測される、HDO分子のuncoupled OH伸縮振動 ( $\nu_{OH}$ ) バンドは、液体状態の幅広いuncoupled  $\nu_{OH}$ バンドに比べて鋭く、かつ低波数にピークをもつ。<sup>[1]</sup>これは、氷 $I_h$ においては、液体中に比べ強い水素結合を形成していることを示す。液体中においても、4配位した水分子が多くを占めることが示唆されており、氷 $I_h$ のuncoupled  $\nu_{OH}$ バンドが低波数に現れる現象は、各分子が4配位していることでは説明できない。我々はこれまで、振動分光法によって観測される、水の $\nu_{OH}$ バンドの解析に水素結合の協同性を考慮するため、水素供与側 (D) と受容側 (A) の対 (DA) 上の水素結合部位における結合数を変数とした、水素結合パターンを導入し、DA間の結合強度と関係があることを、量子化学計算を用いて調べてきた。<sup>[2,3]</sup>この方法では、DA上の水素結合パターンを、 $d_D a_D D A d_A a_A$  ( $d$ ,  $a$ はそれぞれDもしくはAに対する水素供与、受容数) と表記する。また、それぞれのパターンにおけるDA間の結合強度の指標として、強度因子 $M_{OH} = -d_D + a_D + d_A - a_A$ を用いる。水の水素結合パターンはfree (水素供与していないOH)、および結合強度が弱い順に $M_{OH} = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ の8種類に分けられ、気相に存在する複数のガスクラスター (A群) ( $(H_2O)_n$  ( $n = 1-8$ )) の量子化学計算により得られる波数と相関があった。<sup>[2]</sup>4配位の分子が多く存在する液体の水および氷 $I_h$ は、いずれも $M_{OH} = 2$ に帰属される12DA21のパターンと表記でき、それぞれの実測のuncoupled  $\nu_{OH}$ バンドのピークは、量子化学計算で得られた $M_{OH} = 2$ の波数域に現れる。本研究では、分子動力学計算により予測された、水中の酸素原子の相対位置を取り入れたモデルクラスター (B群) ( $(H_2O)_n$  ( $n = 8-11$ ))<sup>[4]</sup>について、新たに量子化学計算を行った。B群に属するクラスターは4員環から7員環の環の組み合わせで構成され、水素結合は氷 $I_h$ のようにOH...O結合角がほぼ180°である。A, B群の、 $M_{OH} = 2$ に帰属される波数に着目し、波数と水素結合構造の関係を調べ、氷 $I_h$ のuncoupled  $\nu_{OH}$ バンドが、液体状態に比べ低波数に現れる原因を明らかにする。

【計算】量子化学計算は、Gaussian 03プログラムを用い、密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G\*\*) で構造最適化および基準振動解析を行った。基準振動解析は、着目したOH以外の水素原子を全て重水素原子で同位体置換して行い、uncoupled  $\nu_{OH}$ モードの波数を得た。得られた基準振動の波数值  $\nu_{\text{harm}}$  から回帰式  $\nu_{OH} = \nu_{\text{harm}}(1.184 - 0.00006 \nu_{\text{harm}})$ <sup>[2]</sup>を用いて  $\nu_{OH}$ を得た。

【結果と考察】Fig. 1にB群の量子化学計算により得られたuncoupled  $\nu_{OH}$ の波数を、対応するOHの結合距離に対してプロットした結果を示す。同じ $M_{OH}$ に帰属される波数は類似した波数領域に現れ、 $M_{OH}$ との相関があった。今回着目する、 $M_{OH} = 2$ は、01DA10, 02DA11,

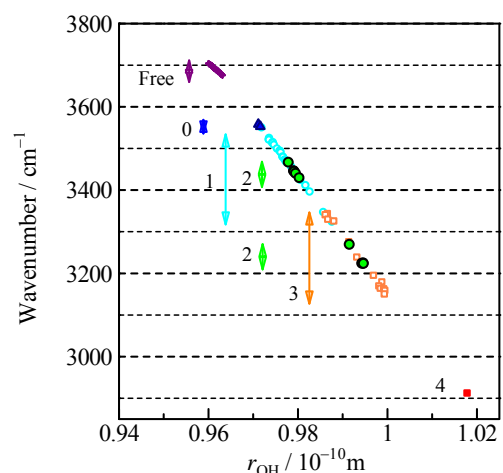


Fig. 1. Relationship between the uncoupled  $\nu_{OH}$  wavenumbers and  $r_{OH}$  for water clusters.

11DA20等のパターンがあり、プロット（緑）は二つの波数域に分裂し、数点が低波数（3200 - 3300  $\text{cm}^{-1}$ ）に現れている。これは、 $M_{\text{OH}} = 2$ の中でも特異的に強い水素結合が存在することを意味する。この原因を明らかにするために、さまざまな分子幾何配置との関係を調べた。その結果、D分子が水素受容する分子（ $\text{H}_a\text{H}'_a\text{O}_a$ ）における、Dと水素結合を形成していない $\text{H}'_a\text{O}_a$ と、DA間の水素結合を形成する $\text{O}_D\text{H}_D$ がなす二面体角 $\tau$ （ $-180^\circ \leq \tau \leq 180^\circ$ ）（Fig. 2）と相関があることがわかった。Fig. 3に、A, B群それぞれの $M_{\text{OH}} = 2$ に帰属されるuncoupled  $\nu_{\text{OH}}$ の波数を $|\tau|$ に対してプロットした結果を示す。uncoupled  $\nu_{\text{OH}}$ のほとんどが高波数領域（3350 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ ）に現れるのに対して、 $|\tau|$ が $160^\circ$ 以上の場合、特異的に低波数領域（3200 - 3300  $\text{cm}^{-1}$ ）に現れる。つまり、DA間の結合強度は、DA上の水素結合パターンだけでなく、Dが水素受容する水分子の配向にも影響されることがわかる。また、実測の氷 $\text{I}_h$ のuncoupled  $\nu_{\text{OH}}$ バンドは、3207  $\text{cm}^{-1}$ に現れることから<sup>[1]</sup>、氷 $\text{I}_h$ の結晶中の水素結合は、

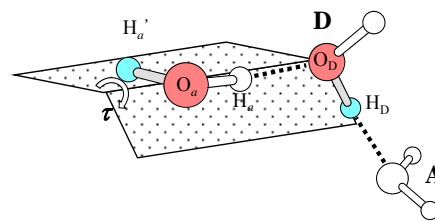


Fig. 2. Definition of dihedral angle  $\tau$ .

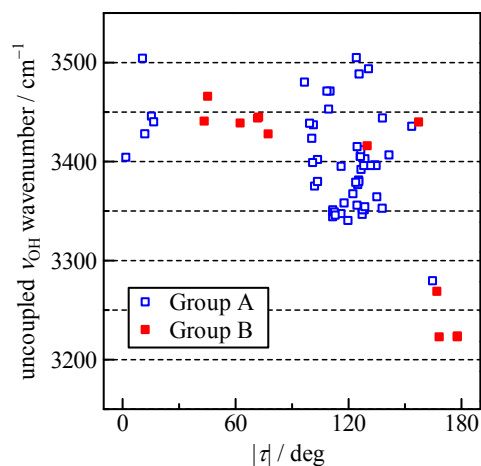


Fig. 3. Dependence of  $|\tau|$  on the uncoupled  $\nu_{\text{OH}}$  wavenumbers calculated for water clusters.

全て $|\tau| = 180^\circ$ を満たすOH基を持つと考えられる。Knightらは、氷 $\text{I}_h$ の幾何構造を持つクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 8, 12$ )の密度汎関数計算を行い、算出した一分子あたりの安定化エネルギーから、氷 $\text{I}_h$ においては $|\tau| = 60^\circ, 120^\circ$ が支配的であると結論付けている。<sup>[5]</sup>これは、①クラスター中の結合数が少ないため、 $|\tau| = 180^\circ$ が現れない、②一分子あたりで平均化した安定化エネルギーでは、各 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 結合の強度の議論ができない、③実際に氷 $\text{I}_h$ 中に存在する、4配位の水分子に関する計算を行っていないことによると、考えられる。

そこで、氷 $\text{I}_h$ 中の4配位の水分子の、12DA21の水素結合パターンについて、 $|\tau|$ と波数の相関を調べるため、氷 $\text{I}_h$ の結晶中の酸素原子の相対位置を取り入れたモデルクラスター $(\text{H}_2\text{O})_{39}$ について計算した。（HF/6-31G\*）このクラスターの内側に存在する、12DA21を満たし、かつFig. 2の $\text{H}_a\text{H}'_a\text{O}_a$ が4配位した、2つのOHを選び解析した。それぞれのOHにおける、 $|\tau|$ とuncoupled  $\nu_{\text{OH}}$ の波数をTable 1に示す。この結果、 $|\tau| \approx 180^\circ$ を持つOHのuncoupled  $\nu_{\text{OH}}$ が、相対的に50  $\text{cm}^{-1}$ 程度低波数シフトして現れることが確かめられた。

#### 【文献】

- [1] J. Bertie, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1637.
- [2] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [3] 下赤卓史, 勝本之晶 第3回分子科学討論会 1P040 (2009)
- [4] M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134504.
- [5] C. Knight, S. J. Singer, J. Kuo, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, and M. L. Klein, *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 056113.

Table 1. Calculated uncoupled  $\nu_{\text{OH}}$  wavenumbers for  $(\text{H}_2\text{O})_{39}$ .

	$ \tau $ / degree		uncoupled $\nu_{\text{OH}}$ / $\text{cm}^{-1}$
OH 1	59	172	3910
OH 2	59	70	3964

## 固体メタノールおよびエタノールにおける メチル基の回転的振動の基底状態

(阪大院理) ○稲葉 章, 鈴木 晴

【序】 メチル基を有する一連の化合物について、メチル基を部分的に重水素化 ( $-\text{CH}_2\text{D}$  および  $-\text{CHD}_2$ ) することにより導入したメチル基の配向の乱れが、低温では結晶中で秩序化する現象を熱容量測定によって見いだしてきた。ある物質 (酢酸リチウム 2 水和物や 4-メチルピリジン) では相転移を伴って秩序化 (重水素誘起相転移) するが、それはむしろ例外的であり、一般には温度低下とともに徐々にある配向に秩序化することもわかってきた。

この乱れの起源は、古典表現の回転分配関数  $z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$  に現れる回転対称数 ( $\sigma = 3$ )

にある。すなわち、メチル基を部分重水素化した化合物では、全重水素化物 (もしくは全軽水素化物) より  $R \ln 3$  のエントロピーが余分に取り除かれなければならない。そこで興味深いのは、どの温度域でどのようにエントロピーが解放されるかは、分子が (とりわけメチル基が) 固体中で感じるポテンシャルによって決まることである。以下に示すように、その熱容量寄与は一般に 3 準位系のエネルギー準位で説明できる。この解釈は相転移が存在する場合にも適用でき、部分重水素化した場合に大きなエントロピーが観測される原因である。今回は、メタノールとエタノールについて調べた。ここではメタノールの結果について記す。

【メタノールの熱容量測定の結果】 メタノールの 4 種の同位体種 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{DOH}$ ,  $\text{CHD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) について、断熱型熱量計および緩和型熱量計 (PPMS) を用いて、0.35 K から液体までの温度域で熱容量測定を行った。部分重水素化物の安定結晶相で観測された過剰熱容量とエントロピーを図 1 および図 2 に示す。これから決めたエネルギー準位図も示してある。

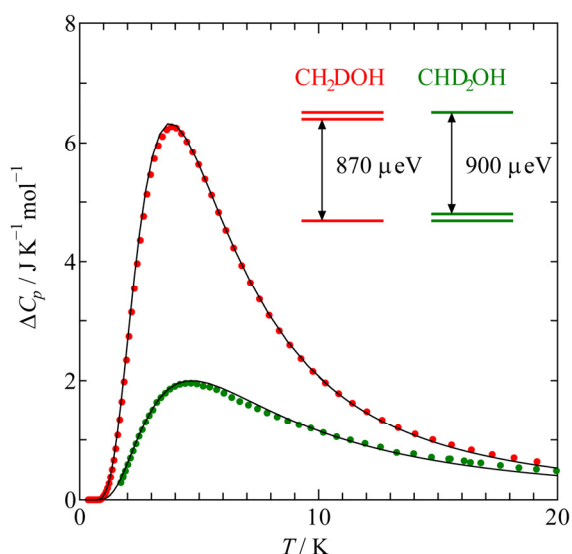


図 1. メチル基を部分重水素化したメタノールの低温安定結晶相で観測された過剰熱容量。

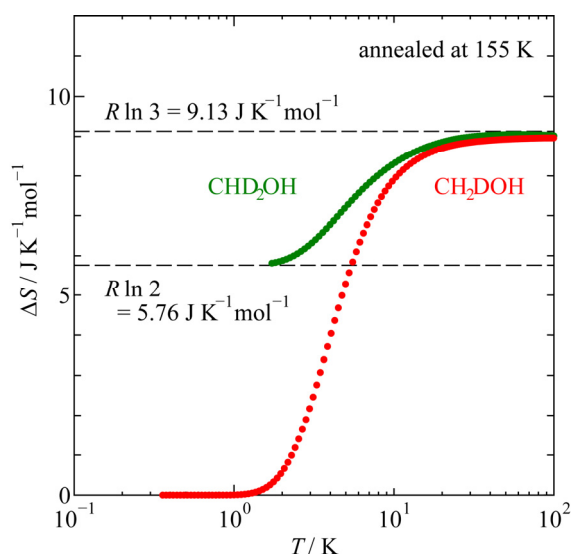


図 2. 熱容量から算出した過剰エントロピー。高温でのエントロピーを  $R \ln 3$  としてある。

【エネルギー準位と分子の対称性】 上で求めたエネルギー準位スキームは、分子の対称性を見事に反映している。すなわち、メタノール分子には鏡面があるため、メチル基の部分重水素化によっても縮退が残り、しかも、 $-\text{CH}_2\text{D}$  と  $-\text{CHD}_2$  とで状況は反転している。ただし、この対称性は結晶中では崩れており、本来は縮退が解けていると思われる。図には示していないが、その様子は  $\text{CHD}_2\text{OH}$  の極低温（2 K 以下）での熱容量に見え始めている。いずれにしても、実験的に観測されたエントロピーそのものは、熱力学第3法則の要請を満たしている。

【メチル基の回転的振動の基底状態】 観測された“エネルギー分裂”の大きさを解釈する最も単純なやり方は、メチル基の回転的振動が、メチル基がとる3つの配向（縮退している場合は2種類）で異なるエネルギーを有するというものである。大雑把な計算によれば、メチル基の水素がつくる3角形の重心（正確には外心）から回転中心が 0.1 Å 程度も外れれば、この程度のエネルギー分裂の大きさを説明することができる。

【赤外吸収スペクトル】 一方、結晶中での分子内振動を観測するために低温の赤外吸収スペクトルをとったところ、過剰熱容量が観測された同じ温度域で、幾つかのバンドが強度変化を示すことがわかった。そこで、熱容量測定で決めたエネルギー準位を用いて、ボルツマン分布を仮定して占有率を求めたところ、この強度変化とよい一致を示した（図3および図4）。つまり、同じ分子内振動モードで、メチル基の異なる配向に属するバンドを追跡していることがわかった。このことは、メチル基の回転的振動のみならず、全ての基準振動が関与していることを示唆している。

【DFT 計算】 そこで、単一分子の基準振動を DFT 計算によって求めた。まず、メチル基を部分重水素化したメタノール分子について構造を最適化し、次に基準振動計算を行った。全基準振動の零点エネルギーの差として得られたのは 1.9 meV であった。これは、結晶について熱容量測定で求めた 0.9 meV の2倍の大きさである。一方、メチル基の回転的振動の基底状態の差だけでは 0.15 meV しか寄与しないことがわかった。このことは、メチル基の配向の違いによって全基準振動が影響を受け、それがエネルギー準位に反映されることを示唆している。

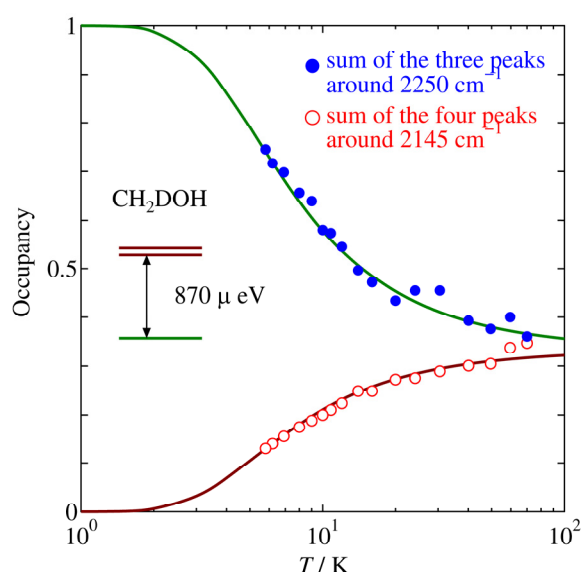


図3. 赤外吸収バンドの強度の温度変化と対応するエネルギー準位 ( $\text{CH}_2\text{DOH}$ ).

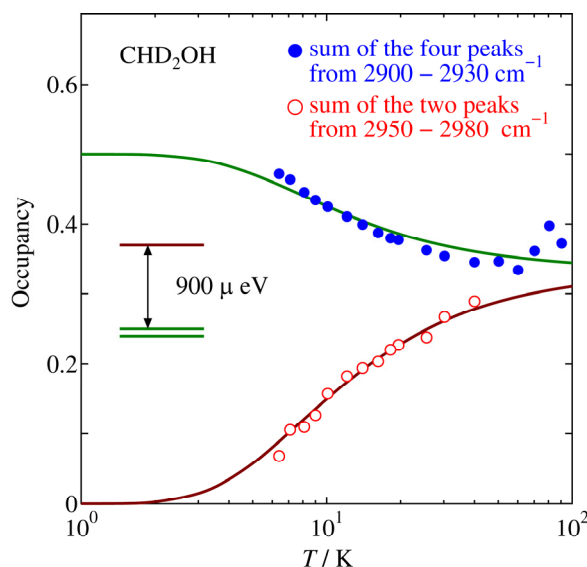


図4. 赤外吸収バンドの強度の温度変化と対応するエネルギー準位 ( $\text{CHD}_2\text{OH}$ ).

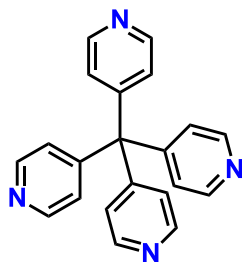


4C15

## テトラキス(4-ピリジル)メタンジプロトン付加体が作る水晶型水素結合ネットワークのホスト-ゲスト化学と誘電特性

(阪大院理<sup>1)</sup>・東大物性研<sup>2)</sup>○猪口大輔<sup>1)</sup>・平尾泰一<sup>1)</sup>・高橋一志<sup>2)</sup>・松本幸三<sup>1)</sup>・蔵田浩之<sup>1)</sup>  
・森初果<sup>2)</sup>・久保孝史<sup>1)</sup>

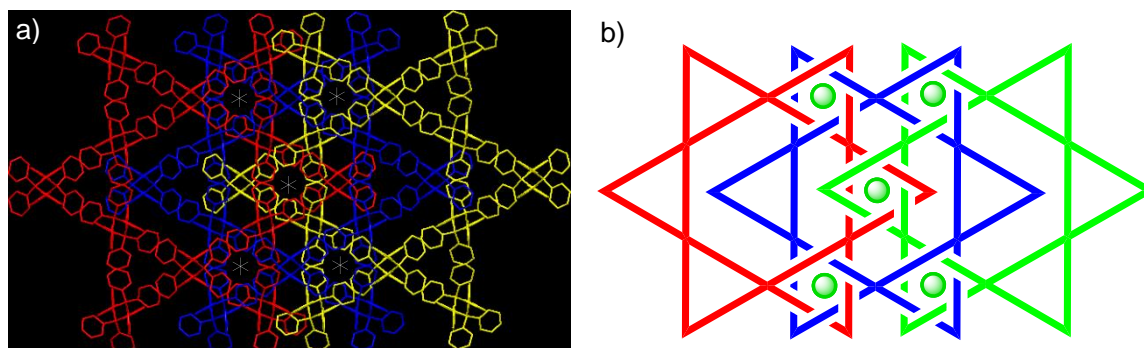
【序】複数のピリジン骨格を分子内に有する化合物は、金属あるいはプロトンを介し分子架



1

橋により、ピリジル基の幾何学的配置に基づく多様な構造を有する集積構造体を形成することが可能である。このような観点のもと、従来あまり研究されていない四面体分子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン(1)を新たに設計・合成し<sup>1)</sup>、ジプロトン化体(2H·4Py<sub>4</sub>C)·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN: 2ではN···H-N型の分子間水素結合によってキラルな水晶型ネットワーク格子を構築し、さらにそれらが三重にインターペネトレートした“高次構造”をとることを明らかにしてきた<sup>2)</sup>。この特異な集積体には、水晶では見られない一次元らせん状空孔が存在し、アセトニトリルがゲスト分子として取り込まれている。本研究ではこの空孔に着目して、“高次”水晶型ネットワーク格子のホストとしての性質、つまりホストの安定性、ゲスト分子の脱着能、外場応答性を調べることで、この特異な集積構造に基づく機能性の創出について検討を行った。

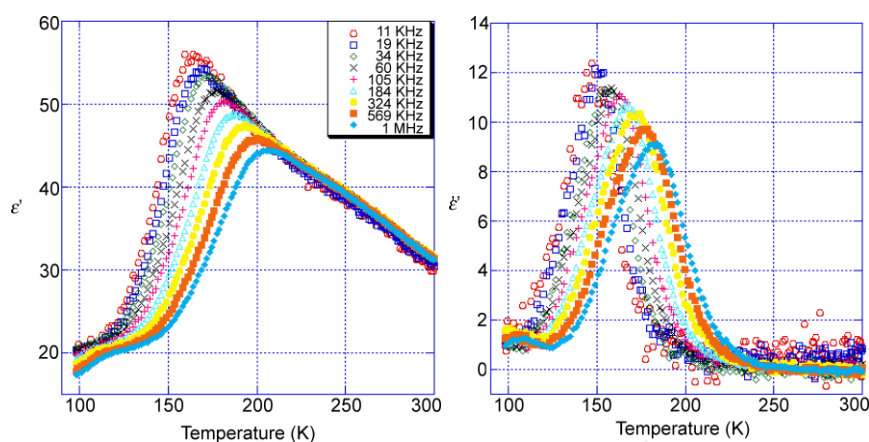
【序】複数のピリジン骨格を分子内に有する化合物は、金属あるいはプロトンを介し分子架橋により、ピリジル基の幾何学的配置に基づく多様な構造を有する集積構造体を形成することが可能である。このような観点のもと、従来あまり研究されていない四面体分子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン(1)を新たに設計・合成し<sup>1)</sup>、ジプロトン化体(2H·4Py<sub>4</sub>C)·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN: 2ではN···H-N型の分子間水素結合によってキラルな水晶型ネットワーク格子を構築し、さらにそれらが三重にインターペネトレートした“高次構造”をとることを明らかにしてきた<sup>2)</sup>。この特異な集積体には、水晶では見られない一次元らせん状空孔が存在し、アセトニトリルがゲスト分子として取り込まれている。本研究ではこの空孔に着目して、“高次”水晶型ネットワーク格子のホストとしての性質、つまりホストの安定性、ゲスト分子の脱着能、外場応答性を調べることで、この特異な集積構造に基づく機能性の創出について検討を行った。



**Figure 1.** 3-fold quartz type hydrogen bonded network structure along *c* axis. a) X-ray crystal structure. b) Model structure (Green sphere showed guest molecules).

【結果と考察】ジプロトン化体 2 のホスト格子の構造は **Figure 1** に示すように、3つの独立した水晶型水素結合ネットワークがインターペネトレートすることによって形成される。一次元らせん状の空孔は2つのらせんが交じり合う位置(図中\*印または緑丸)に生じ、空孔方向から投影するとそれらの点を結ぶと、ちょうど三角格子を形成している。TG測定から加熱によってアセトニトリル分子を容易に取り除くことができることがわかった。また、X線結晶構造解析から脱溶媒後のホスト格子は結晶性を維持しており、水素結合ネットワークが強固であることが確認された。興味深いことに、室温でゲストフリーの結晶を放置した際、空気中の水分子を取り込むことが元素分析およびX線結晶構造解析から明らかとなった。そ

の組成は $(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})\cdot (\text{BF}_4)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (**3**)であり、水分子が一次元螺旋空孔内に取り込まれていた。室温でのX線結晶構造解析において水分子由来の酸素原子の一部が半整数の占有数を持つこと、さらに異方性温度因子が大きいことから、水分子は空孔内で熱運動していることが示唆された。結晶格子および水分子鎖の構造変化を調べるため、温度可変X線構造解析により追跡した。室温より温度を下げていくと $a$ 、 $b$ 軸方向にそれぞれ $\sqrt{3}$ 倍に対応する超格子反射が、230 K付近から観測され始め、温度低下に伴い徐々に反射強度が増すことがわかった。100 Kの測定では、超格子反射を含め結晶構造解析に成功した。ホスト格子を構成する**1**は三分子独立となり、水分子は水素結合により五量体を形成することが分かった。この五量体の観測のされ方が二種類存在し室温相で見られる三角格子の各点(空孔)のうち $2/3$ の空孔内では五量体が秩序化しているが、残り $1/3$ の空孔内では五量体がディスオーダーしていた。一方、アセトニトリル分子を含んだ結晶**2**では100 Kにおいても、このような超格子反射は観測されなかった。この両者の差は、取り込まれたゲスト分子の挙動に起因する。アセトニトリル分子は空孔内において孤立して存在していたのに対して、水分子の場合は水素結合の存在が低温下での五量化という秩序形成に繋がったものと考えられる。水分子の熱運動を詳細に調べるため、一次元らせん空孔に平行方向での誘電率測定を行った(**Figure 2**)。その結果、X線振動写真の超格子反射の出現温度域と同じ230 K付近から周波数依存性が観測され始め、明確かつブロードな誘電分散を与えた。一方、ゲストフリーの結晶やチャンネルに垂直方向で



**Figure 2.** Temperature and frequency dependent permittivity measurement along  $c$  axis. Left; real part. Right; imaginary part. The frequency was from 11 KHz to 1 MHz.

の誘電率は小さく温度変化が観測されなかったことから、一次元空孔内での水分子の五量体形成過程起因することが結論付けられた。

低温における新しい秩序相の形成は、格子を介した空孔間の相互作用の存在を意味する。現在、我々は、水の五量体の形

成要因およびその形成位置に関して、低温下での格子のひずみが果たす役割について解析を行っている。

#### 【参考文献】

- 1) K. Matsumoto, M. Kannami, D. Inokuchi, H. Kurata, T. Kawase, M. Oda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2903.
- 2) K. Matsumoto, D. Inokuchi, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2854.

## 超球面探索法を用いた結晶構造予測

— イオン結晶、AlN、Si —

(和歌山大システム工<sup>1</sup>、和歌山大院システム工<sup>2</sup>、京大福井謙一研究セ<sup>3</sup>、豊田理研<sup>4</sup>)○山門英雄<sup>1</sup>、時子山宏明<sup>2</sup>、澤田裕<sup>1</sup>、前田理<sup>3</sup>、大野公一<sup>4</sup>

【序】結晶構造予測 (Crystal Structure Prediction: CSP) とは、任意の原子や分子が、どのような結晶構造をとるかを、その結晶多形までを含めて非経験的に予測することで、今日でも完全に一般的な解決はなされていない。我々は一昨年度<sup>1)4)</sup>、この問題を解決するための方法の一つとして、2004年に大野、前田によって開発された超球面探索法(SHS法: Scaled Hypersphere Search algorithm)を本問題に適用することを提唱し、その有効性を提示した。SHS法は、反応座標中での多数の平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)を、効率よく探索していくことが可能な手法であり、エネルギー曲面を十分高速に与えることができれば、現実的な時間での結晶構造予測が可能となると考えられる。今回は、この手法をイオン結晶やAlN(窒化アルミニウム)、Si(シリコン)に適用した結果について報告する。

【方法】本研究では、SHS法を固体構成要素の原子座標に対してと同様に、結晶の格子ベクトルに対しても適用することにより、結晶全体としての平衡構造や遷移構造を探索することを実現している。一昨年に報告したように<sup>1)</sup>、結晶の1周期内に含まれる原子数が $N$ の場合、SHS法の参照調和関数として、 $(3(N+3)-6)$ 個の基準座標とそれらの固有値を用いており、ここで差し引いている座標の数 $6$ は、 $N$ 原子集団の並進及び結晶格子も含む系全体の回転に対応している。また構造変化の追跡(IRC追跡)や構造最適化計算においても同様な座標系を用いている。計算には部分的に、自然科学研究機構・岡崎共通研究施設・計算科学研究センターの電子計算機を使用しており、エネルギー計算は、非経験的なDFT法(Gaussian09プログラム)もしくは半経験的なDFTB法(DFTB+プログラム<sup>5)</sup>)によって行った。

【結果】シリコン原子を単位格子に4個、もしくは8個置いた計算(エネルギーの計算にはSVWN5/STO-3G、若しくはDFTBを使用)では、実在する構造(ダイヤモンド型)が求まるが、今のところ他の構造は見つかっていない。また、窒化アルミニウム(AlN)について、Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>/unitでの計算(エネルギーはSVWN5/STO-3Gで評価)において、同様に実在する構造に収束している。

図1に、イオン結晶の多形の間関係を検討することを目的として、K. Dollらが報告しているフッ化リチウム(LiF)の構造(LiF(I)~(III))<sup>6)</sup>を初期構造として用いて、TSや新たなEQの探索を開始した図を示す。(エネルギーは、SVWN5/STO-3Gを用いて評価) これまでに、新たなTSの候補としてTS1、TS2、また最安定構造の候補として、現実存在する岩塩構造が自動的に得られている。図1の横軸は反応座標(構造変化)、縦軸は単位格子あたりのエネルギーの相対値に対応し、EQとTSについて、単位格子とLi、F原子の配置、及びその周期性を考慮して原子を増やした図を参考のため併記している。

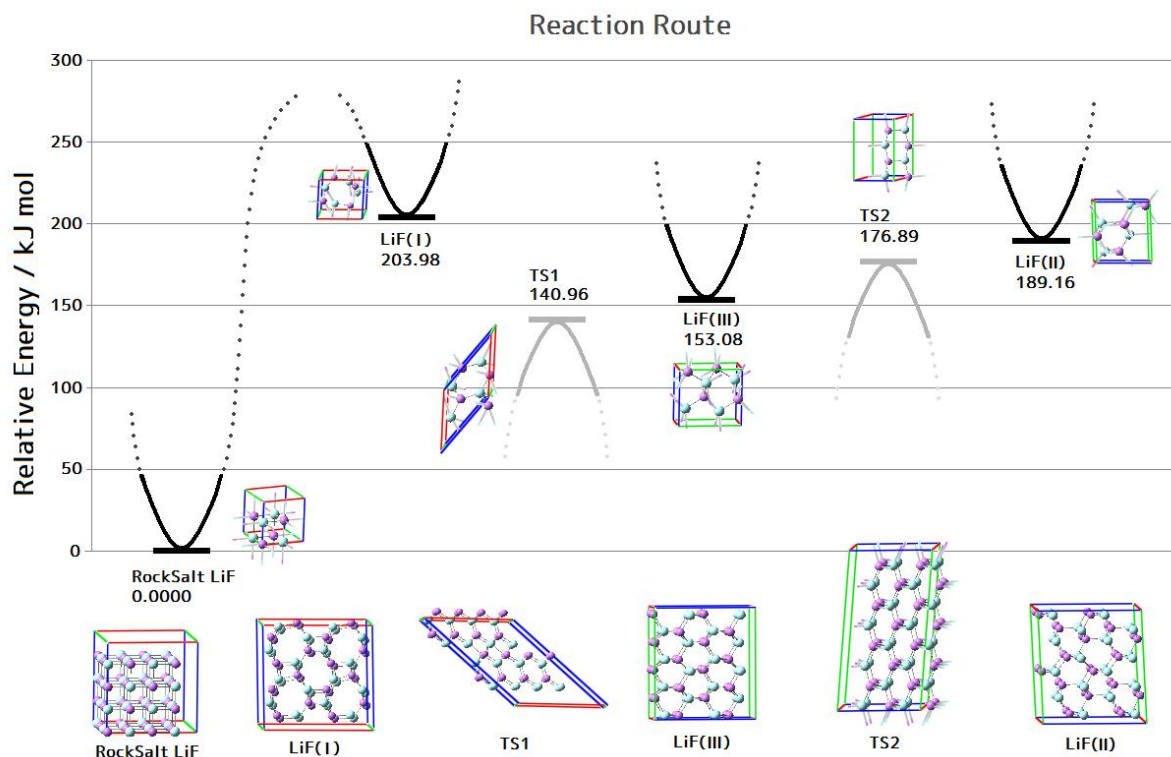


図1. LiFの結晶構造の探索 ([LiF(I)~LiF(III)]<sup>7</sup>から出発)  
(Li<sub>4</sub>F<sub>4</sub>/unit; これまでに自動的に岩塩構造(Rock Salt)と TS1,TS2 に到達)

【結論】 上記の結果より、本手法はイオン結晶についても、あるEQから出発して他のEQへと辿りながら探索していくことが可能であると言える。今後解決すべき課題としては、計算時間の一層の短縮が挙げられる。計算時間の短縮のため、*ab initio* 計算部分をDFTBに置き換えることはこれまでに達成しているが<sup>6)</sup>、一層の高速化のためには、高性能大規模計算システムの利用や高速計算アルゴリズムの開発などが必要であろう。

(なお、本手法とDFTB法との連結の詳細については、2E17での報告を予定している。)

#### 【参考】

- 1) 山門、時子山、前田、大野、分子科学討論会 2009、2P133
- 2) 山門、時子山、前田、大野、化学反応経路探索シンポジウム('09.9.25、豊田理研)
- 3) H.Yamakado, H.Tokoyama, S.Maeda and K.Ohno, APCTCC-4(21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia), PP54
- 4) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第90春季年会、2010年、3E1-42
- 5) B.Aradi, B.Hourahine and Th.Frauenheim, *J. Phys.Chem.A*, 2007, 111(26),5678
- 6) H.Tokoyama, H.Yamakado, S.Maeda and K.Ohno, WATOC2011 (17-22 Jul. 2011, Santiago De Compostela, Spain), PIII-065
- 7) K.Doll, J.C.Schön and M.Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 6128

時間分解分光計測による  
ビフェニル骨格を有する有機シリカ固体フィルムの  
光励起緩和過程の解明

(愛媛大・院理工<sup>1</sup>, 阪大・院基礎工<sup>2</sup>, 豊田理研<sup>3</sup>, 豊田中研<sup>4</sup>, JST/CREST<sup>5</sup>)  
○石橋千英<sup>1,5</sup>, 朝日 剛<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>2,5</sup>, 山中健一<sup>4,5</sup>, 後藤康友<sup>4,5</sup>,  
谷 孝夫<sup>4,5</sup>, 岡田 正<sup>3,5</sup>, 稲垣伸二<sup>4,5</sup>

【序】均一かつ周期的に数 nm サイズのメソ細孔を有するシリカ系メソポーラス材料は、作製条件と鑄型となる界面活性剤の種類を変化させることで球状・直線状・層状などの構造、壁厚、細孔径などの制御が可能であり、触媒、吸着システム、更に光エネルギー変換材料としての応用が期待されている。特に近年ではシリカ骨格に有機基を組み込んだ有機-無機ハイブリッド材料も開発され、新規光機能発現の観点からも注目されている[1]。例えば、稲垣らは Fig. 1 に示すような有機基としてビフェニル基を組み込んだメソポーラス有機シリカ材料 (Bp-PMO) の細孔内に蛍光色素クマリンを導入した系において、壁側のビフェニル基が吸収した光エネルギーをメソ細孔内のクマリン一分子に高効率に受け渡すことを見出し、メソポーラス有機シリカ材料が光捕集アンテナとして作用することを報告した[2]。さらに、Bp-PMO 粉末を対象とした拡散反射型過渡吸収測定と単一光子計数法による励起状態の緩和過程も報告した[3]。その結果、数ピコ秒から数十ピコ秒の時間スケールでエキシマーを形成し、そのエキシマーには3種類存在し、それぞれ寿命が異なることが明らかになっている。しかし、装置の特性から励起光強度に依存した励起直後の緩和過程については詳細に議論されていない。そこで、本研究はより高い時間分解能、かつより高い励起光強度を出力できる非同軸型 OPA を光源とした透過型過渡吸収測定システムを用い、Bp-PMO の光緩和過程の励起光強度依存性を測定した。試料においては、透過光計測を可能にするために Bp-PMO 粉末ではなく、ディップコート法により透明な固体フィルム (Bp-PMO-film) を作成し、用いた。

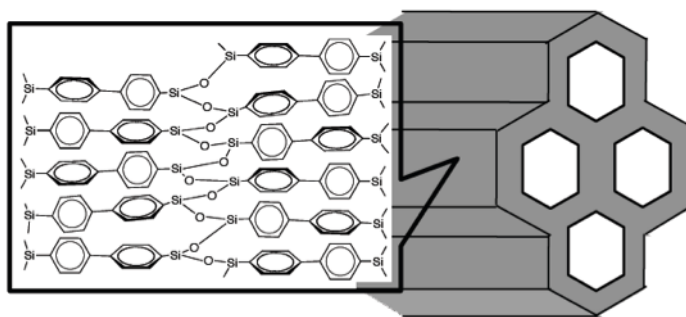


Fig. 1 Bp-PMO のメソ構造の概念図

【結果】 Fig. 2 にフェムト秒パルスレーザー (励起波長: 270 nm、パルス幅: <50 fs) 励起による Bp-PMO-film の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性 ((a) 0.1  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , (b) 1.2  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ) を示す。励起光強度の弱い場合、励起直後に 480 nm 付近に吸収帯が観測され、その後、時間の経過とともに 440 nm 付近に極大を持つスペクトル形状に変化した。最終的には、390 nm

付近に極大を持つ吸収スペクトル形状に変化し、測定の範囲内ではほとんど減衰しなかった。一方、励起光強度が強い場合、同様に 480 nm 付近に正の吸収信号が観測され、その後、長波長側 (>600 nm) と 440 nm 付近にブロードな吸収信号が観測された。励起後 0.5 ps 以降では 390 nm 付近に吸収帯を持つスペクトルに劇的に変化した。その後、生成した 390 nm 付近の吸収帯は、励起光強度が弱い場合とは異なり、励起後 200 ps までに徐々に減衰した。

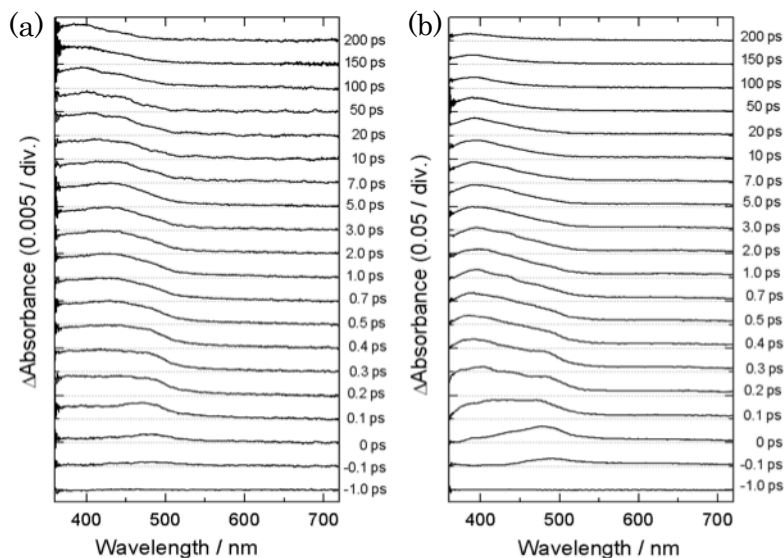


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による Bp-PMO-film の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性  
(a) 0.1  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , (b) 1.0  $\mu\text{J}/\text{pulse}$

溶液中のビフェニル分子は、励起直後は2つのフェニル基がねじれた構造をとり 465 nm 付近に、一方、励起平衡状態では平面型の構造になり 420 nm と 670 nm 付近に、吸収帯を示すことが知られている[4]。したがって、励起直後に両者に観測された 480 nm 付近の吸収帯は、2つのフェニル基がねじれた構造に帰属できる。次に励起光強度が弱い場合、440 nm 付近の吸収帯のみ観測されたことは、2つのフェニル基がねじれ構造から完全には平面化しなかったことに対応すると考えられる。これは、Bp-Si-film 中ではビフェニル分子が密につまっており、隣接するビフェニル基との立体障害により完全に平面構造になれないためと考えられる。一方、励起光強度が強い場合には、440 nm 付近の吸収帯に加えて長波長側にも吸収信号が観測されたことから、分子内の2つのフェニル基が不完全な平面構造だけでなく、完全な平面構造もほぼ同時生成していることが示唆される。最後に、最終的にどちらの励起光強度で観測される 390 nm 付近の吸収帯は、大部分がエキシマーと考えられる励起後 40 ns の過渡吸収信号とほぼ同じ形状と一致した。したがって、励起光強度が弱い場合ではエキシマー形成は励起後 200 ps 以内に起こっていることが明らかになった。一方、励起光強度が強い場合には、励起後 1 ps 以内にエキシマーに由来する 390 nm 付近の吸収帯が観測されている。励起光強度が強い場合には完全な平面構造が観測されることと併せて考えると、迅速なエキシマー形成には2つのフェニル基の平面構造が起因していることが明らかになった。

#### 【参考文献】

- [1] S. Inagaki *et al.*, *Nature*, **416** (2002) 304.
- [2] S. Inagaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Eds.*, **48** (2009) 4042.
- [3] S. Inagaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys. Lett.*, **376** (2010) 201.
- [4] D. Mank *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **376** (2003) 201.

## LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>のピコ秒時間分解発光分光： ドーパント濃度依存性とキャリア移動機構

(学習院大理) ○下條英明, 高屋智久, 岩田耕一, 森裕貴, 森大輔, 稲熊宜之

【序論】近年、照明やディスプレイなどに利用される蛍光体の研究が盛んに行われている。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>は緑白色の発光を示す新たな無機材料である[1,2]。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>に紫外光あるいは青色光を照射すると緑白色の発光を示す。光照射時にはまずホストである LaInO<sub>3</sub> のバンド間遷移が起こり、次にエネルギー移動によってドーパントである Pr<sup>3+</sup>の励起状態へと緩和し、この準位から発光する(図1)。本研究では、ストリークカメラを用いたピコ秒時間分解発光分光法によって LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の発光特

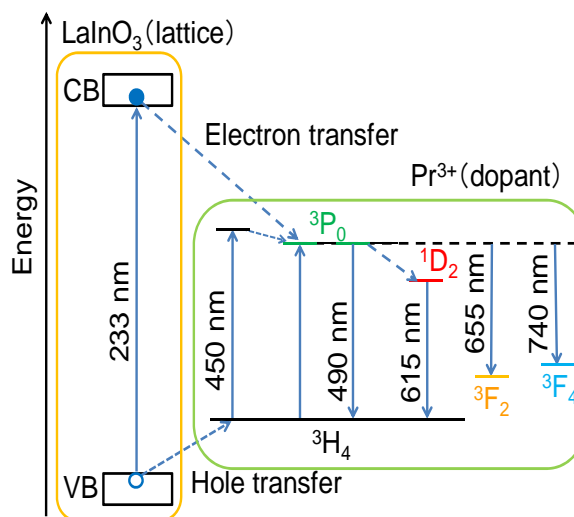


図1 LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>のエネルギーダイアグラム[3]

性のドーパント濃度依存性を調べ、ホスト伝導帯からドーパント準位へのキャリア移動機構について議論する。

【実験】測定試料である LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Pr 硝酸溶液を加え、1000°C 10h の条件で仮焼した後、1400°C 10h の条件で本焼を行い、合成した。Pr<sup>3+</sup>の濃度が 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 3% の 6 種類の試料を合成した。時間分解発光スペクトルはストリークカメラを用いたピコ秒時間分解発光分光計で測定した。発光の励起光源としては、Ti:sapphire 発振器から発生したパルス光(800 nm)を再生増幅器によって増幅させ、BBO 結晶を用いて第三高調波(266 nm、80 fs)に変換した光パルスを用いた。この励起光パルスを試料に照射し、発光をレンズで集めて分光器に入射し、ストリークカメラ(浜松ホトニクス C10627-01)で検出した。

【結果と考察】励起波長 266 nm で LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(2.0%)のピコ秒時間分解発光スペクトルを測定すると、まず 0 ps で幅広い発光帯が見られ、次に 500 nm 付近で幅の狭い 3 本の発光帯の立ち上がりが観測された(図2)。これらはそれぞれ LaInO<sub>3</sub> の発光と Pr<sup>3+</sup>の発光に帰属される。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(2.0%)中の LaInO<sub>3</sub> の発光減衰曲線に二重指数関数をフィッティングした結果、減衰の時定数は 37 ps となった(図3(a))。Pr<sup>3+</sup>を含まない LaInO<sub>3</sub>からの発光の減衰時定数は 60ps であり(図3(b))、Pr<sup>3+</sup>を含む場合に比べて大きくなった。

Pr<sup>3+</sup>の発光の立ち上がりの時定数は 108 ps となり、LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(2.0%)の発光減衰の 37 ps と一致しなかった(図3(c))。したがって LaInO<sub>3</sub>の励起状態がすべて Pr<sup>3+</sup>へと移動するモデルでは結果を説明できない。そこで Pr<sup>3+</sup>がドーピングされている場合は

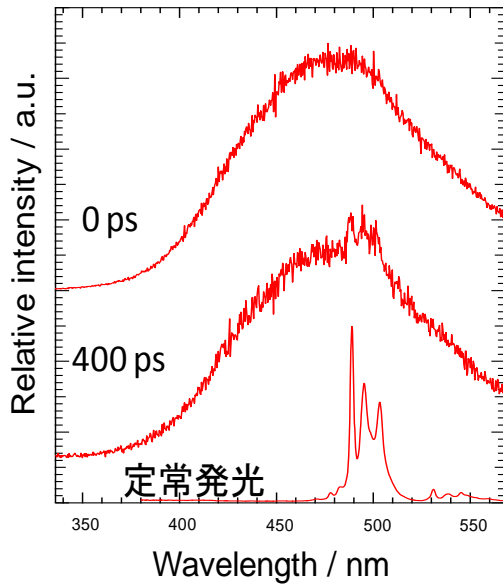


図2 LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(2.0%)の時間分解発光スペクトルと定常発光スペクトル

LaInO<sub>3</sub> の発光とドープメント準位へのキャリア移動の両方が競合すると仮定する (図4)。ホスト伝導帯からドープメント準位へのキャリアの移動時間  $T$  は

$$\frac{1}{60 \text{ ps}} + \frac{1}{T} = \frac{1}{37 \text{ ps}}$$

と表され、 $T = 100 \text{ ps}$  となる。この結果はPr<sup>3+</sup>の発光の立ち上がり時間である108 psとよく一致する。よって、ホスト伝導帯からドープメント準位へのキャリアの移動時間は、108 psと見積られた。

ドープメント濃度を変えて測定を行ったが、現時点ではキャリア移動速度に対する明らかなドープメント濃度依存性は確認されていない。

#### 【引用文献】

- [1] Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Imade, M. Yoshida, and T. Katsumata, Abstract of the 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter* (2008), P488.
- [2] X. Liu, and J. Lin, *Solid State Sci.* 11, 2030 (2009).
- [3] G.H. Dieke, and H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2, 675 (1963).

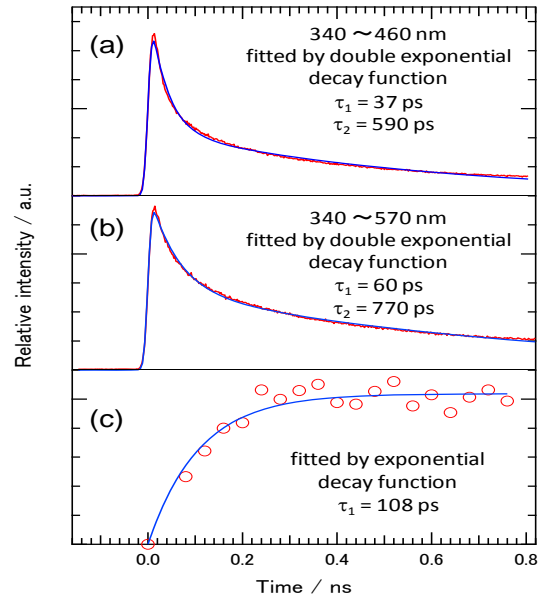


図3 (a)LaInO<sub>3</sub> Pr<sup>3+</sup>(2.0%)におけるLaInO<sub>3</sub>の発光減衰  
(b) LaInO<sub>3</sub>の発光減衰  
(c) LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(2.0%)におけるPr<sup>3+</sup>の発光の立ち上がり

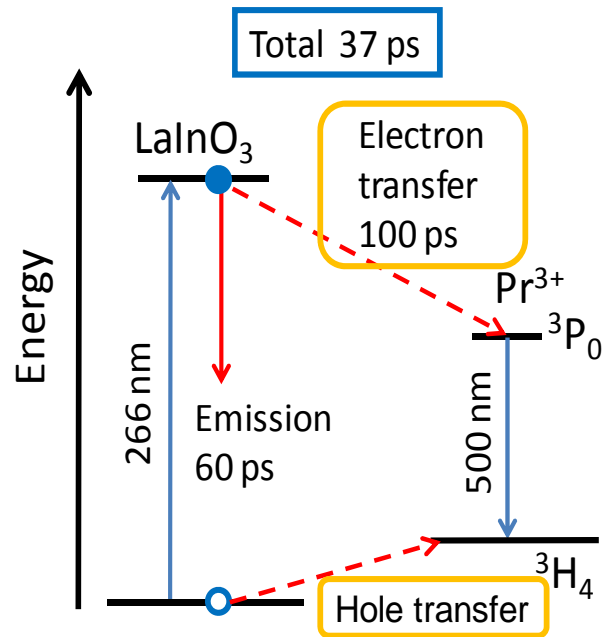


図4 電子移動の概略図



## 次元圧縮型イメージファイバーを用いた 面測定ラマンイメージング装置の改良と応用

埼玉大院理工<sup>1</sup>, (株)エス・ティ・ジャパン<sup>2</sup>, 国立歴史民俗博物館<sup>3</sup>  
○坂本章<sup>1</sup>, 落合周吉<sup>2</sup>, 増谷浩二<sup>2</sup>, 東山尚光<sup>2</sup>, 木村淳一<sup>2</sup>, 小瀬戸恵美<sup>3</sup>

【序】これまでのラマンイメージング装置では一般に、試料を走査しながら点または線状の各測定位置におけるラマンスペクトルを取得し、その後、特定のラマンバンドに注目してデータを再構成してラマンイメージを得ている。これに対し、我々は、ラマン励起レーザー光を試料のイメージ測定領域に一度に照射し、散乱された光を面で測定する携帯型ラマンイメージング装置を製作している。最初に製作したラマンイメージング装置では、液晶チューナブルフィルター(LCTF)によって連続的に波長選択しながら CCD 検出器で 2 次元検出する方式(LCTF 方式)を採用した、この方式の装置は、特定の波長(ラマンシフト)でのイメージングには最適であったが、広い波数範囲のスペクトル取得には波長(ラマンシフト)掃引が必要となり、比較的長い測定時間(20 分程度)を必要とした。そこで、現在は、次元圧縮型イメージファイバーと専用の分散型分光器を組み合わせることで、波長掃引やイメージ走査することなく、2 次元イメージの各測定点の全てのラマンスペクトルを同時に取得可能なラマンイメージング装置(次元圧縮方式)を開発している。本発表では、次元圧縮方式のラマンイメージング装置の詳細とその評価、さらに、改良を行った点と文化財や高分子材料などへの応用について報告する。

【装置の概要】製作した次元圧縮方式のラマンイメージング装置の外観を図 1 に示す。ラマン励起レーザー光(785 nm)は、光ファイバーを用いてラマンイメージプローブに導き、このプローブを介して試料のイメージ測定領域(2 mm×2 mm)に照射した。試料から散乱された光(180° 散乱)をラマンイメージプローブによって次元圧縮型イメージファイバーに導いた。ラマンイメージプローブには、レイリー除去フィルターも組み込まれている。次元圧縮型イメージファイバーは、試料側で 2 次元(縦 16 本×横 16 本=256 本)に配列された個々のファイバー素線(φ25 μm)を分光器側で 1 次元(縦 256 本)に並べ直したものであり、2 次元のイメージを 1 次元に圧縮することができる。ファイバー出力端におけるファイバー素線の 1 次元配列を、専用設計した分散型小型分光器の入射スリットに対応する位置に設置し、それぞれのファイバー素線からのラマン散乱光を分散型小型分光器で分光した。分光されたラマン散乱光を CCD 検出器(縦 256 ピクセル×横 1024 ピクセル)で 2 次元検出すると、イメージデータの横軸はラマンシフトに対応し、縦軸はファイバー素線の位置、すなわち試料のイメージ測定領域における各測定点の位置に対応する。ここで、1 次元配列したファイバー素線の本数(256 本)は CCD 検出器

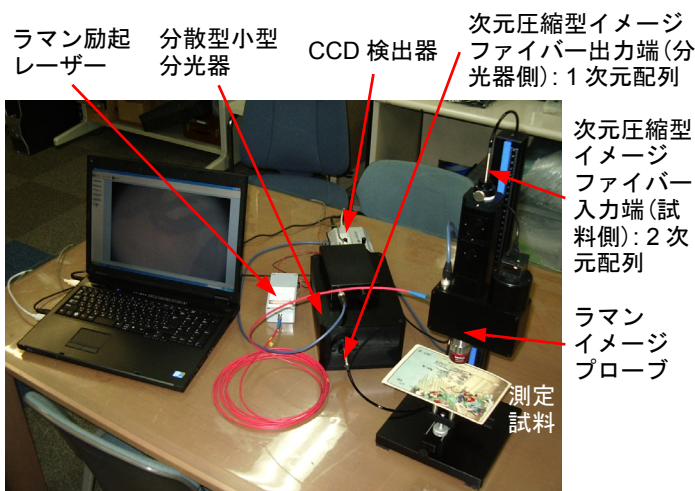


図 1 次元圧縮方式のラマンイメージング装置の外観

の縦のピクセル数(256 ピクセル)と一致している。このことは、ファイバー素線 1 本からのラマン散乱光が CCD 検出器の 1 ライン(横)に分光されるように、分散型小型分光器が専用設計されていることを示す。このような方式を採用することにより、波長掃引やイメージ走査することなく、イメージ測定領域の全ての位置のラマンスペクトルを同時に取得できる装置になっている。取得したデータを再構成すれば、測定した全てのラマンシフトにおけるイメージデータに変換することができる。

【装置の評価と改良】(1) アルゴンランプ(輝線スペクトル)を用いて、CCD 検出器上の 2 次元イメージの縦方向の歪みを評価したところ、イメージファイバーの 1 次元配列(分光器側)に直線状のものを用いた場合には、輝線スペクトルが湾曲したイメージが得られた。これは、各ファイバー素線からの光が回折格子に上下方向から斜入射することによって生じる実効的な分散の違いを反映したものであった。そこで、検出器上のイメージの湾曲を補正するように、イメージファイバーの 1 次元配列を曲線状にしたものを用いたところ、ほとんど湾曲の無い検出器イメージを得ることができた。

(2) 白色光をイメージファイバーの 2 次元配列(試料側)の最上列にだけ入力することで、CCD 検出器上の 2 次元イメージの横方向の歪みと傾きを確認したところ、イメージ自体の歪みは少なく、分光器のスリット位置に設置するイメージファイバー(1 次元配列)の回転角を調整することで、イメージの傾きもほとんど無いようにすることが可能であった。

(3) アルゴンランプを用いて、CCD 検出器の横軸(1024 ピクセル)にわたって 1 回の測定で観測可能なスペクトル領域と波数分解を評価したところ、1 回の測定で約  $150 - 2400 \text{ cm}^{-1}$  を観測できること、また、波数分解は約  $5 \text{ cm}^{-1}$  であることがわかった。

(4) 製作したラマンイメージング装置の 1 回の測定で観測可能なイメージ測定領域は  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  である。現在、ラマンイメージプローブを試料に対して走査することで、自動的に、より広い測定領域、つまり複数のイメージ測定領域を観測可能にする改良を行っている。

(5) CCD 検出器の各ライン(横)の間でのクロストークについては、当日の発表で述べる予定である。

【測定結果】文化財、高分子製品(材料)、薬錠剤などで実測定を行った。ここでは、文化財のひとつである浮世絵のラマンイメージング測定の結果を述べる。図 2(a)は、CCD カメラによって撮影した試料(三代歌川豊国画「東海道五十三次之内 沖津児雷也」(1852 年)の髪部分)の可視像、図 2(b)は可視像(図 2(a))に四角形(赤)で示した 5 点分のスペクトルを足し合わせたラマンスペクトルである。この黒色部分からのラマンスペクトル(図 2(b))は、カーボンのスペクトルに帰属される。ここで、ラマンスペクトル(図 2(b))に青線で示した  $1590 \text{ cm}^{-1}$  付近のラマンバンド強度を用いてラマンイメージを作成すると、図 2(c)のようになった。可視像(図 2(a))とラマンイメージ(図 2(c))が良く対応していることが分かる。

【謝辞】次元圧縮方式の製作は、先端計測分析技術・機器開発事業「プロトタイプ実証・実用化プログラム」(「文化財等複合材料評価用ラマンイメージング装置の開発」,平成 21-23 年度)として推進されている。

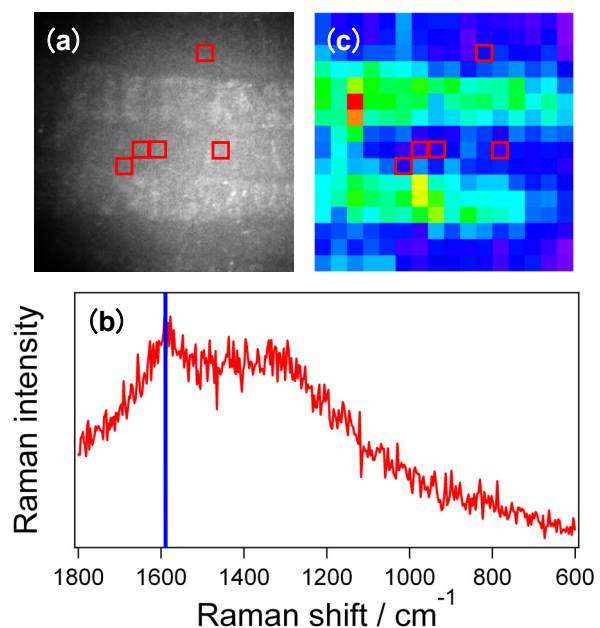


図2 浮世絵「東海道五十三次之内 沖津児雷也」の髪(黒色)部分の測定結果(60秒)