

pH 応答スピントロニクスオーバー錯体膜の開発と 電場によるスピン状態の時空間制御

(東大院総合文化¹、東理大理²) 亀渕 萌¹、城 健智¹、岡澤 厚¹、榎本真哉²、
清水秀治¹、小島憲道¹

Development of the pH-sensitive spin-crossover complex film and spatiotemporal manipulation of the spin state by electric field

(The Univ. Tokyo¹, Tokyo Univ. Sci.²) Hajime Kamebuchi¹, Taketomo Jo¹, Atsushi Okazawa¹, Masaya Enomoto², Hideharu Shimizu¹, Norimichi Kojima¹

【序論】一般に、3d 電子数が 4~7 の遷移金属錯体は、基底状態として Hund 則に従う高スピン状態と Hund 則の破れた低スピン状態の 2 種類を取り得る。これら 2 種類の基底状態のエネルギーが拮抗しているとき、熱・光・圧力などの外部刺激によって高スピン状態と低スピン状態とを入れ替えることが可能である。このような性質を有する遷移金属錯体を「スピントロニクスオーバー錯体」と呼び、スピン転移の前後で色と磁性が変化する。

本研究では、色と磁性を電場によって制御可能なスピントロニクスオーバー錯体膜の開発を目指し、かご型の 6 座配位子である 1,8-ジアミノサルコファジン (diAMsar) が配位した鉄(II)錯体 [Fe^{II}(diAMsar)] の合成を Nafion 膜中で行った。Nafion は高いプロトン伝導性を有する陽イオン交換膜であり、特に Nafion 117 が水で膨潤している場合、親水性の SO₃H 基を有するパーフルオロアルキルエーテル鎖からなる逆ミセルが、直径約 40 Å の空孔を形成することが知られている。¹⁾ また、サルコファジンおよびその誘導体が配位した鉄(II)錯体は、溶液中において低スピン (S=0) と高スピン (S=2) の間でスピン平衡を示すことが知られている。特に [Fe^{II}(diAMsar)] は、色とスピントロニクスオーバー転移温度が pH に応じて変化する (T_{1/2} = 290 K; pH = 4.5, T_{1/2} = 370 K; pH = 8.5)。²⁾ 酸性条件では diAMsar 末端のアミノ基がプロトン化 (NH₃⁺) され、中心金属 (Fe^{II}) との静電反撥によってかご型配位子の体積が膨張するために Fe-N 結合距離が長くなり、配位子場が弱くなって高スピン成分が支配的となる (図 1)。一方、塩基性条件では diAMsar の NH₃⁺ が脱プロトン化されるため、このような体積膨張は無く、低スピン成分が支配的となる。したがって、緩衝液等を用いて [Fe^{II}(diAMsar)]@Nafion の pH を調整することで、pH を外部刺激として色変化を示す透明膜となることが期待される。さらに、Nafion は高いプロトン伝導性を有するため、電圧を印

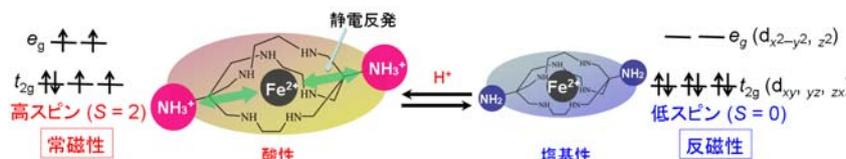


図 1. [Fe^{II}(diAMsar)] のスピン状態の pH 依存性を模式的に示した図。

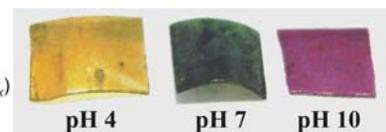


図 2. [Fe^{II}(diAMsar)]@Nafion の pH に応じた色変化。

加して生じるプロトン濃度勾配を利用すれば膜中の $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ のスピンの状態を時空間的に制御可能である。

【実験】 Nafion 117 を $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の 5%水溶液に 24 時間浸して鉄(II)イオンを先に取り込ませ、続いて diAMsar が溶解した緩衝液 (pH = 4, 7, 10) に 24 時間浸して膜中で錯形成させた。また、膜中のプロトン量が最も豊富な $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)の両端を電極で挟み、20 V の電圧を印加して色の経時変化を観察した。使用した膜のサイズは 1 cm × 2 cm、厚みは 0.19 mm である。

【結果と考察】 図 2 に示すように、pH に応じて色の異なる透明膜を得ることができた。顕微分光装置を用いてこれら 3 種類の透明膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、酸性条件で作製した錯体膜は高スピン成分が支配的であり、塩基性条件で作製した錯体膜は低スピン成分が支配的となっていることを確認できた。³⁾

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)に 20 V の電圧を印加したところ、黄色い錯体膜が正極側から負極側に向かって深い緑色に経時変化することを確認した(図 3 上)。さらに、電極の極性を入れ替えたところ、緑色だった部分は黄色に戻っていき、先程とは逆方向に深い緑色の流れが伝播していく様子を捉えることができた。⁴⁾これは、電圧を印加するとプロトンが陰極側に引き寄せられてプロトン濃度勾配が生じ、プロトンの豊富な陰極側は高スピン成分、プロトンの欠乏した正極側は低スピン成分が支配的となったためだと考えられる(図 3 下)。上記の実験結果は、室温・膜中で電場によってスピンのクロスオーバー挙動を時空間的に制御した初めての例である。さらに、本研究の成果はスピンのクロスオーバー転移の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用して、プロトンの流れを可視化したことに相当する。流れの可視化は流動もしくはそれに伴う諸現象の物理的な把握を容易にするばかりでなく、現象の理解を助けるのに優れていることから、他分野への波及効果が期待される。本研究のような膜の調製法を用いれば任意の大きさの透明膜を簡便に作製できることも利点である。

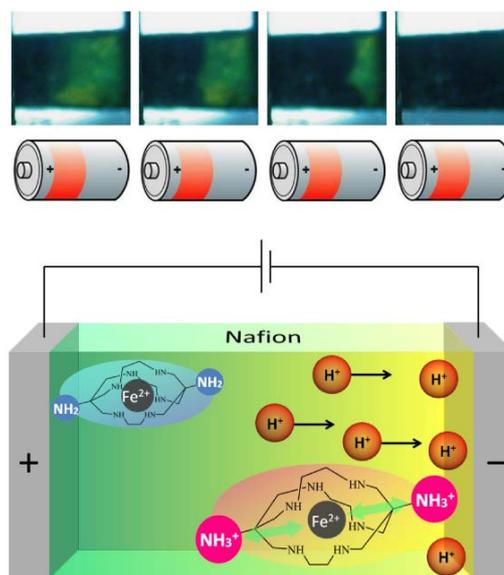


図 3. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)の (上) 電圧印加による色変化の様子(15 分間)と (下) その模式図。

【参考文献】

- 1) C. Heitner-Wirguin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 1-33 (1996).
- 2) L. L. Martin, R. L. Martin, A. M. Sargeson, *Polyhedron*, **13**, 1969-1980 (1994).
- 3) H. Kamebuchi, T. Jo, H. Shimizu, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, *Chem. Lett.*, **40**, 888-889 (2011).
- 4) H. Kamebuchi, T. Jo, A. Okazawa, M. Enomoto, H. Shimizu, N. Kojima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, submitted.

カチオン- π 相互作用による分子性スピנקロスオーバー錯体の

大きなヒステリシスの発現

(九州大学先導物質化学研究所) 姜舜徹、塩田淑仁、仮屋崎彰、金川慎治、吉澤一成、佐藤治

Large Hysteresis Arising from Cation- π Interaction in an Fe(III)

Spin-Crossover Complex

(Kyusyu Univ. IMCE.) Soonchul Kang, Yoshihito Shiota, Akira Kariyazaki, Shinji Kanegawa,
Kazunari Yoshizawa, Osamu Sato

【序】 スピנקロスオーバー(SCO)錯体は、熱、光などにより低スピン状態(LS)と高スピン状態(HS)が可逆に変化する双安定性分子として知られ、SCOに伴い錯体の磁性・色・分子構造が大きく変化するため、光磁性メモリやディスプレイ、分子スイッチング素子としての応用が検討され近年注目を集めている。デバイス材料としてSCO錯体を用いる場合には、室温付近で30-50 Kのヒステリシスループをもつスピン転移が必要とされる。最近、我々は分子間の協同効果を強める新しい戦略として、カチオン- π 相互作用を分子間に導入することで、室温付近で69 Kの大きなヒステリシスを示すSCO錯体の開発に成功した。今回、この新規SCO錯体**1**: $\mathbf{K}[\mathbf{Fe}(\mathbf{5-Brthsa})_2]$ ($\mathbf{H}_2\text{-5Brthsa}$ = 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone)の構造と磁気特性について報告する。

【実験】

配位子 $\mathbf{5-Brthsa-H}_2$ に過剰の KOH を加え水中で加熱還流した。その溶液に $\mathbf{Fe}(\mathbf{NO}_3)_3 \cdot 9\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 水溶液を滴下し、放冷後静置することにより、濃緑色結晶錯体 **1**: $\mathbf{K}[\mathbf{Fe}(\mathbf{5-Brthsa})_2]$ を得た。合成した錯体については、元素分析、質量分析測定、赤外分光法(IR)、紫外・可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定、squid 測定、単結晶 X 線構造解析、磁化率測定を行い、その構造及び物性を評価した。

【結果と考察】

1の123 Kでの単結晶X線構造解析から、FeはONSで三座配位した六配位八面体構造をとっており、Fe-N, Fe-O, Fe-S間の金属-配位子間の結合距離はそれぞれ1.942, 1.952, 2.238 ÅとFe(III)の低スピン状態であることが示唆された(図 1 a)。カウンターカチオンである \mathbf{K}^+ イオンは、隣接する二つづつのN,O,Sに配位されており、またK-C(1), K-C(2), K-C(3)間結合距離が3.059, 3.440, 3.783 ÅとK-C間のファン・デル・ワールス半径の和(4.45 Å)より短くなっていた。これは、K原子と配位子の芳香環との間での強いカチオン- π 相互作用の存在を示唆し、結果としてK原子を介し

てFe(III)錯体が二次元ネットワーク構造を形成していた(図1b)。

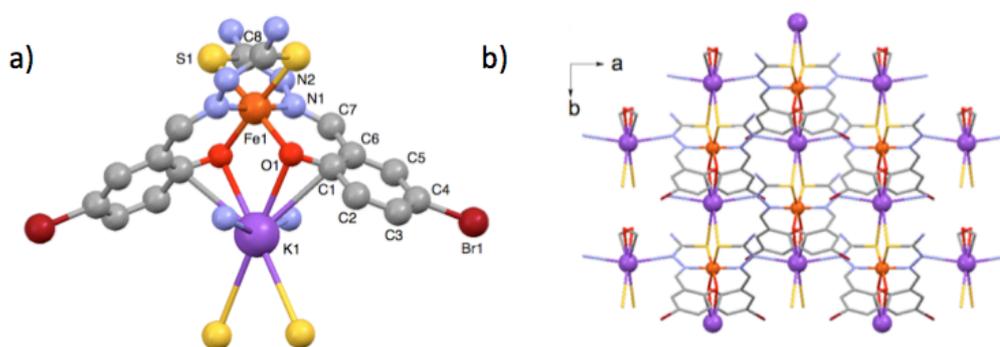


図1 a), b) 123 Kにおける $K[Fe(5-Brthsa)_2]$ の構造と2次元ネットワーク構造

1の磁気測定の結果を図2に示す。200 K以下においては、 $\chi_m T$ は約 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ k mol}^{-1}$ でFe^{III}の低スピン状態であり、123 Kの単結晶構造解析の結果と一致する。一方、昇温過程において、 $T_{1/2} \uparrow = 356 \text{ K}$ で急激なスピン転移を示し、380 Kにおいて $\chi_m T$ は約 $4.2 \text{ cm}^3 \text{ k mol}^{-1}$ であり、Fe^{III}の高スピン状態で期待される値を示した。また380 Kから降温していくと急激なスピン転移がみられ($T_{1/2}^1 \downarrow = 357 \text{ K}$ 、および $T_{1/2}^2 \downarrow = 287 \text{ K}$)、69 Kの大きなヒステリシス幅が観測された。転移が急激でヒステリシスを示すことは相転移が一次であり、構造から示唆された様に、協同効果が強いことを示している。

これまで、双安定性を示す分子性材料の分子設計としては、 π - π 相互作用¹、水素結合²などの非共有結合を用いた超分子設計が知られていたが、今回新たにカチオン- π 相互作用が、強い協同効果を示す設計指針の一つであることを示すことができた。

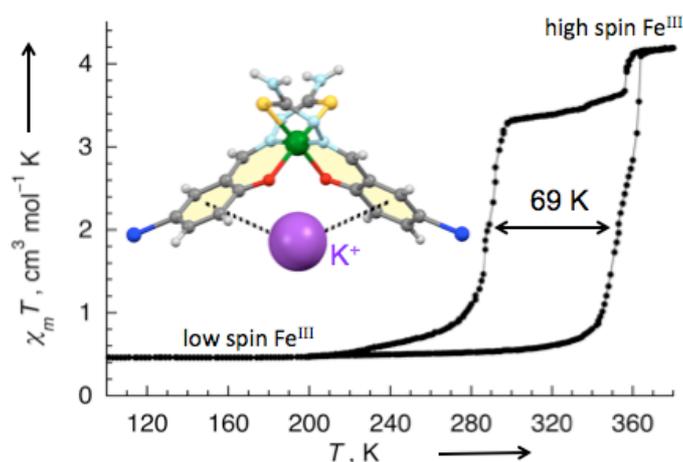


図2 $K[Fe(5-Brthsa)_2]$ の磁気ヒステリシス挙動

【参考】

1. S. Hayami, Z. Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11644-11650.
2. B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098-10101.

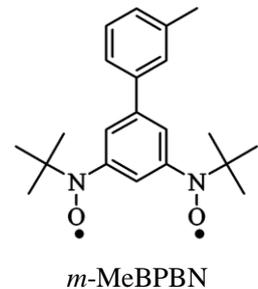
熱誘起磁性を伴う結晶多形ビラジカルの研究

(電通大院先進理工) 金野拓也 石田尚行

Study on Polymorphic Biradicals Showing Thermally Induced Paramagnetism.

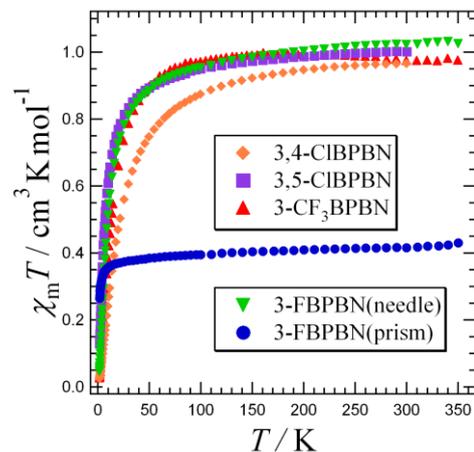
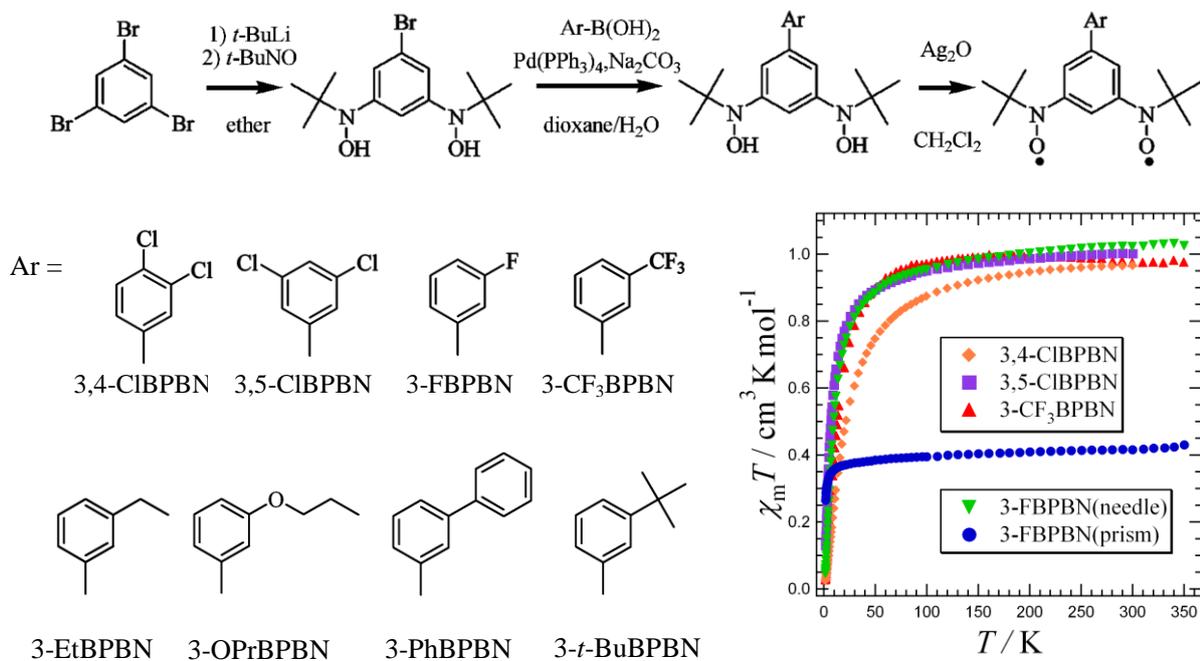
(The University of Electro-Communications) Takuya Konno, Takayuki Ishida

【導入】 室温双安定物質は情報記録材料や表示材料への応用が期待されている。当研究室では、*m*-フェニレン架橋ビラジカル誘導体の構造と磁性を報告してきた。特に *m*-MeBPBN が示す熱誘起磁性 (反磁性—常磁性相転移) は非常に興味深いものである¹。本研究では低温にて反磁性相、高温にて常磁性相を持ち、転移温度が室温付近となるような新たな熱誘起磁性を示す BPBN 誘導体を開発すべく、様々な置換基を導入したビラジカルを合成し評価した。また置換基の性質により、BPBN 誘導体の結晶構造がどのように変化するのかについても調査した。



【結果と考察】 各種のビラジカルは以下のスキームにて合成した。トリブロモベンゼンのリチオ化によりビスヒドロキシルアミンを合成し、これに鈴木カップリングを用いてベンゼン誘導体を導入した。これを酸化銀で酸化し、ビラジカルを得た。ビラジカルは $\chi_m T$ の温度変化の例を Fig.1 に示す。ほとんどのビラジカルにおいて全温度領域にて $S = 1$ の常磁性を示した。3-FBPBN は結晶多形が見つかり、一方は通常の $S = 1$ の常磁性を示す相であったが、他方は全温度領域において $S = 1/2$ の常磁性を示す相であった。

Scheme 1

Fig.1 $\chi_m T$ vs T プロット

先行研究から反磁性相と常磁性相はそれぞれ構造に共通点がみられることがわかっている。つまり、反磁性相を示した化合物の結晶では、分子間最近接ラジカル間 N---O 距離が van der Waals 半径和 (3.07 Å) よりも短い。

3,4-CIBPBN、3,5-CIBPBN、3-CF₃BPBN は全温度領域にて $S = 1$ の常磁性を示した。置換基が塩素の場合は塩素同士が向かい合うように配列しており、フッ素を含む場合ではラジカルを向かい合わせるように配列していた。

3-FBPBN は柱状結晶と針状結晶の二種類を得た。針状結晶では顕著なラジカル間の接近は確認されなかった。柱状結晶のパッキングを Fig.2 に示す。図からわかるように片側のラジカル間が 2.349(2) Å (N1---O1) と N-O の van der Waals 半径和より短かった。したがって、一方が反磁性的、他方が常磁性的となり、全温度領域において $S = 1/2$ の常磁性を示したと考えられる。柱状結晶相の試料を溶液および凍結溶媒中で ESR 測定したところ、三重項シグナルを示したので、ビラジカルであることを確認できた。

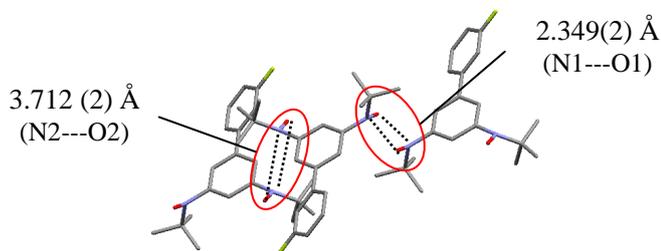


Fig.2 柱状結晶相 3-FBPBN のパッキング

結晶工学的見地から考察する。熱誘起磁性の発現のためには NO 基同士の十分な接近が必要である。そこでは $N^{\delta+}-O^{\delta-}$ の双極子相互作用が利用されている。3-FBPBN (柱状晶) においては片側だけ NO 基の近接がみられた。二段階熱誘起磁性の発現にとっては好ましい分子配置とみることができ、段階的転移の可能性を示したフッ素置換基のように、分子間力に与える影響の小さい置換基の利用に絞って進めていくのが良いのではないかと考えられるという知見を得た。

そこで、分子間力に与える影響の小さいアルキル、アルコキシ系置換基を用いていくつかのビラジカルを設計、合成した。

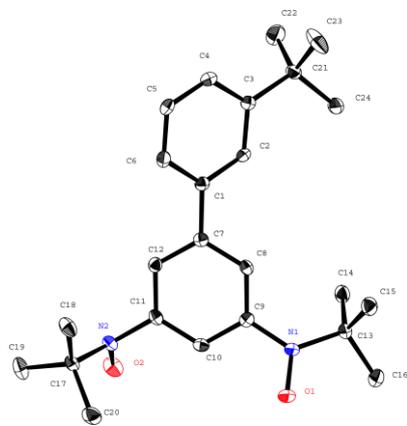


Fig.3 3-*t*-BuBPBN の Ortep 図

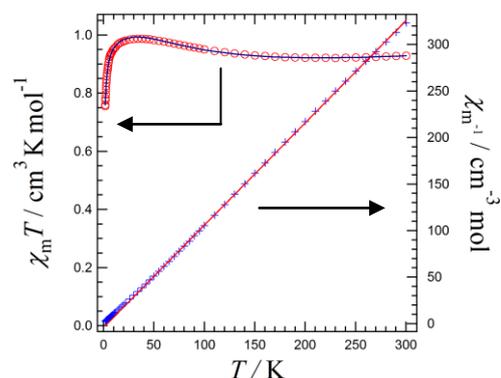


Fig.4 3-*t*-BuBPBN の磁化率測定
 χ_m^{-1} の実線はキュリーワイス則、
 $\chi_m T$ の実線は ST モデルによる計算値

3-*t*-BuBPBN の結晶構造解析の結果を Fig.3 に、磁化率測定の結果を Fig.4 に示す。キュリーワイス則 (50 K~300 K) による解析では、Weiss 定数 $\theta = +3.9(4)$ K、Curie 定数 $C = 0.910(2)$ cm³ K mol⁻¹ となった。38 K で最大値 $\chi_m T = 0.987$ cm³ K mol⁻¹ であった。この結果から分子内強磁性的の相互作用はそれほど大きくないと予想され、一重項-三重項モデルを適用すると $2J/k_B = 63.2(8)$ K と求められた。かさ高い置換基が分子構造を非平面にしていることが結晶構造解析の結果より示唆される。ラジカルとベンゼン環の捻れ角は、O1-N1-C9-C10 で $-29.50(19)^\circ$ 、O2-N2-C11-C10 で $-53.71(18)^\circ$ であった。

異なる置換基についても調査を進める予定である。

モット絶縁体重水素化 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br における 光と電場による絶縁体－金属転移

(北大・電子研) 飯森 俊文, Farzana Sabeth, 太田 信廣

Insulator–metal transition induced by photoirradiation and electric field in the Mott-insulator deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

(RIES, Hokkaido Univ.) T. Iimori, F. Sabeth, N. Ohta

【はじめに】

光や電場・磁場などの外場を用いて物質の電子状態と物性を制御する研究は、現代の科学技術における重要なテーマの一つとなっている。我々のグループでは、『光誘起超伝導』の発現をめざし、有機導体を対象に研究をすすめている。¹⁾ 有機導体は、モット絶縁体相や超伝導相を含む多様な相状態が拮抗して出現し、多彩な物理現象を提供する舞台であり、圧力や静磁場などの外部刺激に対して鋭敏な応答をしめすことが知られている。重水素化 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -d₈-Br) は、温度－圧力相図において、金属状態と絶縁体状態を分かち境界線上に位置し、それらの状態が非常に近接している物質として知られている。²⁾ 実際に、固体 NMR などの分光学的手法を用いることにより、結晶中において金属状態と絶縁体状態が相分離して存在し、金属状態は約 11 K において超伝導相へ転移することが示されている。³⁾ したがって κ -d₈-Br は、光や電場による電子状態の変化、および物性の制御を目的とした研究の対象物質として重要であると考えられる。そこで本研究では、電圧パルスとパルスレーザー照射により引き起こされる電気伝導度の変化について研究を行った。

【実験手法】

試料単結晶は、電気分解法により合成した。ヘリウムガスを冷媒として用いたクライオスタット(Oxford Instruments)を使用して温度制御を行った。試料単結晶を 1 k Ω の保護抵抗と直列に接続し、定電圧パルスをかかけたときの電流値の過渡的な変化を、デジタルオシロスコープを用いて測定した。照射の光源としてパルス OPO レーザー(波長 470 nm、パルス時間幅 10 ns)を用い、電圧パルスと同期させて結晶の 2 次元伝導面に垂直に入射させた。パルスの繰り返し周波数は 2 Hz を用いた。

【結果と考察】

κ -d₈-Br の抵抗値の温度依存性を、Fig. 1 に示す。温度の低下にともない、抵抗値は単調に増加した。15 Kにおいて、照射を行わずに電圧パルスをかけて電流値を測定した結果を、Fig. 2 に示す。22 V 以下の電圧値では、試料の高い抵抗値を反映し、無視できるほど小さな電流値しか観測できない。しかし電圧を 22 V からわずかに増大させると大きな電流が流れ、高い伝導性をもつ状態にスイッチングを示し、非線形伝導性が明らかになった。また電場スイッチングが生じない電圧値において、レーザー光を同時に照射すると、スイッチングが引き起こされた。⁴⁾ この結果は、非線形伝導性を光で制御可能であることを示している。さらに光作用および電場作用の機構についても議論する予定である。

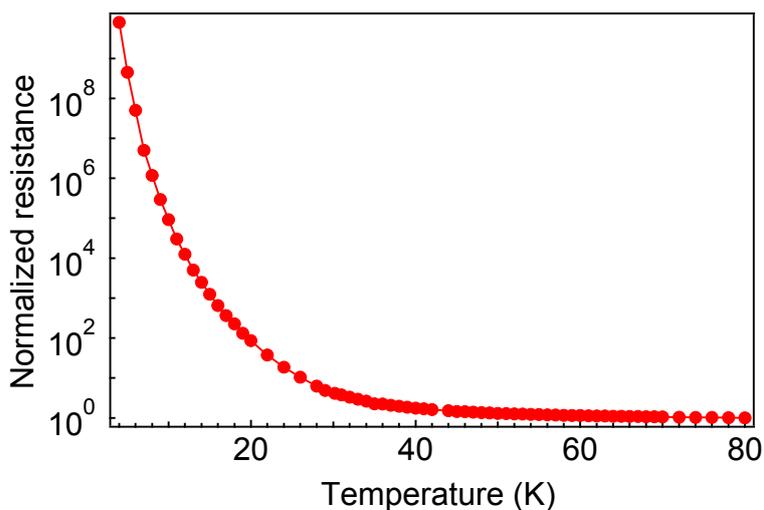


Figure 1. Semi-log plot of resistance normalized at 80 K versus temperature.

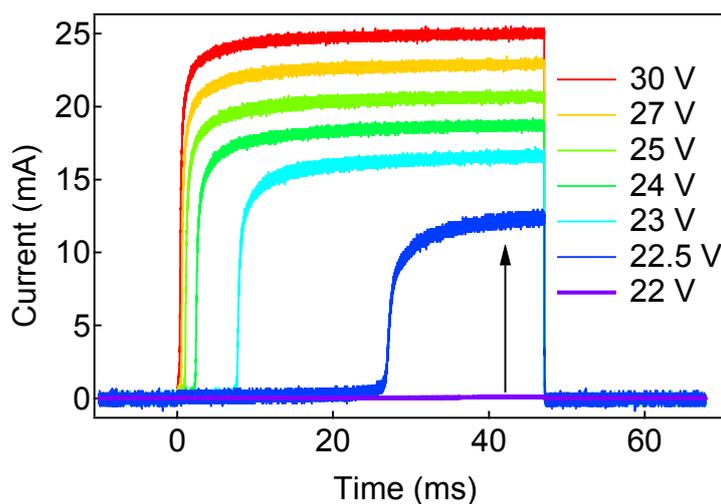


Figure 2. Time profiles of current measured with different voltages at 15 K.

【参考文献】

- [1] 太田信廣・飯森俊文： *現代化学* **2011**, 483, 38.
- [2] Kanoda, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051007.
- [3] Miyagawa, K.; Kawamoto, A.; Kanoda, K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 017003.
- [4] Sabeth, F.; Iimori, T.; Ohta, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6984.

2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole のエノール形とケト形の電子遷移に伴う電気双極子モーメントと分子分極率変化

(九大院理¹, 千葉工大工², 北大電子研³, 広大院教育⁴) 古川一輝¹, 山本典史², 中林孝和³, 太田信廣³, 網本貴一⁴, 此島隼人¹, 関谷博¹

Changes in the electric dipole moments and molecular polarizabilities in the electronic transitions of enol and keto forms of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole

(Kyushu Univ.¹, Chiba Inst. of Tech.², Hokkaido Univ.³, Hiroshima Univ.⁴)

Kazuki Furukawa¹, Norifumi Yamamoto², Takakazu Nakabayashi³,

Nobuhiro Ohta³, Kiichi Amimoto⁴, Hayato Konoshima¹, Hiroshi Sekiya¹

【序論】プロトン移動反応や電荷移動反応は最も基礎的な素過程であり，溶液や生体系における複雑な反応の解明に重用である．2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole(HPBI)は，エノール体とケト形の間で励起状態分子内プロトン移動反応(ESIPT)が生じる代表的な分子である．図1にHPBIのエネルギーダイアグラムを示す．基底状態のエノール形のHPBI(S_0 -enol)を光励起するとESIPTが生じ，励起状態のケト形(S_1 -keto)が生成する． S_1 -ketoから基底状態のケト形(S_0 -keto)へ発光すると S_0 -ketoの逆プロトン移動によりHPBIは元の S_0 -enolに戻る．近年，理論計算から分子内電荷移動(ICT)状態が無輻射過程において重要な役割を果たすことが示唆された[1]．強い分子間相互作用が働く極性溶媒中や結晶中においては，各状態の電気双極子モーメント(μ)や分子分極率(α)に応じて，ポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化するため，ESIPT速度や蛍光量子収率が変化する．そこで，本研究では高分子膜中にドーピングされたHPBIのエノール形の電場吸収スペクトルとケト形の電場蛍光スペクトルを測定し， S_0 および S_1 状態間の μ と α の変化量である $\Delta\mu$ および $\Delta\alpha$ を求めた．また量子化学計算を用いて，プロトン移動によるサイクリックな反応過程に関わる分子の安定構造だけでなく，反応座標に沿ったポテンシャル曲線を決定し分子の幾何構造の変化に伴い μ と α がどのように変化するかについて調査した．

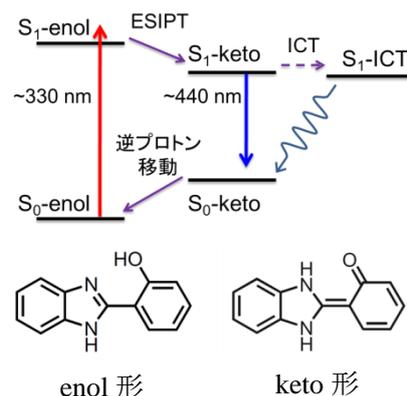


図1. HPBIのプロトン移動サイクルのエネルギーダイアグラム．

分子間相互作用が働く極性溶媒中や結晶中においては，各状態の電気双極子モーメント(μ)や分子分極率(α)に応じて，ポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化するため，ESIPT速度や蛍光量子収率が変化する．そこで，本研究では高分子膜中にドーピングされたHPBIのエノール形の電場吸収スペクトルとケト形の電場蛍光スペクトルを測定し， S_0 および S_1 状態間の μ と α の変化量である $\Delta\mu$ および $\Delta\alpha$ を求めた．また量子化学計算を用いて，プロトン移動によるサイクリックな反応過程に関わる分子の安定構造だけでなく，反応座標に沿ったポテンシャル曲線を決定し分子の幾何構造の変化に伴い μ と α がどのように変化するかについて調査した．

【実験】ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ベンゼン溶液にHPBIを溶解させ，ITO基板上にスピコートすることによってHPBIを含む高分子膜を得た．得られた高分子膜に外部電場を印加することで，室温における電場吸収および電場蛍光を測定した．また，密度汎関数理論(DFT)法および時間依存密度汎関数理論(TDDFT)法により，HPBIの基底状態と励起状態における μ と α を計算した．

【結果と考察】図 2a に PMMA 膜中にドーブされた HPBI の電場吸収スペクトルを示す。電場吸収スペクトルは吸収スペクトルの 1 次微分のみで表された。このことから、エノール形では光励起に伴って主に分子分極率が変化することが明らかとなった。電場吸収スペクトルの解析の結果、エノール形の $\Delta\alpha$ 値は $\sim 15 \text{ \AA}^3$ と見積もられた。図 2b に電場蛍光スペクトルを示す。電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの 0 次微分, 1 次微分, 2 次微分の線形結合で表すことができた。一次微分の係数が負であることから、ケト形では S_0 -keto より S_1 -keto の分子分極率が小さいことが示唆された。

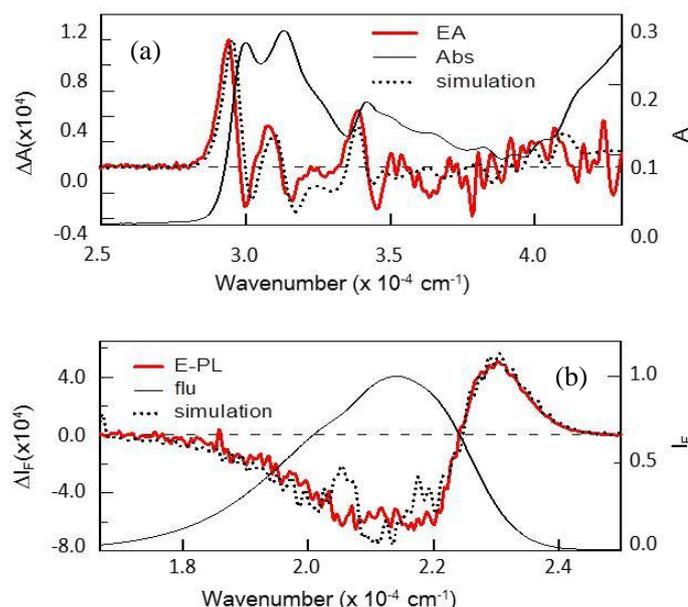


図 2. (a)吸収スペクトル(黒)と電場吸収スペクトル(赤) 印加電場; 0.8 MV cm^{-1} . (b) 蛍光スペクトル(黒)と電場蛍光スペクトル(赤) 印加電場; 1.1 MV cm^{-1} .

量子化学計算を行ったところ、エノール形の $\Delta\alpha$ の計算値は $\sim 22 \text{ \AA}^3$ となり、実験値 ($\sim 15 \text{ \AA}^3$) をほぼ再現できた。ケト形の α の計算値は S_0 -keto よりも S_1 -keto が大きくなり、 $\Delta\alpha$ 値が負になることを再現できなかった。しかしながら、ベンズイミダゾール(BI)環とヒドロキシフェニル(HI)環がねじれてピラミッド形の構造をもつ S_1 -ICT の α の計算値は S_1 -keto よりも小さいことが示された。そこで、反応座標(σ)に沿ったポテンシャルエネルギー曲面での分子構造と $\Delta\alpha$ 値を調査した(図 3)。ケト形の $\Delta\alpha$ 値は BI 環と HI 環のねじれ角を反応座標とする S_1 -keto から S_1 -ICT を繋ぐポテンシャル曲面が非常にフラットな形状をしているため、どの反応座標から蛍光が發せられるかに依存するが、BI 環と HI 環が 40° - 90° のねじれ角において、 $\Delta\alpha$ 値が負になることが分かった。以上のことから、 S_1 -keto は BI 環と HI 環がねじれた構造から発光していることが明らかとなった。

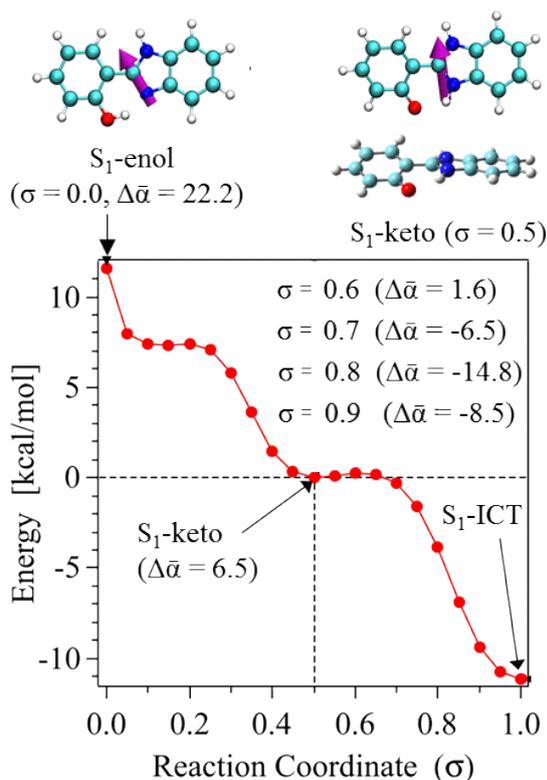


図 3. S_1 状態における構造と電気双極子モーメントおよび反応座標(σ)に沿ったポテンシャル曲線。図中に各 σ における $\Delta\alpha$ (\AA^3) の計算値を記す。

【参考文献】

[1] H. H.G. Tsai et al., J. Phys. Chem. A 114 (2010) 4065.

2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole 結晶の電子・振動分光 —分子間相互作用と異性化反応の多形による違い

(九大院理¹, 広大院教育², 千葉工大工³, 佐大院工⁴)

此島隼人¹, 古川一輝¹, 永尾沙緒梨¹, 網本貴一², 山本典史³, 中島謙一⁴, 関谷博¹

Electronic and vibrational spectroscopy of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystals - Differences in molecular interactions and isomerization reactions between polymorphs

(Kyushu Univ.¹, Hiroshima Univ.², Chiba Inst. of Tech.³, Saga Univ.⁴)

H. Konoshima¹, K. Furukawa¹, S. Nagao¹, K. Amimoto², N. Yamamoto³, K. Nakazjima⁴, H. Sekiya¹

【序論】2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) には α 形と β 形の2種類の多形が存在することがX線結晶構造解析により分かった。これらの多形は、共に分子間水素結合による一次元的なネットワークを形成しているが (Fig.1), 隣接した分子の二面角が異なっている。本研究では α 形結晶と β 形結晶における分子間相互作用の違いがHPBIの異性化反応にどのような影響を及ぼすかについて調査した。

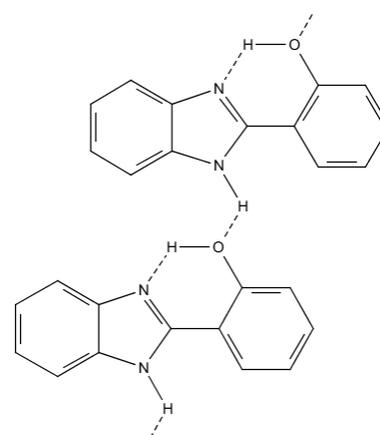


Fig.1 HPBI 結晶中の
分子間水素結合ネットワーク

【実験】HPBIの α 形結晶と β 形結晶の蛍光スペクトル, 蛍光励起 (FE) スペクトル, 蛍光量子収率, および蛍光寿命の測定を行った。単量体のエネルギー計算には (TD)DFT 計算を用いた。計算に使用した汎関数は PBE1PBE, 基底関数は cc-pVDZ である。

【結果と考察】 α 形と β 形の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を Fig.2 に示す。 α 形, β 形ともに FE スペクトルには2つのピーク (250 – 420 nm, 360 – 420 nm), 蛍光スペクトルには1つのピークが存在している。FE スペクトルの2つのピークはそれぞれ enol 型と keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属され, どちらのピークを励起しても同様な蛍光スペクトルが得られる。keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は, 溶液

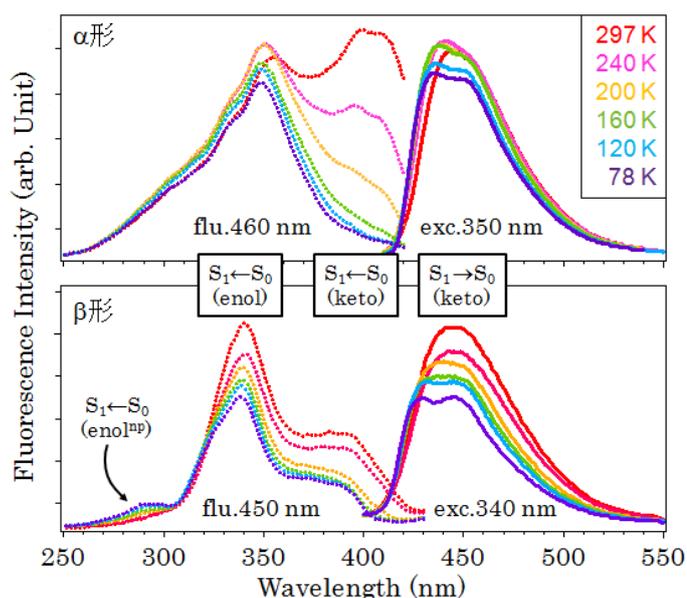


Fig.2 HPBI 結晶の蛍光スペクトル(上: α 形, 下: β 形)

中では観測されない結晶に特有のものである。

β 形の FE スペクトルにのみ、290 nm 付近に新たな吸収ピークが観測された。この 290 nm の吸収強度は照射時間とともに増加し、2 分後に一定強度となった。一方、enol 型と keto 型の FE スペクトルは照射時間に対し依存性を示さなかった。 β 形を 290 nm で励起した際の蛍光スペクトルには 320 – 400 nm 領域と 400 – 550 nm 領域にピークを持つ二重蛍光が観測されている。各ピークは、それぞれ enol 型及び keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に帰属される。この二重蛍光は、 α 形の enol 型の励起では観測されなかった。 β 形にのみ観測される 290 nm のピークを、ベンズイミダゾール(BI) 環とヒドロキシフェニル(HP) 環を繋ぐ C–C 結合を回転軸として捻れた非平面構造の enol 型 (enol^{np}) の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。その根拠は以下の 4 点である。(i) 290 nm のピーク強度は keto 型の $S_1 - S_0$ 遷移と関係があり、この enol 型の異性体が主に keto 型から生成する。(ii) 290 nm の励起により、enol 型から keto 型への ESIPT に起因する二重蛍光が観測される。(iii) HP と BI が捻れることにより π 共役が切断され、enol 型よりもブルーシフトを起こす。(iv) HP と BI のねじれ角に対する enol 型の $S_1 - S_0$ 遷移波長を量子化学計算によって求めたところ、ねじれ角が大きくなるにつれ、吸収波長がブルーシフトする。

keto 型からの蛍光量子収率 (ϕ_f) に α 形と β 形とで顕著な違いが見られた。350 nm 励起における ϕ_f の値は、室温において α 形が 0.53 であるのに対し、 β 形は ≤ 0.23 であり、 β 形の方がかなり低い値を示す。しかし、77K においては α 形と β 形の ϕ_f はそれぞれ 0.67, ≤ 0.53 に増加した。77K において ϕ_f が増大する原因として、keto 型の S_1 状態から生じる分子内電荷移動状態 (ICT) を経由して基底状態に内部転換する無輻射過程が抑制されるためと考える。温度低下に伴う蛍光量子収率の増大は、 α 形より β 形の方が顕著である。この結果は、 S_1 -keto と S_1 -ICT 間のポテンシャル障壁が α 形に比べて β 形の方が低いことを示している。

以上の結果から α 形、 β 形の光励起に伴う主要なプロセスをそれぞれ Fig.3 のエネルギーダイアグラムにまとめた。結晶のパッキングの違いが HPBI の構造とダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

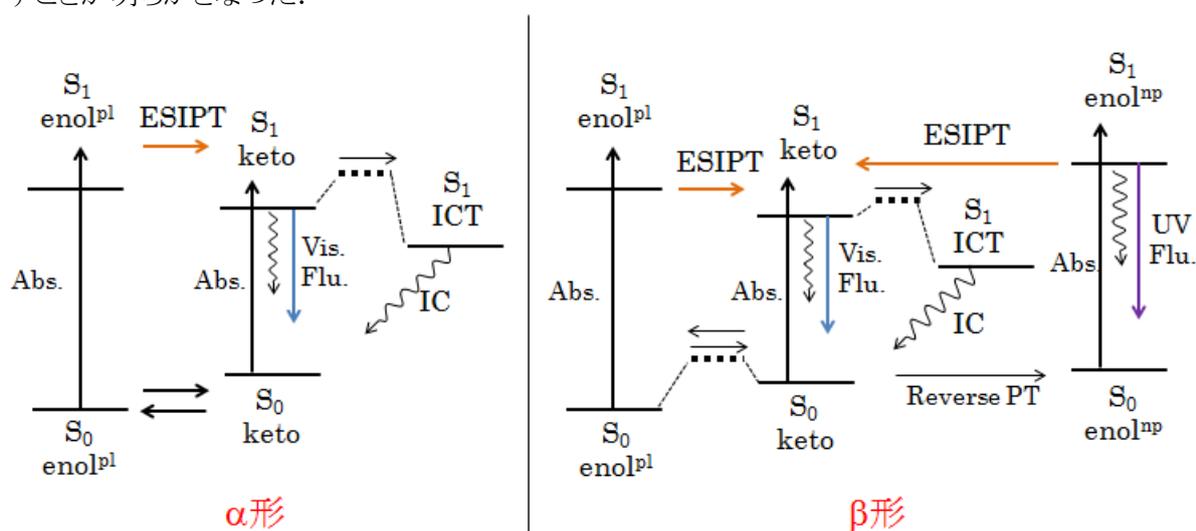


Fig.3 HPBI 結晶のエネルギーダイアグラム(左: α 形, 右: β 形)

C_{60} ナノコロイドの励起状態ダイナミクス(愛媛大院・理工¹, 阪大院・基礎工²)石橋千英¹, 有西未耶¹, 片山哲郎², 宮坂博², 朝日剛¹Excited-state Dynamics of C_{60} Nanocolloids(Ehime Univ.¹, Osaka Univ.²)Yukihide Ishibashi¹, Miya Arinishi¹, Tetsuro Katayama², Hiroshi Miyasaka²,
and Tsuyoshi Asahi¹

【序】

ナノ粒子は、サイズに依存した電子・光物性や比表面積の増大による界面効果など、バルク固体とは異なる物性を示すことから、様々な分野で盛んに研究されている。代表的なナノ粒子として、金や銀などの金属ナノ粒子が挙げられるが、近年では、様々な光機能を有する有機ナノ粒子にも注目が集まっている。ここでは、代表的な有機ナノ粒子の一つであるフラーレン C_{60} ナノ粒子の光励起状態緩和ダイナミクスについて報告する。 C_{60} は、通常水に難溶であるが、ナノメートルサイズの微粒子としては、水中に安定に分散する。そのため、水に可溶性炭素材料として、 C_{60} は光線力学的療法やドラッグデリバリーなどの生医学への応用を含めた環境負荷や毒性といった観点から注目を集めている。しかし、これまでに、 C_{60} ナノ粒子 (nC_{60}) 水分散液の光励起エネルギー緩和初期過程に関する基礎的な研究はほとんどなく、その詳細は明らかとなっていない。そこで本研究では、液中レーザーアブレーション法により有機溶媒や添加物フリーの C_{60} ナノコロイドを作製し、フェムト秒過渡吸収分光測定と時間分解蛍光測定を行った。

【実験】

nC_{60} コロイドは、水中に懸濁させた C_{60} 微結晶粉末にナノ秒 YAG レーザーの第 2 高調波 532 nm を、100 mJ/cm² の強度で 60 分間照射 (液中レーザーアブレーション法) し、作製した。SEM 像観察と動的光散乱測定より、作製した nC_{60} の平均粒径は約 50 nm である。過渡吸収スペクトル測定には Ti:Sapphire レーザーを光源としたフェムト秒 NOPA/OPA レーザー分光システムを用いた。励起光は、NOPA により波長変換された 700 nm の第 2 高調波 (中心波長 350 nm) を用いた。サンプル位置におけるパルス幅は約 50 fs FWHM である。一方、観測光であるフェムト秒白色光は、OPA により波長変換された 1200 nm の近赤外光を CaF_2 プレートに集光し発生させた。その結果、400~1000 nm と幅広い領域での観測が可能である。

【結果と考察】

図 1 に作製した nC_{60} コロイド水溶液と C_{60} トルエン溶液の吸収スペクトルを示す。 nC_{60} コロイド水溶液では、 C_{60} トルエン溶液の特徴的な吸収帯 (可視域の禁制遷移と紫外域の許容遷移) に加えて、400 nm から 500 nm にかけて固体状態特有のブロードな吸収 (分子間 CT) 帯が観測され、スペクトル形状は蒸着膜のものとよく一致した。図 2 (a) にフェムト秒 350 nm パルスレーザー励起による nC_{60} コロイド水溶液の過渡吸収スペクトル、図 2 (b) に 540 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。この時間変

化は、見かけ上、4成分（400 fs(44.3%), 3.9 ps(30.4%), 32 ps(13.1%), 350 ps(12.2%)）の過渡種の減衰で近似的に説明できると考えている。励起直後に、540 nm 付近に正の極大と、480 nm 付近に負の吸収を持つスペクトルが観測された。このスペクトルは、分子間 CT 励起状態あるいは高位電子励起状態の吸収に由来する。励起後 1.0 ps までに、540 nm と 480 nm の吸収帯に加えて、700 nm 付近にブロードな吸収帯をもつスペクトルに時定数 400 fs で変化した。このスペクトル形状は、薄膜の過渡吸収分光の実験で報告されている緩和した singlet exciton のものとよく一致した。その後、最低 singlet exciton に由来する過渡信号は、スペクトル形状を保ちながら大部分が 3.9 ps と 32 ps の時定数で減衰し、励起後 200 ps 以降ではほぼベースラインに近づいた。ナノ秒時間において 750 nm 付近に励起三重項に由来する特徴的な吸収帯が観測されないことから、nC₆₀ において励起三重項への系間交差の収率が小さいことが明らかになった。

過渡吸収測定から、水中に分散した nC₆₀ の最低 singlet exciton の緩和時間は、10 ps オーダーで起こる。この時定数は、C₆₀ 蒸着膜（600 ps）やバルク結晶（350 ps）と比べて約 10 倍短い。速い減衰の要因として、exciton-exciton アニヒレーションが考えられる。しかし、singlet exciton の緩和時間には、励起光強度依存性がみられなかったことから、アニヒレーションによる消光効果が主な要因ではなく、他の迅速な消光反応が nC₆₀ コロイド水溶液中では起こっていることが示唆される。発表では、励起状態ダイナミクス of pH 依存性や添加物効果（界面活性剤や高分子など）の結果も併せて報告し、迅速な singlet-exciton の緩和過程とナノ粒子/水界面の関係を議論する。

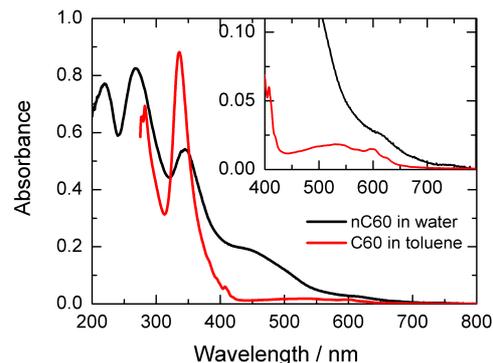


図1 nC₆₀ コロイド水溶液と C₆₀ トルエン溶液の吸収スペクトル

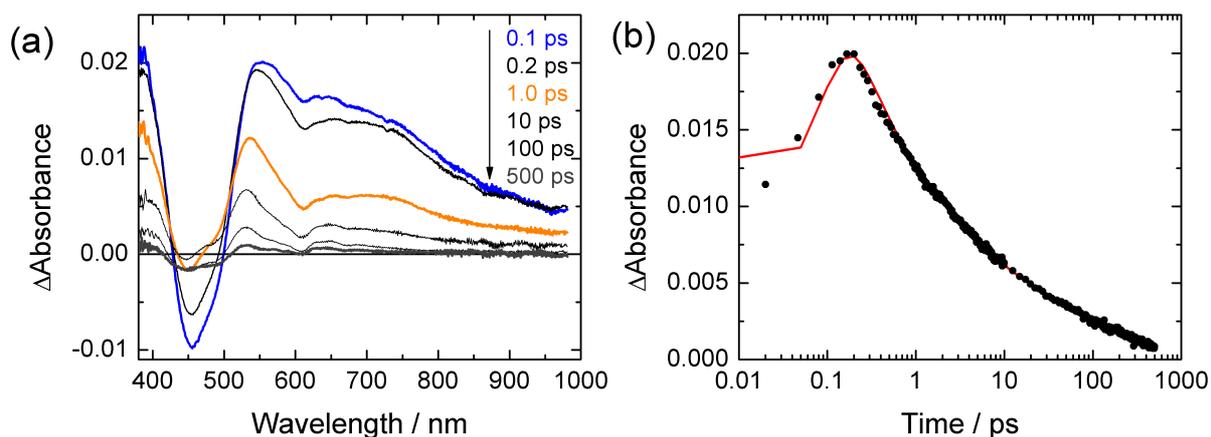


図2 (a)フェムト秒 350 nm パルスレーザー励起による nC₆₀ コロイド水溶液の過渡吸収スペクトルと(b)540 nm における過渡吸光度の時間変化

テラヘルツ周波数領域における高分子の振動分光

(理研¹, 関西学院大², 近畿大³, 宮城教育大⁴) 保科宏道¹, 山本茂樹², 森澤勇介³,
石井伸弥^{1,4}, 鈴木晴¹, 佐藤春実², 尾崎幸洋², 内山哲治⁴, 大谷知行¹

Vibrational spectroscopy of polymer in terahertz frequency region

(RIKEN¹, Kwansai Gakuin University², Kinki University³, Miyagi University of Education⁴) Hiromichi Hoshina¹, Shigeki Yamamoto², Yusuke Morisawa³, Shinya Ishii^{1,4}, Hal Suzuki¹, Harumi Sato², Yukihiro Ozaki², Tetsuji Uchiyama⁴, Chiko Otani¹

Introduction

Absorption spectra of organic molecules in THz frequency region (0.1-10 THz) show vibrational peaks which reflect their molecular structure. In particular, intermolecular interactions such as the hydrogen bond are key to understanding THz spectra, because THz spectral features dramatically change with the intermolecular conformations. THz spectroscopy may become a powerful tool to investigate polymers because their physical properties highly depend on their intermolecular conformation.

In this paper, THz absorption spectra of polymers containing hydrogen bonds were studied. The hydrogen bond is one of the tightest intermolecular interactions which make firm crystal structures in polymers. The spectra show absorption peaks due to the vibration of the hydrogen bonds.

Experiments

THz absorption spectra of two kinds of polymers, PHB and Nylon, were measured. The samples were first melted and then slowly cooled down to room temperature to form a film shape. A THz time-domain spectrometer (AISPEC pulse IRS 2300) and a Fourier transform far infrared spectrometer (ABB Bomem Inc.: DA8, JASCO FARIS) were used for the measurement. For the polarization spectroscopy, the samples were heated to 165 °C and stretched to align the direction of the crystal axis. Temperature dependent spectra were measured by controlling the sample temperature with a liquid-helium-cooled cryostat and a heating stage.

Results and Discussions

Figure 1 shows the absorption spectra of PHB measured at at 10 K, 300 K, and 440 K. The peak positions shift with the temperature due to the anharmonicity of the vibrational potential (shown by the dashed lines). The polarization dependence of

the peaks is shown on the top of each peak, and was obtained by changing the angle between the THz electric field and the *c* axis of the crystal. Polarization dependence helps us to understand the direction of vibrational dipole moments. We have also measured low-frequency Raman scattering in this frequency region. THz and Raman spectra were compared with the DFT calculations with Cartesian coordinate tensor transfer method, and vibrational modes of the peaks are assigned. For example, the peak at 2.82 THz has a vibrational dipole moment perpendicular to the *c* axis, and is observed in both THz and Raman spectra. This mode was assigned as the combination band of C=O and CH₃ bending motion, which changes the distance of C=O...H-C hydrogen bond.

We applied those assignments for the study of polymer-crystallization process.

PHB was isothermally crystallized at 90 °C and spectral change was observed as a function of time. By using two-dimensional correlation spectroscopy, spectra clearly show the sequential change of the peak intensities, which clearly suggests that vibration of hydrogen bond grows faster than the other modes during crystallization.

Conclusion

THz spectra of PHB were measured and successfully assigned. The results of the assignment provide information about higher order conformation and the role of hydrogen bonds in the crystallization of PHB. We also measured Nylon polymers that have N-H...O=C hydrogen bonds. Detail of those results will be discussed.

Reference

- [1] H. Hoshina et al, Appl. Phys. Lett, **96**, 101904, 2010
- [2] H. Hoshina et al, Phys. Chem. Chem. Phys, **13**, 9173-9179, 2011
- [3] H. Hoshina et al, Appl. Phys. Lett, **100**, 011907, 2012

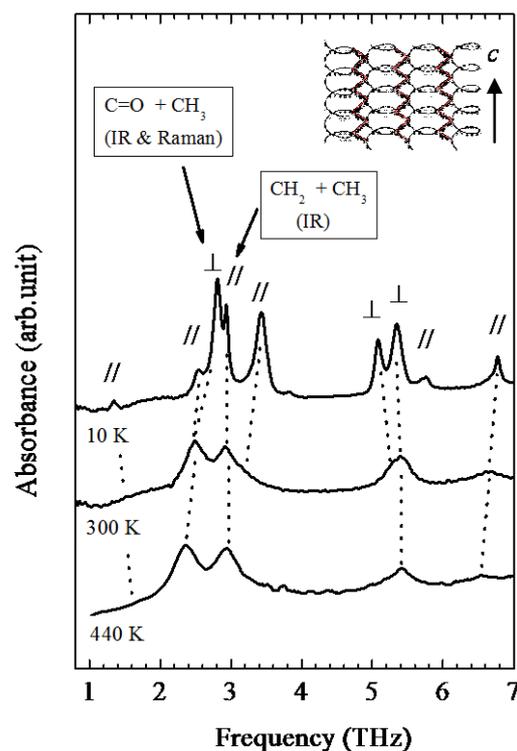


Fig. 1: THz absorption spectra of PHB measured at 10 K, 300 K and 440 K. Polarization and assignments are shown.

近赤外領域でのフェムト秒時間分解直線二色性測定で観測する

二酸化チタン光キャリアの異方性緩和の動力学

- 単結晶と粉末触媒の比較

(学習院大理) 菅野智子、高屋智久、岩田耕一

Absorption Anisotropy and Its Relaxation of TiO₂ PhotocARRIER Studied with Femtosecond Time-resolved Near-IR Spectroscopy -Comparison of Single Crystal and Powder Photocatalysts
(Gakushuin Univ.) Tomoko Sugano, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】光触媒反応は、光照射によって光触媒内部に電子 - 正孔対が生成することで開始する。光触媒中での電子 - 正孔対の生成とその後の両者の動力学を知ることは、興味深い研究課題である。また、これらのキャリアが再結合せずに表面へ移動すると他の分子を酸化あるいは還元する。これらのキャリアの動力学を明らかにすることは、その後に続く一連の光触媒反応の出発点を解明する点で大きな意味を持つ。

我々はこれまでに3種類の異なる結晶形を持つ二酸化チタン粉末のフェムト秒時間分解近赤外吸収異方性スペクトルの測定を行ってきた。アナターズ型、ルチル型、それらの混在した試料(JRC-TIO-1, 6, 11)の測定を行ったところ、アナターズ型光触媒の電子からは吸収異方性が観測されず、ルチル型光触媒とアナターズ・ルチル混合型光触媒の電子からは吸収異方性が観測されることを見出した。それぞれの吸収異方性の減衰は単一指数関数で近似でき、時定数はルチル型光触媒が百ピコ秒程度、アナターズ・ルチル型混合光触媒が数十フェムト秒であった¹⁾。

本研究では、吸収異方性の緩和機構の詳細を検討するため、ルチル型単結晶の吸収異方性を時間分解測定し、粉末触媒の結果と比較した。

【実験】時間分解スペクトルはポンプ - プロー

ブ法で測定した²⁾。チタンサファイア再生増幅器により得られたパルス光(800 nm, 1 kHz, 40 fs, 3 W)を2つに分け、一方をポンプ光、もう一方をプローブ光に変換した。ポンプ光には、光パラメトリック増幅により得られた370 nmの紫外光を用いた。プローブ光には、自己位相変調で発生させた白色光の近赤外領域を用いた。試料を透過した光を分光器で波長分散させ、InGaAs アレイ検出器(256 チャンネル)で検出した。試料透過後の励起時、非励起時のプローブ光強度をそれぞれ $I_{pump\ on}$, $I_{pump\ off}$ とするとき、吸光度変化 ΔA を、

$$\Delta A = \log_{10} \left(\frac{I_{pump\ off}}{I_{pump\ on}} \right)$$

によって算出した。 $\lambda/2$ 板により試料前でプローブ光の偏光方向を変え、偏光測定を行った。ポンプ光とプローブ光の偏光方向が平行なときの吸光度変化を ΔA_{\parallel} 、垂直なときの吸光度変化を ΔA_{\perp} としたときの吸収異方性 r を、

$$r = \frac{\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp}}$$

により算出した。

試料にはルチル型二酸化チタン単結晶を用い、その(110)面に光を照射した。ポンプ光の偏光方向に対して結晶の[001]軸のなす角を変え、吸収異方性の角度依存性を測定した。

【結果と考察】フェムト秒時間分解近赤外吸収の偏光測定の結果より、各波長と遅延時間における電子の吸収異方性とその角度依存性を算出した。その結果を図1および図2に示す。

ルチル型二酸化チタン単結晶中と粉末触媒中における波長 1300 nm での電子の吸収異方性の時間変化を比較した。ポンプ光の偏光に対して結晶の[001]軸のなす角が 0° のとき、吸収異方性は時刻 0 で 0.15 付近を示す(図1)。同様に 90° のときは -0.20 付近を示す。さらにそれらの吸収異方性は 800 ps 経過しても減衰しなかった。ルチル型粉末触媒は時刻 0 で 0.10 の吸収異方性を示し、その異方性は約数百ピコ秒で減衰する。本実験で得られた結果は単結晶と粉末触媒の電子の吸収異方性の挙動に明らかな違いがあることを示している。

吸収異方性スペクトルの角度依存性においては、ポンプ光の偏光と結晶の[001]軸のなす角が 0° の場合は吸収異方性が正の値を示し、角度が 90° に近づくにつれて吸収異方性は負の値へ変化した(図2)。結晶の角度による吸収異方性の違いは、結晶中のキャリア(電子)が[001]軸方向に分極しやすいことを示唆している。また短波長側と長波長側で異方性の値が異なることより、二酸化チタン中の電子が複数の電子状態を持つことが考えられる。単結晶では長波長側(1400 nm 付近)に異方性の極大が見られ、粉末触媒では短波長側(1000 nm 付近)に極大が見られた。以上の事柄より、単結晶と粉末触媒では電子状態の性質が異なることが示唆される。粉末触媒の1次粒子間の相互作用がキャリア動力学に影響を及ぼし、光触媒作用の効率に作用していると考えている。

【参考文献】

- 1) 菅野智子、高屋智久、岩田耕一、日本化学会第 92 春季年会、3A3-39 (2012).
- 2) T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, Chem. Phys. Lett. 399 (2004) 210-214.

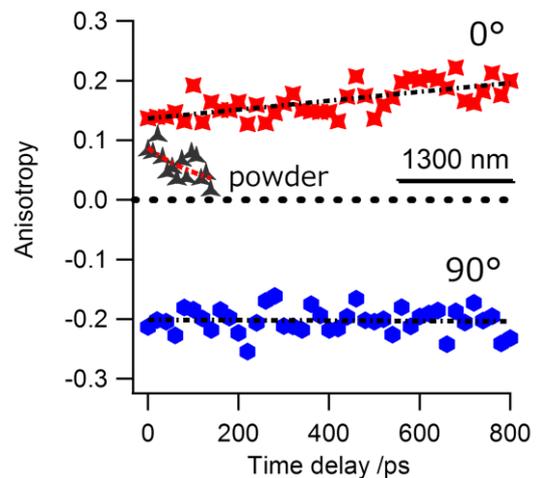


図1：波長 1300 nm で測定したルチル型二酸化チタン単結晶(110)と粉末触媒における吸収異方性の時間変化. プロット(赤)は結晶の[001]軸がポンプ光の偏光に対して 0° のとき. プロット(青)は 90° のとき. プロット(黒)はルチル型粉末触媒を示す. 点線はそれぞれの結果を単一指数関数で近似した曲線を示す.

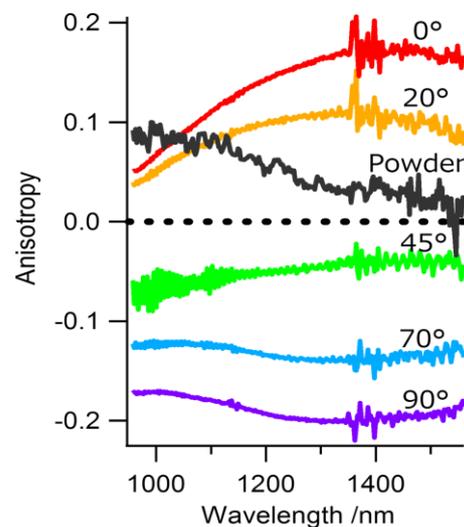


図2：時刻 120 ps におけるルチル型二酸化チタン単結晶(110)の吸収異方性スペクトルの角度依存性とルチル型光触媒の吸収異方性スペクトル(黒線).ポンプ光の偏光に対する[001]軸の角度を数字で示す. 1400 nm 付近は空気中の水蒸気の影響で雑音が大きくなっている.