

## 光二重反応を用いたフォトクロミズムの制御

(東工大院理工) ○関根あき子、伊奈沙也佳、上本紘平、植草秀裕

## Control of Photochromism in Dual Photoisomerization

(Tokyo Insitite of Tech.) Akiko Sekine, Sayaka Ina, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa

【序】フォトクロミック物質は、光によって色が可逆的に変化するため、調光材や光記憶媒体などへの応用が期待され、その物性とメカニズムに興味を持たれている。その代表的な化合物の1つであるサリチリデンアニリン誘導体は、紫外光の照射により固体状態で黄色の enol 体から赤色の trans-keto 体へのフォトクロミズムを示す (Fig.1)。我々はこれまでに、サリチリデンアニリン(SA)誘導体結晶のフォトクロミック反応の要因や寿命の違いを3次元構造から直接明らかにしてきた<sup>1)</sup>。しかし、フォトクロミック反応性や着色体の寿命は初期状態の分子構造・結晶構造に依存しており、これを制御することまではできない。そこで、本研究では、単結晶を保持したまま異性化することが知られているコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応による結晶環境の変化を利用してフォトクロミズムを動的に制御することを目的とした。

【実験】Fig.2 に示す5種類のサリチリデンアミノピリジン誘導体を配位させた(β-cyanoethyl)-cobaloxime (Cob-SAP)誘導体を新規に合成し、その単結晶 X 線構造解析を行った。これらの誘導体の粉末結晶に紫外光を照射し UV-Vis スペクトル変化より着色体の寿命を調べた。また、cob 部位異性化後の結晶構造も明らかにするために、可視光照射後の単結晶 X 線構造解析も行った。

【結果と考察】合成した5種類の cob-SAP 誘導体の粉末結晶に紫外光を照射したところ、cob-Cl3SAP, cob-Br3SAP では色変化が見られなかったのに対し、cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-

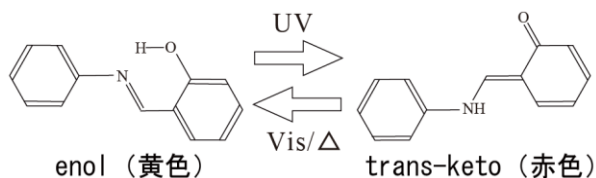
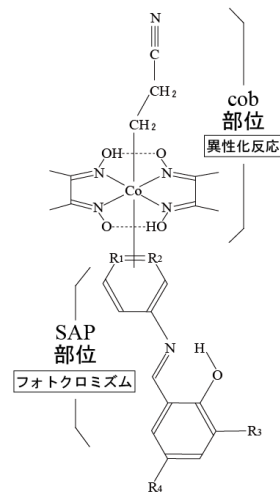


Fig.1 SA のフォトクロミズム



cob-Cl 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=Cl
cob-Br 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=Br
cob-tBu 3SAP	R1=C, R2=N, R3=tBu, R4=tBu
cob-tBu 4SAP	R1=N, R2=C, R3=tBu, R4=tBu
cob-5OMe 3SAP	R1=C, R2=N, R3=H, R4=OMe

Fig.2 Cob-SAP 誘導体

5OMe3SAP では黄色から橙色への変色が確認でき、暗室に置くことで元の黄色に戻るフォトクロミズムを示した。単結晶 X 線構造解析の結果、cob-Cl3SAP, cob-Br3SAP は SAP 部位のサリチル環とピリジン環の間の二面角がそれぞれ  $21.8(4)^\circ$ ,  $18.1(3)^\circ$  という比較的小さな値であるのに対し、cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-5OMe3SAP では  $47.8(2)^\circ$ ,  $88.6(5)^\circ$ ,  $32.50(9)^\circ$  という比較的大きな二面角を持つことがわかった。これは二面角が大きい時にフォトクロミズムを示すと言われている SA の性質と一致していた。一方、フォトクロミズムを示した 3 種類の錯体 cob-tBu3SAP, cob-tBu4SAP, cob-5OMe3SAP それぞれの錯体に可視光を照射したところ、単結晶状態を保持したまま cob 部位の  $\beta - \alpha$  シアノエチル光異性化反応が進行していることが X 線結晶構造解析より明らかになった。このように、これらの cob-SAP 錯体は紫外光照射により SAP 部位のフォトクロミズムのみが起こり、可視光を照射により cob 部位の  $\beta - \alpha$  異性化反応のみが起こることがわかり、2 種の光反応の波長制御に成功した。

次に、cob 部位の光異性化の前後で SAP 部位の着色体 (trans-keto 体) の寿命が変化するかどうかを調べたところ、cob-tBu3SAP, cob-5OMe3SAP においては cob 部位の光異性化が進行すればするほど着色体の寿命は短くなり、cob-tBu4SAP では長くなることがわかった。この寿命の変化の理由を解明するために、結晶相光異性化反応を行い、光異性化前後の単結晶構造解析を行った。可視光照射による cob 部位の異性化前後の結晶構造を比較したところ、cob-tBu3SAP では cob 部位が異性化すると SAP 部位の NH と cob 部位のシアノエチル基の N との距離が  $3.897 \text{ \AA}$  から  $4.018 \text{ \AA}$  へと長くなっていた。これは、SAP 部位の周りの空間が広がり、SAP 部位の分子内回転により trans-keto 体から enol 体へと戻る退色反応が起こりやすくなったことを示しており、これにより寿命が短くなったと考えられる。(Fig.3)

cob-tBu4SAP や cob-5OMe3SAP の結果も併せて考察することにより、以下のことが明らかになった。cob 部位の光異性化により、結晶中の SAP 部位の分子内回転に関係する部位の結晶環境を変化させることによって、SAP 部位のフォトクロミズムにおける着色体の寿命を動的に制御することができた。

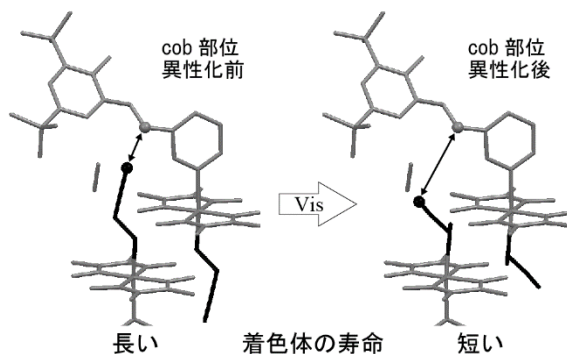


Fig.3 cob-tBu3SAP の結晶構造と着色体の寿命

1) K. Johmoto et al., *Bull Chem. Soc. Jpn*, **82(1)**, 50-58 (2009).

## 4C12

### 密度汎関数理論計算と二次元相関法を用いたナイロン 11 の電場誘起赤外スペクトルの解析

(早大院・先進理工) ○磯田 隼人, 古川 行夫

### Analysis of electric field induced infrared spectra of nylon 11 using density functional theory calculations and two-dimensional correlation method

(Graduate school of Advanced science and engineering, Waseda University)

○Hayato Isoda, Yukio Furukawa

【序】ナイロンは、アルキル主鎖とアミド結合からなる高分子で、強誘電体としても知られており、メモリや圧電素子などへの応用が検討されている。ナイロン 11 (図 1) は、熔融後の急冷延伸処理を施すことで結晶系が三斜晶 ( $\alpha$ ) から擬六方晶 ( $\delta'$ ) へ相転移を生じ、強誘電性を発現する。

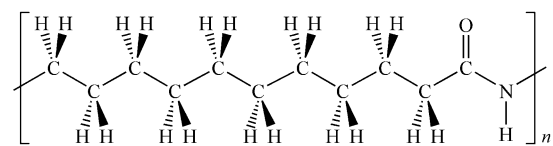


図 1. ナイロン 11

$\alpha$ と $\delta'$ 相では、高分子鎖は、図 1 に示したように、直鎖構造 (アルキル鎖は全トランス型) をとり、アミド結合は逆平行 $\beta$ シート構造をとっている。 $\delta'$ 相におけるシート構造の面間距離は、 $\alpha$ 相よりも広い。我々は、ナイロン 11 の急冷延伸フィルム の電場誘起赤外スペクトルから、極性をもつアミド結合とアルキル鎖の電場応答挙動が異なることを既に報告した。しかしながら、外部電場印加に伴う分子・固体構造変化と強誘電性発現との関連は未解明な点が多い。

本研究では、段階的に電場を印加した幾つかのスペクトルに二次元相関法を適用し、各バンドにおける強度変化の相関から結晶、非晶質バンドを帰属し、また、密度汎関数理論計算を用いて、ナイロン 11 のモデル化合物の赤外スペクトルを計算し、アルキル主鎖の振動を帰属して、外部電場に対する応答を検討した。

【実験】ペレット状のナイロン 11 (m.p. 198 °C) を Al シートで挟んで、ユニバーサルフィルムメーカー (エスティ・ジャパン) を使用し、250 °C に加熱して 10 トンの圧力をかけてフィルムとした後、氷水中で急冷し、Al シートを剥がして一軸延伸機で 3 倍に延伸した。膜厚は 7.0  $\mu\text{m}$  であった。延伸フィルム両面に Au 電極 9.0 nm を真空蒸着し、フィルムに垂直に外部電場を段階的に印加し (電場の大きさ, 0.0 ~ +1.4 MV/cm), 延伸方向に垂直の偏光で透過赤外吸収スペクトルを測定した。これらの一連のスペクトルに対して二次元相関解析を行った。ナイロン 11 のモデル化合物として、 $\text{CD}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOD}_3$  に関して密度汎関数理論 (B3LYP/6-311++G\*\*レベル) により赤外スペクトルを計算し、観測スペクトルの帰属を行った。

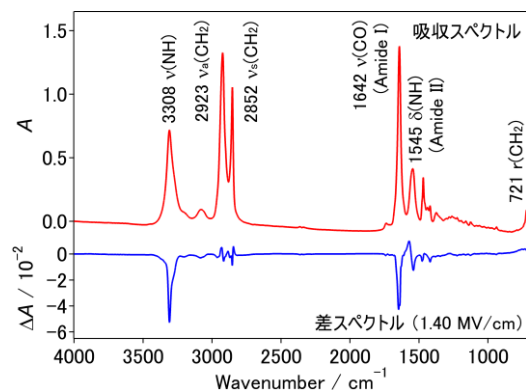


図 2. ナイロン 11 の赤外スペクトル

【結果と考察】急冷延伸フィルムに対して、外部

電場印加時と印加前の赤外スペクトルの差を計算して図 2 に示した。電場印加に対して、電気双極子モーメントを有するアミド結合由来のバンド、 $3308\text{ cm}^{-1}$  (NH 伸縮)、 $1642\text{ cm}^{-1}$  (アミド I, CO 伸縮)、 $1545\text{ cm}^{-1}$  (アミド II, NH 変角) の強度変化は大きく、電気双極子モーメントをもたないアルキル鎖に由来するバンドの強度変化は小さい。電場印加に伴うアミド結合とアルキル主鎖の応答は異なると考えられる。

密度汎関数理論計算によって全トランス型の直鎖構造が安定構造として求められた。 $\text{CH}_2$  はさみ振動領域の計算スペクトル (スケール因子: 0.9675) を図 3 に示した。 $1470$  と  $1476\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド II であり、計算スペクトルでは非常に低い波数となっており、 $\text{CH}_2$  はさみ振動の考察から除外する。 $1420\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド結合の CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の振動の寄与が大きく、 $1478\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド結合の NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の振動による寄与が大きい。最も強い  $1466\text{ cm}^{-1}$  バンドは振動の位相が揃った  $\text{CH}_2$  はさみ振動である。赤外スペクトルと電場誘起赤外スペクトルを図 4 に示した。計算結果を基にして、実測された  $1419$ ,  $1477$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$  バンドを、それぞれ、CO 隣接  $\text{CH}_2$  基の、NH 隣接  $\text{CH}_2$  基の、振動位相が揃った  $\text{CH}_2$  はさみ振動に帰属した。電場誘起赤外スペクトルにおいて、 $1419$  と  $1477\text{ cm}^{-1}$  の両バンドは電場印加にともなう強度減少が大きく、それ以外のバンドは複雑な挙動を示している (図 4)。したがって、電場印加に伴い、アルキル主鎖の構造に変化が起こっていると考えられる。電気双極子モーメントをもつアミド結合は、電場の力で配向が変化し、それに引きずられてアルキル主鎖のコンフォメーションが変化していると考えられる。

NH 伸縮振動に関する異時相関スペクトルを図 5 に示す。 $3327$ ,  $3309$ ,  $3296\text{ cm}^{-1}$  に異時相関ピークが観測された。波数の値から、 $3327\text{ cm}^{-1}$  は非晶質由来の NH 伸縮振動に帰属でき、 $3309$  と  $3296\text{ cm}^{-1}$  は結晶の NH 伸縮振動に帰属される。今回の試料では、 $\alpha$  と  $\delta'$  相が混在しているといえる。また、CH 伸縮振動、アミド I、 $\text{CH}_2$  はさみ振動に関しても、非晶質と結晶のバンドが重なっていると予想される。図 6 に示したように、電場誘起赤外スペクトルにおいて、結晶由来の NH 伸縮振動の変化は、非晶質の変化よりも大きい。ナイロンでは電気双極子モーメントを持つアミド結合と持たないアルキル主鎖との電場応答性に違いがあり、今後、このような性質と強誘電性の関連の研究を進める予定である。

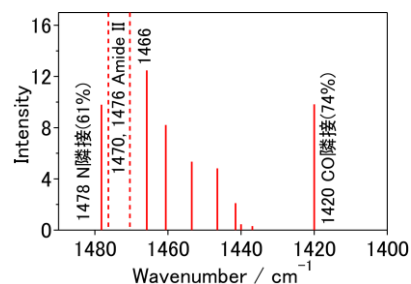


図 3 計算スペクトル  
( $\text{CH}_2$  はさみ振動)

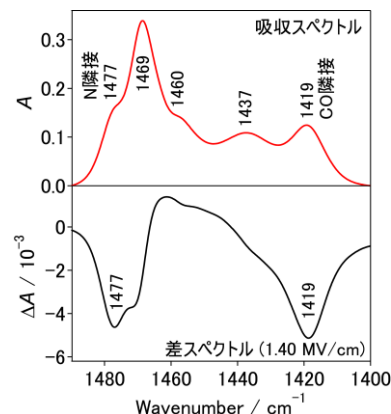


図 4. 電場誘起赤外スペクトル  
( $\text{CH}_2$  はさみ振動)

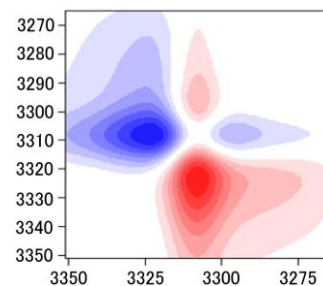


図 5. NH 伸縮振動の異時相関  
スペクトル

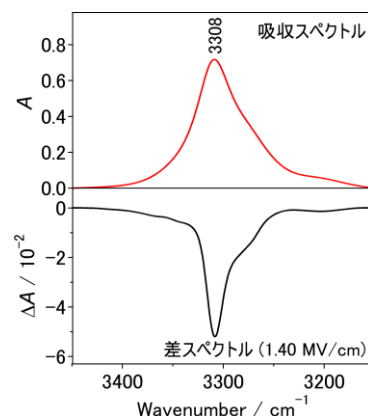


図 6. 電場誘起赤外スペクトル  
(NH 伸縮振動)

## 4C13

### ピロメリット酸二無水物をアクセプターとする電荷移動錯体結晶のサブピコ秒過渡吸収顕微分光

(愛媛大院・理工)

石橋千英, 宇高 修, 朝日 剛

#### Sub-ps transient microspectroscopic study on crystalline charge-transfer complex of pyromellitic dianhydride as a electron acceptor

(Ehime Univ.)

Yukihide Ishibashi, Osamu Udaka, and Tsuyoshi Asahi

#### 【序】

顕微過渡吸収分光は、サブマイクロメートルの空間分解能で固体材料中の励起状態や光反応ダイナミクスを実時間で解析することができる有力な分光手法である。これまでに我々は、フェムト秒 Ti: Sapphire レーザー発振器 (790 nm、1 W、80 MHz) のみを光源としたサブピコ秒過渡吸収分光システムを構築してきた。本発表では、構築したシステムを用いた電荷移動 (CT) 錯体結晶の過渡吸収分光の結果について報告する。図 1 に示すベンゼンのメトキシ置換体 (TMB) をドナー分子、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) をアクセプター分子とした弱い CT 錯体について結晶における光電荷分離状態の生成、失活過程のダイナミクスを考察した。

#### 【実験】

ドナー分子には、123TMB、124TMB、135TMB を用いた。ドナー分子と PMDA の 1:1 アセトニトリル溶液をガラス基板上に滴下し、溶媒を蒸発させることにより得た CT 錯体結晶を試料とした。過渡吸収顕微分光測定には、Ti: Sapphire レーザーの第 2 高調波 (中心波長: 395 nm) を励起光として用いた。一方、観測光には、基本波をフォトニッククリスタルファイバーに集光することにより発生させた白色光 (500~800 nm) を用い、バンドパスフィルター (線幅 10 nm) により観測波長を選択し、励起光同軸で対物レンズ (×60、NA=0.70) により試料に集光した。透過光を対物レンズ (×20) でコリメートした後、高感度フォトディテクターによって検出し、一波長での過渡吸光度の時間変化を測定した。異なる観測波長での過渡吸光度の

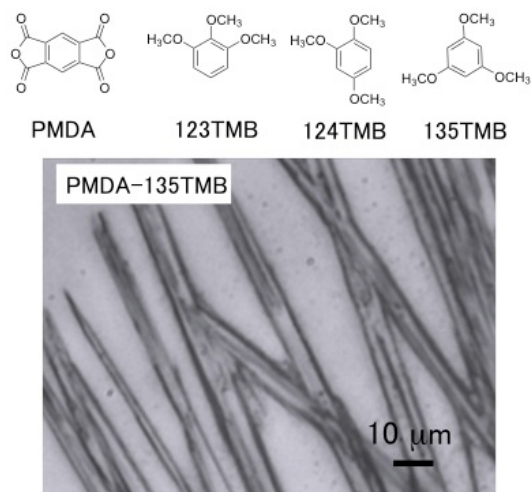


図 1. PMDA とメトキシ基の置換位置の異なる TMB の分子構造と PMDA-135TMB 微結晶の画像

時間変化から、過渡吸収スペクトルを再構築した。

### 【結果と考察】

一例として 135TMB-PMDA の弱い CT 微結晶の結果を示す。図 1 に示すようにガラス基板上的針状の CT 結晶は、黄色であり、400 nm 付近に CT 吸収帯がある<sup>1)</sup>。図 2 に過渡吸収スペクトルと 680 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。励起直後から 630 nm と 680 nm 付近に極大を持つスペクトルが観測された。波長 680 nm のピークは、PMDA アニオンの吸収ピークと一致した<sup>1)</sup>。一方、630 nm のピークは、135TMB カチオンに帰属された。この CT 錯体の光励起状態はほぼ一電子が移動したイオン対状態と考えられる。680 nm のアニオンの吸収の立ち上がりは、装置の応答関数に比べて遅く、パルス幅を考慮に入れたコンボリューション解析から 1.3 ps の時定数での立ち上がりが観測された。メトキシ置換体 123TMB および 124TMB においても同様の結果が得られ、PMDA アニオンの吸収の立ち上がりは、それぞれ 0.8 ps と 0.9 ps となった。既に結晶微粉末のフェムト秒過渡拡散反射分光の測定により、これらの CT 錯体では 1 対のドナー-アクセプターに局在化したイオン対励起状態が生成することが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、時間分解能の問題から、この局在化したイオン対状態の生成時間は直接明らかにされていなかった。本研究において、PMDA アクセプターとの弱い CT 錯体中では、局在化したイオン対が光励起後 1 ps 以内に生成することがわかった。

発表では、生成したイオン対の失活過程についても併せて報告する予定である。

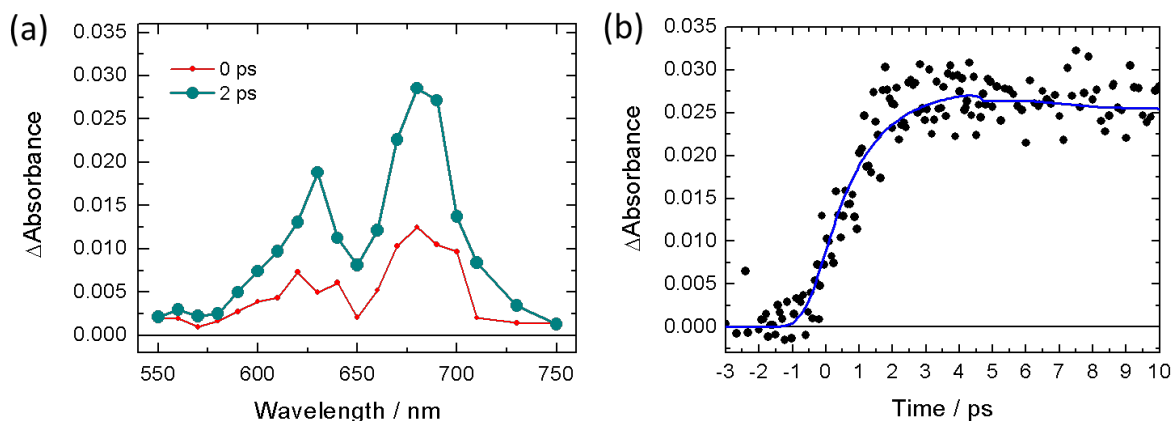


図 2. (a)フェムト秒 395 nm パルスレーザー励起による 135TMB-PMDA 電荷移動錯体微結晶の過渡吸収スペクトル (励起後 0 ps と 2 ps) と (b)680 nm における過渡吸光度の時間変化

1) T. Asahi, Y. Matsuo, H. Masuhara, and H. Koshima, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 612.

## 時間分解振動分光、電子線回折による有機結晶のピコ秒構造変化

(東工大理工<sup>1</sup>, さきがけ/JST<sup>2</sup>, CREST/JST<sup>3</sup>, 京大低物セ<sup>4</sup>, 理研<sup>5</sup>, トロント大<sup>6</sup>)

○恩田健<sup>1,2</sup>, 石川忠彦<sup>1</sup>, 沖本洋一<sup>1</sup>, 腰原伸也<sup>1,3</sup>,

矢持秀起<sup>4</sup>, 加藤礼三<sup>5</sup>, R. J. Dwayne Miller<sup>6</sup>

## Picosecond Structural Change in Organic Crystals using Time-resolved Vibrational Spectroscopy and Electron Diffraction

(Tokyo Tech<sup>1</sup>, PRESTO/JST<sup>2</sup>, CREST/JST<sup>3</sup>, Kyoto Univ.<sup>4</sup>, Riken<sup>5</sup>, Univ. of Toronto<sup>6</sup>)

○Ken Onda<sup>1,2</sup>, Tadahiko Ishikawa<sup>1</sup>, Yoichi Okimoto<sup>1</sup>, Shin-ya Koshikara<sup>1,3</sup>,

Hideki Yamochi<sup>4</sup>, Reizo Kato<sup>5</sup>, R. J. Dwayne Miller<sup>6</sup>

【序】従来、固体における光励起ダイナミクスの研究は、フェムト秒レーザーを用い、その電子スペクトル変化を測定することにより行われてきた。一方で、その結晶構造についてはその変化を超高速で知る良い手段が無くあまり行われていない。そこで我々は $\pi$ 共役系分子において、そこに含まれるC=C二重結合の振動準位が電荷や構造変化に敏感なことに着目し、ピコ秒時間分解赤外振動分光法によりその変化を追跡した。またそれと同じ結晶を、より直接的な手段であるフェムト秒時間分解電子線回折法でも測定し、その構造変化の詳細を明らかにした。その結果、電子スペクトル変化が数ピコ秒で緩和しているにも関わらず、構造変化が数百ピコ秒掛かって起こっていることが明らかになった。また、その原因が分子構造、結晶構造変化に伴う立体障害によることも明らかにした。

【実験】時間分解赤外振動分光に用いる波長可変の中赤外光(1000–4000  $\text{cm}^{-1}$ )は、フェムト秒チタンサファイアチャープパルス増幅器(CPA)の出力から光パラメトリック増幅(OPA)および差周波発生(DFG)により得た。また振動ピークを分離できる十分な分解能を得るために、2つの方法を用いた。1つの方法では、CPAのパルスストレッチャーの回折格子前にスリットを置くことにより増幅器出力の線幅を10  $\text{cm}^{-1}$ まで狭めた[1]。もう1つの方法では、ブロードなフェムト秒中赤外パルス(線幅=150  $\text{cm}^{-1}$ )を試料に当てた後、分光器で分散させ、多チャンネル赤外検出器で一度に測定した[2]。時間分解電子線回折測定はCPAの出力を金の薄膜に当てることによりフェムト秒の電子バンチを生成させ、その後、RFキャビティを用いてそのバンチを圧縮した後、試料に照射した。試料は100 nmまで薄く切り出し、銅のメッシュ上においた。試料を透過してきた電子線をCCDカメラで捉えることにより回折像を得た[3]。また試料温度や励起強度、偏光などの条件は、できるだけ光学的測定と同じになるように設定した。

【結果と考察】まずこれまでの過渡電子スペクトル測定で電子状態変化が良く分かっている電荷移動型錯体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>を対象に選んだ[4]。図1には、そのC=C伸縮振動領域の反射率スペクトルおよび低温相の電荷移動遷移を光励起後の反射率変化スペクトルを示した[1]。ここで、上の緑と黒のスペクトルは、それぞれ低温絶縁体相(180 K)および高温金属相(290 K)の反射率であり、下の赤、紫、青のスペクトルは、それぞれ光励起後1 ps, 20 ps, 300 psの反射率変化である。このスペクトル変化で特徴的なことは、高温相に見られる1580

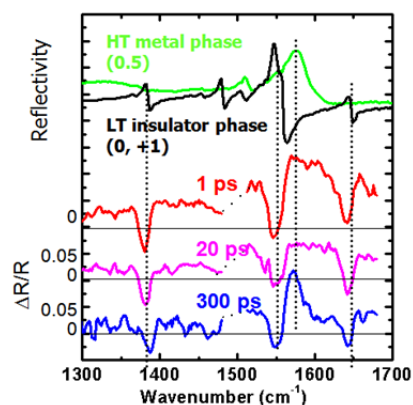


図1. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の時間分解振動スペクトル

cm<sup>-1</sup>に位置するピークが 20 ps より遅い時間でのみ現れていることである。このことは、高温相的な状態の生成に 20 ps 以上掛かっていることを示している。そこで、同じ試料を時間分解電子線回折法で測定した[3]。図 2 には低温相、高温相の回折像(左)とその低温相の光励起後の各回折点強度の時間変化(右)を示した。

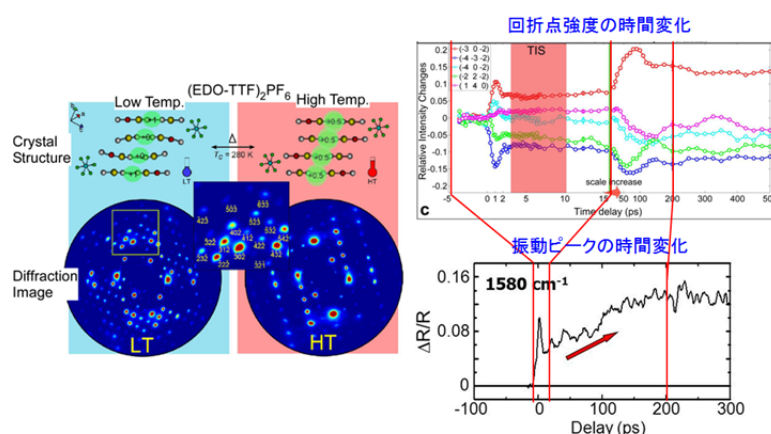


図 2. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電子線回折像とその時間変化を振動ピーク強度と比較したもの

また比較のため時間分解振動分光における 1580 cm<sup>-1</sup>のピークの強度変化も示した。これらの時間変化が良く一致していることから、2つの手法は同じダイナミクスを捉えているといえる。さらに、回折像から近似的に結晶構造変化を求めたのが図 3 である。これを見ると直線的な 1 価の EDO-TTF 分子の変化が 1 ps で起こっている一方、曲がった中性の EDO-TTF の変化には 100 ps 掛かっていることが分かる。つまり、曲がった分子の遅い動きが、遅い構造変化の原因となっていると考えられる。

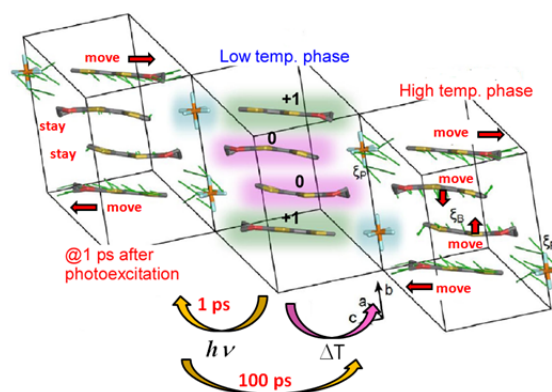


図 3. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶構造変化、緑線が低温相からの変位を表す

そこでこのような遅い構造変化の原因を明らかにするために、温度による相転移の次数が異なる 2つの電荷移動型錯体 X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)を用意し、その時間分解振動分光測定を行った[5]。その結果、1次相転移を示す Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb 塩では、(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>と同様 100 ps 程度掛かって現れるピークが観測されたが、2次相転移を示す Cs 塩では励起直後(0.1 ps)からスペクトル形状は変化しなかった。定常状態での結晶構造を比較すると、アニオンの変位に対するカチオンによる立体障害の有無に応じて1次、2次の転移が見られている。光誘起相転移での構造変化の速度もこの立体障害の有無に対応していると考えられる。

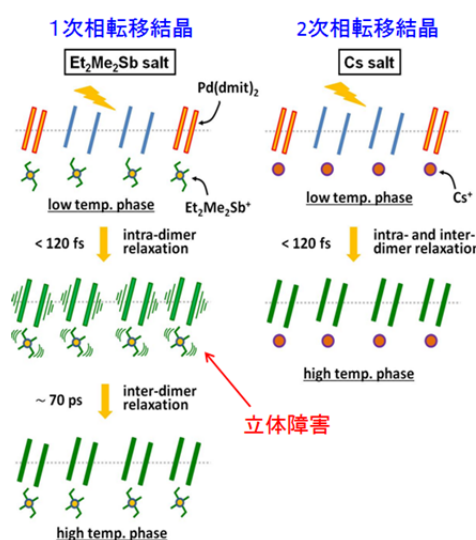


図 4. X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Sb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)の光誘起構造変化

【参考文献】 [1] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5892 (2012). [2] Y. Matsubara, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 124711 (2011). [3] M. Gao, et al. *Nature* **496**, 343 (2013). [4] K. Onda, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008). [5] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 12187 (2013).



減衰全反射遠紫外分光を用いたポリマー表面の電子状態  
(近畿大理工<sup>1</sup>, クラボウ<sup>2</sup>, 関西学院大理工<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)

○森澤 勇介<sup>1</sup>, 立花 慎<sup>2</sup>, 谷村 恵里香<sup>3</sup>, 江原 正博<sup>4</sup>, 尾崎 幸洋<sup>3</sup>

Study of Electronic States of Polymers on Surface  
by using Attenuated Total Reflection Spectroscopy in Far-UV region  
(Kinki Univ. KURABO, Kwansai Gakuin Univ, IMS) ○Yusuke Morisawa<sup>1</sup>,  
Shin Tachibana<sup>2</sup>, Erika Tanimura<sup>3</sup>, Masahiro Ehara<sup>4</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>3</sup>

【序論】高分子の表面改質や表面装飾は、高分子材料の用途の広がりとともに重要になってきた技術である。X線や二次イオン質量分析(SIMS)は高分子の表面の化学的組成をプローブする手法として用いられてきた。また、これらの手法は原理として電子状態の情報を含んでいるものの、高分子を測定することの難しさや、エネルギー分解能が十分でないなど、得られる情報は限られている。表面における官能基レベルでの構造や相互作用について情報を得る方法として減衰全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)赤外(IR)分光法があるが、その分析深さは数 $\mu\text{m}$ に達するため、極表面の分析には適用できない。このような観点から、高分子の極表面(数十 nm)に対して、電子状態の情報を精度よく得ることができれば、物質表面から及ぼす相互作用や、さらにはそれに付随する表面性質(接着性や生体・環境親和性)、表面反応選択制を知る手段として期待できる。

近年我々は遠紫外(FUV)領域のATR分光法(ATR-FUV)を開発してきた[1]。FUV領域には価電子からの許容電子遷移に相当する強い吸収(モル吸光係数 $\epsilon = 10^5 \sim 10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )が観測される。強い吸収を持つことは、微小領域の測定に対して感度を持つことを示しており、極表面を測定するのに適した分光領域であることが考えられる。ATR法を用いたとき、FUV光がプローブする深さは光の波長と入射角、物質の屈折率で決定される。我々が開発した装置を用いた場合、その深さは140~200 nmの光に対してポリエチレン(屈折率1.5)に対しておよそ30-40 nm程度であり、ATR-IRよりも1/100の薄い表面を見ることができる。本研究では、開発した固体極表面分析用ATR-FUV分光器を用いて、ポリエチレンのATR-FUVスペクトルを測定し、その密度と結晶化度による変化について考察し、固体n-アルカンの温度変化測定と比較した。また、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、ポリエチレンの表面状態とスペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】サンプルは日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン(HDPE)5種、低密度ポリエチレン(LDPE)7種、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)6種を用いた。代表的なスペクトルを図1に示す。このスペクトルについては、昨年度の討論会で報告した[2]。ATR測定における

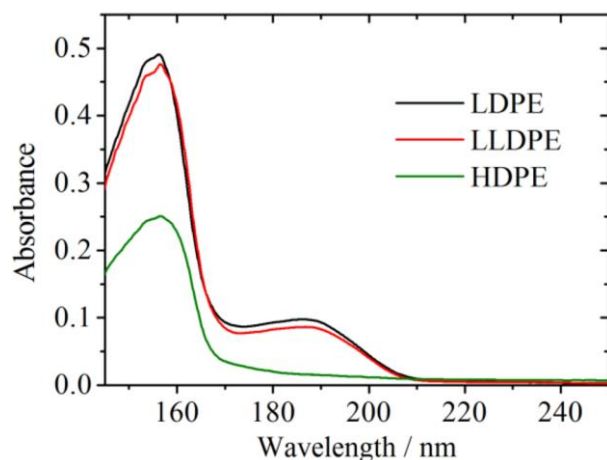


図1 代表的なHDPE, LLDPE, LDPEのATR-FUVスペクトル。

サンプル表面構造について知見を得るために AFM を用いて表面形状を測定し、そのスペクトルとの比較を行った。HDPE と LDPE の AFM 画像を図 2 に示す。ひとつのサンプルにつき異なる 3 点で測定を行った。AFM で測定した画像のデータから、サンプルごとに表面の凹凸を数値化した。その結果、高さ分布の半値幅（凹凸の指標）は HDPE でおよそ  $26 \pm 2$  nm であったのに対し、LDPE では  $12 \pm 6$  nm で

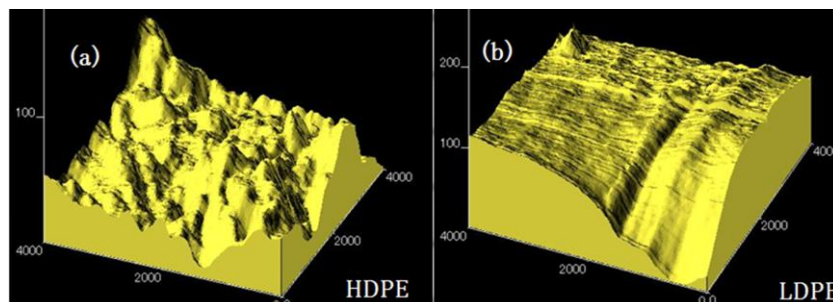


図 2 高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン(LDPE)表面の AFM 像

あった。測定された ATR-FUV スペクトルにおいて、HDPE のスペクトルの強度が LDPE のスペクトル強度より弱い原因が HDPE は表面の凹凸が分析深さと同程度であり、サンプルと光の相互作用部が小さいことであるとするならば、スペクトルに分析深さ程度の表面状態の情報が含まれていることを示している。

また、結晶状態と非晶状態におけるスペクトルに変化があるかを考察するために、まずはポリエチレンのモデル分子として、固体  $n$ -アルカン( $n = 18-36$ )の測定を行った。物性の異なるポリエチレンの ATR-FUV スペクトル (図 1) では、どのサンプルにも 156 nm 付近にピークが観測でき、強度の変化も見られた。固体アルカンはポリエチレンと同様の分子構造を持っており、同様の FUV スペクトルを示す。固体  $n$ -アルカンの ATR-FUV スペクトル温度依存測定の結果を図 3 に示す。 $n$ -オクタデカン( $n = 18$ )では昇温すると、油状の液体になる。この状態の ATR-FUV スペクトルは室温における固体状態のスペクトルに比べて、バンド幅がシャープになった。この傾向は  $n=24$  でも見られたが、バンド幅の変化量は小さくなった。これは、結晶状態がアルカンの電子状態に影響していることを示している。この固体  $n$ -アルカンの結果と、ポリエチレンの ATR-FUV スペクトルの温度変化測定の比較により、高分子における炭素鎖の電子状態について議論する。

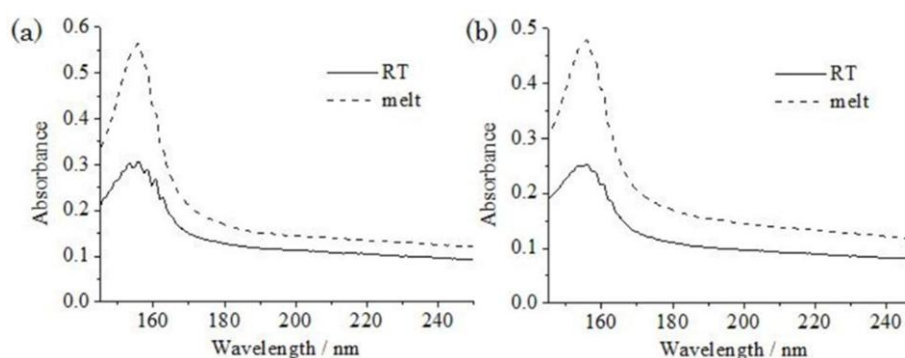


図 3(a)  $n$ -オクタデカン ( $C_{18}H_{38}$ ) 及び (b)  $n$ -エイコサン ( $C_{20}H_{42}$ ) の ATR-FUV スペクトルの温度変化

#### 参考文献

- [1] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66, 1-25
- [2] 森澤勇介 他、第 6 回分子科学討論会 (東京,2012) 2P054

4C17

## フェナレニル分子二量体におけるジラジカル因子および 三次非線形光学物性に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○米田京平、福田幸太郎、松井啓史、中野雅由

### Theoretical study on diradical character and third-order nonlinear optical property for phenalenyl dimer

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

○Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda, Hiroshi Matsui, Masayoshi Nakano

【序】近年、我々は新規な非線形光学 (NLO) 物質として開殻分子系に着目し、その機構解明やそれに基づく新規物質設計を行ってきた。NLO 物性は将来のエレクトロニクス、フォトンクスにおける非常に重要な基礎物性の 1 つであり、高効率 NLO 物質の創製やその機構解明を目指した研究が数多くなされてきたが、従来対象とされてきた NLO 物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。我々は特に一重項ジラジカル分子系に関して、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率 $\gamma$ が開殻性の指標であるジラジカル因子 ( $y$ ) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系が、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ大きな $\gamma$ 値を有すること、をモデルおよび実在ジラジカル分子系に対する量子化学計算の結果に基づき明らかにした[1]。

また我々は、実在一重項ジラジカル系の一種であるジフェナレニル分子 IDPL が、二量体を形成した際に各モノマー上の不対電子を介して共有結合的な強い分子間相互作用を示すこと、それに伴い分子間にわたる $\pi$ 共役電子の拡張が $\gamma$ 値の増大に強く寄与することを理論計算から見出した[3]。IDPL における強い分子間相互作用は、固体結晶中の IDPL が通常の C-C 原子間における van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回る分子面間距離 (3.137 Å) を示すという測定結果[4]からも実験的に明らかとなっている。

これらの結果は、単体では有限系である開殻分子が、クラスターや固体結晶中では大規模なマルチラジカル構造を有する可能性を示唆している。以前の研究より、一次元マルチラジカル系のモデルとして一次元水素鎖モデルを用いて検討した結果、多重ジラジカル因子と長軸方向 $\gamma$ 成分は相関し、またその関係は系のサイズ、サイト間相互作用、荷電・スピン状態に顕著に依存することが示されている[5]。しかしながら実在開殻分子集合体については、系のサイズが大きく取り扱いが困難であったため、マルチラジカル構造に着目した分子間相互作用に基づく検討は殆ど行われていない。

そこで本研究では最も単純な実在系モデルの 1 つとして、単体ではモノラジカル系であるフェナレニル分子 (図 1a) を用い、この二量体における分子間相互作用に基づくジラジカル因子および $\gamma$ 値の変化について検討する。

【計算方法】フェナレニル分子二量体は図 1 に示すエクリップス型 (b)、アンチ型 (c) の 2 種類の

$\pi$ - $\pi$ スタッキング構造を考える。これらの系におけるジラジカル因子  $y$  および第二超分極率  $\gamma$  を異なる分子面間距離  $d$  (2.8 – 6.0 Å) にて算出し、その依存性について調査した。分子構造は単体のフェナレニル分子を UB3LYP/6-31G\*法によって最適化したものを用い、各モノマーの構造は固定し、モノマー間の相対位置のみを変化させた。 $y$  および  $\gamma$  値の計算は、LC-UBLYP/6-31+G\*法にて行った。ジラジカル因子を非占有自然軌道 LUNO の占有数  $n_{\text{LUNO}}$  と定義し、 $\gamma$  についてはその  $\pi$ - $\pi$  スタック方向成分を Finite-Field (FF) 法により求めた。

【結果と考察】 両二量体系の一重項状態における  $y$  値の分子間距離依存性を図 2 に示す。分子間距離  $d$  を 2.8 – 6.0 Å の範囲で変化させた結果、エクリプス型、アンチ型ともに系はほぼ閉殻の状態 ( $d=2.8$  Å の場合、エクリプス型 :  $y=0.156$ 、アンチ型 :  $y=0.052$ ) から完全開殻状態 ( $d=6.0$  Å の場合、両系ともに  $y=0.993$ ) へと大きく変化することが分かった。面間距離の短い領域における小さな  $y$  値は、フェナレニル分子がモノマー間で共有結合的な強い相互作用を起こしていることを示している。

次に 1 分子あたりの  $\gamma$  値 ( $= \gamma/2$ ) の計算結果を図 3 に示す。両系ともに  $\gamma$  値は分子間距離  $d$  に顕著に依存することが分かった。系の  $\gamma$  値は中間的な  $y$  値を示す  $d$  の比較的小さな領域において増大し、一方  $d$  が大きな領域では  $y$  値の増大にともない  $\gamma$  値は急速に減少するという、これまでの一重項ジラジカル分子系において一般に見られた傾向と同様の傾向が示された。特に  $\gamma$  が最大値をとる  $d=3.0$  Å (エクリプス型 :  $y=0.348$ 、 $\gamma=8.80 \times 10^4$  a.u. アンチ型 :  $y=0.299$ 、 $\gamma=9.35 \times 10^4$  a.u.) では、モノマー単体における分子面に直交する方向の  $\gamma$  値 (2980 a.u.) に比べ、二量体化により約 30 倍という巨大な  $\gamma$  の増大が見られた。また、 $y$ 、 $\gamma$  値ともにエクリプス型とアンチ型との間で顕著な違いは見られなかった。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005). [5] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); A. Takebe et al., *Chem. Phys. Lett.* **451**, 111 (2008); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012).

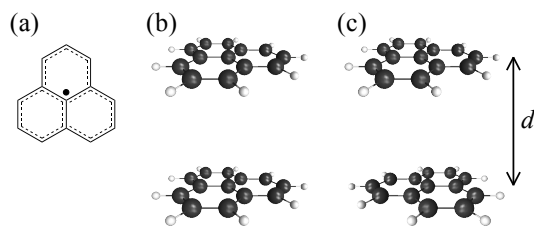


図 1. フェナレニル分子 (a) および、エクリプス型 (b)、アンチ型 (c) の二量体構造

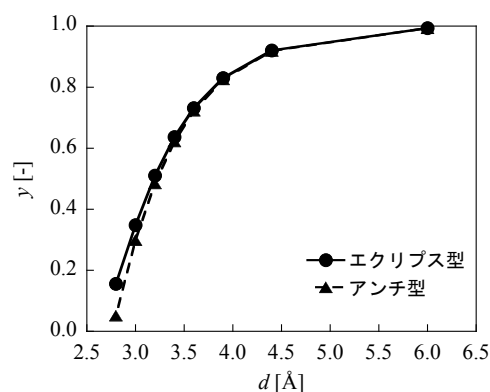


図 2.  $y$  値の分子面間距離  $d$  依存性

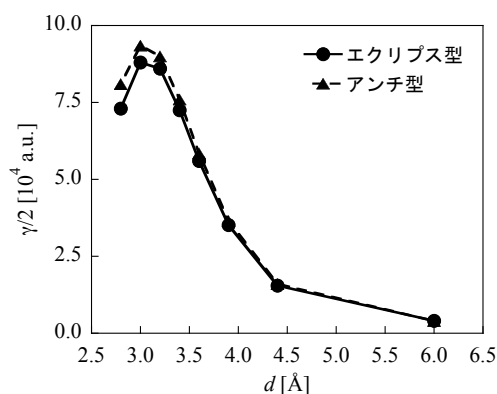


図 3.  $\gamma$  値の分子面間距離  $d$  依存性

## LiF 単結晶内部での超短パルスレーザー誘起応力波の 時間分解観測と応力波干渉による構造制御

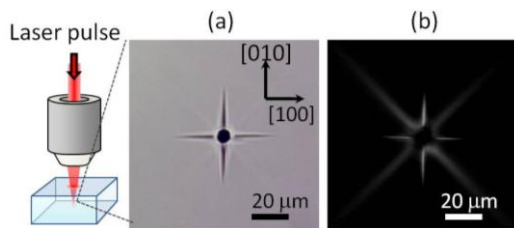
(\*京都大学) 坂倉政明, 石黒佑季, 福田直晃, 下間靖彦, 三浦清貴

### Time-resolved observation and control of ultrashort pulse laser-induced stress waves and structural changes inside a LiF single crystal

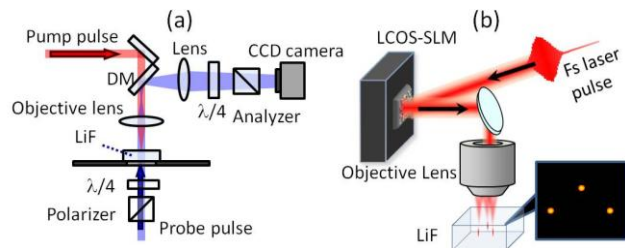
(Kyoto Univ.) Masaaki Sakakura, Yuki Ishiguro, Naoaki Fukuda, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura

#### [序]

固体材料のレーザー加工は、基板の切断・表面処理・機能性付加など多様な用途に利用される。特に、1 ピコ秒以下の超短パルスレーザーを用いると、透明固体内部での局所的な光励起や再現性の高い構造変化を誘起できるため、ガラスなどの透明固体材料内部に様々な機能を付与するために応用されている。超短パルスレーザーによる透明固体内部での光励起では、応力や熱が光励起領域の周囲に伝わるため、光励起領域以外でも構造変化が起こる場合がある。特に単結晶の場合は、応力の影響が長距離に及んで、結晶面の滑りによる転位欠陥やへき開面でのクラックが生じる[1]。例えば、岩塩型結晶構造であるフッ化リチウム(LiF)単結晶に超短パルスレーザーを集光照射すると、集光点から<100>方向にクラックが生じ (Fig. 1(a))、<110>方向に転位欠陥が生じる (Fig. 1(b))。このような光励起領域から離れた構造変化の原因として、レーザー誘起応力波が挙げられる。応力波は応力緩和時間よりも短い光励起によって発生し、応力パルスの伝播により長距離に影響を及ぼすため、転位欠陥やクラックの形成で重要な役割を果たすと考えられる。従って、応力波の干渉性を利用して応力分布を変調することができれば、特定の転位欠陥やクラックの形成を抑制あるいは促進できると期待される。そこで我々は、空間光変調器を用いた多点同時レーザー照射により複数の応力波を同時発生し、応力波を干渉させることで LiF 単結晶内部で過渡応力分布を変調し、クラック形成の変化を調べることでクラック形成制御の可能性を調査した。本講演では、まず、クラック発生に寄与する応力成分を明らかにするために Pump-probe 偏光顕微鏡によるクラック形成時の歪み分布の観測結果を示し、その結果に基づいて、多点同時レーザー照射によるクラック形成の抑制と促進のメカニズムについて議論する。



**Fig. 1.** Transmission optical microscope image (a) and crossed-Nicols polarization microscope image (b) of a fs laser induced modification inside a LiF single crystal. (a) shows four cracks from the photoexcited region, and in (b), the bright region in the <110> directions are dislocation bands.



**Fig. 2.** (a) Pump-probe polarization microscope for the observation of birefringence distribution during laser-induced crack formation. DM is a dichroic mirror, and  $\lambda/4$  is a quarter waveplate. (b) Parallel laser processing system with a spatial light modulator (SLM) for simultaneous multiple spots' laser irradiation inside a LiF crystal.

#### [実験法]

##### ① クラック形成時の歪み分布の時間分解観測法 (Pump-probe 偏光顕微鏡)

Figure 2(a) に Pump-probe 偏光顕微鏡の光学系を示す。波長 800 nm、パルス幅 100 fs のレーザーパルス(Pump 光)を 50 倍の対物レンズ(NA=0.80)を用いて LiF 単結晶の(001)面に垂直に入射し、結晶内部の集光領域のみを光励起した。Probe 光として、Pump 光を $\beta$ -BBO 結晶に透過させて得た二倍波を用いた。Probe 光は光学遅延し、円偏光とした後、Pump 光と反対の方向から光励起領域を透過させ、対物レンズと結像レンズを通った後、CCD カメラでその強度分布を観測した。また、CCD カメラの直前に $\lambda/4$ 板と検光子を置き、 $\lambda/4$ 板を様々な方位にして強度分布を取得した。

得られた強度分布の $\lambda/4$ 板の方位依存を解析することで応力や歪みによる異方屈折率の方位と大きさの分布を得た。

## ②多点同時レーザー照射法[2]

Figure 2(b)に多点同時レーザー照射法を示す。①と同じフェムト秒レーザーパルスの空間位相分布を空間光変調器(LCOS-SLM; 浜松ホトニクス)で変調した後、50倍の対物レンズ( $NA=0.80$ )で集光することによりLiF単結晶内部に複数の集光スポットを形成して、多点で同時に光励起した。

## 【結果】

### 1. クラック形成時の歪み分布の観測

Figure 3(a), (b)に Pump-probe 偏光顕微鏡によって得た異方屈折率分布から計算した光励起後2000 psと4000 psでの主歪みの分布を示す。この時、パルスエネルギーは2  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ であった。歪み領域の外側の境界は丸みを帯びた四角形状であり、時間経過とともに大きくなることから、これはレーザー誘起応力波の主成分である。特徴的な形状は、音速が方位によって異なることに起因する。また、この時間スケールで光励起領域(中心部)から $\langle 100 \rangle$ 方向に4つのクラックが発生していることが分かった。クラックの先端は応力波の内側にあり、その周囲に応力波の伝播方向への応力が分布している。格子歪みを弾性力学に基づいてシミュレーションすると、Fig. 3(c)に示すようにクラック先端の周辺でクラック先端を引き裂く方向に格子が歪んでいることから、クラック先端周辺の応力がクラックの伸長に寄与していると考えられる。従って、クラック先端周辺の応力分布を変調するように応力波を干渉させれば、クラック伸長を抑制あるいは促進させられると考えられる。

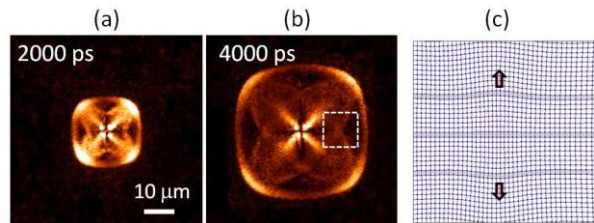


Fig. 3. (a), (b) Principle strain distributions at 2000 ps and 4000 ps after photoexcitation inside a LiF single crystal by a focused fs laser pulse. (c) Simulated lattice deformation in the region enclosed by a white broken line in (b).

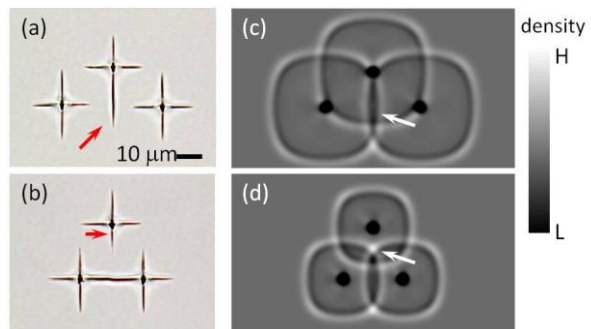


Fig. 4. (a), (b) Transmission optical microscope images of cracks by simultaneous laser irradiation at three spots inside a LiF single crystal. (c), (d) Simulated density distributions after simultaneous stress generation at three spots. (c) 3600 ps, (d) 2400 ps.

### 2. 多点同時レーザー照射によるクラック形成

Figure 4(a), (b)はLiF単結晶内部の3点に同時にフェムト秒レーザーパルスを照射して生じたクラックの透過顕微鏡像である。3つの集光点は二等辺三角形の頂点に位置し、Fig. 4(a)ではその頂角が $105^\circ$ であるのに対して、図2(b)では $60^\circ$ である。どちらの集光点分布でもクラックが生じたが、頂角が $105^\circ$ の場合は、頂点の光励起点から底辺方向へ伸びるクラックが長くなる(Fig. 4(a)の矢印で示したクラック)のに対して、頂角が $60^\circ$ の場合はそれに相当する位置でのクラックが他のクラックよりも短かった(Fig. 4(b)の矢印で示したクラック)。

この違いの原因を明らかにするために、応力波の干渉を弾性力学に基づいてシミュレーションした。Figure 4(c), 4(d)にそれぞれFig. 4(a), 4(b)の集光点分布でシミュレーションした光励起後の密度分布を示す。Figure 4(a)の集光点分布では、光励起後3600ピコ秒でクラックに沿って低密度の領域が現れた(Fig. 4(c)の矢印で示した領域)。一方、Fig. 4(b)の集光点分布では光励起後2400ピコ秒でクラックの先端が圧縮されることが分かった(Fig. 4(d)の矢印で示した領域)。この過渡密度分布の違いから、Fig. 4(a)の集光点分布では応力波干渉による低密度領域の形成がクラック伸長を促進し、Fig. 4(b)の集光点分布では、応力波干渉によるクラック先端での圧縮がクラック伸長を抑制したと考えられる。

[1] M. Sakakura et al., *Optics Express*, **19** (2011) 17780.

[2] Y. Hayasaki et al., *Applied Physics Letters*, **87**, (2005) 031101.

## 光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF のスピンドイナミクス

(新潟大 機器分析セ<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>・総研大<sup>3</sup>) 古川 貢<sup>1</sup>, 高橋誠弥<sup>2</sup>, 金尚彬<sup>3</sup>, 陳龍<sup>3</sup>,  
江東林<sup>2,3</sup>, 中村 敏和<sup>2,3</sup>

## Spin Dynamics of Photoconductive Donor-Acceptor type COF

(Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.<sup>1</sup>・Institute for Molecular Science<sup>2</sup>・The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>3</sup>) Ko Furukawa<sup>1</sup>, Seiya Takahashi<sup>2</sup>, Jin Shangbin<sup>3</sup>,  
Chen Long<sup>2</sup>, Jiang Donling<sup>2,3</sup>, Toshikazu Nakamura<sup>2,3</sup>

## 【序】

分子性デバイスの実現には、効率的な物質群の開発が不可欠である。水素吸蔵材料の一つとして、金属と有機物による金属有機骨格構造 (Metal Organic Framework) が脚光を浴びている。しかしながら、重金属の多く含まれている点は、環境という観点から改良すべき点と見なされる。そこで、有機分子を構成要素とした共有結合性有機骨格構造 (Covalent Organic Framework) が注目を集めている。

COF は、ナノスケールの細孔を持った結晶性の物質であり、触媒能や光機能といった機能性を示すことにより注目されている。[1] 近年、これらの COF 物質群に、ドナー・アクセプターの概念を導入することで、光誘起伝導性物質が開発されている。[2] 現在までに、我々は、ドナーとして ZnPc、アクセプターとして NDI もしくは PyDI を持つ COF (ZnPc-NDI-COF, ZnPc-PyDI-COF, 図 1) を開発しており、光誘起伝導性を示すことを明らかにしている。[3] さらに高効率物質の開発には、光誘起伝導性メカニズムの解明が不可欠であるが、現段階では未解明である。そこで、光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF の光誘起伝導性メカニズムの解明を目的に、MPc-NDI-COF ( $M = \text{Zn, Ni, Cu}$ ), MPc-PyDI-COF ( $M = \text{Zn, Ni, Cu}$ ), の時間分解 ESR にてスピンドイナミクスを調べた。

## 【実験】

励起レーザーには、Continuum 製 surelite II の Nd:YAG レーザー(355nm)を使用し、

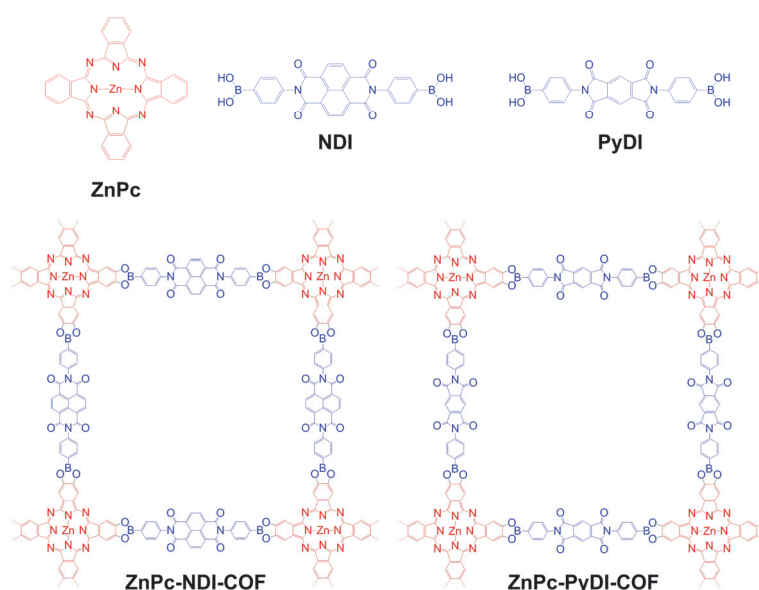


図 1. 光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF.

Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた。励起レーザーの波長可変は BBO 結晶を利用して行った。時間分解 ESR 測定は, Bruker E680 スペクトロメーターを使用して, マイクロ波を連続波として照射し続ける従来の cw 時間分解 ESR 法のほかに, マイクロ波をパルス化したパルス ESR 法の両方により測定した。

### 【実験結果】

図 2 に, 80 K における ZnPc-NDI-COF の時間分解 ESR スペクトルを示した。線幅の狭いシグナルを観測し, そのシグナルの起源は, スピン間距離が極めて長い電荷分離状態と同定することが出来た。また, ESR 信号の時間依存性から, 電荷分離状態の寿命は, およそ 865  $\mu\text{s}$  と見積もられる。一方で, ZnPc-PyDI-COF においては, 10K できさえ, およそ 40  $\mu\text{s}$  の寿命となり, ZnPc-NDI-COF とは, 極端に短くなった。このような寿命の違いを解釈するために, ドナー分子とアクセプター分子との二面角の違いに着目した。図 3 に, ZnPc-NDI-COF と ZnPc-PyDI-COF の量子化学計算による最適化構造を示した。ZnPc-NDI および, ZnPc-PyDI の 2 面角に大きな違いがみられ, PyDI では, 平面性を保持しているが, NDI の場合には, およそ 38 度のねじれが見られる。つまり, NDI の場合には, このねじれにより, PyDI に比べて重なり積分が小さくなり, その結果, 再結合の時間が抑制されていると見なすことができる。実際に ZnPc-NDI-COF の場合には, 室温においても, 1.8  $\mu\text{s}$  の寿命を持つ時間分解 ESR シグナルを観測することができた。この他に, アクセプター依存性や, 中心金属依存性についても同様に調べており, 当日は, 光誘起伝導性メカニズムについて, 詳細に議論する予定である。

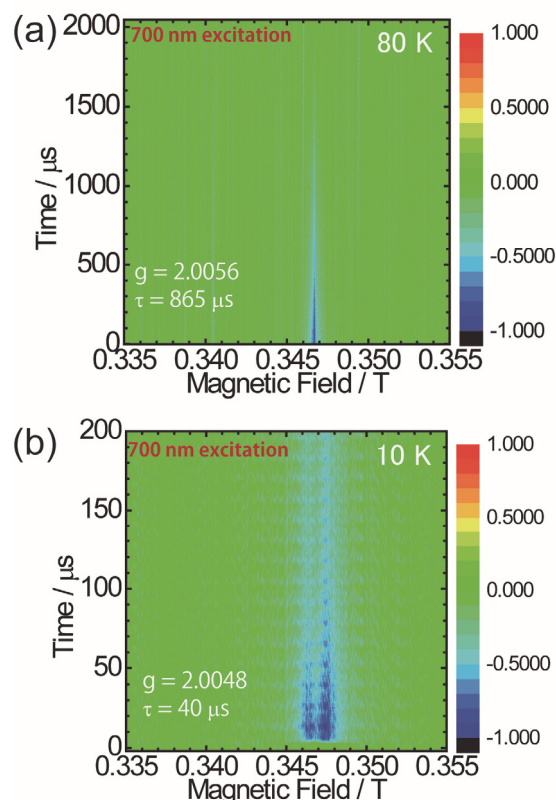


図 2. (a)ZnPc-NDI-COF と (b) ZnPc-PyDI-COF の 2次元時間分解 ESR スペクトル(10 K).

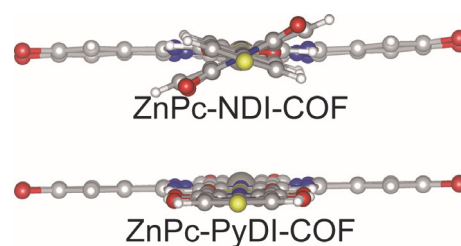


図 3. ZnPc-NDI-COF と ZnPc-PyDI-COF の最適化構造による 2 面角の違い。

[1] A. P. Cote *et al.*, *Science*, **2005**, 310, 1166 – 1170.

[2] D. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14510 – 14513.

[3] S. Jin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2017 – 2021.