

## 2C03

### 異方性分子固体の光学特性評価のための紫外偏光顕微鏡の試作

(近大理工)○若林知成, 柴田宙延, 女木健司, 瀧 智司, 和田資子, 森澤勇介

#### Ultraviolet Polarization Microscope for the Study of Optical Properties of Anisotropic Molecular Solids

(Kinki Univ.) ○Tomonari Wakabayashi, Okinaga Shibata, Kenji Meki,  
Satoshi Taki, Yoriko Wada, and Yusuke Morisawa

【はじめに】 イオンやラジカル等の活性種を希ガス固体や分子性固体などのマトリックス中に補足し、分光学的に検出する研究が盛んに行われている。ごく最近では、配位型の結晶に微量の分子を取り込ませてX線結晶構造解析を行う手法が提案され注目を集めている[1]。このようにして重合しやすい分子でも分子構造の解析が可能になると期待される。さらに結晶中では、取り込まれた分子が結晶方位に対して一定の方向に配向することから、光学遷移における遷移モーメントの研究などに利用できる可能性がある。

本研究では、一次元π電子系を有するポリイン分子を対象に、その電子遷移の特徴を明らかにすることを目的として紫外偏光顕微鏡の製作を行っている。ポリイン分子  $H(C\equiv C)_nH$  ( $n=5-8$ )の許容遷移(4.9-3.7 eV)は分子軸方向に遷移モーメントをもつことがわかっている。一方、近紫外領域に吸収が現れる弱い遷移(3.2-2.6 eV)は、振電相互作用の種類によって、分子軸に平行および垂直な遷移モーメントの両方が理論的に可能である[2]。母体となる単結晶マトリックス中にポリイン分子を配向させることができれば、直線偏光の吸収強度の結晶軸方向に対する角度依存性から遷移モーメントの向きを決定することが可能となり、禁制遷移における振電バンドの帰属が確定できると期待される[3]。

【装置と試料】 本研究で試作した紫外偏光顕微鏡は、光源、波長選択部、偏光部、試料台、結像光学系、画像検出部からなる(図 1)。光源には重水素ランプを使用し、誘電多層膜を施したバンドパスフィルター(バンド幅 10 nm)を用いて波長を選択する。紫外光は屈折率の変化が大きいので、色収差を抑えて像のコントラストを高めるために波長を選択することが重要である。また、目的分子の吸収帯に波長を合わせることで、その特徴を先鋭化させて観測できることが期待される。光源のアーチャーの像を試料面に結像させ、試料とともに ICCD カメラで透過光を撮影することによりコントラストが高く歪みの少ない像が得られる。

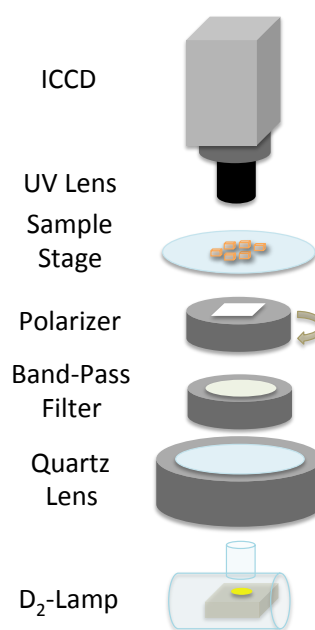


図 1. 紫外偏光顕微鏡.

アセトニトリル分子を取り込んだシクロデキストリン( $\alpha$ -Cyclodextrin)の包接化合物は結晶水 6 分子とともに単結晶に成長することが知られている[4]。われわれは、サイズ分離後に精製したポリイン分子のアセトニトリル溶液を、シクロデキストリン水溶液と接触させることにより、包接化合物結晶を母体とし、内部に種々のポリイン分子を含む結晶を作製した[5]。

【実験と結果】図 2 にシアノポリイン分子 HC<sub>9</sub>N を取り込んだ結晶の紫外吸収スペクトルを示す。アセトニトリル溶媒中のスペクトルを比較のために示してある。包接化合物に HC<sub>9</sub>N が取り込まれた試料のスペクトルでは、許容遷移に長波長シフトが認められるほか、近紫外領域に別の吸収帯が現れている。高濃度溶液において同じ波長域にみられる弱い吸収帯との類推から、結晶中にみられるこの新しい吸収帯はシアノポリイン分子の禁制遷移が対称性の低下にともなってより顕著に出現したものと考えられる。この振電バンドの遷移モーメントが分子軸に平行か垂直かについては、分子配向した結晶を用いて、直線偏光の吸収強度の角度依存性が、許容遷移の吸収強度に対して同様のあるいはその逆の相関を示すかを見極めれば判るはずである。

図 3 は試作した紫外顕微鏡を用いて撮影したポリイン含有シクロデキストリン結晶の透過像である。この試料はアセトニトリルの代わりにヘキサンを包摂させた化合物の結晶を母体としており、結晶の表面が粗く散乱が強いため紫外光はほとんど透過しないが、結晶の輪郭は明瞭である。一方、図 4 に示すアセトニトリルとシクロデキストリンの包接化合物を母体とする結晶は結晶面が明らかであり、紫外領域まで光が透過する。その内部にポリイン分子を含む結晶を用いて結晶軸方向に対する直線偏光の吸収強度の角度依存性を測定している。

<参考文献>

- [1] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hirota, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, and M. Fujita, *Nature* **485**, 461-467 (2013).
- [2] T. Wakabayashi, Y. Wada, N. Iwahara, and T. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012004 (2013).
- [3] T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **446**, 65-70 (2007).
- [4] T. Aree, J. Jacob, W. Saenger, and H. Hoier, *Carbohydrate Research* **307**, 191-197 (1998).
- [5] 才川真央, 若林知成, 第 4 回分子科学討論会(大阪大学), **4P059** (2010).

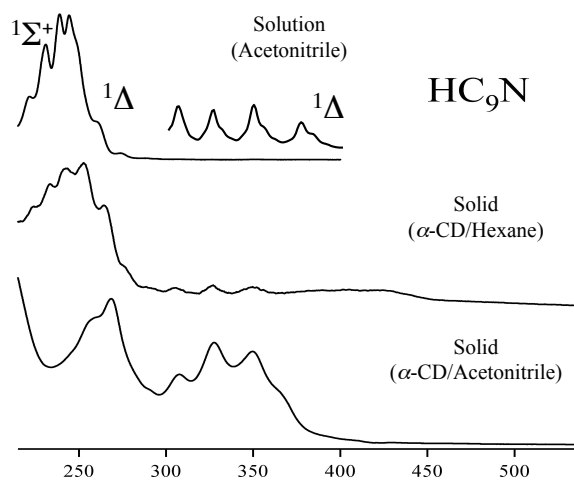


図 2. シアノポリイン HC<sub>9</sub>N の紫外吸収スペクトル。上から、アセトニトリル溶液中、 $\alpha$ -CD/ヘキサン結晶中、 $\alpha$ -CD/アセトニトリル結晶中。

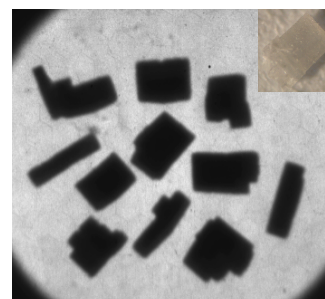


図 3. C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>/ $\alpha$ -CD/ヘキサン結晶の顕微鏡像(260 nm)。



図 4. HC<sub>7</sub>N/ $\alpha$ -CD/アセトニトリル結晶の成長。