

1P031 ロタキサンの超高速初期過程の研究：シクロデキストリンに包摂されたアゾベンゼン誘導体の光異性化ダイナミクス

(理研・田原分子分光¹、理研・光量子工学²)

Matthew Sartin¹、大澤 正久¹、○竹内 佐年^{1,2}、田原 太平^{1,2}

Ultrafast initial motions of a rotaxane consisting of cyclodextrin threaded by an isomerizable guest

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN,¹ Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics²) M. M. Sartin,¹ M. Osawa,¹ S. Takeuchi,^{1,2} T. Tahara^{1,2}

[Introduction] Synthetic supramolecules make ideal model systems for studying dynamic intermolecular interactions. Their value lies in the possibility of synthesizing custom materials for studying individual intermolecular interactions. In this work, we prepared a previously reported Rotaxane, consisting of a long-chain-substituted azobenzene guest threading a cyclodextrin host.¹ Based on NOESY results,¹ the cyclodextrin initially resides over the azobenzene moiety, but following photoisomerization, the cyclodextrin ring translates to a

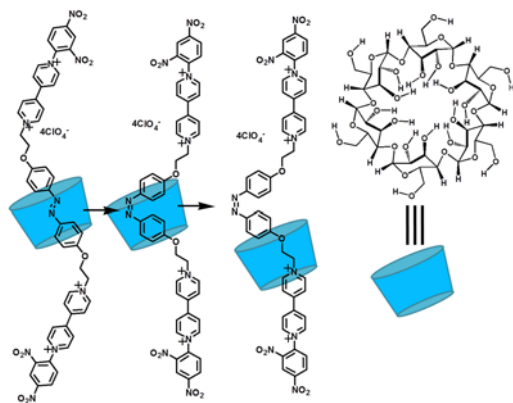


Fig. 1. Schematic of Rotaxane isomerization.

different position, as shown in Fig. 1. The isomerization of azobenzene is well-characterized,² and the rate can be obtained from the lifetime of its S_1 state. Since isomerization causes the translation of the cyclodextrin, we measured the excited state dynamics of the azobenzene moiety to describe the initial step in the process.

[Results] Time-resolved fluorescence upconversion spectroscopy was used to describe the decay from the S_1 state. First, the azobenzene moiety was excited into the S_2 state. The

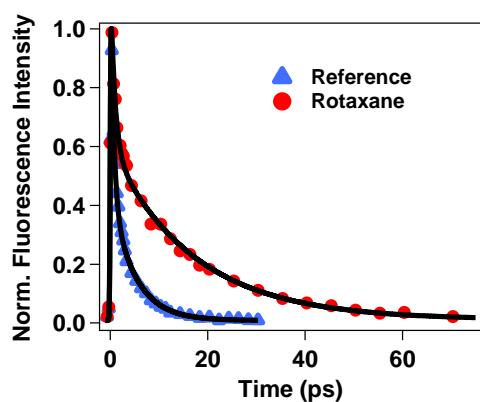


Fig. 2. Time-resolved fluorescence of Rotaxane and Reference in 1:1 water/acetonitrile at 610 nm, following excitation at 375 nm.

characteristic S_2 emission at short wavelengths was found to decay within 400 fs, giving rise to the S_1 state. The relaxation from S_1 was then characterized using its time-resolved fluorescence, which exhibited a biexponential decay, with time constants of 1.2 ± 0.2 and 17 ± 2 ps for the two transients, TrA and TrB, respectively (Fig. 2). The S_1 fluorescence of a Reference molecule prepared without a cyclodextrin ring decayed with time constants of 0.6 ± 0.1 and 4.8 ± 0.5 ps. The slower S_1

decay of Rotaxane indicates that enclosure by cyclodextrin creates a steric barrier to isomerization.

Transient absorption spectroscopy was used to identify the processes corresponding to TrA and TrB. Selected transient absorption spectra obtained after relaxation from S_2 are shown in Fig. 3. These exhibit two positive features at long wavelengths with decay times corresponding to TrA and TrB: 1 and 18 ps, respectively. Near 400 nm is an additional feature that decays with a 3 ps time constant. Based on its position at the red edge of the absorption band and its absence from the time-resolved fluorescence, this feature is attributed to vibrational relaxation in the ground state. In the region of the ground state bleach recovery (< 400 nm), the

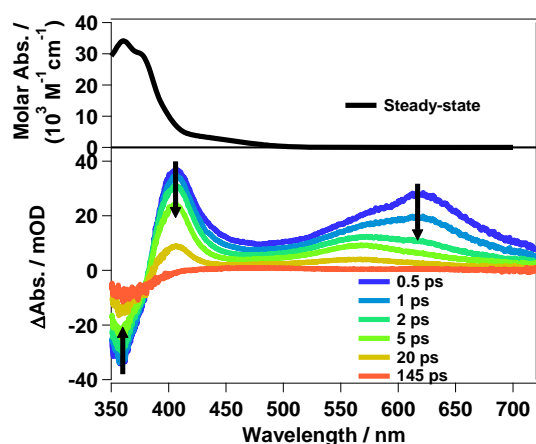


Fig. 3. Transient absorption spectra of Rotaxane in 1:1 water/acetonitrile. Excitation at 350 nm.

3 ps (vibrational cooling) and 18 ps (TrB) decay constants are sufficient to describe the repopulation of the ground state. Because the decay constant of TrA is not observed in the ground state recovery, TrA represents relaxation within the excited state. The small increase in the time constant of TrA on going from Reference to Rotaxane shows that cyclodextrin weakly affects this process. Therefore, it likely corresponds to a structural change preceding isomerization.

Conversely, the time constant of TrB is observed in the ground state repopulation, indicating that the corresponding process is not a relaxation within the excited state. It is also more sensitive than TrA to the presence of cyclodextrin, as would be expected for isomerization within a highly constrained environment. Therefore, the time constant of TrB corresponds to the actual isomerization. Successful isomerization likely requires coupling of an isomerization attempt with the motion of the cyclodextrin. Thus, this time constant represents the isomerization and the initial translation of the cyclodextrin.

[References]

¹ Murakami, H.; Kawabuchi, A.; Kotoo, K.; Kunitake, M.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605.

² Fujino, T.; Sergei, A.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8123.

1P032

微小な MgO ナノ粒子/多孔性金属錯体ハイブリッド材料の簡便な合成

(京大院理¹, JST-CREST²) ○ 黄 博¹, 小林 浩和^{1,2}, 北川 宏^{1,2}

Facile Synthesis of Small MgO Nanoparticles / Metal-Organic Framework Hybrid Material

(Kyoto Univ. Grad. Sch. Sci.¹, JST-CREST²) ○ Bo HUANG¹, Hirokazu KOBAYASHI^{1,2}, Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【Introduction】 Metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) have emerged as attractive materials for the applications such as gas storage, molecule separation and catalysis. Recently, the composites of metal nanoparticles (NPs) and MOFs have been studied due to synergistic effects. A wide variety of metal NPs/MOF composites including Pt, Pd, Ag or Au have been reported. However there are few reports on metal oxides NPs/MOF composites thus far.

Nanostructured MgO materials are important heterogeneous catalysts in Henry and Michael reactions and also play important roles in biological and medical applications for cancer therapy.

MgO NPs are usually obtained by calcination of Mg(OH)₂ NPs. Although synthesis by calcination

is simple, size control at less than 5 nm has not been reported. Here, we report a

2.5 nm) hybridized with Mg-MOF-74 from a partial decomposition of Mg-MOF-74.

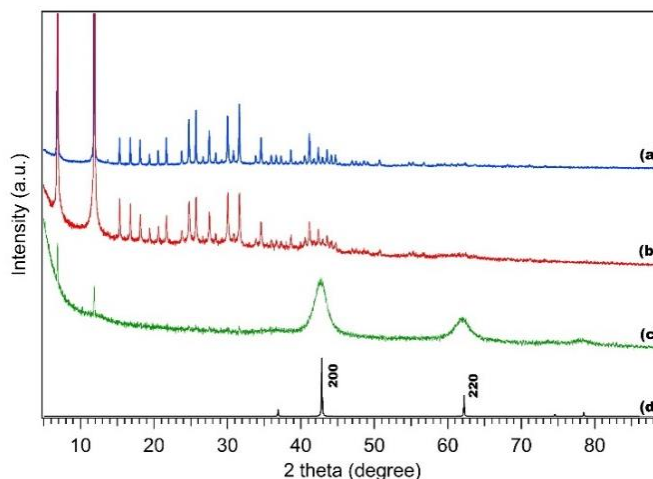


Figure 1. XRPD patterns for samples of (a) Mg-MOF-74 (b) 420-24 h (c) 530-12 h (d) simulated pattern for MgO.

【Experiments】 Mg-MOF-74 was prepared by $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 2,5-dihydroxyterephthalic acid dissolved in solvent consisting of DMF : EtOH : H_2O = 15:1:1 (v/v/v) and heated at 125 °C for 20 hours. Mg-MOF-74 was confirmed by X-ray powder pattern (XRPD), thermogravimetric analysis (TGA) and N_2 sorption.

The thermal decompositions of activated Mg-MOF-74 were carried out in a Schlenk tube filled with H_2 gas and we obtained two samples, **420-24h** at 420 °C for 24 h and **530-12h** at 530 °C for 12 h, respectively. The products were investigated by X-ray powder pattern (XRPD), transmission electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy (IR).

【Results】 Figure 1 shows the XRPD patterns from Mg-MOF-74 heated at various temperatures of 420 and 530 °C under H_2 gas, respectively. For the sample heated at 420 °C, in addition to the diffraction pattern from the Mg-MOF-74 lattice, a new diffraction pattern appeared, which is assigned to the MgO lattice. A higher-temperature heat treatment at 530 °C provided MgO as a main component.

As shown in Figure 2, for sample **420-24h**, small NPs with a mean diameter of 2.5 ± 0.7 nm were present and distributed throughout the MOF (Figure 2b). For sample **530-12h**, highly dispersed NPs were also found, and the mean diameter was estimated to be 4.4 ± 0.9 nm.

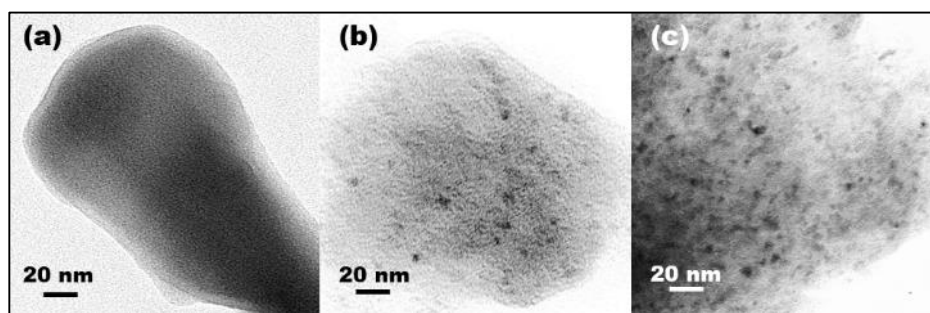


Figure 2. TEM images for samples of (a) Mg-MOF-74 (b) **420-24 h** (c) **530-12 h**.

From these results, it was found that the heat treatment at 420 °C with H_2 atmosphere provides the hybrid material composed of MgO NPs and Mg-MOF-74, and the heat treatment at 530 °C with H_2 atmosphere provides MgO NPs as a main component. In addition, the mean diameter of the MgO NPs is changed by the heating conditions.

1P033

混合原子価分子性モリブデン酸化物 $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ の

バルク電気伝導性に与えるクラスター間距離の影響

(山口大理¹,山口大院理工²) ○大上莉佳¹,野中友紀子¹,綱島亮²

Effect of intermolecular distance to the bulk electric conduction

of the mixed-valence polyoxometalate $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ cluster

(Faculty of science Yamaguchi Univ.¹,Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi Univ.²)

○Rika Oue¹,Yukiko Nonaka¹,Ryo Tsunashima²

【序】

ナノ粒子のネットワーク構造は、巨視的スケールで量子的な電気物性が発現可能な系として注目されている。金ナノ粒子の規則配列や結晶化、有機化合物との複合系は、単電子トンネリングなどの興味深い電子輸送特性を示す。[1] 次世代デバイスの実現に向け、大容量化、大面積化が課題として挙げられるが、コロイドである金属ナノ粒子には、サイズ分布や形状の不均一性は避けられない。

そこで、分子性の金属酸化物であるポリオキソメタレートに着目した。MoやWなどの遷移金属イオンに酸化物イオンが4-7配位した多面体が基本骨格となり、6-368個縮合した直径1-5 nmのアニオン性多核錯体を形成する。[2] 主な特徴として、安定な多電子酸化還元、クラスター形状やサイズの均一性、高い結晶性が挙げられる。ポリオキソメタレートは、コロイド系ナノ粒子にはない特徴を有するが、クラスター間の相互作用が極めて弱いために絶縁体である。一方、我々は最近、還元されたポリオキソメタレートとTTFPy(ピリジルテトラチアフルバレン)の交互積層構造($[\text{TTFPyH}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]$)について、クラスターを介した電子ホッピングによる伝導性を示すことを明らかにした。[3] 今回、より高電気伝導性の達成や伝導機構の解明に向け、還元されたポリオキソメタレートと様々な大きさからなるテトラアルキルアンモニウムとの塩を調整し、対カチオンが与える電子伝導性への影響について系統的な評価を試みた。

【実験】

既報に従い合成した $(\text{TEAH})_6[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]を用い(TEAH:トリエタノールアンモニウム)、東京化成から購入した $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NBr}$ とのイオン交換反応の後、アセトニトリルから再結晶し精製した。IR、UV-Vis-NIR、酸化還元滴定、元素分析から組成を $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$ (TBA- $\{\text{Mo}_{18}\}$ (2e))と決定し、加圧錠剤成型したペレットを用いて、直流2端子法により300-330 Kで電気伝導率を測定した。

【結果と考察】

(1) 合成と構造決定

これまでに、様々な還元体ポリオキシメタレートが報告されてきたが、今回は合成が容易な $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ を用いた(図1)。 Mo の18核錯体で、クラスター中央部にふたつの SO_3^{2-} イオンを内包する。今回調整した $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ について、IRスペクトルを測定し、 966 cm^{-1} における吸収が二重結合性の $\text{Mo}=\text{O}$ 結合の伸縮振動、 895 cm^{-1} と 756 cm^{-1} は単結合性の $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ の伸縮振動に由来する吸収と帰属した(図2)。何れの吸収もイオン交換前の $(\text{TEAH})_6[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と対応していた。

また電子状態について Ce^{III} を用いた酸化還元滴定から $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$ が2電子還元を受けた塩で、組成を CHN 元素分析から $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}]_5\text{H}[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$ と確認した。

(2) 電気物性評価

$\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ について評価した電気伝導率の温度依存性を図3に示した。 300 K における電気伝導率は $6.6\times 10^{-13}\text{ S cm}^{-1}$ で温度とともに上昇する半導体的な温度変化を示した。アレニウスプロットから見積もった活性化エネルギーは 0.39 eV で、これまでに報告した $[\text{TTFPyH}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]$ の 0.42 eV と同程度であった。一般的に、結晶中におけるポリオキシメタレートクラスターは、対カチオンにより取り囲まれるため、クラスター間における電子相関は低い。バンド的な電気伝導ではなく、クラスター間での熱活性型ホッピングによる機構と考えられる。

今後、ほかのカチオンについても同様の評価を行いながら、カチオンサイズと電気伝導性の相関を明らかにする予定である。

引用文献

- [1] Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Scientific Reports*, **2014**, *4*, 3758.
- [2] (a) Y. -F. Song and R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7384-7420. (b) D. -L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1736-1758.
- [3] R. Tsunashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, accepted.
- [4] D. -L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1817-1820.

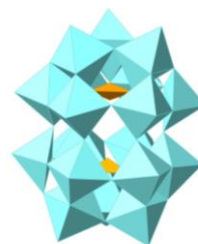


図1. $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ の構造

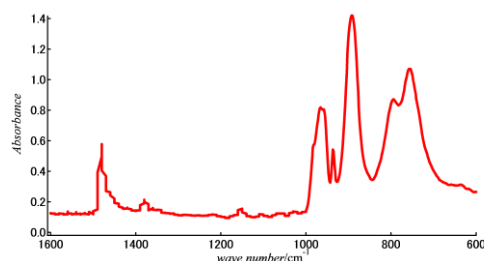


図2. $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ のIRスペクトル

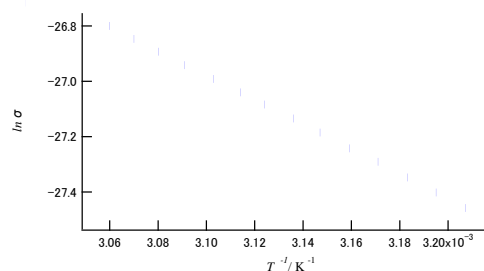


図3. $\text{TBA-}\{\text{Mo}_{18}\}(2\text{e})$ の電気伝導率の温度依存性

1P034

新規メソポーラスカーボンと分子クラスターがつくるナノ複合体の 固体電気化学特性

(名大院理¹, 名大物質国際研², CREST³) ○能見友貴¹, 吉川浩史¹, 阿波賀邦夫^{2,3}

Solid-state electrochemistry of nanohybrid materials between novel mesoporous carbons and molecular clusters

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², CREST³)

○Yuki Noumi¹, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

1. 序論

近年、環境問題やエネルギー問題から、高性能な二次電池の開発は大変重要な課題となっている。これまでに我々の研究室では、複数の金属イオンと有機配位子からなり、多電子の酸化還元能を有する分子クラスターを正極活物質に用いた『分子クラスター電池』の開発を試みてきた。その結果、安定な分子クラスターであるポリオキシメタレート (POM, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) を正極活物質に用いた電池において、従来のリチウムイオン電池を超える容量が実現できることを見出した。^[1] さらに、単層カーボンナノチューブ (SWNT) やグラフェンなどのナノカーボンに対して、POM をナノレベルで複合化した正極活物質 (図 1) を用いることで、容量の増大に成功し、これがナノ複合化により誘起されたナノカーボンの電気二重層キャパシタンス (EDLC) によるものであることを明らかにしてきた。^[2,3] 電極表面への電解質イオンの物理吸着を利用する EDLC は、電極材料の構造や表面積に大きく依存するため、適切なナノカーボン材料を用いることで、その容量をより向上できる可能性があると考えられる。

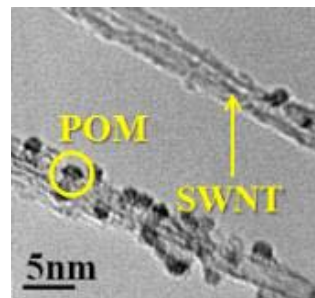


図 1. SWNT/POM
ナノ複合体の TEM 像

本研究では、高表面積を有するナノカーボンとして多孔性配位高分子 (MOF) を鋳型としたメソポーラスカーボン (MOF-Templated Carbon, MTC) およびグラフェン層間にシリカピラーを有するナノカーボン (ピラー化炭素) を作製し、POM とのナノ複合化を行うことで、新規ナノ複合体の固体電気化学特性の検討を行ったので報告する。

2. MOF を鋳型としたメソポーラスカーボン (MTC)

MTC の作製手順を図 2 に示す。文献に従い、硝酸亜鉛六水和物およびテレフタル酸のジエチルホルムアミド混合溶液を 100 °C で 24 時間加熱することにより、テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体 (IRMOF-1, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$)

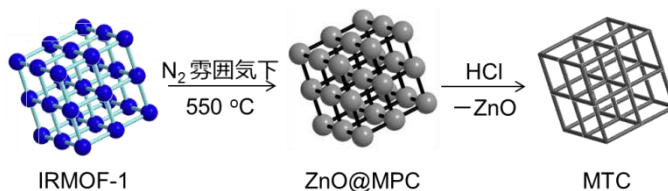


図 2. MTC の作製手順

を合成した。IRMOF-1 を窒素ガス雰囲気下 10 °C/min の昇温速度で 550 °C まで加熱することで炭化させた後、^[4] 塩酸で処理することにより酸化亜鉛を取り除き、MTC を得た。窒素ガス吸着による表面積測定を行ったところ、SWNT では $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、グラフェンでは $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、MTC では $1060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、高表面積なナノカーボンの作製に成功した。

この MTC を超音波処理によりトルエンに分散させ、そこへ POM のアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた分散液を濾過後、真空下 70 °C で乾燥させることによりナノ複合体を得た。ナノ複合体の重量比は MTC : POM = 2 : 1 とし、同定は IR 測定にて行った。

得られたナノ複合体を導電助剤および結着剤と混合し、POMの重量が全体の10%となるように正極を作製した。負極に金属リチウムを用いてコインセル電池を作製し、電圧範囲4.2-1.5 V、電流値1 mAで定電流充放電測定を行った。図3に各電池(POM, SWNT/POM ナノ複合体, グラフェン/POM ナノ複合体, MTC/POM ナノ複合体)の1サイクル目の放電曲線(4.2-1.5 V)を示す。これよりMTC/POM ナノ複合体が最も大きい容量を示すことがわかった(図3赤線)。これはMTCの表面積が最も大きいことによるものと思われ、高表面積なナノカーボンの利用が重要であることが明らかとなった。

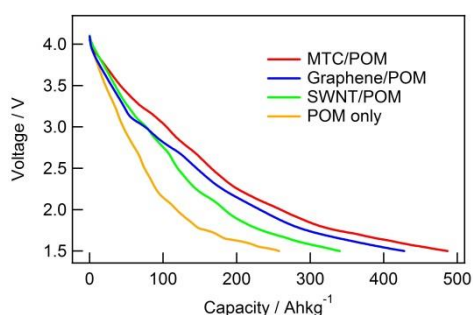


図3. 各電池の1サイクル目の放電曲線

3. シリカピラーを有するナノカーボン(ピラー化炭素)

ピラー化炭素の作製手順を図4に示す。文献に従い、不活性ガス雰囲気下で、酸化グラフェン(GO)をブチルアミンに浸漬させた後、超音波を用いてトルエンに分散し、トリクロロメチルシランを加えて60°Cで2日間加熱することにより、シリル化GOを得た。得られたシリル化GOを真空下600°Cで5時間加熱することにより、ピラー化炭素を得た。^[5]

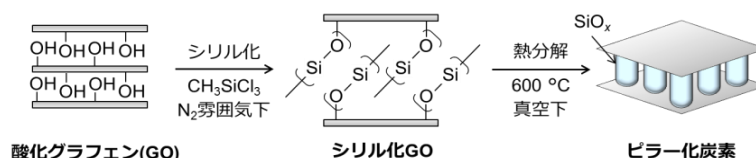


図4. ピラー化炭素の作製手順

図5にピラー化炭素の粉末X線回折(PXRD)およびIR測定の結果を示す。PXRDからは、GOに見られたグラフェン層間距離に由来するピークが、シリル化GOでは低角側にシフトしており、IRよりケイ素含有基由来のピーク(1000 cm⁻¹付近 O-Si-O, 800 cm⁻¹付近 Si-OH)が観測されるため、シリカ種のピラーによりグラフェン層間が拡張されたピラー化炭素の作製に成功したと考えられる。

なお、GOに対してシリル化反応を繰り返すことにより、シリカ種のピラー長が伸長していくため、シリル化反応の繰り返し回数による構造制御の試みや、得られたピラー化炭素とPOMとのナノ複合体およびその固体電気化学特性については当日報告する。

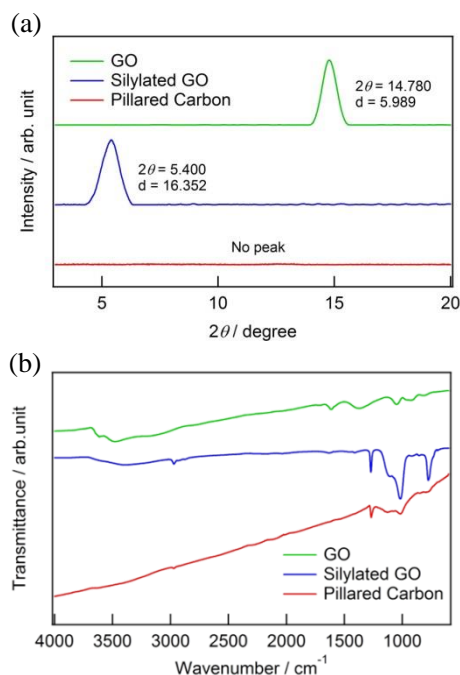


図5. ピラー化炭素のPXRD (a) と IR (b)

4. 参考文献

- [1] H. Yoshikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918-4924
- [2] H. Yoshikawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471-3474
- [3] H. Yoshikawa *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 3801-3807
- [4] S. J. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 7394-7397
- [5] Y. Matsuo *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2012**, 73, 1424-1427

アセチリド錯体を用いた各種分子のナノワイヤー化とその適用範囲

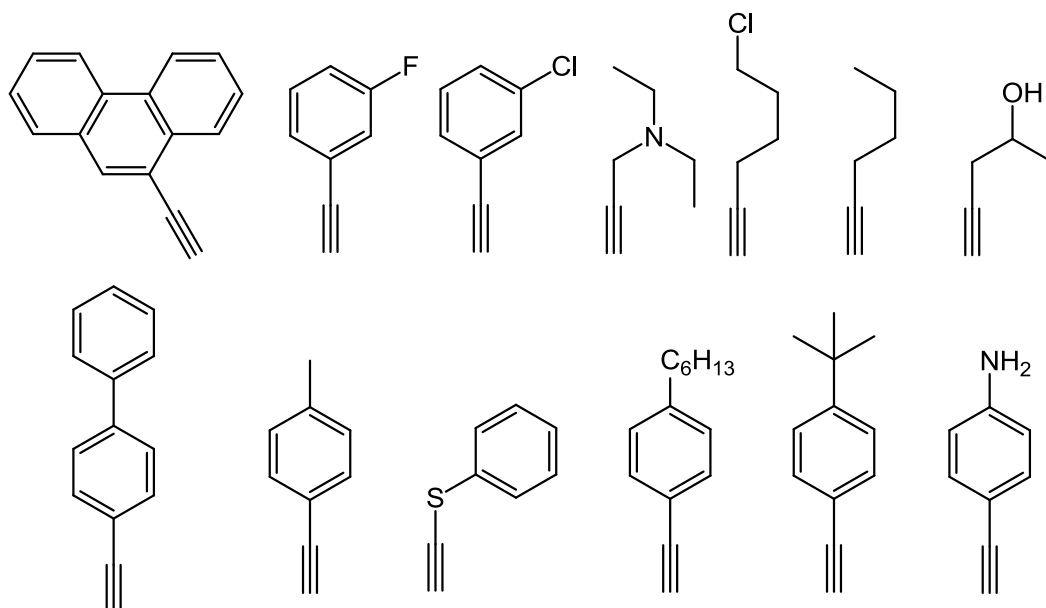
(明星大) ○西條 純一, 石崎 真也, 和田 友明, 坂下 大樹

Self-organized nanowire formation of ethynylated organic molecules

(Meisei Univ.) ○Junichi Nishijo, Shinya Ishizaki, Tomoaki Wada, Daiki Sakashita

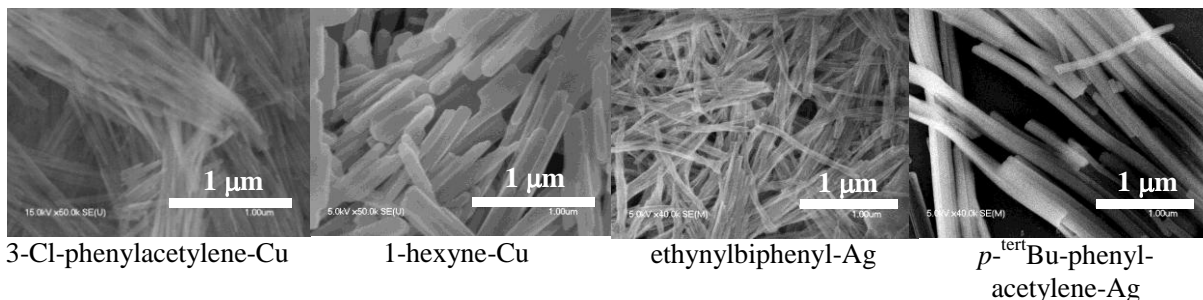
【序】近年我々は、銀や銅のアセチリド化合物 ($[M-C\equiv C-R]_{\infty}$) が、置換基 R が異なる分子を用いた場合でもそれぞれナノワイヤー状の結晶として得られることを発見し、報告してきた。もしこの化合物が置換基の種類によらずナノワイヤーを形成するのだとすると、有機分子をナノワイヤー状に集積する新たな手法として有望であると考えられる。そこで今回、本手法の汎用性とその限界を調べることを目的とし、様々な異なる種類の有機分子にエチニル基を導入した配位子を用い、それらを銀または銅アセチリドとすることでのナノワイヤー化を試みたので報告する。

【実験】配位子としては、以下のような分子を用いた。



これらの配位子 8 mmol, $AgNO_3$ または $CuBr$ 6 mmol, トリエチルアミン 8 mmol を 70 ml のアセトニトリルに加え 24 時間ほど攪拌し、濾過により $[M-C\equiv C-R]_{\infty}$ を取り出した。取り出した錯体は走査電子顕微鏡 (SEM) で形状を確認し、ナノワイヤー/ナノロッド状となっていないものに関しては Me_3P を用いた再結晶法によるナノワイヤー化^[1]を試みた。

【結果】9-ethynylphenanthrene, 3-F-phenylacetylene, 3-Cl-phenylacetylene, 1-hexyne, エチニルビフェニル, p-ethynyltoluene, p-^{tert}Bu-phenylacetylene は錯形成しただけでナノワイヤー状またはナノロッド状の結晶として得ることができた。いくつかの SEM 像を次に示す。



6-Cl-1-hexyne を用いた場合には、錯形成や再結晶法を行っている途中に急速に分解していくためナノワイヤーの作成は不可能であった。フェニルプロパルギルスルフィドを銀に配位させた場合にも同様に分解するためナノワイヤーの作成は不可能であったが、銅-フェニルプロパルギルスルフィド錯体は安定であり、再結晶によりナノロッド状の結晶を得ることに成功している。

1-(Diethylamino)-2-propyne や *p*-ethynylaniline, *p*-ethynylhexylbenzene を用いた錯体は不定形の塊として得られ、再結晶を行おうとしたものの錯体の析出がうまく起こらず、ナノワイヤー化することには成功しなかった。4-pentyne-2-ol を用いた錯体は非常に吸水性が高く、得られた結晶が溶解してしまった。ただ、溶けかけた粉末を SEM で観察したところナノワイヤーであった痕跡(細い棒状の構造)が観測されたことから、本物質も本質的にはナノワイヤー化に成功していたものと考えられる。

【結論】以上の結果から、本手法は以下のような特徴があると推測される。

- (1) 芳香族系, 非芳香族系を問わず多くの分子のナノワイヤー化が可能である。
- (2) 芳香族系分子の方がナノワイヤー化できる可能性は高い。
- (3) アミノ基を持つ化合物ではうまくいかない可能性が高い(1-Diethylamino-2-propyne, *p*-ethynylaniline)。
- (4) あまり長い炭素鎖をもつ化合物は、析出がうまくいかず不定形な塊になる場合がある。
(*p*-ethynylhexylbenzene)

アミノ基の効果は、恐らく強い配位能を持つアミノ基が Ag^+ や Cu^+ に配位してしまい、他の物質とは異なる結晶構造をとりやすい事に起因すると思われる。また本手法ではある種の結晶成長的な過程によりナノワイヤーが生成するため、*p*-ethynylhexylbenzene のように長い炭素鎖など溶解度の非常に高く結晶化を阻害するような置換基をもつ化合物にはやや不向きなのであろう。

今回の結果より、本手法には限界が存在するものの非常に多彩な分子に適用可能なナノワイヤー化手法であることが明らかとなった。今後、機能性分子、大型分子や各種光学活性な有機分子を含めたさらに多彩な系へと研究を拡大し、その有用性を検討する予定である。

【参考文献】

[1] J. Nishijo, O. Oishi, K. Judai and N. Nishi, *Chem. Mater.*, **19**, 4627-4629 (2007).

ガルバニック置換反応による Ag-Pt 三角ナノフレイムの合成と生成機構

(近大・産業理工¹, 九大院・統合新領域² 九大・先端研³)

○原田 堅伍¹, 濱崎 実香¹, 矢島 淳彦², 服部 真史³, 河津 博文¹, 辻 正治^{2,3}

Synthesis of Ag-Pt nanoflake by galvanic replacement reaction and its growth mechanism
(Department of Biological and Environmental Chemistry, School of Humanity-oriented Science and

Technology, Kinki Univ.¹, Department of Graduate School of Integrated Frontier Sciences,

Kyusyu Univ.², Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³)

○Kengo Harada¹, Mika Hamasaki¹, Atsuhiko Yajima², Masashi Hattori³,

Hirofumi Kawazumi¹, Masaharu Tsuji^{2,3}

【研究背景】

金属(Au や Ag など)のナノ微粒子は、量子サイズ効果によりバルク状態にはない特異な光学的、化学的、電気的特性を有しており、新規触媒やバイオセンサーとしての応用が期待されている。その中でも、ナノフレイムと呼ばれるナノサイズの中空構造は、微粒子単体には見られない物性を有しており、注目を集めている。金属ナノ微粒子の特性は組成、形状、サイズなど様々なファクターに依存するが、新規組成、形状のナノフレイムが作製できれば、従来にない特性を有した微粒子が得られる可能性が高い。

我々は、これまでトライアングル状の Ag ナノプリズムを種材料とし、Ag と Au、Pd 塩化物間でのガルバニック置換反応により中空のトライアングル形状を有する Ag-Au ナノフレイムおよび Ag-Pd ナノフレイムの合成について研究してきた。¹⁾本研究では、新たに Pt を材料とし、新規中空トライアングル状の Ag-Pt ナノフレイムの合成を目指した。²⁾

【実験方法】

室温水中で AgNO₃、クエン酸、H₂O₂、PVP、NaBH₄ を混合し、Ag ナノプリズムコロイド溶液を合成した。合成したコロイド溶液に H₂PtCl₆ 水溶液をモル比で Ag:Pt=10:1 または 10:3 となるように混合した 2 種類の溶液を、100℃、50℃、常温でそれぞれ加熱攪拌し、Ag-Pt ナノフレイムの合成を行った。ハロゲンである塩素を含まない(C₅H₇O₂)₂Pt 水溶液を用いた合成も行った。

得られた生成物の吸収スペクトルの時間変化を紫外可視近赤外分光計で解析するとともに、生成物のサイズ、形状、組成を透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(TEM-EDS)、X 線回析装置(XRD)で解析した。

【結果・考察】

Ag:Pt のモル比が 10:1 の混合溶液を 36 時間常温で攪拌して得られた Ag-Pt ナノフレイム(Fig. 1(a))では、Ag の残量が多く、プリズムの形状が残ったままであった。そこで、Ag のみを溶解するために

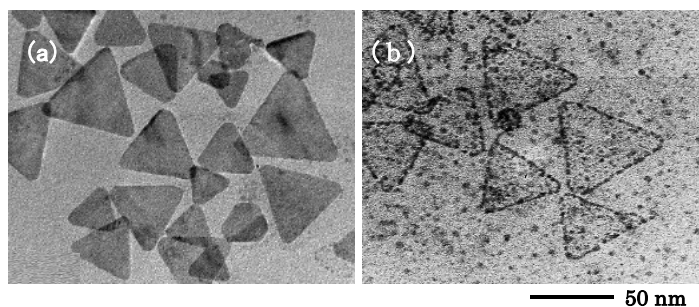


Fig. 1. Ag-Pt ナノフレイムの TEM 観察像.

(a)NaCl 洗浄前, (b)NaCl 洗浄後

NaCl 飽和水溶液を用いた洗浄を行うと、フレーム部分の Ag-Pt 合金以外の Ag が流出し、微粒子状の Ag-Pt がフレーム上に並んで形成された構造を得ることに成功した(Fig 1(b))。また、NaCl 洗浄前後の Ag-Pt 微粒子の EDS 分析結果より、フレーム中の Pt/Ag 元素比は洗浄前後で 15% から 97%(Fig 2)に上昇していることがわかった。合成時間を長くすることで、さらに Pt/Ag 比は増加していき、最終的に Pt が全て Ag と置換してフレーム構造が破壊されることも確認された。

Ag ナノプリズムと Ag-Pt ナノフレーム(NaCl 洗浄前後)の XRD 解析を行い、Ag ナノプリズム中において Ag-Pt 合金が形成される場所の推定を行った(Fig. 3)。Ag ナノプリズムや NaCl 洗浄前の XRD パターンには、Ag{111}面の強いピークとその両端に Ag の hcp 面のピークが観測された。一方、NaCl 飽和水溶液による洗浄後の Ag-Pt ナノフレームでは、Ag{111}面のピークが大きく減少する一方で、hcp 面のピークはほとんど減少せずに残っていることがわかった。

これらの結果より、NaCl 洗浄によって合金化されていない Ag{111}双晶面中の Ag が溶解される一方で、Fig. 3 に示すように Ag{111}, {100}面に挟まれた hcp 面においてガルバニック置換反応により Ag-Pt の合金化が優先的に起こり、NaCl 洗浄による溶解が生じずに hcp 面が薄いフレームとして残存することが示唆された。

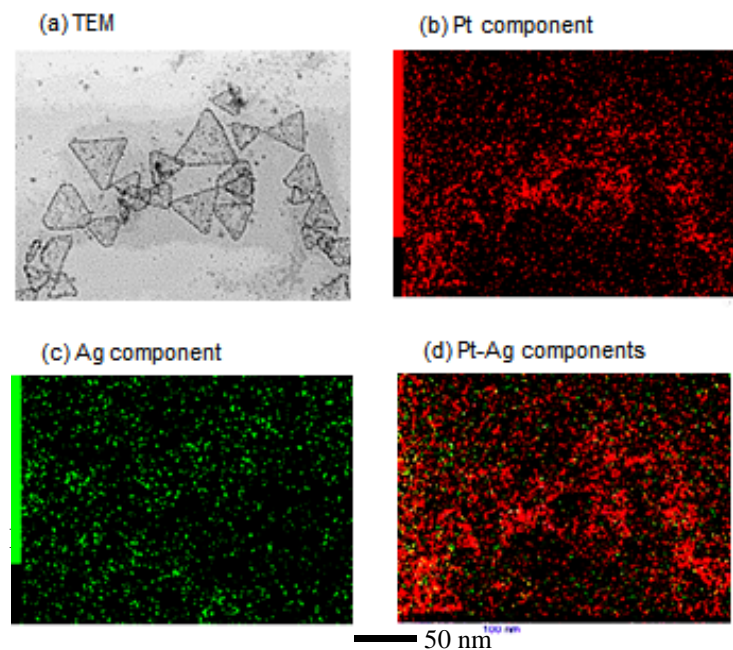


Fig. 2. NaCl 洗浄後の Ag-Pt ナノフレームの TEM, TEM-EDS 像

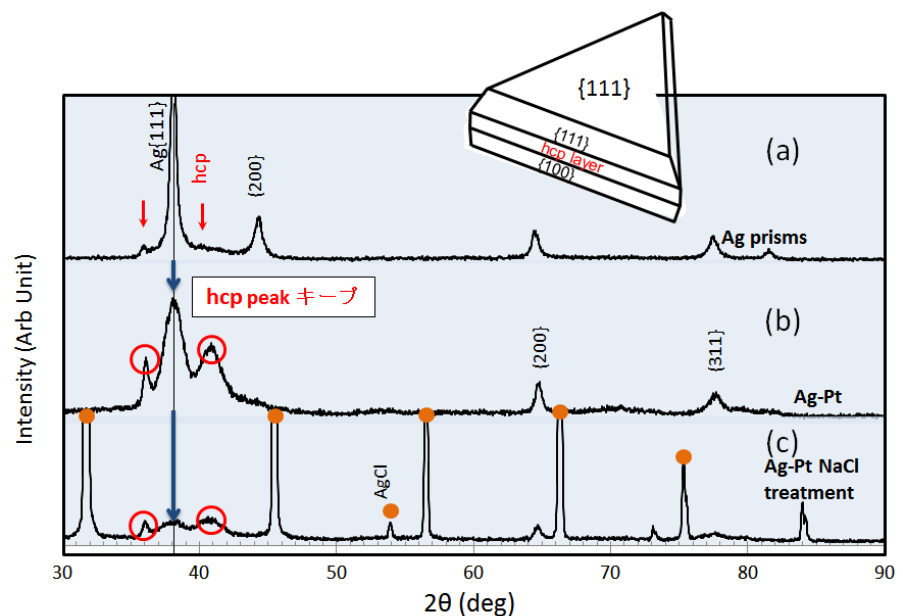


Fig. 3. (a)Ag プリズム, (b)NaCl 洗浄前, (c)NaCl 洗浄後の Ag-Pt ナノフレームの XRD パターン. (c)の●ピークは AgCl

- 1) M. Tsuji, M. Kidera, A. Yajima, H. Kawazumi et al., *CrystEngComm*, **16**, 2684 (2014).
- 2) M. Tsuji, M. Hamasaki, A. Yajima, H. Kawazumi et al., *Mater. Lett.*, **121**, 113 (2014).

1P037

局在表面プラズモン-励起子間強結合状態の電気化学電位制御

(北大院理¹, JSTさきがけ²) ○大貫温順¹, 長澤文嘉¹, 鈴木健太郎¹, 保田諭^{1,2}, 村越敬¹

Electrochemical tuning of strong coupling state between Localized Surface Plasmon and Exciton

(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²)

○Atsuyori Ohnuki¹, Fumika Nagasawa¹, Kentaro Suzuki¹, Satoshi Yasuda^{1,2}, Kei Murakoshi¹

【序論】

光照射下の金属微粒子近傍に誘起される局在表面プラズモン(LSP)による電場内に, エネルギーの近接した色素分子の励起子が存在すると強い共鳴状態が生じ強結合状態が形成される. この時分極の位相が同位相ならばエネルギーの安定化, 逆位相ならば不安定化された2つのモードが形成され, エネルギー分裂 $\hbar\Omega_R$ が生じる. これは真空ラビ分裂と呼ばれ, 異なるモード形成による光吸収・発光特性の変調[1]や, 新規化学反応経路の形成が期待されるが, その結合状態を制御する手法は限られている. 本研究は系の電気化学電位制御を制御手法として, 電位に依存した金属微粒子の電子密度変化に起因する局在プラズモン共鳴エネルギーの変調や, 色素の酸化還元に伴う分子数変化による双極子強度変化によって, 強結合状態を任意に変調することを試みた. この手法により系の光学特性や化学反応性の自在制御が可能になる.

【実験】

Polystyrene (PS)ビーズの単層最密構造を, 親水化処理を行った導電性ガラス上へ構築し, Angle resolved nanosphere lithography (AR-NSL)法により, 角度を変えてAgを2回蒸着することによりPSビーズの間隙にAgの2量体構造を形成した(図1(a), (b)). 本手法では蒸着角度を変更することによって間隙距離を制御し, 異なるプラズモン共鳴エネルギー(E_{LSP})を有する構造体を形成することが可能である.

作成した基板に対し, 高い振動子強度を持ち, 電気化学的に酸化還元状態が制御可能な Nile Blue A 分子(図1(c)) の 10 μ M 水溶液を微量ずつ基板上に担持, 乾燥させる操作を繰

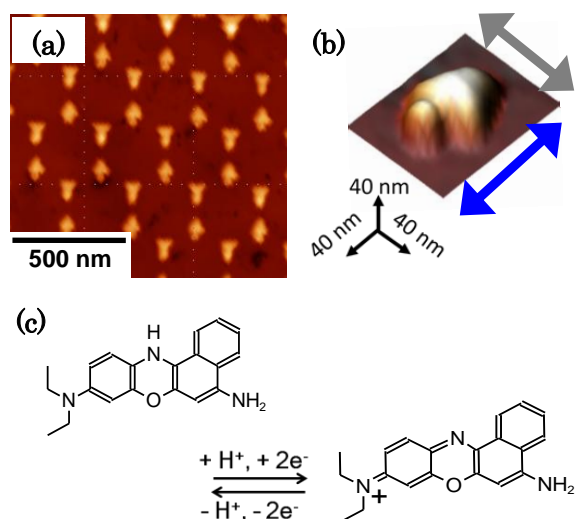


図1. (a) Ag 2量体構造の AFM 像, (b) AFM 像の立体図, (c) Nile blue A の酸化還元体の構造式.

り返すことで色素担持基板を作成した。また、異なる E_{LSP} を持つ基板に Nile Blue A 分子を担持し、 $\hbar\Omega_R$ の評価を行い強結合状態の形成を確認した。この色素担持基板を作用極に、対極に Pt 板、参照極には Ag / AgCl 電極を用いて、0.1 M NaClO₄ 水溶液中にて電気化学電位を制御し、*in-situ* 消光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

図 2 に Nile blue A 担持量を変化させて測定した Ag 2 量体基板の消光スペクトルを示す。比較のため、Nile Blue A 溶液、Ag 2 量体構造の消光スペクトルも示した。それぞれ共鳴波長の短波長側と長波長側に消光極大が確認され、エネルギー分裂が確認された。さらに、色素担持量の増大に従って、2つのモード間のエネルギー分裂幅 $\hbar\Omega_R$ の増大が確認された。

図 3 に Ag 2 量体における基板のプラズモン共鳴エネルギーに対する分裂エネルギーの反交差プロットを示す。 E_{LSP} と励起子のエネルギー(E_{Ex})が近接した 2.0 eV 付近において、最も大きな $\hbar\Omega_R$ が観測され、本系における強結合状態の形成が確認された。

以上より、初めて Nile Blue A を用いた強結合状態形成を行い、色素担持量および Ag 2 量体構造制御によりその制御を可能とした。

さらに本系を用いて電気化学電位制御下において、エネルギー分裂幅が Nile Blue A の酸化還元電位において変化する様子が確認され、電気化学電位による強結合状態制御に成功した。

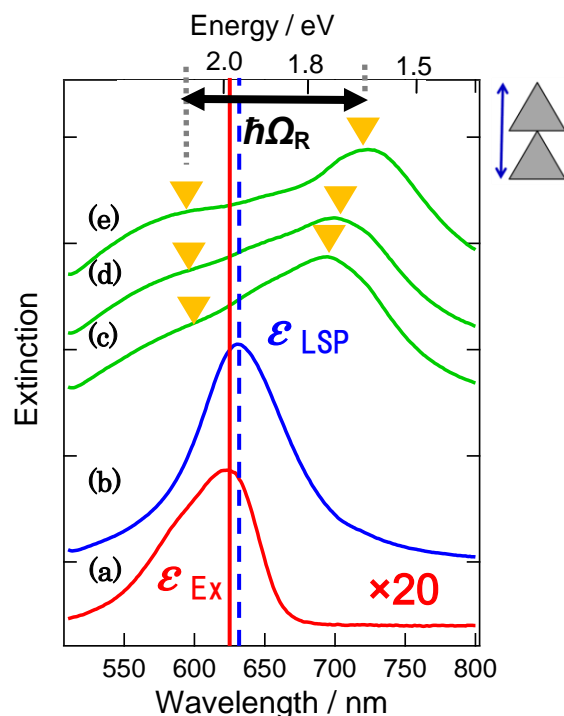


図 2. Ag 2 量体基板における消光スペクトルの Nile blue A 担持量依存性. (a) Nile Blue A の吸収スペクトル, (b) Ag 2 量体構造の消光スペクトル, (c) 0.32, (d) 0.64, (e) 0.96 nmol cm⁻² Nile Blue A 担持 Ag 2 量体の消光スペクトル。

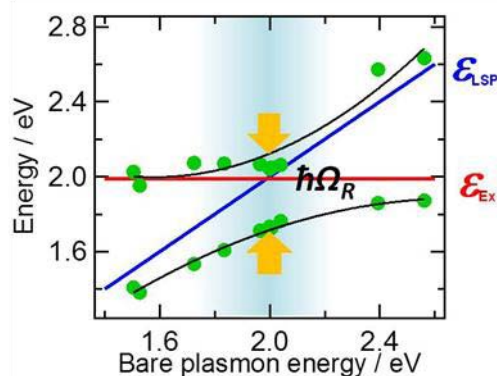


図 3. Ag 2 量体におけるプラズモンエネルギーに対する分裂後のエネルギー準位の反交差プロット。

【参考文献】 [1] F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 14-19.

1P038

フェロセン-ニッケラジチオレン接合分子のプロトン化・酸化応答

(東大院理) ○田主陽・草本哲郎・服部陽平・高田健司・西原寛

The proton and electron responses of ferrocene-nickelladithiolene hybrid

(Univ. of Tokyo) ○Akira Tanushi, Tetsuro Kusamoto, Yohei Hattori, Kenji Takada, Hiroshi Nishihara

【序】

当研究室では、特徴的な電子状態に基づく様々な物理的・化学的性質を有するメタラジチオレン錯体に対し新たな機能部位を導入することで、新奇な物性・機能を創成することを目指している^{1,2}。その中でも我々はフェロセン・メタラジチオレンという2種類の酸化還元活性部位を含む金属錯体 Ni(dppe)(FcS₄dt)に注目し、酸化還元のみならずプロトン(H⁺)付加に対しても可逆な応答を示すことを見出した。この錯体では電子とプロトンという2種類の外部刺激を組み合わせることにより分子構造・電子状態が制御できると期待される。本発表では Ni(dppe)(FcS₄dt)のプロトン化・酸化応答およびそれらの連動機能(図1)について、NMR・ESR・UV-vis-NIRスペクトル測定等の実験結果から明らかになった詳細を報告する。

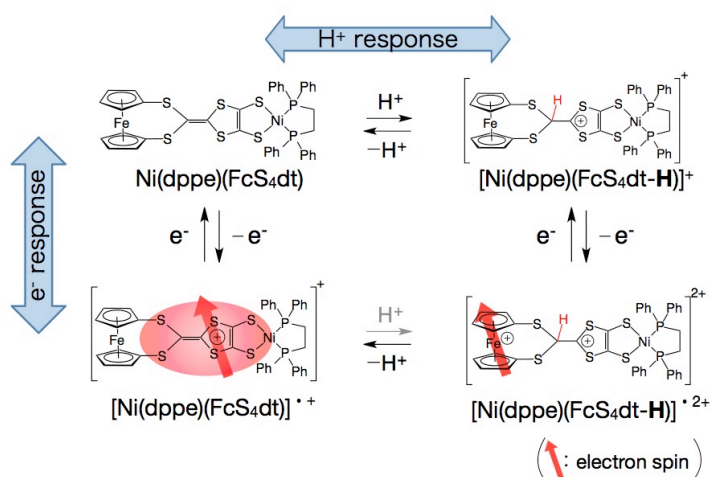


図1 Ni(dppe)(FcS₄dt)の電子—プロトン応答図

【実験】

新規錯体 Ni(dppe)(FcS₄dt)を合成し、¹H NMRスペクトル、MALDI-TOF MS、元素分析によって同定した。

Ni(dppe)(FcS₄dt)へのH⁺付加反応の詳細を調べるため、錯体のCDCl₃溶液に過剰量の酸(TfOH)を加えた際の¹H NMRスペクトルの変化を測定した。また、プロトン応答の可逆性を調べるため、ジクロロメタン溶液中において酸および塩基を加えた際のUV-vis吸収スペクトルの変化の測定を行った。

Ni(dppe)(FcS₄dt)の酸化応答について調べるため、錯体のジクロロメタン溶液に酸化剤を加えた際のUV-vis-NIR吸収スペクトル変化、ESRスペクトルの測定を行った。また、Ni(dppe)(FcS₄dt)溶液のサイクリックボルタンメトリーを測定した。

さらに電解質(*n*-Bu₄NPF₆)を加えたジクロロメタン溶液中でH⁺付加体[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺に対して一当量の酸化剤を加え、233 K, 293 Kの2つの温度においてUV-vis-NIR吸収スペクトルの測定を行い、また4.7 KにおいてESRスペクトルの測定を行った。

【結果と考察】

Ni(dppe)(FcS₄dt)の CDCl₃ 溶液に酸 (TfOH) を加えて ¹H NMR スペクトルを測定すると、付加した H⁺に由来するピークが 6.15 ppm に現れた。このシフト値からジチオレン部位の炭素間二重結合にプロトンが付加した[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺の生成が示唆された(図 1)。この H⁺付加反応の可逆性は吸収スペクトル測定により確認された。

Ni(dppe)(FcS₄dt)の一電子酸化体[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺は不対電子が π 共役メタラジチオレン部位に非局在化した π ラジカルであることがサイクリックボルタンメトリーおよび ESR スペクトル測定により示唆された。また、[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺溶液の吸収スペクトルではフェロセン—メタラジチオレン部位間の分子内電荷移動に基づく吸収帯が近赤外領域に観測され (図 2)、両部位間に電子的相互作用があることが示された。

プロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺を検出するため、233 KにおいてH⁺付加体[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]⁺の溶液に対し一当量の酸化剤を加えたところ、フェロセニウム部位に帰属される弱い吸収が800 nm付近に現れた (図2青)。この結果ならびに4.7 Kにおけるプロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺のESR測定においてフェロセニウムに特徴的なシグナルが観測されたことから、プロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺はフェロセン部位にスピンの局在化したラジカル(図1)であることが明らかとなった。この[Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺の溶液を293 Kまで加熱したところ、吸収スペクトルが劇的に変化し、近赤外領域に特徴的な吸収帯が現れた (図2赤)。この吸収スペクトルはNi(dppe)(FcS₄dt)の一電子酸化体[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺の吸収スペクトル (図2黒) と同一であった。この結果は室温においてプロトン化一酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺が不安定なためにプロトン脱離を起こし、一電子酸化体 [Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺が生成していることを示している。

以上の結果は、電子とプロトンという2種類の外部刺激の連動によりスピン密度分布の異なる2種類のラジカルの生成を制御でき、また温度変化によってスピン状態の異なるラジカル間の変換を行うことができるという結果を示している。

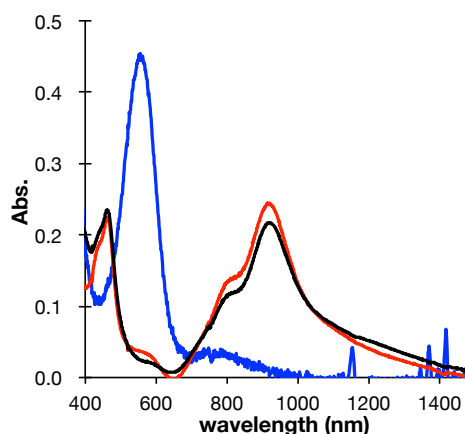


図 2 233 K での Ni(dppe)(FcS₄dt-H)]²⁺ (青線) およびこれを 293 K まで昇温した時の吸収スペクトル(赤線)。室温での[Ni(dppe)(FcS₄dt)]⁺の吸収スペクトル (黒線)

【参考文献】

1. Kusamoto, T.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13844.
2. Kusamoto, T.; Takada, K.; Sakamoto, R.; Kume, S.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12102.

1P039

チオフェン二置換体のシリカゲルナノ細孔内における熱挙動
(日大院・総合基¹, 日大・文理²)

○酒井瞬¹, 井上侑子², 野口渉¹, 名越篤史², 藤森裕基²)

Melting behaviors of disubstituted thiophene solid-solution systems in silica-gel nano-pores

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon Univ.¹,
Department of Chemistry College of Humanities and Sciences²)

○Shun Sakai¹, Yuko Inoue², Sho Noguchi¹, Atsushi Nagoe², Hiroki Fujimori²

【緒言】

チオフェン系の物質は、結晶相においてガラス転移を示す興味深い物質である。平面型のチオフェン二置換体である 2,5-dibromothiophene (BBT), 2,5-dichlorothiophene (CCT) の二成分混合系が、固溶体を形成することが以前の研究からわかっている。本研究では、示差走査熱量分析(DSC)により、 $(\text{BBT})_{1-x}(\text{CCT})_x$ の二成分混合系が、ナノメートルサイズのシリカゲル細孔内においてどのような熱的挙動を示すかを調べた。固溶体の融解において、その吸熱ピークの幅は相分離過程に依存する。各昇温速度における純物質の融解ピーク幅との比較から、それぞれの組成比における融点とその温度幅を見積もり、相図作成、過剰熱力学量の算出、それらの比較を行った。

【実験】

BBT、CCT は和光純薬工業から購入し、減圧下で精留した。二成分系の混合組成比を CCT モル組成 x ($x = 1.0, 0.72, 0.48, 0.33, 0$) に調製し、試料として用いた。富士シリシア化学社製シリカゲル CARiACT Q30 (細孔径 27.2 nm) に充填した試料とバルク試料の DSC 測定を、パーキンエルマー社製 DSC8500 を用いて行った。低温で結晶化させ安定相へ転移させたのち、昇温速度を 4 Kmin^{-1} 、 10 Kmin^{-1} 、 20 Kmin^{-1} で測定した。試料量は、バルク試料は約 7 mg、細孔内試料は約 3 mg になるように調製した。

【結果・考察】

図 1 は、バルクの $(\text{BBT})_{1-x}(\text{CCT})_x$ 二成分系の全組成領域における DSC 測定結果の比較である。各混合比において、昇温速度 (4 Kmin^{-1})、試料量 (約 7 mg) を固定している。それぞれの混合比において、固溶体の融解にともなう吸熱ピークは 1 つしか観測されず、混合物において固溶体が形成されることが確認された。固溶体の融解ピークは、純物質の融解ピークと比較して、ピークの温度幅が広がっている。融解熱には大きな差が見られないため、固溶体が融解する際に相分離を引き起こしていることが分かる。また、同様の実験を昇温速度を変えて行った。その結果、昇温速度の増大にともない融解ピークの温度幅の差は小さくなり、固溶体の相分離過程が昇温速度に依存することが示された。

図2は、この二成分混合系をシリカゲル Q30 に充填した試料の DSC 昇温測定結果を示す。バルク試料と同様に測定速度(4 Kmin⁻¹)と試料量(約 3 mg)を、一定とした。細孔内においてもバルク試料と同様に、全混合比において単一の融解ピークを観測し、固溶体が形成されることが見出された。細孔内試料の融解温度は、バルク試料に比べて低温側にシフトした。また、細孔内の純物質の融解ピークは、バルク試料と比較して、よりブロードになった。これは、シリカゲルの細孔径分布に起因すると考えられる。一方、細孔内では、混合物の形成する固溶体の融解ピークは、純物質の融解ピークと比較して大きな変化はしなかった。このことは、シリカゲル内では、昇温速度 4 Kmin⁻¹でも、ほとんど相分離を起こさないことを示しており、細孔に入れることでほぼ固相、液相の共存領域がなくなると考えられる。このことは、細孔中で分子の拡散運動が抑制されていることを示している。

次に、相図より固相-液相間の等ギブズエネルギー温度を見積もり、測定された融解熱から過剰熱力学量の算出を行った。まず、それぞれの混合比におけるバルク状態と細孔内充填時の融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ と融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S$ を算出した。 $\Delta_{\text{fus}}H$ 、 $\Delta_{\text{fus}}S$ を比較すると、細孔内に充填した方が低い値をとることがわかった。 $\Delta_{\text{fus}}H$ 、 $\Delta_{\text{fus}}S$ の理想混合の挙動との差を過剰エンタルピー ΔH^E 、過剰エントロピー ΔS^E として算出した。その結果、細孔中では、 ΔH^E 、 ΔS^E は大きくなることを見出された。これは、細孔中では、固溶体中の2成分が均一に混ざりにくくなっているためと考えられる。

最後に、求めた過剰エンタルピー ΔH^E 、過剰エントロピー ΔS^E を用いて、過剰ギブズエネルギー ΔG^E を算出し、比較した。 ΔG^E は、固溶体の安定性の尺度である。その結果、バルク状態と細孔内では、ほぼ等しい値を取ることが見出された。 ΔH^E 、 ΔS^E が異なるのに対し、 ΔG^E が等しい値をとるのは、理由は不明だがとても興味深い結果である。

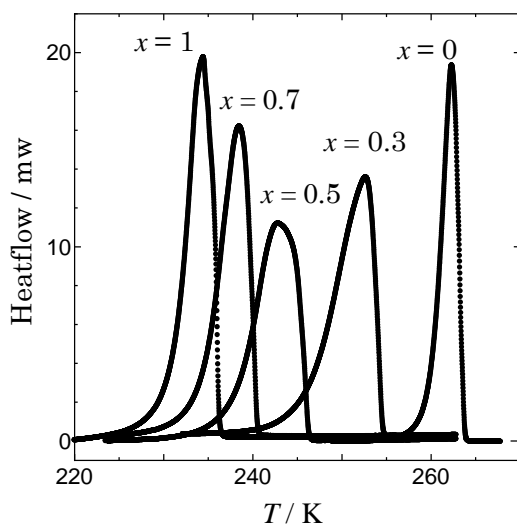


図1. バルク状態における (BBT)_{1-x}(CCT)_x の融解挙動。

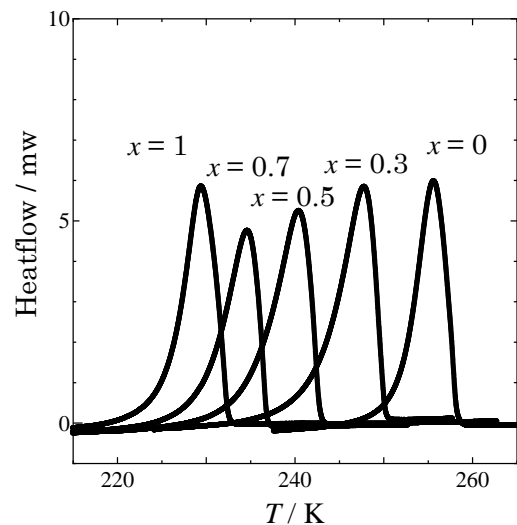


図2. Q30に充填した (BBT)_{1-x}(CCT)_x の融解挙動。

タンデムファブリー・ペロー干渉計を用いた フーリエ変換型2次元励起スペクトル観測システム

(神戸大*, 畿央大**) 安西宇宙*, 冬木正紀**, 和田昭英*

Fourier Transform Two Dimensional Excitation Spectrometer by using Tandem Fabry-Pérot Interferometer

(Kobe Univ.*, Kio Univ.***) Hiroshi Anzai*, Masanori Fuyuki**, ○Akihide Wada*

序論】 光化学的な反応では、1光子励起だけでなく、1光子励起された準位や励起後に緩和した準位からのさらなる励起や脱励起といった多光子や多段階の過程を経た反応経路も存在する[1]。したがって、光化学反応を理解して制御するためには、そのような複雑な光反応経路のネットワークの全体像に関する知見が必要である。光反応ネットワークの全体像を俯瞰するためには、1光子励起だけでなくネットワークに関与する様々な励起波長を検出する必要がある。我々はそのための一つの方法として、白色光を励起光として、それを掃引型のファブリー・ペロー干渉計に通して波長ごとに異なる周波数で強度変調をかけることで波長ごとに異なるマーキングを施した後に試料に照射し、生じたイベントの信号強度の示す強度変動の周波数からそのイベントに関与する励起波長を検出できると考えた。しかし、液相における通常の吸収スペクトルのバンド幅から考えて、励起に変調を掛けるには干渉計のフリンジ間隔を 100THz 以上にする必要がある。その領域のフリンジ間隔を得るためには $0\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ の範囲でミラー間隔(共振器長)を掃引する必要があり、そのようなミラー間隔を持った FPI の作製は非常に困難である。

本研究では、ファブリー・ペロー干渉計を直列につないだタンデムファブリー・ペロー干渉計にすることでこの問題を克服した。干渉計を直列につなぐことで、その透過光強度には2つの干渉計のビート成分を含むようになり、実効的なミラー間隔として $-2\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ に相当する範囲での掃引が可能システムの開発に成功した。発表では作製したシステムの詳細と、そのシステムを発光観測に用いることで得られる2次元発光励起スペクトルにより、励起状態における分子間エネルギー移動を観測した結果について報告する。

システム構成・測定原理】 作製した測定システムの構成を図1に示す。励起用の白色光源(本研究ではXeランプ、朝日分光、MAX-302型[可視領域])からの光をレンズでコリメートした後に、直列に配置した2つのファブリー・ペロー干渉計(FP-1、FP-2)を通過させて、その透過光を試料に集光照射する。ここでFP-1はそのミラー間隔 L_1 は固定してあり、一方FP-2は片方の鏡をピエゾ駆動ステージ

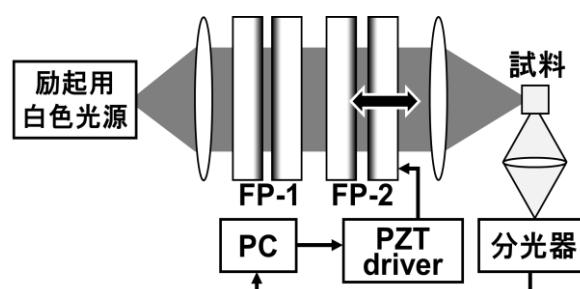


図1. システム構成

(Piezosystem jena 社、NV40/1-CLE)に固定して、最小で 10nm 間隔で移動させることができる。測定では、FP-2のミラー間隔 L_2 をFP-1のミラー間隔 L_1 をまたぐように掃引し、各 L_2 毎に試料からの発光スペクトルを分光器(Ocean Photonics 社、USB-4000)によりモニターすることで2次元インターフェログラムを得ることができる。本研究では、FP-1のミラー間隔 L_1 は $20\ \mu\text{m}$ に固定し、FP-2のミラー間隔 L_2 は $20\ \mu\text{m} \pm 2\ \mu\text{m}$ の領域 ($18\ \mu\text{m} \sim 22\ \mu\text{m}$) を 30nm 間隔で掃引した。そうして得られた2次元インターフェログラムにおいて、各モニター波長毎に、2つの干渉計のミラー間隔の差 $\Delta L (= L_1 - L_2)$ に関してフーリエ変換を行い2次元励起スペクトルを得た。

結果・考察】 原理検証実験として、試料の代わりに散乱板を使って光源の Xe ランプの発光スペクトルを観測した。そこで得られた2次元インターフェログラムを図2に示す。横軸が分光器で観測するモニター波長で、縦軸が ΔL である。また、図3には図2の赤い破線(a)～(d)で示した ΔL における透過スペクトルを示す。図2より、透過光スペクトルは FP-1 で決まるプリング間隔を持ち、FP-2 を掃引することで各プリングの波長が異なる周波数で強度変調をされていることが分かる。また、図3より、 $\Delta L = 0 \mu\text{m}$ の付近[(a), (b)]では、ほぼ可視光全域の広い領域に渡って同時に強度の増減が起きているのが確認された。一方、 ΔL の増加[(c), (d)]にしたがって、変調の位相がずれているのが分かる。以上の結果から、 $\Delta L = 0$ 付近の領域を使うことで、吸収ピークの幅が 100THz 以上の幅広い場合でも変調が可能であると考えられる。図4には図2の2次元インターフェログラムをフーリエ変換して得られる発光スペクトルを示した。横軸がモニター波長で、縦軸は周波数である。光源の発光をそのまま観測しているため、モニター波長の周波数に相当するところに信号があることが分かる。また、信号の上下にサテライトピークが観測されているのは、インターフェログラムの干渉信号を矩形的に切り取っているために現れた信号であり、アポダイゼーションをかけることで除去できるものである。

図5に Coumarin480 (C480) と DCM の混合メタノール溶液に関する2次元励起スペクトルを示す。モニター波長 495nm に観測される信号は 695THz (432nm) の光で励起された C480 の発光であり、モニター波長 613nm、周波数 602THz (498nm) に観測される信号は 498nm 光で励起された DCM の発光である。スペクトル下部の斜めの信号は励起光の迷光の信号である。一方、スペクトル右上の赤破線で囲んだ信号に関しては、C480 の発光領域と DCM の吸収領域が重なっていることから、C480 の発光を吸収して励起された DCM からの発光か、または C480 の励起状態からの直接のエネルギー移動による DCM からの発光によるものと考えられる。以上の結果から、本研究で構築した2次元励起スペクトル測定が単なる1光子過程だけでなくエネルギー移動を含んだ過程の検出に有効であることが示された。今後は、probe 光を使った過渡吸収や、コヒーレント白色光等の複数の励起光を用いた多光子/多段階過程の検出を行っていく予定である。

[1] M.Fuyuki, *et al.*, *RSC Adv.*, **3**, 7313 (2013); K.Furuta, *et al.*, *Chem. Phys.*, **42**, 418(2013).

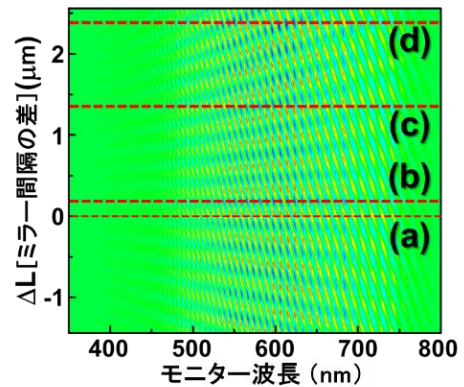


図2. Xe ランプの発光の2次元インターフェログラム。

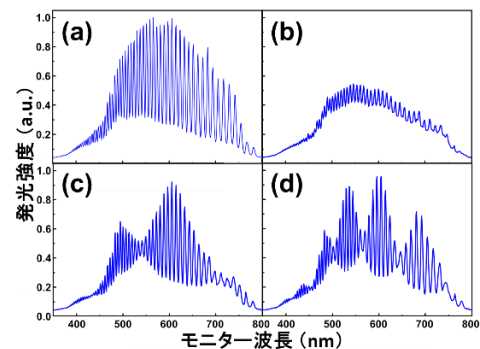


図3. 図2の各ミラー間隔の差 (ΔL) における透過スペクトル。

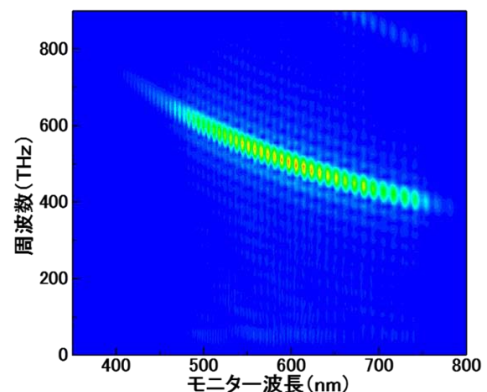


図4. 図2のインターフェログラムから得られる Xe ランプのスペクトル

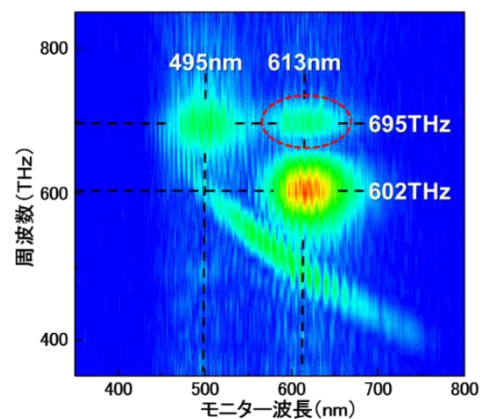


図5. C480 と DCM の混合溶液の2次元励起スペクトル