

減衰全反射遠紫外分光法による凝縮相中の
分子間相互作用による電子状態の変化
(近畿大・理工) ○森澤勇介

Study of electronic states for molecules in condensed phase by using
attenuated total reflectance spectroscopy in the far-UV region

(School of Science and Engineering, Kindai Univ.) ○Yusuke Morisawa

分子の電子状態を観測する方法として、価電子励起状態へ励起する紫外の吸収分光は最も簡便な方法である。許容電子遷移のモル吸光係数 ϵ は $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ 程度あり、高感度が必要となる低圧気相・希薄溶液に対する有効な分光手法の一つである。しかし、遠紫外 (FUV; ここでは 200nm より短波長の領域を遠紫外と呼ぶ) 領域においては、溶媒も含めたほとんどのすべての分子が許容電子をもち、凝縮相を観測するためには溶媒も含めて吸収飽和しない手法が必要である。中赤外領域も同様の凝縮相に対する観測の困難さがあるが、減衰全反射 (ATR) 法の開発により、簡便な凝縮相観測が実現された。FUV 分光についても、2007 年にサファイア内部反射部材を用いた ATR 法、いわゆる ATR-FUV 法が東らによって開発された[1]。この開発によって、これまでに純液体、溶液、高分子固体など多くの分子の FUV 領域に観測される価電子励起状態への遷移による吸収スペクトルが観測されてきた[2]。本発表では、これまでに ATR-FUV により明らかになってきた凝縮相分子について、その分子間相互作用による電子状態の変換に焦点を当てる。特に、近年観測された、低温固体におけるアルカン分子の電子状態の変化についておよび、イオン液体中のイオン間の相互作用による電子状態の変化について発表する。

アルカンは分子間相互作用が弱く比較的不活性な分子であるが、一方で炭素数に関して結晶構造の偶奇性が現れたり、表面凍結といった他の分子にない現象が観測されたりと凝縮相中での物性変化が注目される分子である。観測された液体アルカンの第一電子遷移バンドピークは 147-151 nm (8.4~8.2 eV) であり、ショルダーとして低エネルギー側に観測される HOMO-LUMO 遷移においても、165 nm (7.5 eV) である[3]。我々は、n-テトラデカンの低温固体中において、

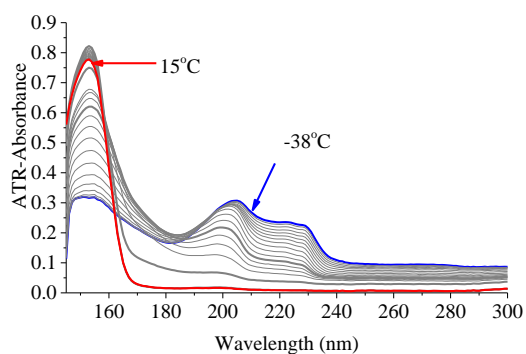


Fig.1 n-テトラデカン-38°C~15°Cまでの温度上昇による ATR-FUV スペクトル変化

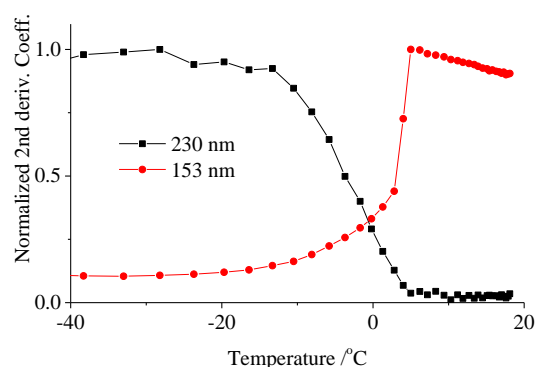


Fig.2 各波長における最大値で規格化した 2 次微分係数の温度依存性

Fig1 に示すように、アルカンの HOMO-LUMO ギャップが紫外域である 230 nm (5.4 eV) まです長波長シフトすることを発見した[4]。また、この長波長に観測される吸収バンドは n-テトラデカンの融点以下において、液体の吸収が減少したのち見られるようになることがわかった。(Fig. 2) 紫外領域に相当する波長の光によって、アルカンへエネルギーが供給できることになれば、新たな反応パスへの第一段階となる可能性もあり興味深い。そこで、その他のアルカンについても同様の現象が見られるのかについて、実験を行ったので報告する。

室温イオン液体 (RMILs) はその電子の働きに関連した用途で広く用いられる。よって、その電子状態は RMILs の性質を知るうえで重要となる。このようなことから、RMILs の電子状態は紫外可視分光、光電子分光、軟 X 線分光など様々な分光法で研究されている。これまでに、液体中で HOMO はカチオンに局在化することは知られている。しかし、測定できる分子の条件が限られるため、系統的な理解には至っていない。最近田邊らによって、ATR-FUV による PF₆⁻, BF₄⁻ をアニオンとするイミダゾリウム系イオン液体についての電子状態研究が行われた[5]。その結果、スペクトルはカチオン・アニオンそれぞれ単体の量子化学計算の比較によって説明可能であり、観測された FUV スペクトルはイオン内の電子遷移であると結論づけた。最近、ハロゲン化物イオン (X⁻=Cl⁻, I⁻) をアニオンとし、カチオンは 1-hexyl-3-methylimidazolium で構成される室温イオン液体 [C₆mim]⁺[X]⁻ の ATR-FUV スペクトルを測定した。(Fig.3 (a)) これらのスペクトルにおいては、ハロゲン化物イオンを含む水溶液に見られる Charge Transfer to Solvent (CTTS) バンドに近い波数にアニオン独自の吸収が見られた。スペクトルの帰属を行うために、Cl⁻ を [C₆mim]⁺ の周囲の異なる位置に配置した量子化学計算を行った結果、Cl⁻ の位置によって FUV スペクトルが異なることが明らかになった (Fig. 3(b), (c))。このことは [BF₄]⁻ などの分子性アニオンよりもハロゲン化物アニオンのほうが強くカチオンの電子状態に影響を与えることを示唆した。これらの違いとスペクトル変化と電子状態変化について考察する。

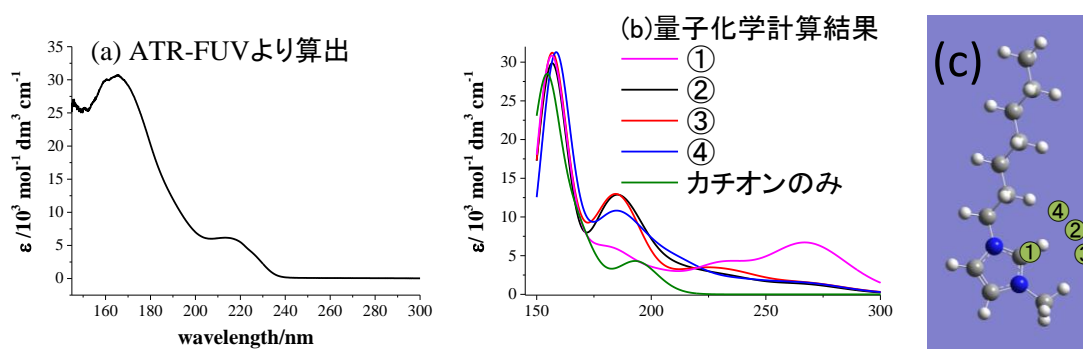


Fig. 3 [C₆mim]⁺[Cl]⁻ について得られた FUV スペクトル。(a) ATR-FUV スペクトルから得られた実験値、(b) [Cl]⁻ の位置の異なる量子化学計算結果、(c) (b) における [Cl]⁻ の位置

参考文献

- [1] Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y., *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, 78, 103107.
- [2] Morisawa, Y.; Ehara, M., "Far- and Deep- Ultraviolet Spectroscopy." Ozaki, Y.; Kawata, S. Ed. Springer, **2015**, 29-54
- [3] Morisawa Y.; Tachibana S.; Ehara M.; Ozaki Y., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 11957-11964
- [4] 森澤勇介、立花慎、江原正博、池羽田晶文、尾崎幸洋、第9回分子化学討論会、**2015**、東京、4D07
- [5] Tanabe, I.; Kurawaki, Y.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, DOI: 10.1039/C6CP02930B

A THz Vibrational Signature of Symmetry-breaking Structure of a Crystalline Polymer System

Feng Zhang,¹ Houn-Wei Wang,² Keisuke Tominaga,¹ Michitoshi Hayashi,² Sunglin Lee,³ and Takashi Nishino³

¹Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

²Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University, 1 Roosevelt Rd. Sec. 4, Taipei 10617, Taiwan

³Departments of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

[Introduction] Terahertz (THz) vibrational spectroscopy has provided a new experimental dimension for studying non-covalent interactions. Among many subjects that may attract a chemist's interest, one prominent is chirality. Non-covalent interactions are by nature electric force which has been known to conserve parity. Therefore, two enantiomorphous systems with different chirality should show the same vibrational spectra. However, for the racemic systems in which molecules or polymers with different chirality coexist, the conservation of chiral symmetry is not self-evident, and should be subjected to rigorous verifications whenever new experimental observations are available.

Poly(lactic acid) stereocomplex (scPLA), consisting of an equal amount of poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(D-lactic acid) (PDLA), represents a typical racemic polymer system which can be relatively easily prepared with high crystallinity (larger than 70%).¹ Evidences in X-ray diffraction experiments have indicated that PLLA and PDLA adopt a lateral packing conformation in the crystalline regions of scPLA. Based on an assumption that PLLA and PDLA preserve a perfect chiral relation, and each of them adopt a 3_1 -helical conformation, the crystalline regions of scPLA have been proposed to adopt $R3C$ space group (Figure 1).^{2,3} We have in this work optimized the crystal structure of scPLA by preserving and fully relaxing the $R3C$ symmetric restriction, respectively. Through examining the reproduction of THz modes by the two sets of geometries, we will verify whether the $R3C$ space group is a good symmetric restriction for scPLA, or in other words, whether the chiral symmetry is conserved.

[Experiment and simulations] A THz spectrum of scPLA was recorded by a THz time domain system (Aispec, Japan) at 78 K. Solid-state DFT simulations were performed in the CRYSTAL14 software package by complementing the periodic boundary condition. Based on the $R3C$ -crystal structure of scPLA determined by the X-ray diffraction method, we performed geometry optimizations under the $R3C$ and $P1$ space groups, respectively. Note, in the $P1$ -geometry optimization, all the symmetric restrictions on atomic coordinates were removed. The B3LYP-D* functional was used for both the $R3C$ - and $P1$ -simulations. For the $R3C$ case, Gaussian's 6-311G(d,p) basis set was used; an integration grid in reciprocal space (6, 6) and an accurate control for bielectronic integral (8, 8, 8, 8 16) were employed. For the $P1$ case, Gaussian's 6-31G(d,p) basis set was employed concerning the significant increase of computational cost induced by reducing the

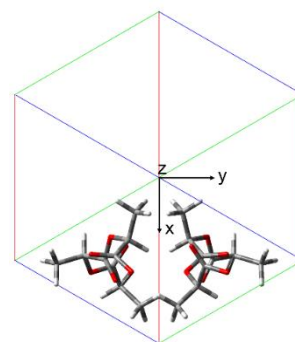


Figure 1 Packing conformation of scPLA within one primitive cell with $R3C$ space group.

symmetric order; a smaller grid (3, 3) and a lower accuracy control (6, 6, 6, 6, 12) were used. All other computational parameters were used as the default values without specification. Frequency calculations were performed under the harmonic assumption. Infrared intensities were calculated through a periodic coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) or Kohn-Sham (CPKS) analytical approach.

[Results and Discussion] The upper panel of Figure 2 shows the THz spectrum of scPLA; four bands have been resolved.⁴ All the four bands show determinant polarizations (not shown); so they should originate exclusively from the crystalline regions of scPLA. The middle and bottom panels of Figure 2 show the IR-active normal modes reproduced with *R3C*- and *P1*-geometries, respectively. Clearly, the *R3C*-geometry predicts only three bands; while the *P1*-geometry reproduces all the four bands, whose assignments to experimental bands can be made unambiguously (it is worth noting that the discrepancy of frequency is mainly due to the ignorance of anharmonicity in simulation). This observation indicates that *R3C* space group is not a good symmetry restriction, and symmetry-breaking is an intrinsic property of the crystalline regions of scPLA.

We first examine the violation of the 3_1 -helical symmetry for PLLA and PDLA, as shown in Figure 3 (a) and (b), respectively. Compared with PLLA, PDLA exhibits a slightly stronger derivation from the 3_1 -helical conformation. We then examine the structural disparity between PLLA and PDLA at the configuration and conformation levels, as shown in Figure 3 (c) and (d), respectively. The disparity is slightly larger at the conformational level than that at the configurational level, as a result of the imbalanced violation of the 3_1 -helical symmetry between PLLA and PDLA.

The above analysis results implies that the solution of the Kohn-Sham function in the scPLA system does not conserve chiral symmetry, despite the non-covalent and covalent interactions conserve parity; therefore this observation should be regarded as an emerging phenomenon.⁵ It is unclear whether this finding represents a special case of scPLA or it has general implications for other racemic polymer or molecular systems.

Reference

1. H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, 2005, 5, 569-597.
2. T. Okihara, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, H. Tsuji, S. H. Hyon and Y. Ikada, *J Macromol. Sci. Phys.*, 1991, B30, 119-140.
3. L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali and B. Lotz, *Polymer*, 2000, 41, 8909-8919.
4. F. Zhang, K. Tominaga, M. Hayashi, H. W. Wang and T. Nishino, *40th IRMMW-THz conference*, 2015
5. P. W. Anderson, *Science*, 1972, 177, 393-396.

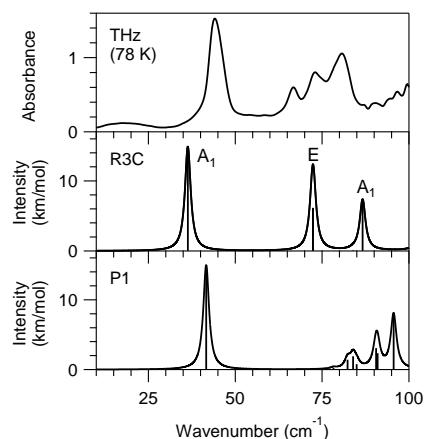


Figure 2 Comparison between a THz spectrum (bottom) of scPLA and IR-active normal modes simulated with *R3C* (middle) and *P1* (bottom) space groups. Lorentzian line shapes with a half-width at half-maximum=2.0 cm^{-1} are convolved into all simulated modes to provide a visual guide.

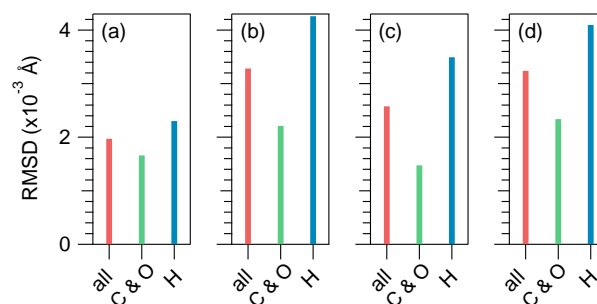


Figure 3 Evaluations of symmetry breaking for the *P1*-geometry of scPLA. Panel a and b examine the RMSD-violation of the 3_1 -helical symmetry for PLLA and PDLA, respectively. Panel c and d examine the RMSD-structural-disparity for the constitutional and translational repeating units, respectively. RMSDs in each panel are examined with respect to all atoms, carbon and oxygen, and hydrogen, respectively.

時間分解テラヘルツ分光法によるジケトピロロピロール連結 テトラベンゾポルフィリン薄膜の電荷キャリアダイナミクス

(神戸大学分子フォト¹, 神戸大院理², 奈良先端大物質³)

○太田 薫¹, 床次 俊郎², 高橋 功太郎³, 田村 悠人³, 山田 容子³, 富永 圭介^{1,2}

Charge carrier dynamics in diketopyrrolopyrrole-linked tetrabenzoporphyrin
thin films studied by time-resolved terahertz spectroscopy

(Kobe Univ.¹, NAIST²) ○Kaoru Ohta¹, Shunrou Tokonami¹, Kohtaro Takahashi², Yuto Tamura², Hiroko Yamada², and Keisuke Tominaga¹

[序] 溶液塗布型の有機薄膜太陽電池は低コストや加工の容易さに加え、環境に対する負荷の低さから研究開発が盛んに行われている。このような太陽電池に用いられる有機半導体のうち、テトラベンゾポルフィリン(BP)は優れた光学特性を持つ低分子系材料の一つとして注目を集めている[1, 2]。光励起直後の電荷キャリアの生成や消滅、再結合過程を実時間で解明することは太陽電池の光電変換効率の向上を検討する上で重要な研究課題の一つである。様々な時間分解分光法のうち、テラヘルツ領域のプロブ光を用いる分光法は電荷キャリアの数密度や移動度を直接反映するというユニークな特徴を持つ。我々は昨年の本討論会において、広帯域テラヘルツ時間分解分光法により BP 薄膜の電荷キャリアダイナミクスを測定した結果について報告した。過渡テラヘルツ信号の減衰から電荷キャリアの移動度の減少、その消滅過程が 0.5 ps と 6.0 ps という時間スケールで起こっていることが明らかになった[3]。しかし、BP はポルフィリンに特徴的なソーレー帯 (400–500 nm)、Q 帯 (600–700 nm) と呼ばれる強い吸収を持つが、それ以外の波長では吸収が小さく、様々な波長の光を効率的に捕集するという点では問題があった。本研究では、このような欠点を改善するために合成されたジケトピロロピロール連結テトラベンゾポルフィリン (DPP-BP) を用いた有機薄膜を対象に時間分解テラヘルツ分光法による測定を行い、電荷キャリアダイナミクスについて検討した。

[実験] 時間分解テラヘルツ分光法では励起光として可視 - 近赤外パルス光、検出光としてテラヘルツパルス光が必要となる。実験ではチタンサファイア再生増幅器の出力を 3 つに分け、1 つを励起光、残りをテラヘルツ光発生、検出に用いた。励起光の波長は 400 nm と 800 nm である。テラヘルツ光は 800 nm の基本波と 400 nm の 2 倍波を窒素ガスに集光することによ

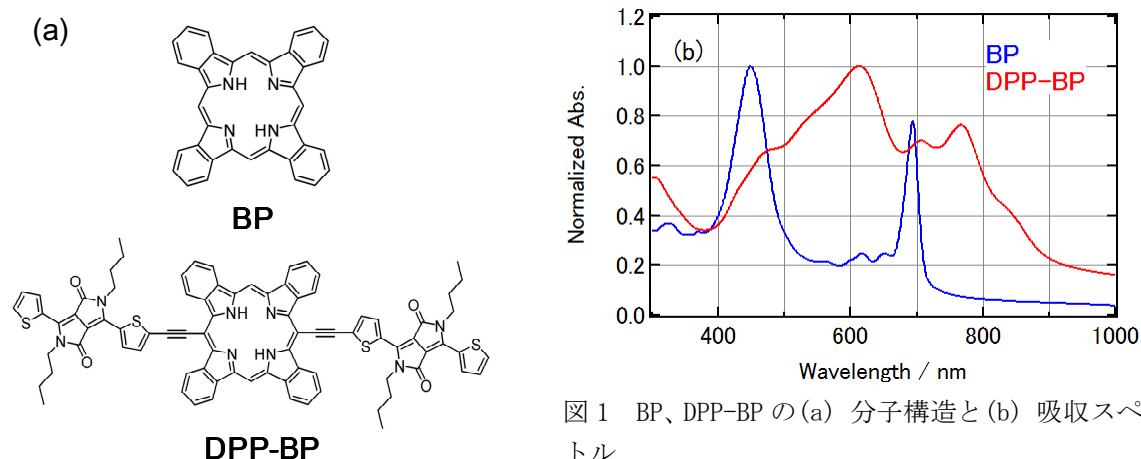


図1 BP、DPP-BP の(a) 分子構造と(b) 吸収スペクトル

り発生させた（エアプラズマ法）。テラヘルツ光の検出は窒素ガスを非線形光学媒質としたエアバイアスコヒーレント検出法を用いた。励起光、テラヘルツ発生、検出用のパルス光間の遅延時間を変化させることにより、テラヘルツ信号の時間変化や過渡伝導率スペクトルを測定することができる。試料は DPP-BP の可溶性前駆体の溶液を石英基板上にスピコートし、加熱することにより作成した。

[結果と考察] 図 1 に BP 薄膜と DPP-BP 薄膜の吸収スペクトルを示す。DPP-BP 薄膜では BP の場合とは異なり、可視 - 近赤外領域に幅広い吸収を持つことがわかる。図 2 に光励起後（波長 800 nm）のテラヘルツ光の透過率の時間変化を示す。この測定では、テラヘルツ光の時間波形のピークでの電場振幅変化を測定しており、その変化の大きさは電荷キャリアの数密度と移動度の積に比例している。実験結果からこの過渡テラヘルツ信号は 1.5 ± 0.5 ps と 19 ± 13 ps の時定数で減衰していることがわかった。この信号の減衰は BP 薄膜と同様に、電荷キャリアの移動度の減少、その消滅過程を反映していると考えられる。また、100 ps の遅延時間で見られる信号のオフセットは再結合せずに残っているフリーな電荷キャリアの割合を反映している。DPP-BP 薄膜の電荷キャリアの振る舞いを調べるために、複素伝導率スペクトルを測定した。励起光との遅延時間 0.4 ps での結果を図 3 に示す。伝導率スペクトルの実部は高波数側に行くにつれ、値が大きくなり、虚部は負の値を持っていることがわかる。このようなスペクトルの特徴は電荷キャリアの空間的な局在性を現象論的に取り入れたドルーデ・スミスモデルで記述することができる。このモデルによる解析結果から、電荷キャリアの散乱時間は 10 fs 以下であることがわかった。また、キャリア伝導の局在性を示すパラメーター値は -0.98 で -1 に非常に近いことから、結晶ドメインの界面で後方に散乱され、電荷キャリアの動きが非常に制限されていることが示唆された。講演では、波長 400 nm の励起光で行った測定結果と合わせて、DPP-BP 薄膜の電荷キャリアダイナミクスについて議論する。

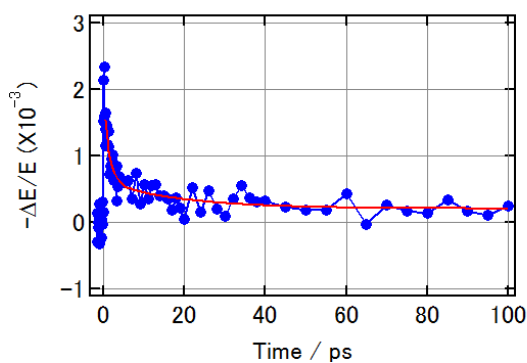


図 2 DPP-BP 薄膜の光励起後（波長 800 nm）のテラヘルツ光時間波形のピークでの透過率の時間変化

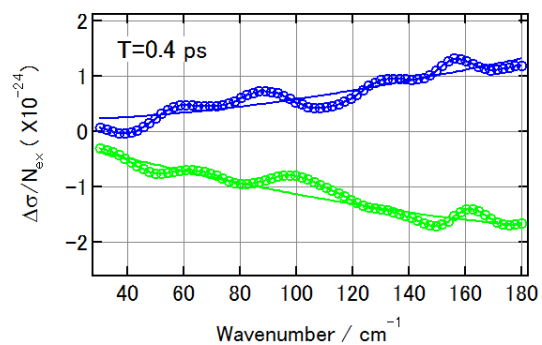


図 3 DPP-BP 薄膜の複素伝導率スペクトル（青丸：実験結果の実部 緑丸：実験結果の虚部 青線、緑線は ドルーデ・スミスモデルによる解析結果を表す）

[参考文献]

- [1] Y. Matsuo *et al.*, J. Am. Soc. Chem., **131**, 16048-16050 (2009)
- [2] Y. Tamura *et al.*, Chem. Comm., **50**, 10379-10381 (2014)
- [3] K. Ohta *et al.*, Appl. Phys. Lett., **107**, 183302 (2015)

シリコン内光誘起キャリアによるドップラー反射を用いた テラヘルツ光の高周波数シフト

(量研機構・関西研) ○河野 七瀬, 坪内 雅明

Frequency up-shift of THz light via Doppler reflection by photo-induced carriers in Si

(QST, KPSI) ○Nanase Kohno, Masaaki Tsubouchi

【序】電波と光の中間領域であるテラヘルツ(THz)周波数帯は、小さな分子の回転や、固体の格子振動、また、液相中の水素結合を介した分子間振動など多くの低周波数モードの運動に対応するため、THz 分光は物理化学や分子生物分野等において強力なツールとなっている。THz 光の発生手法として非線形光学結晶にフェムト秒レーザー光を照射する光整流法が現在広く用いられている。本手法は高い効率で安定に THz 光を発生させることができるが、THz 光の結晶による吸収、分散による位相整合の制約などから、発生 THz 光の周波数帯が低周波数領域(≤ 3 THz)に制限される。周波数の広帯域化には、励起光のパルス幅圧縮や、THz-自由電子レーザー等の使用が挙げられるが、本研究では簡便な周波数変換法として THz 光のドップラー反射による周波数シフトに着目した。

光速に近い速度で近づくミラーにより光が反射された際、ドップラー効果により周波数が高周波数シフトする。本研究では、THz 光を反射するミラーとして、半導体を光励起した際に発生する自由電子(キャリア)の膜を用いた。キャリアは、その密度に応じた固有の周波数(プラズマ周波数)をもち、その周波数よりも低い周波数の光を反射する(プラズマ反射)。半導体を光励起すると、励起光はキャリアを生成しながら半導体内部へ浸透するため、生成したキャリアは励起光の速度に近い速度で進行するプラズマミラーとしてふるまう。この時、プラズマミラーと対向に THz 光を照射すると、プラズマミラーによりドップラー反射され、THz 光は高周波数シフトする。上記のスキームによる THz 光の周波数シフトは、Roskos ら^{1,2}によって実証されたが、その詳細なメカニズムについてはまだ完全には明らかになっていない。本研究では、THz 時間領域分光法(THz-TDS)を用いて光励起直後のキャリアダイナミクス、およびキャリアによる THz 光のドップラー反射メカニズムの解明を行い、THz 領域における周波数制御法の検討を行った。

【実験】実験では、半導体にシリコン(Si)、励起光に波長 800 nm のパルス光を用いた。Si は THz 光を透過し、800 nm の励起光を吸収してキャリアを発生する。また、本研究では簡便な光学素子配置でキャリアと THz 光の対向配置を実現させるため、同方向から THz 光と励起光を照射し、裏面反射した THz 光をプラズマミラーと相互作用させるスキームを用いた(図 1)³。本手法では、図 1 に示される 2 つのパルス A と B を時間的に分けて観測し、プラズマミラーと相互作用したパルス B に着目してドップラー反射機構を精査した。

光源には、Ti:Sa 再生増幅器により発生させた 800 nm(1

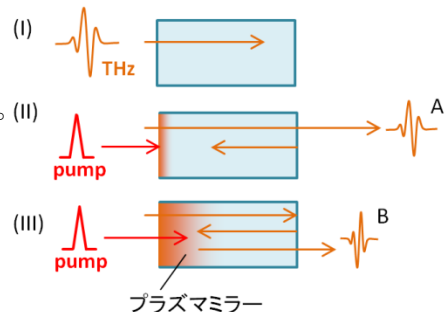


図 1. ドップラー反射スキーム。(I) Si に THz 光を照射する。(II)裏面に到達した一部の光はそのまま透過し(パルス A)、残りはフレネル反射し再び表面近傍に戻る(パルス B)。パルス B が表面に到達する前に、Si 表面に励起光を照射し、プラズマミラーを生成する。(III)パルス B は再びプラズマミラーにより反射され、検出器に到達する。

kHz, 55 fs, 1.5 mJ)のフェムト秒パルス光を用いた。上記のパルス光を3つに分け、それぞれ THz 光の発生、検出、プラズマミラー生成のための励起光とした。THz 光は非線形光学結晶 LiNbO_3 内での光整流過程により発生させ(0.1 ~ 1.5 THz), ZnTe 結晶を使った電気光学サンプリングにより検出した。上記の手法では位相が固定された THz パルスが発生し、その電場波形の観測が可能であり(図 2 (a)), 電場波形のフーリエ変換から THz 光スペクトルが得られる。また、THz 電場波形の解析から、半導体内のキャリア密度分布やその時間変化を求めることができる。

【結果および考察】図 2(a)に励起光に対する THz 光照射遅延時間 Δt を掃引しながら観測した、パルス B の電場波形を示す。 $\Delta t = 0$ ps は Si の表面に励起光と一度裏面で反射したパルス B が同時に到達する時刻とした。パルス B がプラズマミラーの影響を受ける時刻($\Delta t > 0$)では、プラズマ反射による THz 波形の位相の反転だけでなく、早い方向への検出時間のシフトが観測された(図 2 (a), 矢印)。これは、プラズマミラーが有限の膜厚をもつために生じる。続いて、より細かい時間間隔で Δt を掃引しながら THz 電場波形を観測し、フーリエ変換により周波数スペクトルを得た(図 2(b))。 $\Delta t = 0$ 付近でのみ高周波数シフトが観測され、これは励起光の浸透とともに Si 内部に進行するプラズマミラーによって THz 光がドップラー反射されたことを示す。さらに時間が経つと、励起光が完全に Si に吸収されて静的なプラズマミラーとなり、ドップラー反射は生じなくなるためシフト成分は消失する。

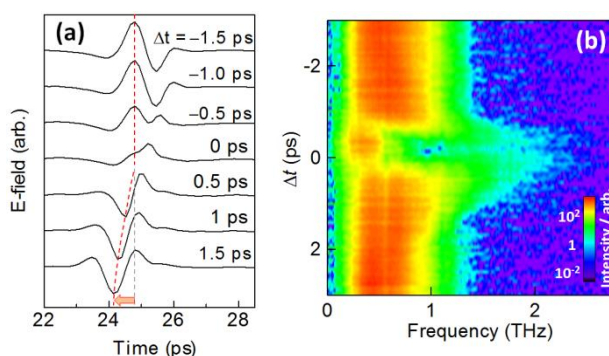


図 2. (a)THz 電場波形および(b)周波数スペクトルの THz 光照射遅延時間 Δt 依存性。励起光強度: $2.7 \mu\text{J mm}^{-2}$ 。

図 3 (a)に 3つの励起光強度で観測した THz 光の電場波形二次元プロットを示す。励起光の強度が高くなるにつれて検出時間のシフト、つまり、プラズマミラーの膜厚は増加した(図 3 (a), 白点線)。また、これらの電場波形をフーリエ変換した結果を図 3 (b)に示す。励起光強度の増大にともない、周波数のシフト量は増加した。ドップラー反射による周波数シフトの式は励起光強度にあらわに依存しないが、これは図 3 (b)の結果と矛盾する。そこで、THz パルスの一部のみが進行プラズマミラーと相互作用することを考慮したモデルを構築し、実験結果の説明を試みた。上記のモデルを用いて、様々な励起光強度における周波数シフト量を算出した結果、励起光強度の増大にともないシフト量は対数的に増大した(図 3 (c))。これは、励起光強度の増大にともないプラズマミラーの膜厚が増加することで、進行プラズマミラーと THz 光の相互作用時間が延び、周波数シフト量が増大していることを表している。

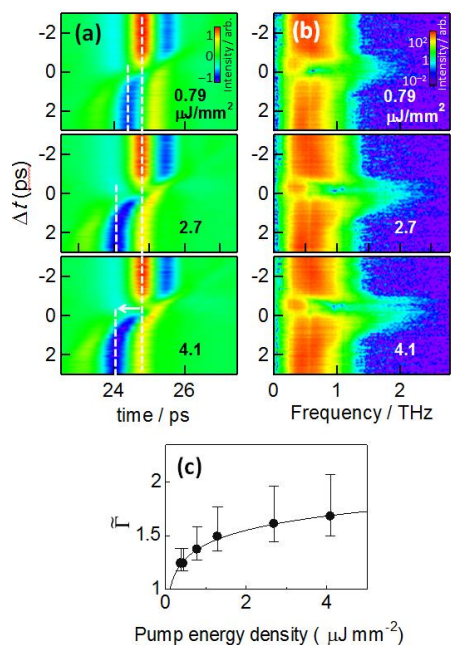


図 3. 励起光強度 $0.79, 2.7, 4.1 \mu\text{J mm}^{-2}$ における (a)THz 電場波形および(b)周波数スペクトルの Δt 依存性。縦軸は Δt , 横軸は(a)検出時間および(b)周波数。(c)周波数シフト量の励起光強度依存性。縦軸は反射 THz 光の平均周波数を入射 THz 光の平均周波数で割った値。

【参考文献】 [1] M. D. Thomson, *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 87, pp. 085203, 2013. [2] F. Meng, *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 90, pp. 155207, 2014. [3] M. Tsubouchi, *et al.*, *Opt. Lett.*, vol. 37, pp. 3528–3530, 2012.

Sr置換サイトによるNaTaO₃光触媒の電子正孔結合の制御

(神戸大院・理) ○安 龍杰、Park Yohan、大西 洋

Electron-Hole Recombination Controlled by Sr Doping Sites in NaTaO₃ Photocatalyst

(Graduate School of Science, Kobe Univ.) ○Longjie An, Yohan Park, Hiroshi Onishi

Introduction

Metal (Sr, La or Ba) doped NaTaO₃ photocatalysts exhibited the world's record quantum efficiency (56% at maximum) of hydrogen evolution from water splitting upon UV irradiation.^(1,2) Increased photocatalytic activity induced by metal dopants were attributed to restricted recombination of photoexcited electrons and holes,⁽³⁾ however, the mechanism of how the recombination was restricted is remained uncertain.

Meanwhile, as a clue, particle surface was reconstructed to step structure when NaTaO₃ was doped with metals via solid-state method (SSM). In this study, Sr-doped NaTaO₃ photocatalysts were synthesized via SSM and their compositions and structures were determined expecting to explain the cause of the surface reconstruction.⁽⁴⁾ Results of the characterization in combination of HF etching revealed that Sr²⁺ substituted Na⁺ at A-sites and Ta⁵⁺ at B-sites, simultaneously, of perovskite-structured NaTaO₃ to form NaTaO₃-Sr(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃ solid solutions with a Sr-rich shell covering a Sr-poor core.⁽⁵⁾ Lattice mismatch between NaTaO₃ and Sr(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃ induced particle surface to be reconstructed. At the same time, the electron-hole recombination was restricted drastically. To confirm the effect of Sr doping sites on the recombination rate, Sr doping at A-sites alone was tried and succeeded by hydrothermal method (HTM). Sr doping at A-sites did not restricted electron-hole recombination.

Experimental section

In SSM, Na₂CO₃, Ta₂O₅ and SrCO₃ were calcined in alumina crucible at 1173 K for 1 h, followed by calcination at 1423 K for 10 h. In HTM, Ta₂O₅ and SrCO₃ were heated in Teflon jar containing NaOH aqueous solution at 473 K for 20 h.⁽⁴⁾ Surface or bulk compositions were quantified by XPS or EDX. Crystal structure or particle morphology and size were determined by XRD or SEM. Raman scattering was detected for observing change in lattice vibration. The steady-state population of photo-excited electrons not yet recombined with holes was evaluated from the change in IR absorbance induced by UV light irradiation. During process of etching, each photocatalyst (1 g) was stirred in HF solution (10 wt%, 3 ml) and then washed with water.⁽⁵⁾

Results and Discussion

Bulk Sr concentration was quantified as Sr/Ta molar ratio by EDX. Sr concentration in the products was almost the same as that in the starting materials. XRD patterns showed NaTaO₃ (NTO) and Sr-doped NaTaO₃ (Sr-NTO) of single perovskite-structured phases without an impurity phase. With increasing Sr concentration in Sr-NTOs prepared via SSM, XRD peaks broadened and shifted to low 2θ degrees, and gradually getting close to diffraction peaks of Sr(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃⁽⁶⁾ with Sr²⁺ occupying A- and B-sites simultaneously. The gradual shifts of XRD peaks suggest formation of solid-solution of NaTaO₃ and Sr(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃. The ionic radii of Sr²⁺ and Na⁺ are identical at 0.14 nm with a coordination number (CN) of 12, whereas Sr²⁺ (0.12 nm with a CN of 6) is twice larger than Ta⁵⁺ (0.06 nm with a CN of 6). Hence, the XRD peak shifts are naturally attributed to expansion of the unit cell of NTO by Sr doping at B-sites. At the same time, surface of photocatalysts particles was reconstructed to present 50-nm-wide terraces and 50-nm-high steps, according to scanning electron micrographs. The reconstruction is ascribed to lattice mismatch

across a Sr-rich shell and Sr-poor core of Sr-NTO. In HTM, XRD peak shifts and the surface reconstruction were absent to indicate Sr doping to A sites, not to B sites.

Different doping sites of Sr in NTO were further verified by Raman spectroscopy. **Figure 1** shows Raman spectra of NTO and Sr-NTO prepared via SSM and HTM. On SSM-prepared Sr-NTOs, two extra Raman bands appeared at 860 and 760 cm^{-1} , in addition to original lattice vibrational bands of NTO at 450, 500, and 620 cm^{-1} . These extra bands are assigned to breathing vibrations of BO_6 octahedra (A_{1g} symmetry) in the perovskite-structured lattice with B-sites partially replaced to be $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$. In fact, $\text{Sr}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ showed a strong A_{1g} band at 810 cm^{-1} . In an ideal perovskite, the BO_6 breathing vibration cannot contribute to Raman scattering due to symmetry restriction. Therefore, the extra bands indicate B-sites doping by Sr^{2+} . In HTM, again, no sign of B-sites doping was found.

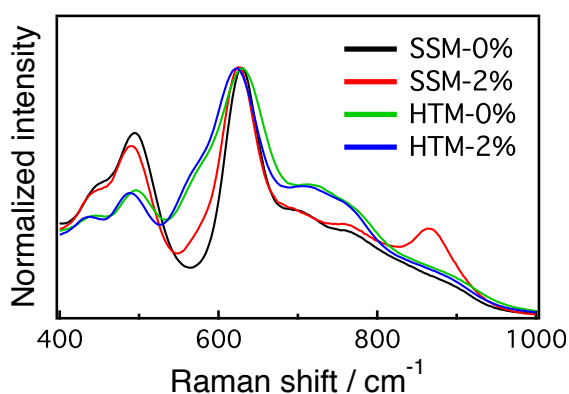


Figure 1. Raman spectra of NTO and 2% Sr-NTO synthesized via SSM or HTM.

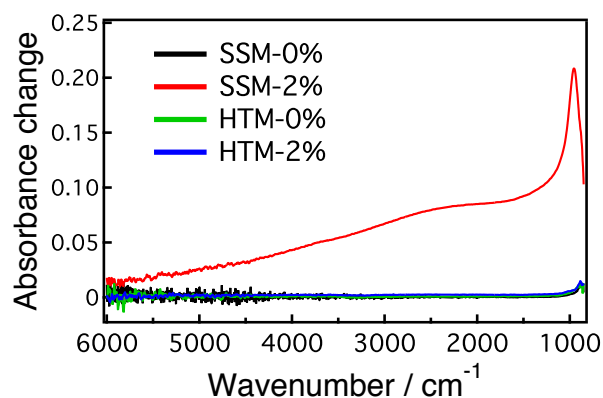


Figure 2. UV-induced IR absorbance change of NTO and 2% Sr-NTO synthesized via SSM or HTM.

To evaluate B-sites doping of Sr on the electron-hole recombination, population of photoexcited electrons were quantified by IR absorption in the presence of steady UV light irradiation. **Figure 2** shows IR absorbance change induced by UV light irradiation. On the SSM-prepared Sr-NTO, integrated absorbance change increased by 180 times. Restricted electron-hole recombination is ascribed to B-sites doping, since electron population was not enhanced in HTM-prepared Sr-NTO where Sr occupied A-sites.

Serious Sr segregation was detected by XPS on surface of SSM-prepared Sr-NTOs. Supported by reconstruction evidenced in the electron micrographs, we assume core-shell structure of the SSM-prepared Sr-NTOs. Sr-NTO particles were etched with a HF solution for revealing the role of the core and shell on electron-hole recombination. X-ray fluorescence and Raman results indicated that the core possessed Sr concentration gradient with more Sr in the outer core and less Sr in the inner core. Electron population was reduced gradually during etching on the core. On the other hand, removal of the shell induced electron population increased by 30%. This suggests that electrons were excited in the core and recombined in the shell.

Reference

- (1) Kato, H.; Asakura, K.; Kudo, A. *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, *125*, 3082-3089.
- (2) Iwase, A.; Kato, H.; Okutomi, H.; Kudo, A. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1260-1261.
- (3) Maruyama, M.; Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13918-13923.
- (4) An, L.; Onishi, H. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3196-3206.
- (5) An, L.; Park, Y.; Sohn, Y.; Onishi, H. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 28440-28447.
- (6) Yoshioka, K.; Petrykin, V.; Kakihana, M.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Catal.* **2005**, *232*, 102-107.

分子性結晶における項間交差経路の系統的探索： リン光能および光触媒能への理論的アプローチ

(北大院理¹, 北大理²)

○齊田 謙一郎¹, 岡田 治樹², 原 遡 祐¹, 前田 理¹, 武次 徹也¹

Theoretical study on phosphorescence and photocatalytic capabilities:
systematic search of intersystem crossing pathways in molecular crystals

(Faculty of Science, Hokkaido Univ.¹; School of Science, Hokkaido Univ.²)

Kenichiro Saita¹, Haruki Okada², Yu Harabuchi¹, Satoshi Maeda¹, Tetsuya Taketsugu¹

【序】光触媒反応が起こるためには光励起した分子が十分に長い寿命をもつ必要があるが、励起状態の寿命は蛍光・リン光といった輻射失活過程と内部転換・項間交差といった無輻射失活過程に支配される。特に無輻射失活は励起状態および基底状態のポテンシャル曲面が交差する領域で効率的に起こるため、ポテンシャル交差領域における分子構造を理解する

ことが分子の発光能や光触媒能を議論する上で重要な課題となる。つまり、図1(a)のように励起状態の極小構造から容易に到達可能なポテンシャル交差領域が存在している場合は基底状態への無輻射失活が重要になり、図1(b)および(c)のようにポテンシャル交差領域へと至る経路に高いエネルギー障壁がある場合は発光過程の相対的な重要性が増す。しかし、ポテンシャル交差領域における分子構造は通常安定構造とは大きく異なる場合が多いため推定は容易ではない。さらに、無輻射失活経路が支配的でないことを示すためには、全てのポテンシャル交差領域へと至る経路のエネルギー障壁が高いことを示さなければならない。我々は、この困難を解決するために交差領域の網羅的探索手法を開発してきたが [1,2]、気相や液相中の孤立分子を対象としたものであった。一方、結晶状態の分子は周囲に同種分子が存在しており、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化などを考慮した交差領域の網羅的探索を行わなければならない。そこで本研究では、ポテンシャル交差構造の網羅的探索を結晶中の分子へと拡張した。本講演ではベンゼン結晶および白金(II)錯体 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 結晶を例に、励起状態失活経路を議論する。

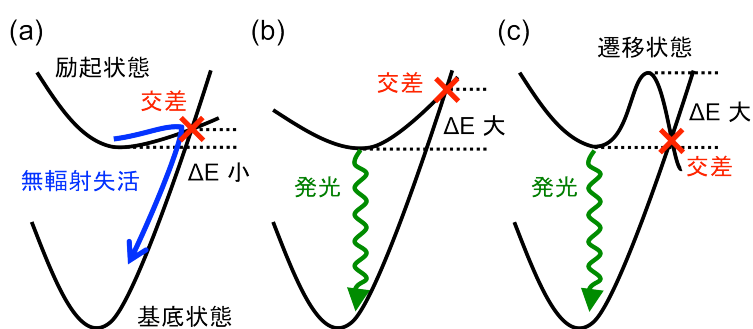


図1. ポテンシャルエネルギー曲面の概略図。(a)交差領域に至る経路にエネルギー障壁がほとんどないケース、(b)交差領域が高エネルギーであるケース、(c)交差領域に至る経路に高エネルギーの遷移状態が存在するケース。

【方法】本研究では、先行研究 [1,2] と同様に、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法とシームモデル関数 (SMF) 法を組み合わせた交差構造探索を実施した。周期境界条件を課した電子状態計算には SIESTA [3] を用いた (PBE/DZP レベル)。また、ベンゼン結晶 (相 I) および $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶に対する X 線結晶構造解析データ [4,5] を計算の初期構造とした。なお、周期境界条件を用いた結晶に対する構造探索手法開発の詳細は、当研究グループの高木らが発表するので [6]、そちらも参考にしていきたい。

【結果と考察】ベンゼン結晶について基底状態 (S_0) と最低三重項状態 (T_1) との最小エネルギー交差シーム (minimum-energy seam of crossing, MESX) 構造の探索を行ったところ、孤立分子の計算で得られる 3 つの MESX 構造に対応した「単分子的」な MESX 構造に加え、隣り合った二分子が構造変化する「二分子的」な MESX 構造が多数見つかった。どちらのタイプも、最安定な MESX 構造に至る経路には T_1 状態の極小構造 (T_1 -MIN) から約 25 kJ/mol のエネルギー障壁しかない。三重項状態に励起したベンゼン結晶では無輻射失活 (項間交差) が優勢であるとともに、単分子的・二分子的な項間交差経路が競合すると考えられる。 $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶についても同様に、基底状態 (S_0) と最低三重項状態 (T_1) との MESX 構造を探索し、多数の単分子的な MESX 構造と二分子的な MESX 構造を得た。

$[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶においては、最安定な MESX でも 110 kJ/mol ほどのエネルギー障壁を持つため、項間交差よりもリン光を伴う失活過程が優勢となると考えられる。このような簡便な議論ではあるが、低温にしてようやく微弱なリン光を示すベンゼン結晶、室温付近で強いリン光を示す $[\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 結晶、両者の違いを矛盾無く説明できる。

【参考文献】

- [1] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22561 (2015).
- [2] K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).
- [3] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 2715 (2002), see <http://departments.icmab.es/leem/siesta>.
- [4] A. Katrusiak, M. Podsiadlo, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3461 (2010).
- [5] J. K. Nagle, A. L. Balch, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 319 (1988).
- [6] 高木牧人, 前田理, 武次徹也, 第 10 回分子科学討論会, 1P131 (2016).

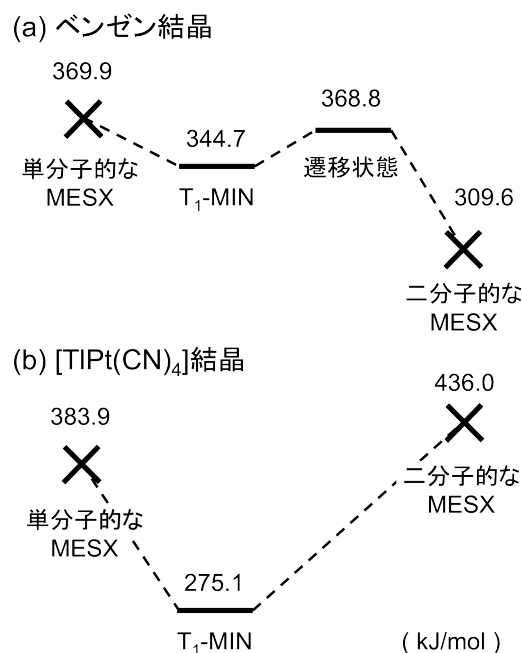


図 2. 本研究で得られた項間交差経路。(a)ベンゼン結晶、(b) $[\text{TlPt}(\text{CN})_4]$ 結晶。

低バンドギャップ高分子 PTB7 およびその混合物薄膜の 時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光計測

(学習院大・理*, 早大院・先進理工**)

○高屋智久*, 藤松賢詩*, 榎田一平**, 古川行夫**, 岩田耕一*

Time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman measurements of low-bandgap polymer PTB7 in pristine and blend films

(Gakushuin Univ.*, Waseda Univ.**)

○Tomohisa Takaya*, Satoshi Fujimatsu*, Ippei Enokida**,
Yukio Furukawa**, Koichi Iwata*

【序】導電性高分子を光励起したとき、どのような機構で、いかに効率よく荷電励起状態が生成するかを明らかにすることは、導電性高分子の電子・分子構造の理解および高効率な有機薄膜太陽電池の開発の両面において重要である。近年、分子内に電子供与的部位と電子求引的部位を交互に持つ低バンドギャップ高分子を用いた有機薄膜太陽電池が、高い光電変換効率を示すとして注目を集めている。しかし、低バンドギャップ高分子に光生成する荷電励起状態の構造情報はきわめて不足している。本研究では、

低バンドギャップ高分子のひとつである PTB7 (図 1) と、PTB7 とフェニル-C₇₁-酪酸メチルエステル (PC₇₁BM) の混合物薄膜を試料とし、時間分解近赤外吸収および共鳴誘導ラマンスペクトルを測定して荷電励起状態の構造について検討した。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅出力 (波長 800 nm, パルス幅 100 fs) を 3 つに分け、それぞれポンプ光 (波長 700 nm), 狭帯域なラマンポンプ光 (波長 1190 nm, 線幅 3 cm⁻¹), 広帯域なプローブ光 (波長 900~1550 nm) に変換した。時間分解吸収測定[1]では、ポンプ光を試料に照射した後、遅延時間をおいてプローブ光を試料に照射し、試料を透過したプローブ光の強度を InGaAs 検出器 (512 素子) で測定した。時間分解誘導ラマン測定[1,2]では、ポンプ光による光励起から遅延時間をおき、ラマンポンプおよびプローブ光を同時に試料に照射した。

試料の PTB7 薄膜および PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜 (質量比 1:1.5) をスピンコート法により作製した。波長 700 nm における吸光度がおよそ 1 となるようにそれぞれ膜厚を調節した。

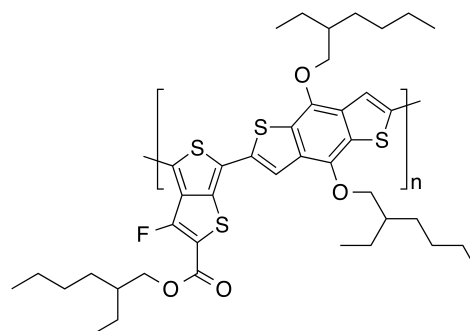


図 1 PTB7 の構造式. 左の縮合環はチエノチオフェン, 右の縮合環はベンゾジチオフェンである。

【結果と考察】 まず、PTB7 薄膜の定常近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。波数 1488 cm^{-1} に鋭く強いバンドが観測された。このバンドはベンゾジチオフェン部位の環 C=C 伸縮振動に帰属される[3]。波数約 1580 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 670 cm^{-1} に強度の小さいバンドが観測されたが、その帰属に関しては不明である。

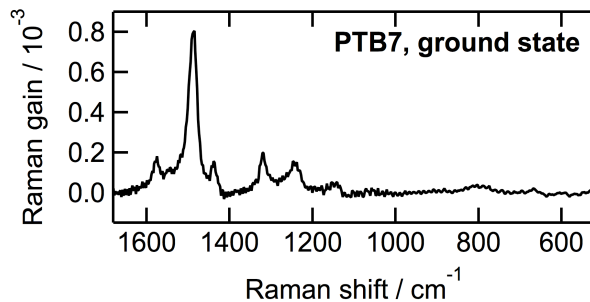


図 2 PTB7 薄膜の近赤外誘導ラマンスペクトル。

PTB7 薄膜および PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜の時間分解誘導ラマンスペクトルを測定したところ、ともにベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドが基底状態に比べて低波数に観測された。結果を図 3 に示す。ベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドの位置は PTB7 薄膜で 1477 cm^{-1} 、PTB7:PC₇₁BM 薄膜で 1470 cm^{-1} と見積もられた。また、PTB7:PC₇₁BM 薄膜では波数約 1320 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 660 cm^{-1} にバンドが観測されたが、PTB7 薄膜では波数 1400 cm^{-1} 以下にバンドは観測されなかった。以上の違いは、PTB7 薄膜で PTB7 の一重項励起子状態、PTB7:PC₇₁BM で PTB7 の正ポーラロン状態が主に生成することを示唆している。正ポーラロン状態において、ベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドの位置が基底状態や一重項励起子状態に比べ低波数シフトしたことから、正電荷は主にベンゾジチオフェン環に分布すると考えられる。

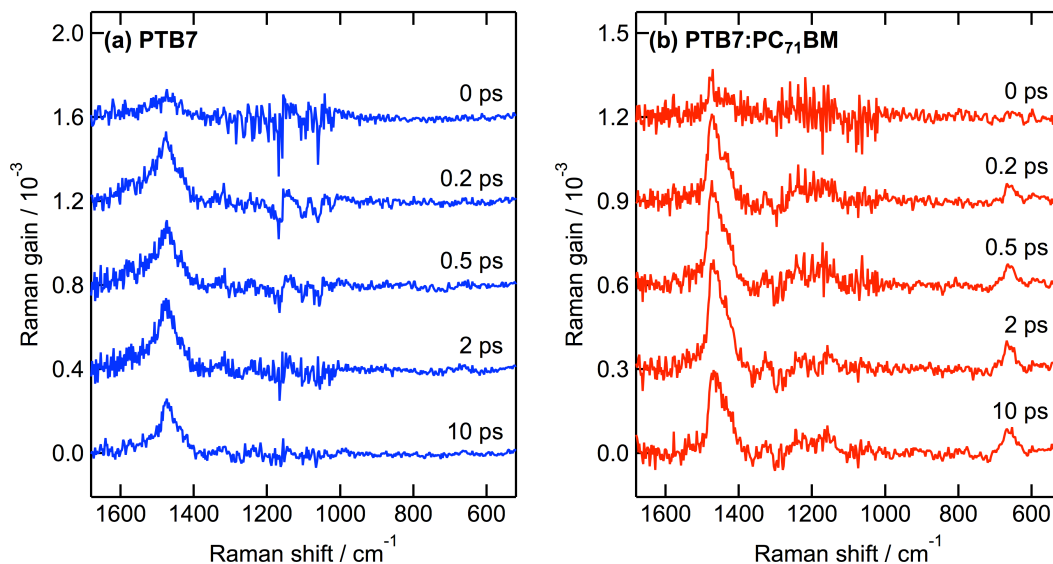


図 3 (a) PTB7 薄膜および(b) PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜のフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル。基底状態のスペクトルの寄与は差し引いてある。

【参考文献】

- [1] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283 (2016).
- [3] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J.-S. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20189 (2014).

3次元超解像イメージング法を用いた高分子-固体基板 界面近傍におけるゲスト分子のナノスケール空間分布評価

(阪大院基礎工*, 富山県大院工**, 阪市大院工***)

伊都 将司*, 平塚 研吾*, 竹井 敏**, 北川 大地***, 小嶋 誠也***, 宮坂 博*

Spatial distribution of guest molecules in polymer in the vicinity of polymer-solid interfaces as evaluated by three-dimensional localization nanoscopy

(Osaka Univ.*, Toyama Prefectural Univ.***, Osaka City Univ.***)

○Syoji Ito*, Kengo Hiratsuka*, Satoshi Takei**,

Daichi Kitagawa***, Seiya Kobatake***, Hiroshi Miyasaka*

【序】 固相の高分子化合物は非晶質であり、その内部に存在するマイクロな不均一構造は、高分子固体の物性に深く関係している。また応用的な観点からは、例えばフォトリソグラフィーやナノインプリントなど、高分子薄膜材料を用いたナノ加工において、高分子材料内部のマイクロ不均一性は加工精度に深く影響する。同時に、光酸発生剤や架橋剤などの低分子量化合物の空間分布も微細加工の精度と強い相関を示す。従って、基礎・応用の両観点から高分子固体のマイクロ物性をナノメートルスケールの高い空間分解能で評価することは非常に重要な課題である。

上記の観点から、近年我々は、高分子薄膜内部に存在するナノスケールの不均一構造の実験的評価に対して、単一分子蛍光イメージング法を用いたゲスト分子の並進・回転拡散挙動の詳細な解析が有効であることを指摘し、光硬化性高分子材料[1]、熱硬化性高分子材料[2]、固体高分子薄膜[3]等を対象にその有効性を示してきた。本研究では、特に高分子薄膜中の低分子量ゲスト分子の空間的な分布の均一性に着目し、非点収差イメージングによる3次元単一分子追跡法を用いて、ゲスト分子の3次元空間分布を詳細に評価した。

【実験手法と試料】 従来のワイドフィールド顕微鏡を用いた単一分子蛍光イメージングでは、単一蛍光分子は回折限界程度に広がった発光スポット(点像関数: PSF)として観測される。得られた蛍光スポットを2次元のガウス関数を用いて解析(画像フィッティング)し、得られたガウス関数の重心をもって蛍光分子の位置を推定する。この手法により、焦平面における蛍光分子の位置を $>$ 数nm の高い精度で決定できる。しかしこの手法では、2次元的な分子の動きを高精度に追跡することは可能であるが、光軸(以下Z軸)方向の位置決定精度は従来の蛍光顕微鏡と同じであり、回折限界を超えた精度で

Z位置を決定することは出来ない。しかし、蛍光イメージングの結像光路にシリンドリカルレンズを挿入し非点収差を導入することで、蛍光分子の微小なZ位置変化に伴って蛍光スポットの形状が横長～縦長へと変化し、蛍光スポットの縦横比からZ位置を $<$ 40 nmの精度で求めることが可能である[4]。本研究ではこの非点収差イメージング法を用い、分子の光軸方向の位置により発光輝点の楕円率が変化する光学系を構築した(図1)。

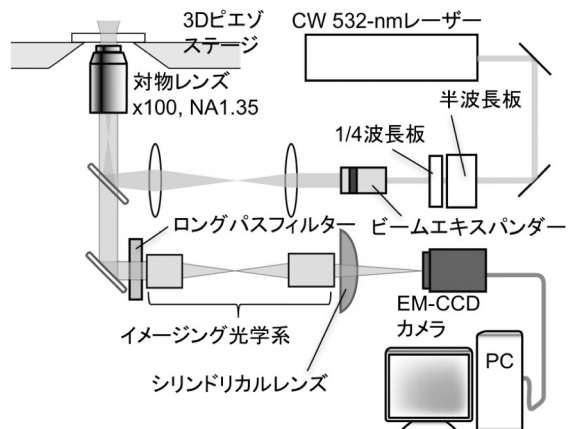


図1 非点収差イメージング装置.

試料として、ガラス転移温度が異なる種々のアクリル系高分子 (poly(methyl acrylate) [PMA]、poly(methyl methacrylate) [PMMA]、poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA]) を、ゲスト蛍光分子としては、ペリレンジイミド誘導体 (BP-PDI)、Atto488、ローダミン系色素などを用いた。スピコート法により、ゲスト蛍光分子を極微量含む上記高分子の薄膜 (膜厚1 μm) を清浄なガラス基板上に作製した。この時、使用したガラス基板にはペリレンジイミド誘導体をシランカップリングにより共有結合させ、光軸方向の位置の基準とした。

試料中のゲスト蛍光分子の励起光源には連続発振レーザー光 (波長532 nm) を用い、ゲストの蛍光像 (非点収差イメージ) を高感度CCDカメラにより撮影した。得られた蛍光スポットを2次元ガウス関数により解析し、蛍光像の縦横比から単一ゲスト分子の光軸方向の位置を、楕円状の蛍光スポットの重心から焦平面 (XY平面) 上の位置を詳細に決定した。

【結果と考察】 ゲスト分子のZ方向の変位を楕円状の蛍光スポット形状から決定するための情報を取得するため、BP-PDIを微量含むPMMA薄膜をピエゾステージに設置し、試料の位置を5 nmステップでZ方向に移動させ、種々のZ座標におけるゲスト分子の蛍光像を上記の非点収差イメージング法により取得した。イメージング結果の一例を図2(a)に示す。この測定により得られたゲスト蛍光分子のZ位置と楕円蛍光スポットのアスペクト比との相関が図2(b)である。

得られた校正曲線 (図2(b)) を用い、高分子薄膜中のゲスト分子のZ位置を決定した。PMA薄膜中ではゲスト蛍光分子 (BP-PDI) は3次元的にはほぼ均一な空間分布を示した。PMMA薄膜においてもほぼ同じ傾向を示し、BP-PDIはほぼ均一に薄膜内に分布し、特異的な空間分布は見られなかった。一方、polyHEA薄膜中では、BP-PDIはXY面においてはほぼ均一な分布を示し、特異的な局在化は観察されなかったが、Z方向には特徴的な空間分布を示した。ゲスト分子はガラス基板-高分子界面近傍には存在せず、ガラス基板表面から数百nm離れた、厚さ100~200 nm程度の層に局在化する挙動を示した。他のゲスト分子に関しても、同様の挙動が観測された。講演ではこの特徴的な空間分布のメカニズムについて、ホスト-ゲスト相互作用、ゲスト分子と固体基板表面との相互作用、高分子材料の化学構造の観点などから議論する。

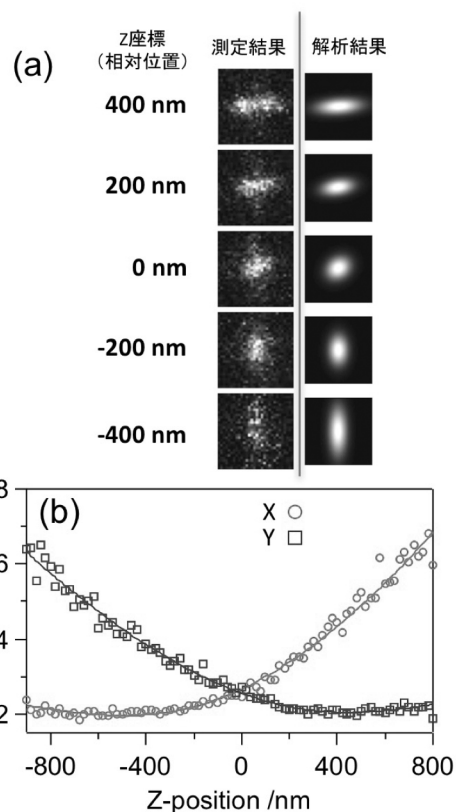


図2 (a) Z位置の変化に伴うPMMA薄膜中BP-PDI分子の蛍光スポット形状の変化. (b) 蛍光スポットの縦及び横方向長さと相対的Z位置との相関プロット.

- [1] S. Ito, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2009**, 6165.
- [2] S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *APEX*, **2009**, 2, 075004.
- [3] S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13756.
- [4] H. Bo, W. Wenqin, M. Bates, Z. Xiaowei, *Science*, **2008**, 319, 810.