

3P041

## 酸化状態の異なる Keggin 型 POM の混晶作製と電気物性評価

(山口大・理<sup>1</sup>,山口大院・創科<sup>2</sup>) ○森 萌実<sup>1</sup>,藤村 寧々<sup>1</sup>,綱島 亮<sup>2</sup>

### Preparation and electrical properties of mixed crystals of Keggin clusters with different oxidation states

(Faculty of Science Yamaguchi Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Science and Technology for Innovation Yamaguchi Univ.<sup>2</sup>)

○Megumi Mori<sup>1</sup>, Nene Fujimura<sup>1</sup>, Ryo Tsunashima<sup>2</sup>

#### 【序】

ポリオキソメタレート (POM) は、前期遷移金属 (Mo、W、V など) に酸素原子が 4-7 配位した多面体構造が基本単位となることができる多核性の分子性クラスターである[1]。中でも、金属核数が 12 のケギン型と呼ばれる構造は  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$  (X=Si、P など、M=Mo、W など) の組成で表される直系 1 nm の球状分子である。POM は、一般的に金属原子が+6 などの高い酸化数なため高い電子受容性を持ち、還元によりクラスター内で電子が非局在化した混合原子価状態となる。分子の高い対称性と溶解性に由来して高い結晶性を有し、単結晶中でみられる POM の規則配列は、1 nm スケールで構造と電子状態が制御されている。これまで当研究室では、混合原子価 POM のこれらの特徴を活かしたマクロスコピックな電気物性を調べてきた。中でも、 $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  クラスターとテトラチアフルバレンのピリジン誘導体 (TTFPy) に由来する塩からなる交互積層構造において、クラスターを介した電気伝導性を明らかにした[2]。

POM の多段階な電子受容に対するクーロン反発は 0.1 eV のオーダーであることが溶液中での電気化学測定から明らかになっている[3]。今回、結晶内でのケギン型 POM の還元電子数を不均一に調整した固体を調整し、電子状態と電気物性の相関を理解することを目指した。つまり、電子輸送に伴う POM 上でのオンサイトクーロン反発を制御することに相当する。ここで、 $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  と同型同価数を持ちつつ還元されていない  $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  を任意の割合で混合しながらテトラプロピルアンモニウムを対カチオンとした混晶について構造解析と電気物性を評価したので報告する。

#### 【実験】

トリフェニルホスフィン  $3.8 \times 10^{-4}$  mol とリンモリブデン酸ナトリウム ( $\{\text{PMo}_{12}\}$ )  $4.2 \times 10^{-4}$  mol をそれぞれメタノール 15 mL とアセトニトリル 15 mL に溶解して混合し、3 日間冷蔵庫で静置した (これを①とする)。これとは別にケイモリブデン酸 ( $\{\text{SiMo}_{12}\}$ )  $2.1 \times 10^{-4}$  mol を水 15 mL にとかしたもの (これを②とする) を用意した。テトラプロピルアンモニウム (TPABr) を  $1.9 \times 10^{-3}$  mol をメタノール 5 mL にとかしたものと②を、半分の量の①に加えて 1 日間静置し、生じた沈殿をろ過した後、DMF 20 mL で再結晶した。同じ方法で、リンモリブデン酸ナトリウムとケイモリブデン酸を任意の比で混合しながら混晶を作製した。単結晶について行った EPMA 測定、FT-IR 測定から Si と P の両者が存在した混晶であることを確認し、粉末ペレットを用いて直流電気伝導

率（2端子法）を測定した。

### 【結果と考察】

{PMo<sub>12</sub>}と{SiMo<sub>12</sub>}を1:1のモル比で混合して得た単結晶1について、室温で測定したIRスペクトルから、P-OとSi-O伸縮運動に対応するピークが1056.2 cm<sup>-1</sup>、900.2 cm<sup>-1</sup>にそれぞれ確認できた(図1) [4-6]。次に、1粒の単結晶についてEPMA測定を行い、PとSi元素の定性分析を行った(図2)。結晶上の5点についてPとSiの平均存在率比を求めたところ、P:Si=3:2であり、合成時の1:1から大きくずれていないことが明らかになった。以上の2つの測定から、TPA<sub>4</sub>[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]とTPA<sub>4</sub>[SiMo<sup>VI</sup><sub>12</sub>O<sub>40</sub>]からなる混晶である可能性が示唆された。当日は単結晶X線構造解析と電気物性らの詳細を併せて報告する予定である。

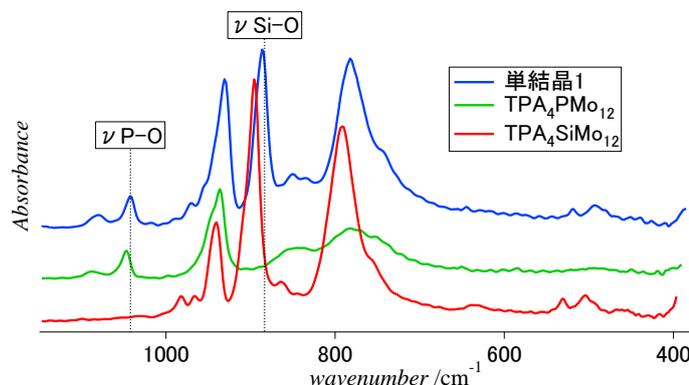


図1. 結晶1、TPA<sub>4</sub>PMo<sub>12</sub>、TPA<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>のIRスペクトル

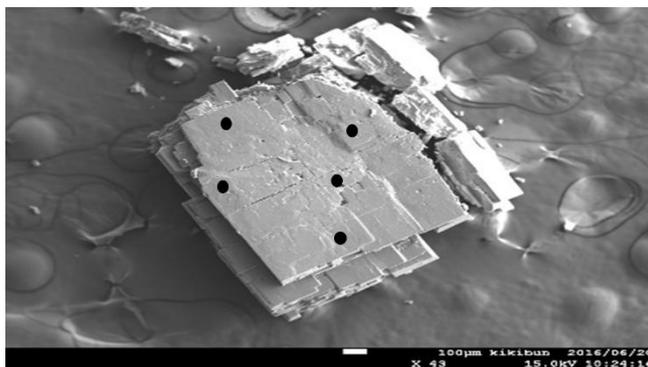


図2. 結晶1のSEM像

### 【参考文献】

- [1] Y. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7384-7402.
- [2] R. Tsunashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1-5.
- [3] Michael T. Pope, Gideon M. Varga Jr, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5* (7), 1249-1254
- [4] Hong-Mei Zhang, Yan-Qing Wang, Qiu-Hua Zhou, Guang-Li Wang, *Journal of Molecular Structure.*, **2009**, *921*, 156-162
- [5] Hong-Yu Zhang, Ai-Jing Miao, Min Jiang, *Materials Chemistry and Physics.* ,**2013**, *141*, 482-487
- [6] Lidia Adamczyk, Krystyna Giza, Agata Dudek, *Materials Chemistry and Physics.*, **2014**, *144*, 418-424

## [PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> と TTFPy からなる塩の構造と電気物性の評価

(山口大・理<sup>1</sup>, 山口大院・理工<sup>2</sup>, 山口大院・創成科学<sup>3</sup>) ○前田明音, 馬場雄輔, 綱島亮

### Structure and electrical properties of single crystals of mixed-valence [PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> cluster salted with cationic TTFPy

(Faculty of Science Yamaguchi Univ.<sup>1</sup>,

Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi Univ.<sup>2</sup>,

Graduate School of Science and Technology for Innovation Yamaguchi Univ.<sup>3</sup>)

○Akane Maeda<sup>1</sup>, Yusuke Baba<sup>2</sup>, Ryo Tsunashima<sup>3</sup>

【序】 分子性金属酸化物であるポリオキソメタレート(POM)は、多電子酸化還元反応や特異なスピン状態を有する。1-5 nm の巨大分子であり、構造の高均一性や結晶性の点で他のナノ構造体とは異なる。触媒をはじめ、フラッシュメモリ<sup>[1]</sup>や電池材料<sup>[2]</sup>などのエレ

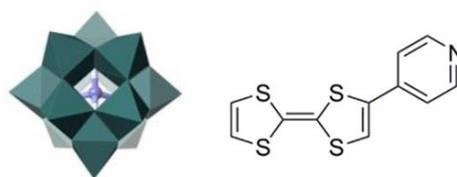


図 1. ケギン型 POM と TTFPy の構造

クトロニクス分野でも近年活発な研究が進められている。一方我々は、陰イオンである POM の対カチオンを様々に変えながら単結晶を調整し、POM と対カチオンからなるネットワーク構造の電気物性に着目してきた。混合原子価状態の[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>(図 1 左)に対してテトラチアフルバレンのピリジン誘導体(TTFPy, 図 1 右)を混合したところ、(TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・nH<sub>2</sub>O(**1-block**)の組成をもつ単結晶が得られ、構造と電気物性を報告してきた<sup>[3]</sup>。一方、多形として(TTFPy<sub>3</sub>H<sub>n</sub>)[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・CH<sub>3</sub>CN (2 < n < 3)(**1-plate**)の組成をもつ単結晶の存在が明らかになり、今回、両者の相違を構造や電気物性の点から調査したので報告する。

【実験】 TTFPy は論文の手法により合成した<sup>[4]</sup>。TTFPy と市販の Na<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・nH<sub>2</sub>O とを液-液拡散法により複合化し、**1-block** と **1-plate** の単結晶を得た。

【結果と考察】 **1-block** と **1-plate** は結晶化条件の相違で作り分けることは困難で、両者の混合物として得られた。晶癖が異なるため、顕微鏡下でハンドピッキングにより分類し、構造解析や物性測定に用いた。

**1-block** と **1-plate** について行った、単結晶 X 線構造解析から得た結晶学データ

表 1. 結晶学データ

	<b>1-block</b>	<b>1-plate</b>
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.663(11)	12.5004(6)
$b/\text{\AA}$	11.750(12)	22.0860(11)
$c/\text{\AA}$	12.304(10)	23.7982(12)
$\alpha^\circ$	61.81(4)	90
$\beta^\circ$	70.33(4)	90.0755(6)
$\gamma^\circ$	78.41(6)	90
$V/\text{\AA}^3$	1398(2)	6570.29
Z	1	4
Final $R_1(I)$	0.0570	0.0535
$2\sigma(I)$		
Final $wR_2(I)$	0.1497	0.1539
$2\sigma(I)$		

を表 1 に示した。最も大きな構造の違いとして、**1-block** では TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>分子がスピン対を形成するように二量化したのに対し、**1-plate** では二量体の形成が見られなかった。TTF 系化合物について、二量体形成に伴い IR 領域の 1350cm<sup>-1</sup> 付近に新たな吸収が現れる<sup>[5]</sup>。実際、それぞれの FT-IR を測定したところ、**1-block** でのみ二量体形成に由来するピークが 1353cm<sup>-1</sup> に確認された(図 2)。両者でパッキング構造と対カチオンの電子状態に違いがあり、当日は、**1-block** と **1-plate** の構造と電気物性についても詳しく言及する予定である。

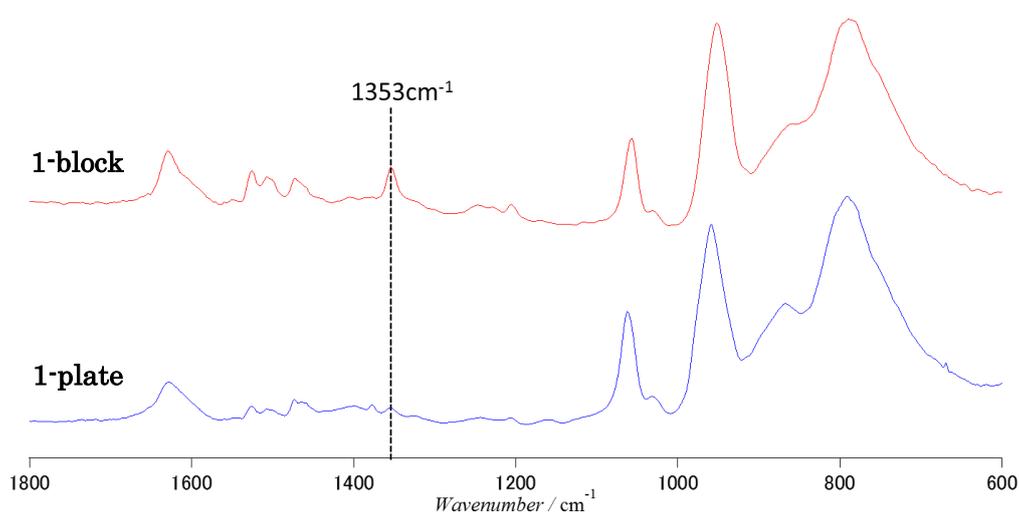


図 2. IR スペクトル

- [1] C. Busche *et al.*, *Nature*, **2014**, 515, 545.
- [2] N. Kawasaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471.
- [3] R. Tsunashima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11228.
- [4] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6560.
- [5] G. Matsubayashi *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 253.

3P043

フタロシアニン二層型錯体の電解結晶成長と  
単結晶電気特性評価

(阪大院理<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>) ○小野寺駿<sup>1</sup>, 冬広明<sup>1</sup>, 福田貴光<sup>1</sup>, 石川直人<sup>1</sup>, 山村朝雄<sup>2</sup>

Elucidation of Electric Properties of Double-Decker Phthalocyanine  
Single Crystals Grown by Means of the Electrocrystallization  
Technique

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.<sup>2</sup>)

○Shun Onodera<sup>1</sup>, Akira Fuyuhiko<sup>1</sup>, Takamitsu Fukuda<sup>1</sup>,  
Naoto Ishikawa<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup>

[序論]

有機低次元導体は分子面に垂直に伸びた $\pi$ 軌道が、隣接する分子と重なり合い積層していくことで、その積層方向に異方的な電気伝導を示す。

フタロシアニン(Pc)は安定な環状 $\pi$ 共役系を有する平面分子であり、有機低次元導体の構成分子として魅力的である。Pcを配位子とする金属錯体において、電気伝導性は多くの場合、 $\pi$ 配位子を酸化した開殻構造により実現される。実際、これまでにNi(Pc)Iをはじめとする様々なPc低次元導体が報告されてきた[1]。しかし、その多くはPc単層型錯体から成るものであり、Pc二層形錯体を用いた低次元導体の報告例は少ない。Pcは希土類元素を挟むことで二層型錯体を形成し、これを単結晶化することで低次元構造を実現できる。本発表ではPc二層型錯体に関して、 $\pi$ 共役系の積層構造に由来する電気伝導特性について報告する。

[実験]

イットリウム(Y)を中心金属とするPc二層型錯体[Y(Pc)<sub>2</sub>]を合成し、カウンターアニオンとしてBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を用い、電解酸化法によって単結晶[Y(Pc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>を作製した。この単結晶について、2~300Kの温度範囲で電気抵抗率を四端子法で測定した。また、低温下において-9~9Tの磁場範囲でも電気抵抗率を測定した。

[結果と考察]

得られた[Y(Pc)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>は濃緑色の長さ1mm弱の針状晶であった。結晶には表面が平滑なものと平滑でないものが存在し、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果から、前者は単結晶、後者は微結晶集合体であるとわかった(Fig. 1)。この結果より、電気特性の評価は表面が平滑な単結晶についてのみ行うこととした。結晶構造解析よりこの単結晶は結晶系がテトラゴナルであり、Pcが $\pi$ 共役面で重なり、c軸方向に対して

積層した一次元鎖構造をとることがわかっている。

[Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> 単結晶の電気抵抗率の温度依存性より、この単結晶は半導体的挙動を示すことがわかった (Fig. 2)。その理由として、Pc 二層型錯体の  $\pi$  軌道の HOMO、LUMO から形成されるバンド構造にはバンドギャップが存在するため、室温下では電流が流れたが、温度を下げると抵抗率が上昇したと考えられる。30K 以下において伝導率のアレニウスプロットよりバンドギャップは、約 0.01eV となった (Fig. 3)。Ni(Pc)I や Ni(Pc)BF<sub>4</sub> のような Pc 単層型錯体から成る低次元導体では約 1eV であることが報告されており、今回の結果では比較的小さなバンドギャップが得られた [1][2]。

電気抵抗率の磁場依存性については現在考察中であり、当日併せて報告する予定である。

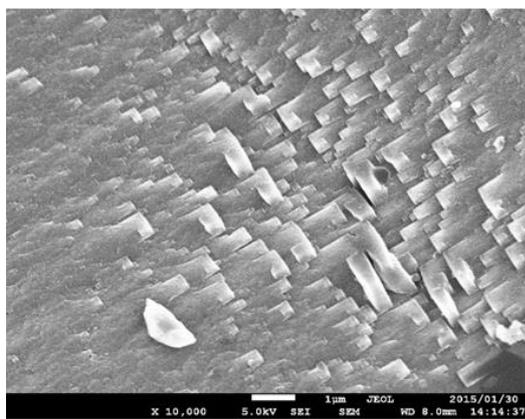
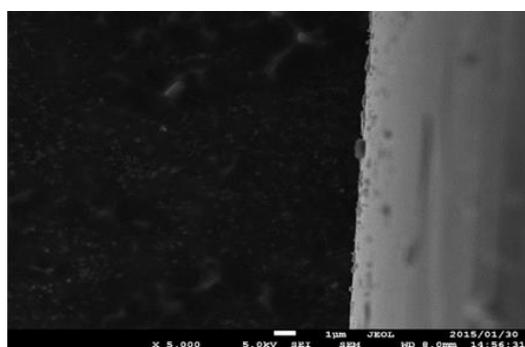


Fig. 1 [Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> の SEM による観察結果  
上図：単結晶  
下図：微結晶集合体

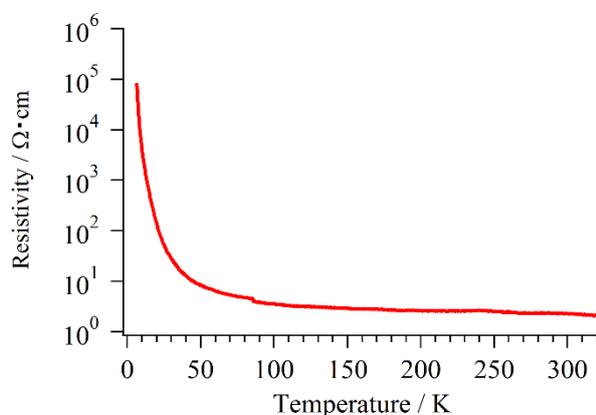


Fig. 2 単結晶[Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> の電気抵抗率の温度依存性

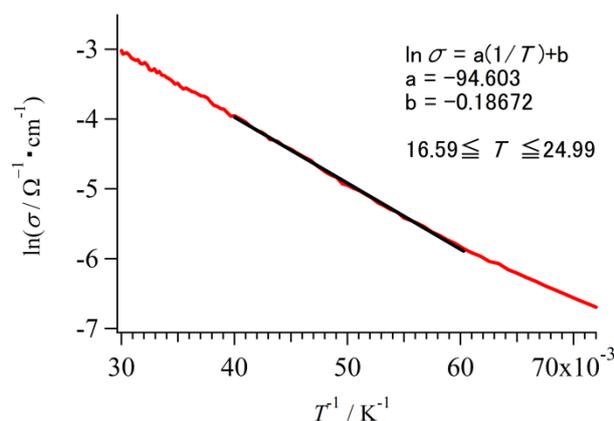


Fig. 3 30K 以下におけるアレニウスプロット

[1]Petersen, J. L.; Schramm, C. S.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 286.

[2]Inabe, T.; Nakamura, S.; Liang, W.-B.; Marks, T.; Burton, R.L.; Kannewurf, C. R.; Imaeda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7724.

3P044

## 低温下水素イオンビーム照射による Pd 薄膜の超伝導転移

(京大院理)

○鈴木 直也・中山 亮・前里 光彦・北川 宏

### $H_2^+$ Irradiation of Pd Thin film at Low Temperature and Observation of Superconductivity

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.)

ONaoya SUZUKI, Ryo NAKAYAMA, Mitsuhiko MAESATO, Hiroshi KITAGAWA

#### 【緒言】

水素はアルカリ金属とハロゲンの中間程度の電気陰性度を有しており、物質中の水素は、導入対象の物質に応じて 1+から 1-までの間で連続的に電荷を取ることができる。そのため、水素を導入した際に、対象系の電気陰性度に応じて化学結合を形成することができ、その物性を変化させることができる。この意味で水素導入は物性制御の手法として大変有用である。しかし、従来の水素導入手法である高圧導入法や電界チャージ法では、水素導入にかかる時間が非常に長いことや水素を全く吸蔵しない物質については導入することができないという欠点があった。そこで、我々は新たな手法として、低温下での水素イオンビーム照射に着目した(図 1)。この方法では、照射時間を変えることで水素導入量を容易に制御することができ、本来水素を吸蔵しない物質にさえも水素を導入することが可能である。また、低温では水素の脱離が抑制されるので、低温下において水素イオンビームを照射することで、従来法では実現できないほど高濃度に水素を導入することができる。そこで、我々は低温下において水素イオンビーム照射が可能な装置を開発した。この装置では、約 12 K から室温まで温度を自由に変えられるほか、in situ での電気抵抗率測定が可能であり、水素導入による物性変化を定量的に評価することができる。

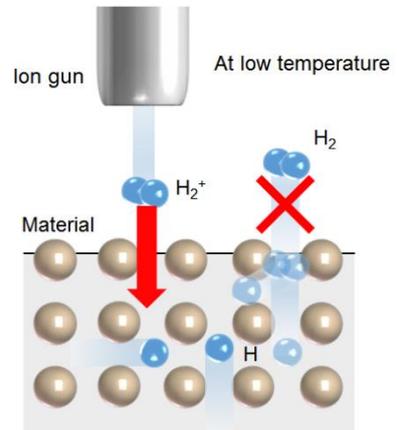


図 1 低温下水素イオンビーム照射の概念図

本研究では、パラジウム薄膜に対して低温で水素イオンビームを照射する実験を行った。パラジウムは水素吸蔵金属として知られている。水素が導入されたパラジウムにおいては、約 80 K 以下で水素の脱離が抑制されることや、電気抵抗率の 50 K 異常として知られるガラス転移、高水素濃度での超伝導などが報告されている。超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は水素濃度とともに上昇し、これまでに報告されている最高のオンセット  $T_c$  は  $PdH_{1.0}$  の 9.6 K である。しかし、更なる高濃度の水素を導入した研究や、その際の水素の挙動に関する研究はない。そこで、本研究では低温での水素イオンビーム照射により更なる高水素濃度を実現し、この領域における Pd-H 系の超伝導とそれに対する水素の挙動を解明することを目的とした。

## 【実験】

試料は、DC マグネトロンスパッタにより、ガラス基板上に厚さ 50 nm のパラジウム薄膜を成膜した。この試料にカーボンペーストを用いて 4 つの電極端子を取り付け、Van der Pauw 法による直流電導度測定を行った。水素イオンビームの照射は、水素の脱離が起こらない 70 K において行った。このとき、水素とパラジウムのモル比  $H/Pd$  が 0.1 増加するごとに電気抵抗率を測定した。また、 $H/Pd$  が 0.2 増加するごとに 70 K から 12 K までの電気抵抗率の温度依存性を測定した。照射実験終了後に試料を室温に戻し、その際の電気抵抗率の変化を観測した。また、照射前後において試料の X 線回折測定を行い、結晶構造に対する照射の影響を調べた。

## 【結果と考察】

成膜直後の X 線回折測定により、作製した試料が数ナノメートル程度の結晶子サイズを持つ Pd 薄膜であることがわかった。また、水素イオンビーム照射後においても fcc 構造が保たれていることを確かめた。

水素イオンビーム照射により、70 K での電気抵抗率は図 2 のように変化した。照射量が増えると  $H/Pd$  が 1 付近まで電気抵抗率は上昇し、その後少し下降し、もう一度上昇に転ずる挙動が観測された。この最初の電気抵抗率の上昇は Pd の d バンドに電子がドーピングされ、フェルミレベル付近の状態密度が低下することに由来すると考えられ、その後の挙動は、照射によるランダムポテンシャルの影響などに由来すると考えられる。

図 3 に、電気抵抗率の温度依存性のデータの一部を示す。今回の実験においては、50 K 付近でのガラス転移による電気抵抗率の異常は観測されなかった。これは、試料の結晶子サイズが小さいため、ナノサイズ効果によりガラス転移が消失したためと考えられる<sup>(1)</sup>。さらに、 $PdH_{1.6}$  より高水素濃度において、超伝導転移を示唆する電気抵抗率の急激な減少が観測された。最高のオンセット  $T_c$  は  $PdH_{2.2}$  における 13 K であった。これは従来の  $T_c$  として報告されている 9.6 K を大幅に上回っており、より高濃度に水素を導入したため転移温度が上昇したものと考えられる。

$H/Pd = 2.4$  までの照射後に試料を室温まで昇温したところ、図 4 のように、130 K 付近で電気抵抗率が急激に増大し、その後減少する挙動が観測された。その後の冷却、昇温曲線ではこのような変化は見られなかったことなどから、水素の脱離に伴う不可逆的な変化によるものであることが示唆された。

(1) H. Akiba et.al. Phys. Rev. B 92 064202 (2015).

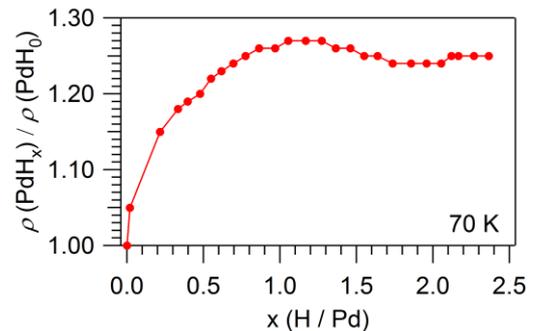


図 2 電気抵抗率の水素導入量依存性

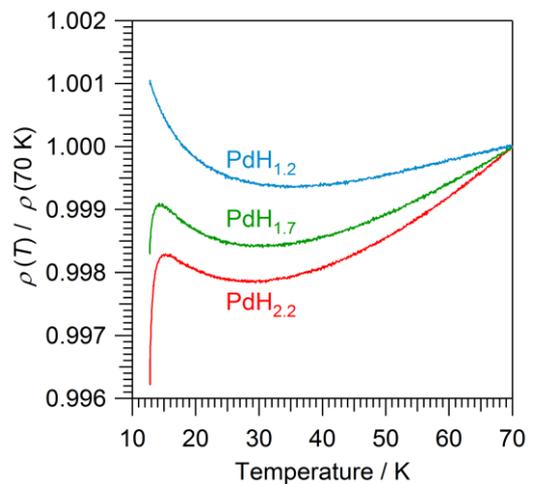


図 3 超伝導による電気抵抗率の低下

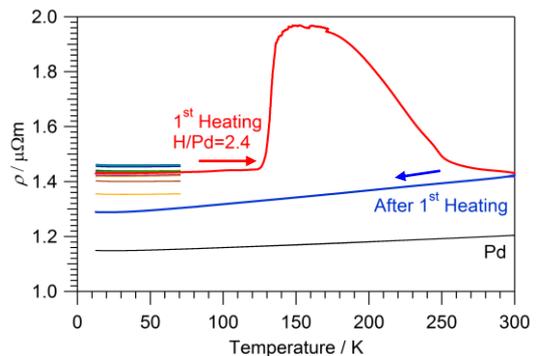


図 4 照射後の電気抵抗率の温度依存性

## クムレン構造を持つ分子による一重項分裂特性の発現への試み

(大阪大院・理<sup>1</sup>, 愛媛大院・理工<sup>2</sup>, 産総研無機機能<sup>3</sup>)

○伊原 敬治<sup>1</sup>, 平尾 泰一<sup>1</sup>, 西内 智彦<sup>1</sup>,  
石橋 千英<sup>2</sup>, 朝日 剛<sup>2</sup>, 鎌田 賢司<sup>3</sup>, 久保 孝史<sup>1</sup>)

### A new approach to the synthesis of Cumulene-based Molecules for Singlet Fission

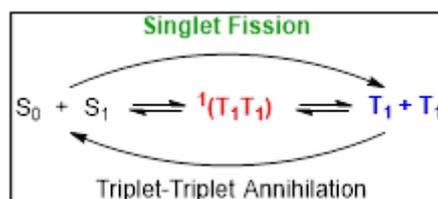
(Department of chemistry, Graduate school of science, Osaka Univ.<sup>1</sup>,  
Department of Science and Engineering, Graduate school of science,  
Ehime Univ.<sup>2</sup>, IFMRI, AIST<sup>3</sup>)

○Keiji Ihara<sup>1</sup>, Yasukazu Hirao<sup>1</sup>, Tomohiko Nishiuchi<sup>1</sup>,  
Yukihide Ishibashi<sup>2</sup>, Tsuyoshi Asahi<sup>2</sup>, Kenji Kamada<sup>3</sup>, Takashi Kubo<sup>1</sup>

【序論】一重項分裂とはある励起一重項状態の分子と別の基底状態の分子間における相互作用により三重項状態が2組形成する現象のことである。1つの励起子から2つの励起子が得られるため太陽電池の効率向上の面において注目されている。近年、一重項分裂特性を持つ分子としてテトラセン、ペンタセンを中心としたアセン類が精力的に研究されている<sup>[1]</sup>。いずれも**Figure 2**に示したような開殻一重項の電子構造の寄与が無視できない化合物であり、そのため低い $T_1$ 準位をもつという特徴がある。このことは、一重項分裂に必要な $2E(T_1) \leq E(S_1)$ の条件を満たすうえで重要な鍵となる<sup>[1]</sup>。

今回我々はフルオレン骨格をクムレン構造で架橋した化合物に着目した(**Figure 3**,  $n = 1$ : BFLE,  $n = 2$ : BFLB)。アセン類と同様に開殻一重項性を有していると考えられ、 $T_1$ 準位が低いことが期待できる。無置換体のほかに<sup>t</sup>Bu置換体についても合成を行ったが、これは固体状態でのエキサイマー形成を阻害することを狙ったものである (**Figure 3**, 下部)。

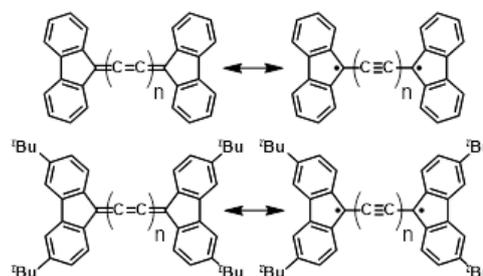
【結果と考察】無置換体及び置換体いずれにおいても溶液中での蛍光は観測されなかった一方で、顕微分光を用いた結晶での蛍光測定からは弱いながらも発光が観測された。これは類似した構造をもつ TPBT (**Figure 4**)において溶液中で強い蛍光が観測されるという結果



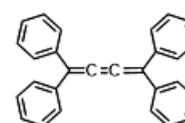
**Figure 1.** 一重項分裂



**Figure 2.** ペンタセンの開殻一重項電子構造



**Figure 3.** BFLE と BFLB



**Figure 4.** TPBT

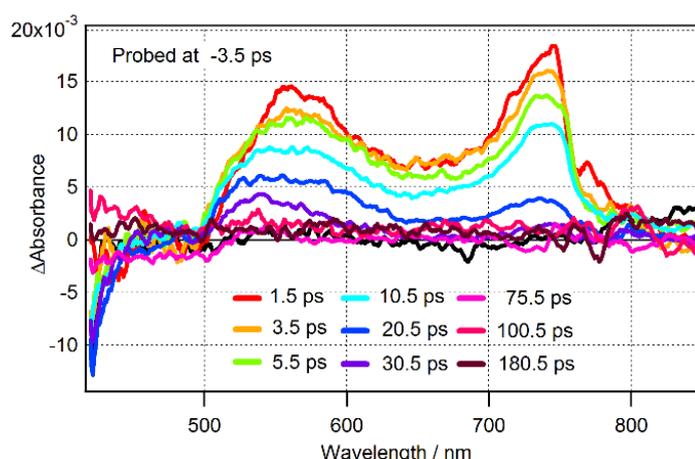
と大きく異なる。この事実に関しては Veeredej らも言及しており<sup>[2]</sup>、量子化学計算の結果から禁制遷移状態 (ダークステート) の存在によるものであるとしている。我々が実施した TD 計算 (B3LYP/6-31G\*\*) において、TPBT は HOMO-LUMO 遷移に対応する励起状態  $S_1$  に対してダークステートは離れた位置に存在していた (**Table 1**)。一方の BFLE では HOMO-LUMO 遷移に対応する励起状態  $S_3$  の近傍にダークステートが存在しており、内部転換を経た無輻射失活が発生している可能性が高いことが予想された。

**Table 1.** TD 計算

State	Symmetry	Energy / eV	$f$	transition
BFLE( $D_{2h}$ )				
1	$B_{3g}$	2.5386	0.0000	H-1 $\rightarrow$ L
2	$B_{2u}$	2.5399	0.0003	H-2 $\rightarrow$ L
3	$B_{1u}$	2.6810	1.1555	H $\rightarrow$ L
TPBT( $D_2$ )				
1	$B_1$	2.8727	0.8689	H $\rightarrow$ L
2	$B_1$	3.7755	0.0186	H-1 $\rightarrow$ L
3	A	4.0360	0.0000	H-2 $\rightarrow$ L

以上の理論計算を用いた考察と共に顕微分光法による固体状態での光物性を評価した。'Bu 基が置換した BFLE は単結晶 X 線構造解析の結果、嵩高い置換基の影響により会合状態をとらないことを確認した。そこで 'Bu 置換の BFLE のトルエン溶液を石英板上にドロップキャストしたところ数十マイクロメートルサイズの均一な細長い板状の微結晶を作製することができたので、透過法による過渡吸収測定および蛍光寿命測定を実施した。

フェムト秒 450 nm 励起による過渡吸収スペクトルを **Figure 5** に示す。550 nm 付近と 750 nm 付近に吸収極大がある幅広い吸収帯が観測され、数十ピコ秒で減衰した。ただし、550 nm のピークは時間経過とともに短波長側にシフトしつつ 100 ピコ秒後も残存しており、比較的寿命が長い成分も存在することが確認された。550 nm における蛍光寿命測定からは、寿命が 45 ピコ秒の単成分のみであったため、上で観測された長寿命成分はダークステートからの吸収である可能性が高い。これらの測定結果はダークステートへの緩和が起きることで、一重項分裂への緩和過程が阻害されている可能性を示唆するものである。



**Figure 5.** 'BuBFLE の過渡吸収スペクトル

本討論会では以上に示した量子化学計算および過渡吸収の結果に加えて、開殻一重項性の指標となる二光子吸収測定の結果についても取り上げ、実際の分子のエネルギー準位や励起後の失活過程に関する挙動について詳細に議論する。また、分子修飾による励起エネルギー準位の制御に向けた指針についても述べる予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Millicent B. Smith and Josef Michl, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6891–6936  
 [2] Veeredej Chynwat et al., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5217-5223

3P046

## 架橋部位を伸ばしたアントラセン-安定ラジカル連結系の 励起状態と基底スピン偏極

(阪市大院・理) 木村 敦斉, 清水 章皓, 伊藤 亮孝, ○手木 芳男

### Photo-excited State and Dynamic Electron Spin Polarization on Ground State in Anthracene-Radical Extended $\pi$ -Conjugated Spin System

(Osaka City University) Nobutoshi Kimura, Akihiro Shimizu, Akitaka Ito, ○Yoshio Teki

【序】スピン偏極した基底状態の生成は、感度の著しい向上に繋がり、MRI を始め様々な応用に取り重要であるとともに、近年更なる発展を遂げているスピントロニクスにとっても、スピン偏極電流の生成に繋がる可能性があり、重要な課題である。光励起状態を経由する事により、基底状態が熱分布からずれる現象はこれまでも知られているが、本研究では、我々がこれまで明らかにしてきた $\pi$ ラジカルの光励起状態を通じたスピン偏極生成の可能性について実験的に明らかにする事を目的として、研究を行った。 $\pi$ ラジカルの励起状態を経由して基底状態にスピン偏極を生じさせるには、励起状態での量子混合系を実現し、その状態から基底状態への副準位異方的な系間交差が起こる事により可能であると考えられる。本研究では、この可能性を探索する目的で、励起三重項状態をとるアントラセン部位とラジカル部位の架橋ユニットを伸ばした系を合成し、その基底状態と励起状態を明らかにした。時間分解 ESR 測定により、励起四重項状態に加えて、基底二重項状態が動的にスピン偏極したとみられるマイクロ波の放出型の信号が得られた。詳細は今後の課題であるが、今回、基底状態のスピン偏極の生成と関連する知見を得たので報告する。

【実験】励起状態での量子スピン混合を目指し、励起三重項部位とラジカル部位との距離を伸ばした **1** を合成した。図 1 に示すようにアントラセンボロン酸を出発物質として鈴木カップリング、菌頭-萩原カップリング、次いでラジカル置換基の導入を行

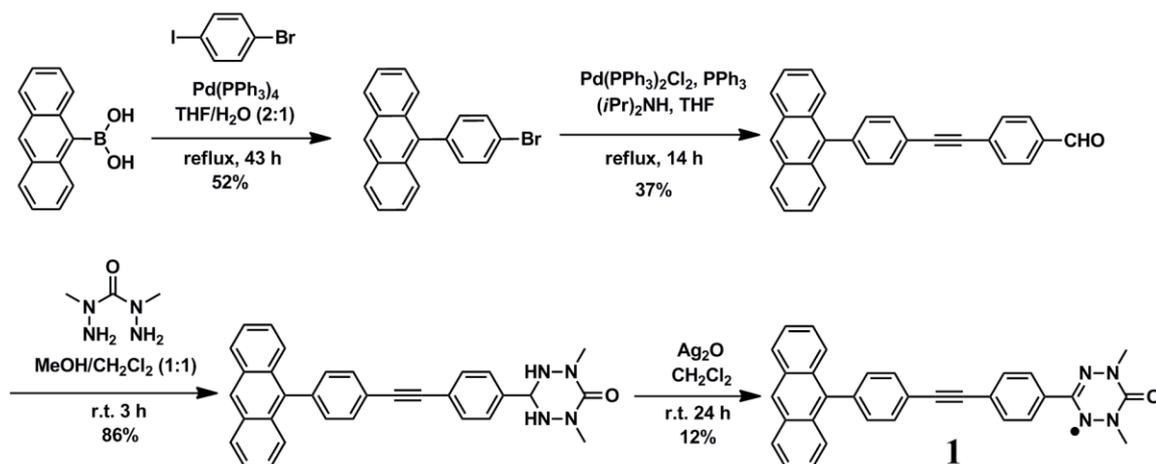


図 1 分子 **1** とその合成経路

うことにより 4 段階の反応で **1** の合成に成功した。**1** の電子状態を明らかにする目的で、室温 ESR、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトル等の測定を行った。また、光励起状態とそこからのスピン偏極基底状態を調べる目的で、2-MTHF に **1** を希釈し凍結ガラス状態の時間分解 ESR スペクトルを測定した。また、Gaussian09 を用いて UB3LYP 法（基底関数 6-31G(d,p)）で電子状態計算も行った。

### 【結果と考察】

図 2(a)には、**1** の 1,2-ジクロロエタン溶液の ESR の結果を示す。ジメチルオキシフェルダジラジカルに特徴的な超微細分裂が確認できた。図 2(b)には、凍結ガラス溶媒中に希釈して 30K で測定した **1** の時間分解 ESR を示す。励起後 0.8  $\mu\text{s}$  の **1** の実測スペクトルは *a, a, e, e, e* 型のスペクトルを示した。ここで、*a* はマイクロ波の吸収、*e* はマイクロ波の放出を意味する。これは以前報告した、純粋な励起四重項状態を形成する結合長の短いアントラセン-フェルダジラジカル（化合物 **1** のエチニルフェニル基を除いた構造）のスペクトルと似ているが、詳細なスペクトル形状は異なっていた。純粋な励起四重項状態を仮定したシミュレーションと比較すると、XY と Z の位置関係や  $g \sim 2$  に対応する共鳴磁場 330 mT 付近に強度の強い放出が再現出来なかった。この  $g \sim 2$  付近に放出型の強い信号が重なったスペクトルは、その  $g$  値、および線幅、並びにその減衰挙動が図 2(b)の他の信号と異なることから、励起状態を経由して基底状態に動的に電子スピン分極が生成した事による信号であると考えられる。詳細は当日報告する予定である。

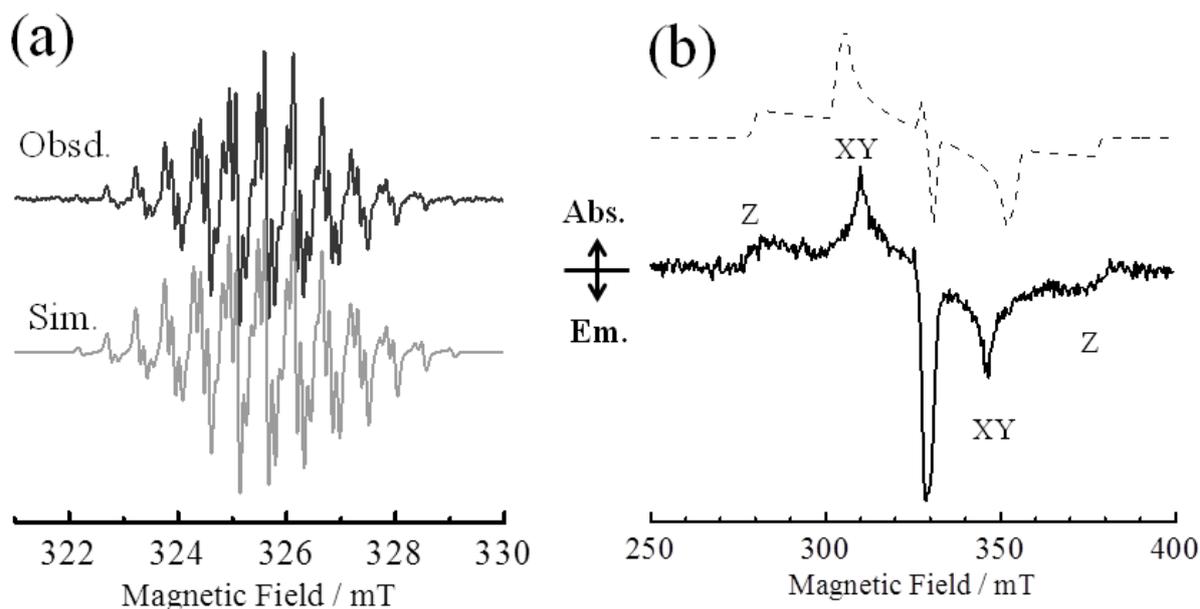


図 2 **1** の室温溶液の ESR と時間分解 ESR スペクトル

(a) 室温溶液の ESR の実測スペクトル（上側）とシミュレーション（下側）

(b) 励起後 0.8  $\mu\text{s}$  における時間分解 ESR スペクトル 実線：30 K で測定した **1** の実測スペクトル、破線：以前報告したアントラセン-フェルダジラジカルのスピンハミルトニアンパラメータ ( $g = 2.0035$ ,  $D = 0.0230 \text{ cm}^{-1}$ , 但し  $E = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$  とした) を用い、純粋な励起四重項状態を仮定したシミュレーション

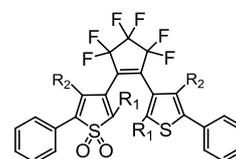
## 硫黄酸化ジアリールエテンの様々な媒体中での熱退色反応性

(阪市大院工) ○中井喜裕、小島誠也

### Thermal bleaching reactivity of thiophene-*S,S*-dioxidized diarylethenes in various media

(Osaka City Univ.) ○Yoshihiro Nakai, Seiya Kobatake

【序】 ジアリールエテンは高い熱安定性と繰り返し耐久性を持つ P 型フォトクロミック化合物である。チオフェンを酸化したジアリールエテンの閉環体は、可視光下で光安定であり、熱的に副生成物を生成することが見出されている[1,2]。この性質を利用して、食品や医薬品などの保管や輸送中での温度管理を行うための光開始型不可逆温度上昇センサーへの応用が期待されている。本研究では、図 1 に示す硫黄酸化ジアリールエテンを用いて様々な媒体中での熱退色反応性を検討した。DE1 についてはポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルム中およびポリスチレン (PS) フィルム中で熱退色反応性を測定し、DE2 と DE3 は PMMA フィルム中およびろ紙中で熱退色反応性を検討した。



DE1: R<sub>1</sub> = iPr, R<sub>2</sub> = H  
DE2: R<sub>1</sub> = iPr, R<sub>2</sub> = Me  
DE3: R<sub>1</sub> = CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = Me

Fig.1. Thiophene-*S,S*-dioxidized diarylethenes used in this work.

【実験】 測定に用いたポリマーフィルムおよびろ紙は以下の手順で作製した。ポリマーをトルエンに溶解させ、そこに硫黄酸化ジアリールエテンを加え、それを石英セルの表面に 0.077 mL 滴下し、空气中で乾燥させポリマーフィルムを作製した。紫外可視分光光度計の水冷ペルチェセルホルダを適切な温度に設定し、ポリマーフィルムに UV を照射し着色させ、吸収極大波長での吸光度減衰の経時変化を観察することで、熱退色性を測定した。同様の溶液を 0.077 mL ろ紙に滴下し乾燥させた後、UV を照射し、ろ紙を着色させた。ろ紙を一定温度の恒温槽に入れ、一定時間ごとに拡散反射でスペクトルを測定し、吸光度の変化を観察することで熱退色性を測定した。

【結果と考察】 DE1 を含むポリマーフィルムの各温度での熱退色反応の結果を図 2 a に示す。反応が一次反応で進行すると仮定し、一次プロットの傾きから各温度での速度定数を求め、活性化エネルギーと頻度因子を求めた。その結果を表 1 に示す。DE1 は 80 °C ではポリマーフィルム中とトルエン中でほとんど変わらない速度で熱退色反応を示すことが明らかとなった。次に、DE3 の 40 °C から 10 °C での熱退色反応性を図 2 b に示す。DE3 の熱退色反応はポリマーフィルム中では一次反応に従わなかった。そこで、2 成分フィッティングを行い成分の割合と速度定数を求めた。その結果を表 2 に示す。ポリマーフィルム中では硫黄酸化ジアリールエテンはポリマーのガラス転移温度に近い比較的高温(90 °C から 60 °C)ではトルエン中と同程度の速度で熱退色反応を示し、室温付近の比較的低温(40 °C から 10 °C)ではトル

エン中よりも遅い速度で熱退色反応を示した。このことから、低温では熱退色反応に必要な分子運動がポリマーフィルムによって束縛されていると考えられる。また、DE2 および DE3 はろ紙中での熱退色反応性を検討した。DE2 および DE3 はろ紙中で一次反応に従い熱退色反応を示し、さらに、トルエン中とほぼ同程度の速度で熱退色反応を示すことが明らかになった。本研究で用いた硫黄酸化ジアリールエテンは、ポリマーフィルム中およびろ紙中で良好な速度で熱退色反応を示すことが明らかとなった。

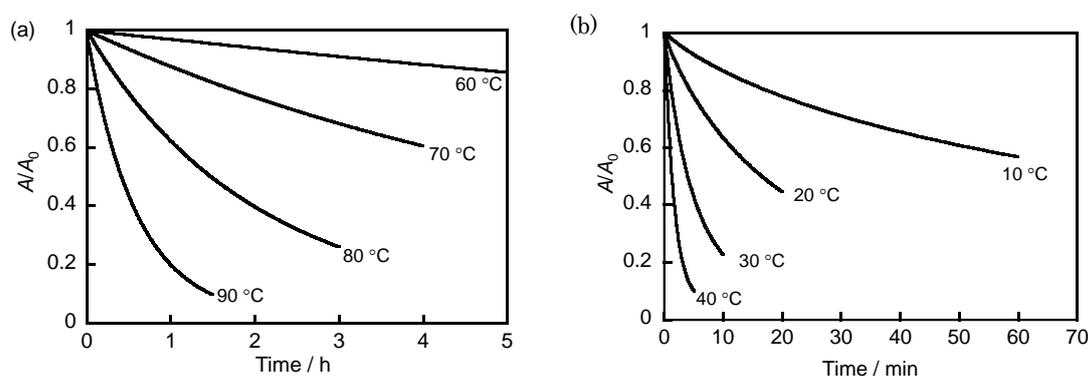


Fig. 2. Thermal bleaching behavior of DE1 (a) and DE3 (b) in PMMA film.

Table 1. Rate constants, half-life time, and Arrhenius parameters for thermal bleaching reaction of DE1 in various media.

Media	$k/s^{-1}$	$t_{1/2}/h$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	$A/s^{-1}$
	at 80 °C	at 80 °C		
PMMA	$1.2 \times 10^{-4}$	1.6	131	$3.5 \times 10^{15}$
PSt	$1.1 \times 10^{-4}$	1.7	134	$8.7 \times 10^{15}$
Toluene	$1.2 \times 10^{-4}$	1.6	121	$9.7 \times 10^{13}$

Table 2. Rate constants for thermal bleaching reaction of DE3 in PMMA film.

Temp / °C	Fast component		Slow component	
	$A_{1,0}/A_0$	$k_1 / s^{-1}$	$A_{2,0}/A_0$	$k_2 / s^{-1}$
40	0.93	$9.8 \times 10^{-3}$	0.07	$1.1 \times 10^{-3}$
30	0.64	$4.3 \times 10^{-3}$	0.36	$1.2 \times 10^{-3}$
20	0.14	$3.5 \times 10^{-3}$	0.86	$5.6 \times 10^{-4}$
10	0.15	$1.2 \times 10^{-3}$	0.85	$1.2 \times 10^{-4}$

[1] H. Shoji and S. Kobatake, *Chem. Commun.*, 49, 2362 (2013)

[2] H. Shoji, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *New J. Chem.*, 38, 933 (2014)

### 3P048

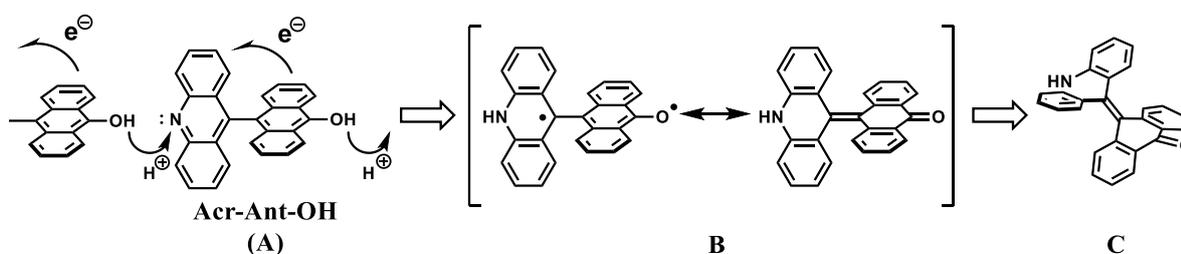
#### アクリジン・アンスラノールカップリング体における光誘起複合反応

(大阪大院・理) ○長町伸宏, 平尾泰一, 西内智彦, 久保孝史

#### Photo-induced chain-reaction of acridine-anthranol coupled molecule

(Osaka Univ.) ○Nobuhiro Nagamachi, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

【序論】光反応とは、電子基底状態にある分子が適切な波長の光を吸収することによって励起状態を生じ、その高いエネルギーに起因して発現する化学反応を指す。従来研究されてきた光反応はいずれも活性化障壁が低いために、逆反応も容易に生じて始状態に戻るといった特徴があった。一方、本研究では一つ一つは可逆であった光反応を複合的に発生させることで、単一過程ではなし得なかった特異な化学変化の実現を目的としている。そこで代表的な光反応である分子内電子移動<sup>\*1</sup>と励起状態プロトン移動 (ESIPT)<sup>\*2</sup>を組み合わせ、大きな活性化障壁を経て構造変化することが期待できる分子の設計を行った。対象とする **Acr-Ant-OH** は、電子・プロトンドナー性を持つアンスラノール部分と電子・プロトンアクセプター性を持つアクリジン部分が直交しており (**Scheme 1.A**)、HOMO 軌道はアンスラノール部分に、LUMO 軌道はアクリジン部分に局在化している。したがって、HOMO-LUMO ギャップに対応する波長の光で励起することでアンスラノールからアクリジンへの分子内電子移動が発現することが予想される。こうして生じた電荷分離状態 (CT 状態)ではそれぞれの部位の酸性度と塩基性度が高まるため、続いて分子間でプロトン移動が起き、ビラジカル状態が生じると考えられる。このビラジカル状態はねじれキノン型と共鳴にあり (**Scheme 1.B**)、最終的にバタフライ構造への変化 (**Scheme 1.C**)が期待できる。

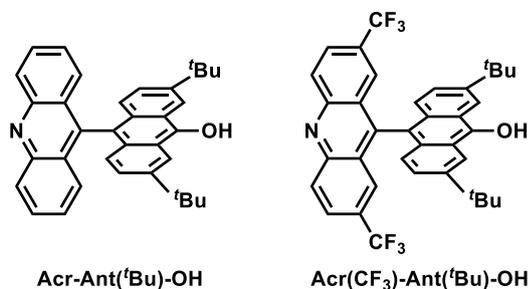


**Scheme 1.** Acr-Ant-OH と期待する構造変化の機構

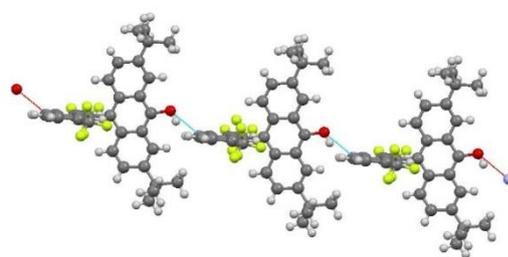
また現段階では溶液中での反応過程を対象としているが、将来的には隣接する分子間でのプロトン移動がより容易に進行すると考えられる固相状態、特に結晶についても注力し、目的とする複合反応、さらには結晶中の集団的な反応の実現を目指している。

【結果と考察】これまでに **Acr-Ant-OH** および溶解性を向上させた **Acr-Ant(Bu)-OH** (**Figure 1**. 左) の合成を達成した。これらの分子の希薄溶液中での吸光スペクトルおよび蛍光スペクトルから光励起状態からの分子内電子移動を確認したものの、電子移動後に生まれるアクリジンのラジカルアニオンが非常に高い還元力をもつため酸素や溶媒との副反応が優先してしまい、目的とするプロトン移動は発現しなかった。そこでアクリジン部位に電子求引基の **-CF<sub>3</sub>**

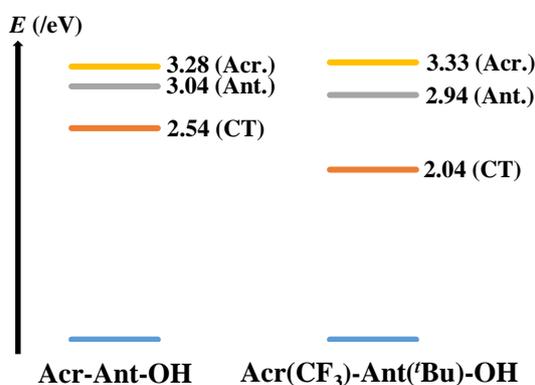
基を導入することでアクリジンのラジカルアニオンの還元力を下げた **Acr(CF<sub>3</sub>)-Ant(<sup>t</sup>Bu)-OH** (**Figure 1**.右) を新たに設計した。**Acr(CF<sub>3</sub>)-Ant(<sup>t</sup>Bu)-OH** は **Figure 2**.に示したように、塩化メチレン・ヘキサン混合溶媒から再結晶を行うと、水素結合一次元鎖を構築した結晶として得られた。この化学修飾によって CT 状態での副反応を抑え、プロトン移動とそれに続く構造変化の発現が可能かどうかを検証する。



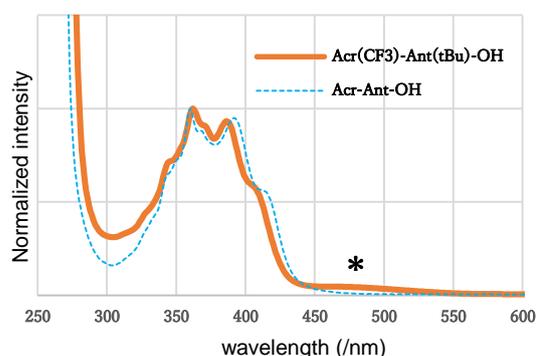
**Figure 1.** Acr-Ant-OH 誘導体



**Figure 2.** Acr(CF<sub>3</sub>)-Ant(<sup>t</sup>Bu)-OH の X 線結晶構造 (SQUEEZE でヘキサン・塩化メチレン分子を除去)



**Figure 3.** エネルギー図による比較 (B3LYP/6-31G\*\*, Acr.と Ant.はそれぞれの LE)



**Figure 4.** 紫外可視吸収スペクトルによる比較 (塩化メチレン溶液について測定)

**Figure 3**.に示した無置換体と置換体の計算結果を比較すると、-CF<sub>3</sub> 基の導入によって CT 状態のエネルギーが約 0.5 eV 低下していることがわかる。これに関連して **Acr(CF<sub>3</sub>)-Ant(<sup>t</sup>Bu)-OH** の希薄溶液中における CT 状態からの蛍光が無置換体からさらに長波長シフトしており、実験的にもこの CT 状態の安定化を確認している。また **Figure 4**. \* に示したように、置換体においては 450~550 nm に CT 吸収が現れており、アクリジン・アントラセンを局所励起 (LE) した状態を経由せず直接 CT 状態への光励起が可能であると考えている。現在は無置換体および置換体、そしてそれぞれの部分構造を持つ参照化合物の分光測定結果に基づいて、CT 状態からの緩和過程としてプロトン移動による安定化が有効な経路であるかを考察している。

#### 【参考文献】

\*1 Tai Jong Kaug *et al*, *Chem. Phys.*, **1990**, 149, 81-95

\*2 Toshiaki Mutai *et al*, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2482-2489

### 3P049

## クラウンエーテル縮合型キノキサリノン誘導体によるカチオン ーアニオン蛍光多重センシング

(東北大院・工<sup>1</sup>, 東北大・多元研<sup>2</sup>, 千歳科技大<sup>3</sup>)

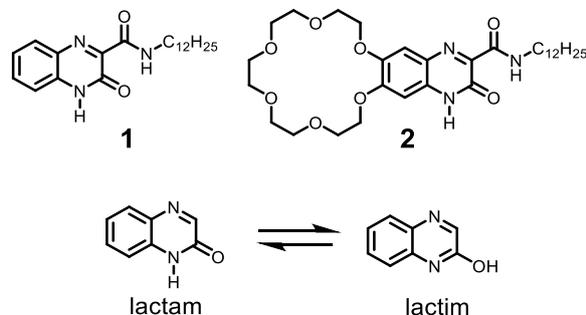
○中根 由太<sup>1</sup>, 武田 貴志<sup>1,2</sup>, 星野 哲久<sup>1,2</sup>, 坂井 賢一<sup>3</sup>, 芥川 智行<sup>1,2</sup>

## Fluorescent Multiple Sensing of Cation and Anion by Crown-Ether Fused Quinoxalinone Derivative

(<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University,<sup>3</sup>  
Chitose Institute of Science and Technology)

○Yuta Nakane,<sup>1</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup> Ken-ichi Sakai,<sup>3</sup> Tomoyuki  
Akutagawa<sup>1,2</sup>

**【序】** 特定イオンを選択的に認識することで蛍光特性が変化する蛍光イオンセンサー分子が活発に研究されている。また、分子論理ゲート等への応用の観点から、一分子で複数のイオンを認識可能な多重蛍光イオンセンサー分子の開発も注目を集めている。<sup>[1]</sup> 我々は、lactam-lactim 互変異性を有するキノキサリノン誘導体 **1** が、一分子でリチウムイオンのような金属イオンやフッ化物イオンおよび酢酸イオンなどのアニオンを認識可能であり、イオン認識と互変異性が連動した蛍光応答を示すことを見出した。<sup>[2]</sup> 本研究では、さらなるイオン認識能の多様性を付与すべく、選択的にカリウムイオンの認識が可能な [18]crown-6 分子を縮合させたキノキサリノン誘導体 **2** を設計・合成した (Figure 1)。分子 **2** がカリウムイオン(K<sup>+</sup>)と酢酸イオン (AcO<sup>-</sup>)、およびこれら 2 つのイオンを同時に認識した際の会合挙動や蛍光応答に関する報告を行う。



**【実験】** 分子 **2** は、diaminobenzo[18]crown-6 と dodecylalloxane を MeOH 中で縮合させて合成した。K<sup>+</sup>・PF<sub>6</sub><sup>-</sup> と tetrabutylammonium<sup>+</sup>・AcO<sup>-</sup> (TBA<sup>+</sup>AcO<sup>-</sup>) をイオンソースに用い、分子 **2** の MeCN 溶液を用いて UV-vis、蛍光および <sup>1</sup>H NMR 滴定実験を行った。また、分子 **2** と K<sup>+</sup>・PF<sub>6</sub><sup>-</sup> または TBA<sup>+</sup>・AcO<sup>-</sup> の共存下で単結晶を作製し、X 線構造解析からイオン認識様式の確認を行った。

**【結果】** 分子 **2** の溶液中の蛍光スペクトル測定から、発光極大 490 nm に蛍光量子収率 46 % の強い蛍光を示した。分子 **1** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは溶液中でラクタムーラクチム互変異性の存在を示したが、一方、クラウンエーテルを有する分子 **2** では MeCN 中で互変異性は存在せず lactam 構造が安定であった。

分子 **2** の  $K^+$  に対する応答を検討したところ、吸収スペクトルには大きな変化を示さなかったが、 $CD_3CN$  溶液中の  $^1H$  NMR スペクトルは、1 等量の  $K^+$  イオンの添加により 3.55~3.65 ppm に出現する [18]crown-6 部位のプロトン  $H_a$ ,  $H_b$  および  $H_c$  の化学シフト値が低磁場シフトした (Figure 1)。これは、[18]crown-6 部位による  $K^+$  認識能と一致する。単結晶 X 線構造解析から、分子 **2** が [18]crown-6 部位で  $K^+$  イオンを包接した錯体の分子構造が観測された。滴定実験から会合定数を計算すると、分子 **2** と  $K^+$  の会合定数は  $\log K = 5.1$  であった。

同様に分子 **2** の  $AcO^-$  に対する蛍光応答を検討したところ、4.3 等量の  $AcO^-$  を加える事で 385 nm の吸収極大が 415 nm にシフトし、約 30 nm のレッドシフトを示した。また、蛍光スペクトルは強度が約 50 % に減少した (Figure 2)。分子 **2** と  $TBA^+AcO^-$  を溶液中で混合して結晶化を行ったところ、キノキサリノン骨格の N-H プロトンが解離したアニオン種の分子構造が確認された。従って、吸収スペクトルの変化は分子 **2** のアニオン種の形成に対応すると考えられる。一般に、尿素骨格においては N-H プロトンに  $AcO^-$  が会合した後にプロトン解離によるアニオンが生じる 2 段階の過程が知られており、分子 **2** も同様の機構でアニオン種が生じたと考えられる。<sup>[3]</sup> 滴定実験の結果を元に平衡定数を計算すると、分子 **2** と  $AcO^-$  の会合定数は  $\log K_1 = 5.9$ 、プロトンの解離定数は  $\log K_2 = 4.9$  であった。

更に  $AcO^-$  と  $K^+$  を同時に認識した際の光学応答を検討するため、 $AcO^-$  との混合により分子 **2** のアニオンを発生させ、 $K^+$  に対する蛍光応答性と会合定数を検討した。結果、アニオン状態の分子 **2** は、 $K^+$  に対する蛍光応答を示し、中性状態と比べて  $K^+$  との会合定数も増大する結果となった。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] A. P. de Silva et al., *Nature Nanotechnology*, **2007**, 2, 399-410. [2] Y. Nakane et al., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 6223-6231. [3] E. Monzani et al., *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1495-1500.

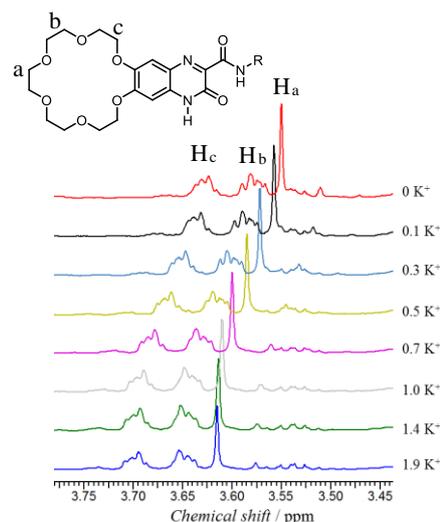


Figure 1.  $K^+$  による  $^1H$  NMR 滴定実験 (2.0 mM)

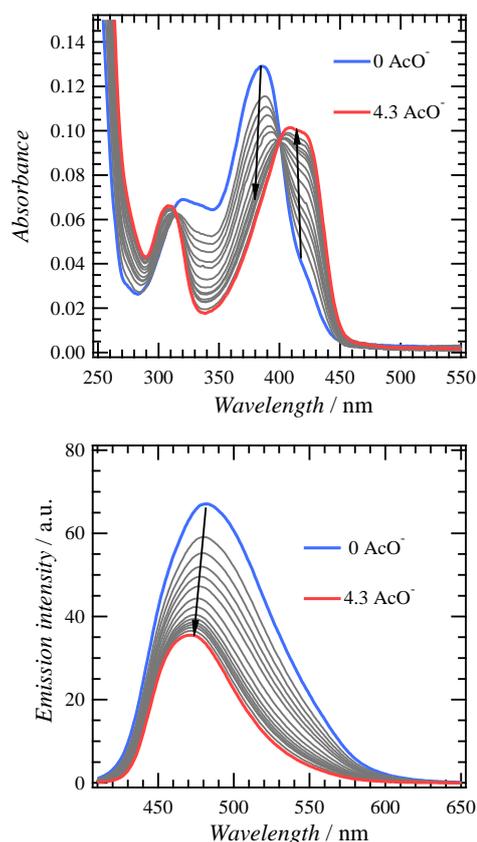


Figure 2.  $AcO^-$  による (a) UV-vis、(b) 蛍光滴定実験 (8.4  $\mu M$ )

3P050

ナフタレン誘導体/ $\beta$ -シクロデキストリン包接錯体結晶の発光に及ぼす第三成分の影響

(岩手大院・工<sup>1</sup>,岩手大・理工<sup>2</sup>)○池田 咲季<sup>1</sup>,八代 仁<sup>2</sup>,鈴木 映一<sup>2</sup>

Crystalline naphthalene- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes:  
effect of third component on photoluminescence

(Iwate Univ.) ○Saki Ikeda, Hitoshi Yashiro, and Eiichi Suzuki.

【序】

近年、光機能材料などの分野において発光効率の高いりん光が注目されているが、多くの有機芳香族分子は、外的要因による励起三重項状態の失活のため、室温ではりん光を発現しない。しかし、シクロデキストリン(CD)等と包接体を形成した際に室温りん光を発現する場合がある。以前、我々はナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの系で室温りん光を発現しているのが溶液中に析出した微結晶であることを明らかにした。そこで本研究では、第三成分の影響に着目し、室温りん光発現と外的要因による失活の抑制に関わる包接構造についての知見を得ることを目的とした。

【実験】

発光分子であるナフタレン誘導体には1-クロロナフタレン(1-CN)を用い、第三成分には様々なアルコールを検討した。三成分系試料溶液はあらかじめ調製しておいた1-CNエタノール溶液、 $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)ストック水溶液をメスフラスコにそれぞれ採り、第三成分を加え蒸留水でメスアップした。その後、10分間超音波攪拌を行い1日静置した。各成分の最終濃度は、1-CN  $1.0 \times 10^{-4}$  M、 $\beta$ -CD  $2.0 \times 10^{-3}$  M、第三成分を0.35 Mとした。また、三成分系と比較するために第三成分を含まない二成分系包接錯体結晶を作成し、測定した。溶液の調製は1-CNをマイクロピペットで直接 $\beta$ -CD水溶液に滴下し蒸留水でメスアップした。二成分系では結晶の析出量が少ないため1-CNの濃度を高くして( $5.0 \times 10^{-4}$  M)結晶を析出させた。これらの懸濁溶液の発光スペクトルおよびりん光減衰曲線をFP-6500蛍光分光器により測定した。測定は空気飽和の状態と、窒素ガスを通気して脱酸素した窒素飽和の状態で行った。また、析出した結晶をメンブレンフィルターでろ過し、デシケーター内で乾燥させた後、PXRD、<sup>1</sup>H-NMRで測定した。

【結果と考察】

既往の研究により1-CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの懸濁溶液では室温りん光に対する溶存酸素の影響が小さく、りん光寿命は空気飽和で約160 ms、窒素飽和で200 ms程度である。他の第三成分を用いた三成分系試料溶液の規格化したりん光減衰曲線を図1に示す。りん光の減衰は全て単一指数関数的であることが確認できた。多くの三成分系は空気飽和ではりん光は非常に弱くりん光寿命は短かったが(約8 ms)、脱酸素すると*t*-BuOH系の寿命(200 ms)に近くなった。第三成分の構造を比較すると、枝分かれ(*tert*-ブチル基)を持つ構造では溶存酸素の影響を比較的受けないことが分かった。このことから、溶存酸素からの失活抑制効果を向上させるには嵩高い第三成分を添加する必要があると考えられる。また、三成分結晶の<sup>1</sup>H-NMRからは、1-CN、 $\beta$ -CD、第三成分がおおよそ1:2:2の割合で存在していることが示唆された。以上の結果から、三成分包接体結晶中では2個の $\beta$ -CDが形成する空洞内に1-CN1分子が包接され、2

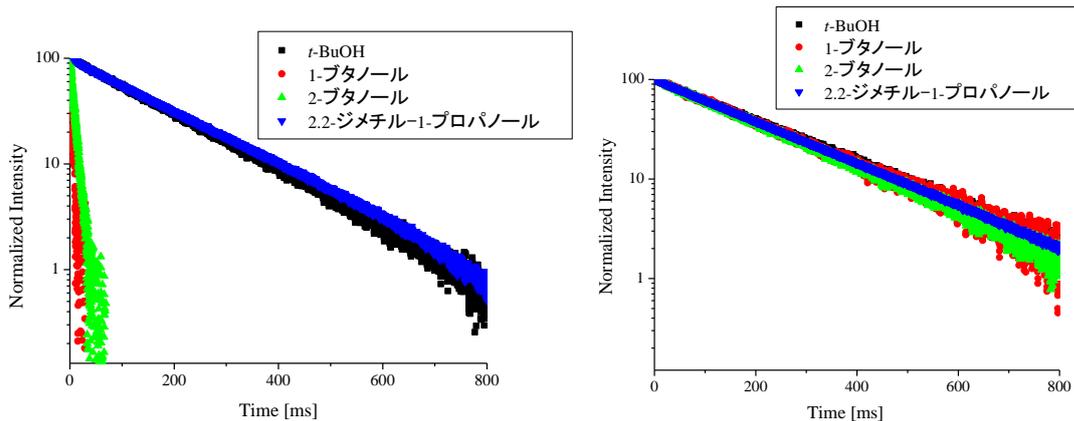


図1 規格化した 1-CN/ $\beta$ -CD/第三成分懸濁液のりん光減衰曲線  
(a)空気飽和 (b)窒素飽和

分子の第三成分が外部からの他分子の進入を妨げるように配置されていると推察される。

図2に重原子を含む1,3-ジメチル-2-プロパノールを第三成分として用いた懸濁溶液の窒素飽和での発光スペクトルを示す。*t*-BuOH系と比較すると蛍光スペクトルに対してりん光スペクトルの強度が強くなった。また、りん光寿命は他の第三成分を使用した懸濁溶液の窒素飽和時と比べて短かった(88 ms)。これらは、Br原子を含む第三成分の外部重原子効果によるものと考えられる。りん光スペクトルの形状も変化したことから、第三成分はゲスト分子の極めて近くに存在している可能性が示唆された。

図3に第三成分を含まない二成分系の発光スペクトルを示す。窒素飽和時でもりん光は非常に弱く、1-CNモノマーの蛍光の長波長側にブロードなバンドが観察された。懸濁溶液をろ過した結晶からはより明確なピークが観察された。さらに、二成分結晶の<sup>1</sup>H-NMRからは、1-CN： $\beta$ -CDが1：1の割合で存在していることが示唆された。このことから、2個の $\beta$ -CDが形成する空洞内に2分子の1-CNが包接されエキシマー蛍光を発現していると考えられる。

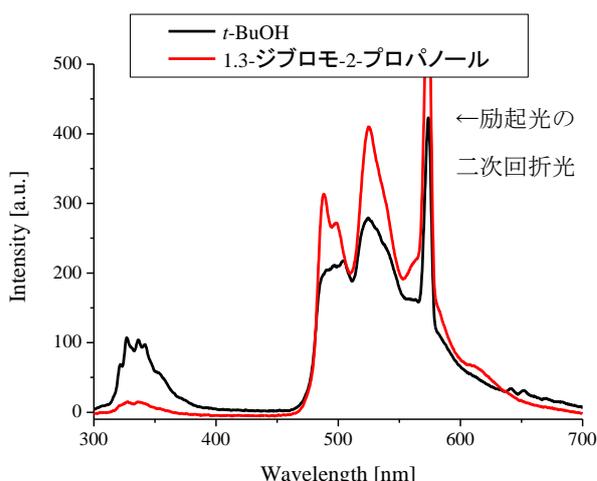


図2 1-CN/ $\beta$ -CD/第三成分 懸濁溶液の窒素飽和の発光スペクトル  
黒：1-CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH  
赤：1-CN/ $\beta$ -CD/1,3-ジプロモ-2-プロパノール

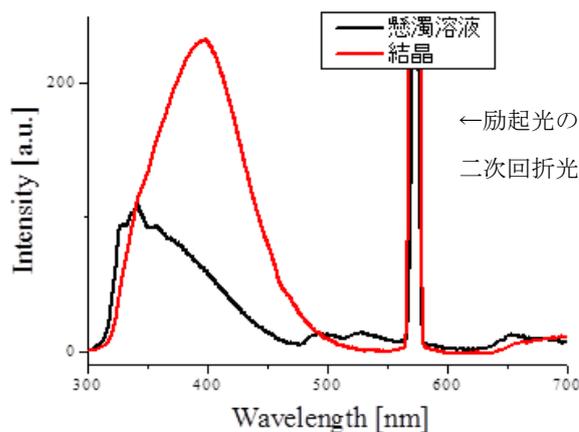


図3 1-CN/ $\beta$ -CDの発光スペクトル  
黒：懸濁溶液(窒素飽和)  
赤：結晶

3P051

## 有機半導体マイクロキャビティにおける緩和・凝縮過程の観測

(奈良先端大・物質) ○水野 英之, 香月 浩之, 柳 久雄

### Observation of Relaxation and Quantum Condensation in Organic Microcavity

(Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology)

○Hideyuki Mizuno, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

**【はじめに】** 半導体活性層を2枚のミラーで挟んだマイクロキャビティの中では、光子と励起子が強く相互作用しキャビティポラリトンが形成される。さらに高密度の光励起によりポラリトン凝縮と呼ばれる量子凝縮を形成することが知られている。このような量子凝縮は無機半導体を活性層として用いたマイクロキャビティにおいて初めて報告され[1]、近年、有機半導体マイクロキャビティにおいても同様の量子凝縮が室温で起こると報告された[2][3]。ポラリトンの凝縮過程ではまず熱浴状態の励起子が緩和し、その後キャビティポラリトンの最低エネルギー状態へさらに緩和する。熱浴状態の励起子は、無機半導体マイクロキャビティにおいてフォノンを介して緩和するが、一方で有機半導体マイクロキャビティでは有機分子の振動構造を介して緩和することが知られている[4]。そのような緩和のダイナミクスを調べる手法として、フェムト秒レーザーをゲート光として用いることにより発光の高時間分解(約 100 – 200 fs)が可能なアップコンバージョン分光が有効である。

本研究では、アップコンバージョン分光を用いた有機半導体マイクロキャビティにおけるポラリトンの緩和および凝縮過程に対する振動構造の影響の解明に向けて、キャビティポラリトンの観測を行ったのでそれについて報告する。

**【実験】** サンプルの調製として、まず  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を石英基板上に交互に11周期スパッタした反射率90%のDBRミラー上に真空蒸着法で有機半導体TDAF(図2)の薄膜を作製し、もう1枚のDBRでTDAF薄膜を挟んでマイクロキャビティを作製した。次にマイクロキャビティにおける強結合を観測するために、白色光源を用いてマイクロキャビティの反射スペクトルの角度依存性を測定した。さらに励起光源として波長355 nmのナノ秒レーザーをマイクロキャビティに垂直入射した際の発光スペクトルの角度依存性を測定し、

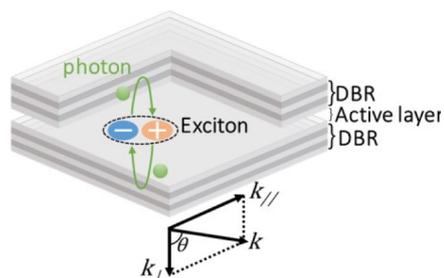


図1: マイクロキャビティ

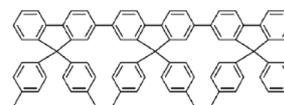


図2: TDAFの分子構造

その分散関係について調べた。

**【結果と考察】** 作製したマイクロキャビティの角度分解反射スペクトル(TM 偏光)を図 3 に示す。角度すなわち運動量が大きくなるにつれて、TDAF 分子の励起子の吸収(3.51 eV)より低エネルギー側において高エネルギー側へシフトするキャビティポラリトンのディップが観測された。角度分解発光スペクトル測定(TM 偏光)においても、同様の角度・エネルギーの位置にキャビティポラリトンのピークが観測された(図 4)。

図 4 の運動量(角度)空間における発光強度の分布から、生成した励起子がポラリトンの低エネルギー状態まで緩和し、その後発光が起こっていることが考えられる。マイクロキャビティ内で強結合が形成されている時、励起子の吸収の高エネルギー側においても角度依存性を示すキャビティポラリトンの分枝は存在するが、角度分解発光スペクトル測定において非共鳴的に励起されたエネルギーは短時間でより低エネルギー側のポラリトン分枝に緩和するために、通常下方のポラリトン分枝からの発光だけ観測できる。励起子の吸収より高エネルギー側に形成されるキャビティポラリトンの分枝は角度分解反射スペクトル測定において観測され得るものであるが、現段階で観測には至っていない。

次の段階として、ポラリトン凝縮の観測を目指して、フェムト秒レーザーを用いた励起による発光スペクトルの励起強度依存性の測定を現在行っている。その詳細については当日発表する。

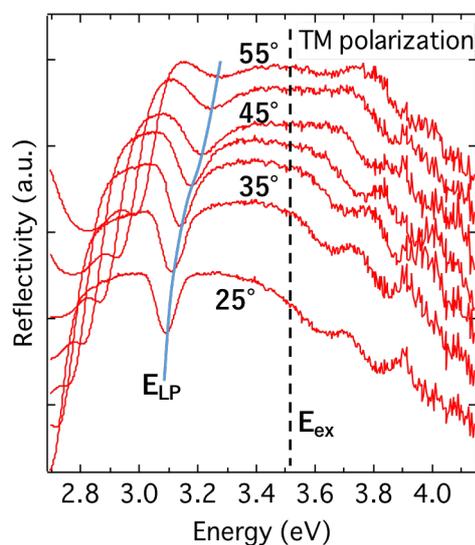


図 3：角度分解反射スペクトル

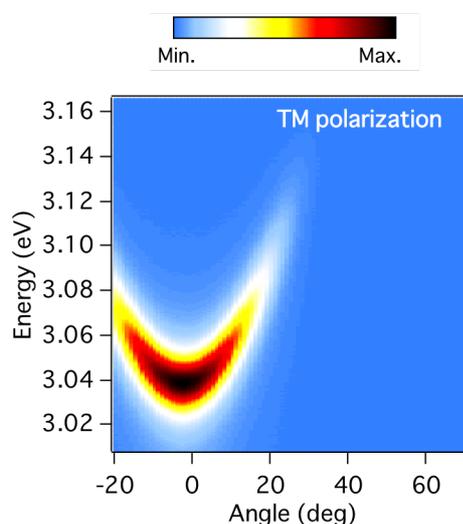


図 4：角度分解発光スペクトル

- [1] Kasprzak, J. et al. *Nature* 443, 409–414 (2006).
- [2] Daskalakis, K. S. et al. *Nature Mater.* 13, 271–278 (2014).
- [3] Plumhof, J. D. et al. *Nature Mater.* 13, 247–252 (2014).
- [4] Agranovich, V. M. et al. *Chem. Rev.* 111, 5179–5214 (2011).

### 3P052

ナノカーボン材料およびポリマーナノコンポジットの電子状態の研究  
(関西学院大学<sup>1</sup>、大阪大学<sup>2</sup>、近畿大学<sup>3</sup>、神戸大学<sup>4</sup>)

○小橋健太<sup>1</sup>、田邊一朗<sup>2</sup>、森澤勇介<sup>3</sup>、佐藤春実<sup>4</sup>、後藤剛喜<sup>1</sup>、尾崎幸洋<sup>1</sup>

Investigation of electronic state of nano carbon and polymer  
nanocomposites

(Kwansei Gakuin Univ<sup>1</sup>, Osaka Univ<sup>2</sup>, Kindai Univ<sup>3</sup>, Kobe Univ<sup>4</sup>)

○Kenta Kobashi<sup>1</sup>, Ichiro Tanabe<sup>2</sup>, Yusuke Morisawa<sup>3</sup>, Harumi Sato<sup>4</sup>,  
Takeyoshi Goto<sup>1</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

【序論】 グラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) といったナノカーボン材料は優れた電子的な特性を持っており、電子状態に関する研究が盛んに行われている。またポリマー材料にナノカーボン材料をフィラーとして添加したポリマーナノコンポジットが新しい機能性材料として近年注目を集めている。ナノカーボン材料の電子的な特性が、ポリマーナノコンポジットの機能発現に寄与することが予想される。そこで、本研究ではカーボン材料に加え、カーボン材料/ポリマーナノコンポジットの電子状態、およびそれがもたらす機能を解明するべく、減衰全反射法を採用した紫外分光システム (ATR-UV 法) を用いてカーボン材料/ポリマーナノコンポジットの紫外領域 (140~450 nm ; 8.5~2.8 eV) のスペクトル測定を行った。近紫外領域 (200~450 nm) にはナノカーボン材料の電子状態が、遠紫外領域 (145~200 nm) ではナノカーボン材料と相互作用するポリマーの電子状態が観測される。ナノコンポジットの紫外領域スペクトルをフィラー未添加の純ポリマーの紫外領域スペクトルと比較し、フィラーの影響によるポリマーの電子状態変化を考察した。

【実験】 厚み (層数) の異なる 2 種類のグラフェン微小板 (1~2 nm と 6~8 nm) の ATR-UV スペクトルを測定した。単層 (直径 1~2 nm)、多層 (直径 3~20 nm、10~30 nm の 2 種類) CNT のスペクトル測定を行った。次に波長域 145~300 nm (8.55~4.13 eV) において、CNT 未添加の純 Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) のスペクトルを測定した。CNT 添加量 0.02、0.04、0.06 phr (phr = parts by weight per hundred parts of rubber; フィラー添加前のゴムの重量を 100 とした時のフィラーの重量部) の CNT/PDMS ナノコンポジットの測定を行った。

#### 【結果】

(カーボン材料)

約 4.5 eV に観測されるグラフェンの  $\pi \rightarrow \pi^*$  電子遷移を確認した。層数が少なくなると、 $\pi \rightarrow \pi^*$  電子遷移の吸収ピークの傾きの形状がより下に凸になることが分かった (図 1、2)。

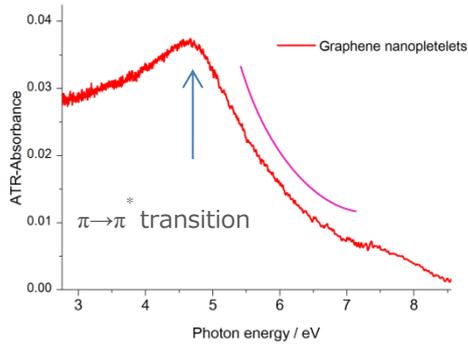


図 1. グラフェン微小板（厚み 1~2 nm）のスペクトル

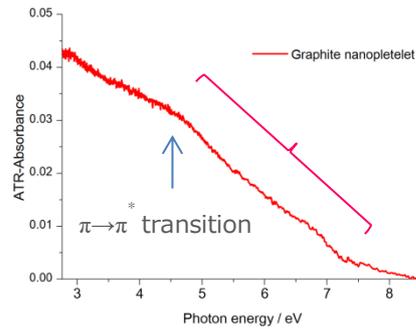


図 2. グラフェン微小板（厚み 6~8 nm）のスペクトル

単層 CNT、多層 CNT においても、約 4.5 eV に  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移を確認した。グラフェン微小板と同様に、層数が少なくなるにつれ、吸収ピークの高エネルギー側の傾きが下に凸になる傾向が観測された。これらのことから、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の傾きの形状はグラフェン層数を反映するものと考えられる。

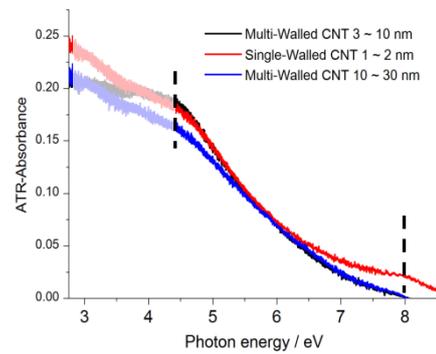


図 3. カーボンナノチューブのスペクトル

(ポリマーナノコンポジット)

シリコンゴム(poly(dimethylsiloxane); PDMS)の吸収バンドを 6.4, 7.1, 8.3 eV 付近に観測した (図 4)。PDMS に 0.02 phr (phr = parts by weight per hundred parts of rubber; 未添加のゴムの重量を 100 とした時の添加物の重量部) の多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotubes; MWNTs)を添加することで、6.4 eV 付近の PDMS 由来のバンド強度が減少した。さらに添加量を 0.06 phr まで増やすと、7.1, 8.3 eV 付近のバンド強度が増強した (図 5)。PDMS 中に分散した MWNTs の影響により、遠紫外スペクトルが変化したと考えられる。

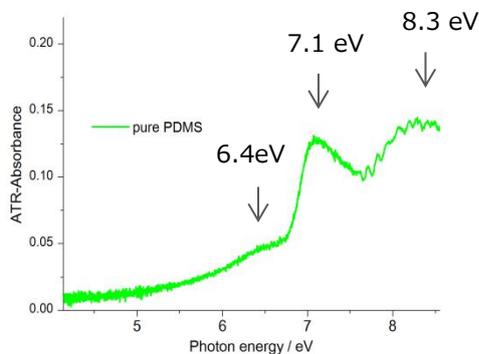


図 4. PDMS のスペクトル

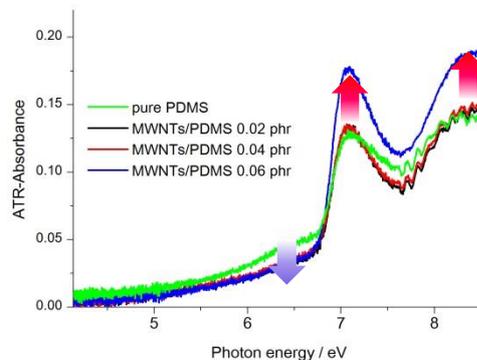


図 5. MWNTs 添加による PDMS のスペクトル変化

### 3P053

## 有機無機混合型ペロブスカイトにおけるコヒーレントフォノンの観測

(奈良先端科技大・物質) ○矢野 敬祐、香月 浩之、柳 久雄

## Observation of coherent phonons in organic-inorganic hybrid perovskites

(NAIST) ○Keisuke Yano, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

### 【序】

コヒーレントフォノンとは位相の揃ったフォノン振動であり、フォノンの振動周期より短いパルス幅をもつレーザー光を照射することで励起できる。観測方法はポンプ・プローブ分光法を用いてフォノン励起の反射（透過）率変化として振動のコヒーレンスを検出する方法が一般的である。コヒーレントフォノンに関する研究は超短パルスレーザーの開発とともに発展し、これまでに Bi や GaAs など、主に無機物質で観測されてきた[1][2]。これらの物質を通してフォノンの発生メカニズム等の研究が行われてきた。有機分子性結晶のコヒーレントフォノンの観測は強相関係の TTF 系物質などで報告があり、相転移や電荷移動に関する情報をコヒーレントフォノン計測から導き出すことが可能である[3]。今回、我々の研究グループでは太陽電池材料として注目されている有機無機混合型ペロブスカイトのコヒーレントフォノンを観測しようと考えた。この物質は非常に高いキャリア移動度や温度変化による複雑な相転移が知られており、これらの物性にコヒーレントフォノンの観測から迫ることが目標である。将来的には、干渉計を利用したダブルパルス励起によるフォノン振幅のコヒーレント制御への応用も期待できる。

本研究ではコヒーレントフォノンを観測するための有機無機混合型ペロブスカイトのサンプルを作製し、その結晶構造の評価とフォノン測定のための反射光学系の準備を行った。

### 【実験】

コヒーレントフォノンを観測するために立ち上げた光学系を図 1 に示す。光源はパルス幅 120 fs、パワー 1.4 W、繰り返し周波数 76 MHz、中心波長 830 nm のチタンサファイアレーザーを用いている。この光学系はポン

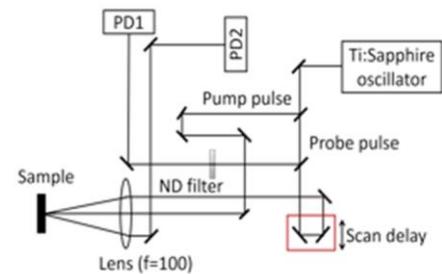


図 1：フォノン測定用反射光学系

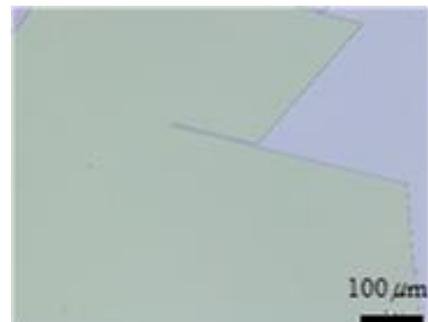


図 2：MAPbI<sub>3</sub>（上）と MAPbBr<sub>3</sub>（下）の光学顕微鏡写真

プ・プローブ分光法を採用し、Scan delay によりプローブパルスのタイミングがポンプパルスとの delay 0 をまたぐように掃引しつつ、コヒーレントフォノンによる反射（透過）率変化を測定する。また、立ち上げた光学系をテストするため、既に報告のある Bi においてコヒーレントフォノンのシグナルを取得し、振動モードを確認した。本測定手法ではフォノン振動成分のみが観測にかかるが、測定手法を変更することで電子応答成分なども観測可能である。

実験に使用するサンプルは  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) と  $\text{MAPbBr}_3$  の 2 種類を cast-capping 法により作製した[4]。具体的にはハロゲン化鉛とハロゲン化メチルアンモニウムの混合溶液をガラス基板に垂らし、カバーガラスを被せる。その後、窒素雰囲気中で  $50^\circ\text{C}$  に加熱し 1 週間ほど放置する。この方法で  $500\ \mu\text{m}$  四方以上、厚さ  $10\ \mu\text{m}$  ほどのサンプルを作製できた (図 2)。作製したサンプルは X 線構造解析、蛍光顕微鏡観察、顕微ラマン散乱により評価を行った。マクロなサイズで良好な単結晶が生成していると考えられる。

### 【結果及び考察】

測定した Bi のコヒーレントフォノンの振動数 ( $A_{1g}$  モード) は  $2.85\ \text{THz}$  (図 3) であり、過去に報告されている室温における振動数  $2.93\ \text{THz}$  [1] とほぼ等しかったため、立ち上げた光学系に不備はないと考えられる。

作製したペロブスカイトのラマンスペクトルを図 4 に示す。 $\text{MAPbI}_3$  は  $532\ \text{nm}$  で励起したところ  $0.5\text{-}9.0\ \text{THz}$  の領域にいくつかのピークが確認できる。これらのうち  $2.58\ \text{THz}$  に観測されているピークが Pb-I 結合の振動に起因すると報告されている[5]。本モードは我々のレーザーのバンド幅内で励起できるため、コヒーレントフォノンの計測も可能と期待される。図 2 の装置を用い、 $\text{MAPbI}_3$  において  $2.58\ \text{THz}$  の振動モードに起因するコヒーレントフォノンの観測を試みたが、室温で実験をしたところ検出できていない。フォノン信号が熱雑音に埋もれていることが予想されるため、クライオスタット中で液体窒素温度での実験を現在準備中である。詳細については当日報告する。

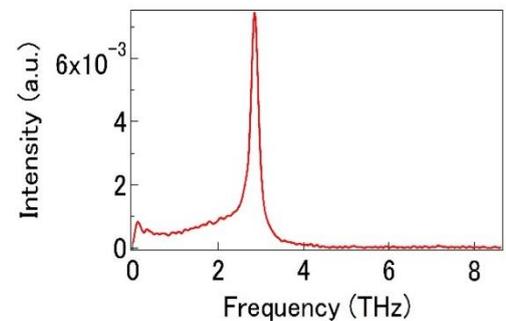


図 3 : Bi の室温における  $A_{1g}$  モードの振動

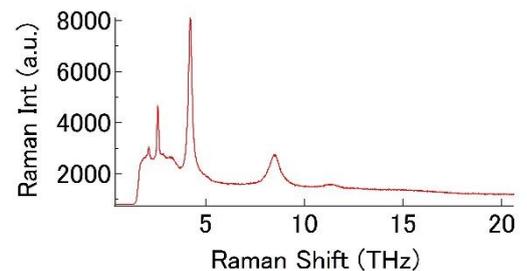


図 4 :  $\text{MAPbI}_3$  のラマンスペクトル

### 【参考文献】

- [1] M. Hase et al., Phys. Rev. B **58**, 9 (1998).
- [2] G. C. Cho et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 6 (1990).
- [3] Y. Matsubara et al., Phys. Rev. B **89**, 161102(R) (2014).
- [4] V-C. Nguyen et al., Appl. Phys. Lett. **108**, 261105 (2016).
- [5] C. La-o-vorakiat et al., J. Phys. Chem. Lett. **7**, 1 (2016).

3P54

**CARS 分光顕微鏡によるセルロースアセテートフィルムの水含浸過程の実時間追跡**

(コニカミノルタ株式会社<sup>1</sup>, 筑波大・数理<sup>2</sup>, 学際物質科学研究センター<sup>3</sup>)

藤澤 理枝<sup>1</sup>, ○大野 智哉<sup>2</sup>, 兼安 惇哉<sup>2</sup>, 北 弘志<sup>1</sup>, 加納 英明<sup>2,3</sup>

**Dynamical study of the water penetration process into a cellulose acetate film studied by coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) microscopy**

(Konicaminolta Inc.<sup>1</sup>)

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>2</sup>

Tsukuba Research Center for Interdisciplinary Materials Science<sup>3</sup>)

Rie Fujisawa<sup>1</sup>, ○Tomoya Ohno<sup>2</sup>, Junya Kaneyasu<sup>2</sup>, Hiroshi Kita<sup>1</sup>, Hideaki Kano<sup>2,3</sup>

s1520330@u.tsukuba.ac.jp

【序論】セルロースアセテートフィルム (CA フィルム) は機能性光学フィルムとして液晶ディスプレイ等に応用利用されている。近年は、スクリーン用や窓用の機能を付加した CA フィルムも登場し、耐水性の向上が求められるようになってきた。そのために CA フィルムと水の相互作用のメカニズムを理解することが肝要になっている。中でも、赤外吸収分光やラマン分光をはじめとした振動分光法は、アモルファス相である CA フィルムを研究する上で優位な手法であり、過去に研究報告<sup>[1]</sup>もなされている。しかし、従来の手法では CA フィルムと水の相互作用のダイナミクスを研究した例は少ない。そこで本研究では、Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) を用いた高速分光測定によって、CA フィルムの水含浸過程を実時間追跡し、CA フィルムと水との相互作用を研究した<sup>[3]</sup>。

【実験方法】本研究では、CA フィルムと水の相互作用を分子レベルで解析するための手法として、当研究室で開発したマルチプレックス CARS 顕微鏡<sup>[2]</sup>を用いた。CARS は非線形ラマン散乱の一種であり、信号強度が入射電場の強度に非線形に増大する。そのため、微弱なラマン散乱の信号を高強度に観測することができる。今回の実験においても 50 msec の露光で十分な信号強度と SN 比の CARS スペクトルを取得することができた。CARS スペクトルは最大エントロピー法 (MEM) によって解析し、 $\text{Im}[\chi(3)]$  スペクトルとしてラマンスペクトルに対応する情報を取り出すことができる。また、CARS の発生のために必要な二つの光源としては、近赤外 1064 nm に中心波長をもつ Nd:YAG レーザーをポンプ光として、広帯域の波長成分(1100 nm ~1700 nm)を持つ白色レーザー(スーパーコンティニューム光)をストークス光として用いた。ストークス光に白色レーザーを用いることによって、一度に広帯域のラマンバンドの情報を取得することができる。

【結果・考察】Fig.1 に、水含浸過程における CA フィルムの  $\text{Im}[\chi(3)]$  スペクトルの経時変化(50sec 毎)を示す。その結果、CA フィルム内の C=O 伸縮のラマンバンドのレッドシフトを観測した。この結果は既報<sup>[1]</sup>と矛盾しない。この起源として、浸入した水分子と C=O 結合との水素結合形成が考えられる。本研究では、興味深いことに 1600  $\text{cm}^{-1}$  付近に過渡的な振動バンドの出現を観測した。すなわち、水含浸過程初期にのみ、過渡的に出現・消滅する振動バンドが観測された。Fig.2

にそのバンドの時間変化とフィッティング結果を示す。水の浸透に伴い、装置の時間分解能程度で出現・消滅している様子がわかる。これらのラマンバンドはDFT計算によるシミュレーションとの照合によって、浸透水のO-H変角振動モード(1605 cm<sup>-1</sup>)とピラノース環内のO-H振動モード(1665 cm<sup>-1</sup>)であることが推測された。

Fig.1 水含浸過程におけるCAフィルムのIm[χ(3)]スペクトルの経時変化

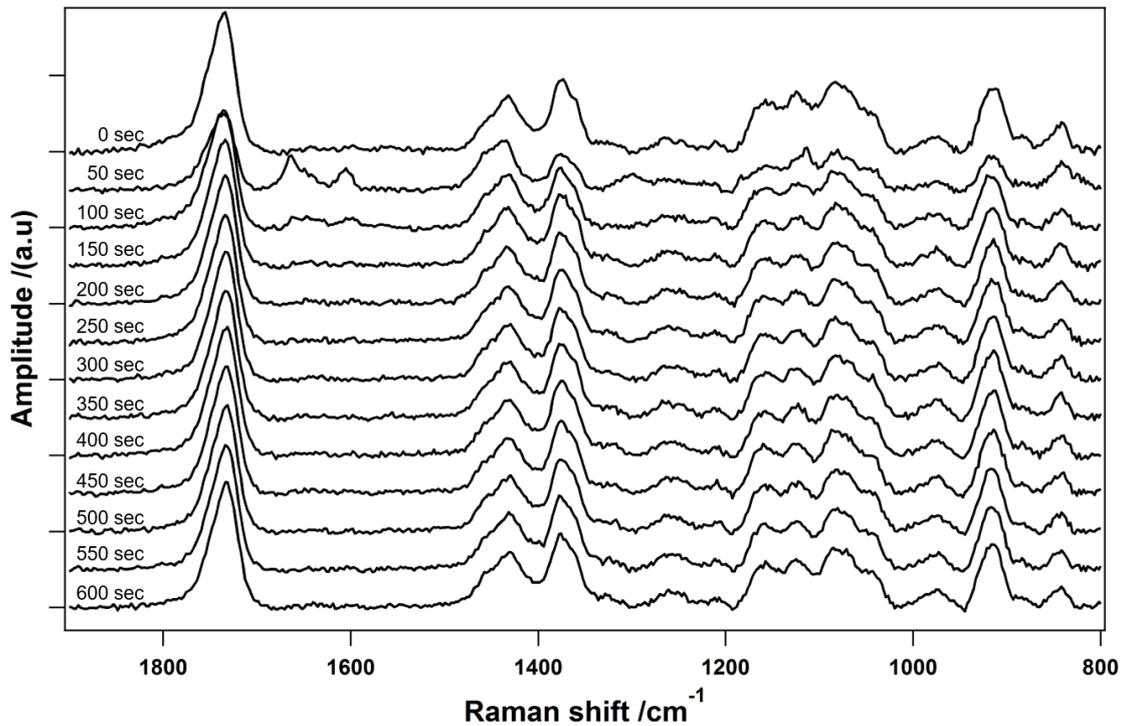
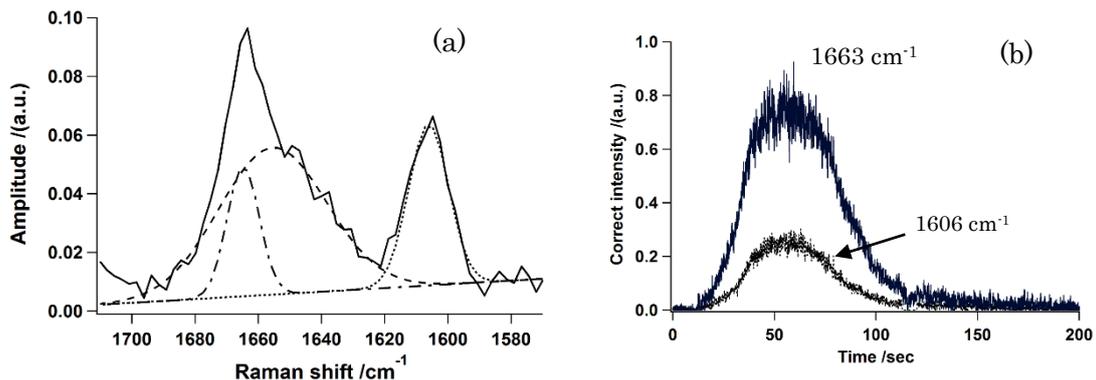


Fig.2 1600cm<sup>-1</sup>付近に観測されたラマンバンドの(a)フィッティング(b)強度時間



【参考文献】

- [1] A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukui, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* 799(2006) 102
- [2] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J.P. Day, M. Bonn, H. Hamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6773
- [3] R. Fujisawa, T. Ohno, H. Kano *Chemical Physics Letters* 1 July 2016

3P055

## 高分子薄膜の膜厚方向の物性変化： 三次元単一分子追跡法による観察

(阪大院基礎工<sup>1</sup>、富山県大工<sup>2</sup>、阪市大院工<sup>3</sup>) ○平塚研吾<sup>1</sup>、  
多賀悠平<sup>1</sup>、竹井 敏<sup>2</sup>、北川大地<sup>3</sup>、小島誠也<sup>3</sup>、伊都将司<sup>1</sup>、宮坂 博<sup>1</sup>

### Depth-dependent properties of polymer thin films as revealed by three-dimensional single-molecule tracking

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University<sup>1</sup>; Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University<sup>2</sup>; Graduate School of Engineering, Osaka City University<sup>3</sup>) ○Kengo Hiratsuka<sup>1</sup>; Yuhei Taga<sup>1</sup>; Satoshi Takei<sup>2</sup>; Daichi Kitagawa<sup>3</sup>; Seiya Kobatake<sup>3</sup>; Syoji Ito<sup>1</sup>; Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

【序】一般にアモルファス固体である固相高分子は、その内部に分子レベル～数十 nm スケールのミクロな不均一性を有する。フォトリソグラフィやナノインプリントなどの最先端ナノ加工に使用される高分子材料において、このようなナノスケールの不均一構造は時として加工精度に重要な影響を与えうるため、その評価は、基礎的な高分子物性研究のみならず、産業応用上の観点からも極めて重要な課題である。

我々は近年、薄膜状の高分子固体内部に存在するナノメートルレベルの不均一構造の評価に対して、局所環境プローブとして添加した単一蛍光分子の並進・回転運動の詳細な解析が有効であることを指摘し、種々の高分子材料を対象に研究を展開している[1-3]。本研究では、固体基板上的高分子薄膜材料に対して、特に深さ(膜厚方向)に依存した物性をより詳細に明らかにすることを目的とし、単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張した装置を用い、ゲスト分子の三次元的な空間分布と並進拡散挙動の詳細な測定を行った。

【実験】従来の広視野蛍光顕微鏡の結像光路に、焦点距離 300 mm のシリンドリカルレンズを挿入し、結像系に非点収差を導入した。これにより、単一蛍光分子の光軸方向に対する僅かな位置変化により観測される蛍光スポットの形状(楕円率)が変化する光学系を構築した(Fig.1) [4]。試料として、種々の色素分子をゲストとして極微量含む、厚さ約 1  $\mu\text{m}$

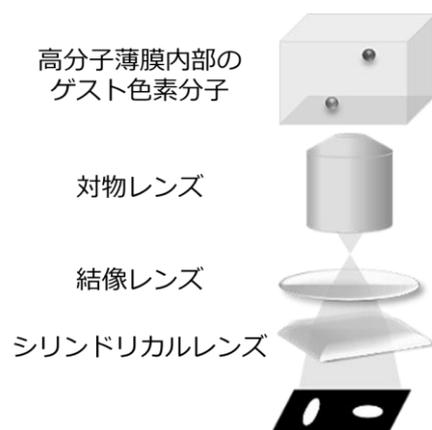


図.1 非点収差単一分子イメージングシステムの概要図。蛍光スポットの楕円率により高分子薄膜内部での光軸(Z)方向位置に関する情報が得られる。

の高分子薄膜をスピコート法によりカバーガラス上に作製した。使用したカバーガラスの表面にはペリレンジイミド (PDI) 誘導体をシランカップリングにより結合させ、ゲスト色素分子の光軸方向位置を決定する際の基準とした。蛍光励起には波長 532nm の連続発振レーザー光を用い、試料高分子薄膜中の単一ゲスト分子の蛍光像を高感度 CCD カメラにより撮影した。単一ゲスト分子の物体面上 (水平方向) の位置は楕円状の蛍光スポットの重心から、光軸方向 (以下 Z 方向) の位置は蛍光スポットの楕円率からそれぞれ詳細に決定した。

【結果と考察】 上述の単一分子の三次元位置決定法に基づき、種々のホスト高分子薄膜内部でのゲスト色素分子の位置を詳細に測定した。その結果、アクリル系高分子として一般的な poly(methyl methacrylate) [PMMA] 薄膜中のゲスト色素分子は、Z 方向の位置に依存せずほぼ均一な空間分布を示した。一方、興味深いことに、poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜中ではゲスト色素分子はガラス基板近傍には接近せず、基板表面から数百 nm 離れた、厚さ 100~200 nm 程度の層に閉じ込められたような分布を示した(Fig.2 [5])。また、ガラス転移温度が室温より低い polyHEA 中ではゲスト色素分子は並進拡散を示したが、水平面方向の並進運動はほぼ理想的なランダムウォークであったのに対し、Z 方向にはほとんど並進運動が観測されなかった。本講演ではこの特徴的な挙動について、ゲスト分子の化学構造、高分子材料の化学構造に基づき、ホスト-ゲスト相互作用やホスト材料物性の空間分布の観点から議論する。

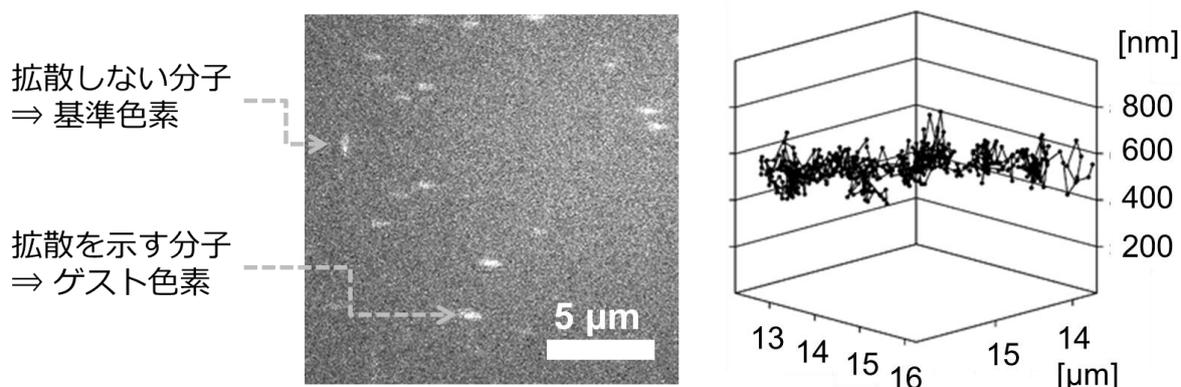


図.2 厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の polyHEA 薄膜内部での BP-PDI 分子の三次元蛍光イメージング結果 (左図)。単一色素分子の拡散挙動の三次元的な軌跡 (右図)。

- [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] 伊都将司・宮坂博, *高分子*, **2011**, 60, p54
- [4] H. Bo, W. Wenqin, M. Bates, Z. Xiaowei, *Science*, **2008**, 319, 810
- [5] S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13756

## 3P056

波長可変ピコ秒レーザーを用いたハイパーラマン顕微分光装置の開発と

### 二酸化チタンへの応用 II

(筑波大院・数理<sup>1</sup>) ○山田慶春<sup>1</sup>, 加納英明<sup>1</sup>

## Development of hyper-Raman microspectroscopic system using a tunable picosecond laser source and its application to TiO<sub>2</sub>

(Institute of applied physics, University of Tsukuba<sup>1</sup>)

○Yoshiharu Yamada<sup>1</sup>, Hideaki Kano<sup>1</sup>

[序]

ハイパーラマン(HR)散乱は、赤外振動モードが活性となり、かつラマン・赤外ともに不活性であるサイレントモードも活性になり得るため、顕微鏡と組み合わせることでユニークな振動分光イメージング法を行うことができる非線形ラマン過程の一つである。HR 顕微鏡は、非線形光学過程に由来する高い三次元空間分解能を持ち、かつ一光子蛍光も妨害を受けないという特徴も有している。これまでの研究で、我々は波長可変レーザーを用いた顕微 HR 装置を開発し、二酸化チタン微粒子の電子共鳴効果[1]によると考えられる HR 散乱光を観測した。

[装置開発]

図 1 に実験装置図を示す。光源にはパルス幅 6 ps, 繰返し周波数 76 MHz, 中心波長 690-990 nm (連続可変)である Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの第二高調波の光パラメトリック発振器 (Optical parametric oscillator:OPO)を用いた。試料位置における出力は 800 nm においてパルスエネルギー約 1.3 nJ, 尖頭出力約 0.22 kW である。光源からの光は対物レンズ(Nikon, Fluor 40x NA 0.9)を用いて試料に照射され、試料からの HR 散乱の後方散乱成分を同じ対物レンズにより集めた。ダイクロイックミラーにより HR 散乱光は分光器へ導かれ、CCD カメラにより検出した。CCD カメラには、400 nm 近傍の HR 散乱光を高い量子収率で検出できるタイプ(PIXIS100BR eXcelon)を用いた。顕微鏡ステージ上に、マイクロメートルスケールのイメージング画像を得るためにピエゾステージ(Mad-City Lab.:nano-LPQ)を導入した。

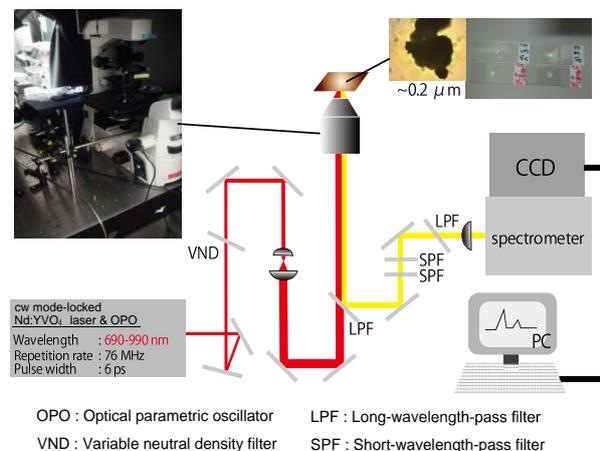


図 1 : 実験装置図

【測定結果】

図2にアナターゼ型二酸化チタン微粒子を計測した結果を示す。二酸化チタンのフォノン由来の信号( $844\text{ cm}^{-1}$ ,  $357\text{ cm}^{-1}$ ,  $261\text{ cm}^{-1}$ )を観測することができた。次に、この微粒子の凝集体について、光軸に沿った面(YZ面)及び光軸に垂直な面(XY面)におけるイメージングを行った。図3に、 $844\text{ cm}^{-1}$ におけるHRイメージングの結果を示す。図3(a)から、凝集体の表面近傍でのみ信号が取得できていることがわかる。次に、アンチストークスHR散乱光の検出を試みた。結果を図4に示す。図2の結果と対応するバンドが $845\text{ cm}^{-1}$ ,  $366\text{ cm}^{-1}$ ,  $269\text{ cm}^{-1}$ 観測されたことから、アンチストークスHR散乱光の検出に成功したことがわかる。HR散乱では低波数の振動モードの信号が比較的容易に取得しやすいため、微小領域の温度測定にも応用可能であると期待できる。

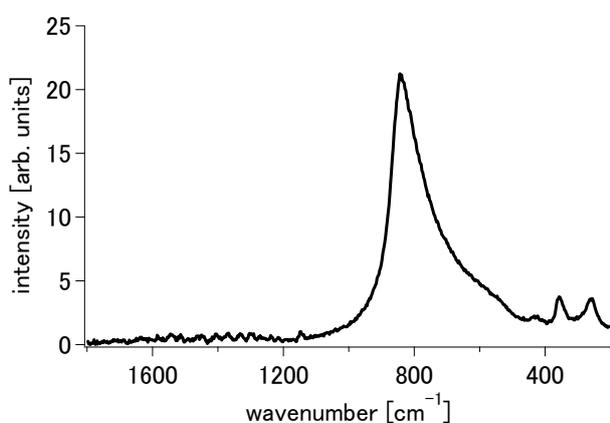


図2 二酸化チタン微粒子の  
ストークス・HR スペクトル

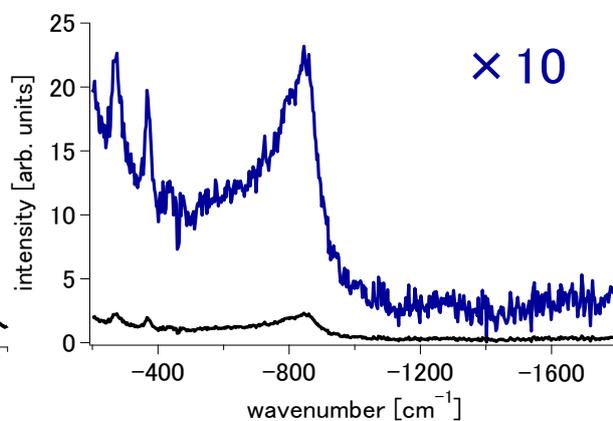


図4 二酸化チタン微粒子の  
アンチストークス・HR スペクトル

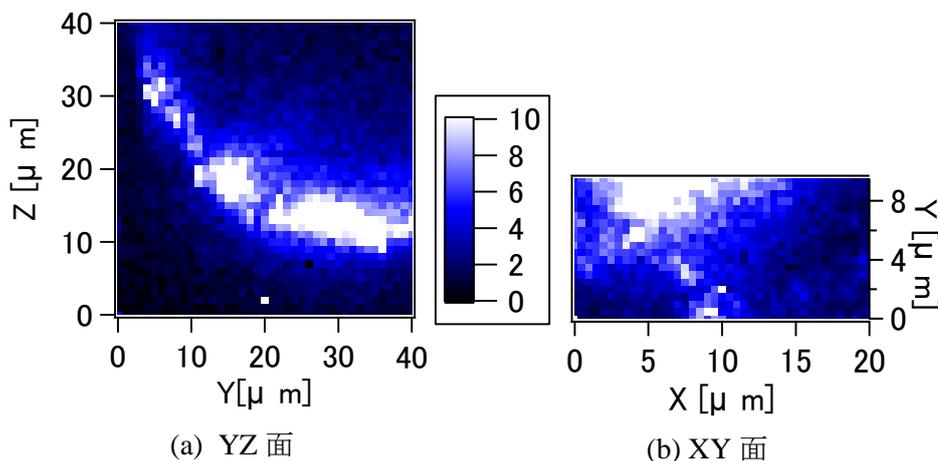


図3 :  $844\text{ cm}^{-1}$ におけるHRイメージング

メラミン誘導体とバルビツール酸が気水界面につくる超分子構造の  
ヘテロダイン検出振動 SFG 分光

(筑波大院・数理物質<sup>\*</sup>, 物材機構 WPI-MANA<sup>\*\*</sup>)

○山田周平<sup>\*</sup>, 奥野将成<sup>\*</sup>, 中西和嘉<sup>\*\*</sup>, 有賀克彦<sup>\*\*</sup>, 石橋孝章<sup>\*</sup>

Heterodyne-detected vibrational SFG studies of supramolecular structure of melamine  
derivative and barbituric acid at air-water interface

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>\*</sup>, WPI-MANA, NIMS<sup>\*\*</sup>)

○Shuhei Yamada<sup>\*</sup>, Masanari Okuno<sup>\*</sup>, Waka Nakanishi<sup>\*\*</sup>, Katsuhiko Ariga<sup>\*\*</sup>, Taka-aki Ishibashi<sup>\*</sup>

【序】バルビツール酸 (BA) 水溶液上に、両親媒性のメラミン誘導体 (*N, N'*-ドデシルメラミン、 $2C_{12}mela$ ) 単分子膜を展開すると、気水界面に相補的な水素結合ネットワークからなる超分子構造 (図 1) が形成されることが報告されている[1]。この超分子構造の研究は、相補的な水素結合を利用する生体系や機能性材料などの理解へ繋がることが期待され、分子科学的に重要である。先行研究[1]では、水上単分子膜 (Langmuir 膜、L 膜) の表面圧-面積等温曲線 ( $\pi$ - $A$  曲線) の測定と、L 膜を固体基板に移しとった多層膜 (Langmuir-Blodgett 膜、LB 膜) の分光測定から、図 1 の構造が推定されている。

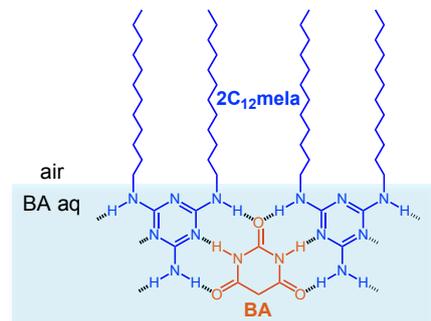


図 1.  $2C_{12}mela$  と BA がつくる超分子構造。

ヘテロダイン検出振動 SFG (HD-VSFG) 分光法は、高い界面選択性を持って振動スペクトル ( $\chi^{(2)}$  スペクトル) を得ることができる手法である。 $\chi^{(2)}$  スペクトルは、分子の配向に関する情報を持つ。本研究では HD-VSFG 分光法を  $2C_{12}mela$  単分子膜に適用し、気水界面のその場測定を行うことで、BA との水素結合ネットワークの形成による構造の変化について分子レベルで評価することを目的とした。

【実験】液相 (下層液) として、純水、10 mM BA 水溶液を用いた。面積一定のセルに  $2C_{12}mela$  L 膜を展開し、気水界面について直接 HD-VSFG 測定を行った。1 分子あたりの面積 (分子占有面積) は、 $\pi$ - $A$  曲線 (図 2) 上で表面圧の大きな変化が見られる  $42 \text{ \AA}^2$  とした。また、L 膜のスペクトルの解釈を進めるため、純水上および BA 水溶液上の  $2C_{12}mela$  単分子膜を、表面圧  $15, 40 \text{ mN m}^{-1}$  で熔融石英基板に移し

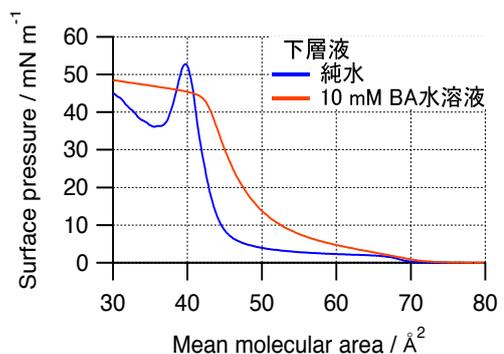


図 2. 純水上、10 mM BA 水溶液上  $2C_{12}mela$  単分子膜の  $\pi$ - $A$  曲線。

とった LB 膜も測定し、L 膜と比較した。

HD-VSFG のサンプル周辺の光学系を図 3 に示す。測定対象とする領域は、CH 伸縮領域と NH 伸縮と OH 伸縮の領域 (NH/OH 伸縮領域) とした。波長 630 nm の可視光、中心波数 2900  $\text{cm}^{-1}$  (CH 伸縮領域)、3300  $\text{cm}^{-1}$  (NH/OH 伸縮領域) の赤外光を用い、y-cut 水晶の透過 SFG 光を LO として用いた。偏光条件は SSP (左から SFG、可視、赤外の偏光) とした。得られたスペクトルは、測定領域に共鳴を持たない z-cut 水晶のスペクトルで強度および位相を規格化した。

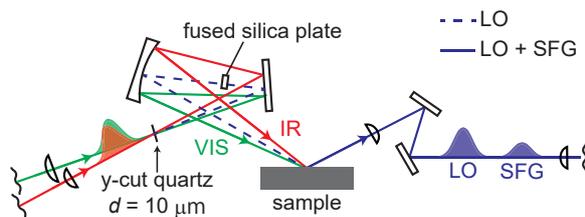


図 3. HD-VSFG サンプル部周辺の光学配置。

【結果と考察】 L 膜の CH 伸縮領域の  $\text{Im} [\chi^{(2)}]$  スペクトルを図 4(a) に示す。図中矢印で示した 2888, 2946, 2970  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つのバンドは、それぞれ  $\text{CH}_3$  対称伸縮、 $\text{CH}_3$  Fermi 共鳴、 $\text{CH}_3$  逆対称伸縮に由来すると考えられる。これらのバンドの符号から、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  がアルキル鎖の末端メチル基を気相側へ向けてよく配向していることが分かる。また、2870  $\text{cm}^{-1}$ 、2915  $\text{cm}^{-1}$  付近の小さいバンドは  $\text{CH}_2$  伸縮に由来し、アルキル鎖はゴーシュ欠陥を持つことを示している。BA 水溶液上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定で見られる 2700-2800  $\text{cm}^{-1}$  の正のバンドは、BA 重水溶液上の  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定では観測されなかったため、NH 伸縮あるいは OH 伸縮に由来すると考えられる。

L 膜の NH/OH 伸縮領域の  $\text{Im} [\chi^{(2)}]$  スペクトルを図 4(b) に示す。純水上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜では 3400  $\text{cm}^{-1}$  付近に負のバンドが存在するが、BA 水溶液上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定ではより低波数側にバンドが見られる。これは、BA 水溶液を下層液とすることで分子間水素結合の様式が変化することを示している。

LB 膜の CH 伸縮領域と NH/OH 伸縮領域の測定についても、L 膜の測定結果と類似した結果が得られた。そのため、基板上でも気水界面の構造に近い構造を取っていると考えられる。このことは、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  が基板に引き上げられるときに、BA も同時に引き上げられていることを示唆している。

以上のように、相補的な水素結合の形成により、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  の気水界面での構造が変化することを示唆する結果が得られた。今後はバンドを帰属し、分子占有面積依存性の検討や BA 類縁体の水溶液を使用して測定を行い、相補的な水素結合の形成による構造変化について考察を進めたいと考えている。

[1] Koyano, H.; Bissel, P.; Yoshihara, K.; Ariga, K.; Kunitake, T. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1077.

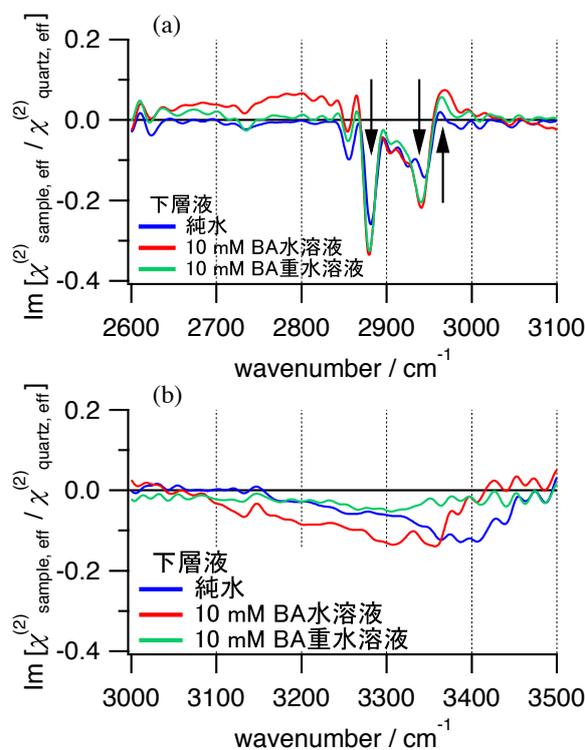


図 4. (a) CH 伸縮領域、(b) NH/OH 伸縮領域の  $\text{Im} \chi^{(2)}$  スペクトル。

振動分光法を用いたグルコース結合型銀ナノ粒子のキャラクタリゼーション  
 (鹿児島大院理工) ○花田 涼, 新留 康郎, 藏脇 淳一

Spectroscopic Characterization of Glucose Binding Silver Nanoparticles  
 by Using Vibrational Spectroscopy

(Kagoshima Univ.) ○Ryo Hanada, Yasuro Niidome, Junichi Kurawaki

【序】

銀ナノ粒子(AgNP)は、そのサイズや形状ならびに表面構造に依存した特有の分光特性を持つ。さらに、表面プラズモン由来の吸収バンドを紫外～近赤外域に示すことや、顕著な電場増強現象を示すことから高感度バイオセンサーや分光分析手法の開発・応用へ期待が持たれている。一方で、生体内における細胞やタンパク質と糖鎖との相互作用は一般的には弱いとされている。そこで、AgNP をキャリアーとし、AgNP の光学特性を利用することで標的分子の高感度な分析への応用を考案した。タンパク質や球状ウイルスは糖鎖認識部位を複数持っており、多価結合を利用して AuNP を用いた検出が可能である。本研究では、グルコース結合型 AgNP を創製し、ターゲットタンパク質を検出する手法を開発し、振動分光法により詳細に調べた結果について報告する。

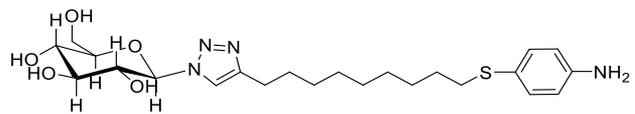


Fig.1 *p*-アルキルスルファニルアニリン誘導体(C9-Glc)

【実験】

1. グルコース結合型銀ナノ粒子の新奇合成法の開発

Fig. 1 に示すような末端にグルコースを有する *p*-アルキルスルファニルアニリン誘導体 (C9-Glc) を独自に合成し、還元性安定化剤として用いて AgNP を創製した。調製した銀コロイド溶液のキャラクタリゼーションを吸光度測定、SEM、TEM、DLS、EDX、電子回折、XPS、FT-IR 吸収分光法により行い、AgNP の分光特性や表面状態、AgNP と C9-Glc の分子間相互作用に関する知見を得ている。

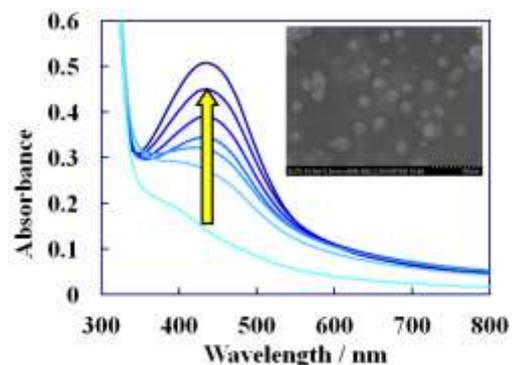


Fig.2 AgNP の吸収スペクトル SEM 像

## 2. C9-Glc 結合型 AgNP を用いたモデル物質の検出

バイオセンサーへの応用性を評価する目的で、モデルタンパク質としてコンカナバリン A (Con A) を用いた。Con A にはグルコースと特異的に結合する性質があり、調製した AgNP に Con A を添加すると単分散状態から凝集状態へと変化し、この変化を吸収スペクトルならびに SEM により観察することで Con A を検出することが可能となる。SEM 像と吸収スペクトルを測定することにより、Con A の検出限界を求めた。さらには、蛍光色素のローダミン 6G とラマン測定による SERS 効果を応用した Con A の検出も行い、本研究で創製した AgNP の応用性について評価を行った。

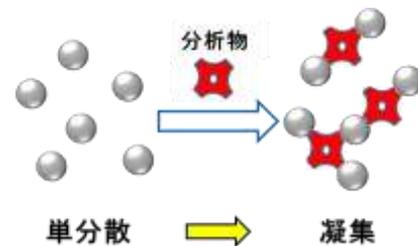


Fig.3 AgNP の凝集体形成の概念図

### 【結果と考察】

#### 1. グルコース結合型銀ナノ粒子の新奇合成法の開発

吸収スペクトルの測定結果は、437 nm 付近に AgNP のプラズモンバンド由来の吸収バンドの存在を示し、SEM 像と DLS ならびに電子回折の結果から、単分散状態で平均粒径が  $20.7 \pm 0.5$  nm の AgNP が多結晶で存在することが確認できた。これらの結果から、C9-Glc を用いた AgNP の一段階合成に成功した。加えて、FT-IR スペクトルのメチレン由来のピーク波数シフトから、AgNP 表面の C9-Glc のメチレン鎖はすべて trans コンホメーションで存在し、創製した AgNP は solid-like な表面状態をもつことが分かった。この結果から、修飾分子の吸着密度が高く、ミセル型の会合体を形成しながら  $Ag^+$  を還元しつつ AgNP が形成されていることが考えられる。高密度の修飾分子は凝集を阻害し、AgNP の機能性の保持に有効であるといえる。

#### 2. C9-Glc 結合型 AgNP を用いたモデル物質の検出

Con A の添加に伴い 437 nm の吸光度が減少するのみならず長波長シフトが観測された。SEM 像からも AgNP の凝集が確認できた。また、AgNP 溶液本来の色は黄褐色であるが、Con A の添加に伴い溶液の色が消失していくのが見られた。現在、極めて低濃度である 50 pM の Con A を十分な感度で検出することに成功している。

一方、ラマン測定の結果から、ローダミン 6G の発光が AgNP 存在下では消光されるが、Con A 添加後では発光が増強されていることが観察できた。この結果はローダミン 6G が AgNP に吸着すると蛍光消光が起こるが、Con A 存在下では AgNP が凝集状態をとるため粒子間のローダミン 6G の蛍光が増強されていると考えられる。この結果は Con A と AgNP が相互作用していることを示唆している。

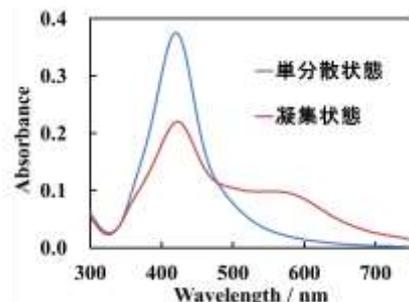


Fig.4 Con A 添加後、凝集した AgNP の吸収スペクトルの変化

3P060

## Rh(111)上のアモルファス氷薄膜の和周波発生振動分光

(京大院・理) ○大槻友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

### Sum-frequency generation spectroscopy of amorphous ice films on Rh(111)

(Graduate School of Science, Kyoto University)

○Yuji Otsuki, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto

【序】氷は自然界に偏在し、その表面は触媒反応場として機能している。固体表面上において、100 K 程度の基板に水蒸気を曝すことで、酸素位置に長距離秩序のないアモルファス氷を作製することができる[1]。アモルファス氷表面に対して、ホモダイナミクス検出和周波発生(SFG)分光法により得られる二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の強度スペクトルの報告はあるが[2]、実部・虚部の干渉によりスペクトルの解釈が難しく、分子配向もわからないという欠点がある。

我々は Rh(111) 上の結晶氷にヘテロダイナミクス検出和周波発生(HD-SFG)振動分光法を適用し、結晶氷表面における構造緩和を研究してきた[3,4]。本研究は、Rh(111) 上のアモルファス氷薄膜に HD-SFG を適用し、表面構造について知見を得るとともに、結晶氷と比較検討を行うことを目的とした。

【実験】実験は超高真空下( $\sim 2 \times 10^{-8}$  Pa)で行い、Rh(111)単結晶表面を  $\text{Ar}^+$ スパッタリングと超高真空下アニーリングにより清浄化した。 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ , HDO のガス源としては超純水、重水、それらの混合水を用いた。85 K の Rh(111) 表面を  $1 \times 10^{-5}$  Pa の水蒸気に曝露し、アモルファス氷薄膜を作製した。HD-SFG 測定の参照試料には z-cut 水晶または Rh(111)清浄表面を用いた[3]。可視光・赤外光は P 偏光とし、発生した P 偏光の和周波光を検出した。HD-SFG スペクトルの位相は Free OD 伸縮振動バンドの  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを用いて決定した[5]。

【結果】図 1 に 180 層の HDO アモルファス氷薄膜の SFG スペクトルを示す。図 1(a) はホモダイナミクス検出 SFG スペクトルであり、 $3290 \text{ cm}^{-1}$  に単一のピークが観測された。図 1(b) は HD-SFG スペクトルであり、 $3240, 3330 \text{ cm}^{-1}$  に水素結合 OH 伸縮振動の正、負のバンドが存在することが明らかになった。HD-SFG

スペクトルの符号は分子の配向を反映するため、正、負のバンドはそれぞれ表面、バルク側を向いた水分子に帰属される。低波数側に正、高波数側に負のピークを示す特徴は、常誘電の結晶氷表面から発生する SFG 信号と一致しているが、ピーク波数や幅は異なる。

図 2(a)に  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの温度依存性を示す。加熱に伴う、信号強度の減少と高波数シフトが観測された。図 2(b)に  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルのピーク面積の温度依存性を示す。スペクトルの変化は主に 100 - 120 K で起こっていることが明らかになった。

講演では、これらの結果を詳細に議論する。

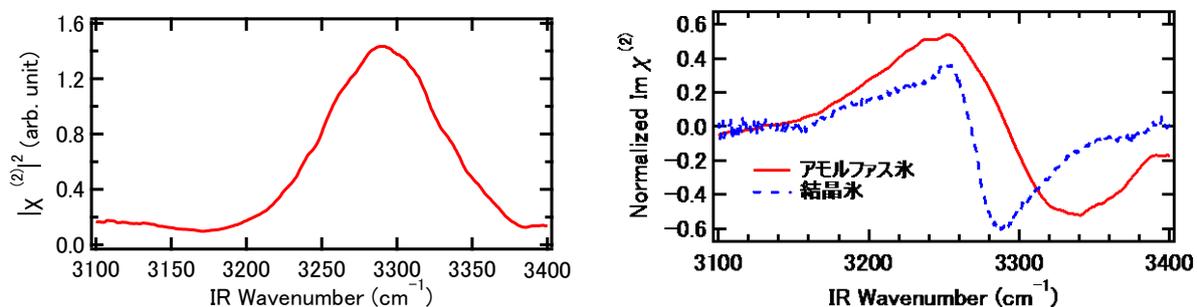


図 1 (a)Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトル、(b) Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)と HDO 結晶氷(140 層)  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル。

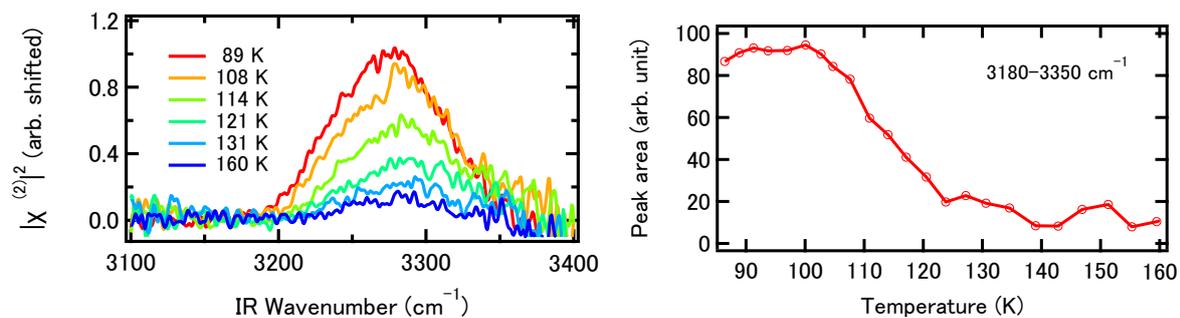


図 2 Rh(111)上における HDO アモルファス氷(180 層)の(a)  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルの温度依存性、(b) ピーク面積の温度依存性。

### 【参考文献】

- [1] T. Hama *et al.*, *Chem. Rev.* **113**, 8783 (2013).
- [2] E. Carrasco *et al.*, *Chem. Comm.* **49**, 4355 (2013).
- [3] 大槻友志 他, 第 9 回分子科学討論会 2B08.
- [4] 杉本敏樹、大槻友志、石山達也 他, 第 10 回分子科学討論会 1D09
- [5] T. Sugimoto, Y. Otsuki *et al.*, *Nat. Phys.* (2016) DOI: 10.1038/nphys3820