

# 高次複合光応答分子システムの 開拓と学理の構築

## 目次

### 研究紹介

- 半導体ナノ微粒子系の多励起子素過程の解明と光応答分子システムへの応用  
玉井尚登 1
- 高位電子励起状態の高精度計算に向けた電子論の開発と光化学分子への応用  
柳井 毅 3
- 分子集積により複合応答機能を発揮するフォトクロミック物質の創製 横山 泰 5
- 有機ナノ結晶の協同的光反応ダイナミクスとメカニズム 石橋千英・朝日 剛 7
- フォトクロミズムを用いた複合応答蛍光スイッチング分子システムの創出  
森本正和 9

### 論文紹介

- “Fluxional  $\sigma$ -Bonds of the 2,5,8-Trimethylphenalenyl Dimer: Direct Observation of the Sixfold  $\sigma$ -Bond Shift via a  $\pi$ -Dimer”  
J. Am. Chem. Soc. 2016, 138(13), 4665-4672. 久保 孝史 11
- “Giant Amplification of Photoswitching by a Few Photons in Fluorescent Photochromic Organic Nanoparticles”  
Angew. Chem. Int. Ed., 55(11), 3662-3666, (2016) 深港 豪 12

### 会議報告

- 1st International Symposium on Photosynergetics VACHA Martin 13
- 日本化学会第96春季年会アドバンス・テクノロジー・プログラム  
「高次複合光応答分子システムの開拓」 石橋千英 15

ニュース一覧 16

領域略称「高次複合光応答」  
文部科学省科学研究費補助金  
新学術領域研究（平成 26-30 年度）  
領域番号 2606

## 研究紹介：半導体ナノ微粒子系の多励起子素過程の解明と光応答分子システムへの応用

A01 班 玉井尚登

半導体ナノ微粒子 (SNPs) は、キャリア増幅や多励起子間相互作用によるオージェ効果、および高励起状態からのホット電子移動など、バルク半導体では観測されにくいナノ微粒子特有の新奇現象を示す。これは、比較的大きな分子を用いた光機能発現やエネルギー変換等における、1) 高励起状態が生成しても Kasha 則により最低励起状態まで緩和するので、エネルギーを有効利用できない、2) 集合体系で多数の励起分子が生成しても、励起子消滅により少数の励起分子しか残らない、等の一般的な制限を SNPs や SNPs-分子ハイブリッド系により超克できる可能性を秘めている。しかし、SNPs におけるホット電子移動やオージェ再結合の抑制に関して、量子閉じ込めの次元性との関係など明らかになっていないことが多い。本研究では、まず量子閉じ込めの次元性を制御した II-VI 族化合物半導体の量子ドット (QDs)、ナノロッド (NRs)、ナノプレートレット (NPLs) をコロイド合成し、これらの励起子素過程と構造との相関を解明する。また、AFM マニピュレーションを駆使して、局在表面プラズモン (LSPR) により多励起子を単一微粒子レベルで制御する方法論を開拓する。さらに、共同研究により多励起子特性のよく解明された SNPs に光応答分子を接合した種々のハイブリッド構造体 (HNs) を創製し、ナノ微粒子特有の多励起子や高励起状態のエネルギー、ホットキャリアの光応答分子への移動素過程を種々のレーザー分光を用いて解明するだけでなく、光応答分子のフォトクロミック反応による SNPs の励起子素過程や発光特性の制御を目指して研究を行っている。

### 1. SNPs の多励起子ダイナミクス

多励起子相互作用と量子閉じ込め次元性の関係を明らかにする為に、三次元量子閉じ込めの CdTe/CdS コアシェル QDs、一次元量子閉じ込めの CdSe NPLs を合成し、オージェ再結合のサイズ依存性・層数依存性を解析した。CdTe/CdS コアシェル QDs は CdS シェル厚に伴う電子の非局在化効果が観測された。フェムト秒状態選択励起とオージェ再結合ダイナミクス、および発光寿命のシェル厚み依存性を解析したところ、CdTe/CdS コアシェル QDs は quasi-Type II である事、シェルによる結晶粒界が界面でポテンシャル障壁となっている事を明らかにした<sup>1)</sup> (図1)。また、CdSe NPLs では、オージェ再結合の時定数は NPLs の体積と比例関係にあり、CdSe QDs と比較して励起子の拡散が速い事を見出した。また、毒性の少ない Si QDs を ball milling 法と化学エッチング法により作製し、フェムト秒近赤外分光により多励起子ダイナミクスを解析した。その結果、ball milling 法で作製した Si QDs は発光量子収率が非常に低く、多励起子生成が起こってもオージェ再結合が起こる前に高励起状態からトラップ状態に緩和することが明らかになった<sup>2)</sup> (図2)。一方、化学エッチング法により作製し

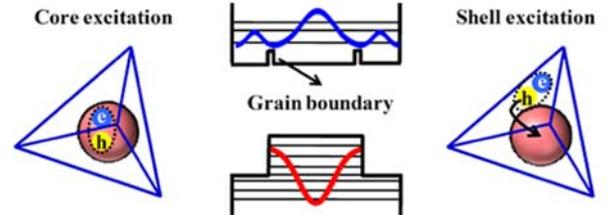


図1. CdTe/CdS core-shell QDs の quasi-Type II バンド構造とポテンシャル障壁

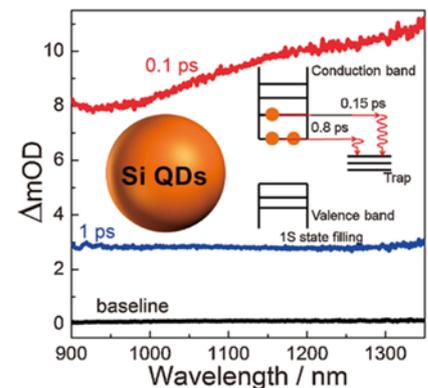


図2. Si QDs の高励起状態からトラップ状態への緩和

た発光性 Si QDs は、可視領域にトラップ準位からの過渡吸収が観測されるものの、オージェ再結合が起こることを明らかにした。

## 2. SNPs-Au NPs およびアクセプター分子 HNs の電子移動

半導体-金属HNsは、効率的な電荷分離から光触媒や光エネルギー変換の分野への応用に期待されており、これまでCdSe NRs-Au HNsにおいては高励起状態からのホット電子移動を観測している<sup>3)</sup>。SNPsとしてPbS QDs を用い、Au NPsを接合したPbS QDs-Au HNsのキャリア移動をフェムト秒近赤外分光で解析した。その結果、PbS QDs-Au HNsではホット電子移動は起こらないが、パルス応答より速い超高速の電子移動とピコ秒オーダーのホール移動を観測し、この違いを波動関数の浸出しによる影響と結論づけた<sup>4)</sup>。一次元量子閉じ込めのCdSe NPLsでは、アクセプター分子としてメチルピオローゲン (MV<sup>2+</sup>) を接合したハイブリッド系を構築し、フェムト秒状態選択分光による電子移動解析を行った。その結果、NPLsのheavy holeのブリーチダイナミクスとMV<sup>+</sup>の生成ダイナミクスがほぼ一致し、a) 数100 fsと数psの電子移動が存在する事、b) 2種類の電子移動過程は NPLsの両サイドに吸着したMV<sup>2+</sup>の電子移動に対応している事、c) NPLsではホット電子移動は起こっていない事、を明らかにした<sup>5)</sup>。

## 3. AFM マニピュレーションによる単一 QD の多励起子制御

Au ナノキューブおよび銀コートAFMチップをプラズモニックナノ構造として用い、AFM マニピュレーションにより QD との距離制御を行い単一微粒子分光を行った<sup>6)</sup>。その結果、LSPR を励起しない波長では、ナノ構造を近づけるにつれ発光強度の減少と寿命の短寿命化を伴い、単一 QD 発光が単一光子発生から多光子発生へと変化する事、プラズモンを励起する波長では、発光強度の増加と単一から多光子発光へと変化する事がわかった。理論計算や増強電場シミュレーションを駆使して、発光光子数変化は励起子の消光に起因しており、発光強度増強はプラズモン電場の影響を受けていることを見出した<sup>7)</sup>。プラズモニックナノ構造を駆使し、スペクトルの重なりと距離制御により単一 QD からの単一光子発光・多光子発光を自在に制御出来る事を初めて示したものである。

## 4. ジアリアルエテン (DAE) 系分子と CdTe QDs HNs の構築と光応答特性

溶媒支援吸着法により OH 基を有する DAE を CdTe QDs に吸着させた。開環体の HNs ではでは僅かな消光しか観測されなかったが、閉環体では CdTe QDs の大幅な発光消光が観測され、非常に優れたスイッチング特性を有することが分かった (図 3)。フェムト秒過渡吸収分光やピコ秒発光分光により励起子緩和過程とフォトクロミック特性の関係を解析し、励起エネルギー移動が重要な役割を果たしていることを見出した。

- 1) L. Wang et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 17971–17978 (2015).
- 2) D. Chen et al., *Chem. Lett.*, **44**, 88–90 (2015).
- 3) G. Sagarzazu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2141–2152 (2013).
- 4) T. Okuhata et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 2113–2120 (2015).
- 5) T. Okuhata and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C*, **200**, (2016) DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04765.
- 6) S. Masuo et al., *ACS Photonics*, **3**, 109–116 (2016).
- 7) S. Masuo et al., *Nano Lett.*, (2016) under revision.

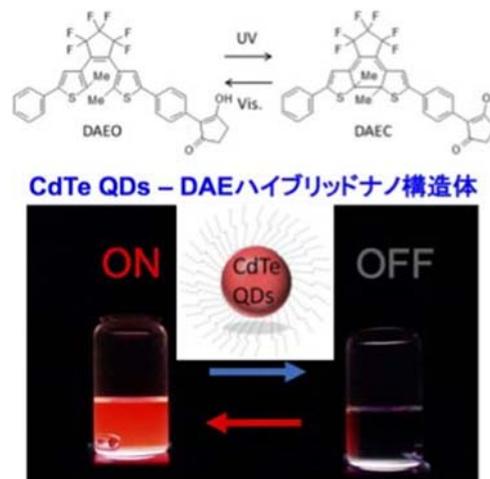


図 5. CdTe QDs-DAE ハイブリッド系による CdTe 励起子発光の光スイッチング

## 研究紹介：高位電子励起状態の高精度計算に向けた電子論の開発と光化学分子への応用

A01 班 柳井 毅

電子励起状態は基底状態よりも遙かに理解が難しく、超高速分光法を用いた高度な実験的解析が行われる一方で、その解釈において理論計算の役割は重要になっていると考える。励起状態の高精度量子化学計算には、複数の電子配置を基底関数としてその量子的な重ね合わせ状態として電子波動関数を表すことが求められる（多配置法）。本公募研究では、フォトクロミック化合物に対して高位電子励起状態を含めた多状態のポテンシャル曲面を高精度計算できる手法・理論開発を行い、領域内研究者との連携を通じて光化学の反応機構の詳細な解明を目指している。

本年度は、多配置法に基づく高精度電子状態理論の開発を主に行い、その高性能プログラムを完成させた。また、領域内共同研究として、阿部研究室が開発したフェノキシル-イミダゾールラジカル(PIC)およびペンタアリルビイミダゾール(PABI)の光化学反応の電子論的機構の解明に関する理論計算を進めた。この共同研究は、A01 班：重田育照代表、A03 班：阿部二郎代表、及び A01 班：宮坂代表との連携で行われている。

### [1] 高位電子励起状態の高精度計算に向けた量子化学計算法・プログラムの開発

電子励起状態の波動関数を高精度に求める理論のフレームワークとして、多参照理論に基づく電子状態理論 DMRG-XMS-CASPT2 法を開発した。多参照理論では、波動関数は複数の電子配置の量子的重ね合わせとして記述される。CASPT2 法は既に広く利用されている高精度多参照理論として知られ、計算効率もよく大きな系への適用が期待される。本研究では、CASPT2 法を複数の励起状態を効率よく数値的に求めることが可能な拡張理論 XMS-CASPT2 法の実装を行い、DMRG 波動関数を参照関数とする組み合わせを実現した（論文執筆中）。この拡張理論では、関連した有効ハミルトニアンを部分空間の状態基底で表す。その有効ハミルトニアンを対角化することで状態間の摂動的電子相関を有効に記述することができる。本理論は、高性能な並列計算プログラムとして実装されており、大規模系への高い適用性を有する。

#### 拡張多状態理論(eXtended Multi-State: XMS)の開発



- ⊠  $O(N^3) \rightarrow O(N^2)$  の低コスト化を実現
- ⊠ 高位励起状態の記述に必須
- ⊠ 定式化、プログラム開発：完了

並列計算対応  
- メモリ分散  
- 高速積分計算

$$|\Psi_I\rangle = c_0 \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} + c_1 \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} + c_2 \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} + \dots$$

多参照理論：各状態 $|\Psi_I\rangle$ は、複数の電子配置の重ね合わせ状態(多参照)として表す。  
密度行列繰り込み群(DMRG)法との組み合わせより大規模計算を実現！

### [2] フォトクロミック分子の反応機構の解明に向けた電子状態計算

上述[1]で開発された理論手法を基盤として、本公募研究では、フォトクロミック分子の反応機構の理論的解明に関して共同研究を進めてきた。A03 班の阿部教授らは近年フェノキシル-イミダゾールラジカル化合物 (PIC; H. Yamashita et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952-4955) およびペンタアリルビイミダゾール (PABI; H. Yamashita et al, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 8468) のフォトクロミック分子を開発してきた。本研究では、PIC および PABI のフォトクロミッ

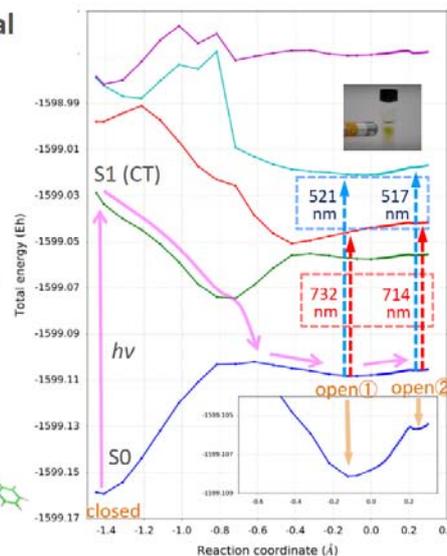
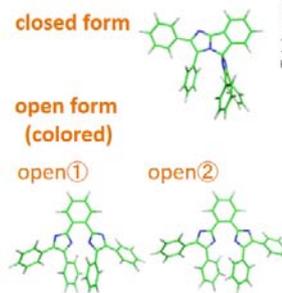
ク反応に関する XMS-CASPT2 電子状態計算を行った。解析の目的は、(1) 励起反応のポテンシャルエネルギー局面のプロファイル、(2) 分光スペクトルとの関係性、その解釈、(3) 開環体の電子構造の状態（開殻ラジカル性あるいは閉殻キノイド性）の同定である。

本稿では PABI の計算結果に関して示す。右図は、ポテンシャル局面の計算結果である。反応過程の分子構造は密度汎関数理論(DFT)計算(CAM-B3LYP; T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51)でモデルし、電子励起エネルギーを多状態理論 XMS-CASPT2 法により励起反応プロファイルを決定した。閉環体は光活性により電荷移動(ジラジカル)性の第一励起 S1 状態へと遷移することで開環反応が引き起こされる。S0 と S1 のエネルギーレベルは開環反応の過程で擬交差する。つまり、非断熱遷移を通じて開環体の

## Photochromism of pentaarylbiimidazole (PABI)

### Multi-state potential energy profile

Multistate multireference theory:  
XMS-CASPT2



の安定ラジカル状態が生成されるという結果を得た。DFT 構造最適化計算では、二種類の安定な開環構造体が特定(Open①と②)された。本反応モデルでは、Open①が生成されたのちに、Open②へと異性化する。Open①→②の反応経路でエネルギー障壁があることが見積もられた。従って、この変異は段階的に進行すると考えられる。また、Open①→②で、吸収エネルギーは短波長することを XMS-CASPT2 計算から見積もることができた。この計算結果は、A01 班宮坂グループの時間分解高速分光で計測されたスペクトルの挙動とよい一致を示した。XMS-CASPT2 計算では、波動関数の第一近似表現は複数の電子配置の量子的重ね合わせとして与えられる。この重ね合わせの重み係数から波動関数の特徴を数値的に評価することができる。Open①および②のそれぞれの構造での波動関数に対して、ジラジカル性とキノイド性の電子配置の成分を評価した。開環状態は、概して、80%以上のラジカル状態であることが見積もられた。また、本手法の多参照参照波動関数では、10%程度のキノイド性が重ね合わせとして取り込まれている。詳細は、論文（準備中）を参考にして頂きたい。

以上のように XMS-CASPT2 法は閉殻電子状態（キノイド状態、閉環基底状態）や開殻電子状態（ラジカル状態、電荷移動状態）、高位の電子励起状態を柔軟にシームレスに記述可能なフレームワークである。本手法およびその高速計算プログラムは、光化学に關与する比較的大きな系をリアリスティックに扱う強力な理論手法となるよう開発されている。今後は、本領域の実験研究者との共同研究を通じてさらなる理論の実践を推進していきたいと考える。

## 研究紹介：分子集積により複合応答機能を発揮するフォトクロミック物質の創製

A02班 横山 泰

フォトクロミック化合物は、光照射によって異なる構造の化合物に変化し、光、熱、酸化還元などの刺激によってもとの物質に戻る性質がある。フォトクロミズムにおいては、光反応前後の分子の性質のスイッチが顕著であるが、媒体の性質や介在する物質によって異なる変化を示す。すなわち、媒体の極性、水素結合形成能、あるいは介在する物質との錯形成、酸塩基反応などによってフォトクロミック反応自体や光異性体の性質が異なってくる。変化する性質も様々であり、光反応量子収率や熱安定性などフォトクロミック反応そのものに関わる物性、あるいは吸収スペクトル、蛍光性、溶解度、その他数多くある。

しかし、これらの性質変化自体を可逆的にスイッチしようと思うと、媒体の性質や介在物質の性質をスイッチする必要がある。これまで多くの研究で、酸の添加と塩基の添加を繰り返し、フォトクロミック化合物の性質をスイッチする研究が報告されているが、これは繰り返し回数に自ずと制限がある。そこで本領域の研究では、システム内に集積した2種類のフォトクロミック化合物を用いて、片方のフォトクロミック反応 ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) が他方のフォトクロミック化合物 ( $A \leftrightarrow B$ ) の物性を制御するような系を構築することを考えた。その際、 $\alpha \leftrightarrow \beta$ の変換と  $A \leftrightarrow B$ の変換が干渉しないようにシステムを設計する必要がある。そのアイデアのもとになった溶解性制御の研究をまず紹介し、次に2つのフォトクロミック化合物を組み合わせた研究を紹介する。

### 1. フェナントロリン基を有するジアリールエテン **1** の酸塩基反応と溶解性変化

我々は以前、フェナントロリン基(Phen)をそれぞれのチオフェン環の5位に持つビスチエニルエテン **1** を合成した<sup>[1]</sup>。**1** は Lewis 酸である Cu(I)と錯形成すると、Cu(I)-(Phen)<sub>2</sub> 錯体に特徴的な MLCT 吸収帯が 500nm 付近に現れ、光環化前後においてその位置・大きさは変化しなかった。同時に光環化量子収率が、アセトニトリル中で錯形成前の 0.75 から 0.026 に大きく減少した。

開環体 **1o** は柔軟であり、錯形成にあたって両側の Phen 環の間隔を自在に調節できるが、閉環体 **1c** は剛直で、Phen 環の間隔を調整するのは困難である。そこで、Brønsted 酸であり、二塩基酸であるいくつかのジカルボン酸と **1** の酸塩基反応とフォトクロミック反応の関係を調べた。

#### **1o** のクロロホルム溶液とシュウ酸

(HO<sub>2</sub>C-CO<sub>2</sub>H)のアセトン溶液 (共に  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )を等量混合すると、直ちに白い沈澱が生じた。この懸濁液に 366 nm 光を照射すると、**1c** の生成によって全体が青くなり、同時に白色の沈澱は溶解した。**1o** とシュウ酸によって生じた白色沈澱は、SEM、インコヒーレンス DLS、粉末 XRD、DFT 計算、<sup>1</sup>H DOSY NMR を用いて調べたところ、**1o** とシュウ酸が 1 分子ずつ、二重に塩を形成しており、溶解性が低下して結晶として析出していることが分かった。すなわち、

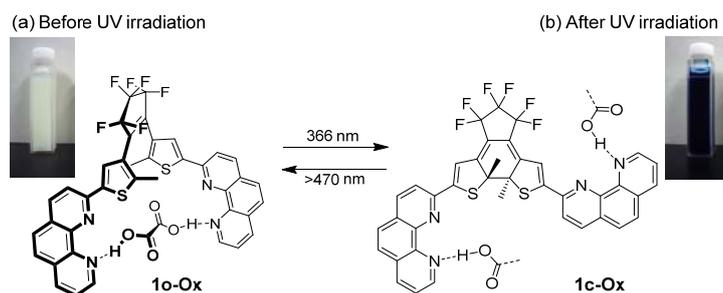


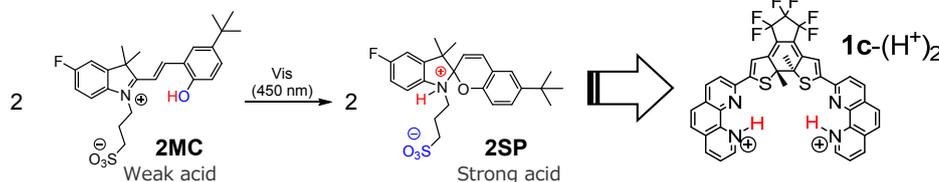
Fig. 1.

Phenの間隔を調整することによってシュウ酸 **1o** の2つのPhenの間にぴったりはまって塩を形成していると結論した。一方、光照射によって **1c** が生成すると、**1c** は剛直なために安定な1:1の塩を形成することができず、溶解したと結論した<sup>[2]</sup> (Fig. 1)。

## 2. 光酸発生型スピロピラン **2** の熱可逆フォトクロミズムによるジアリールエテン **1c** の吸収極大波長の可逆制御

クロロホルム中、**1o** の366 nm 光照射の光定常状態 (99%以上 **1c**) に  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  を4当量 (Phen 一個あたり2当量) 加えたところ、吸収極大波長が638 nm から684 nm に46 nm シフトした。 $\text{Et}_3\text{N}$  を加えると元に戻る。もし閉鎖した系中で可逆的にプロトンを発生・消滅させられれば、系に何も加えずに吸収スペクトルの変化を起こすことができる。我々は既知の化合物を参考にしてスピロピラン **2** を設計・合成し、その熱可逆フォトクロミズムによってプロトンを発生・消滅させることによって **1c** の吸収極大波長を、非接触・無添加で、光照射のみによって可逆的に制御することを試みた。

**2** は熱安定な状態が **2MC** であり、弱酸である。**2MC** は450 nm 付近に吸収極大を持つ



が、**1o** はここに吸収がなく、**1c** の吸収もεが小さい。従って、450 nm 光は **1** のフォトクロミズムをほとんど誘起せず、**2MC** から **2SP** への光異性化反応のみを起こすことができる。

**2MC** に450 nm 光を照射すると閉環して無色の **2SP** となり、フェノール性プロトンは窒素上に移って強酸となる。ここに **1c** が存在すると、プロトンは **1c** のPhenに移り、吸収帯は **2SP** の生成量、すなわちプロトン発生量に従って連続的に長波長シフトし、最大30 nm シフトした。**2SP** は熱により安定な **2MC** に戻り、その際プロトンをPhenから奪うので **1c** の吸収帯は短波長シフトし、元に戻った (Fig. 2)。

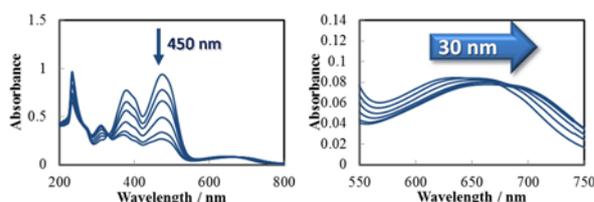


Fig. 2.

**1c** は640 nm の光で **1o** に変換することができる。また、**1o** と **2MC** が共存する系で、313 nm の紫外光によって **2MC** から **2SP** への反応を起こさずに **1o** から **1c** への変換を起こせることがわかった。そこで、光と熱によって、これら二つの化合物の取り得る異性体の組み合わせで四つの状態を実現した<sup>[3]</sup>。2はT-type、1はP-typeのフォトクロミック化合物であり、またそれぞれの吸収帯を独立に励起することができるのでこのような状態の選択が可能である。

**2MC** は可視光により **2SP** に異性化し、そのとき酸酸性度が  $10^6$  倍程強くなる。この性質を用いた複合光応答を示すユニークなフォトクロミックシステムをさらに構築中である。

[1] S. Uehara, Y. Hiromoto, S. Minkovska, K. Suzuki, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Dyes Pigm.*, **2012**, 92, 861. [2] Y. Yokoyama, Y. Hiromoto, K. Takagi, K. Ishii, S. Delbaere, Y. Watanobe, T. Ubukata, *Dyes Pigm.*, **2015**, 114, 1. [3] S. Kusumoto, T. Nakagawa, Y. Yokoyama, *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, in press.

## 研究紹介：有機ナノ結晶の協同的光反応ダイナミクスとメカニズム

A03 班 石橋千英・朝日 剛

分子集合体においては、隣接分子間の電子的相互作用、制限された分子運動・構造変化などにより、溶液中分子とは異なる反応性や反応ダイナミクスを示す。また、複数分子の“協同”効果による固体特有の反応や現象が期待される。本研究では、複数分子の光励起によって誘起される協同的反応・構造変化として、構造相転移型固相重合反応と高密度励起光反応に着目し、100 nm サイズのナノ結晶についてその反応ダイナミクスとメカニズムの解明に取り組んでいる。ここでは、単一微結晶の光励起初期過程ダイナミクスをフェムト秒時間スケールで直接解明することを目的に開発してきた顕微過渡吸収分光装置とその応用例として、ペリレン単一ナノ結晶とルブレン単結晶の測定結果を紹介する。

### 1. フェムト秒顕微過渡吸収測定装置

図1に構築したフェムト秒顕微過渡光散乱分光装置の概略図を示す。光源はフェムト秒チタンサファイアレーザー発振器（790 nm、1 W、80 MHz）のみである。その基本波を二つに分け、一方をBBO結晶に集光し発生した第二高調波（395 nm）をポンプ光として。もう一方の基本波はフォトニッククリスタルファイバによりフェムト秒白色光（500 nm～900 nm）に変換し、プローブ光として用いた。ポンプ光は、光学遅延回路を通した後倒立型顕微鏡に導入し、60倍の対物レンズ（NA 0.70）で試料に集光した。プローブ光は、バンドパスフィルター（バンド幅 10 nm）で波長選択した後、ポンプ光と同軸で顕微鏡に導入した。試料の透過光あるいは後方散乱光の強度から過渡吸収信号を検出した。過渡吸収測定の時空間分解能は 350 fs fwhm、空間分解能は 800nm である。通常の透過型吸収分光によりマイクロメートルサイズの結晶の過渡吸収測定が、測定が十分に可能である。また試料からの後方散乱光を用いることにより、ビーム径 1 μm よりも小さな単一ナノ粒子においても光励起初期過程のダイナミクスの測定が可能であることを示した。

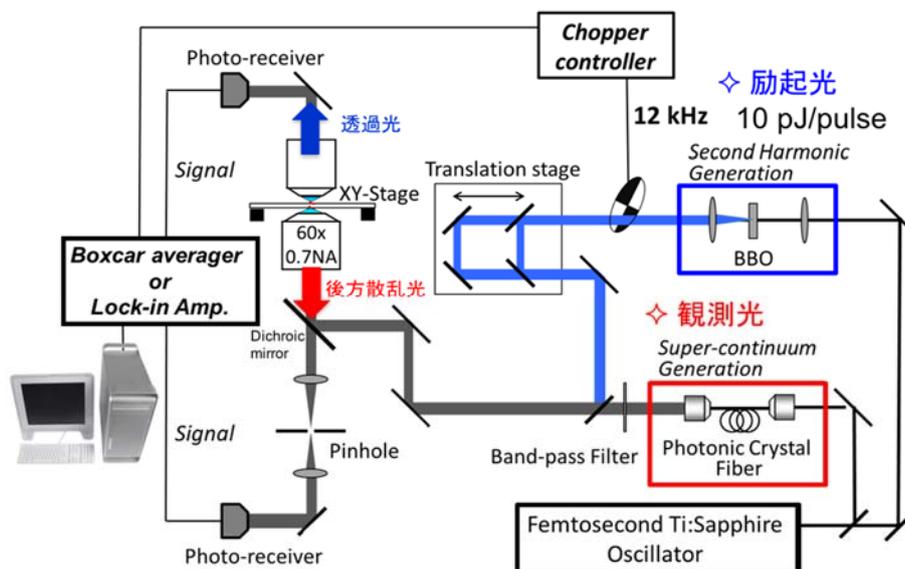


図1. 構築したフェムト秒顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラム

## 2. 励起光強度に依存したルブレレン結晶の励起三重項生成速度

ルブレレンの板状結晶の過渡吸収測定結果を図 2 に示す。励起三重項の吸収ピーク波長の過渡吸収の時間変化から、時定数約 3ps の direct fission と数 10ps の thermally activated fission を観測し、thermally activated fission 速さが励起光強度に依存することを新たに見出した。励起光強度 0.65~18 mJ/cm<sup>2</sup> の変化に対してその時定数が 35 ps から 17 ps に短くなった。温度依存性の実験結果との比較から、その機構として、励起フェムト秒パルスによる結晶の局所過渡加熱の効果を提案した。すなわち、波長 390nm 励起では、ルブレレンの高位励起状態を生成することになり、そこからの無輻射緩和によって、結晶の励起領域が数 ps の時間スケールで局所的に加熱され、その結果として thermally activated fission の速さが励起光強度の増大とともに速くなると考えた。結晶のフェムト秒分光の研究例が最近多く報告されているが、励起パルスによる局所温度上昇の影響については議論されていることはこれまでにほとんどない。

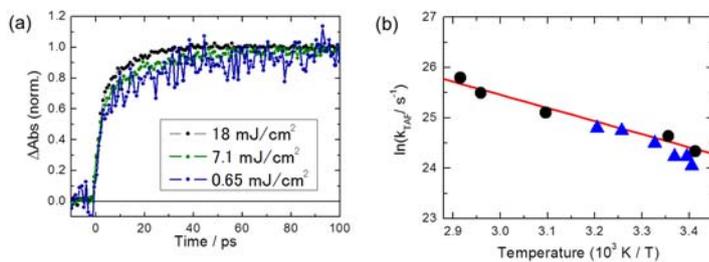


図 2.(a)ルブレレン結晶の三重項の吸収の時間変化 (観測波長 510nm)。 (b) thermally activated fission の時定数の励起光強度依存性 (▲) と温度依存性 (●). ▲は励起光強度から見積もった過渡局所温度 (273+ΔT) に対するプロット。

## 3. 単一ペリレンナノ結晶の励起状態ダイナミクス

フェムト秒プローブ光の後方散乱光を検出することにより、単一有機ナノ結晶のフェムト秒分光に初めて成功した。再沈殿法により作製したα型ペリレンナノ結晶 (平均粒径: 170 nm、サイズ分布:100-500 nm) の測定結果の 1 例を図 3 に示す。エキシマーの吸収ピーク波長 630nm の過渡信号の時間変化から、このナノ結晶ではエキシマー生成時定数が 1.8 ps と見積もられた。約 50 個の単一ナノ結晶について、フェムト秒分光と蛍光スペクトル測定をそれぞれの行い、エキシマー生成時間とエキシマー蛍光ピーク波長の相関を調べた。その結果、蛍光ピーク波長が短波長なほど時定数が短くなる傾向にあり、結晶サイズの減少とともにエキシマー生成が速くなることが示唆された。

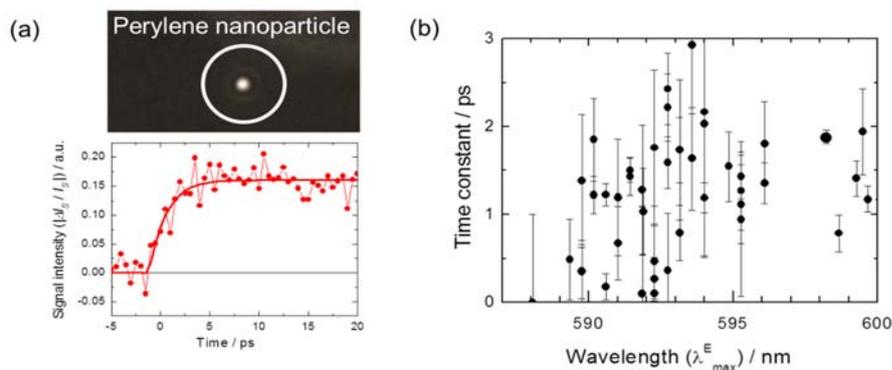


図 3. (a)単一ペリレンナノ結晶の暗視野顕微像と波長 630nm における過渡信号。実線は時定数 1.8 ps の指数関数で解析した結果。 (b) エキシマー生成時定数とエキシマー蛍光ピーク波長の関係。

[1] Y. Ishibashi, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) pp 2951–2956.

[2] Y. Ishibashi, Y. Inoue, and T. Asahi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, Doi: 10.1039/C6PP00171H

## 研究紹介：フォトクロミズムを用いた複合応答蛍光スイッチング分子システムの創出

A03 班 森本正和

光の回折限界を超えるナノメートルレベルの空間分解能を実現する超解像蛍光顕微鏡とそれを用いたバイオイメーキングは、従来の光学顕微鏡では到達できない未知の現象を観測・解明するための手法として注目されている。PALM (photoactivated localization microscopy)、STORM (stochastic optical reconstruction microscopy)、RESOLFT (reversible saturable optical fluorescence transitions)などの超解像蛍光顕微鏡においては、光の照射により蛍光のスイッチングを示す分子が蛍光プローブとして用いられる<sup>1)</sup>。光の照射により可逆的に色を変化させるフォトクロミック分子は、光異性化反応に伴い電子構造を変化させるため、適切な分子設計を施すことにより蛍光特性を変化させることも可能である。筆者らは、アリール部位にベンゾチオフェン *S,S*-ジオキソドを有するジアリールエテン誘導体が閉環体において強い蛍光を示すことに着目し、この分子骨格を用いた蛍光スイッチ分子の設計・合成に関する研究を進めてきた<sup>2)</sup>。この誘導体は、紫外光の照射により開環体から閉環体へ異性化することで蛍光強度が大きく増大する turn-on 型スイッチングを示す。本新学術領域研究では、このような蛍光性ジアリールエテンフォトクロミック分子を設計基盤として、超解像蛍光顕微鏡の蛍光プローブに適用できる蛍光スイッチング分子システムを創出することを目指している。ジアリールエテンは、適切な置換基の導入によりスペクトル特性や光反応性を制御でき、設計性に優れていることから、顕微鏡原理や観察対象に応じて機能のファインチューニングが可能な蛍光プローブ分子骨格になると期待される。本稿では、可視光応答型蛍光性ジアリールエテンの設計・合成、ならびに蛍光性ジアリールエテンの結晶状態での光応答について述べる。

超解像バイオイメーキングにおいては、観察対象の損傷を防ぐために、紫外光ではなく可視光の照射により蛍光活性化できる分子が求められる。しかし、上述の蛍光性ジアリールエテンの開環体は紫外光領域にしか吸収帯をもたない。適切な分子設計によりジアリールエテン開環体の吸収帯を長波長化し、可視光応答性を付与することを目指した。開環体の吸収帯を長波長化するために、ジアリールエテンの中央エテン部位に着目し、従来の分子のヘキサフルオロシクロペンテンをジシアノエテンで置き換えた分子を合成した(図1)<sup>3)</sup>。その開環体の吸収端は460 nm付近までのびており、405 nm 光を照射すると閉環反応が起こり、蛍光性の閉環体が生成した。閉環体は緑色の蛍光を示し、蛍光量子収率は1,4-ジオキサソ中で0.78であった。ジシアノエテンを有するジアリールエテンは可視光の照射により蛍光活性化できることが認められた。

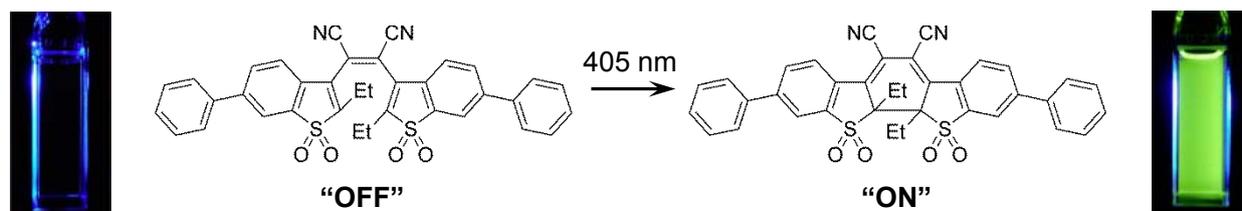


図1 可視光応答型蛍光性ジアリールエテン

蛍光性ジアリールエテンが結晶状態においても光反応性を示せば、ナノ粒子蛍光プローブとしての応用も期待される。様々な誘導体について検討した結果、ベンゾチオフェンの6位に2,6-ジメチルフェニル基を有する分子が結晶状態においてフォトクロミズムと蛍光スイッチングを示すことを見出した<sup>4)</sup>。図2aに単結晶の蛍光スイッチングの写真を示す。開環体結晶に紫外光を照射すると、蛍光性の閉環体が生成し、480 nm 光による励起下で黄緑色の蛍光が観測された。その後、460 nm 以上の可視光を長時間照射すると、開環反応が起こり、蛍光は消失した。図2bに示すように、単結晶に対して局所的に光を照射することにより、結晶内部に蛍光パターンを書き込むことも可能である。開環体結晶に対し、フォトマスクを通して光照射すると、照射された領域に蛍光性の閉環体が生成し、結晶に“F”の蛍光パターンを書き込むことができた。480 nm 光を長時間照射すると蛍光パターンは消失し、その後同じ結晶に別のフォトマスクを通して光照射すると、“Φ”の蛍光パターンを書き込むことができた。また、ベンゾチオフェン *S,S*-ジオキシドとベンゾホスホール *P*-オキシドを有する非対称ジアリールエテンが固体状態で蛍光スイッチングを示し、固体状態での蛍光が溶液中よりも増強するという現象も見出している<sup>5)</sup>。このように光によりスイッチング可能な蛍光性分子結晶は、ナノ粒子蛍光プローブのみならず、光によりパターン化できる発光ディスプレイとしての応用の可能性も秘めている。

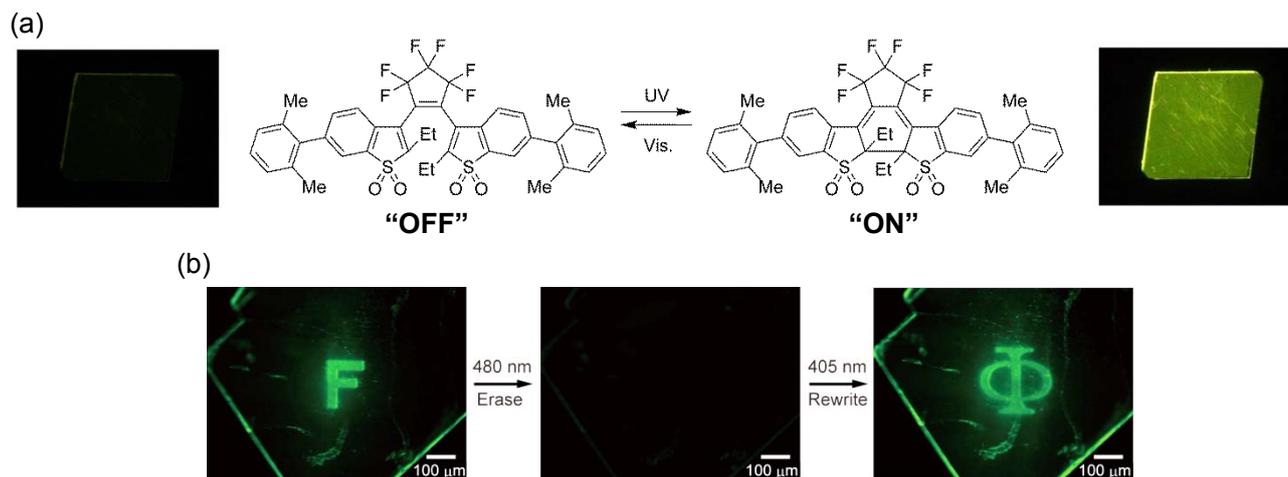


図2 (a) ジアリールエテン単結晶の蛍光スイッチング, (b) 単結晶への蛍光パターンの書き込み

現在、蛍光性ジアリールエテンをバイオイメージング用蛍光プローブとして用いるために、親水性置換基の導入による水溶化などの研究も進めている。

- 1 S. W. Hell, *Science* **2007**, *316*, 1153-1158.
- 2 K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13558-13564.
- 3 T. Sumi, T. Kaburagi, M. Morimoto, K. Une, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4802-4805.
- 4 M. Morimoto, R. Kashihara, K. Muto, Y. Kobayashi, J. Abe, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie, *CrystEngComm* in press. (DOI: 10.1039/C6CE00725B)
- 5 T. Ichikawa, M. Morimoto, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie, *Dyes Pigm.* **2016**, *126*, 186-193.

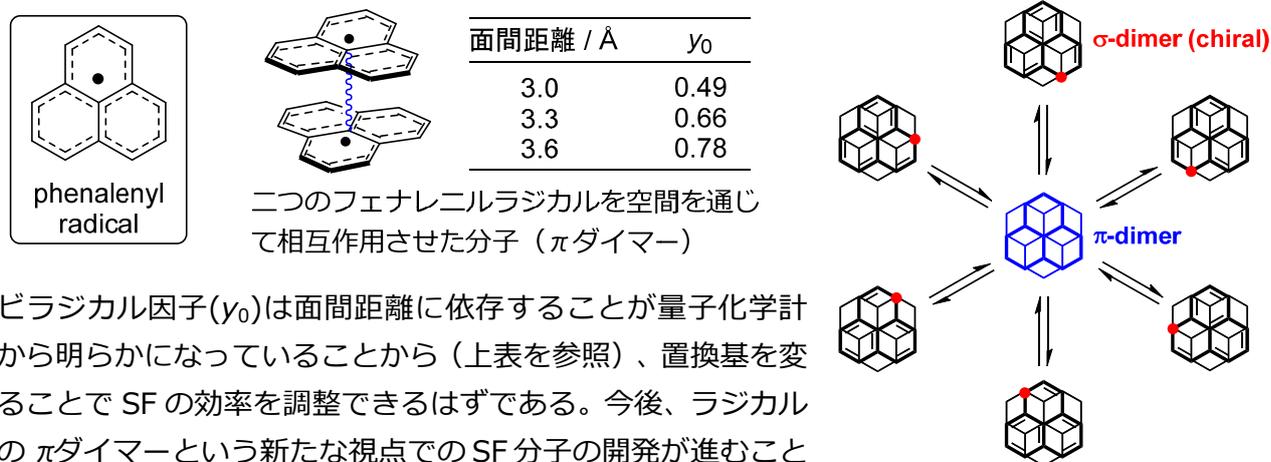
**論文紹介 : Fluxional  $\sigma$ -Bonds of the 2,5,8-Trimethylphenalenyl Dimer: Direct Observation of the Sixfold  $\sigma$ -Bond Shift via a  $\pi$ -Dimer, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138(13), 4665-4672.**

A01班 久保 孝史

太陽電池の光電変換効率を大幅に向上させる新たなメカニズムとして、シングレットフィッション（以降 SF と略す）が近年注目を集めている。これまでの研究からペンタセンは SF が効率よく起きる分子であることが明らかになっており、ペンタセンを用いた様々な研究が行われているが、有機薄膜太陽電池に用いても光電変換効率がさほど向上せず、新たな SF 分子の創出が望まれている。

我々は分子の一重項開殻性に注目し新規 SF 分子の開発を行っている。Nakano らによって提案された一重項ビラジカル因子( $y_0$ )と一重項テトラジカル因子( $y_1$ )に基づく分子設計指針によると、小から中間までのビラジカル性を持ちかつ小さなテトラジカル性を持っている分子が SF 分子の候補となる。ただ、通常の分子はテトラジカル性が小さいことを考えると、ビラジカル性を制御することが重要となる。ビラジカル性は二つのラジカル中心を如何に相互作用させるかで決まるが、ラジカル中心を共役系で接続する一般的な方法以外に、空間を通じて相互作用させる方法 (through-space 相互作用) がある。今回紹介させていただく論文は、空間を通じて相互作用させる方法を検証するために、フェナレニルラジカルの二量化学動を詳細に明らかにしたものである。

フェナレニルラジカルは、無置換体は固体中および低温溶液中で $\sigma$ ダイマーを与えることとされているが、置換基を導入することで $\sigma$ 結合の形成が抑えられ、 $\pi$ ダイマーを与えることが知られている。そして、置換基の種類により面間距離が変化することも明らかになっている。例えばフェニル誘導体では面間距離が 3.0 Å の、*tert*-ブチル誘導体では 3.3 Å の  $\pi$ ダイマーが得られる。またペンタフルオロフェニル誘導体では面間距離 3.5 Å の  $\pi$ 積層体を与える。そこでフェニル基よりも小さなメチル基を導入した誘導体を合成したところ、 $\sigma$ ダイマーと  $\pi$ ダイマーがエネルギー的にほぼ縮退しており、溶液中および固体中で両方のダイマーを与えることが明らかとなった。しかも $\sigma$ ダイマーと  $\pi$ ダイマーは 173 K の低温溶液中で毎秒約 1 回の速さで直接相互変換していることも分かった。



二つのフェナレニルラジカルを空間を通じて相互作用させた分子 ( $\pi$ ダイマー)

ビラジカル因子( $y_0$ )は面間距離に依存することが量子化学計算から明らかになっていることから（上表を参照）、置換基を変えることで SF の効率を調整できるはずである。今後、ラジカル種の  $\pi$ ダイマーという新たな視点での SF 分子の開発が進むことが期待される。なお本論文は Spotlights on Recent JACS Publications に選出された。

$\sigma$ ダイマーと $\pi$ ダイマーの直接相互変換の様子。相互変換に伴い $\sigma$ 結合(赤丸)がランダムに移動する。

論文紹介：“Giant Amplification of Photoswitching by a Few Photons in Fluorescent Photochromic Organic Nanoparticles”、  
Angew. Chem. Int. Ed., 55(11)、3662-3666、(2016)

A02班 深港 豪

近年、スイッチング機能を有する蛍光性のナノ粒子が、次世代の生体イメージングや超解像イメージングへの応用の観点から注目され、活発な研究が展開されている。しかしながら、蛍光量子収率、光反応転換率（蛍光コントラスト）、光安定性などの面で課題が残されており、これらの特性を同時に高い水準で満足するような新しい分子材料の開発が切望されていた。

そのような背景の中、本研究では凝集状態においても高い蛍光特性を示すかさ高い置換基をもつベンゾチアジアゾール誘導体とジアリールエテンを連結させた分子 **1**

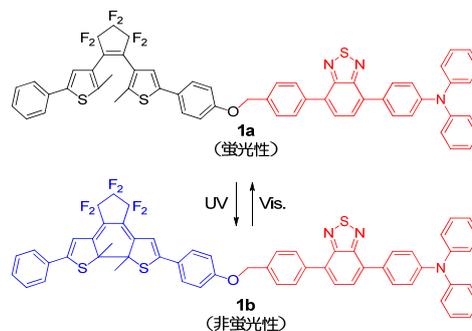


図 1 蛍光性ジアリールエテン **1** の分子構造とフォトクロミズム

(図 1) が、ナノ粒子の状態では超高感度な蛍光スイッチング特性を示すことを見出した。分子 **1** は溶液およびナノ粒子の状態ともに、開環体の状態で強い蛍光を示し ( $\Phi_f \sim 0.65$ )、閉環体の状態では分子内エネルギー移動により蛍光が消光する可逆的な蛍光スイッチング挙動を示した。この時、溶液中では光閉環反応に伴う非蛍光性の閉環体の生成量に比例して蛍光強度が変化する線形的な蛍光スイッチング挙動を示すのに対し (図 2a,b)、ナノ粒子の状態では、わずかに数%閉環体が生成しただけで系中の蛍光が完全に消光する顕著な非線形蛍光スイッチング挙動を示した

(図 2c,d)。この非線形挙動は、多数の分子が近接して存在するナノ粒子内における高効率な分子間エネルギー移動機構により説明できる。このモデルに基づき、実験結果を理論的に解析した結果、粒子内にある一つの分子が閉環体 (クエンチャー) になると、その周囲 (Förster 半径で約 5 nm) に存在する 400 個程度の開環体からの蛍光を分子間エネルギー移動により効率よく消光していることが明らかとなった。

この結果は、僅かな光子数で最大の蛍光コントラストを達成できることを意味しており、従来の蛍光スイッチング材料と比較して、感度が極めて高いだけでなく必要な光量を大幅に低減できることから、耐久性の向上や省エネルギー化を可能とする材料として期待できる。

【参考文献】例えば、S. A. Diaz et al., *Nat. Commun.*, **2015**, 6:6036 doi: 10.1038/ncomms7036.

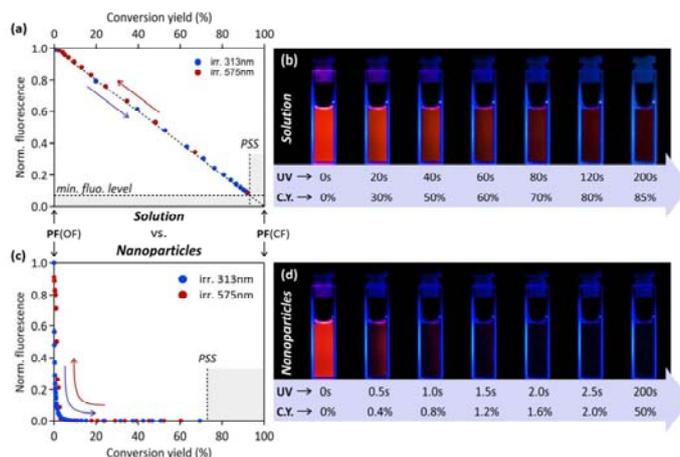


図 2 (a),(b) THF 溶液中、および(c),(d) ナノ粒子状態における蛍光スイッチング挙動

## 会議報告 : 1<sup>st</sup> International Symposium on Photosynergetics

A03 VACHA Martin

The 1<sup>st</sup> International Symposium on Photosynergetics was held on June 2-4, 2016, in the Sigma Hall of the Toyonaka Campus of Osaka University, under the title 'Application of Cooperative Excitation into Innovative Molecular Systems with High-Order Photofunctions'. The symposium was attended by all members of the project Review Group, including prof. Hiroshi Masuhara, prof. Masahiro Irie, prof. Tadashi Itoh, and the group's overseas members, prof. Prashant Kamat, prof. Johan Hofkens and prof. Albert Brouwer. The attendees also included three overseas invited speakers, prof. Miguel Garcia-Garibay (UCLA), prof. Soo Young Park (Seoul National University) and prof. Francisco Raymo (University of Miami). Together with the participating project members of both 'Planned Research' groups and 'Publicly Invited Research' groups and their affiliated members, the total number of the symposium attendees reached 151.



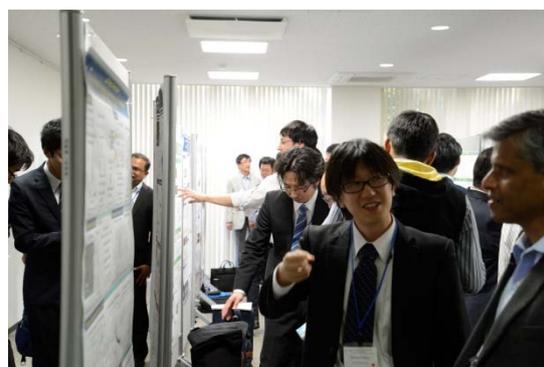
Participants of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Photosynergetics

The symposium was opened in the afternoon of the first day by opening speeches delivered by prof. Masuhara, prof. Irie and prof. Itoh. The speakers provided a historical perspective on the developments in photochemistry and optical properties of solids which lead to the current state of the field and which contributed to the establishment of the Photosynergetics project. The program of the second day included 4 invited lectures by prof. Hofkens who talked about emissive silver clusters, prof. Brouwer who presented an idea of detection of mechanical contact by fluorescence, by prof. Kamat who summarized the current state of excitations in

halide lead perovskites, and by prof. Garcia-Garibay who introduce quantum-chain photoreactions in crystals. Oral talks were given by 10 Photosynergetics project members selected from both 'Planned Research' groups and 'Publicly Invited Research' groups. The program ended by a poster session with 51 presentations by participants from both inside and outside of the Photosynergetics project, and was followed by an enjoyable banquet on the campus.



Prof. Hofkens giving his talk



Prof. Kamat asking questions at poster session

The program of the final day consisted of 2 invited lectures given by prof. Park who talked about supramolecular fluorescence switching and by prof. Raymo who introduced strategies to activate fluorescence, and of 6 oral presentations by Photosynergetics project members from both 'Planned Research' groups and 'Publicly Invited Research' groups. The official part of the symposium was concluded before the lunch by remarks given by the domestic and overseas advisors, who praised the high scientific level and innovative ideas of the Photosynergetics project members, which are also reflected in the members' publication activity in the top-most international journals in the field.

Most of the symposium participants returned after lunch to take part in the Young Researcher Seminar that followed in the same venue. The seminar consisted of short oral presentations by 9 young scientists affiliated both with the Photosynergetics teams as well as with institutions outside the project. The program of the seminar was highly evaluated by the overseas invited speakers in their concluding remarks.



Prof. Raymo evaluating the Young Researcher Seminar

## 会議報告：日本化学会第96春季年会 アドバンス・テクノロジー・プログラム「高次複合光応答分子システムの開拓」

A03 班 石橋千英

日本化学会第96春季年会在、2016年3月24日～3月27日の期間、同志社大学京田辺キャンパスにおいて開催された。各分野の発表会場において、領域メンバーやその研究室の学生による最新の成果が数多く発表され、本領域のアクティビティの高さを伺うことができた。特に、第96春季年会的アドバンス・テクノロジー・プログラムの一つとして、「高次複合光応答分子システムの開拓」と題したセッションがあり、そこでは、本新学術領域メンバーの内8名が講演を行った。本企画の代表者である内田欣吾教授（龍谷大学）による趣旨説明と各講演に関する概要の説明の後、右のプログラムの通りの8件の発表があった。高次複合光応答の視点のもと、各研究者による最新の研究成果が、大学院生や分野の異なる研究者に対しても分かりやすい言葉で発表され、各講演とも活発な質疑応答があった。開催日時が学会最終日の午後にも関わらず、約150名程度の研究者と学生が参加し、会場はほぼ満席の盛況であった。本新学術領域への強い興味の表れであると考えられる。

### 高次複合光応答分子システムの開拓

3月27日午後

- 座長 松尾 浩司 (13:30～13:40)  
 4S6-08 特別企画講演 趣旨説明 (龍大理工) ○内田欣吾 (13:30～13:40)
- 座長 内田 欣吾 (13:40～15:00)  
 4S6-09 特別企画講演 高次光励起による光応答性分子結晶のフォトメカニカル新現象の開拓 (阪市大院工) ○小島誠也 (13:40～14:00)  
 4S6-10 特別企画講演 光応答性イオンからなる次元制御型集合体の創製 (立命館大薬) ○前田大光 (14:00～14:20)  
 4S6-11 特別企画講演 低分子の化学反応と共役した応答性高分子の開発 (北大院理) ○佐田和己 (14:20～14:40)  
 4S6-12 特別企画講演 液晶高分子膜の配向制御における自由界面の役割 (名大院工) ○関 隆広 (14:40～15:00)
- 座長 小島 誠也 (15:10～16:30)  
 4S6-13 特別企画講演  $\pi$ 電子集積構造の光機能化とエネルギー変換系への展開 (慶大理工) ○羽曾部 卓 (15:10～15:30)  
 4S6-14 特別企画講演 カルコパイライト型量子ドットの組成・形状の精密制御とその光化学特性 (名大院工) ○鳥本 司 (15:30～15:50)  
 4S6-15 特別企画講演 半導体ナノ微粒子系の多励起子素過程の解明と光応答分子システムへの応用 (関学大理工) ○玉井尚登 (15:50～16:10)  
 4S6-16 特別企画講演 多重光子過程を利用した光反応の高次制御 (阪大院基礎工) ○宮坂 博 (16:10～16:30)



内田教授の趣旨説明



宮坂領域代表の研究成果報告

## ニュース一覧

### 受賞

2016.07

河合 壯 (奈良先端大 : A02 班) 研究室の橋元祐一郎君 (D2) が第 37 回光化学若手の会 (主催 : 光化学協会) にて優秀ポスター賞を受賞しました。

2016.05

第 96 日本化学会春季年会(2016)において、本領域のメンバーが学生講演賞、優秀講演賞 (学術) を計 11 件受賞しました。

#### 学生講演賞

杉岡大輔 氏	鳥本司 (名古屋大 : A01 班) 研究室
今枝佳祐 氏	井村考平 (早稲田大 : A01 班) 研究室
伊藤聡一 氏	中野雅由、北河康隆 (重田グループ研究分担者、連携研究者 : A01 班) 研究室
YU Han 氏	上野貢生 (北海道大 : A01 班) 研究室
福田幸太郎 氏	中野雅由、北河康隆 (重田グループ研究分担者、連携研究者 : A01 班) 研究室
山口哲生 氏	阿部二郎 (青山学院大 : A03 班) 研究室
金澤類 氏	河合壯 (奈良先端大 : A02 班) 研究室

#### 優秀講演賞 (学術)

小門憲太 氏	佐田和己 (北海道大 : A01 班) 研究室
武藤克也 氏	阿部二郎 (青山学院大 : A03 班) 研究室
小林洋一 氏	阿部二郎グループ連携者 : A03 班
宇部達 氏	池田富樹 (中央大 : A03 班) 研究室

辻岡強(大阪教育大学・A03 班内田グループ分担者) 研究室の松本彩希さん(M1)が 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics で最優秀ポスター賞を受賞しました。

朝日剛(愛媛大学・A03 班) 研究室の木原諒さん(M2)が 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL)で学生ポスター賞を受賞しました。

2016.04.

26th IUPAC Symposium on Photochemistry 2016 において、松田建児 (京都大 : A02 班) 研究室の前田尚生君 (M2) ならびに伊藤冬樹 (信州大 : A03 班) 研究室との国際共同研究で ENS Cachan (フランス) の Marine Louis 君が、Photochemistry and Photobiology Student Poster Award を受賞しました。

### 記事掲載

2016.06

内田欣吾 (龍谷大 : A03 班) 研究室の研究成果が京都新聞に取り上げられました。

「光照射で超親水性表面を作成 龍大教授ら開発」  
京都新聞 : 2016 年 06 月 09 日 22 時 10 分配信

阿部二郎（青山学院大：A03 班）研究室の研究成果が MaterialsViews に取り上げられました。

Real-Time Dynamic Hologram of a 3D Object with Fast Photochromic Molecules

Yoichi Kobayashi, Jiro Abe

Adv. Opt. Mater. 2016, in press.

2016.05

内田欣吾（龍谷大：A03 班）研究室の研究成果が Chem Comm 誌のバックカバーに掲載されました。

Photoinduced reversible formation of a superhydrophilic surface by crystal growth of diarylethene

Chem. Commun., 2016,52, 6885-6887

2016.04

久保孝史（大阪大：A01 班）研究室の研究成果が JACS の Spotlights に選出されました。

Fluxional  $\sigma$ -Bonds of the 2,5,8-Trimethylphenalenyl Dimer: Direct Observation of the Sixfold  $\sigma$ -Bond Shift via a  $\pi$ -Dimer

J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (13), 4665-4672.

2016.03.

山村正樹（筑波大：A02 班）研究室の研究成果が Chem. Commun. の Back cover に掲載されました。

Synthesis of a new family of ionophores based on aluminum-dipyrrin complexes (ALDIPYs) and their strong recognition of alkaline earth ions

Chem. Commun. 2016, 52, 4014-4017.

山村正樹（筑波大：A02 班）研究室の研究成果が Eur. J. Org. Chem. の Front cover に掲載されました。

A self-assembled rectangular host with terpyridine-PtII moieties that binds unsubstituted pentacene in solution

Eur. J. Org. Chem. 2016, 1678-1683.

---

---

## 発行・企画編集

「高次複合光応答」事務局 松田建児（A02 班） 京都大学 工学研究科

E-mail: secretariat@photosynergetics.jp