

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

- 理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御
重田育照 1
- 制御された金属ナノ構造による励起子ポラリトン素過程の追跡と反応場への応用
上野貢生 3
- エキシプレックス制御キラル光化学
森 直 5
- 空気界面操作に基づく光あぶり出しレリーフ形成機能の創出
関 隆広 7

論文紹介

- "Fast Photochromic Molecules toward Realization of Photosynergetic Effects"
J. Phys. Chem. Lett., 7(18), 3666-3675, (2016)
小林洋一・武藤克也・阿部二郎 9
- "Photoinduced Stepwise Bending Behavior of Photochromic Diarylethene Crystals"
CrystEngComm, 18(38), 7236-7240 (2016) 小畠誠也 10

会議報告

- 新学術3領域合同シンポジウム 松田建児 11
- 9th Asian & Oceanian Photochemistry Conference 石橋千英 12

ニュース一覧 14

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：理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピン励起子変換制御

A01 班 重田育照

(A) 固体系での三重項-三重項消滅光アップコンバージョン (Kamada; K. et al. *Mater. Horiz.* accepted. DOI: 10.1039/C6MH00413J, *Communication*)

三重項-三重項消滅を介した遅延蛍光による光アップコンバージョン(TTA-UC)は、太陽光などのインコヒーレント光で高効率に長波長から短波長への波長変換が行えることで近年強い関心を集めている。これまで、光吸収による三重項生成を担う増感剤分子と TTA-UC を起こす発光体分子の両方を含む混合溶液系を中心に研究が進められて来たが、同時にポリマーへの分散、ゲル材料の利用、マイクロカプセル化など系の固体化に向けた研究も活発になって来ている。一方で、結晶性固体での TTA-UC の報告はほとんどない。我々は代表的な発光体分子であるジフェニルアントラセン(DPA)やその誘導体が固体でも強く発光する($\Phi_f, \text{DPA}=0.93$)[2]ことに着目し、簡単なキャスト法によって作成した結晶性固体試料からの UC 発光を常温・大気中で確認した。

TTA-UC のための分子系には、増感剤に Pt-オクタエチルポルフィリン(PtOEP)と発光体に DPA を用い、それらのモル比[PtOEP]:[DPA]=1:1000 のテトラヒドロフラン溶液からのキャスト法より結晶性固体試料の作成を行った。得られた試料を光学顕微鏡下で 532nm の cw レーザー光を照射し、試料からの発光を、励起光カットのためのノッチフィルターを通して CCD カメラで観測するとともに、ファイバー分光器でスペクトル測定を行った。

PtOEP と DPA の混合溶液からのキャストにより、幅 1 μm 程度の微結晶の集合体からなる数十 μm 程度の球晶状の粒が得られ、この円形結晶粒に室温・大気下の条件のまま 532nm の連続光を照射したところ、結晶粒からは明確な青色発光が観測された(下図左)。その発光スペクトルは DPA の蛍光スペクトルに対応する 440nm にピークを持ち(下図中央)、入射光よりも短波長の TTA 機構による UC 発光と確認された。さらに DPA に代わり、発光体に PtOEP との相溶性が高いと期待されるアントラセン環に環状アルキル鎖を導入した誘導体(C7-sDPA)を用いたところ、花弁状もしくは座布団状の結晶が得られ、これらからも強い青色の UC 発光を得ることに成功した(下図右)。顕微鏡下でこれら結晶粒の UC 発光量子収率を測定したところ、結晶粒毎にばらつくものの数%(発光体=DPA)~20%(C7-sDPA)と溶液系に匹敵する極めて高い値が得られた。また特に C7-sDPA を発光体に用いた場合は、1 mWcm^{-2} と励起波長での太陽光強度に近い励起高強度も UC 発光が認められた。

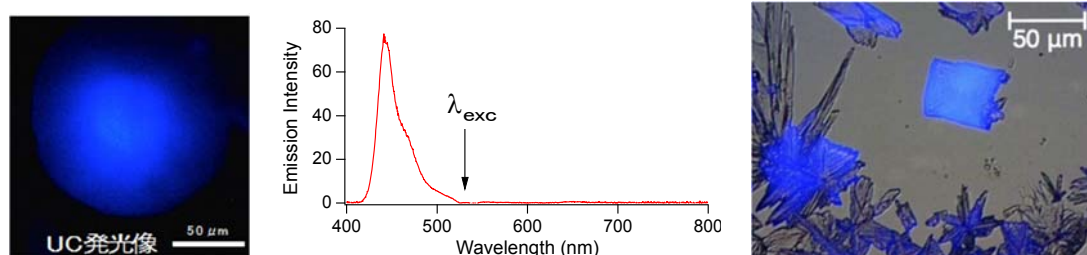
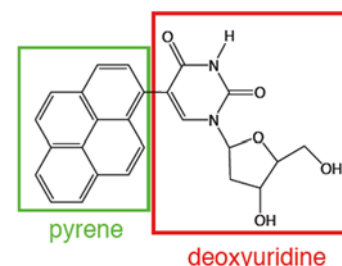


図 PtOEP:DPA 結晶性固体の UC 発光像(左)とその発光のスペクトル(中央). λ_{exc} は励起波長. PtOEP:C7-sDPA 結晶性固体の UC 発光像(右).

(B) 励起電子移動反応における溶媒効果 (Maekawa, S.; Sato, R.; Hirao, K.; Shigeta, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 644, 25-30.)

近年、一塩基遺伝子多型 (Single Nucleotide Polymorphism: SNPs) を特定する事で遺伝子レベルでの疾病原因追求が可能となりつつある。その過程で、より高感度な SNPs 検出蛍光プローブが求められている。ピレン(Py)は長寿命の蛍光発光性を示すため、核酸に Py を導入した Py 修飾核酸に関する研究が盛んに行われている。しかし、Py から核酸への電子移動によって量子収率は低下するため、Py-核酸間の電子移動の機構を明らかにするのは重要な課題である。

Trifonov らは Py とデオキシウリジン(dU)を結合させた分子 Py-dU(右図)のプロトン性溶媒(メタノール)中と非プロトン性溶媒(アセトニトリル)中における光励起後の電子移動を測定し、メタノール溶媒中において電子移動は起きやすく、メタノールと dU 間の水素結合形成が電子移動を活性化させたとの考察をした。我々は、メタノール溶媒およびアセトニトリル溶媒中の Py-dU の溶液内での構造を分子動力学シミュレーションによって求め、電子移動係数を算出した。

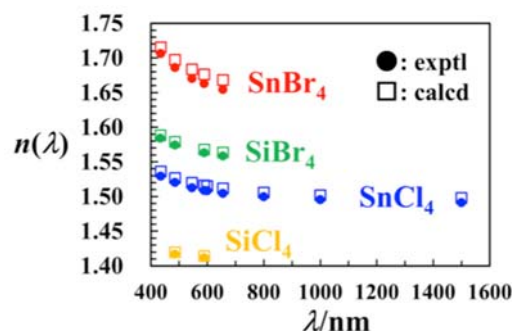


メタノールの配位位置によって電子移動係数は大きく変化し、分子動力学シミュレーションで高頻度に現れる構造において電子移動係数が特に活性化されることを明らかにした。一方で、アセトニトリルの配位は電子移動速度を活性化させる効果が無いことが判明し、メタノールと dU 間の水素結合が電子移動を支配していることを解明した。

(C) 無機化合物の屈折率の高精度計算 (Maekawa, S.; Moorthi, K.; Shigeta, Y. *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 2759-2769. (*Front Cover*))

これまでに分極率や屈折率の半経験的予測法として、原子団寄与法・構造活性相関法などの計算手法が提案されているが、これらは既知の置換基グループの化合物に対してのみ適用可能な手法で、新規構造には応用出来ない問題があった。一方で、屈折率制御のために、金属・半金属を含む元素も利用されているが、金属・半金属元素を含む化合物の屈折率予測は報告例が無い。第一原理的手法である密度汎関数理論 (DFT) はあらゆる置換基・元素を含む化合物の分極率を評価出来るため、屈折率予測手法として有用であることが期待されるものの、その精度は交換相関汎関数の選択に大きく依存している。

我々はこれまで、長距離補正密度汎関数法や、その一種である CAM-B3LYP 法 (A01 班の柳井らが開発) などが有機分子の屈折率を定量的に再現することを明らかにしてきた。そこで、80 種類の半金属や金属を含む無機化合物の屈折率を Coupled-Perturbed Kohn-Sham 法で求めた分極率より計算し、様々な交換相関汎関数を評価した。有機化合物と同様に、LC-BLYP 法が最も精度が高く (平均誤差 0.7%)、CAM-B3LYP は次いで精度が高い (平均誤差 1.0%)。一方で、従来の B3LYP や GGA などでは 2% 以上の平均誤差であり、長距離補正が屈折率評価に有用であることを明らかにした。また、屈折率の波長依存性も極めて高精度に再現することが示された (右図)



研究紹介：制御された金属ナノ構造による励起子ポラリトン素過程の追跡と応場への応用

A01 班 上野貢生

本新学術領域では、局所場を用いた電子状態の変調と光反応制御を重要な課題として位置付けている。我々は、局在表面プラズモン共鳴と分子との強結合に基づいて形成される励起子ポラリトンを利用して、電子状態を制御し、高効率な光反応場を構築することを目的として研究を行っている。金、銀あるいはアルミニウムなどの金属ナノ構造は、光と共鳴して局在型の表面プラズモン共鳴を示し、構造体近傍において入射光電場強度の数桁倍におよぶ光電場増強効果を示す。この光電場増強効果は、表面増強ラマン散乱に代表される種々の光学効果の増強を引き起こす。局在表面プラズモン共鳴の特徴は、光電場を回折限界よりも小さい金属ナノ構造の角やナノギャップ（金属ナノ構造と金属ナノ構造の間隙）に局在化できること、またプラズモン共鳴の位相緩和時間が数 fs 程度あり、入射光が通過しても光が近接場として数 fs 程度存在することが挙げられる。

局在表面プラズモン共鳴の位相緩和は、光散乱（双極子放射）と金の光吸収（バンド内遷移やバンド間遷移）によって引き起こされる¹⁾。光散乱によるエネルギーの散逸は、構造体の体積を小さくしたり、2つの双極子が相対した四重極子プラズモン共鳴を誘起したりするなど、光散乱の寄与が小さくなる構造設計を用いることにより軽減することができる。実際に、我々は、四重極子プラズモン共鳴が、双極子プラズモン共鳴に比べて2倍程度位相緩和時間が長いことを明らかにした²⁾。一方、金本来の光吸収によるエネルギー散逸は、抑制が困難である。そのような観点から、最近J会合体分子のような双極子モーメントの大きい分子と局在表面プラズモン共鳴との強結合系が注目されている³⁾。分子とのエネルギー移動を介して光を微小空間に閉じ込める目論見である。

プラズモンとJ会合体分子の双極子同士が相互作用し、図1のエネルギー準位図に示すような結合性と反結合性から成るハイブリッド準位が新たに形成され、スペクトルが2つのピークに分裂する（真空ラビ分裂）。我々は、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム単分子膜をコートした金ナノロッド構造に、シアニン色素のJ会合体分子を吸着させ、強結合系を構築した。過渡吸収分光計測を行ったところ、ハイブリッド準位に相当するピークは明らかにJ会合体よりも高速に減衰し、シアニン色素のJ会合体分子とプラズモンのハイブリッド準位の形成が示唆された⁴⁾。

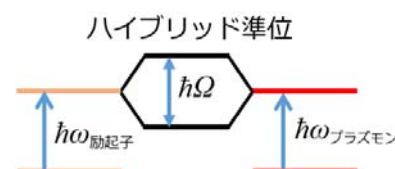


図1 励起子-プラズモン強結合によるハイブリッド準位の形成

励起子ポラリトンの形成は、素過程の追跡だけではなく、実際にハイブリッド準位が形成されていることを分光特性により確認することができる。図2(a)にテトラフェニルポルフィリンのJ会合体分子の吸収スペクトル、図2(b)、および図2(c)にポルフィリンJ会合体をSoret帯とQ帯の波長域にそれぞれ局在表面プラズモン共鳴を示すアルミニウムナノディスクアレイ基板上に成膜した後、測定した消光スペクトルを示す。アルミニウムナノディスクアレイは、構造周期をディスク直径の2倍強の大きさにしているため、プラズモンと結合していないフリーのJ会合体分子のピークが見られるが、重要なのはSoret帯、Q帯ともに長波長側と短波長側に新たに2つのピークがそれぞれ形成していることである。これらのピークは、プラズモンとJ会合体分子の強結合に基づくハイブリッド準位の形成によるものと考えられる。分裂した2つのピークエネルギーをプラズモン共鳴エネルギーに対してプロットすると、図2(d)に示すように真空ラビ分裂に特有の半交差な振る舞

いを示した。特筆すべきは、Soret 帯と Q 帯がそれぞれ幅広い波長域に局在表面プラズモン共鳴を示すアルミニウムナノ構造と結合していること、そして 2 つのピーク間隔が最小となるエネルギー差に相当する真空ラビ分裂エネルギー ($\hbar Q$) は、それぞれ 2.53 eV と 1.76 eV と見積もられ、その比は Soret 帯と Q 帯の双極子モーメントの違いに相当することである⁵⁾。

しかし、石原らは、たとえ消光スペクトルが分裂して、分散カーブが半

交差な振る舞いを示したとしても、実際にハイブリッド準位が形成されたためか、それとも単なる二つのスペクトルが干渉してスペクトルの変調が誘起されたかについては見分けることは難しく、励起スペクトル測定が不可欠であることを論じた⁶⁾。つまり、消光スペクトルは、吸収と散乱が含まれているため、本質的な吸収スペクトルのみを選択的に観測することができないためである。そこで、Soret 帯、および Q 帯それぞれの波長域で励起スペクトルを測定したところ、図 3(a)および図 3(b)に示すように、励起スペクトルにおいても消光スペクトルとほぼ同じ波長域にスペクトルの増大が観測された。本結果から、スペクトルの干渉によって変調されたのではなく、図 1 に示すように電子状態が変調してハイブリッド準位が形成されたことを実証した⁵⁾。

本研究では、励起子ポラリトンの形成を分光計測により明らかにする方法論について紹介した。本法を応用して、結合プラズモニック構造において観測される消光スペクトルの分裂（ディップ形成）が、スペクトルの干渉によるものか、プラズモンハイブリダイゼーションによるものかについても光電子強度の励起スペクトル測定により明らかにすることに成功している⁷⁾。また、強結合による電子状態の変調だけではなく、少数分子が構造体に吸着しただけでスペクトル変調が誘起される特徴を利用して、テラヘルツ分光の高感度化などへの応用を見出しており⁸⁾、光反応場やセンサーなどへの今後の展開が期待される。

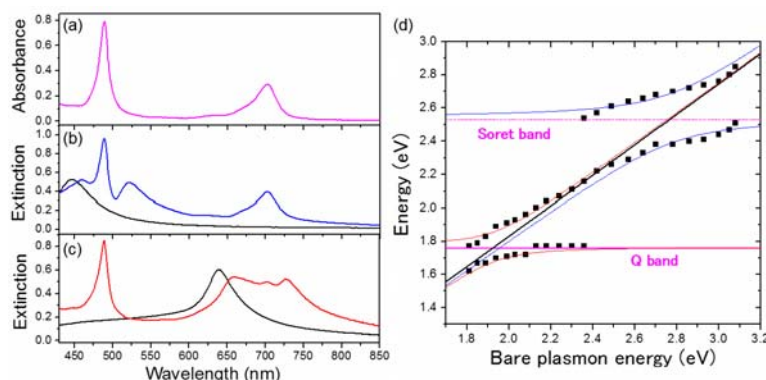


図 2 (a) ポルフィリン J 会合体の吸収スペクトル（ピンク）、アルミニウムナノディスク構造（黒線）、および強結合により変調された消光スペクトル; (b) Soret 帯との強結合（青線）、(c) Q 帯域との強結合（赤線）、(d) 分裂した 2 つのピークエネルギーをプラズモン共鳴エネルギーに対してプロットした分散カーブ

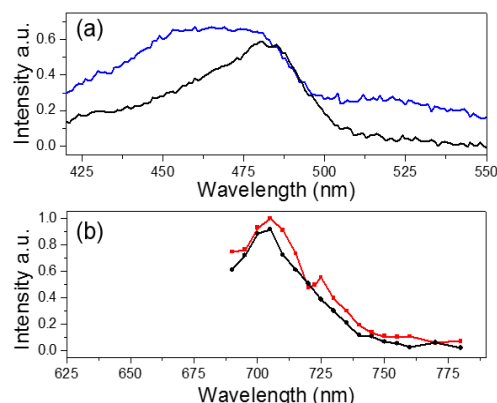


図 3 ポルフィリン J 会合体（黒線）、および強結合系の励起スペクトル; Soret 帯との強結合（青線）、Q 帯域との強結合（赤線）、モニター波長 (a) 718 nm, (b) 820 nm

- 1) C. Sönnichsen, J. Feldmann, P. Mulvaney et al. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002). 2) Q. Sun, K. Ueno, H. Misawa et al. *ACS Nano*, **10**, 3835 (2016). 3) A. Salomon, T. W. Ebbesen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8748 (2009). 4) Y.-W. Hao, K. Ueno, H. Misawa, H.-B. Sun et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7824 (2011). 5) J. Li, K. Ueno, H. Misawa et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2786 (2016). 6) N. Murata, H. Ishihara et al. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25493 (2015). 7) H. Yu, Q. Sun, K. Ueno, H. Misawa et al. *ACS Nano* **10**, 10373 (2016). 8) K. Ueno, H. Misawa et al. *Opt. Express* **23**, 28584 (2015).

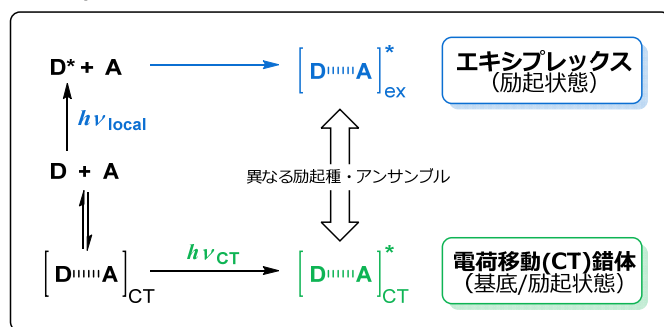
研究紹介：エキシプレックス制御キラル光化学

A02 班 森 直

高位励起状態 ($S_n \cdot T_n$) は第一励起状態 (S_1) とはエネルギー準位のみならずその物性が大きく異なることが期待される。高位励起状態に関して、その光物理過程における研究例は少ないが、一般的にその寿命は極めて短く、これまで、化学反応の反応結果に直接反映させようという発想には至っていなかった。すなわち、変換反応としての光化学反応において、励起状態の使い分けは困難な課題のひとつとなっている。

本研究では、短寿命励起種を効果的に捕捉し、異なる光反応性へと誘導するため、基底状態錯体、すなわち電荷移動 (CT) 錯体に着目した。その錯体由来の吸収帯を波長選択的に光励起することにより、いわゆる一般的なエキシプレックスとは異なる励起種を発生させることができる。当初この差異は小さいものと予想したこともあり、これらの化学種をジアステレオマー生成物へと誘導することで (いわゆるキラルプローブ)、なんとか検出できればよいと検討を開始した

が、意外なことに、両励起モードで完全に異なる立体異性体を優先的に与えるなど、予想以上に大きな差異が見いだされることが明らかとなった¹⁾。このような背景から、様々なドナーアクセプターのペアについて、励起 CT 錯体を発生させ、どのようにエキシプレックスとは異なるかを実験的に検証し、新しい光利用化学の学理の追求を進めている。



励起状態錯体のアンサンブルには、その生成のダイナミクスも大きく関与するものと期待される。これらを制御する因子としては系の温度、反応速度 (基質構造)、コニカルインターセクション (ポテンシャル面)、励起波長 (余剰エネルギーの有無)、励起状態での分子内分子間相互作用などが考えられる。化学種間の活性化エネルギー・エントロピーなどを手がかりとして²⁾、光反応の生成物分析などにより励起種間の差異を明らかとし、そのアンサンブル制御、最終的にはキラル光反応の制御指針を提示することが本研究の最大の目的である。以下にこれまでに得られた成果を記す。

錯形成の制御と励起状態構造変化に基づく立体制御

電子豊富オレフィンとキラルなシアノ安息香酸エステルとのジアステレオ区別 Paternò-Büchi 反応における立体選択性の制御因子を両励起モードで比較したところ、より電子豊富なオレフィンを用いると、励起 CT 錯体とエキシプレックスの錯体構造の差が小さくなり、得られるオキシタンの立体選択性が近くなる、という結果となった。しかしながら、このような場合においても、やはり立体選択性は一致しなかった³⁾。これは、錯形成の駆動力が $n-n^*$ 相互作用になったためと説明されるが、逆に立体選択性は $n-n^*$ 励起などを活用することで向上可能であることを示唆している。

また、上記の反応系で、エキシプレックスと励起CT錯体におけるコンフォーマー分布を詳細に検討したところ、その分布には大きな差異が生じていることが示唆された。即ち、両励起モードで立体選択性の差異があまり見られなかったのは、個々の励起種の状態が類似したためではなく、コンフォーマー間の分布の総和における面選択性が、平均的に類似した、見かけの結果であることが明らかとなった。このような解析に基づき、コンフォーマー間の優位性を、間接的な位置に導入した置換基効果により制御する、新たな不斉光反応制御法の方法論の構築へと展開しているところである。

励起三重項錯体における立体制御

これまでの検討では、一重項エキシプレックスを経由する反応系を中心に検討を進めてきた。一般的に、一重項は、三重項励起状態に比較し短寿命であり、その制御は難しい。したがって、高次励起状態の利用を三重項励起種へと拡大できれば、合成化学的にさらに意義深いものとなると期待される。

フマル酸やマレイン酸のエステルが分子内でアントラセンに連結した基質を用い、不斉光反応を行ったところ、両励起モードで立体選択性において差異がほとんど見られない結果となった。また、エステルの末端にキラル置換基を導入した場合、立体選択性は10%強にとどまったが、反応点に近い位置にキラル源を導入することで、ほぼ完全な立体制御が達成可能であることが明らかとなった⁴⁾。反応性などの詳細な検討から、これらの基質では、三重項エキシプレックスが經由する反応機構が示唆されている。今後、三重項エキシプレックスと励起CT錯体との差異についても詳細な検討を進め、より精密な立体選択性の制御指針を得たいと考えている。

キラルプロープによる励起種間相互作用の検証

上記の結果は、不斉光反応の立場としては、高次励起状態を活用することで立体選択性の制御ができる、といいかえることができる。一方で、キラルプロープを活用し、励起状態における励起種の差異を化学的に検出可能とした、という捉え方もある。このような観点から、キラルプロープを導入したヘキサアリールベンゼンにおいて、そのプロペラ状に配置されたアリール基が、様々な条件下、どのような相互作用を示すかを、そのスペクトル変化とともに詳細に検証することが可能となった⁵⁾。また、このような知見を応用し、円偏光発光材料への展開も行える⁶⁾。これらの知見は、高効率なフォトンアップコンバージョン系の構築などにもつながる基礎理論の構築にも重要と考えており、今後さらに詳細を詰めていきたいと考えている。

文献

- 1) T. Mori, Y. Inoue, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8122-8133.
- 2) T. Mori, G. Fukuhara, T. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, 331, 2-7.
- 3) K. Nagasaki, Y. Inoue, T. Mori, *Aust. J. Chem.* **2015**, 68, 1693-1699.
- 4) M. Ichikawa, Y. Inoue, T. Mori, *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, 331, 102-109.
- 5) T. Kosaka, Y. Inoue, T. Mori, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 783-788.
- 6) M. Toyoda, Y. Imai, T. Mori, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, in press.

研究紹介：空気界面操作に基づく光あぶり出しレリーフ形成機能の創出

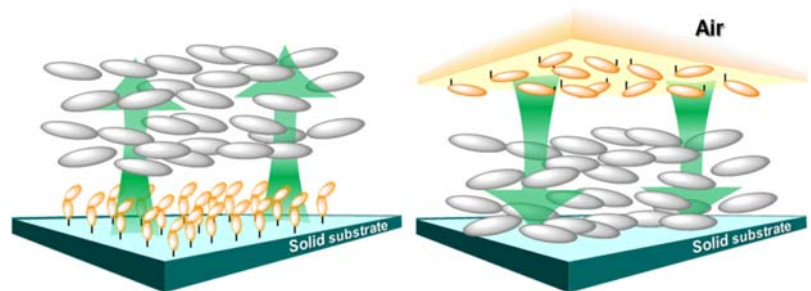
A03 班 関 隆広

液晶物質の表面光配向に係る研究は 1988 年の市村ら(当時織高研)の報告から始まり 1992 頃から本格化した。現在ではそれまでのラビング処理に代り光配向技術が大型液晶ディスプレイや高精細液晶ディスプレイの生産工程に用いられ始めている。しかし、ディスプレイに留まらない新たな用途を見据えた光配向と関連研究は精力的に展開されている¹⁾。光配向技術は固体基板表面の光反応に基づいたものであったが、当グループでは、新たな方法論として、空気界面(自由界面)から液晶分子を配向させる手法を提案している。本課題は、配向変化に加え、自由界面の光操作によって表面モルフォロジー変化を誘起させることを目的としているが、モルフォロジー変化に関しては、まだ検討が必要であり、ここでは自由界面側からの液晶配向制御に関する最近の発展を紹介する。

通常、側鎖型液晶高分子の棒状メソゲン(ホメオトロピック)配向する。これは空気側の自由界面での排除体積効果によると考えられる。熱処理によりこの配向が膜内部へ伝播して膜全体が垂直配向となる。一方、ブチルメタクリレートのような柔軟な高分子ブロック鎖をもつアゾベンゼン側鎖高分子は垂直配向を示すことはなく、常に水平(プラナー)配向であった。これは柔軟ブロック鎖が空気側へ偏析することが原因であることが分かった。光応答性メソゲンが水平配向をとると直線偏光照射によって、高度な面内配向を誘起できる²⁾。

膜全体のメソゲンが光に応答しないものでも、自由界面にさえ光応答性の約 20 nm のスキン層があれば、このスキン層をの作用をきっかけに、例えば 500 倍の厚みのある膜全体のメソゲンを配向させうることがわかった³⁾。自由界面の操作で良いので、印刷技術を使うこともでき、たとえば、インクジェット印刷を用

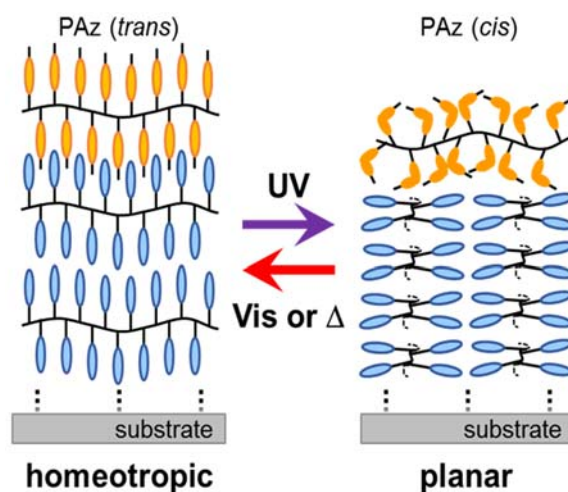
いて表面コマンド層を設けることで 1 μm の解像度で液晶配向を光制御することもできた。さらに、この手法では基本的には基板の種類に左右されない。基板はどのような種類でも良く、折れ曲がる柔



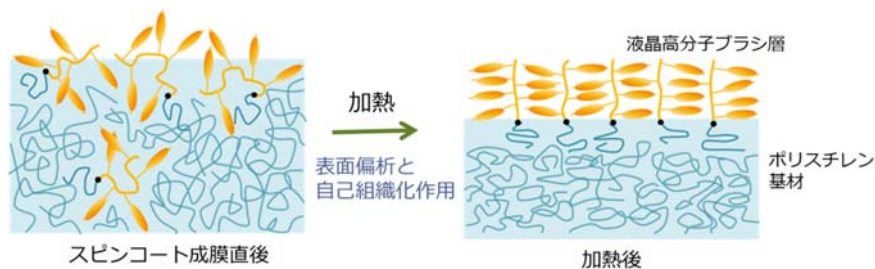
軟なポリマーシートも用いることができる。これまで固体界面上での配向膜の光反応により液晶物質を配向させる技術(上図左)は多く開発されているが、自由界面側から配向させる手法(上図右)は、質的に異なる液晶配向技術が発展していく可能性を秘めている。

高分子液晶膜に関して、その配向挙動は、自由界面の枠割が大きいことは次の観察からもわかる。高分子液晶物質として典型的なシアノビフェニルを側鎖に持つ高分子液晶では特徴的な挙動がみられることがわかった。側鎖の構造は共通であっても、主鎖がポリメタクリレートであるかポリアクリレートであるかで、配向が異なった⁴⁾。ポリアクリレートでは、通常の棒状メソゲンの系と同様、垂直に配向し、ポリメタクリレートの場合は、例外的に水平配向を示した。これらの薄膜上に、互いに別のポリマーをインクジェットで表面を印刷すると、表面側にあるメソゲンの配向にそろう。このことから、膜全体の配向は空気側から支配されていることがわかる。

このようなデータから、自由界面側のスキン層を用いて、側鎖メソゲンの面外配向の光スイッチングを最近試みた。シアノビフェニルを側鎖にもつ高分子液晶に少量アゾベンゼン高分子を混合し熱処理によりアゾベンゼン高分子を表面偏析された。この自由界面に形成されたアゾベンゼン液晶高分子のトランス/シスの光異性化によって、その下部にあるシアノビフェニルメソゲンの垂直配向と水平配向を誘起でき、互いに可逆的にスイッチングできることがわかった（右図）⁵⁾。この操作の場合、一旦温度を上げて等方相として分子配向を消去してから、紫外光ないしは可視光を照射して降温することで可逆的操作ができる。少なくとも5～6回は特性を損なうことなく繰り返しが可能である。



別の観点からのトピックスを最後に触れたい。液晶高分子膜ではなくアモルファス高分子膜を対象としても、表面偏析現象は興味深い。ポリスチレンにポリスチレンとアゾベンゼンからなるブロック共重合体を少量混合しておき、熱処理するだけで、高度な高分子ブラシ構造が表面で形成されることがわかった⁶⁾。液晶の自己集合と面内拡散を通じて、結果的に伸びきり差の80%におよぶ高密度垂直ブラシ配向構造が簡単に構築される。直線偏光による高度な光配向も可能であった。



ごく最近（2016年11月24-26日）大会委員長として、に名古屋大学豊田講堂にて「ソフトマテリアルの光配向と光パターニングに関する

国際会議」を開催した。国内外にて新たなかつ多様な光応答薄膜に関する研究がますます進展していることを実感した。今後さらなる関連研究が世界的に展開されることを期待したい。

- 1) T. Seki, *J. Mater. Chem. C*. (Review) **2016**, 4, 7895-7910.
- 2) K. Fukuhara, Y. Fujii, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5988-5991.
- 3) K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, and T. Seki, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3320.
- 4) D. Tanaka, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir* **2015**, 31, 11379-11383.
- 5) T. Nakai, D. Tanaka, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir* **2016**, 32, 909-914.
- 6) K. Mukai, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14028-14032.

論文紹介：“Fast Photochromic Molecules toward Realization of Photosynergetic Effects”、*J. Phys. Chem. Lett.*、7(18)、3666-3675、(2016)

A03 班 小林 洋一・武藤 克也・阿部 二郎

段階的二光子吸収過程とは、光生成した過渡状態がさらに光を吸収する現象のことであり、ジアリールエテン誘導体における段階的二光子吸収過程が光開環反応効率を数十倍以上向上することなど、一光子反応では実現できない興味深い物性が報告されている。その一方で、段階的二光子吸収過程を活用した光反応の例はまだ少なく、ジアリールエテンやフルギドなど、単一の発色団からなる分子系に限られていた。本論文は、[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体 (ImD) の高速フォトクロミズムと段階的二光子吸収過程とを組み合わせることにより、入射光強度によって異なる光応答を示す機能性分子システムを創出した最近の研究について紹介している。

高速フォトクロミック化合物である ImD は、紫外光照射により瞬時にピラジカルを生成して着色し、照射をやめると室温の熱により迅速にもとの無色に戻る高速フォトクロミズムを示す。ImD に亜鉛ポルフィリンを結合した化合物は、弱い可視光ではフォトクロミック反応が進行しないが、ナノ秒パルス光を照射すると段階的二光子吸収過程により ZnTPP 部位の高励起状態からフォトクロミック反応が進行することが明らかになった。さらに、一分子内に二つのフォトクロミック反応部位をもつビスイミダゾール二量体では、微弱な紫外 LED 光を照射するとピラジカルのみを生成する一方で、紫外 LED の強度を上げると長寿命種のキノイドが生成して濃青色に着色する。入射光強度に依存したフォトクロミック反応は微弱な連続光によっても誘起でき、段階的二光子吸収過程の光強度閾値の大幅な低下を実現した。

熱消色型フォトクロミズムと段階的二光子吸収過程を組み合わせることにより、入射光強度閾値の低い段階的二光子吸収過程を実現する概念は、ImD だけでなく、近年報告されたペンタアリールビイミダゾール (PABI) やフェノキシルイミダゾールラジカル複合体 (PIC) をはじめとする様々なフォトクロミック化合物にも適用可能である。入射光強度に依存する機能性材料の開発は、材料分野だけでなく、複数光子、複数発色団の協調的な光反応を実現する上で有益な知見を与えてくれるものと期待される。

【参考文献】(1) H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(4), 753-754. (2) Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(18), 5930-5938. (3) K. Mutoh, Y. Nakagawa, A. Sakamoto, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(17), 5674-5677. (4) H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(15), 4952-4955.

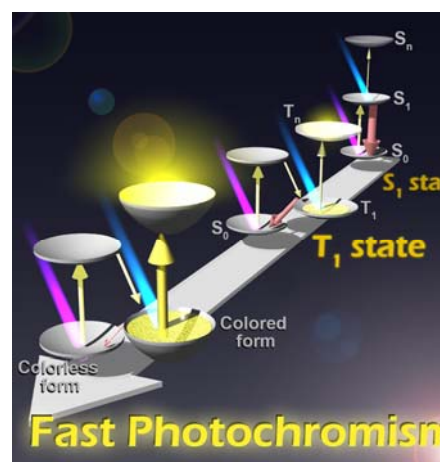


図1 様々な過渡状態を用いた段階的二光子吸収過程の概念図

論文紹介：“Photoinduced Stepwise Bending Behavior of Photochromic Diarylethene Crystals”, *CrystEngComm*, 18(38), 7236-7240 (2016)

A03 班 小島 誠也

光によって駆動するフォトメカニカル結晶は、光エネルギーを直接力学的エネルギーに変換でき、遠隔操作が可能であるためフォトアクチュエーターとしての応用が期待できる。複数の励起光の利用や励起方法の違い、照射波長依存性、多重励起などにより、これまでとは異なるフォトメカニカル新現象とそのメカニズムの解明を行い、メソスコピック領域における実働的な光駆動マイクロマシンの創成を目指している。ジアリールエテン結晶のフォトメカニカル挙動の多くは屈曲挙動であるが、さまざまな分子を合成しフォトメカニカル挙動を検討した結果、新たに特異な屈曲挙動を見出したので報告する。

ジアリールエテン**1a**の針状結晶に紫外光を照射すると、結晶は光源とは反対側に段階的な速度で屈曲することが明らかとなった。図1に示すように、屈曲途中で一度屈曲速度が減少したのち、再び屈曲速度が上昇する2段階屈曲を示した。1段階目と2段階目の屈曲の初速度を比較すると、2段階目の方が2倍程度速く屈曲していることがわかった。続いて、紫外光および可視光の繰り返し照射による屈曲の繰り返し挙動を調べたところ、短時間の紫外光照射による1段階目のみの繰り返しは100回以上同じ速度であったのに対し、長時間の紫外光照射による2段階目の屈曲を行うと繰り返し回数に応じて徐々に速度が変化し、9回目ではスムーズな屈曲を示した。この繰り返し前後で、DSCによる結晶の融点のピークはブロードになり、粉末X線回折測定ではわずかに回折点が変わることから、このような2段階屈曲は結晶状態の変化に対応すると考えられ、相転移、結晶性の低下、結晶中での分子の再配列などが起こっていると考えられる。

以上のように、通常の光誘起屈曲現象とは異なる新しい現象を初めて見出し、フォトメカニカル挙動の今後の新しい展開が期待できる。

なお、本論文の成果は *ChemEngComm* の Inside Back Cover に選ばれた

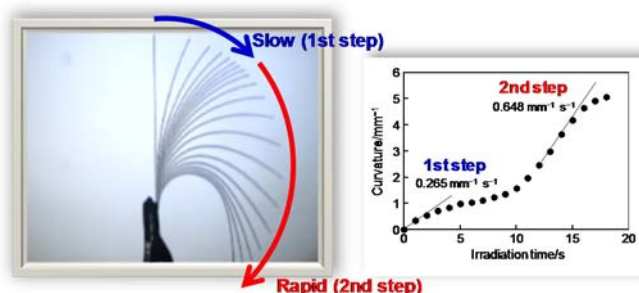
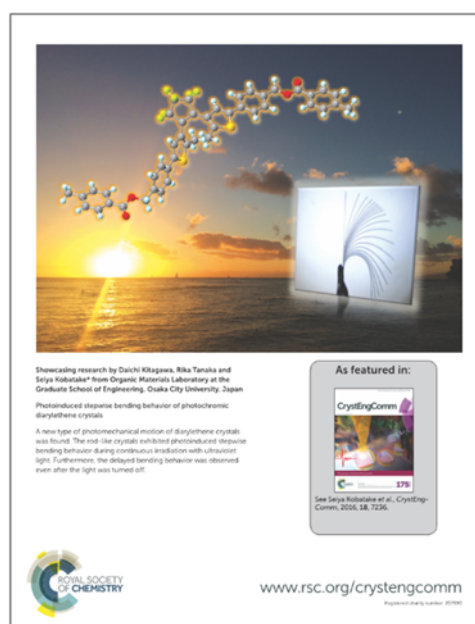


図1 2段階屈曲の様子：左の写真は1秒ごとの写真を重ね合わせたもの



会議報告：新学術3領域合同シンポジウム

A02 班 松田 建児

2016 年 11 月 18 日から 19 日の 2 日間にわたり、大阪大学豊中キャンパス基礎工学部国際棟（シグマホール）において、新学術3領域合同シンポジウムが開催された。これは、「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」、「分子アーキテクトニクス：単一分子の組織化と新機能創成」、「高難度物質変換反応を指向した精密制御反応場の創出」の3つの新学術領域研究の合同シンポジウムであり、領域を超えた人的交流と共同研究の推進を目的として企画された。

3つの領域から各4件、合わせて12件の口頭発表があり、本領域からは、各班班長の宮坂先生、河合先生、阿部先生と事務局の松田が発表を行い、活発な議論を行った。宮坂先生の発表は、中間評価ヒアリングを終えたばかりということもあり、領域全体の目標や特筆すべき成果の解説が分かりやすく、評判であった。異なる領域といっても、3領域とも化学に関連した領域であり、各領域とも専門的になりすぎないように配慮がなされた発表が多く、きちんとした議論が行われた。

このような、異なる領域の研究者との交流の試みは、物性科学関連の領域では、「物性科学領域横断研究会」として行われているが、化学関連ではあまり行われていない。日頃別々に活動している専門を異にする研究者との交流は刺激的なものであり、夜の懇親会も普段とは異なる雰囲気のもと大いに盛り上がった。



宮坂領域代表の発表



会場の一コマ



懇親会

会議報告：9th Asian & Oceanian Photochemistry Conference - APC2016-

A03 班 石橋千英

9th Asian & Oceanian Photochemistry Conference -APC2016- が、2016 年 12 月 4 日～12 月 8 日、シンガポールの Nanyang Technological University (NTU) にて開催された。APC は 1996 年にはじまり、今年で 9 回目を迎えたアジア地区とオセアニア地区が中心の国際会議であり、光化学分野の専門家が集まり議論する場である。

今回の会議は Prof. E. Yeow (NTU) が chairperson として運営され、187 件の口頭発表 (13 plenary & 15 keynote lectures) と 119 件のポスター発表があった。参加者は 21 の国と地域から 314 名であり、初回から APC に参加している研究者、新進気鋭の若手研究者、さらには PD や大学院生も数多く参加していた。そのうち日本の大学・研究機関からの参加者は 9 9 名であり、全体の 1/3 を占めた。本新学術領域関係者としては領域代表の宮坂博教授 (大阪大学)、班長である A02 班の河合壯教授 (奈良先端大学院大学) や A03 班の阿部二郎教授 (青山学院大学) をはじめ公募班・計画班のメンバーやその研究室の学生を含め約 40 名が参加した。

会期中のシンガポールの気候は雨季にあたるが、日中は雨に打たれることはなく、摂氏 30 度前後で蒸し暑かった。会場の空調が効きすぎていたせいか、半袖よりも長袖の方が比較的快適に過ごせた。プログラムは、毎日最初に Plenary session (二日目は、APA Prize for Young Scientists & APA Prize 受賞講演) があり、その後 5 つの会場に分かれて、Keynote & Invited lectures および Contributed oral presentations が行われた。特に、初日の Plenary lecture はノーベル化学賞受賞者である R. A. Marcus 教授が行い、93 歳と高齢でありながらパワフルな発表がとても印象的であった。昼食後、最初のセッションでは、The Porter Medal 受賞者 (初日)、The Masuhara Lectureship Award 受賞者 (2 日目)、Plenary lecture (3 日目)、APA Prize for Young Scientists 受賞者 (初日と 4 日目) の講演があった。その後、午前中と同様に 5 つの会場に分かれるパラレルセッションとなっていた。そのうち本領域に関連する主な発表として、評価グループの Prof. J. Hofkens (KU Leuven) の Plenary lecture、領域代表の宮坂博教授と A03 班班長の阿部二郎教授



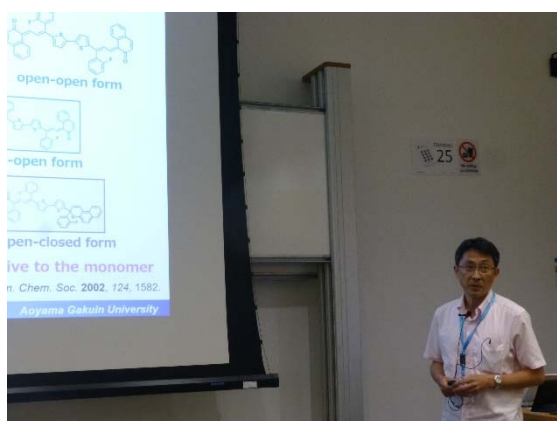
Marcus 教授の Plenary lecture



宮坂領域代表の Keynote lecture

による Keynote lecture があった。Invited lecture として、井村孝平教授（早稲田大学）、上野貢生准教授（北海道大学）、内田欣吾教授（龍谷大学）、河合壯教授（奈良先端大学院大学）、田和圭子教授（関西学院大学）、鳥本司教授（名古屋大学）、前田大光教授（立命館大学）、Biju V. Pillai 教授（北海道大学）が講演を行った。その他にも、Contributed oral presentations として 5 名のメンバーが発表を行った。また 12 月 5 日と 6 日には、ポスターセッション（18 時 30 分～20 時 30 分）が開催され、合計で 119 件の発表があった。ポスターセッションでは、Buffet スタイルの夕食が出ていたので、ポスター発表者は、飲食する暇もなく次々に聴衆が訪れ、ポスターの説明に追われていた印象を受けた。また阪大宮坂研究室所属の平塚さんがポスター賞を受賞した。

12 月 7 日の夕方にシンガポール観光が企画されており、希望者は任意で参加できた。またバンケットが The Grand Copthorne Waterfront Hotel で行われ、シンガポール料理が登場し、舌鼓を打ちつつ研究の話を種に国内外の研究者と交流が深められていた。最終日も 15 時までセッションが組まれ、最後には南国特有のフルーツパーティーまであり、内容盛りだくさんの会議となった。次回の会議は 2 年後に台湾・台北で開催される予定である。



阿部教授の Keynote lecture



阪大宮坂研究室平塚さんのポスター賞表彰

ニュース一覧

受賞

2016.12

第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 において、本領域のメンバーが優秀ポスター発表賞を計 15 件受賞しました。

小林裕さん	鳥本司（名古屋大：A01 班）研究室
泉拓矢さん	谷藤尚貴（米子高専：河合壮グループ研究分担者：A02 班）研究室
笹野力史さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
谷安尚さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
内藤和香奈さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
大窪貴之さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
要俊輔さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
竹田優香さん	前田大光（立命館大：A02 班）研究室
久保拓夢さん	松田建児（京都大：A02 班）研究室
大浦剛さん	佐田和己（北海道大：A02 班）研究室
平野明さん	小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室
川崎魁人さん	小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室
仲井崇さん	関隆広（名古屋大：A03 班）研究室
北村一晟さん	関隆広（名古屋大：A03 班）研究室
佐々木翔大さん	池田富樹（中央大：A03 班）研究室

宮坂 博（阪大：A01 班）研究室の平塚研吾さんが the 9th Asian Photochemistry Conference (APC 2016)で、PCCP Poster Prize を受賞しました。

2016.11

第 35 回 固体・表面光化学討論会において、本領域のメンバーが優秀講演賞、優秀ポスター賞を計 4 件受賞しました。

優秀講演賞

北川大地さん 小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室

優秀ポスター賞

平野明さん 小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室
市川亮太さん 中野英之（室蘭工大：A02 班河合グループ分担）研究室
杉岡大輔さん 鳥本司（名古屋大：A01 班）研究室

横山 泰（横浜国大：A02 班）研究室の楠本紗良さんが 8th International Symposium on Photochromism (ISOP2016)で、ポスター賞を受賞しました。

2016.10

池田富樹（中央大：A03 班）研究グループの橋本岳さんが 20th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD2016)でポスター賞を受賞しました。

宮坂博（阪大：A01 班）研究室の米田勇祐さん（D1）が第 10 回分子科学討論会にて分子科学会優秀講演賞を受賞しました。

中野英之（室蘭工大：A02 班河合グループ分担者）研究室の市川亮太さん（M2）が 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII)で Excellent Poster Award を受賞しました。

2016.09

鳥本司教授 (A01 班) が第 30 回光化学協会賞を受賞いたしました

松田建児教授 (A02 班) が第 30 回光化学協会賞を受賞いたしました。

斎藤尚平准教授 (A02 班) が第 16 回光化学協会奨励賞を受賞いたしました。

中嶋琢也准教授 (奈良先端大:A02 班河合グループ連携者) が第 16 回光化学協会奨励賞を受賞いたしました。

2016 年光化学討論会において、本領域のメンバーが下記の賞を計 7 件受賞しました。

光化学討論会特別講演賞

玉井尚登教授 (A01 班)

最優秀学生発表賞 (ポスター) : Journal of Materials Chemistry A Presentation Prize

西村涼さん 内田欣吾 (龍谷大 : A03 班) 研究室

優秀学生発表賞 (口頭)

米田勇祐さん 宮坂博 (大阪大 : A01 班) 研究室

前田尚生さん 松田建児 (京都大 : A02 班) 研究室

優秀学生発表賞 (ポスター)

佐々木志乃さん 朝日剛 (愛媛大 : A03 班) 研究室

中濱龍源さん 小島誠也 (大阪市大 : A03 班) 研究室

Li Ruiji さん 河合壯 (奈良先端大 : A02 班) 研究室

第 27 回基礎有機化学討論会において、本領域のメンバーがポスター賞を計 3 件受賞しました。

笹野力史さん 前田大光 (立命館大 : A02 班) 研究室

西谷暢彦さん 松田建児 (京都大 : A02 班) 研究室

野口拓さん 松田建児 (京都大 : A02 班) 研究室

前田大光教授 (A02 班) が International Conference on Novel Nanomaterial: Engineering and Properties (ICON² 2016) joint with 2016 International Workshop on Nanomaterials and Nanodevices (IWNN)にて Functional Nano-Material Science Award を受賞しました。

前田大光 (立命館大 : A02 班) 研究室の大窪貴之さんが第 36 回有機合成若手セミナーにてポスター賞を受賞しました。

松田建児 (京都大 : A02 班) 研究室の西谷暢彦さんと前田大光 (A02 班) 研究室の竹田優香さん (M1) が第 48 回構造有機若手の会夏の学校にてポスター賞を受賞しました。

記事掲載

2016.12

若山裕 (物材機構 : A02 班) グループと松田建児 (京都大 : A02 班) グループの共同研究成果が科学新聞に取り上げられました。

「トランジスタ回路 光で描画に成功」

12 月 9 日版 科学新聞 4 面

2016.10

井村考平 (早稲田大 : A01 班) 研究室の研究成果が日経産業新聞に取り上げられました。

「センサー感度、大幅向上 早大と大阪府立が基礎技術」

経産省新聞 : 2016 年 10 月 19 日

早稲田大学広報誌「CAMPUS NOW」

016.09

内田欣吾（龍谷大：A03 班）研究室の研究成果が CrystEngComm 誌の back cover に掲載されました。

Noriko Fujinaga, Naoki Nishikawa, Ryo Nishimura, Kengo Hyodo, Seiji Yamazoe, Yuko Kojima, Kazuki Yamamoto, Tsuyoshi Tsujioka, Masakazu Morimoto, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura and Kingo Uchida

Photoinduced topographical changes on microcrystalline surfaces of diarylethenes

小島誠也（大阪市大：A03 班）研究室の研究成果が inside back cover に掲載されました。

Daichi Kitagawa, Rika Tanaka and Seiya Kobatake

Photoinduced stepwise bending behavior of photochromic diarylethene crystals

横山 泰（横浜国大：A02 班）研究室の研究成果が Adv. Opt. Mater. 誌（Special Issue: Photochromic Molecules and Materials）の Inside front cover に掲載されました。

Sara Kusumoto, Tetsuya Nakagawa, Yasushi Yokoyama

All-Optical Fine-Tuning of Absorption Band of Diarylethene with Photochromic Acid-Generating Spiropyran

阿部二郎（青学大：A03 班）研究室の研究成果が J. Phys. Chem. Lett. 誌の front cover に掲載されました。

Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh, and Jiro Abe

Fast Photochromic Molecules toward Realization of Photosynergetic Effects

2016.08.29

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

「ハスの葉構造再現／光と温度調整で"はねる水滴"」

朝日新聞滋賀版：2016 年 08 月 27 日

「水と温度調整で膜形成／表面は水はじくハスの葉構造」

京都新聞：2016 年 08 月 27 日

河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室の研究成果が Chem Comm 誌の back cover に掲載されました。

Jatish Kumar, Betsy Marydasan, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai and Junpei Yuasa
Chiral supramolecular polymerization leading to eye differentiable circular polarization in luminescence

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

「親水性 光で調整できる新材料 汚れ落とすシートに応用も」

朝日新聞：2016 年 07 月 28 日

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