

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K19151

研究課題名(和文)分子の励起状態を利用したアキラル分子へのキラリティ発現に関する研究

研究課題名(英文)Chiral induction to achiral molecule using molecular excited state

研究代表者

間中 孝彰 (Manaka, Takaaki)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：20323800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子の鏡像同士が重ならない性質を表す分子キラリティの電子的応用を検討し、キラリティを持たない分子に、レーザー光を用いた多光子励起で、キラリティを誘起することができた。また、キラリティ誘起のメカニズムを検討するた、誘起されるキラリティの重合波長依存性を検討し、モノマーの吸収波長の前後でキラリティが反転することがわかった。これは、光照射で生じた電子分極と、円偏光電場との相互作用によって、キラリティが誘起されることを示す結果と言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究は、まだ端緒を得た段階ではあるが、円偏光によるキラリティ誘起メカニズムへの理解は、電子的応用のみならず、例えば生命のホモキラリティを議論する上でも有効と考えている。また、今後作製したキラリ薄膜のインダクタンス測定を継続し、ナノインダクタ成分を検出することで、例えば、ナノインダクタの印刷法による簡易作製に繋げることができる。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the electronic application of molecular chirality, which is the property of enantiomer of molecules, and have succeeded in inducing chirality in achiral molecules by multiphoton excitation using ultra-fast laser light. To investigate the mechanism of chiral induction, we examined the dependence of the induced chirality on the polymerization wavelength, and found that the chirality was reversed at the longer and shorter wavelength region of the absorption wavelength of the monomer. This result indicates that chirality is induced by the interaction between the electron polarization generated by light irradiation and the circularly polarized electric field.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：キラリ 円偏光

## 1. 研究開始当初の背景

分子の鏡像同士が重ならない性質を表す分子キラリティは、軸性ベクトルである磁場との相互作用のため、新規な電子・光機能性材料への応用が期待できる。このような分子キラリティは、有機材料の特徴であり、近年研究が活発化している有機デバイスの分野での応用可能性がある。例えば、回路全体を有機材料で実現しようとする場合、能動素子であるトランジスタは集中的な研究により移動度も向上し、受動素子のキャパシタ(C)は絶縁材料、抵抗(R)は導電性材料を用いることで実現できる。一方で、有機物を用いたインダクタ(L)は重要な回路構成要素であるものの、有用な作製方法が未だ提案されていない。キラル分子が持つ、鏡像対称性を欠くという性質は、軸性ベクトルである磁場との相互作用が期待できるため、有機物を用いてインダクタを構成する際に重要な役割を果たすと考えられる。このような鏡像対称性の効果は、通常のコイルから構成されるインダクタを考えても、右巻きコイルを鏡に映すと左巻きとなるという事実から容易に想像できる。そのため、電気伝導性(キャリア輸送性)とキラル構造を併せ持つキラル共役系高分子は、キラル性やらせん構造によるナノインダクタだけでなく、キラル分子との相互作用を利用した新機能発現など、電子・光機能性材料として期待されている。

一般的に、キラル性を持たないアキラルな物質・材料にキラル性を導入するためには、キラル触媒などを利用する必要がある。不斉触媒を用いてキラル性を生成物に導入しようという手法は、このような背景のもと盛んに研究が行われている。他にも、キラル性を持つ高分子を重合する方法としては、重合過程をキラルな材料表面で行う手法や、側鎖にキラル源となる官能基を導入するといった方法がある。しかし、キラル性の導入に必要なこれらの触媒が、電子材料用途では不純物となる可能性があり、不斉触媒を用いないキラル導入がデバイス応用における課題の一つであった。これに対して、例えばヘリセンの合成過程やアミノ酸の絶対不斉合成の報告は、円偏光によるキラル性誘起の可能性を示唆している。我々もこれまで、共役系高分子の1つであるポリジアセチレンについても、円偏光照射下でキラル性を誘起する手法を検討し、ポリジアセチレンの光固相重合過程において、円偏光照射によるキラル性誘起を報告した。このポリジアセチレンの固相重合反応では、モノマー薄膜の結晶構造を維持したまま、紫外光照射による重合が進行する。この際に、円偏光によって重合を進行させることで、アキラルなジアセチレンモノマーからキラル性を持つポリジアセチレンの合成に成功した。アゾベンゼンなどの光異性化分子を用いる場合には、光照射で形状が変形するため、円偏光によるキラル形成過程を直感的に理解しやすい部分もある。一方で、ポリジアセチレンの結果は、光異性化部位が存在しなくても、円偏光のキラル性が重合時に作用していることを示しており、新規なキラル性誘起手法として有用であると考えている。ただし、実際の応用に際しては、より大きなキラル性の誘起や新規な重合プロセスなど、検討すべき課題も多い。

## 2. 研究の目的

円偏光によるキラル性誘起については、円偏光の角運動量によるという考えが一般的であるものの、未解明な部分も残っている。キラリティを「情報」として捉えるならば、情報伝達経路を明らかにすることで発現メカニズムを明確にし、キラリティを増幅することも可能となる。そこで本研究では、

- 光電場と励起状態分子との相互作用によるキラリティ発現機構の解明
  - キラリティの増幅を目指した多光子励起によるキラリティ発現
  - 光異性化部位を有するポリジアセチレンにおける光応答性キラリティスイッチング
- という研究項目からキラリティの発現機構(キラリティの情報伝達機構)を検討し、さらにこれを増幅させるための知見を得ることを目的とする。(a)の検討からは、電磁波の性質と分子分極から考えられる相互作用を抽出することで、円偏光からモノマー分子への情報伝達機構を検討する。また(b)では、フェムト秒レーザーを用いた時間分解多光子励起法によるキラリティ発現を検討することで項目(a)の妥当性を検証し、キラリティ増幅につなげる。(c)では、(a)、(b)とは異なり、光異性化部位を持つ分子に対する左右円偏光照射で、キラリティが反転する光応答性キラリティスイッチングを確認し、その光応答メカニズムを検討する。また、外部磁場による電流変調の観測など、キラル材料と磁場との相互作用を検討し、新規な電子・光機能性材料としての可能性も探る。

## 3. 研究の方法

「波長可変円偏光重合」

波長可変の紫外円偏光光源を用いて、分子励起状態と光電場との相互作用を検討する。高分子の

キラリティはナノスケール構造に由来し、この構造を形成する駆動力が分子の励起状態と光電場との相互作用にある。これを検討するために、励起波長近傍で波長を変化させ、キラリティの反転を確認する。そのため、高出力の Xe ランプと高 F 値の分光器を用いて、十分な強度を持つ円偏光照射系を構築した。高分子としては、光重合性を有するポリジアセチレンを選び、ジアセチレンモノマー（ペンタコサジイン酸(p-DA)及び、トリコサジイン酸(t-DA)モノマー）を真空蒸着によって石英基板上に製膜した。併せて、モノマー溶液をスピコートによって成膜し、モノマー薄膜を得た。

#### 「多光子円偏光重合」

多光子重合は、多光子吸収によって生じた励起状態がトリガーとなる重合である。多光子吸収過程において、基底状態から励起状態への遷移は、複数の光子の同時吸収によって生じる。最も一般的な多光子過程は二光子吸収であるが、通常の一光子過程とは吸収の選択則が異なる。一般に、吸収スペクトルには、許容準位の情報が現れないため、二光子吸収が生じる波長を正確に予想することは困難である。一方で、三光子過程のような過程では通常の吸収ピークに対応する波長で多光子吸収が生じると考えることができる。多光子吸収における遷移確率は、強度の  $n$  乗に比例する。光によるパターン形成では、波長によってその加工限界が決まる。光の吸収量が強度の  $n$  乗に比例する多光子吸収を用いることで、これを改善することができるという利点もある。ここでは、ns レーザーと fs レーザーによる多光子円偏光照射系を構築し、重合条件等を検討した。多光子励起を用いる意味は、前述の励起状態と光との相互作用を考える際に、励起状態の対称性を選べることにある。併せて、キラリティの増幅が生じる可能性のある条件についても検討する。ちなみに、多光子過程では光吸収がレーザー強度に対して非線形に増加するため、fs レーザーを用いることで、ns レーザーの場合と比較して効率よく重合を進めることができる。

#### 「キラルペロブスカイトの作成」

ナノインダクタなどの応用を考えた際、材料の導電率を上げる必要があり、ポリジアセチレンでは、ここがネックとなる場合がある。そこで、高分子以外の材料におけるキラル誘起について検討した。ここでは、近年特に太陽電池分野で研究が盛んに行われている有機-無機ハイブリッドペロブスカイトに着目した。有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材料は、移動度も高く、導電率の向上が期待できるのみならず、ハイブリッド化する有機分子にキラル分子を選ぶことで、ペロブスカイト結晶にキラル性を誘起できる。ここでは、キラル分子として、メチルベンジルアミンを用い、ハイブリッド化した。R 体および S 体のメチルベンジルアミンと PbO を HI に溶解し、ゆっくりと冷却することで、オレンジ色の針状結晶を得た。その後、トルエンでリンスすることで、測定用の結晶とした。この結晶については、SHGCD によるキラリティ測定と、XRD による構造解析を行った。

## 4. 研究成果

#### 「波長可変円偏光重合」

まず、重合波長を決定するために、まず TDA モノマーの吸収スペクトルを評価した。図 1 は、TDA モノマーのシクロヘキサン溶液における吸収スペクトルである。図からわかるように、230 nm 付近を中心に、ピーク構造を確認できる。一方で、ラジカル状態のスペクトルを分子軌道計算から見積もると、260 nm 付近にピークが存在することがわかった。これらを勘案し、ここでは波長可変重合に用いる波長として、250 nm、265 nm、280 nm を選んだ。その際、波長によって重合する速度が異なり、重合度を同程度にするために、重合時間を調整した（実際には、280 nm 照射時が最も重合が遅く、長時間照射している）。異なる波長の左右円偏光で重合したサンプルを比較したところ、250 nm と 280 nm で重合したサンプルにおいて、同じ向き円偏光を用いた場合でも、CD ピークの反転が確認できた。また、265 nm で重合した場合、重合度が同じであるにもかかわらず、ほとんど CD シグナルが確認できなかった。併せて、円偏光の回転方向の違いによる CD ピークの反転についても確認した。この、波長による違いについては、重合とは光と分子の相互作用によるものであるという考えのもと、光に対する分子の吸収、共鳴を説明する古典的なモデルであるローレンツモデルを用いて解釈を試みた。その結果、CD ピークの波長依存性に関して、誘電率の実部の波

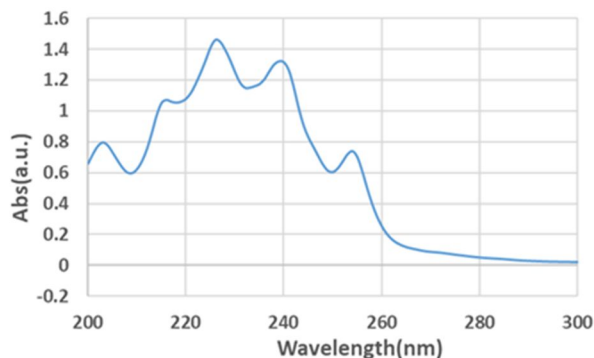


図 1 溶液下における TDA モノマーの吸収スペクトル

長依存性と同様の傾向が見られたことから、光照射によって分子に生じた電子分極と、光の電場との相互作用によって、キラリティが誘起されるというメカニズムを提案した。

#### 「多光子円偏光重合」

まず、ns レーザーを用いて重合したポリジアセチレンの吸収スペクトルを評価した。その結果、実際に重合が進行し、通常の一光子重合の場合と同様に、右偏光、左偏光ともに同様の吸収スペクトルが得られた。なお、パルスレーザーと同程度の出力に調整した波長 650 nm の連続光を薄膜に照射し、可視光の連続照射による重合の有無を評価したところ、光重合は生じなかった。このことは、ジアセチレンモノマーが可視光照射では直接光を吸収せず、重合には多光子吸収が重要な役割を果たしていることを示している。測定されたスペクトルより、ここで得られたポリジアセチレンは赤相であった。通常、ジアセチレンモノマーにおいて光重合では青相が得られ、その後の熱処理により赤相に相転移させることができるが、重合でできた青相の膜が、同時にレーザー光を吸収し、赤相に転移したものと考えられる。

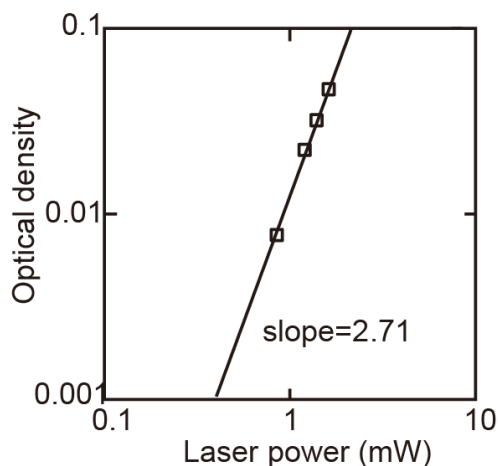


図 2 吸収ピーク値のレーザー光強度依存性

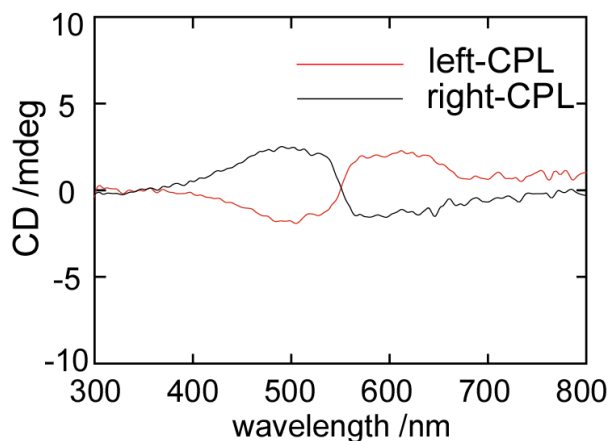


図 3 円偏光パルスレーザーによって重合したポリジアセチレンの CD スペクトル

図 2 は重合した膜の、吸収のピーク値のパルスレーザー強度依存性である。多光子過程では光吸収がレーザー強度に対して非線形に増加し、一般的に多光子吸収における遷移確率は、強度の  $n$  乗に比例する。ここで示した吸収ピーク値のレーザー強度依存性は、光吸収がレーザー強度のほぼ 3 乗に比例して増加することを表しており、三光子吸収による重合が支配的であることがわかる。このことは、モノマーの吸収ピーク位置 ( $\sim 6$  eV) と、照射レーザーの波長 ( $\sim 2$  eV) との関係からも理解できる。次に、左右円偏光の ns レーザーを用いて重合したポリジアセチレンで測定された CD スペクトルを図 3 に示す。図からわかるように、円偏光のパルスレーザー照射により明確な円二色性が観測され、また左右の円偏光により、得られた CD スペクトルの逆転を確認できる。このことは、円偏光多光子重合を用いても、ポリジアセチレンにキラリティが誘起されることを示している。現状、多光子重合によって作製されたサンプルの CD スペクトルは、サンプルごとのばらつきが大きく、スペクトル形状が異なる場合もあるが、左右円偏光照射で CD シグナルは必ず反転する。通常の紫外線照射の場合と比較すると、CD ピーク位置はほぼ同じであり、また左円偏光の紫外線を照射した場合と、左円偏光のレーザーにより多光子重合した場合の CD スペクトルの極性も一致していた。

#### 「キラルペロブスカイトの作成」

まず、作製した結晶の粉末 X 線解析を行った。その結果、ラセミ体のユニットセルは、有機層が 2 つの無機層に挟まれており、全ての層が  $c$  軸方向に完全に重なっていることが観測された。一方、R 体サンプルのユニットセルは、2 つの有機層が 3 つの無機層に挟まれており、さらに層の水平方向の位置が  $c$  軸方向に歪んでいるため、層同士が重なり合うことができないことがわかった。この結果から R 体サンプルはラセミサンプルよりも強い非対称性を示すことがわかる。続いて、SHGCD 測定により、ペロブスカイト材料のキラリティを評価した。SHGCD 測定では、円偏光レーザー光を基本光として照射し、材料から発生する SHG 光の強度を評価する。その際に、左右の円偏光による SHG の強度差  $I$  を R 体および S 体サンプルで比較した。その結果、 $I$  が R 体サンプルと S 体サンプルで逆転 (符号が逆になっている) していることがわかり、ペロブスカイト材料がキラリティを有していることがわかった。なお、波長依存性からも、ここで観測されているキラリティ信号が、例えば添加しているメチルベンジルアミン分子からのものではなく、ペロブスカイトに由来することが確認され、ペロブスカイト自体にキラリティが誘起されていることが

確認できた。

#### 5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕計 1 件（うち招待講演 1 件 / うち国際学会 1 件）

T. Manaka, "Asymmetric Polymerization of Polydiacetylene Films by Using Circularly",  
19th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic  
Devices (IDC-NICE2019), 2019, Oct. (招待講演)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takaaki Manaka
2. 発表標題 Asymmetric Polymerization of Polydiacetylene Films by Using Circularly
3. 学会等名 19th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田口 大  (Taguchi Dai)  (00531873)	東京工業大学・工学院・助教    (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------