

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：14701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610087

研究課題名(和文) 洞穴(嫌光性)物質の探索

研究課題名(英文) Exploration of material instability under illumination

研究代表者

篠塚 雄三 (SHINOZUKA, Yuzo)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：30144918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：光を遮断した暗黒下でのみ準安定に存在する洞穴(嫌光性)物質を理論と実験の両面から探索した。固有励起子の自己束縛しやすい低次元物質が探索の対象となり、以下のことが判明した。1個の励起子を生成した直後の格子緩和中であれば、次の励起子生成には通常よりも低いエネルギー値で可能であること。フェナジン-(TCNQ_{1-x}FTCNQ_x)混晶の作成を試みたところ、 $x=0.4$ の混晶では結晶と同型構造であるが、 $x=0.6$ では分子の配列に2量化が見られた。あるジアセチレン単結晶では、側鎖秩序の変化により、分子の対称性変化を伴う相転移が示唆され、その嫌光性は分子のコンフォメーションと関連すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have studied theoretically and experimentally on material instability under illumination. Targets are low dimensional materials, where fundamental electronic excitations, excitons, are automatically self-trapped. We have found the followings:
1) Second exciton creation with a smaller energy is possible in during the lattice relaxation caused by a first exciton creation. 2) New type of alloys phenazine-(TCNQ_{1-x}FTCNQ_x) are successfully synthesized. Although $x=0.4$ alloy shows the same crystal structure as of $x=0$ and 1.0 , alloys with $x=0.6$ show molecular dimerization. 3) Single crystal diacetylene has been found to show structural changes accompanied by symmetry changes, suggesting structural instability might depend on conformation of side chains.

研究分野：物性理論

キーワード：嫌光性 光誘起構造変化 断熱不安定性 ジアセチレン フォトクロミズム 低次元物質 励起子

1. 研究開始当初の背景

凝縮物質では組成に応じて全電子・原子系のエネルギーが最も低くなるような安定原子配列が選ばれて物質ごとに結晶構造が定まる。この「安定な」ということは、通常、その構造が熱的な励起に対して安定であることを意味している(第一の安定条件)。しかし太陽光などの輻射場が満ちている通常的环境下では、禁制帯をまたがる光励起に対しても安定であることが、その物質が存在しうる条件としてさらに課せられる(第二の安定条件)。第二の条件は、通常あらわに言及されることはないが、実質的に大変重要である。ではこの第二の条件を外したらどうであろうか? 洞穴すなわち、赤外線などの低エネルギー光以外を遮断した暗黒という条件下でのみ形態の安定性が保たれる物質構造があるかどうかである。これは物質科学における根本的な問いである。洞穴(嫌光性)物質に関連してこれまでに以下の現象が見いだされている。

- 1) 写真感光現象: 微結晶にしたハロゲン化銀に可視光をあてると構造変化が生じて銀クラスターが生成される(潜像)。さらに還元するとクラスターの巨大化が生じる(現像)。
- 2) アルカリハライドの光誘起欠陥生成: バンド間光励起によってハロゲンイオンが110方向に動きF-H欠陥対が生成される。ただし、室温付近では生成された欠陥対はすみやかに消滅する。
- 3) フォトクロミズム: 単一の化学種が光励起により結合様式を変え、2つの異性体間を可逆的に転換する現象である。例えばアゾベンゼンは紫外光照射によりトランス→シス異性化し分子長が短くなる。その後、可視光を照射するとトランスへと変化し元の長さに戻る。
- 4) 光誘起相転移: 例えばTTF-CAは低温のIonic相と高温のNeutral相の間で熱的に1次相転移を示すが、低温のI相に光照射すると準安定なN相のドメインが過渡的に生成される。
- 5) ジアセチレンの光誘起固相重合と光誘起相転移: 112-ヘキサジンジオールビスフェニルカーバメート(TCDU)の単結晶は、常温では室内灯程度の光で直ちに重合を起こしポリジアセチレンPDAとなるが、加熱では重合しない。さらにポリジアセチレンの一種のPDA-4U3は可逆的な光誘起相転移を示す。

2. 研究の目的

上記のような光誘起現象はすでに見いだされてはいたが、洞穴(嫌光性)物質としての観点から統一的に考察されることはなかった。本研究では、暗黒下でのみ(準)安定に存在する洞穴(嫌光性)物質を理論的・実験的に探索し、その存在条件を明らかにする。嫌光性ということから物質は有限のバンドギャップを持つ非金属系が対象となる。またその合成(作成)を試み、第二の安定条件に

関する性質、例えば必要な暗黒条件(臨界光波長、照射強度の閾値)や寿命、(非)可逆性、さらには嫌光性が誘起する特異な物性を明らかにする。

本研究によって、洞穴物質というこれまでほとんど未開拓であった、凝縮系物質の準安定構造を掘り出すことができる。その多様性と相互関係、例えば光誘起相転移などとの関係を一段高い立場から包括的に理解できるようになり、物質科学の新しいパラダイムが創成される。また、光照射に対する構造不安定性を利用して様々な応用への展開が期待できる。

3. 研究の方法

洞穴(嫌光性)物質という凝縮物質の隠れた形態を見いだすべく理論と実験の協力研究を実施した。本挑戦的萌芽研究では手始めとして1次元物質を対象に、以下の方法で探索を行った。

- (a) 励起電子状態の断熱不安定性の様子、とくに自己束縛励起子の形態および協力現象としての相転移現象の有無を明らかにする(篠塚)。
- (b) TTF-TCNQ系物質やKCP、フタロシアニン系物質、多環芳香族分子を対象として可視光を遮断した実質的な洞穴内での嫌光性物質の合成を試み(山門)、その特異な光物性を測定し明らかにする(山門、伊東)。
- (c) 典型的な洞穴(嫌光性)物質ともいえるジアセチレン結晶の光重合と光誘起相転移のメカニズムの詳細を明らかにする(伊東)。

【平成26年度】

「断熱不安定性(自己束縛)」(篠塚)

1次元系では、申請者らによって既に示されているように(Toyozawa & Shinozuka J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 472) (Shinozuka & Ishida: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3007)、光励起で作られた自由励起子から自己束縛励起子へのポテンシャル障壁は無いのか、あっても低いので、嫌光性および(準)安定な緩和励起構造が期待できる。1次元モデルを用いて、基底安定状態での原子配列構造、励起電子状態の構造(band gap energyと光吸収スペクトル)、緩和励起子の形態などを計算して、嫌光性物質(相)の出現条件を明らかにした。特にポテンシャル障壁の有無、障壁がある場合はその高さを定量的に計算した。

「1次元洞穴物質の合成」(山門)

低次元系物質群を対象として、洞穴物質の探索および新規合成を試みた。光吸収によって生じた固有電子状態=固有励起子が自己束縛を起こしやすいと考えられる、1次元物質群を主な対象とする。具体的には、TTF-TCNQ系物質やKCP、フタロシアニン系物質、また多環芳香族分子などを扱う。合成経路において、光照射のみならず、空気中の酸素などの存在により不安定となる可能性があるため、

不活性雰囲気下でのサンプルの取り扱いを可能にするため、備品として真空グローブボックスの導入を行った。

「ジアセチレン結晶の光誘起固相重合における嫌光性発現のメカニズム」(伊東)

ジアセチレン結晶の一つである 112-ヘキサジインジオールビスフェニルカーバメート(TCDU)の単結晶は、前述のように典型的な嫌光性物質である。TCDU 結晶の光誘起固相重合は、室温ではほぼ光強度に比例する重合収率を与えるが、液体窒素温度以下の低温では、重合収率は光照射強度の二乗に比例する。この温度による光感受性の違い(嫌光性発現)は、伊東らが同定している自己束縛励起子(C. Itoh et al. J. Phys. Chem. 118 7572 (2003))の断熱ポテンシャルから重合生成物への断熱ポテンシャルの乗り換えを促進する分子振動の状態が強く影響していると考えられる。

TCDU 結晶のラマン散乱スペクトルおよびフーリエ変換赤外吸収スペクトル測定で温度依存性から、分子振動の様相がどのように変化するかを明らかにし、これを光誘起固相重合の収率の温度変化と対比させることにより、嫌光性発現における分子振動の役割を明らかにした。光重合反応の収率は、励起スポットサイズを絞り込みその点での光吸収測定により評価する。重合生成物は紫外から可視にかけての広い範囲で光吸収を与えるため、色収差を持たない顕微光学系を構築する必要がある。このため、カセグレン対物レンズを購入し使用した。

【平成 27 年度】

「協力現象としての光誘起相転移」(篠塚)

2 年度目は、基底状態と励起状態を統一的に扱うことのできるモデルを構築し、緩和励起状態間の協力現象としての光誘起相転移の発現条件を理論的に明らかにした。具体的には、緩和励起子間の相互作用の形によって、協力現象が生じて光誘起相転移が発現するか、あるいはランダムに生成された欠陥群が生じるかを理論的に調べる。後者の欠陥群の場合は、光照射量の増加とともに結晶の破壊につながるのではと想定される。

「1 次元洞穴物質の合成」(山門)

初年度に得られた結果を生かしながら、引き続き新たな低次元洞穴物質の開発・探索を行う。洞穴物質の作成に成功した場合は、伊東の協力のもとに、その光物性を実験的に明らかにする。篠塚の理論とも照合することで、その結果を互いにフィードバックしながら研究を進めた。

また、嫌光性物質を、意図的に光や酸素を遮断する分子レベルの空洞や結晶格子内に閉じ込めることにより、通常的环境下(室内光下・大気下)でも扱えるようにした洞穴物質(たとえばフィルター物質で被覆した洞穴

物質)の開発、およびそれに特定の外部刺激を与えることにより状態変化を起こさせる実験を試みた。

「ポリジアセチレン結晶の過冷却相の光誘起相転移」(伊東)

光誘起相転移は物質の光子場が固体中の電子-格子相互作用によりカップルして新しい物質相を生み出す現象である。ポリジアセチレンは青相と赤相を持ちこれらの間の光誘起相転移を示す。本研究では、高温相である赤相を断熱的に冷却した過冷却状態をつくり、その光励起効果を調べた。

試料には、伊東が独自に合成したジアセチレン(ポリ 112-ヘキサジインジオールビスジフルオロフェニルカーバメート; PDA-DFPC)を用い加熱により赤相にした試料を急速冷凍することにより過冷却状態とし、この状態に可視パルスレーザー励起し、その励起強度に対する反射スペクトル変化を測定することによって、相転移に対する励起強度しきい値の有無を調べた。さらに、この状態のラマン散乱スペクトルおよびフーリエ変換赤外反射測定により、分子振動の状態を調べ、嫌光性発現に寄与する分子振動モードの特定を試みた。

4. 研究成果

光を遮断した暗黒下でのみ準安定に存在する洞穴(嫌光性)物質を理論と実験の両面から探索した。固有励起子の自己束縛しやすい低次元物質が探索の対象となり、以下のことが判明した。

「協力現象としての光誘起相転移」

tight binding model を用いて 2 個の電子励起系の安定形態の相図を求めた。1 次元系では、格子との相互作用の強さが有限であれば、必ず自己束縛することが知られているが、2 個の励起子が同じサイトで自己束縛するか、離れて自己束縛するかについては、次元によらず $U=2S$ が STE 間の距離を決める境界であることが分かった。ここで U は on site Coulomb energy、 S は格子緩和 energy である。また 2、3 次元系では、1 個では自己束縛しなくても 2 個で初めて自己束縛する(協力現象の発現する)領域が存在することが分かった。

次に導電性高分子へ応用できるモデルとして、MX 鎖に拡張パイエルスハバードモデルを用いて 2 励起子系の解析を行った。2 個目の STE を光励起で作るのに必要となるフランクコンドンエネルギー E_{FC} を計算した結果、2 個の STE が隣接してできる場合は、協力的相互作用によって生成エネルギーが低くなり、相転移が起こりやすくなることが分かった。また、1 電子励起後の過渡的な格子振動中に 2 個目の励起に必要なエネルギーを調べた結果、2 個目の励起に必要なエネルギーは協力的相互作用によって低くなり得ることが判明した。

今回はトランスファーエネルギー=0となる局在状態で解析を行ったため、今後、電子の遍歴性を考慮すれば、より現実的な結果が得られると予想できる。

「1次元洞穴物質の合成」

平成 26 年度は、洞穴物質の候補となりうる、1. ジベンゾチオフェン(C₁₂H₈S)誘導体と TCNB からなる錯体、2. 4-アミノ-p-ターフェニルと BHETCNQ からなる錯体、3. フェナジンと FTCNQ からなる錯体、4. 銀フタロシアニンやリチウムフタロシアニンからなる錯体の作成を遮光下で試みた。その結果、1、2、3については、新規結晶を得て、結晶構造解析を行うことができたが、これらについては光吸収により性質が恒常的に変わる現象は見出されなかった。また、上記実験と平行して、可視光を吸収して跳ねるといった特異な性質を示す(洞穴物質の一種と考えられる)6、13-ジアザペンタセンの結晶について、何故光を当てると跳ねるのかについて検討し、その概要を明らかにし学会(日本化学会第 95 春季年会)で報告した。

平成 27 年度は、上記の 3 : フェナジンと FTCNQ からなる錯体が、フェナジン TCNQ 錯体と同型構造であることから、FTCNQ と TCNQ の組成を意図的にコントロールした混晶：フェナジン-(TCNQ_{1-x}FTCNQ_x)の作成を試みた。その結果、結晶作成の際の原料仕込み比率を変えることにより、少なくとも、上記組成式において、x=0.4、0.6 の結晶を作り分けられることを確認し、それぞれの結晶構造解析、電気伝導度の温度依存性、赤外吸収スペクトルを測定した。x=0.4 の混晶では、x=0、1 の場合(つまり混晶ではない場合)と同型構造をとり、ドナー分子・アクセプター分子の面間隔が一樣であるのに対し、x=0.6 の場合では、分子の配列に 2 量化が見られた。一方、x=0、0.4、0.6、1 と変化させるにつれ、室温での電気伝導度は 10⁻⁹S・cm⁻¹から 10⁻⁶S・cm⁻¹にかけて大きくなって行き、また室温付近で見積もられる活性化エネルギーも 0.90eV から 0.36eV にかけて小さくなっていくことを明らかにし、分子科学討論会 2015 及び日本化学会第 96 春季年会において発表した。

「ポリジアセチレン結晶の光誘起相転移」

ジアセチレン結晶は、光誘起固相重合によりポリジアセチレン結晶に転化する。その嫌光性は 140K 以下の温度で抑制されることが知られている。その一つである 5、7-dodecadiyne -1、12-diol bis(phenyl carbamate) 単結晶において、100cm⁻¹以下の低周波数ラマン散乱スペクトルの温度依存性を測定した。ジアセチレン分子全体あるいは側鎖の全体的な運動に関わる 4 つのピーク位置の温度依存性は、いずれも分子振動の非調和項を考慮することで説明できる。一方、これらピークの強度は、温度低下とともに減少し、140K でほぼ消失する。

これは、側鎖秩序の変化により、分子の対称性変化を伴う相転移を示唆し、ジアセチレン結晶の嫌光性は分子のコンフォメーションと関連すると考えられる。

今後に向けて

本研究によって得られた結果を総合することにより、洞穴(嫌光性)物質群の全体像に迫ることができた。本研究では、取り組みのきっかけとして 1 次元系を対象としたが、固体表面の構造において Si(111)7×7 構造など複雑な再構成が生じていることが知られている。通常、この表面再構成現象は第一の安定性条件の観点でのみ議論されているが、嫌光性という第二の安定性条件も取り入れて再検討してみると、表面における準安定構造のさらなる多様性が見いだされてくるのではと考えている。

今後はさらに様々な光誘起現象(重合、解離、凝縮、自己束縛、相転移など)を高い立場から見直したいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

1) 酒井賢作、山門英雄

「フェナジン-(TCNQ_{1-x}FTCNQ_x)混晶の構造と物性」
日本化学会第 96 春季年会(同志社大学京田辺キャンパス)3PA-251 2016 年 3 月 26 日

2) 松田一真、篠塚雄三

「自己束縛励起子間の協力的相互作用」
第 63 回応用物理学学会春季学術講演会(東京工業大学) 19p-P11-10 2016 年 3 月 19 日

3) 林 真理、伊東千尋

「ジアセチレン結晶における低周波数ラマン散乱スペクトルの温度依存性」
第 26 回光物性研究会(神戸大学) IB-37. 2015 年 12 月 5 日

4) 酒井賢作、山門英雄

「フェナジンを用いた電荷移動錯体の合成と構造」
分子科学討論会 2015(東工大) 1P042、2015 年 9 月 16 日

5) 福山尚紀、山門英雄

「6、13-ジアザペンタセン結晶の光跳躍メカニズムの検討」
日本化学会第 95 春季年会(日本大学)(2015 年 3 月 3 日)

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠塚 雄三 (SHINOZUKA, Yuzo)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号：30144918

(2) 研究分担者

山門 英雄 (YAMAKADO, Hideo)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号：30242035

(3) 連携研究者

伊東 千尋 (ITOH, Chihiro)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号：60211744