

令和元年6月18日現在

機関番号：16301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107011

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) Dynamics and Mechanism of Cooperative Photochemical Reactions in Organic Nanocrystals

研究代表者

朝日 剛 (Asahi, Tsuyoshi)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：20243165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 51,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体中の多数分子の励起により起こる協同的光反応について、100nmサイズの有機ナノ結晶についてそのダイナミクスと機構解明の研究を行った。
特に、光異性化反応が高強度ナノ秒パルス励起によって非線形に反応効率が增大することを新たに見出し、詳細な分光測定の結果基づくその機構解明を通して、パルス励起による瞬時加熱と光反応がカップルした新しいタイプの光協同現象を提案した。また、レーザー瞬時加熱によるナノ結晶の相変化や融解がナノ秒時間スケールで起こることを示した。
単一ナノ結晶光反応ダイナミクスを実時間で測定できる顕微分光装置を開発し、有機ナノ結晶のフェムト秒大波長領域の測定に世界に先駆けて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多数の光子(光)と多数の分子の協同効果によって初めて誘起される固体の光反応・応答は、光エネルギー利用の新たな可能性を切り開くものとして注目されている。本研究では、有機ナノ結晶という研究の歴史の新しい固体材料に着目し、光が分子の反応を誘起するだけでなく同時にナノ結晶を瞬時加熱し、それらの協同効果によって、固体の反応性が大きく変化することを示すことができた。こうした知見は固体反応の基礎理解を深めるだけでなく、光加工技術などへの応用に対して有益な情報を提供するものである。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the synergistic effect that a number of photons and molecules cause in organic solids, we have examined the photochemical dynamics of 100-nm sized organic nanoparticles/colloids by means of steady-state and time-resolved spectroscopies. Especially, we found that nonlinear enhancement of photochromic reaction induced by ns-laser pulse excitation. We revealed transient laser heating in a ns-time scale played a key role in the nonlinear response and proposed out a novel type of photosynthetic response characteristic to organic solids, where the cooperative interactions of multi-photons and multi-chromophores are important. In relation to transient laser heating, colloidal dispersions of phthalocyanine nanorods having 40 nm width and 500 nm length were fabricated successfully. We developed a sub-picosecond pump-probe microspectroscopic system, and succeeded in the measurement of the femtosecond excited-state dynamics of organic single nanoparticles.

研究分野：光化学

キーワード：ナノ結晶 光反応 協同効果 高密度励起 時間分解分光 単一ナノ粒子分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体中では、隣接分子間との電子的相互作用や、制限された分子の運動・構造変化などにより、分子の反応性が溶液などの分子分散系とは大きく異なるのみならず、固体特有の反応や現象も数多く知られている。例えば、ジアセチレンのモノマー単結晶の構造相転移を伴った重合反応は古くから知られている結晶特有の反応である (G. Wegner, Makromol. Chem., 1972)。最近では、ジアリールエテン分子結晶において、反応による分子構造の変化が蓄積された結果、マクロな結晶の伸縮・屈曲が誘起されることを、入江と小畠ら (Nature, 2007) をはじめ多くの研究グループが報告している。さらに、通常光では結晶中で反応しない分子を、高強度短パルスレーザーを結晶に照射し隣接複数分子を同時に光励起することによって反応させることができることを、我々は報告してきた (ChemPhysChem, 2005)。このような固体系特有の多光子 - 多分子の協同光応答現象は数多く報告されてきたが、その反応機構やダイナミクスの詳細は十分に解明されてはいなかった。

一方でこの 20 年、大きさが 100nm サイズの有機結晶の光物性・分光特性の研究に注目が集まっている。溶液はもとよりバルク固体とは異なる分光特性が多くの化合物で報告され、また機能性ナノ材料のひとつとして応用面からも注目されてきた。我々は、単一ナノ粒子・形状同時測定という独自のアプローチで有機ナノ結晶に特有の吸収・蛍光スペクトルのサイズ効果の機構解明を進め、有機ナノ粒子特有のサイズ効果を説明する全く新しい概念として、「構造閉じ込め」効果を提唱している (Acc. Chem. Res., 2010)。分光特性の基礎的研究を通して、有機結晶では 100nm 程度のサイズにおいて、バルクとは異なる弾性的性質や熱的性質、あるいは結晶構造 (分子集合構造) となることも見出ししてきた。

2. 研究の目的

結晶中では、溶液などの分子分散系とは大きく異なる反応性を示だけでなく、多数分子の“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初め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、100nm 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を通して、分子集合体における協同的光応答現象の理解の深化を目指す。ここでナノ結晶を研究対象とした理由は、バルク結晶とは異なり結晶を均一に光励起できること。また、コロイド分散系を試料とすることによって、通常の各種分光手法の適用が容易なためである。そのため、従来のバルク固体を対象とした研究に比べ反応メカニズムを詳細に調べることが可能である。さらに、これまで主に研究されてきた分光特性のナノ結晶サイズ効果ではなく、反応性のサイズ効果について新たな知見を得ることが期待できる。また、本領域内の班間・班内の共同研究を積極的に進めることによって、反応系や光応答の種類を広げ複合励起による分子集合体の新規光応答現象の開拓へと発展させる。

3. 研究の方法

本研究では、以下に述べる 1. 構造相転移型結晶反応、2. 高密度励起光反応を中心に、ナノ秒・フェムト秒過渡吸収分光、時間分解蛍光分光、顕微レーザー分光などの各種分光手法を駆使してその反応ダイナミクスを調べる。測定試料であるナノ結晶は、“再沈殿法”または“レーザー粉砕法”により作製する。作製したナノ粒子コロイドを用いたナノ結晶粒子集団系の測定に加え、単一ナノ結晶のダイナミクスを計測するための測定系の構築と解析手法の開発を進め、固体反応ダイナミクスに対する結晶サイズ効果も合わせて検討する。

(1) 構造相転移型固相重合：ジアセチレンナノ結晶のトポロジカル光重合反応について、高分子の生成量・速度、モノマーや中間体の量の分光分析やクロマトグラフィー分析による定量的評価をもとに、その機構を結晶内での反応の進行度と反応速度の観点から検討する。側鎖の異なるジアセチレンの検討を行い、固相重合を、協同・協奏的光応答の観点から考察する。

(2) 高密度励起結晶反応：隣接励起分子間相互作用によって誘起される“協同的光反応”とパルスレーザー過渡加熱によるパルスレーザー誘起結晶相変化をとりあげる。協同的光反応としては、新学術領域内の班間・班内共同研究を通して、ジアリールエテン誘導体などのフォトクロミック分子を中心に検討する。ナノ秒レーザー、フェムト秒レーザー励起による実験を行い、パルス幅の効果、励起密度の影響を調べることによって、高密度励起条件での協同的光反応の機構を解明する。レーザー過渡加熱効果としては、高強度ナノ秒パルスレーザー励起によるフタロシアニンなどの分子結晶の粉砕・融解・相変化を検討する。

4. 研究成果

(1) 構造相転移型固相重合：2 種類のジアセチレン：1,6-Di (N-carbazolyl)-2,4-hexadiyne (DCHD)、10,12-heptacosadiynoic acid (14,8-ADA) のナノ結晶を再沈殿法により作製し、コロイド試料について紫外光励起によるポリマー生成過程を吸収分光より調べた。共役主鎖構造を持つポリマーの吸収の励起光照射時間依存性を調べた結果、光照射開始から一定の誘導期間の後ポリマー生成量が時間とともに急激に増加した。図 1 に結晶サイズ 100nm の DCHD ナノ結晶の測定結果を一例として示す。こうしたポリマーの生成挙動はナノ結晶においてもバルク結

晶と同様の構造相転移型重合が起きていることを強く示唆するものである。また、残存モノマー量の励起光照射時間依存性を調べ結果から、ナノ結晶中のモノマー結晶からポリマー的結晶への構造相転移は、結晶中のモノマーが約15%消費されることが必要であることが分かった。DCHD ナノ結晶について、ポリマー生成過程の温度効果依存性、結晶サイズ・形状効果を検討した。温度効果においては、図1に示すようにポリマーの生成速度が温度約40を境に不連続に変化することが示された。また、誘導期間とポリマーの生成速度が結晶のサイズ・形状に依存することも分かった。

ジアセチレンの固相重合は、光励起により少量の反応生成物(ポリマー)や中間体が結晶内に一定量蓄積することで、光重合が加速される反応系である。本研究ではナノ結晶コロイドを試料とすることで、定量的な分光測定評価を詳細に行うことができ、従来のバルク結晶での研究の知見に比べ、固相重合過程をより詳細かつ定量的に議論することが可能となった。さらに、温度効果やサイズ・形状効果といった、固相反応におけるナノ結晶効果を始めて実験的に示すこともでき、当初想定した以上の成果が得られたものと考えている。

また、当初想定していなかった成果として、14,8-ADA ナノ結晶の光重合の温度効果の実験から、結晶の融点降下を有機ナノ結晶について実験的に示すことができた。ジアセチレンの固相重合は分子が整然と配列した結晶状態でのみポリマーが生成することが知られている。平均サイズが約50、200、500nmのナノ結晶コロイドを作製し光重合の温度依存性を比較した結果、200、500nmのナノ結晶では、バルク結晶の融点70以上でポリマー生成が起こらず、サイズが50nmのナノ結晶では、温度が60でポリマーが生成しなかった。このことはサイズの小さな結晶ではバルク結晶より約10融点が低くなったことを表している。金属ナノ粒子についての融点降下が報告されているが、有機ナノ粒子に関しての明確実験結果は、我々が知る限り、報告されていない。さらに、有機ナノ粒子では金属に比べ約一桁大きなサイズで融点降下が起こることを初めて示すことができた。

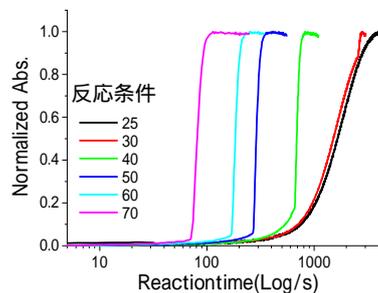


図1：DCHD ナノ結晶の紫外光照射によるポリマー生成量の時間変化とその温度依存性

(2)高密度励起フォトリソミック反応

代表的なフォトリソミック分子であるジアリールエテン誘導体とスピロナフトオキサジンについて、再沈殿法によりナノ粒子コロイドを作製し、閉環体の光励起開環反応収率における高密度励起効果を検討した。いずれの化合物においてもナノ秒パルスレーザー励起の場合に光反応収率がレーザー強度に対して非線形に増大することを見出した。図2に実験結果の一例を示す。ジアリールエテン誘導体については、領域内の計画研究課題代表の班の小畠らの研究グループとの共同研究により、反応量子収率や活性化エネルギーの異なる6種類の化合物について、高密度励起効果を比較した。その結果、反応量子収率が低くかつ活性化エネルギーが大きな化合物ほど、反応収量のレーザー励起光強度に対する非線形性がより大きくなることが分かった。このことは、ここで観測された非線形応答現象に、熱的な効果が関与していることを強く示唆する。一方、励起光源としてフェムト秒レーザーを使った場合にはナノ秒励起のような非線形応答は観測されなかった。このことから、メカニズムとして当初想定していた高密度励起による隣接励起分子間の電子的相互作用の影響はほとんどないことが分かった。

ナノ秒パルスレーザー励起で顕著に観測された光反応収率の非線形性の機構として、励起パルス光により過渡的に加熱されたナノ粒子中で、同じ励起パルスにより光反応が起こったためと考えた。実際、パルスレーザー励起により閉環体の電子励起状態の寿命は約10psと短く、効率の良い光熱変換過程により、ナノ粒子の温度上昇が起こることを、フェムト秒過渡吸収分光測定から確認した。吸収のある物体に光を照射すると温度が上昇する現象、すなわち光加熱は一般的なごくありふれた現象である。しかしながら、ナノ粒子コロイドのパルスレーザー励起の場合には、通常的光加熱と大きく異なる。加熱が励起レーザーの時間幅、本研究の場合にはナノ秒の極めて短時間で起こること、さらには、水中に分散したコロイドではナノ粒子の冷却過程も

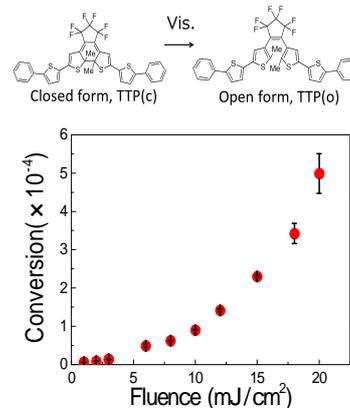


図2：ジアリールエテン誘導体ナノ粒子のナノ秒パルス励起開環反応収量の起光強

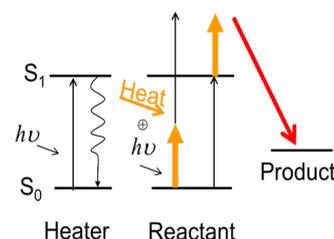


図3：ナノ秒パルス励起による反応収率の非線形増大の分子論的機構として提案する多光子と多分子のよるシナジー効果の模式図

同じくナノ秒時間スケールで起こる。ナノ秒オーダーの加熱・冷却を考慮したレーザー過渡加熱によるナノ粒子の温度上昇を見積もり、定常的な加熱による温度効果と比較した結果、反応収率の増大は単純な温度上昇では説明できないことも示した。

一般に溶液のような分子分散系とは異なり、固体試料では、多分子・多光子の相互作用による協同現象としてとらえる必要がある。ここで見出された反応収量の非線形増大は、ひとつのナノ結晶中の多数分子とひとつのナノ秒パルス内の多数光子によって誘起される、“photo-heating”と“photon”によるシナジー現象である。一つのナノ秒パルス光がナノ粒子の過渡加熱と光反応を誘起する光源として同時に作用し、ナノ粒子中の分子の多くはヒータとして働き一部の分子が光反応する(図 3)。こうした考察は、分子集合系の協同的光反応・応答を理解する上でこれまでにない新しい視点であり、今後より詳細な分子論的なメカニズムの解明が求められる。

(3)有機ナノ結晶の光・熱変換ダイナミクス

上述の(2)の研究成果において重要な、水中の有機ナノ粒子の光熱変換過程と過渡加熱現象のダイナミクスとその特徴を解明する目的で、光反応しない顔料ナノ粒子(キナクリドン)コロイドのフェムト秒過渡吸収分光を行った。その結果、電子励起後ピコ秒時間オーダーの無輻射緩和により、電子励起エネルギーとして吸収された光エネルギーは分子内振動や格子振動エネルギーへと変換される。しかし、生成した高振動状態がナノ粒子内部で熱化(ボルツマン分布)するためには約 100ps の時間がさらに必要であることが分かった。この非平衡高振動エネルギー状態が、レーザー過渡加熱の大きな特徴であり、(2)で述べた光反応収量の非線形増大効果と強く関係しているものと考えている。

(4)ナノ結晶コロイドのナノ秒パルスレーザー誘起転移ダイナミクス

パルスレーザーによる過渡加熱が通常の温度効果と異なる例として、結晶相転移について検討した。熱安定相である 相のフタロシアニンナノ結晶に高強度ナノ秒レーザーを照射すると準熱安定相である 相へ変化した。この現象は単純な加熱では説明できない。また、結晶相転移が起こる条件での、過渡吸収スペクトル測定から、高強度パルス励起による過渡加熱からナノ結晶の結晶相転移が、時間約 10ns の極めて短時間で起こることを直接明らかにした。

一方、当初想定していない研究成果として、高強度パルスレーザー光照射によって生成したフタロシアニンの球状ナノ粒子が、有機溶媒中において結晶相転移を伴いながらロッド状に成長することを新たに見出した。計画研究班の河合グループの共同研究により、ナノロッドの形状、構造を高分解能透過型電子顕微鏡で調べた結果、幅が 40nm、長さが数 100nm の単結晶のナノロッドが生成することが分かった。図 4 に電子顕微鏡 (TEM) 写真の一例を示す。溶媒の種類やコロイドの静置条件(温度や時間)を変えることによって、ナノロッドのアスペクト比をある程度制御できることも分かった。フタロシアニンは有機半導体としてデバイス応用などの研究が盛んであり、サイズや結晶相を制御したナノ粒子作製が検討されている。従来の研究では真空蒸着法でのみ作製されており、本研究のように液中プロセスでのナノロッドの作製例はほかに例がない。ナノ粒子・ロッドの作製では、コロイド分散状態でナノ粒子が得られることから、新しい有機半導体ナノ材料の作製とデバイス応用の観点から注目に値する。

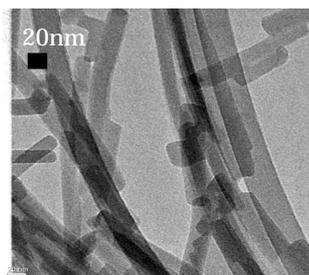


図 4: フタロシアニンナノファイバーの TEM 像

(5)フェムト秒ポンプ - プローブ共焦点光散乱分光装置の開発とその応用

ミリメートルからサブマイクロメートルサイズの単一有機微結晶の励起状態緩和ダイナミクスをサブピコ秒の時間分解で直接観測が可能な、フェムト秒ポンプ-プローブ顕微分光測定装置を開発した。図 5 に構築した装置の概略図を示す。ルプレシ微結晶の一重項分裂過程における励起分子密度の効果を検討し、ピコ秒時間スケールで起こる三重項状態生成の速度が、高密度励起による結晶の局所過渡温度上昇によって増大することを明らかにした。また、後方散乱光をモニターすることで、単一ナノ粒子の過渡信号を従来測定手法よりも 25 倍に

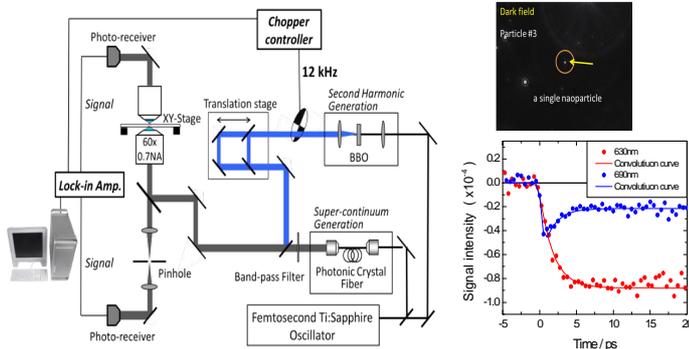


図 5: フェムト秒ポンプ - プローブ共焦点光散乱分光装置 (左図)と単一ペリレンナノ結晶の暗視野顕微像および時間分解後方散乱信号の時間変化(右図)。

上の高感度に検出できることを示した。この感度向上の結果、単一有機ナノ結晶のフェムト秒過渡吸収分光に世界で初めて成功し、ペリレン単一ナノ結晶のエキシマー生成ダイナミクスの解析から、結晶サイズが500nmから100nmに減少するにつれ、エキシマー生成速度が速くなることも明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 21 件)

1. Yukihide Ishibashi, Mako Murakami, Koji Araki, Toshiki Mutai, Tsuyoshi Asahi
“Excited-state Intramolecular Proton Transfer Process of Crystalline 6-Cyano-2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[1,2a]Prydine, as Revealed by Femtosecond Pump-Probe Microspectroscopy”
J. Phys. Chem. C, 123(17), (2019) pp. 11224-11232. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01044>
2. Ryo Kihara, Shunsuke Imada, Tsuyoshi Kawai, Tsuyoshi Asahi
“Fabrication of nanorods colloids of copper hexafluorophthalocyanine by nanosecond-pulse laser fragmentation in organic solvents”
App. Surf. Sci., 478(1), (2019) pp. 532-538. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.221>
3. Yukihide Ishibashi, Miya Arinishi, Tetsuro Katayama, Hiroshi Miyasaka, Tsuyoshi Asahi
“Femtosecond excited-state dynamics of fullerene-C60nanoparticles in water”
Phys. Chem. Chem. Phys., 20(2), (2018) pp. 958-966. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP06746A>
DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.170973>
4. Shino Sasaki, Shohei Higuchi, and Tsuyoshi Asahi
“Preparation and Fluorescence properties of Perylenediimide Nanodispersions Having a One-Dimensional π -Stacked Structure”
ChemPhysChem, 18(9), (2017), pp 1020-1025. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201601413>
Inside Cover selected : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201700411>
5. Yukihide Ishibashi, and Tsuyoshi Asahi
“Femtosecond Pump-Probe Microspectroscopy of Single Perylene Nanoparticles”
J. Phys. Chem. Lett., 7(15), (2016), pp 2951-2956. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01330>
6. Y. Ishibashi, Y. Inoue, and T. Asahi
“The excitation intensity dependence of singlet fission dynamics of a rubrene microcrystal studied by femtosecond transient microspectroscopy”
Photochem. Photobiol. Sci., 15(10), (2016), pp 1304-1309. (査読有り)
DOI: <https://doi.org/10.1039/C6PP00171H>

〔学会発表〕(計 125 件)

1. 石橋千英 (招待講演)
時間分解顕微分光からわかる有機固体の光励起状態緩和過程
日本化学会中国四国支部 愛媛地区化学講演会 (固体物性化学の最前線) (2018)
2. 朝日 剛・石橋千英 (招待講演)
パルスレーザーによる有機ナノ粒子の光熱変換過程:ダイナミクスと応用
レーザー学会学術講演会 第38回年次大会 (2018)
3. R. Kihara, T. Kawai, and T. Asahi (優秀ポスター発表賞受賞)
Nanofiber Formation of Copper Pc Induced by Pulse Laser Excitation in Organic Solvent
LAMP2015 (The 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing)
(2017)
4. S. Sasaki, T. Asahi (学生優秀発表賞(口頭)受賞)
Electron-transfer fluorescence quenching of perylenediimide nanoparticles with surface adsorbed donor
2017年光化学討論会 (2017)
5. 朝日 剛 (依頼講演)
単一ナノ粒子の顕微散乱分光
日本分析化学第65年会 (2016)
6. T. Asahi (招待講演)
Light scattering microspectroscopy of single nanoparticles.
The Second ASIAN SYMPOSIUM ON ANALYTICAL SCIENCES (2nd ASAS), (2015)
7. T. Asahi (招待講演)
Nanoparticle formation by pulsed-laser fragmentation in liquid: Mechanism and

applications.

LAMP2015 (The 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing), (2015).

8. 朝日 剛 (受賞講演)
有機ナノ粒子レーザー光化学
2014年光化学討論会(2014)

〔図書〕(計 2 件)

1. Hiroshi Miyasaka, Syoji Ito, Yukihide Ishibashi
“Multiphoton-Gated Photochromic Reactions Induced by Pulsed Laser Excitation”
Chapter 11 in Photon-Working Swiches (Eds; Yasushi Yokoyama, Keitaro Nakatani)
Springer (2017) pp. 225-235.
<https://www.springer.com/gp/book/9784431565420>
2. Guillaume Laurent, François Maurel, Tsuyoshi Asahi, Keitaro Nakatani, Rémi Métivier
“Photoswitchable Hybrid Nanosystems Based on Diarylethene Molecules and Gold Nanoparticles”
Chapter 22 in Photon-Working Swiches (Eds; Yasushi Yokoyama, Keitaro Nakatani)
Springer (2017) pp. 443-464.
<https://www.springer.com/gp/book/9784431565420>

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/anachem/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：石橋千英
ローマ字氏名：Yukihide Ishibashi
所属研究機関名：愛媛大
部局名：大学院理工学研究科
職名：講師
研究者番号(8桁)：10506447

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小野寺恒信
ローマ字氏名：Tsunenobu Onodera

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。