

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15577

研究課題名(和文) レーザー誘起衝撃波を用いたメカノクロミック発光錯体の機械特性解析

研究課題名(英文) Mechanical characterization of metal complexes showing mechanochromic luminescence using laser-induced shock waves

研究代表者

藤井 翔 (Fujii, Sho)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：90725425

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：力学的な外部刺激により発光特性が変化する既報のメカノクロミック発光錯体に対して、レーザー誘起衝撃波を力学的刺激として作用させた。その結果、従来の力学的刺激であるすり潰しによって誘起される発光色変化において、少なくとも摩擦熱と摩擦力の2種類に起因する機構があることを明らかにした。また、レーザー誘起衝撃波のレーザーフルエンス依存性を調べることにより、力の定量評価が可能であることが示された。さらに、既報の金(I)錯体には自己修復を示す中間状態が存在することを見出した。このように、レーザー誘起衝撃波を力学的刺激として用いることにより、メカノクロミック発光現象について新たな知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、弱い機械刺激に応答して構造変化や相転移を起こす物質群の研究が展開されており、力学的刺激による発光変化(メカノクロミック発光)を示す金属錯体が多く報告されている。しかしながら、従来のすりつぶしによる機械刺激においては局所的な熱や力が発生するため、現象を支配する要因の決定は難しく、メカノクロミック現象の力学的理解は限られていた。本研究においてレーザー誘起衝撃波を力学的刺激として用いた結果、既報の物質群において摩擦熱に起因する群と摩擦力に起因する群があることを明らかにした。また、作用する力学的刺激を定量評価する実験系を提案できたことから、メカノクロミック現象の理解と発展に貢献しうる成果である。

研究成果の概要(英文)：Laser-induced shock waves as a mechanical stimulus were applied to metal complexes showing mechanochromic luminescence caused by mechanical grinding. The shock waves provided two types of mechanisms for the mechanochromic phenomenon reported by the grinding: frictional force and heat. Dependence of the laser fluence relating to strength of the shock waves leads to quantitative evaluation of the stimulus force. Furthermore, we found an intermediate state showing self-healing for previously reported Au(I) complex. Thus, by using the laser-induced shock waves, we have obtained new findings on the phenomenon of mechanochromic luminescence.

研究分野：錯体化学，界面化学

キーワード：メカノクロミック発光 レーザー誘起衝撃波 自己修復

1. 研究開始当初の背景

近年、力学的な外部刺激で容易に構造変換を起こし、発光特性の変化を示すメカノクロミック発光性金属錯体の研究が展開されている。例えば、ガラス棒等で微結晶錯体をすり潰すと、金(I)二核錯体(Fig. 1a)は分子間の相互作用変化に伴う結晶相転移が誘起され(H. Ito et al., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10044.)、また、銅(I)錯体(Fig. 1b)は分子内の結合が組み変わるためメカノクロミック発光を示す事が報告されている。(B. Huitorel et al., Inorg. Chem. 2017, 56, 12379.) いずれの現象も力学的刺激と結晶構造、化学結合の組み替えを結び付ける興味深い現象である。現在までに材料化学における展開から多様な金属錯体が合成、報告され、力学センサーへの応用が期待されている。

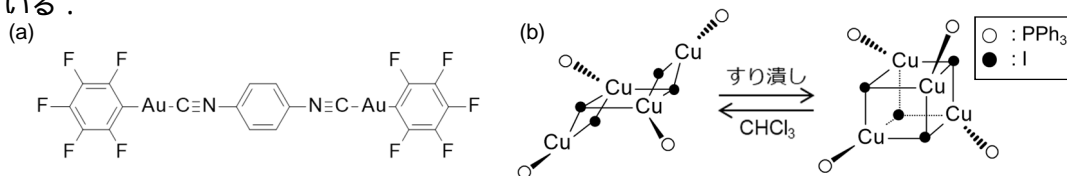


Fig. 1. メカノクロミック発光現象を示す(a) 金(I)二核錯体と、(b) 銅(I)錯体。

しかしながら、多くの報告では“すり潰しによる弱い力学的刺激(gentle grinding)によって構造が変化する”とされ、力学的刺激による結晶変化や化学結合変化の学理は未解明の点が多い。即ち、『どの程度の力を、どの程度の時間作用させると現象が起こるか?』という根本的な問いに対しての明確な見解は得られていない。すり潰しによる評価方法では摩擦現象を伴う力学的刺激であるため、力学エネルギーと摩擦熱エネルギーを区別できない上、力の作用時間の制御に問題がある。このような背景から基礎と応用の研究展開において、力、熱、時間の要素を区別して定量が可能な力学的刺激による評価・計測が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、従来のすり潰し法に含まれる摩擦力と摩擦熱を区別する計測系を構築し、作用させる力の閾値、時間応答を計測し、メカノクロミック発光現象の学理を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

メカノクロミック発光現象を示す既報錯体、結晶相転移タイプ(金(I)二核錯体, Fig. 1a)と化学結合変換タイプ(銅(I)錯体, Fig. 1b)を合成し試料として用いる。力学的刺激として、Nd³⁺:YAG ナノ秒パルスレーザー (fwhm = ~10 ns) の基本波パルス (= 1064 nm) を固体基板表面へ集光照射した時に発生するレーザー誘起衝撃波を用いる。レーザー誘起衝撃波は、熱の影響を最小限に留め、パルスレーザー光強度で力の強度を制御できる(Y. Tsuboi et al., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 7547.)。レーザー光強度と衝撃波の強度は加速度計を用いて校正する。パルスレーザーを顕微鏡に導入し、顕微鏡下において試料錯体に衝撃波を作用させる(Fig. 2)。顕微鏡ステージ上の試料にレーザー光を所定回数照射し、同軸で顕微鏡に導入した Xe ランプ光を励起光源として、メカノクロミック現象を画像変化および発光スペクトル変化として捉える。試料の画像変化ならびに発光スペクトルは、それぞれ顕微鏡に装着した CMOS カメラおよび分光器 / 冷却型 CCD 検出器にて行う。

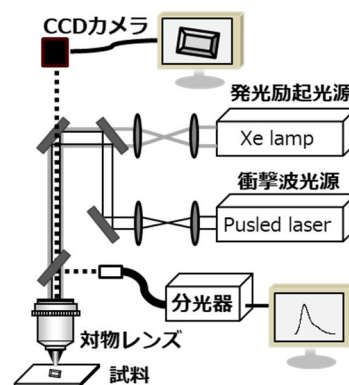


Fig. 2. 光学系の概要。

4. 研究成果

・銅(I)錯体の挙動

銅(I)錯体に衝撃波を作用させると、試料が飛散し、パルスレーザー照射前後における飛散した試料の発光スペクトルは変化していなかった。衝撃波により結晶が飛散するため、弾性衝突のように衝撃波の力学エネルギーは試料に作用しない。このことから、銅(I)錯体はパルスレーザー衝撃波の撃力によってはメカノクロミック発光が誘起されないと判断した。また、試料をホットプレートで加熱すると、発光スペクトルは変化し、そのスペクトルは従来のすり潰しによって引き起こされた変化と一致した。したがって、銅(I)錯体の既報の変化は、すり潰しによって生じる摩擦熱に起因するものと判断した。

・金(I)錯体の挙動

金(I)錯体に衝撃波を作用させると、パルスレーザー照射を行った部分が黄色発光に変化した。発光スペクトルにおいて、変化前は波長 448 nm にピークをもつが、パルスレーザー照射後に 564 nm のピークが現れた。この発光スペクトルの変化は、既に報告されている従来のすりつぶしにおける変化と同様の変化であると判断した。したがって、金(I)錯体はパルスレーザー衝撃波においてすりつぶしと同様のメカノクロミズムが誘起されたと判断した。金(I)錯体は、200 °C まで発光特性が変化せず熱的に安定であったが、200 °C で 5 分加熱すると、ほとんど発光を示さなくなった。これらの結果から既報のすりつぶしにおける金(I)錯体のメカノクロミック発光については、摩擦熱ではなく摩擦力に起因していると判断できる。

衝撃波に誘起されるメカノクロミック発光において、レーザーパワー強度依存性を調べた。レーザーフルエンスがおよそ 10 J cm^{-2} から発行スペクトルに変化が生じ、およそ 150 J cm^{-2} の点から急激に変わった。発光特性が変化し始めるレーザーエネルギーの閾値はおよそ 10 J cm^{-2} 程度となり、閾値を求めることができた。

加速度計を用いて閾値を評価すると、衝撃波は $1.8 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-2}$ の加速度が作用していると思えることができた。レーザー誘起衝撃波が作用した試料の範囲の質量を正確に測定することは困難であるが、大まかに計算すると閾値は μN 程度のオーダーになることがわかった。

・金(I)錯体の自己修復挙動

レーザーフルエンス $10 \sim 100 \text{ J cm}^{-2}$ の強度でシングルパルス照射後に発光を観察し続けると、ゆっくりと元の発光色に戻る現象が観察された。レーザーフルエンスを 100 J cm^{-2} 以上にすると発光色が戻る現象の観察は困難であった。パルスレーザーを照射し、UV 光照射下で動画を撮影した。試料にパルスレーザーが照射された箇所について、動画の RGB 成分に分け、Green の強度の時間変化を比較した。衝撃波が当たった直後は Green 成分の強度が増加し、その直後、Green 強度は減少していたことから、時間経過とともに部分的に元の状態に戻っていると判断した。既報においてはすり潰しによって発光色が変化した後、ジクロロメタンを作用させると元の発光色に戻ることが報告されている。一方で本研究系では自発的に元の構造に戻る状態が確認でき、メカノクロミック発光現象に準安定な中間状態がある事が示唆された。

これらの研究を通し、従来のすり潰しによるメカノクロミック発光現象において、少なくとも摩擦熱と摩擦力の 2 種類に起因する機構があることがわかった。また、レーザー誘起衝撃波のレーザーフルエンス依存性を調べることにより、力の定量評価が可能であることが示された。さらに、既報の金(I)錯体には自己修復を示す中間状態が存在することを見出した。このように、レーザー誘起衝撃波を力学的刺激として用いることにより、メカノクロミック現象について新たな知見を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shibata Kizuku, Fujii Sho, Sun Quan, Miura Atsushi, Ueno Kosei	4. 巻 152
2. 論文標題 Further enhancement of the near-field on Au nanogap dimers using quasi-dark plasmon modes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 104706 ~ 104706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5142569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagata Kojiro, Otsuji Naoko, Akagi Soichiro, Fujii Sho, Kitamura Noboru, Yoshimura Takashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis, Structures, and Photoluminescent Properties of Tricyanidonitridorhenium(V) Complexes with Bipyridine-Type Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5497 ~ 5508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akagi Soichiro, Fujii Sho, Kitamura Noboru	4. 巻 49
2. 論文標題 A 195Pt NMR study on zero-magnetic-field splitting and the phosphorescence properties in the excited triplet states of cyclometalated platinum(ii) complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6363 ~ 6367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00532K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Sho, Tanioka Erina, Sasaki Kohei, Horiguchi Taishiro, Akagi Soichiro, Kitamura Noboru	4. 巻 2020
2. 論文標題 Proton-Switched Emission Behavior of Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters Bearing Terminal Pyridine Carboxylate Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2983 ~ 2989
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Mari, Yoshida Masaki, Fujii Sho, Miura Atsushi, Ueno Kosei, Shigeta Yasuhiro, Kobayashi Atsushi, Kato Masako	4. 巻 56
2. 論文標題 Liquid?liquid interface-promoted formation of a porous molecular crystal based on a luminescent platinum(ii) complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12989 ~ 12992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04164e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naka Shota, Shoji Tatsuya, Fujii Sho, Ueno Kosei, Wakisaka Yumi, Murakoshi Kei, Mizoguchi Tadashi, Tamiaki Hitoshi, Tsuboi Yasuyuki	4. 巻 3
2. 論文標題 Thermo-Plasmonic Trapping of Living Cyanobacteria on a Gold Nanopyramidal Dimer Array: Implications for Plasmonic Biochips	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 10067 ~ 10072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c02071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Yongjoon, Iwai Tomohiro, Fujii Sho, Ueno Kosei, Sawamura Masaya	4. 巻 27
2. 論文標題 Dumbbell Shaped 2,2' Bipyridines: Controlled Metal Monochelation and Application to Ni Catalyzed Cross Couplings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2289 ~ 2293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urino Hiroto, Kodaira Akira, Takahashi Hiromi, Pac Chongjin, Fujii Sho, Kanaizuka Katsuhiko, Moriyama Hiroshi	4. 巻 37
2. 論文標題 Construction of Ultrathin Layer-by-Layer Films of Oligothiophene Derivatives on an Electrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 978 ~ 982
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c03549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 北村侑子, 藤井翔, 三浦篤志, 上野貢生, 喜多村昇
2. 発表標題 レーザー誘起衝撃波によるメカノクロミック発光現象
3. 学会等名 第37回九州分析化学若手の会 夏季セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷岡恵利奈, 藤井翔, 上野貢生, 喜多村昇
2. 発表標題 含窒素芳香族カルボン酸を配位子に有するMo(II)六核クラスターの光物性
3. 学会等名 第37回九州分析化学若手の会 夏季セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井翔
2. 発表標題 レーザー誘起マイクロバブルにおける界面化学の探究
3. 学会等名 第37回九州分析化学若手の会 夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村侑子, 藤井翔, 三浦篤志, 上野貢生, 喜多村昇
2. 発表標題 レーザー誘起衝撃波を用いたメカノクロミック発光現象の解析
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷岡恵利奈, 藤井翔, 三浦篤志, 上野貢生
2. 発表標題 プロトン共役多電子還元反応を示す新規ルテニウム錯体の合成と反応解析
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Fujii, E. Tanioka, A. Miura, K. Ueno
2. 発表標題 Syntheses and characterization of ruthenium complexes bearing 2-(2-Pyridyl)-1H-imidazole[4,5-b]pyridine ligand
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Fujii
2. 発表標題 Laser-induced microbubbles applied to chemical reactions
3. 学会等名 6th International Mini-symposium on Surface Forces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Fujii
2. 発表標題 Molecular assembly on surface by photothermally-generated interface: towards sustainable manufacturing
3. 学会等名 International Symposium on Materials Chemistry for Sustainable Energy in Chuo University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------