

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410023

研究課題名(和文) 赤外光による電子-分子振動相互作用の解明とモード選択的な電荷移動の誘起と制御

研究課題名(英文) Analyses of electron-molecular vibration interaction and mode-selective control of electron transfer by infrared light

研究代表者

坂本章 (SAKAMOTO, Akira)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：90262146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：オリゴチオフェン類のラジカルカチオン(単量体)，ラジカルカチオン二量体，ジカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析から，分子間での電荷移動を誘起する振動モードの特定を行った。また，平面・曲面共役分子とその部分構造モデル化合物のラジカルアニオンの測定と解析も行い，電荷移動を誘起する振動モードの特定と一電子還元にもなう分子構造変化の解析を行った。フェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システムを製作し，溶液中とフィルム中の立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の光励起・電荷分離ダイナミクスを解析した。また，高速フォトクロミック分子やアントラセン二量体分子の光励起状態の構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We measured and analyzed infrared absorption spectra of a radical cation (monomer), its dimer, and a dication of oligothiophene derivatives. Some vibrational modes which induce intermolecular charge transfer are identified. Radical anions (RA) of triphenylene (planar) and sumanetrione (bowl-shaped), were also studied by infrared absorption spectroscopy. By comparing infrared absorption spectra measured under inert gas atmosphere and those obtained by quantum chemical calculations, we found that the threefold axis in triphenylene RA disappears while the axis in sumanetrion RA remains. We studied photoexcitation dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) in a spin-coated film and in solutions by femtosecond time-resolved infrared spectroscopy. We also studied the molecular structures and their dynamics of photoexcited states of fast photochromic molecules and a flapping molecule by time-resolved infrared spectroscopy.

研究分野：構造化学，分子分光学，物理化学

キーワード：分子分光 電子-分子振動相互作用 赤外分光 電荷移動 時間分解分光 光励起ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 共役 π 電子系ラジカルイオンや2価イオンは、電荷移動が機能発現の鍵となる導電性高分子や電荷移動錯体のような機能性物質や、光合成反応中心などの生体物質の機能の発現と密接に関係している。

(2) 研究代表者はこれまでに、溶液中の共役ラジカルイオンと2価イオンの赤外吸収スペクトルを測定するいくつかの方法を開発した。そして、実測スペクトルを量子化学計算を併用して解析することにより、共役ラジカルイオンや2価イオンでは、分子内電荷移動を引き起す基準振動モードが非常に大きな赤外吸収強度を持つこと(電子-分子振動相互作用)を明らかにした(*J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008)など)。

(3) 比較的大きな共役ラジカルイオンは室温では単量体で存在するが、低温にすると二量体を形成する。研究代表者は導電性高分子ポリ(*p*-フェニレンビニレン)モデル化合物のラジカルカチオンが、その溶液を低温にすると二量化することを見出している(*J. Phys. Chem. B*, **101**, 1726 (1997))。そしてドーピングされた高分子とともに共鳴ラマンスペクトルを測定し、高分子中でも電荷担体(ポーラロン:高分子中に生成したラジカルカチオン)の二量化が起っていることを示した(*J. Phys. Chem. B*, **101**, 1726 (1997))。このようなラジカルイオン二量体では、分子内だけでなく、2つの共役分子間での電荷の移動を誘起する振動モードが、赤外吸収スペクトルに巨大な強度で観測されると考えられる。

(4) これまでに光を用いて分子内あるいは分子間での電荷(電子)移動を引き起そうとする場合、分子の電子状態を直接的に変化させることが可能な紫外光や可視光が用いられてきた。また、ある特定の振動モードを赤外光でモード選択的に励起して化学反応を制御した例も、これまでにほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究の1つめの目的は、共役ラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルを測定し、巨大な強度をもつ分子間および分子内での電荷移動を誘起する分子振動モードを特定することである。

(2) 本研究の2つめの目的は、上記の目的(1)の研究で明らかにした電荷移動に有効な振動モードを、モード選択的にピコ秒パルス赤外光で励起することで、共役分子間での電荷移動の誘起と制御を行うことである。

3. 研究の方法

(1) 共役ラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析

試料の定量的な酸化と還元、および分光測定(赤外吸収と電子吸収)は、高純度不活性ガス精製装置付グローブボックス(水分・酸素ともに0.1 ppm以下)内で行った。

実測赤外吸収スペクトルを、量子化学計算(主に密度汎関数法計算)を用いて詳細に解析し、“分子内および分子間での電荷の移動”を誘起する振動モードの特定と解析を行った。計算では、主に Gaussian09 プログラムを用いた。

(2) モード選択的赤外励起のためのピコ秒パルス赤外光の発生

ピコ秒チタン・サファイア再生増幅器とピコ秒光パラメトリック発生・増幅器を用いて、狭帯域化されたピコ秒パルス赤外光(スペクトル幅:約15 cm^{-1})を発生させた。

(3) フェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システムの製作

フェムト秒チタン・サファイア再生増幅器の基本波出力を2つに分けて、2台の光パラメトリック増幅器を励起した。1台の光パラメトリック増幅器で発生させた広帯域フェムト秒パルス赤外光(波数可変範囲:3850 - 1000 cm^{-1} , スペクトル幅:約180 cm^{-1})をプローブ(観測)光に用いた。プローブ光を試料光と参照光の2光束に分け、ともにシングル分光器で分光して MCT アレイ検出器(64 素子×2列)で検出した。もう1台の光パラメトリック増幅器では、高調波と和周波発生によって波長可変なフェムト秒パルス光(波長可変範囲:260 - 820 nm)を得て、これを試料へのポンプ光(励起光)に用いた。

4. 研究成果

(1) 共役ラジカルイオン二量体における分子間電荷移動を誘起する振動モードの特定と解析

2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T:オリゴチオフェン類の一種)のラジカルカチオン(単量体)、ラジカルカチオン二量体、ジカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析から、“分子間での電荷移動”を誘起する振動モードの特定を行った。

FeCl_3 を用いて BM3T を定量的に酸化することで、ジクロロメタン中では主にラジカルカチオン(単量体)を、アセトニトリル中ではラジカルカチオン(単量体)に加えてラジカルカチオン二量体とジカチオンをそれぞれ生成することができた。

図1にBM3Tのカチオン種の赤外スペクトルを示す。溶媒にジクロロメタンを用いた場合の実測赤外スペクトル(図1(a))とアセトニトリルを用いた場合の実測赤外スペクトル(図1(b))を比べると、大きな赤外吸収強度をもつバンドはいずれもほぼ対応する波数に観測された。したがって、これらのバンドはラジカルカチオン(単量体)かその二量体によるものだと考えられる。電子吸収スペクトル

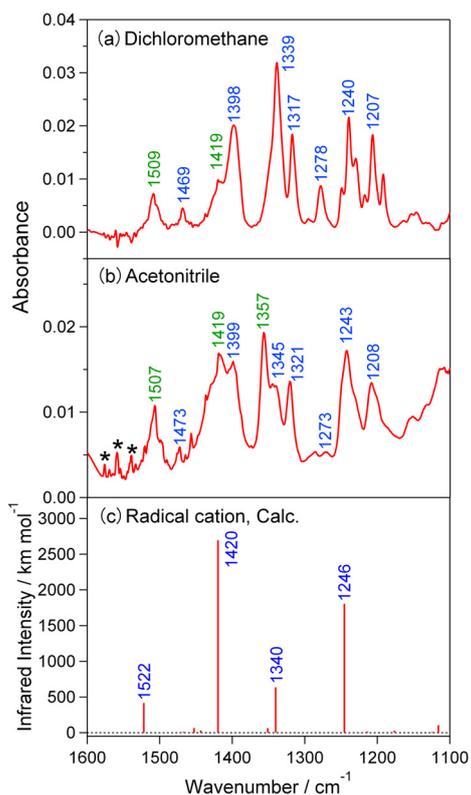


図1 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンカチオン種の(a) (b) 実測赤外スペクトルおよび(c) ラジカルカチオン(単量体)の計算赤外スペクトル, 溶媒は(a)ジクロロメタン, (b)アセトニトリル(*は水蒸気によるバンド)

ルから、ジクロロメタン中ではラジカルカチオン(単量体)が主であるが二量体の寄与も少しはあること、また、アセトニトリル中ではラジカルカチオン二量体に加えてラジカルカチオン(単量体)が比較的存在していることが分かった。そこで図1(a)と(b)に観測された赤外バンドの相対強度の違いに注目すると、ジクロロメタン中で測定したとき(図1(a))に比べて、アセトニトリル中で測定したとき(図1(b))には、1473, 1399, 1345, 1321, 1273, 1243, 1208 cm^{-1} のバンドの赤外吸収強度が相対的に減少し、また、1507, 1419, 1357 cm^{-1} のバンドのそれは相対的に増大していることが分かる。このことから、前者のバンドは主にラジカルカチオン(単量体)に、後者のバンドは主にラジカルカチオン二量体に帰属されると考えられる。

(2) 平面・曲面共役分子とその部分構造モデル化合物のラジカルアニオン種の赤外吸収スペクトルの測定と解析

C_3 回転軸をもつトリフェニレン(平面共役分子)とスマネントリオン(曲面共役分子)のラジカルアニオンを対象に、その赤外吸収スペクトルの測定と解析から、分子内で電荷移動を誘起する振動モードの特定と、一電子還元ともなう分子構造の変化(Jahn-Teller効果)について解析を行った。

トリフェニレン、スマネントリオンの中性種およびラジカルアニオンの計算赤外吸収スペクトルは、実測赤外吸収スペクトルを比較的良く再現した(図2, 3)。ラジカルアニオンのスペクトルパターンは、中性種のものとは全く異なり、特定の振動モードの赤外吸収強度が増大していた。構造最適化の結果、トリフェニレンのラジカルアニオンの最安定構造は C_2 対称であり、中性種の最安定構造である D_{3h} 対称からJahn-Teller効果により低下していた。スマネントリオンは中性種、ラジカルアニオンともに C_{3v} 対称の最安定構造が得られた。一電子還元の際し、平面分子であるトリフェニレンは3回軸を失い、曲面分子であるスマネントリオンは3回軸を保つということが、理論的にも実験的にも確かめられた。

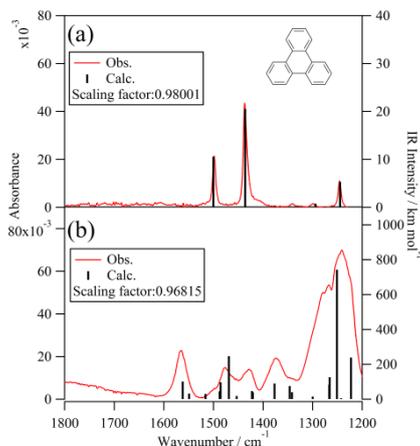


図2 トリフェニレンの(a)中性種, (b)ラジカルアニオンの実測および計算赤外吸収スペクトル

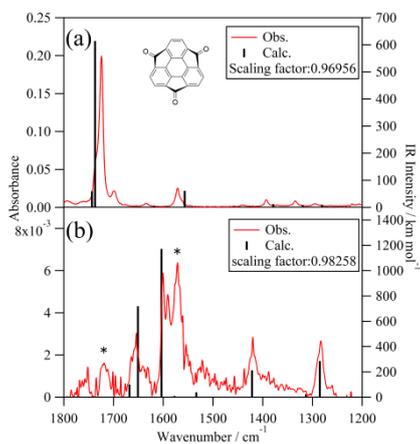


図3 スマネントリオンの(a)中性種, (b)ラジカルアニオンの実測および計算赤外吸収スペクトル(*は中性種のバンド)

また、スマネントリオンの部分構造モデル化合物(ベンゾフェノンとフルオレノン)のラジカルアニオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析も行った。

(3) フェムト秒時間分解赤外分光法による機能性分子・高分子の光励起ダイナミクス新たに製作したフェムト秒時間分解赤外マ

ルチチャンネル分光システムを用いて、溶液中とフィルム中における立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の光励起・電荷分離ダイナミクスの解析を行った。また、高速フォトクロミック分子や柔軟性と剛直性を併せもつアントラセン二量体系分子の時間分解赤外吸収スペクトルを測定し、それらの光励起状態の構造やその時間変化に関する知見を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① Ryota Kotani, Hikaru Sotome, Hajime Okajima, Soichi Yokoyama, Yumi Nakaïke, Akihiro Kashiwagi, Chigusa Mori, Yuki Nakada, Shigehiro Yamaguchi, Atsuhiko Osuka, Akira Sakamoto, Hiroshi Miyasaka, and Shohei Saito, “Flapping Viscosity Probe That Shows Polarity-Independent Ratiometric Fluorescence”, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **5**, 2017, pp. 5248 – 5256
DOI: 10.1039/c7tc01533j
- ② Yoichi Kobayashi, Hajime Okajima, Hikaru Sotome, Takeshi Yanai, Katsuya Mutoh, Yusuke Yoneda, Yasuteru Shigeta, Akira Sakamoto, Hiroshi Miyasaka, and Jiro Abe, “Direct Observation of the Ultrafast Evolution of Open-Shell Biradical in Photochromic Radical Dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **139**, 2017, pp. 6382 – 6389
DOI: 10.1021/jacs.7b01598
- ③ Masayuki Nara, Hisayuki Morii, Akira Sakamoto, Takuya Miyakawa, Masaru Tanokura, “ATR-FTIR Study on Synthetic Peptide Analogues of the Ca²⁺-binding Sites of Ca²⁺-binding Proteins”, *Peptide Science*, 査読有, **2016**, 2017, pp. 113 – 114
- ④ Shinji Kanegawa, Yoshihito Shiota, Soonchul Kang, Kazuyuki Takahashi, Hajime Okajima, Akira Sakamoto, Tatsuya Iwata, Hideki Kandori, Kazunari Yoshizawa, and Osamu Sato, “Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-assisted Preparative Method”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **138**, 2016, pp. 14170 – 14173
- ⑤ Masayuki Nara, Hisayuki Morii, Akira Sakamoto, Takuya Miyakawa, Masaru Tanokura, “Infrared Study on ¹³C-labeled Synthetic Peptide Analogues of the Ca²⁺-binding Site III of Troponin C”, *Peptide Science*, 査読有, **2015**, 2016, pp. 139 – 140
- ⑥ K. Mutoh, Y. Nakagawa, A. Sakamoto, Y. Kobayashi, and J. Abe, “Stepwise

Two-Photon-Gated Photochemical Reaction in Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Bis(imidazole dimer)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **137**, 2015, pp. 5674 – 5677

[学会発表] (計23件)

- ① Masayuki Nara, Hisayuki Morii, Akira Sakamoto, Takuya Miyakawa, and Masaru Tanokura, “Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by infrared spectroscopy”, *Protein & Peptide Conference (PepCon-2017)*, 2017年3月23日, Hilton Fukuoka Sea Hawk (福岡県・福岡市)
- ② Hajime OKAJIMA, Mika TAKATORI, Akira SAKAMOTO, “Near-infrared resonance Raman spectroscopy of electronic excited triphenylene”, 日本化学会 第97春季年会(2017), 2017年3月17日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)
- ③ 下村 温紗, 岡島 元, 坂本 章, 「ベンゾフェノン誘導体のアニオン種の赤外吸収スペクトルの測定と解析」, 日本化学会 第97春季年会(2017), 2017年3月17日, 慶應義塾大学 日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)
- ④ 青山 元気, 岡島 元, 坂本 章, 「フェムト秒時間分解赤外分光法による立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の光励起ダイナミクス」, 2016年光化学討論会, 2016年9月8日, 東京大学 駒場第一キャンパス(東京都目黒区)
- ⑤ A. Sakamoto, “Constructions of Time-Resolved Raman Spectrometers with Near-Infrared Excitation and Their Applications to Photoexcited π -Conjugated Molecules”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月30日, Taipei(Taiwan)
- ⑥ K. Fujita, H. Okajima, A. Sakamoto, “Development of Vibrational Circular Dichroism (VCD) Spectroscopy for Photoexcited Molecules”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月29日, Taipei(Taiwan)
- ⑦ G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, “Femtosecond Time-resolved Infrared Absorption Study on Photo-excited Dynamics of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月29日, Taipei(Taiwan)

- ⑧ S. Itami, H. Okajima, S. Kubota, K. Nakano, A. Sakamoto, “Determination of absolute configurations of polyaromatic chiral molecules by Raman optical activity (ROA) spectroscopy”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月29日, Taipei(Taiwan)
- ⑨ I. Gomita, H. Okajima, A. Sakamoto, “Application of Raman imaging apparatus to vibrational spectroelectrochemistry”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月29日, Taipei(Taiwan)
- ⑩ A. Shimomura, H. Okajima, N. Takashina, S. Higashibayashi, H. Sakurai, A. Sakamoto, “Infrared absorption study on the radical anions of triphenylene and sumanene; prototypes of planar and non-planar conjugated molecules”, *The Fourth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2016年6月29日, Taipei(Taiwan)
- ⑪ 五味田 一柁, 岡島 元, 坂本 章, 「ラマンイメージング装置の分光電気化学測定への応用」, 平成 28 年度 日本分光学会 年次講演会, 2016年5月26日, 大阪大学 豊中キャンパス(大阪府・豊中市)
- ⑫ 奈良 雅之, 森井 尚之, 坂本 章, 宮川 拓也, 田之倉 優, 「Ca²⁺結合タンパク質の Ca²⁺ 配位構造-同位体ラベル合成ペプチドアナログの COO伸縮振動バンドの解析」, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016年3月27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
- ⑬ 下村 温紗, 岡島 元, 高品 直人, 東林 修平, 櫻井 英博, 坂本 章, 「トリフェニレンやスマネントリオンなどの平面・曲面共役分子のアニオン種の赤外吸収スペクトルの測定と解析」, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016年3月27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
- ⑭ 岡島 元, 楊 婉璐, 坂本 章, 「多環π共役分子の光励起種のナノ秒過渡ラマン分光による実測と計算」, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016年3月27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
- ⑮ 伊丹瀬 怜奈, 岡島 元, 窪田 紗英, 中野 幸司, 坂本 章, 「ラマン光学活性(ROA)分光法を用いた螺旋構造を有するヘリセン誘導体の絶対配置の決定」, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016年3月25日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
- ⑯ 沼田 和也, 藤田 圭吾, 岡島 元, 坂本 章, 「赤外分光法と赤外円二色性分光法を用いた鏡像体過剰率定量法の評価」, 日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 2016年3月24日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)
- ⑰ A. Sakamoto, H. Okajima, N. Tanaka, T. Shinmyozu, “Measurements and analyses of the infrared and Raman spectra of radical cation of [3₄](1,2,4,5)cyclophane: Observation of electron-molecular vibration interaction by infrared spectroscopy and large amplitude bridged ring vibrations by near-infrared resonance Raman spectroscopy”, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM-2015)*, 2015年12月15日, Honolulu (USA)
- ⑱ 奈良 雅之, 森井 尚之, 坂本 章, 宮川 拓也, 田之倉 優, 「赤外分光によるカルシウム結合タンパク質の解析—同位体ラベルペプチドによるアプローチ」, 第 13 回医用分光学会, 2015年12月3日, ホテルグランドヒル市ヶ谷(東京都・新宿区)
- ⑲ Masayuki Nara, Hisayuki Morii, Akira Sakamoto, Takuya Miyakawa, Masaru Tanokura, “Infrared Study on ¹³C-labeled Synthetic Peptide Analogues of the Ca²⁺-binding Site III of Troponin C”, 第 52 回ペプチド討論会, 2015年11月17日, 平塚中央公民館(神奈川県・平塚市)
- ⑳ H. Okajima, A. Sakamoto, T. Shinmyozu, “Selective Observation of Large Amplitude Inter-ring Vibrations: Resonance Raman Spectroscopy of Cyclophane Radical Cation”, *The Third Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2015年7月1日, Nantou (Taiwan)
- ㉑ K. Fujita, H. Okajima, Y. Hamgada, A. Sakamoto, “Optical Resolution and Identification of Chiral Molecules by Vibrational Circular Dichroism (VCD) Spectroscopy”, *The Third Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy*, 2015年7月1日, Nantou (Taiwan)
- ㉒ 奈良 雅之, 森井 尚之, 坂本 章, 宮川 拓也, 田之倉 優, 「カルシウム結合タンパク質のカルシウム配位構造—同位体ラベルを用いた赤外分光法による分析」, 第 75 回分析化学討論会, 2015年5月23日, 山梨大学甲府キャンパス(山梨県・甲府市)

- ②③ 岡島 元, 坂本 章, 新名主 輝男, 「架橋した芳香環同士の大幅振動の選択的観測: [3₄](1,2,4,5)シクロファンラジカルカチオンの近赤外共鳴低振動数ラマン分光」, 日本化学会 第95春季年会 (2015), 2015年3月29日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)

[図書] (計3件)

- ① Mitsuo Tasumi and Akira Sakamoto (Editors), John Wiley & Sons, Inc. “Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods”, 2014, 389
- ② Akira Sakamoto, John Wiley & Sons, Inc., “Sample Handling and Related Matters in Infrared Spectroscopic Measurements” in Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods, 2014, Part I, Chap. 2, pp. 15 – 27
- ③ Akira Sakamoto, John Wiley & Sons, Inc., “Time-Resolved Infrared Absorption Measurements” in Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods, 2014, Part II, Chap. 20, pp. 287 – 305

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

日本工業規格

川瀬 晃, 坂本 章(他26名, 7番目), 一般財団法人日本規格協会, 「日本工業規格 赤外分光分析通則 JIS K 0117:2016 (平成28年3月改正)」, 2017, 印刷中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 章 (SAKAMOTO, Akira)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 90262146