

平成24年度
若狭研究室 冬の研究会
[第20回]

2013年 1月 12日・13日
静岡県 熱海温泉 ホテル アイオラ

参加者

坂口 喜生 (理研)

若狭研究室OB

石井 伸治

前山 智明

岡田 倫英

岩見 法之

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

村田 龍太郎 (M2)

石井 裕也 (M1)

吉岡 隼人 (M1)

篠塚 優峰 (B4)

発表プログラム

1. 環状ゲルモキサンの光化学反応

篠塚 優峰

2. イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果

石井 裕也

3. イリジウム錯体を用いた有機EL素子の

発光に対する磁場効果

吉岡 隼人

4. ジアリアルエテン類のフォトクロミック反応の研究

村田 龍太郎

5. 光化学反応によって誘起される時間分解

ファラデー回転信号検出の試み

矢後 友暁

環状ゲルモキサンの光化学反応

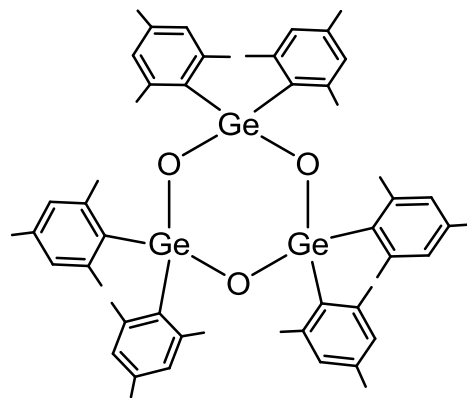
篠塚 優峰

【序論】

炭素と他の 14 族元素(ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛)を比較すると、同族でありながら物理的性質及び化学的性質が非常に異なっている。特に 14 族元素同士の σ 結合を持つオリゴマー及びポリマーは、光化学及び電気化学的に興味深い研究対象となっている。

その中でも環状ケイ素化合物の光化学的特性や反応性は精力的に研究されているが、環状ゲルマニウム化合物は対応するシランに比べて研究例が少なく、光反応における反応性や反応機構については未知の部分が多い[1]。

本研究は、アリール置換された六員環ゲルマニウム化合物である、ゲルモキサン(chart.1)の光化学反応をナノ秒過渡吸収法にて測定した。ゲルモキサンを光励起させることにより生じた中間体を適切な捕捉剤で捕捉することで、一連の反応機構の解明を目指す。



ゲルモキサン (chart.1)

【実験】

溶存酸素を取り除くため、THF 中のゲルモキサン(1 mM)を、Ar 置換を 25 分行った。その後、Nd:YAG レーザーの第四高調波(266 nm)を励起光、プローブ光はキセノンフラッシュランプとして、ナノ秒過渡吸収測定を行った。また、溶存酸素による影響を確かめる実験として、Ar 置換した試料と酸素存在下における試料を調整し、320 nm における減衰曲線測定を行った。また、試料溶液にメタノールを 10,20,40,60,80,100 μ L 加えたときの 320 nm における減衰曲線測定を行った。

【結果と考察】

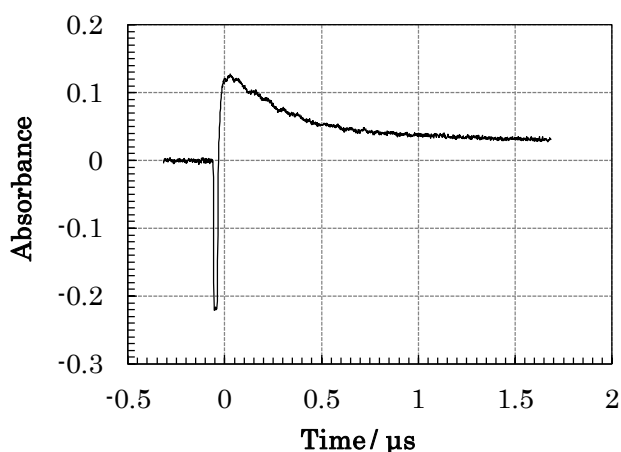


Fig.1 A(t) curve observed at 320 nm for the reaction of $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ in THF excited at 266 nm under argon atmosphere.

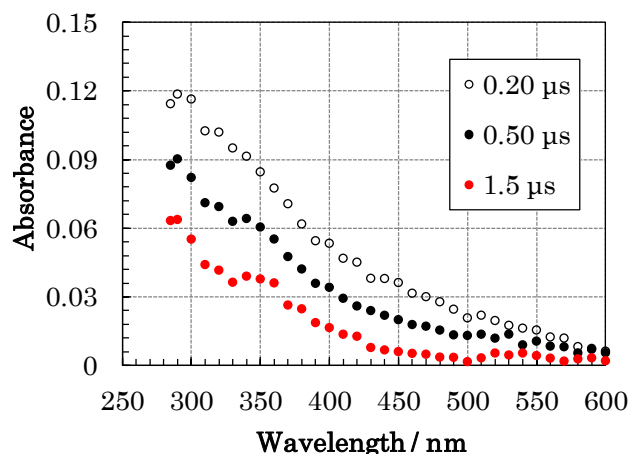


Fig.2 Transient absorption spectra of $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ in THF solution excited at 266 nm under argon atmosphere.

Fig.1 はゲルモキサンの THF 溶液における 320 nm での減衰曲線である。2 成分の減衰が観測され、1 つ目は速度定数 $3.0 \times 10^6 / \text{s}^{-1}$ で減衰する成分、2 つ目は一定の成分である。

Fig.2 の過渡吸収スペクトルから 320 nm 付近に特徴的な吸収が観測された。また、280-400 nm 付近に発光が観測された。これはレーザー励起により生じた、中間体の発光と考えられる。

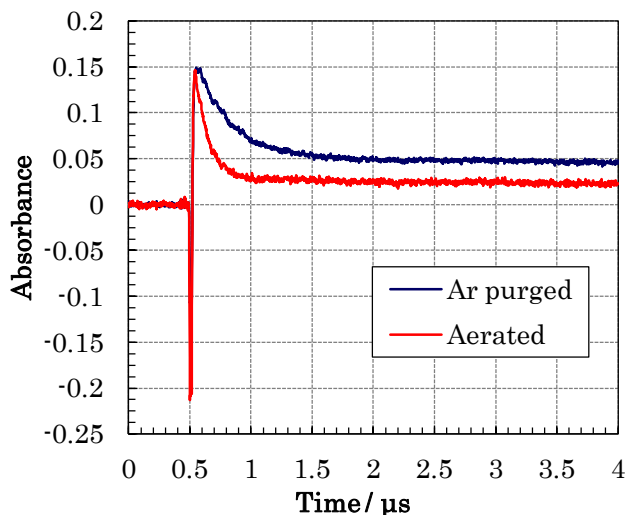


Fig.3 A(t) curves observed at 320 nm for the reaction of $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ in THF for presence of oxygen or not.

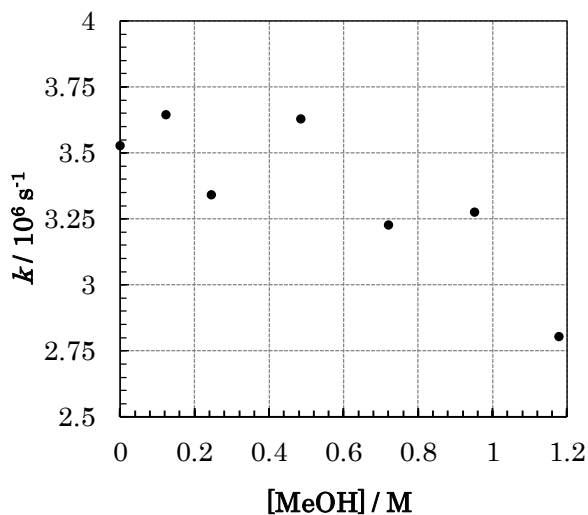


Fig.4 Methanol concentration dependence of decay rate constant of $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ in THF.

Fig.3 は THF 中のゲルモキサンの場合、アルゴン置換した試料と酸素存在下における試料を、266 nm で励起させた際の減衰曲線である(規格化されている)。寿命はそれぞれ $0.30 \mu\text{s}$ 、 $0.12 \mu\text{s}$ であった。短寿命成分は溶存酸素によって消光された。したがって励起三重項成分、もしくはラジカルだと考えられる。長寿命成分(一定成分)の生成量は酸素による影響があり、酸素存在下では減少した。これが逐次反応だとすると、この生成物は三重項由来のものと考えられる。

Fig.4 は試料中に加えたメタノールの濃度に対して、その減衰成分の速度定数 k / s^{-1} をプロットしたものである。各速度定数はメタノールの加えた量に比例して減少した。

【今後の予定】

ゲルモキサンの合成

過渡吸収により生じた中間体の帰属をする。適切な捕捉剤を用いて、観測された中間体の同定を行う。

【参考文献】

[1]高森裕也 オリゴゲルマンおよびオリゴシランの光化学反応—初期過程ならびに反応機構—, 平成17年度修士論文

イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果

12MC104 石井裕也

【序論】イオン液体はカチオンとアニオンからなる有機塩であり、不揮発性・電気伝導性・高デザイン性のような特異な性質がある。イオン液体は従来の有機溶媒のような均一な構造でなく、ナノスケールの不均一な構造（局所構造）があると考えられている。

磁場がラジカル対のスピンの相互作用すると、ラジカル対のスピンの変換が促進または抑制される。そうすると、散逸ラジカル収量に変化し、磁場効果が発現する。ここで、ラジカル対のスピンの相互作用はナノメートル範囲に限定されるため、磁場効果はラジカル対の近傍の環境を反映する。すなわち、磁場効果の測定によってラジカル対の近傍の環境を評価することができる。

すでに、当研究室では、イオン液体 N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホン）アミド（TMPA TFSA）、N,N,N-トリメチル-N-オクチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホン）アミド（TMOA TFSA）中のベンゾフェノン（BP）とフェノール（PhOH）の光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果を測定し、局所構造の詳細を報告した。

ここで、イオン液体中では、水素引き抜き反応で生成する中性ラジカル対と電子移動反応で生成するラジカルイオン対は異なる挙動を見せると考えた。

そこで、本研究では、イオン液体 TMPA TFSA、TMOA TFSA 中の BP と 1,4-ジアザビスクロオクタン（DABCO）の光誘起電子移動反応に対する磁場効果を測定し、光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果の結果と比較した。

【実験】ナノ秒過渡吸収法を用いた。サンプルの濃度は BP（10 mM）、DABCO（100 mM）、溶媒は TMPA TFSA、TMOA TFSA、アセトニトリル、ベンズニトリルを用いた。サンプルは測定前に十分に脱酸素を行なった。励起光は Nd:YAG レーザーの第三高調波、検出光は Xe アークランプを用いた。

【結果と考察】図 1 は TMPA TFSA 中の過渡吸収スペクトルである。600-700 nm の吸収は BP ラジカルアニオン（BP^{•-}）によるものと帰属した。

そこで、TMPA TFSA（73 cP）、TMOA TFSA（210 cP）中の BP^{•-}に対する磁場効果を調べた。図 2、3 はそれぞれ TMPA TFSA、TMOA TFSA 中の 690 nm での減衰曲線である。BP^{•-}の収量は 1.7 T の磁場を印加することで、TMPA TFSA 中で 1.5 倍、TMOA TFSA 中で 2.3 倍に増加した。

図 4 は相対収量 $R(B)$ ($= Y(B) / Y(0\text{ T}) = A(4\ \mu\text{s}, B) / A(4\ \mu\text{s}, 0\text{ T})$) の磁場依存性である。TMPA TFSA 中では、 $R(B)$ は 0.1 T までに急激に増加し、1.7 T までは 1.5 で一定に飽和した。一方、TMOA TFSA 中では、 $R(B)$ は 0.2 T までに急激に増加し、1.7 T までは 2.3 で一定に飽和した。この磁場効果は緩和機構によるものと解釈した。

ここで、比較のために、アセトニトリル（0.34 cP）、ベンズニトリル（1.24 cP）中の BP^{•-}に対する磁場効果を調べた。BP^{•-}の収量は 1.7 T の磁場を印加することで、アセトニトリル

中で 1.06 倍, ベンゾニトリル中で 1.12 倍に増加した。

以上の結果をまとめると, BP と DABCO の光誘起電子移動反応に対する磁場効果を説明するにはイオン液体の粘度が重要であると考えられる。一方, BP と PhOH の光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果を説明するにはイオン液体の局所構造 (マイクロ粘度) が重要である。すなわち, イオン液体中では, ラジカルイオン対と中性ラジカル対は異なる粘度を感じていると考えられる。

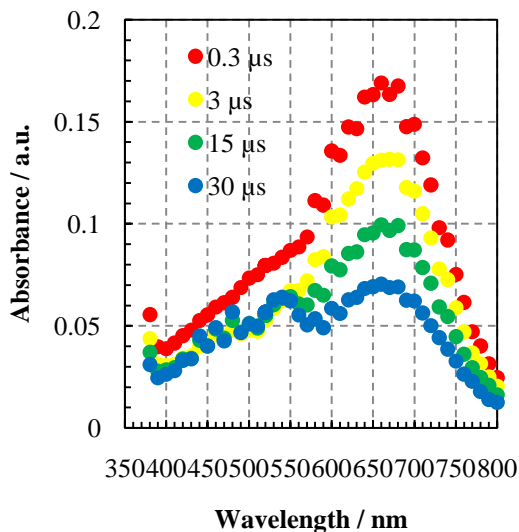


図 1 TMPA TFSA 中の過渡吸収スペクトル

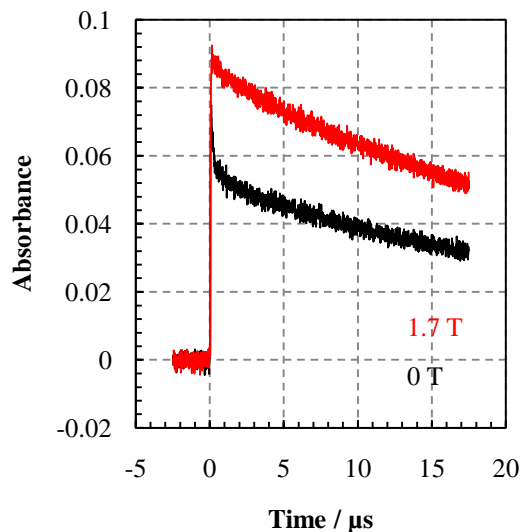


図 2 TMPA TFSA 中の 690 nm での減衰曲線

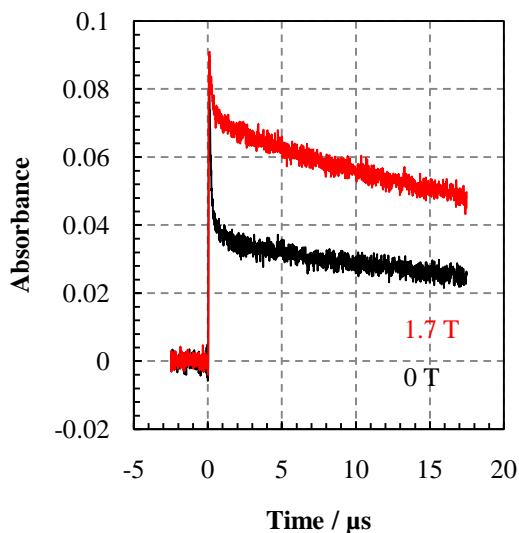


図 3 TMOA TFSA 中の 690 nm での減衰曲線

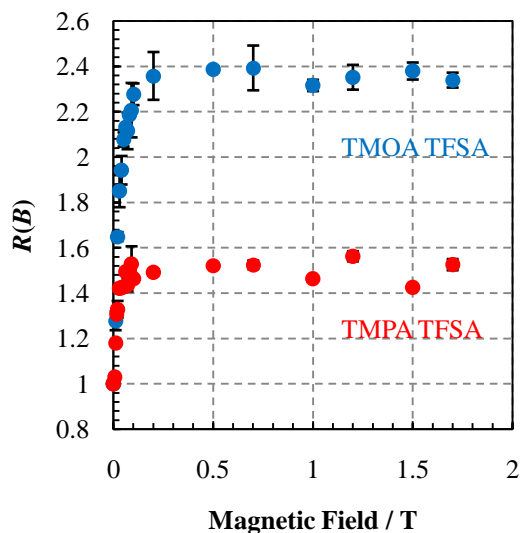


図 4 相対収量 $R(B)$ の磁場依存性

(1) T. Okada, T. Yago, T. Takamasu and M. Wakasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 3490-3497

(2) H. Tahara, H. Yonemura, S. Harada, A. Nakashima and S. Yamada, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *524*, 42-48

イリジウム錯体を用いた有機EL素子の 発光に対する磁場効果

M1 吉岡 隼人

【序論】

イリジウム錯体, トリス(2-フェニルピリジナート)イリジウム(III) (Ir(ppy)_3)を用いた有機EL素子の一つとして, Ir(ppy)_3 をドーピングしたポリ-9-ビニルカルバゾール(PVK)を発光層とするものが知られている。この素子の発光は Ir(ppy)_3 からのりん光と帰属されている。発光機構には, 大きく分けて下記の二つが考えられる。

- ① Ir(ppy)_3 上で直接キャリアが再結合, 励起子が生成し発光
 - ② PVK上でキャリアが再結合, 励起子が生成し, その後 Ir(ppy)_3 へエネルギー移動し発光
- しかし, どちらの機構も発光に寄与するため実験結果の解釈が複雑である。そこで本研究では, 発光に対する磁場効果をプローブとして, Ir(ppy)_3 を用いた有機EL素子の発光機構を解明することを目的とする。

【実験】

図1に用いたEL素子の構造を示す。酸化インジウムスズ(ITO)が蒸着されたガラス基板上に, 正孔輸送層としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS), 発光層としてPVKに Ir(ppy)_3 をドーピングしたものをスピコートにより積層し, 更にCa, Alを真空蒸着した。素子の発光面積は4 mm 平方とした。比較のためPVKと Ir(ppy)_3 の重量比が異なる素子を6種類作成した。これらの素子に電圧を印加し, 素子を流れる電流と発光輝度を測定することにより, 電流-電圧(I - V)特性と輝度-電圧(L - V)特性を得た。また, 外部磁場中での素子の発光強度を測定することによりEL素子の発光に対する磁場効果の検討を行った。磁場効果の測定では, 素子への電圧印加にパルス電圧(電圧 5.5 V, 幅 200 μs , 周波数 200 Hz)を用いた。

陰極 Al (100 nm)
Ca (5 nm)
発光層 PVK + Ir(ppy)_3 (100 nm)
正孔輸送層 PEDOT:PSS (100 nm)
陽極 ITO (100 nm)
ガラス基板

図1. 素子の構造
()内は膜厚

【結果と考察】

・EL素子の I - V , L - V 特性

素子に電圧8.0 V印加した時の電流と発光輝度の Ir(ppy)_3 の濃度依存性を表1に示す。

表1. 電流と発光輝度の Ir(ppy)_3 濃度依存性 (印加電圧8 V時)

Ir(ppy)_3 濃度 / wt%	電流 / mA	発光輝度 / cd m^{-2}
0	3.30	—
0.0514	2.30	646
0.102	0.598	362
0.514	0.0857	76.1
1.28	0.0344	40.5
3.29	0.0111	9.88

表1から Ir(ppy)_3 の濃度が増加すると電流と発光輝度は減少していることがわかる。 Ir(ppy)_3 は正孔のトラップとして働くことが報告されている^[1]。したがって、 Ir(ppy)_3 の濃度が増加すると Ir(ppy)_3 にトラップされる正孔は増加するはずである。その結果、電流と発光輝度は減少したものと考えられる。また、素子に流れる電流は、 Ir(ppy)_3 の濃度が小さいほど0 wt%の素子の近いことがわかる。 Ir(ppy)_3 がエネルギー移動によって発光する場合、流れる電流は0 wt%の素子と同程度になるはずである。したがって、 Ir(ppy)_3 の濃度が減少すると、②の機構の寄与は増加すると考えられる。

・発光に対する磁場効果

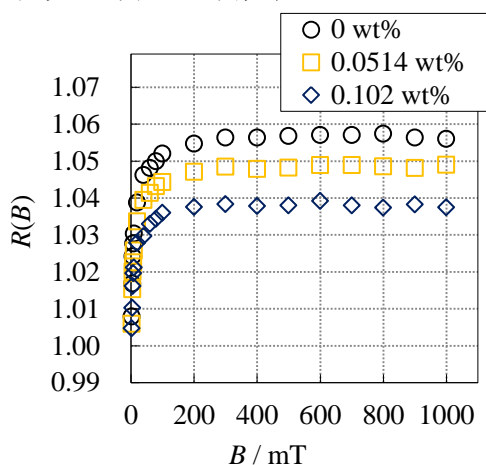


図2. PVKの発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性

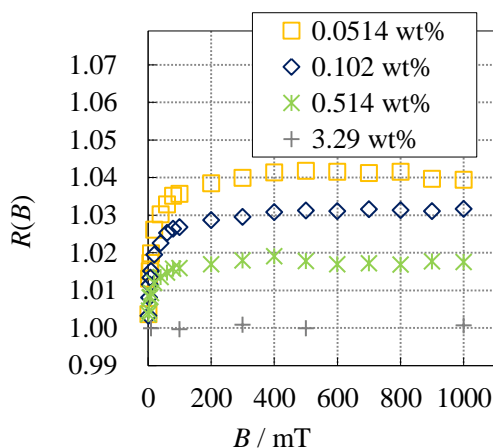


図3. Ir(ppy)_3 の発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性

※ここで B は磁場、 $R(B)$ は磁場 B 印加時の発光強度 $I(B)$ とゼロ磁場化における発光強度 $I(0)$ の比、 $I(B)/I(0)$ である。

図2はPVKの発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性を示す。図2から、PVKの発光は磁場を印加することにより増加したことがわかる。この結果は、キャリア対からPVKの三重項励起子が生成する速度は、PVKの一重項励起子が生成する速度よりも大きいことを示す^[2]。さらに図2からは、 Ir(ppy)_3 の濃度が増加するにつれ、PVKの発光の $R(B)$ が減少していることがわかる。この結果は、 Ir(ppy)_3 はキャリア対に対しても正孔のトラップとして働いていることを示す。

図3は Ir(ppy)_3 の発光に対するMFEの Ir(ppy)_3 濃度依存性を示す。本研究においては、 Ir(ppy)_3 上で直接キャリアの再結合が起こる①の機構による発光には、磁場効果が観測されないことが分かった。ここで、 Ir(ppy)_3 の濃度が小さい場合、 Ir(ppy)_3 の発光に対して磁場効果が観測されたことから、この場合の Ir(ppy)_3 の発光は主に②の機構によると考えることができる。また、観測された Ir(ppy)_3 の発光の $R(B)$ は1より大きく、同じ素子のPVKの発光の $R(B)$ よりわずかに小さいだけであった。PVKの三重項励起子からエネルギー移動が起こり、 Ir(ppy)_3 が発光する場合、 $R(B)$ は1より小さくなる。したがって、 Ir(ppy)_3 の濃度が小さい場合、 Ir(ppy)_3 へのエネルギー移動は、主にPVKの一重項励起子から起こっていると考えられる。

【参考文献】

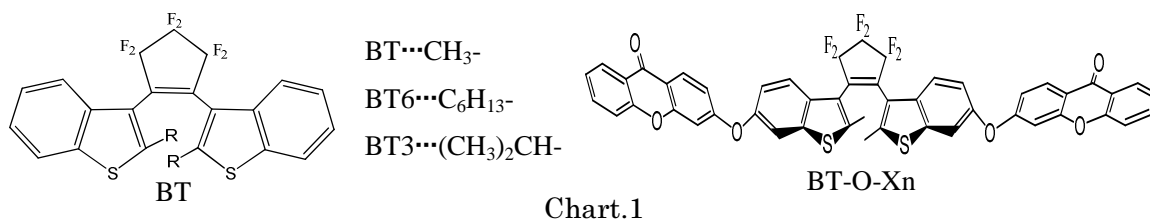
- [1] H. M. Liu, J. He, P. F. Wang, H. Z. Xie, and X. H. Zhang, Appl. Phys. Lett. **87**, 221103 (2005)
 [2] Y. Sakaguchi, Y. Iwasaki, H. Okimi, K. Fukuno, M. Asahi and M. Matsumura, Mol. Phys. **104**, 1719 (2006).

ジアリールエテン類のフォトクロミック反応の研究

○村田龍太郎・矢後友暁・若狭雅信

[序論] ジアリールエテン型フォトクロミック分子である 1,2-Bis(2-methyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentene(BT)の開環反応においては、2つのアリール基が平行となっているパラレル体(p-BT)と、2つのアリール基が平行となっていないアンチパラレル体(ap-BT)の2つのコンフォメーションが存在する。これら2つのコンフォメーションのうち、ap-BTのみが光閉環反応する。宮坂らは、ap-BTの励起三重項状態から、時定数 450 fs で閉環反応が進行することを明らかにした[1]。本研究では、BTの励起三重項状態からの反応機構を明らかにするために、ap-BTとp-BTの割合が異なるジアリールエテンを合成した。また、分子内エネルギー移動による閉環反応を検討するため、増感剤としてキサントン(Xn)とBTを連結させたジアリールエテンを合成した。ナノ秒過渡吸収法における三重項増感反応の観測により、両者の閉環量子収率を算出しダイナミクスの検討を行った。

[実験] BTの反応点炭素のメチル基の代わりに、ヘキシル基(BT6)とイソプロピル基(BT3)を持つジアリールエテンと、BTとXnの連結化合物(BT-O-Xn)を合成した(Chart.1)。光閉環反応をメタノール溶液中で、Nd:YAGレーザーを励起光、キセノンフラッシュランプを検出光としてナノ秒過渡吸収法により測定した。三重項増感剤としてキサントン(Xn)を用いて、第三高調波(355 nm)により、増感剤からのエネルギー移動を検討した。種々の三重項エネルギーを持つ三重項増感剤を用いて、ジアリールエテン類の三重項エネルギーを見積もった。更に、閉環反応が進行しているのかを定常光照射により確認した。三重項閉環量子収率を、ジアリールエテン類に対するXnの消光速度定数 $k_q \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から算出した。



[結果・考察] 直接励起で得られた減衰曲線から、酸素の有無により閉環体の生成量に変化が無いことが分かった。このことから、直接励起では励起三重項は環化反応に関与しないことが分かる。次にXnを用いた三重項増感反応を検討した。キサントンの励起三重項状態の速度定数に対する、添加したBT6の濃度から、消光速度定数 k_q を 5.0×10^9 程度と見積もった。得られた減衰曲線を解析したところ、600 nmにおける³Xn*の減衰速度定数と、520 nmにおける³BT6*の生成速度定数が一致した。更に、これに続く減衰成分の減衰速度定数が直接励起で得られた値と一致した。また、520 nmにおける減衰曲線を、ap-BT6から直接励起と同程度の時定数で閉環反応が進行する逐次反応としてシミュレーションしたところ、実験結果を再現できた(Fig.1)。また、過渡吸収スペクトルを作成したところ、BT6

の閉環体の吸収スペクトルと一致するものが得られた(Fig.2)。以上から、三重項エネルギー移動とそれに続くジアリールエテン類の閉環反応の進行が明らかになった。

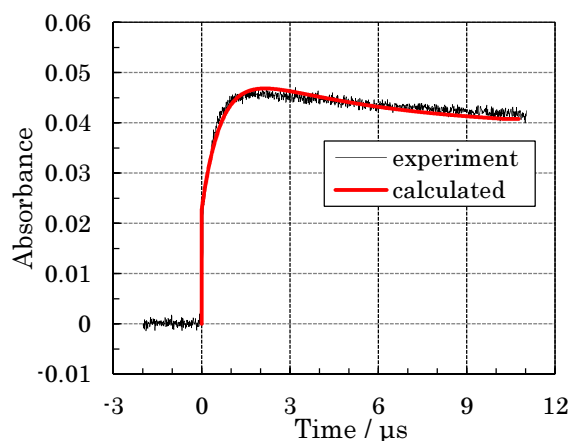


Fig.1 $A(t)$ curve observed at 520 nm for the reaction of Xn and BT6 in methanol solution under argon atmosphere.

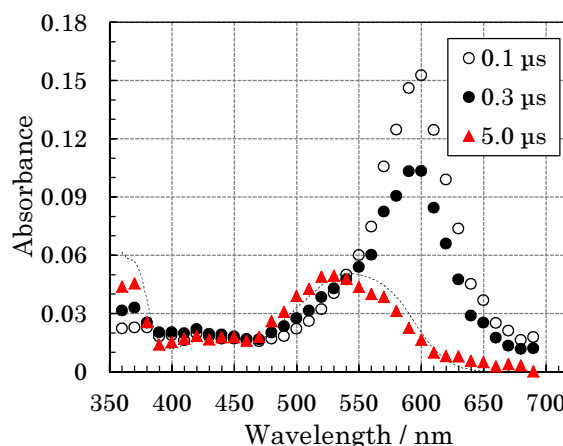


Fig.2 Transient absorption spectra observed for the triplet sensitization of Xn and BT6 in methanol solution under argon atmosphere

励起三重項エネルギー移動の効率を考慮して、三重項閉環量子収率を見積もったところ、直接励起と比較して高量子収率(ほぼ 1.0)が得られた。これは、BT6、及び BT3 の三重項エネルギーが 200 kJmol^{-1} 程度であることから、直接励起と比べて効率の良い環化反応が進行したものと考えられる。アンチパラレル体の割合と閉環量子収率の関係から、励起三重項経路でもアンチパラレル体から閉環反応が進行していると考えられる。多重度の異なる励起状態からの閉環反応について、電子状態はもちろんのことスピンの向きから励起一重項状態と励起三重項状態では、分子構造が異なる可能性がある。そこで、BT の励起三重項を経由する反応ポテンシャルエネルギー局面を計算中である。

この実験系では、均一溶媒中で BT と Xn を単独で反応させ、デクスター機構による三重項エネルギー移動による増感反応と考えてきた。連結化合物(BT-O-Xn)では、分子内エネルギー移動による BT の閉環反応の進行を検討するが、両者のメカニズムは異なり閉環量子収率も、連結系の方が低くなるのが考えられる。従って、一連の三重項エネルギー移動による BT の閉環量子収率は、どの系が好ましく、また光による副反応が起きないのかを詳細に考えて、連結する増感剤を選択する必要がある。

[今後の予定] BT の励起三重項状態を経由する反応ポテンシャルエネルギー局面の計算と、BT-O-Xn の閉環反応の詳細を検討する。

[1] Y. Ishibashi, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem.*, 2011, 115, 4265-4272

[2] R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, 84, 1336-1338

光化学反応によって誘起される時間分解 ファラデー回転信号検出の試み

(埼玉大院・理工) 矢後 友暁・若狭 雅信

An attempt to detect time-resolved faraday rotation signals induced by photochemical reactions
(Saitama Univ.) YAGO, Tomoaki; WAKASA, Masanobu

Abstract : Time-resolved Faraday rotation measurements have been reported on magnetic semiconductors and magnetization dynamics induced by the excitation polarized light have been observed. However there has been few reports on time-resolved Faraday rotation experiments subjected to magnetizations induced by photochemical reactions. Since the photochemical reactions often involve large electron spin polarization, it may be possible to detect the time resolve Faraday rotation signals originated from such larges electron spin polarization at room temperature. For this purpose, we have recently constructed a time resolved Faraday rotation instruments. The details will be discussed on the symposium.

Keywords : Faraday rotation; Time-resolved; Photochemical reactions ; Electron spin polarization

[序]これまで、時間分解ファラデー回転 (TR-FR) 測定は、磁性半導体など無機物質の超高速なスピンドYNAMIKSの研究に用いられてきた[1,2]。一方、時間分解磁気円二色性 (TR-MCD) 測定は、タンパク質のDYNAMIKSの研究に主に用いられてきた[3]。これまで TR-MCD 測定においては、電子スピンドYNAMIKSは考慮されておらずファラデーの A 項と B 項のみが議論されてきた。

光化学反応によって生成したラジカルにおいては、しばしば異常に大きな電子スピン分極 (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization: CIDEP) が生成することはよく知られている。この CIDEP は、主に磁気共鳴法により研究されてきた。磁気共鳴法は、感度が高く、スピン分極を精度よく観測できる。しかし、観測できる磁場領域が固定されるため、スピンドYNAMIKSなどの磁場依存性を議論できない。そこで、本研究では、TR-FR 測定装置を構築し、CIDEP の観測を試みた。

[測定装置] 図 1 に、本研究で構築した TR-FR 測定装置を示す。励起光にはナノ秒 Nd:YAG レーザー、プローブ光には直線偏光した cw-He-Ne レーザー ($\lambda=632.8\text{ nm}$) を用いた。サンプルを透過したプローブ光を、گرانレーザープリズムにより直交した二つの偏光成分に分離し、検出した。得られた二つの信号の差を差動増幅器により増幅することにより TR-FR 信号を得た。測定においては、励起光を照射しない条件で、FR 信号が 0 となるよう、波長板によりプローブ光の偏光条件を調整した。

サンプルには、すでに TR-MCD 信号の報告がなされている。亜鉛ポルフィリンを用いた[4]。観測された TR-FR 信号の詳細については当日議論する予定である。

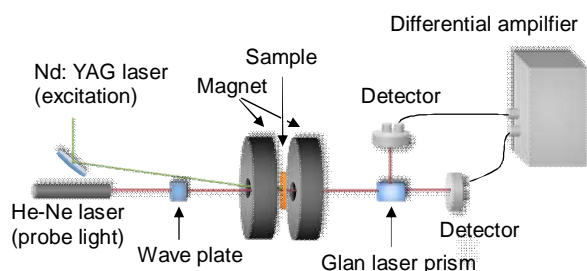


図 1 本研究で構築した TR-FR 測定装置の概略図

[1] S. Bar-Ad, I. Bar-Joseph, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2491-2494.[2] G. Salis, D. D. Awschalom, Y. Ohno, H. Ohno, Phys. Rev. B 64 (2001) 195304.[3] E. Chen, R. A. Goldbeck, D. S. Klinger, Methods 52 (2010) 3-11.[4] R. A. Goldbeck, T. D. Dawes, S. J. Milder, J. W. Lewis, D. S. Klinger, Chem. Phys. Lett.156 (1989) 545-549.