

# 時間分解赤外分光を用いた光機能性物質の動的構造解析

恩田 健

九州大学理学研究院(〒 819-0395 福岡市西区元岡 744)

## Dynamic Structural Analysis in Photofunctional Materials Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy

Ken ONDA

Faculty of Science, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

(Received July 30, 2021)

We reviewed three studies on photoexcited structural dynamics in photofunctional materials using time-resolved infrared spectroscopy. In thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes, we found that the structural change associated with intersystem crossing strongly affects TADF activity. In the transition metal complexes for CO<sub>2</sub> photoreduction, we showed that the steric hindrance in the excited state improves the photophysical properties for photocatalytic reactions in collaboration with time-resolved extended X-ray absorption fine structures. In a photoactive liquid crystal, we revealed the overall picture of photoexcited processes in combination with time-resolved electron diffraction.

**Key Words:** Infrared spectroscopy, Ultrafast spectroscopy, Photofunctional materials, EXAFS, Electron diffraction

### 1. はじめに

近年エネルギー問題や環境問題の解決を目指して、分子設計に基づいた様々な光機能性物質の開発が進められている。光機能性物質とは、光と物質の相互作用を利用して、物性のスイッチング、任意波長の発光吸収、高エネルギー物質の生成などの機能を実現するものである。これらの機能発現過程は、物質が光を吸収した後、熱平衡状態に達する間、時間的にはフェムト秒からミリ秒の10桁以上の時間にわたって起こっている<sup>1)</sup>。そのため、機能発現のメカニズムを理解し、それに基づいて分子設計を行うためには、非平衡状態にある分子の電子状態、構造を幅広い時間領域にわたり観測しなければならない。

現在、超短パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法を用いれば、時間分解能、測定時間領域の点では問題なくこのような測定が可能である。一方で、様々な形態、環境にある実際の光機能性物質を「その場観測」する技術は、依然として発展途上である。そのため高い時間分解能を持ちつつも幅広い物質系に適用可能で、なおかつ過渡的電子状態に加え構造情報も得られる測定手段の開発が強く求められている。我々は、時間分解赤外分光 (Time-resolved Infrared Spectroscopy: TR-IR) が、このような測定を実現できる最も有力な手段であると考え、様々な TR-IR 装置の開発およびそれを利用した光機能性物

質の観測を行ってきた<sup>2-16)</sup>。本稿ではその内、光機能と光励起構造変化の関係についての研究を中心に解説し、さらに相補的時間分解構造解析手段を用いた研究についても紹介する。

### 2. 時間分解赤外分光装置

Fig. 1には我々が開発した TR-IR 装置の概略図を示した。大元の光源にはチタンサファイア発信器(800 nm, 120 fs, 80 MHz)を用い、チャープパルス増幅器により増幅した出力(4 mJ/pulse, 1 kHz)を2つに分け、それぞれ別の光パラメトリック増幅器に通すことによって独立に

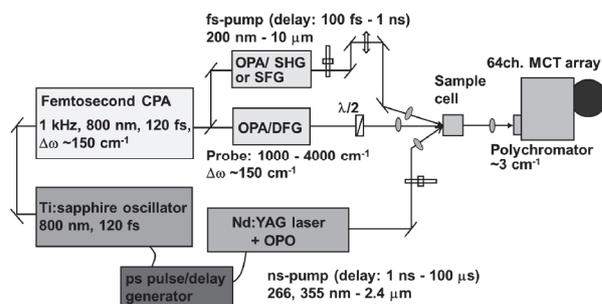


Fig. 1 Experimental setup of time-resolved infrared spectroscopy.

波長可変な近赤外光を得る。さらに一方で差周波発生を行いプローブ用赤外パルス、他方で高次高調波発生、和周波発生を行うことによりポンプ用紫外可視パルスを得る。ポンプ・プローブ光間の遅延時間は、光学的遅延回路(100 fs ~ 1 ns)によって得る。試料を透過または反射したプローブ光は焦点距離 19 cm の分光器によって分散させ、64 チャンネルのリニアアレイ赤外検出器を用いて赤外スペクトルを得る。これによって同時に  $150 \text{ cm}^{-1}$  の範囲のスペクトルを  $2\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  程度のエネルギー分解能で得ることができる。さらにより遅い時間領域測定のためのポンプ光として、ジッター 50 ps で電氣的に同期をとった Nd:YAG レーザー (1064 nm, 0.6 ns または 6 ns) の出力の高次高調波、光パラメトリック発信によって得た紫外可視光パルスを用いる。これらの方法によって 100 fs から 10 ms までの時間領域の赤外スペクトルを途切れなく測定できる。また赤外試料セルとしては、90 K まで冷却可能な液体フローセル、20 K まで冷却可能なクライオスタット、超高真空槽などを備え、あらゆる形態、環境の試料が測定可能となっている。

### 3. 有機 EL 発光体の項間交差過程と構造変化

このような TR-IR 装置を用いて光機能と構造の関係を明らかにした一例として、有機 EL 発光体を取り上げる<sup>14)</sup>。近年、有機 EL パネルの発光体として、熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) 物質が注目されている。これは、励起三重項—重項間の熱励起過程(逆項間交差)を利用し、重金属を用いずに 100% 近い発光効率で線幅の狭い発光を得ることができる物質である。しかし、励起状態における項間交差および逆項間交差速度が何によって支配されるかが依然として分かっておらず、実用的物質開発の課題となっている。そこで我々は、項間交差過程と動的分子構造変化の関係を TR-IR を用いて解析し、これらに強い相関があることを明らかにした。

Fig. 2 には、高い TADF 活性を示すことで知られるカルバゾール—ベンゾニトリル誘導体の一つ *o*-3CzBN (Fig. 2(a)) の TR-IR 測定の結果をまとめた。Fig. 2(b) は、光励起後 100 ns の TR-IR (上段) および DFT 計算による振動スペクトル (下段) である。一般に信頼性が低いといわれる DFT による励起電子状態計算であるが、このように複雑な TR-IR スペクトルを再現するように計算条件を決めることによってその信頼性を確保できる。この計算を元に  $S_0$  と  $T_1$  の構造の違いを比較したのが Fig. 2(c) である。さらに Fig. 2(d) には  $1300 \text{ cm}^{-1}$  付近の 2 ns から 200 ns のスペクトルの時間変化を示した。ここで、蛍光寿命測定から見積もられる一重項 ( $S_1$ )、三重項 ( $T_1$ ) 間の項間交差速度が 18 ns 程度であること考慮に入れると、2 ns のスペクトルは  $S_1$  に、200 ns は  $T_1$  に帰属される。さらに、スペクトルがこれらの中で大きく変化していることは、項間交差に伴い分子構造が大きく変化していることを示している。

我々はこのような測定、解析を異なる構造を持つ様々

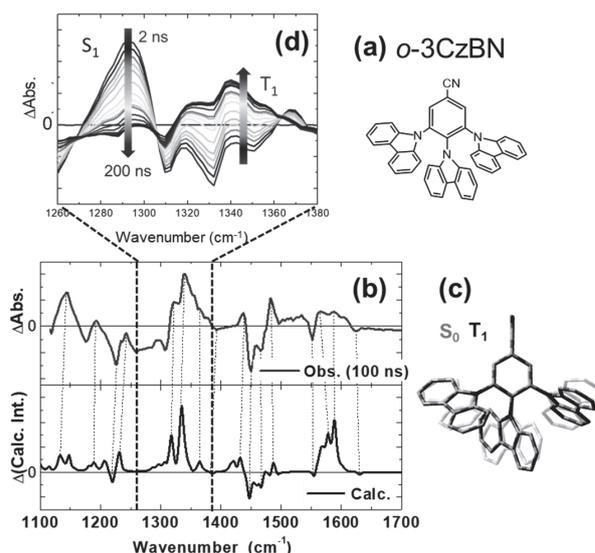


Fig. 2 (a) Molecular structure of *o*-3CzBN, (b) Observed (100 ns) and calculated TR-IR spectra, (c) Difference in geometry between  $S_0$  and  $T_1$  states, (d) Temporal evolution of TR-IR spectra.

な TADF 物質において行うことによって構造変化と光物性の関係を詳細に調べた。その結果、*o*-3CzBN のように項間交差に伴って大きな構造変化を起こす分子では逆項間交差速度が遅く、そのため TADF 活性が小さいことが判明した (Fig. 3(a))。一方、4CzBN のような構造変化が小さい分子では、逆項間交差速度が速く、TADF 活性が大きいことも分かった。この結果は、より高効率な TADF 型有機 EL 発光体を設計する上での一つの指針となる。

### 4. 遷移金属錯体の励起状態構造と光物理的性質

次に様々な光機能性物質において光増感剤として用いられる遷移金属錯体の励起状態構造と光物理的性質について研究した例を取り上げる<sup>10)</sup>。このような金属錯体における金属原子周りの原子位置は、広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) を用いることによって精度よく決めることができる。そこで、配位子の分子振動からその構造情報が得られる TR-IR と金属-配位子間の構造情報が直接的に得られる時間分解 EXAFS (TR-EXAFS) を用いて、希薄溶液中における金属錯体の励起状態構造を詳細

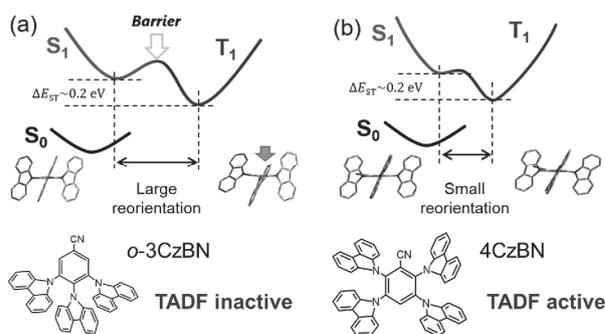


Fig. 3 Estimated potential curves and molecular geometries for (a) *o*-3CzBN and (b) 4CzBN.

に決定した。さらに得られた構造と、光増感剤の性能を決定づける吸収・発光波長、励起状態寿命、量子効率などの光物理的性質とを比較することによって、その関係を明らかにした。

Fig. 4には本研究の対象とした2つの金属錯体を示した。これらの錯体は、アリールホスフィンカルボニルレニウム錯体と呼ばれ、高効率なCO<sub>2</sub>光還元触媒系で使われるものである。このうちE<sub>t</sub>(2, 2)とラベルした錯体では、Re原子の上下に配位したP原子にそれぞれ1つのエチル基と2つのフェニル基が結合しており、(3, 3)では、P原子に3つのフェニル基が結合している。これらの錯体における最低電子励起状態(S<sub>1</sub>およびT<sub>1</sub>)は、中心金属とジイミン配位子(dmb)間の電荷移動(MLCT)状態であることが知られている。そのため、Pを介したフェニル基の数はMLCT状態にほとんど関与しない。このことは、(TD-)DFTによる分子軌道計算によっても確かめられている。そのため、基底状態(S<sub>0</sub>)と一重項励起状態(S<sub>1</sub>)間の遷移である吸収波長はE<sub>t</sub>(2, 2)が403 nm、(3, 3)が402 nmとほとんど変わらない。にもかかわらず、三重項励起状態(T<sub>1</sub>)からの発光波長は、E<sub>t</sub>(2, 2)の622 nmに対して、(3, 3)が600 nmとかなり短波長になっている。さらに発光寿命は(3, 3)の方が倍ほど長い(Fig. 4)。このように、(3, 3)のT<sub>1</sub>がより高エネルギーに存在し、なおかつ長寿命であることは、一般にT<sub>1</sub>を経由して起こる光増感反応にとって(3, 3)が有利であることを示している。実際に(3, 3)はCO<sub>2</sub>光還元活性を示すが、E<sub>t</sub>(2, 2)は示さない。

このように励起状態の電子的性質がほとんど変わらないにも関わらず光物理的性質が大きく異なる原因は、励起状態の構造の違いであると予想される。そこで、TR-IRとTR-EXAFSおよびDFT計算を用いて、それぞれの詳細な励起状態構造の解析を試みた。Fig. 5(a)は、3 mM アセトニトリル溶液の(3, 3)の100 psにおけるTR-IRスペクトルとそのDFT計算によるシミュレーション(T<sub>1</sub>とS<sub>0</sub>の差スペクトル)を比較したものである。一方、Fig. 5(b)は(3, 3)の100 psにおけるTR-EXAFSとそのフィッティング関数を示している。さらにTR-IR

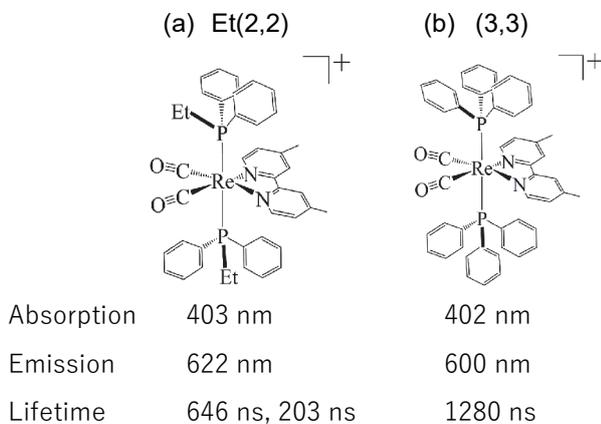
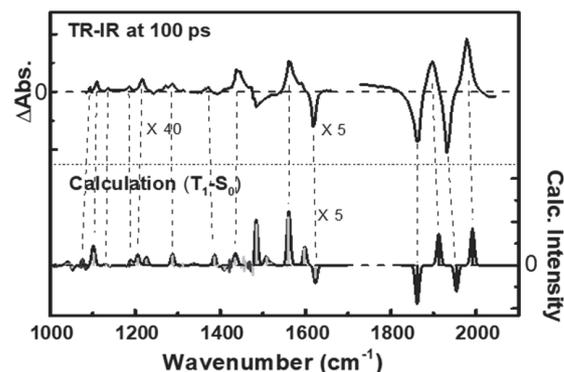


Fig. 4 Molecular structures and photophysical properties of aryl-phosphine Re (I) carbonyl complexes: (a) E<sub>t</sub>(2, 2) and (b) (3, 3).

### (a) TR-IR



### (b) TR-EXAFS

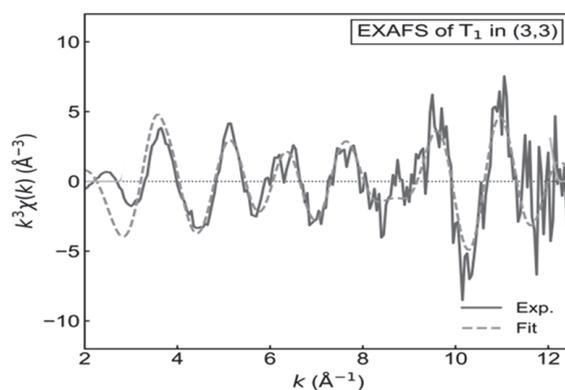


Fig. 5 (a) Observed (100 ps) and calculated TR-IR spectra of (3, 3). (b) Observed TR-EXAFS (100 ps) and its fitting function of (3, 3).

とDFT計算との比較により得られたT<sub>1</sub>の最適化構造とTR-EXAFSから得られたReと最近接原子との間の距離が良い一致を示したことから、高い精度でT<sub>1</sub>の立体構造を決定できたと判断した。

Fig. 6は、E<sub>t</sub>(2, 2)と(3, 3)の得られた立体構造をフィリングモデルで比較したものである。この図を詳細に見るとE<sub>t</sub>(2, 2)では、1つのフェニル基(Ph)がdmb-Re-CO<sub>2</sub>面に対して平行、他方は垂直についているのに対して、(3, 3)では、3つのフェニル基が全て同面に対して垂直と平行の中間的配置を取っているのがわかる。このことは、(3, 3)ではフェニル基間の立体反発によって不安定な配置を取らざるを得なくなっていると考えれば説明できる。さらに、この効果によって励起状態のポテンシャルが浅くなることを考慮に入れば、(3, 3)のT<sub>1</sub>が(2, 2)に比べて高エネルギー(短発光波長)に位置することや(本稿では示さないが)(3, 3)のフェニル基が光励起によって大きく回転するという実験事実をうまく説明できる。さらに(3, 3)の発光寿命がE<sub>t</sub>(2, 2)に比べて倍長いという実験事実も、この(3, 3)の浅いポテンシャルによってフェニル基が大きく回転し、その効果によって基底状態ポテンシャルとの振動波動関数の重なり(フランク・コンドン因子)が小さくなり、無輻射緩和速度が遅くなっていると考えれば説明できる。

この成果は、測定が難しい希薄溶液中の遷移金属錯体

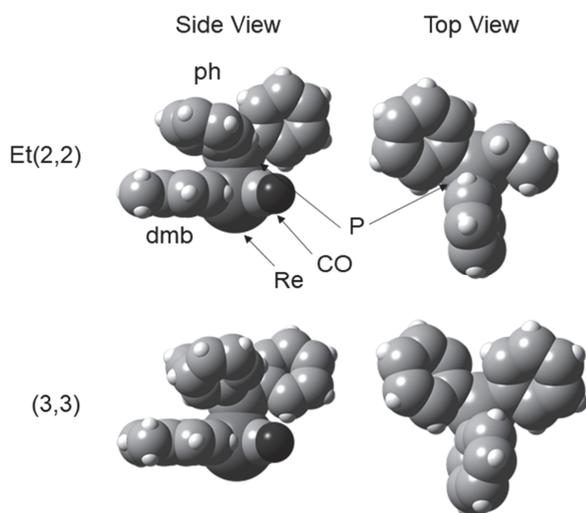


Fig. 6 Filling models of optimized geometries of  $E_1(2,2)$  and  $(3,3)$ .

の励起状態構造を、相補的な動的構造解析手段である TR-IR と TR-EXAFS を用いて決定した最初の例である。さらに、このような錯体の光物理的性質を考える際、励起状態の電子的性質に加え、立体構造も考慮に入れる必要があることも示している。

### 5. 光応答性液晶の光誘起構造変化

液晶のような柔らかい構造を持つ固体においても光励起に伴う構造変化と光機能の関係は重要である。しかしながら、このような周期性の乱れた固体における過渡的構造を調べることは困難である。ここでは、光応答性液晶において、構成分子の励起状態構造を TR-IR と DFT 計算によって決定し、一方分子の集合構造を時間分解電子線回折 (TR-ED) と分子動力学 (MD) 計算によって決定した研究について紹介する<sup>13)</sup>。

Fig. 7 には本研究で対象とした光応答性液晶の液晶構造と構成分子の構造を模式的に示した。この構成分子の中心部 (cyclooctatetraene) が紫外光を吸収することによって分子構造が変化し、液晶構造全体にも影響を及ぼす。この変化を TR-IR と TR-ED で観測した。Fig. 8(a) は、

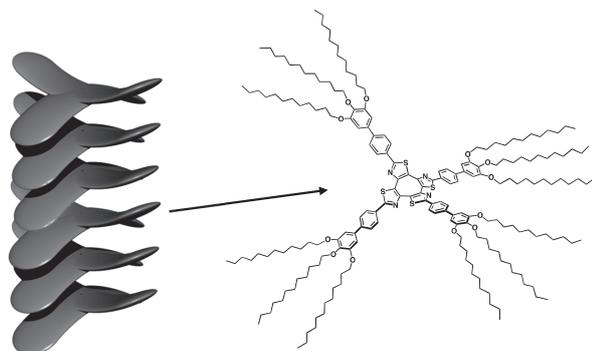


Fig. 7 Schematic structure of columnar liquid crystal and its constituent molecule.

この試料に 267 nm の紫外光を照射した後、100 ps 後に測定した TR-IR スペクトルとその DFT 計算を用いたスペクトルシミュレーションである。これらが良い一致を示すことから、この計算は十分高い精度で行われているとみなすことができる。この計算で得られた  $T_1$  の最適化構造の中心部分を示したのが Fig. 8(b) である。この結果は、光励起状態でこの構成分子の中心部が平面構造を取っていることを示している。一方、基底状態では、Fig. 7 で模式的に示したように、サドル型構造を取っている。この三重項励起状態における平面化は、Baired 則と呼ばれる Hückel 則に似た三重項芳香族性を推定する規則で説明できる。

次に TR-ED を用いて紫外光照射後の液晶構造の変化を観測した。Fig. 9(a) は、紫外光照射前の電子線回折パターンおよび照射後のパターン変化を示している。このようなリング状のパターンおよびその変化は、液晶内に何らかの秩序構造があり、その構造が光励起により変化することを示している。この構造を明らかにするために MD 計算を行い、回折パターンとの比較を行った。Fig. 9(b) には、光励起後 500 ps の実測と MD 計算の回折強度変化を横軸波数 ( $Q$ ) としてプロットしたものである。これ

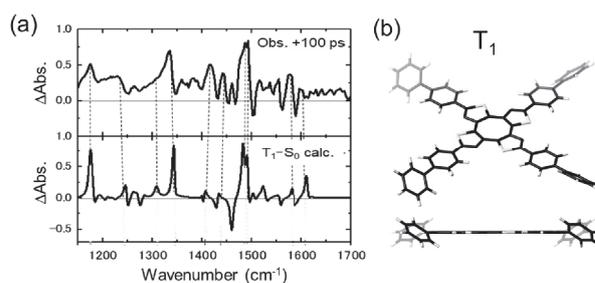


Fig. 8 (a) Observed (100 ps) and calculated TR-IR spectra of the liquid crystal sample. (b)  $T_1$  optimized geometry of the center part in the constituent molecule.

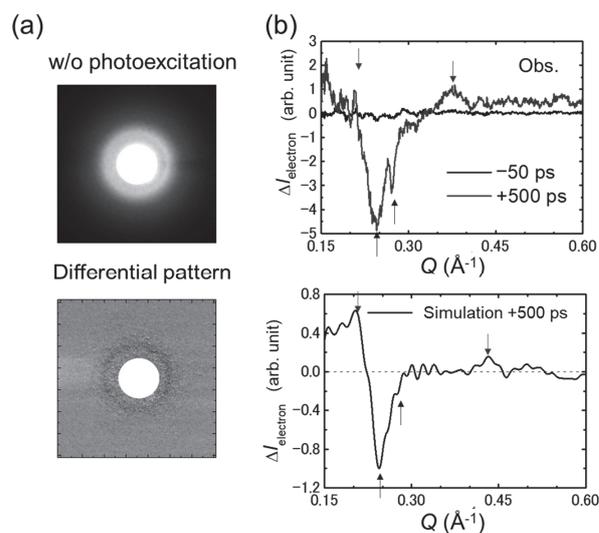


Fig. 9 (a) Electron diffraction patterns before and after the photoexcitation. (b) Observed and calculated difference diffraction intensities at 500 ps.

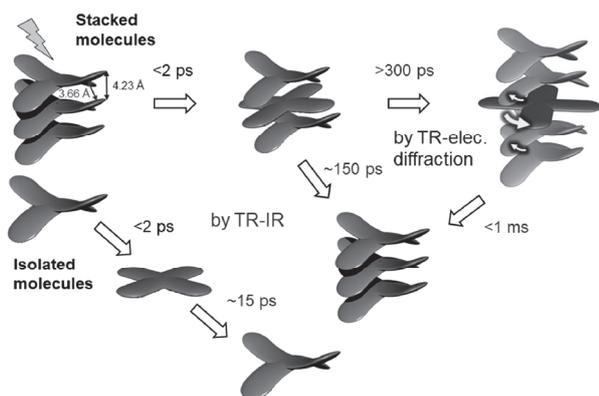


Fig. 10 Structural dynamics in photoactive liquid crystal.

らの結果が良い一致を示したことから、MD 計算によって得られた構造が実際の構造を良く反映しているとみなすことができる。

以上の結果を総合的に評価することによって、この液晶における光励起後に起こる構造変化の全体像を Fig. 10 のように明らかにした。まず光照射によって一部の分子が励起され、2 ps 以内に平面構造をとる。その後の挙動は、液晶中に同時に存在する孤立した分子と積み重なった分子で異なる。孤立した分子は、そのまま 15 ps 程度で基底状態の構造へ緩和する。一方、積み重なった分子では、分子間相互作用による安定化のため励起平面構造がより長い寿命をもち 150 ps 程度で基底状態に戻る。さらに一部の励起分子は、回転することによってさらに安定な構造へ 300 ps 程度かかって変化する。この構造は、ナノ秒以上の寿命を持つが、測定の繰り返し間隔の 1 ms 以内には基底状態へ緩和する。この成果は、液晶におけるピコ秒領域で起こる現象を初めて分子レベル明らかにしたものであり、TR-IR および TR-ED がこのようなソフトマターの動的構造解析に強力な手段となることも示している。

## 6. 今後の展望

時間分解赤外分光は、この他、分子性導体<sup>2-4)</sup>や超分子錯体<sup>11,12)</sup>、有機無機複合体<sup>9)</sup>、酸化グラフェン<sup>16)</sup>など様々なタイプの光機能性物質の動的構造解析に適用可能である。また本稿で示したように相補的時間分解構造解析との相性も良い。そのため、今後、光機能性材料開発の現場に広く普及してゆくことが期待される。しかし一方で、超短パルスレーザーや赤外光の取り扱いの難しさがその普及を妨げる一つの要因となっており、今後、高

安定、高繰り返し赤外レーザー、高感度多チャンネル赤外検出器、光学系のコンピューター制御などの開発により、多くの人が手軽に扱える装置の開発が期待される。

## 謝辞

本研究を行うにあたり特にお世話になった下記の方々に感謝の意を表します。3章 九州大学、西郷 将生氏、宮田 潔志博士、中野 谷一准教授、安達 千波矢教授、4章 東京工業大学、石谷 治教授、高エネルギー加速器研究機構、野澤 俊介准教授、足立 伸一教授、5章 京都大学、斎藤 尚平准教授、筑波大学、羽田 真毅准教授、重田 育照教授。また本研究は、JSPS 科研費 JP17H06375 および JP20H05106 の助成を受けたものである。

## 参考文献

- 1) 恩田 健: 時間分解赤外分光 光化学反応の瞬間を診る(化学の要点シリーズ 39 日本化学会編(共立出版, 東京, 2021)。
- 2) N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Hiramatsu, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and K. Onda: *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 5892.
- 3) N. Fukazawa, T. Tanaka, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Yamamoto, M. Tamura, R. Kato, and K. Onda: *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 13187.
- 4) K. Onda, H. Yamochi, and S. Koshihara: *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 3494.
- 5) T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, and K. Onda: *Inorg. Chem.* **53** (2014) 2481.
- 6) T. Mukuta, S. Tanaka, A. Inagaki, S. Koshihara, and K. Onda: *Chemistry Select* **1** (2016) 2802.
- 7) S. Tanaka, K. Takahashi, M. Hirata, M. Yagi, and K. Onda: *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **313** (2015) 87.
- 8) S. Tanaka, Y. Matsubara, T. Asatani, T. Morimoto, O. Ishitani, and K. Onda: *Chem. Phys. Lett.* **662** (2016) 120.
- 9) S. Sato, S. Tanaka, K. Yamanaka, S. Saeki, K. Sekizawa, T. Morikawa, and K. Onda: *Chem. Eur. J.* **27** (2021) 1127.
- 10) Y. Shimoda, K. Miyata, M. Funaki, T. Morimoto, S. Nozawa, S. Adachi, O. Ishitani, and K. Onda: *Inorg. Chem.* **60** (2021) 7773.
- 11) K. Kamogawa, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, Y. Yamazaki, Y. Tamaki, and O. Ishitani: *Chem. Sci.* **12** (2021) 9682.
- 12) Y. Yamazaki, K. Ohkubo, D. Saito, T. Yatsu, Y. Tamaki, S. Tanaka, K. Koike, K. Onda, and O. Ishitani: *Inorg. Chem.* **58** (2019) 11480.
- 13) M. Hada, S. Saito, S. Tanaka, R. Sato, M. Yoshimura, K. Mouri, K. Matsuo, S. Yamaguchi, M. Hara, Y. Hayashi, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 15792.
- 14) M. Saigo, K. Miyata, S. Tanaka, H. Nakanotani, C. Adachi, and K. Onda: *J. Phys. Chem. Lett.* **10** (2019) 2475.
- 15) Y. Shimoda, K. Miyata, M. Saigo, Y. Tsuchiya, C. Adachi, and K. Onda: *J. Chem. Phys.* **153** (2020) 204702.
- 16) M. Hada, K. Miyata, S. Ohmura, Y. Arashida, K. Ichianagi, I. Katayama, T. Suzuki, W. Chen, S. Mizote, T. Sawa, *et al.*: *ACS Nano* **13** (2019) 10103.