



光応答性有機結晶による近赤外-可視波長変換と光スイッチングを実現 ～極性結晶の光誘起“固-液”相転移を利用する光コンピューター要素技術～

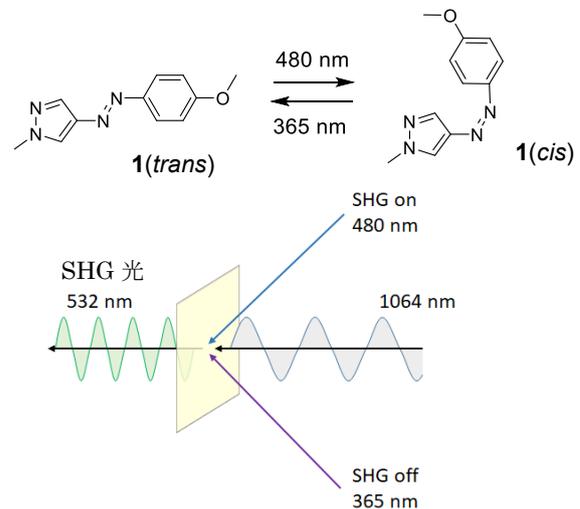
九州大学大学院工学研究院の君塚信夫教授、永井昌樹大学院生、森川全章助教らは、光信号に
応答する分子が反転対称性を持たない極性結晶*1を自発的に形成し、かつ結晶中で光異性化*2する
ことにより結晶が液化すること、さらにこの光誘起“固-液”相転移現象を利用して光第二高調
波発生を他波長光でスイッチする光論理ゲート機能を持つ分子システムの開発に成功しました。

π 共役電子系を持つ有機分子は、分子設計の自由度が高く、無機結晶材料に比べて大きな非線
形分極を示しうることから、SHG (Second Harmonic Generation: 光第二高調波発生)*3材料、さら
に光コンピューター要素技術への応用が期待されています。有機分子がSHG特性を示すためには、
分子が電気双極子を持ち、反転対称性をもたない極性結晶が得られることが必要です。ところが、
ほとんどの有機分子結晶は対称中心を持ち、分子が一方向に配向した極性結晶が得られる例は極
めて限られます。また、巨視的な異方性を有する極性結晶薄膜の作製技術や、光を用いてSHG特
性をスイッチする光論理ゲート機能を持つ安定な有機SHG材料は得られていませんでした。

本研究では、溶液中で極性結晶を自発的に形成する化学的に安定な光応答性分子を見だし、
気-水界面で巨大な極性結晶薄膜を形成することや、固体結晶膜において近赤外光 (1064 nm) を
可視SHG光 (532 nm) に変換するとともに、光誘起“固-液”相転移に基づき可逆的にon-offス
イッチすることに成功しました。今後は光論理ゲートなど、光コンピューターの要素技術開発に
貢献することが期待されます。

本研究成果は、2020年12月21日付でドイツの国際学術誌「Angewandte Chemie International
Edition」にオンライン掲載されました。日本学術振興会科学研究費 (JP20H05676, JP16H06513)、
小笠原科学技術振興財団、積水化学「自然に学ぶものづくり」研究助成の支援により行われまし
た。

研究者からひとこと：私たちが光誘起イ
オン結晶-イオン液体相転移現象を利用
した高密度 Molecular Solar Thermal
Fuel (超分子光蓄熱) や、分子組織化フォ
トン・アップコンバージョンの開発等で
培った分子組織化技術を、光コンピュー
ティングの要素技術である光論理ゲート
機能の発現に展開できました。引き続き、
未来社会の課題解決に資する「分子シ
ステム化学」の開拓と展開を目指します。



(参考図) 光応答性分子からなる極性結晶膜
により、近赤外光から可視光へのSHGを他波
長光によりon-offスイッチすることに成功



(左から) 君塚、永井、森川

【お問い合わせ】九州大学 大学院工学研究院 主幹教授 君塚 信夫
TEL : 092-802-2832
Mail : kimizuka.nobuo.763@m.kyushu-u.ac.jp

■研究背景

半導体素子を CPU とし、電子の動きに基づく信号の「on」「off」で演算処理する現在のコンピュータは情報処理能力の向上に限界があり、原子・分子の量子力学的な性質を利用する「量子コンピュータ」の開発が注目されています。光子の物理的特性の有効利用に基づく情報処理システム“光コンピュータ”は、量子ビットの演算方法の開発が鍵とされていますが、光による局所的な分子制御に基づく光—分子情報処理技術の開発は、光コンピュータの分子技術として重要と考えられています。

π 電子系をもつ有機分子は、分子設計の自由度が高いことから、フォトクロミック材料、フォトン・アップコンバージョン材料、有機 EL 材料をはじめ、光エネルギーの変換材料に広く応用されています。また π 電子系有機分子は、無機結晶材料に比べて大きな非線形分極を示しうることから、SHG (Second Harmonic Generation: 光第二高調波発生) 材料への応用が検討されてきました。有機分子が SHG 特性を示すためには、①電気双極子⁴、②高い光安定性を有し、さらに③反転対称性をもたない極性結晶が得られることが必須であり、さらにこれを光—分子情報処理技術に展開するためには、④薄膜化技術や⑤SHG の光スイッチング機能が必要となります。一方、ほとんどの有機分子結晶は対称中心を持ち、一方向に配向した極性結晶が得られる例は極めて限られます。そこで、光応答性を示す極性分子を側鎖に含む高分子や、高分子と極性分子の混合試料に高電場を印加するポーリング配向処理、あるいはラングミュア・プロジェクト (LB) 法などの分子集積技術によって、光応答性を有する双極子分子の巨視的配向を制御し SHG を発現させようとする試みが行われてきました。光応答性官能基としては、主にアゾベンゼン基が検討されてきましたが、ポーリング配向処理した高分子膜中で次第に分子の配向がランダム化し SHG 特性が失われる問題、高密度の分子集合体中ではアゾベンゼンの光応答性 (*trans*→*cis* 光異性化) が進行しない問題、*cis* 型アゾベンゼンは常温で *trans* 体に戻りやすく、安定した双安定性を示さない など、既存の化学技術では未解決でした。

■内容

そこで本研究では、*trans*→*cis* 光異性化特性を示し、かつ *cis* 体の熱力学的安定性が高いことが近年報告されたアリルアゾピラゾール⁵ 誘導体を探索した結果、化合物 1 (*trans*) が自発的に極性結晶を形成すること (図 1) を見いだしました。通常、有機結晶は反転中心をもつ結晶を形成し、自発的に極性結晶を形成する例は限られます。単結晶 X 線構造解析の結果、化合物 1 (*trans*) においては、ピラゾール環の N 原子と隣接 1 (*trans*) 分子のメトキシ基 (メチル基) との間に水素結合が形成されており、この分子間水素結合が、双極子を一方向に配列した極性結晶の構造に寄与しているものと考えられます。

また 1 (*trans*) 結晶に 365 nm の紫外光を照射すると、結晶状態で *trans*→*cis* 光異性化反応が進行する結果、結晶が液体化すること (図 2a→b)、また 1 (*cis*) に 470nm の可視光を照射すると 1 (*trans*) に戻り、可逆的に結晶化すること (図 2b→c) を見いだしました。

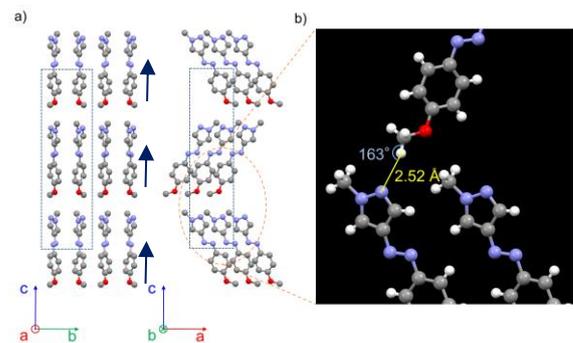


図 1. 1 (*trans*) の単結晶 X 線構造解析結果
a) a 軸に沿った結晶構造 b) b 軸に沿った結晶構造
c) ピラゾール環の N 原子と隣接 1 (*trans*) 分子のメチル基との間に働く水素結合

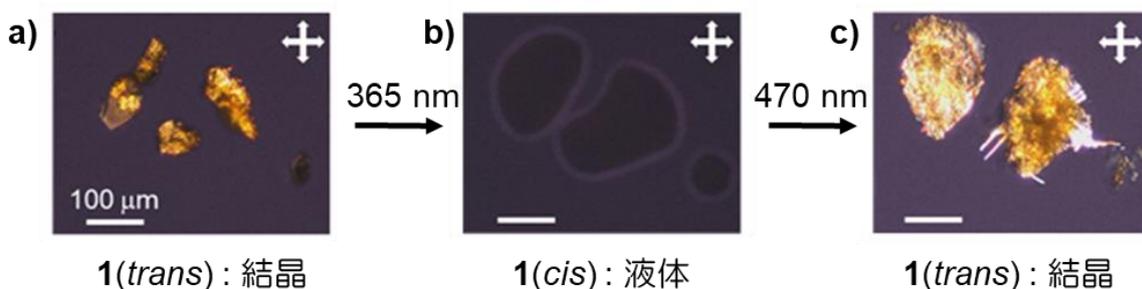


図 2. 粉末結晶 1 の偏光顕微鏡写真。a) 1 (*trans*): 結晶状態 b) 1 (*cis*): 液体状態 c) 1 (*trans*): 結晶状態。1 (*trans*) 結晶 (a) に紫外光 (365 nm、30 分) を照射すると *trans*→*cis* 光異性化が起こり、光誘起結晶—液体相転移が起こる (a→b)。1 (*cis*) に可視光 (470 nm、120 分) を照射すると 1 (*trans*) に戻り、可逆的に結晶化が起こる (b→c)。等方的な液体状態 (b) においては、サンプルの上下に固定された偏光子が直交しているため、光を通さず暗く見える。

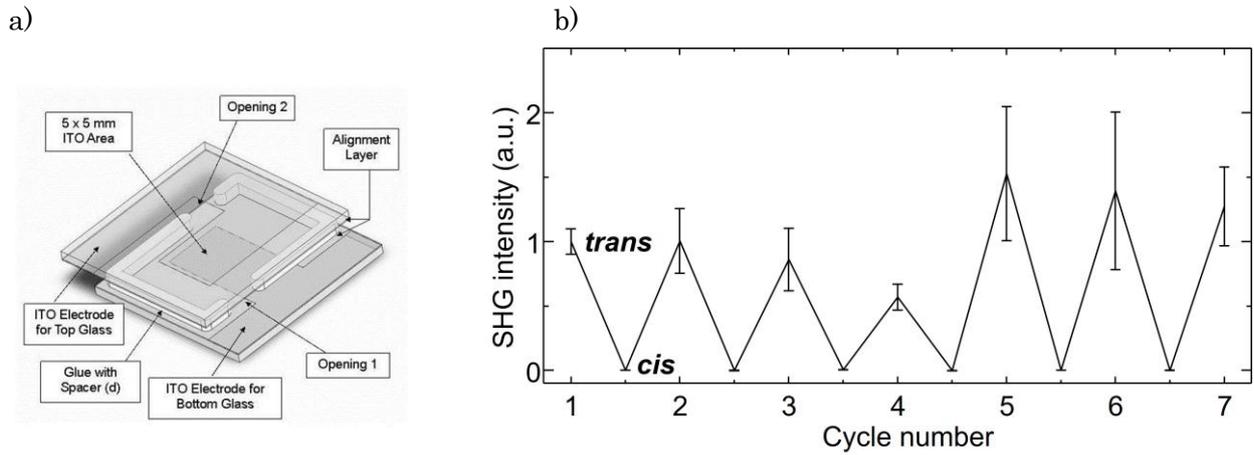


図 3. a) 薄膜セルの構造 (厚み 20 μm) b) $1(\text{trans}) \rightarrow 1(\text{cis})$ の光異性化の繰り返しサイクルにおける SHG (532 nm) 強度の変化。サンプルの異なる位置で SHG 強度を測定しているため SHG 強度に分布がみられるが、可逆的な ON (*trans*) -OFF (*cis*) スwitching が達成された。

次に、 $1(\text{trans})$ が反転対称性のない極性単結晶を自発的に与えることから、二次的非線形光学効果の一つである第二高調波発生 (SHG) の検討を行いました。 $1(\text{trans})$ 結晶に紫外光 (365 nm) を照射して光液化した $1(\text{cis})$ 液体を薄膜セル (図 3a) に封入し、さらに可視光 (480 nm) を照射して薄膜セル内で $1(\text{trans})$ の結晶を再形成させました。この $1(\text{trans})$ に 1064 nm のレーザーを試料に照射したところ、波長が半分の 532 nm の SHG 光が観測され (図 3b, cycle number 1)、薄膜セル内における液体 (*cis*) \rightarrow 結晶 (*trans*) 光相転移によっても、極性結晶が自発的に形成されることが判りました。次に 365 nm の光照射により $1(\text{trans})$ 結晶を $1(\text{cis})$ 液体に変化させると、SHG 強度は消失し (cycle number 1.5)、続けて可視光 (480 nm) を照射して $1(\text{trans})$ を再形成させると、SHG 強度は再び回復しました (cycle number 2)。このように、紫外光 (365 nm) -可視光 (480 nm) の照射サイクルを繰り返すことによって、SHG 強度を可逆的に ON-OFF スwitching することができました (図 3b)。

このように、 $1(\text{trans})$ は分子間水素結合と結晶空間を充填する自己組織化特性を有することにより、分子の電気双極子モーメントの方向が揃った密度の高い極性結晶構造を自発的 (自己組織的) に与えます。また密な結晶状態であるにも関わらず可視光照射に伴い *trans* \rightarrow *cis* 光異性化を示し、 $1(\text{cis})$ 液体を与えました。この発見は、光誘起結晶-液体相転移現象を、光第二高調波 (SHG) 発生に結びつけた初めての例です。

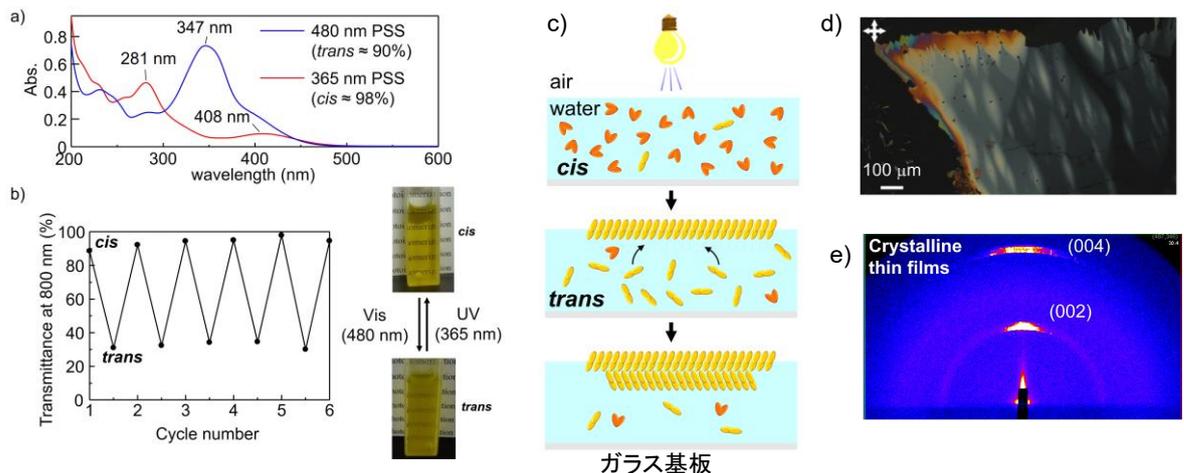


図 4. a) $1(\text{trans})$ (青)、 $1(\text{cis})$ (赤) の水溶液中における紫外-可視吸収スペクトル ($[1] = 50 \mu\text{m}$)。 b) 可視光 (*cis* \rightarrow *trans*)、紫外光照射 (*trans* \rightarrow *cis*) にともなう水溶液の光透過性変化と水溶液の写真 ($[1] = 10 \text{mM}$)。室温。 c) $1(\text{cis})$ 水溶液の表面に可視光を照射することにより気-液界面において $1(\text{trans})$ 極性結晶膜が光誘起形成される。 d) 気-水界面で光誘起形成された $1(\text{trans})$ の極性単結晶膜 (偏光顕微鏡写真)。 e) ガラス基板上で $1(\text{cis})$ 水溶液の光異性化により得られた $1(\text{trans})$ 極性結晶が巨視的構造異方性を有することを示す微小角入射 X 線散乱 (GI-SAXS) パターン。

また1(*cis*) は大きな双極子モーメント(3.64D)を有し、荷電をもたない中性分子であるにも関わらず、水に極めて高濃度(690 μM)に溶解できることが判りました。水溶液中で可視光(480 nm)を照射すると、*cis*→*trans* 光異性化により生じた1(*trans*)は1(*cis*)よりも水溶性が低いいため、マイクロサイズの極性結晶として析出し、このため水溶液が透明から半透明に変化しました(図4b)。この変化は、可逆的に起こります。さらに、1(*cis*)水溶液の空気面から可視光を照射すると、気-液界面において巨大な極性結晶膜が光誘起形成されることが判りました(図4c,d)。このプロセスをガラス等の基板上で行うことにより、固体表面上に巨視的異方性を有する1(*trans*)の極性配向膜を形成できることが明らかとなりました(図4e)。

■効果・今後の展開

本研究では、アリルアゾピラゾール誘導体が、有機溶媒、水溶液中、ならびに無溶媒状態における光誘起液体→結晶相転移により、反転中心のない極性結晶を自発的(自己組織的)に形成し、さらに結晶状態であるにも関わらず可逆的な光異性化と、光誘起型の結晶-液体相転移を示すことを見いだしました。また、この極性結晶における可逆的な光誘起相転移現象を利用して、近赤外光(1064 nm)から可視光(532 nm)へのSHGを可逆的に光ON-OFF制御できることを初めて明らかにしました。

このように、本研究では近赤外光を可視光に変換する単一成分の有機光機能材料を、水中、水表面のみならず固体表面で自発的に(自己組織的に)形成できることを明らかにし、自己組織化に基づく光変換材料に、多波長応答機能を持たせる方法論を開発しました。今後、光論理ゲートなど光コンピュータ要素技術への応用をはじめ、様々な光機能材料の開発に繋がるものと期待されます。

■論文情報

題目: Light-Triggered, Non-Centrosymmetric Self-Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air-Water Interface and SHG Switching

(気-水界面におけるアリルアゾピラゾールの光誘起・非対称自己組織化とSHGスイッチング)

著者: Yuki Nagai, Keita Ishiba, Ryosuke Yamamoto, Teppei Yamada, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka*

(永井邑樹、石場啓太、山本凌輔、山田鉄兵、森川全章、君塚信夫)

雑誌名: *Angewandte Chemie International Edition* (出版社 Wiley-VCH)

DOI: 10.1002/anie.202013650

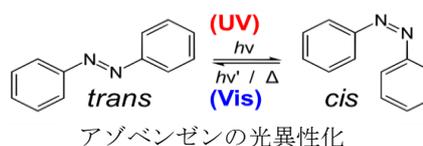
■用語解説

*1) 極性結晶

反転中心を持たず、分子が結晶中で非対称な分子配向をとる結果、自発的な分極を有している結晶のこと。多くの有機分子結晶においては、分子が電気双極子モーメントを打ち消すように配列した“反転対称”を有する構造を与えるが、今回の化合物1のように分子が結晶中で反転対称性のない、非対称な分子配向をとった場合、極性結晶と呼ぶ。

*2) 光異性化

光励起によって、分子の構造(コンホメーション)が変化すること。アゾベンゼンのトランス(*trans*)-シス(*cis*)光異性化は有名であり、広く応用されている。アゾベンゼン(右図)は熱力学的に準安定な*cis*体からより安定な*trans*体に(室温においても)次第に戻るものが欠点であった。



*3) 光第二次高調波発生(Second Harmonic Generation, SHG)

レーザー光が反転対称性を持たない物質(非線形光学結晶、極性結晶)に照射された時に、2つの光子を吸収して、元の光子の2倍のエネルギー(入射光の2倍の周波数あるいは半分の波長の光)を持つ光子を1つ放出する現象。もともとの光のコヒーレンスを維持していることが特徴であり、等方性の媒体や、反転対称性を持つ媒質の中では発生しない。入射光の電界強度の二乗に比例して分極が起こる二次の非線形光学現象の一種であり、入射したレーザーの1/2の波長の光を発生するため、光波長変換に利用される。

*4) 電気双極子

微小距離 l を隔てて電荷 $\pm q$ をプラスとマイナス一対で持つものを電気双極子といい、 $\mu = ql$ の大きさを持ちマイナスからプラスへの向きで定義されるベクトル量を双極子モーメントと呼ぶ。極性分子においては、分子内における構成原子の電気陰性度の違いに基づいた電気双極子モーメントを有する。

*5) アリルアゾピラゾール

代表的な光異性化分子の一つであるアゾベンゼンの片側のベンゼン環が、ピラゾール環によって置換された化合物。ほぼ定量的な光異性化反応によって得られる *cis* 体が、従来のアゾベンゼンに比べて熱力学的に安定で、室温における *trans* 体への熱異性化が遅い (*cis* 体が長寿命である) ことから、アゾベンゼンの欠点を克服する分子として最近注目されている。

■問い合わせ先

<研究に関すること>

君塚信夫 (キミヅカノブオ)

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 主幹教授

TEL : 092-802-2832 FAX : 092-802-2838

Mail : kimizuka.nobuo.763@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL : 092-802-2130 FAX:092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp