

# フリルフルギド単結晶の異性化に及ぼす高圧力の効果

横国大院、友常秀二、関谷隆夫

Pressure effects on isomerizations in furylfulgide single crystal

Shuji Tomotsune, Takao Sekiya

Graduate school of Engineering, Yokohama National University

The pressure effect on photochromic furylfulgide single crystal is investigated in single crystal by the measurement of optical absorption at room temperature using a diamond anvil cell. The photochromism due to open-close-isomerization of furylfulgide can be observed up to 5.0GPa in the single crystal. The application of high pressures above 3.0GPa to single crystal composed of open ring (E-form) molecules results in partial conversion to closed ring ones (C-form) without UV-irradiation. Photoinduced conversion from E-form molecules to C-form ones accelerates in case that the fraction of C-form become relatively large. This critical value depends on applied pressure. A possible model for this photoinduced conversion in single crystal is proposed.

## 1. 序章

分子間相互作用の大きさにより、2つの準安定状態を持つ分子性結晶が光誘起相転移現象をおこす事が理論的に示されている[1,2]。2つの準安定状態1、2をもち、それぞれのポテンシャル曲線が $\epsilon_1^d$ 、 $\epsilon_2^d$ である分子性結晶を考える。分子間相互作用が小さい時、 $\epsilon_2^d$ の基底状態にある1分子だけを $\epsilon_1^d$ の励起状態に光励起すると、格子系にエネルギーを放出して緩和することで、 $\epsilon_1^d$ の基底状態に移る。これは通常の結晶におけるフォトクロミズムである。分子間相互作用が大きすぎる場合は状態2から1へ分子の異性化が起こらない。分子間相互作用が中程度においては、Fig.1のように $\epsilon_2^d$ の基底状態にある1分子が光励起すると、緩和する過程で失ったエネルギーを、同じ $\epsilon_2^d$ の基底状態にある別サイトの分子が受け取り、 $\epsilon_1^d$ 、 $\epsilon_2^d$ の交点の熱障壁を越え、状態2から1へ移動する。これにより、ドミノ現象と呼ぶべき1サイト励起による集団かつ協力的な異性化が起こる可能性がある[1,2]。

そこで我々は異なる二つの基底状態を持つフォトクロミック化合物の分子性結晶に注目した。このフォトクロミック化合物は異なる分子構造を持つ異性体間に

起こる可逆的変化のうち、少なくとも一方が光照射によって異性化する現象（フォトクロミズム）を持つ。試料には、フォトクロミック化合物であるフリルフルギド

[2-[1-2,5-dimethyl-3-furyl]-2-methylpropylidene]-3-isopropylidene succinic anhydride]を用いた。このフリルフルギド分子はFig.2に示す分子構造を持ち、紫外域に吸収帯を持つ無色の開環体（E-form）、可視域に吸収帯を持つ赤色の閉環体（C-form）が

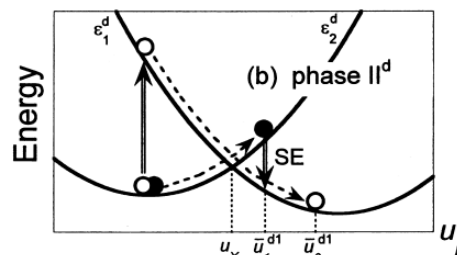


Fig.1 2つの準安定状態を持つ分子のポテンシャル曲線[1]。白丸と黒丸はそれぞれ別サイトの分子を表す。

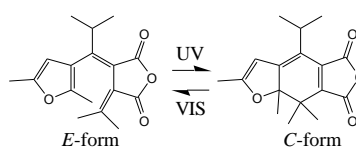


Fig.2 (上) フリルフルギドの分子構造

存在する。二つの異性体はいずれも室温、常圧において安定で、光によってのみ異性化がおこるため、本研究に適していると考えた。このフリルフルギド分子の単結晶でも異性化は可能である。また、分子性結晶では分子間の相互作用が分子内の結合力よりはるかに弱いので、高圧力を加える事によって分子間距離が変化させ、分子間相互作用の強さを制御する事が期待できる。そのため、この単結晶に高圧力を加えて分子間相互作用を制御した状態で光照射をおこなうことにより、光誘起相転移の可能性を探っている。

前回の調査では、分子間相互作用がない、溶液中の単分散したフリルフルギド分子は高圧力下では通常のフォトクロミズムを示す事を確認した[3]。今回の目的は、単結晶に高圧力を加えることによって分子間相互作用が操作可能か調査し、さらに圧力と異性化の関係性を明らかにすることである。

## 2. 実験方法

高圧力の発生には Diamond Anvil Cell (DAC)を使用した。試料はフリルフルギドの E-form 単結晶 ( $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) を用いた。これをダイヤモンドとステンレス製ガスケット (厚さ  $300 \mu\text{m}$ 、穴の直径  $200 \mu\text{m}$ ) の間に試料を封入した。このとき試料を透過した光のみを得るために、ステンレス製マスク (厚さ  $50 \mu\text{m}$ 、穴の直径  $80 \mu\text{m}$ ) をダイヤモンドとガスケットの間に挟み、吸収スペクトルを測定した。圧力媒体にはフロリナート 70 とフロリナート 77 の 1:1 混合液を用いた。フリルフルギド単結晶はこの混合液に溶解しない事を確認した。試料室内の圧力はルビー蛍光法[4]により求めた。測定は全て室温で行った。LED (375nm、513nm) を用いて光照射を行い、フリルフルギドを異性化させた。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 吸収スペクトルの圧力依存性

Fig.3 に E-form 単結晶の吸収スペクトルの圧力依存性を示した。Fig.3 より、圧力を加えることで低波長側の吸収帯の強度

が増加した。これは、高圧力より圧力媒体が固化した結果、短波長側では散乱により通過する光が弱まったことが原因であると考えられる。1.0~2.5GPa では 500~700nm に吸収帯の増加が見られないが、3.0~6.0GPa では、500~700nm 付近に吸収帯が現れ、圧力の増加に伴い強度が増した。これらは同じ圧力下の C-form 分子の吸収帯と位置が一致した。6.0GPa まで加圧した後、圧力を 1.2GPa まで下げると吸収帯の強度が変化しないことを確認した。これらの結果から、3.0GPa 以上では高圧力によって異性体間の熱障壁を越え、E→C-form への異性化が起き、圧力を下げても E-form 分子へ戻らないと言える。この圧力誘起異性化は分子間相互作用が働かない溶液中の単分散した分子では観測されず[3]、高圧力下における単結晶中でのみ観測できた。よって、圧力誘起異性化において分子間相互作用が重要な役割をしており、高圧力によって分子の安定性が制御できることがわかる。以前の藤田の研究[5]では 6.07 GPa 以上で E→C-form への圧力誘起異性化を観測したと報告している。この圧力の違いは、圧力媒体による影響であると考えられる。

### 3-2. 高圧力下でのフォトクロミズム

高圧力下でフリルフルギド E-form 単結晶に紫外光照射をおこない、その時の吸収スペクトルの変化を測定した。Fig.4 に

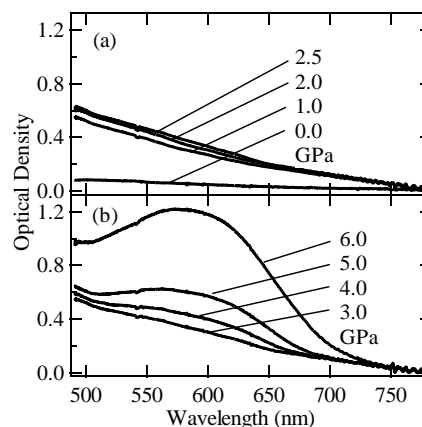


Fig.3 フリルフルギド単結晶の吸収スペクトルの圧力依存性 (a)0.0~2.5GPa (b)3.0~6.0GPa

2.0GPa における吸収スペクトルの紫外光照射時間依存性を示した。紫外光照射により 500~700nm 付近の吸収帯が増加した。これより、紫外光照射によって C-form へ異性化が起きたことがわかる。C-form の吸収帯には 540, 640nm 付近に二つの肩が存在し、低波長側の肩の方が吸収強度の増加が大きい。光照射により異性化した C-form の吸収帯の形状は Fig.3 の圧力誘起異性化の場合と少し異なっていた。この違いの原因は、単結晶中の異性化した C-form 分子の分布によるものであると考えられる。圧力誘起異性化の場合、C-form 分子は結晶全体に均一的に存在するが、光照射による異性化の場合、結晶の表面付近に C-form 分子が多く存在すると推測できる。次に紫外光照射時間  $t$  における吸収帯の増加分の積分強度  $S(t)$  を求めた。2.0GPa における  $S(t)$  を Fig.5 にプロットした。 $S(t)$  は単結晶中の C-form 分子数を反映している。 $S(t)$  は  $t$  の増加に伴い直線的に増加するが、 $t=110$ sec 付近で傾きが大きくなる閾値を観測した。これは単結晶中の C-form 分子数の増加率が、 $t=110$ sec 付近のあとで大きくなった可能性を示している。0.0、1.0、2.5、3.0、5.0GPa の高圧力下においても同様の解析を行い、閾値を求め、その圧力依存性を Fig.6 に示した。0.0GPa では閾値が観測できなかった。1.0~2.5GPa では閾値が下降したが、2.5~5.0GPa では上昇した。

これらの結果をもとに、Fig.7 のモデルを提案する。各圧力下における結晶中の分子の異性化を考える。Fig.7 のモデルでは、簡略化のため量子収率は 1 とする。0.0GPa の場合は Fig7(a1)~(a3)のように、単結晶中の E-form 1 分子が 1 光子を吸収する度に、C-form 分子へ異性化する。これは通常のフォトクロミズムである。これより、0.0GPa では結晶中の分子は一定の増加率で異性化することとなり、閾値が存在しない理由と考えられる。

高圧力を加えることで、はじめは常圧力下の場合と同様の(a1)~(a3)の過程で異性化する。その後、一定数の C-form 分子 ((a3)では 4 個の C-form 分子) に囲まれ

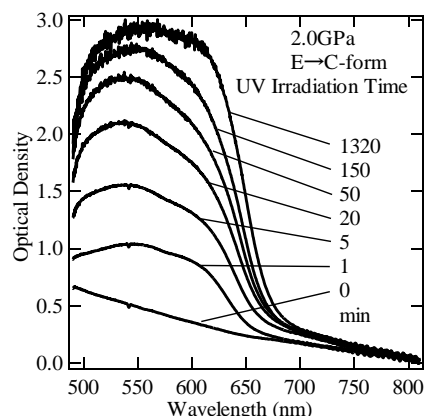


Fig.4 フリルフルギド単結晶の吸収スペクトルの紫外照射時間依存性

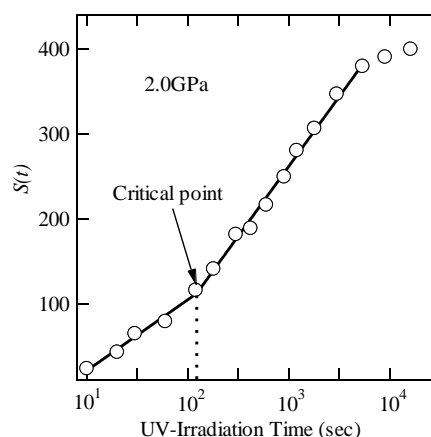


Fig.5 差スペクトルの積分強度の紫外光照射時間依存性

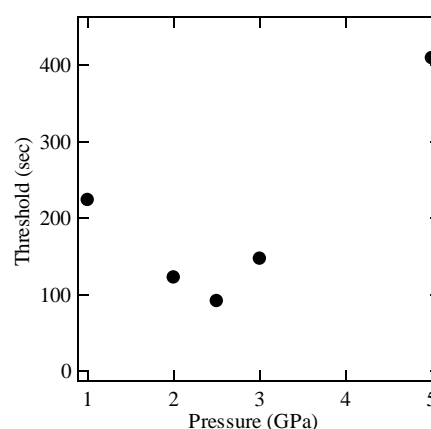


Fig.6 紫外光照射時間における閾値の圧力依存性

た E-form 分子が、高圧力によって強められた分子間相互作用の影響により不安定になり(b1)、光子を吸収することなしに C-form へ異性化する(b2)。これを強調効果と呼ぶ事にする。これらの過程では、吸収した光子数より多くの分子 ((a1)~(b2)では4光子で5個の分子) が異性化するため、ある閾値で C-form 分子数の増加率が大きくなる事が説明できる。一方、2.5GPa までの圧力の増加に伴い、強調効果が少ない数の異性体分子 ((c1)~(c2)では3分子) に囲まれることでおこる。すると少ない光子でも、光子を吸収せずに異性化する分子が発生する。さらに高圧力になると異性化が阻害されて強調効果が再び起こり難くなる。

2.5GPa 以上では高圧力によって分子間相互作用が過度に強くなり、光による異

性化を妨げてしまう可能性が考えられる。その結果、紫外光照射による C-form 分子への異性化が起こり難いため、Fig.6 の 2.5GPa 以上では強調効果が現れる閾値が上昇したと推測できる。

以上の考察より、E-form 単結晶に 1.0GPa 以上の高圧力を加えることで分子間相互作用が操作可能であり、強調効果によって C-form 分子への異性化の増加率が大きくなると結論付けた。このことは、分子間相互作用がない溶液中の分子の場合では、強調効果が現れる閾値が観測できなかったことから裏付けられる[3]。このモデルでは、結晶中の C-form 分子が多く存在する限られた領域でのみ強調効果が起こることになる。また、狭い領域でのみ生じた光誘起相転移の一種と考えられるが、結晶全体には波及しないことになる。

#### 4. まとめ

高圧力下でフォトクロミック化合物のフリルフルギド単結晶の吸収スペクトルを測定した。3.0GPa 以上で E→C-form への圧力誘起異性化が観測できた。1.0~5.0GPa において E-form 単結晶に紫外光照射を行うと、C-form 分子の吸収強度の増加率が大きくなる閾値が存在した。この閾値を説明するモデルを提案した。本研究から、結晶中のフリルフルギド分子の光異性化に、周囲の分子の構造に起因する強調効果が現れ、それは高圧力によって制御可能であると考えられる。

#### 5. 参照

- [1] K. Koshino, T. Ogawa, J. Phys.Chem. Solids **60**, 1915 (1999)
- [2] V. V. Mykhaylovskyy, V. I. Sugakov, K. Koshino, T. Ogawa, Solid State Commun. **113**, 321 (2000)
- [3] 友常 秀二、第 2 2 回光物性研究会論文集、**341** (2011)
- [4] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978)
- [5] T. Sekiya, T. Fujita, S. Kurita, Phase Transitions **75**, 903 (2002)

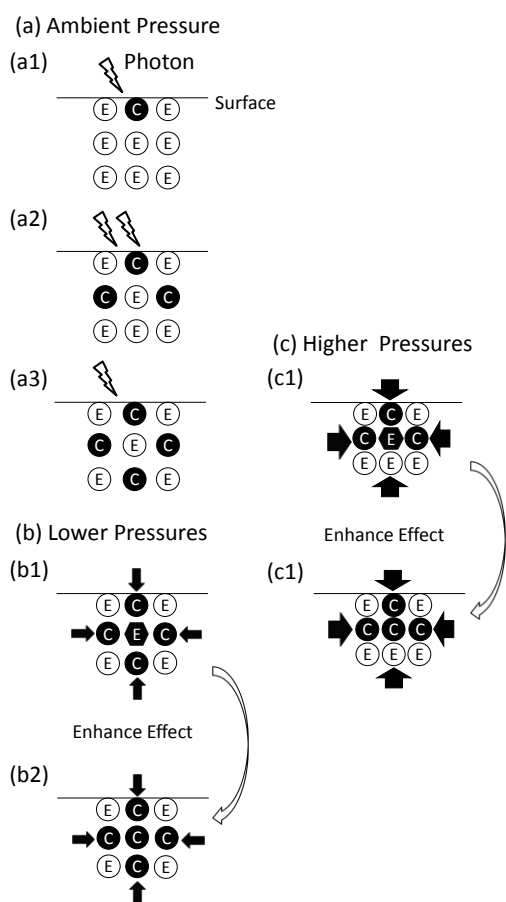


Fig.7 異性化における強調効果のモデル。結晶中のフリルフルギド分子を示す。白丸は E-form 分子、黒丸は C-form 分子、黒い八角形は不安定な E-form 分子を表している。