

博士論文審査報告書

論文題目

Optical Activity and Optical Anisotropy
in Chiral Photomechanical Crystals
Using Generalized High-Accuracy
Universal Polarimeter

キラルフोटメカニカル結晶の Generalized
High-Accuracy Universal Polarimeter
による光学活性と光学的異方性

申請者

Akifumi	TAKANABE
高鍋	彰文

Department of Advanced Science and Engineering,
Research on Life Science and Medical Bioscience

2017年2月

2017年1月13日に行われた公聴会では、論文内容の説明と質疑応答が行われた。その概要を以下に記載する。

1. 論文内容の説明

学位申請者は本論文の構成に従い、5章構成で説明した。

第1章では本論文の序論を述べた。本論文の研究対象であるフォトメカニカル結晶はエネルギー変換材料として注目されていること、特にキラルなフォトメカニカル結晶はフォトメカニカル挙動に多様性をもたらすこと、及び報告されている当該研究分野の先行研究について述べた。ここにおいて、これまで光学的性質(光学活性と光学的異方性)に関する知見がない現状から、Generalized High-Accuracy Universal Polarimeter (G-HAUP) を用いて光学的性質を明らかにする研究の意義について言及した。

第2章では、キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶のフォトメカニカル挙動について述べた。Sエナンチオマー結晶の(00 $\bar{1}$)面に紫外光を照射した場合は右巻きに、(001)面に照射した場合は左巻きにねじれる挙動を見出した。共同研究者による Dispersion-corrected Density Functional Theory (DFT-D)の計算により、エノール体からトランスケト体に光異性化することで結晶格子が紫外光照射面内の対角線方向に縮み、非光照射面側では構造はほとんど変化しないことを明らかにした。これが本結晶のねじれるフォトメカニカル挙動の起因であると提案した。

第3章では、キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の光学的性質の研究結果について述べた。昇華法を用いて、表面が平滑で薄い良質の単結晶の育成及び HAUP によって、(001)面における紫外光照射前及び紫外光照射下の光学的異方性(直線複屈折, LB; 直線二色性, LD), 光学活性(円複屈折, CB; 円二色性, CD)の同時測定に成功したことについて説明した。 a 軸に垂直な偏光吸収スペクトルと a 軸に平行なそれとの差として算出した LD スペクトルは、HAUPの結果とほぼ一致した。632.8nmにおけるLBの絶対値は0.02であり、HAUPの他の先行研究結果と比較して小さいことが明らかになった。キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶には、共結晶やアミノ酸結晶にあるイオンブリッジや水素結合などの強い分子間相互作用がなく、弱い分子間相互作用であるファンデルワールス力のみであるためにLBが小さくなった可能性があるとして述べた。CBの結果より旋光性(ORP)の632.8nmにおける絶対値は-5.2 deg/mmであり、他の結晶と比較して小さいことが明らかとなった。HAUPの理論から、ORPはLBと固有偏光の楕円率 k に比例していることから、ORPが小さくなっている理由として、前述のLBが小さかったこと、あるいは k が小さかったことであると述べた。結晶の c 軸方向のORPとヘキサソール溶液でのORPとでは、符号が異なることが明らかになった。同様に結晶の c 軸方向のCDとヘキサソール溶液でのCDとでも、符号が異なることが明らかになった。DFT-D計算で得たCDスペクトルは、溶液のCDを再現し、結晶の c 軸方向のCDと符号が異なることが明らかとなった。結晶の g 値(CDと吸収の比)は0.013で、溶液及び計算の g 値と比較して約10倍大きいことが明らかとなった。結晶中の分子内及び分子間

の相互作用が g 値を増幅させたと述べた。紫外光照射下での HAUP 測定により、試料の厚さが 10%程度減少することが判明した。測定中(3日間)の紫外光照射により照射面温度が上昇し、緩やかに昇華したことが原因だと述べた。

第4章では、HAUP 測定の高速化に関する研究について述べた。G-HAUP は、白色光をモノクロメーターにより分光して波長ごとに1点1点測定しているが、本研究では、入射光を白色光とし、出射光を CCD 分光器により分光することにより、各波長に対する強度を一回の測定で完了する方式 (CCD-HAUP)へと改造した。フッ化マグネシウム結晶の LB を CCD-HAUP を用いて、波長 400–680nm の領域で測定し、G-HAUP と同等の測定精度が得られることを確認した。 α -水晶 ($P3_221$)及びキラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の紫外光照射前と紫外光照射下において測定した結果、G-HAUP とほぼ同じ結果が得られた。測定時間を 24 時間から 1.5 時間に短縮することに成功した。さらに、キラルなサリチリデンフェニルエチルアミン結晶の紫外光照射前後の結果と比較したところ、LB, LD, CB, CD の絶対値がほとんど変化しなかったことを確認した。このことから、測定時間の短い CCD-HAUP を用いることで、前述の紫外光照射による試料厚減少の問題を解決できることを示した。

第5章では、2章から4章の内容のまとめを述べた。キラルフォトメカニカル結晶の紫外光照射前、紫外光照射下における光学的性質を G-HAUP を用いて測定し、結晶構造との関係について考察した。また、G-HAUP 測定の高速化も達成し、迅速型 G-HAUP による光学活性と光学的異方性の測定は、フォトメカニカル結晶の研究に有用であることを示した。

2. 質疑応答 (抜粋)

1) 研究の独創性は何かという問いに対し、キラルなフォトメカニカル結晶の光学的性質に着目し、紫外光照射前と紫外光照射下、つまり、光反応前後それぞれの光学的性質を初めて同時測定したこと及び結晶構造との関連を議論したことが本研究の独創性である。また、光学的性質の迅速測定法を独自で開発したことも独創性があるとの説明があった。

2) 光異性化率を定量的に議論しているが、エネルギー変換効率については議論していない。エネルギー変換効率について過去に議論はされていないのかという問いに対し、過去の報告で、液晶高分子膜においてエネルギー変換効率を言及はされていたが、1–10%程度であるという曖昧な表現かつ導出方法も記述されていなかった。単結晶においては過去の報告でも光異性化率について定量的に議論されているが、エネルギー変換効率については定量的な議論をしていた論文はなかったとの説明があった。

3) フォトメカニカル挙動を示し得る固体は結晶だけではなく、アモルファスや架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムなどもあるが、なぜ本研究は結晶に焦点を当てたのかという問いに対し、本研究は光学的性質の変化と構造変化との関係を明らかにすることを目的としているため、分子のコンフォメーションまで詳細に解析できる単結晶に焦点を当てているとの説明があった。

4) CCD-HAUP の開発により、測定時間の短縮が達成されたが、他のフォ

トメカニカル結晶を測定する以外にどのような試料に適用することを考えているかという問いに対し、今回の CCD-HAUP の開発により、熱や光などによる長時間の外的刺激に弱い試料を劣化させずに光学的性質を測定することができる」と答え、その一例として、分子はアキラルであるが、キラル結晶化する物質として知られているベンゾフェノンが挙げられる。ベンゾフェノン結晶は、融点が室温よりわずかに高い程度で、これまでの G-HAUP による長時間の測定では、測定中に光照射により融解するため測定不能となっていた。このような結晶でも、開発した CCD-HAUP を用いることによって、融解せずに光学的性質を測定できるであろうと説明があった。

5) CCD-HAUP の開発により、測定時間を 1.5 時間まで短縮することができるようになったが、将来的にどの程度まで測定時間が短縮可能かという問いに対し、本研究での CCD-HAUP では、1 点の透過光強度測定に 8 秒かかっている。HAUP の理論から、光学的性質を得るためには、100 点の透過光強度測定を必要とする。このため、1 点の透過光強度測定にかかる時間をどの程度短縮することができるかが重要となる。将来的には光反応をリアルタイムで追跡する測定を可能としたいという説明があった。

以上の研究内容の説明と質疑応答を通して、申請者が研究の意義と目的を理解し、本学問領域において十分な学識と考察力を備えていると判断された。本論文の成果は、キラルなフォトメカニカル結晶の光学的性質の測定及びその迅速測定法の開発に貢献していると評価でき、主査および副査は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

2017 年 2 月

審査員

主査	早稲田大学教授	博士（理学）早稲田大学	朝日 透
	早稲田大学教授	理学博士 東京大学	古川 行夫
	早稲田大学准教授	博士（工学）早稲田大学	下嶋 敦
	早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 研究院客員教授	工学博士 大阪府立大学	小島 秀子
	システム・インスツルメンツ株式会社 主任研究員	博士（工学）東京農工大学	高橋 浩三