特集 3

光を当てると融けて光る有機結晶

大阪大学大学院理学研究科化学専攻　助教　谷洋介

1. はじめに

ある結晶に光を当てると，徐々に黄色く光りだして融ける――この現象に気付いた大学院生が初めに知らせてくれたとき，にわかに信じられなかった。しかし百聞は一見に如かずで，実際に顕微鏡でその様子を見たとき非常に興奮したことを覚えている[1)]。それほど予想外で魅力的な現象だった。

より詳しく調べていくと，発光挙動の変化から，結晶の融解が分子レベルで理解できるとわかった[2)]。ナノメートル（nm，1 nm = 10^{-9} m）スケールの分子の世界と，目に見える結晶の融解。本研究で用いた結晶はサブミリメートル（～ 0.1 mm）程度と小さいものだが，それでもおよそ 5 桁に渡るスケールを超えた，ミクロとマクロをつなぐ現象であった。

本稿ではこの光による結晶の融解について紹介する。以下ではまず，有機分子からなる結晶の特徴と，光を吸収した有機分子の振る舞いについて述べる。続いて，光を当てると融ける（が光らない）有機結晶について触れ，最後に，融解と発光の両方を示す有機分子の結晶について紹介したい。

2. 有機分子の結晶

結晶には様々な種類がある。ダイヤモンド（C）や鉄，食塩（NaCl）のように球形の原子が詰まったものだけでなく，氷（H_2O）のようにかたちをもった分子が充填されたものもある。有機分子からなる結晶を有機結晶と呼ぶが，ほとんどの有機分子は，水分子よりさらに複雑なかたちをしている。

三次元的なかたちをもつ分子は，そのかたちに自由度をもつのが通常である。あるときにはくの字，あるときには直線状のかたちをとるといった具合に，二つ以上の安定な三次元構造（立体配座という）をもつ分子も少なくない（図 1 左）。一方，結晶は構成成分が周期的に整列したものなので，多くの場合，全ての分子は同じ立体配座をとる（図 1 中央）。さらに，「自然は真空を嫌う」という言葉通り，分子は結晶中で，なるべくすき間を埋めるように詰まる（最密充填原理）[3)]。この周期性と最密充填原理を両立するのは，複雑な構造の分子にとっては容易ではない。

では，結晶が融けるとはどういう現象だろうか？それは，最密充填原理や周期性が乱されていく現象に他ならないだろう。有機結晶の場合，分子が何かの拍子にかたちを変えると，すき間ができ，周期性は乱れ，ついには融解するかもしれない（図 1 右）。分子が立体配座を変えるトリガーになり得るものの一つが，光である。

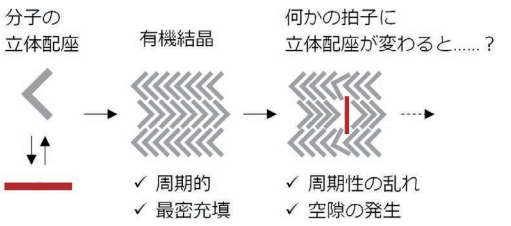

図 1　分子の立体配座と有機結晶の充填

3. 有機分子に光を当てると何が起きるか？

有機分子は，光を吸収すると，ごく短い間だけ高エネルギー状態（励起状態）になる。励起状態の分子は何らかの形でエネルギーを失って元の状態（基底状態）に戻る。エネルギーを光として放出する場合，これを発光という（図 2）。

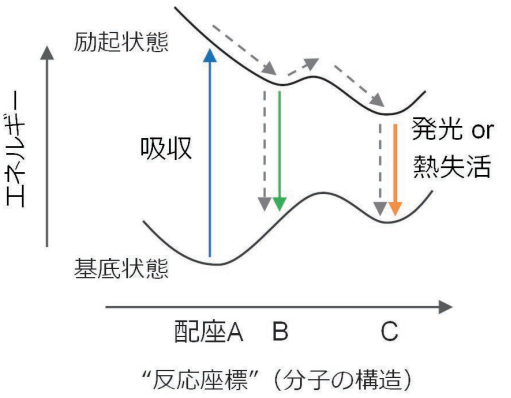

図 2　光励起状態と立体配座の変化の模式図

実はあらゆる分子は，励起状態でかたちを変える。ほとんどの場合その変化は小さいが，一部の分子では，基底状態と励起状態で最も安定な立体配座が異なる。光を吸収すると，分子のかたちが大きく変わりうるのである(ただしこうした現象は，主に溶液中で研究されている)。これを，図２のようなポテンシャルエネルギー曲線で表す。配座Ａは基底状態では最安定だが，光励起によって別の曲線に乗り移ると，坂道を転げ落ちるように配座Ｃに変化する。

4. 光を当てると融ける有機結晶

光を吸収するとかたちを変える分子で結晶をつくったとしよう。これに光を当てると，どうなるだろうか？ もし結晶中でも分子のかたちが変われば，図１でみたように，すき間ができて分子間力が弱くなるだろう。また，周期性は乱されエントロピーは増加するはずだ。つまり，融解に向かうと考えられる。本稿では，このように光を当てると融解する現象を「光誘起結晶―液体相転移(Photo-induced Crystal-to-Liquid Transition, PCLT)」と呼ぼう[4]。

ここで，加熱による融解と光による融解(PCLT)を簡単に比較しておこう。まず融解(固体―液体相転移)を，エンタルピー(H)，エントロピー(S)，ギブスの自由エネルギー(G)を使って整理する。Hは気相(真空中)の孤立分子系を原点にとり，分子間の相互作用で安定になる向きを負にとろう。液体は固体(結晶)より分子間の距離が遠く，分子間力が弱いため，Hは負に小さい(値としては大きい)。一方，液体では分子は様々な立体配座をとることができ，周期性もないため，乱雑な状態でありSは大きい。これを踏まえて$G=H-TS$を温度Tに対してプロットすると，結晶(橙色／淡色)と液体(紺色／濃色)のGは図3のようになる(HとSは各状態に固有，縦軸の原点は図のはるか上方にある)。

Gは小さいほど安定なので，低温では固体が，高温では液体が安定であることがわかる。加熱による融解は常に安定な方の状態をとり，融点（T_m）は二本の直線の交点になる。つまり，

$$H_{固} - T_m S_{固} = H_{液} - T_m S_{液}$$

$$T_m = (H_{液} - H_{固}) / (S_{液} - S_{固}) = \Delta H / \Delta S$$

と書ける(ΔHは融解エンタルピー，ΔSは融解エントロピー)。一方，温度変化を伴わないPCLTは，図で真上に移るように描けることがわかる。この温度では，液体状態は準安定状態ということになる[5]。

以上のことから，PCLTを起こすと，物質が光エネルギーを蓄えることがわかる。また，結晶から液体になることで，流動性など様々な物性が大きく変化するだろう。この変化を，光という空間分解能の高い刺激で起こすことができる。これらの特徴からPCLTは，光エネルギー貯蔵材料や，フォトリソグラフィ，光を当てると剥がせる接着剤など，様々な分野への応用が試みられている。

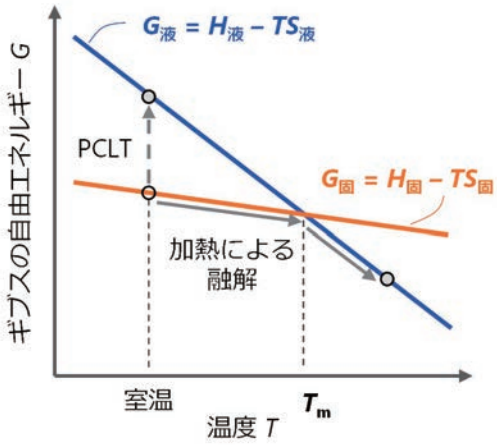

図３　加熱による融解と光による融解(PCLT)

しかしそもそも，密に詰まった結晶中で，分子はかたちを変えることができるのだろうか？ 実は，PCLTを起こす有機結晶は，極めて少ない。しかもそのほとんどは，アゾベンゼンという分子骨格をもつものに限られていた(図4)。アゾベンゼンは分子中央にN＝N結合をもち，溶液中で光によってシス－トランス異性化する。一部のアゾベンゼン誘導体は，この光異性化によってPCLTを起こす。しかしこの光異性化は励起状態のエネルギーを消費してしまうため，アゾベンゼンは一般に発光しない。

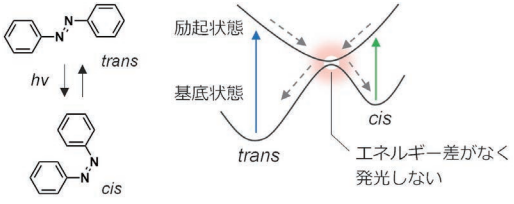

図４　アゾベンゼンの分子構造と光異性化

では PCLT は，アゾベンゼンに特異的な現象なのだろうか？ 光を吸収してかたちを変える分子が数多くあるのなら，PCLT を示す分子骨格も本来もっと多様であり，その材料機能はまだ大きな可能性を秘めているのではないだろうか？

5. 光を当てると融けて光る有機結晶

5-1. 1,2-ジケトンの立体配座と光応答

我々は，アゾベンゼンとは全く異なる 1,2-ジケトンという分子骨格をもつ有機分子の結晶が，PCLT を起こすことを初めて見出した。1,2-ジケトン類はアゾベンゼンと違い，光でシス-トランス異性化を起こす分子ではない。溶液中では励起状態で立体配座を大きく変化させることが知られていたが，PCLT の報告はなかった。

今回 PCLT 挙動を見出したジケトンを，我々は，硫黄原子と酸素原子を含むヘテロ芳香環をもつ構造上の特徴から，**SO** と名付けた（図 5 左）。**SO** は以前，過冷却液体状態が極めて安定な発光分子として我々が開発したものだった[6]。過冷却液体とは，融点より低い温度にある準安定な液体状態のことである。例えば，水を 0 ℃以下にゆっくり冷やすと凍らせずに過冷却にできるが，少しの衝撃で結晶化する。対して **SO** は，針でつつくなどしても 3 か月以上も過冷却液体状態を維持した（図 5 右下）。

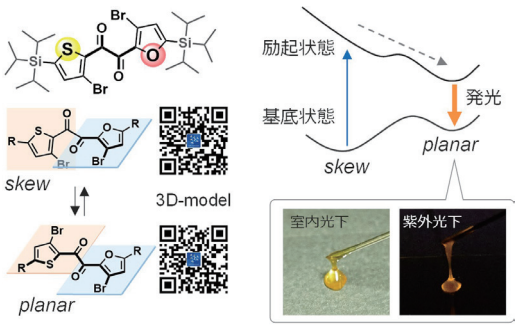

図 5　**SO** の分子構造（左上，太線部が 1,2- ジケトン骨格）と立体配座および液体状態の発光

この特異な安定性に関連して，**SO** は多くの立体配座をもつことがわかっている。すなわち **SO** は，置換基を無視しても，ねじれ配座や平面配座（図 5 左）を含む 8 つもの安定配座を有する。液体状態では様々な配座混合物であることが示唆されており，これが過冷却状態の安定性に寄与していると考えられた。また，励起状態では平面配座が他の配座に比べて大きく安定であり，平面配座は黄色の発光を生じることがわかった（図 5 右）。一方，結晶はねじれ配座からなり，発光は極めて弱い。つまり，非発光性のアゾベンゼンとは異なり，**SO** は立体配座によって異なる発光特性をもっている。

5-2. PCLT のリアルタイム観察

SO の PCLT を詳細に評価するため，蛍光顕微鏡を使って結晶に紫外光を照射し，PCLT をリアルタイムで観察した。すると初めは弱い緑色の発光がみられ，数秒で消えたのち，黄色の発光が生じて結晶全体に広がり，最終的には融解し液体になる様子がみられた（図 6）。また，結晶性の有無が判断できる偏光顕微鏡像との比較から，黄色の発光は結晶の融解より前に生じていることが確認された。すなわち，一連の発光挙動の変化は，分子レベルの前駆融解過程を可視化していることがわかった。さらに，結晶の一部にのみ紫外光を照射した際には，照射された領域のみが融解し，その境界は明確であった。このことから，この融解現象は非照射領域まで伝播することはなく，熱による融解ではないと考えられる。また，過冷却液体を融点近くまで加熱すると黄色の発光はみえなくなることからも，非熱的な融解であることが強く支持された。

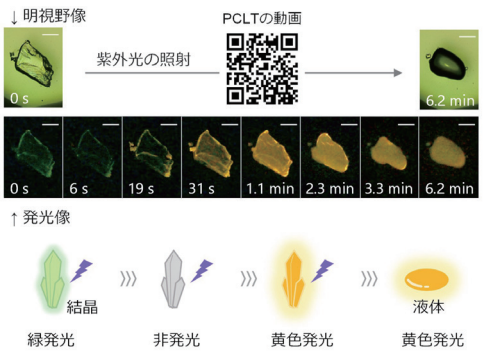

図 6　顕微鏡で観察した **SO** 結晶の PCLT と発光変化
スケールバー（白い線）は 50 μm

次に，PCLT に伴う発光挙動の変化を発光スペクトルで追跡した（図 7a）。紫外光の照射開始直後には 520 nm 付近に発光がみられ，1 秒以内に消失し，その後 575 nm を極大とする発光が現れた。初期の緑色発光は，結晶中の配座であるねじれ配座からのものと考えられる。一方，変化後の黄色発光は，**SO** の過冷却液体のものとスペクトルが一致したことから，平面配座からの発光に帰属された。すなわ

ち，光によって結晶中でねじれ配座から平面配座へと配座変化が起きていることが明らかになった。

では，結晶中の限られた空間でどのように配座変化が進行するのだろうか？ 別の実験では，緑(グラフ中では◯)と黄色(グラフ中では□)それぞれの発光強度の時間変化を追跡した(図 7b)。その結果，黄色発光の強度はシグモイド型に上昇しており，自己触媒的な挙動を示す(ある場所で平面配座が生じると，その近辺では平面配座がより容易に生じるようになる)ことがわかった。さらに，黄色の発光には明確な誘導期があった。これは，ねじれ配座から平面配座への変化が光照射によって直ちには起きず，何らかの予備的な変化が存在することを示唆していた。

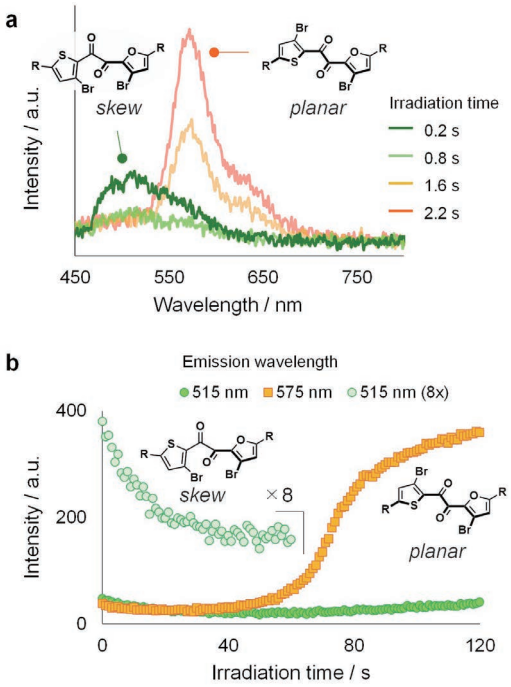

図 7　SO 単結晶に紫外光を照射した際の
(a)発光スペクトルと(b)発光強度の時間変化

5-3. PCLT の想定メカニズム

以上の他にも単結晶 X 線構造解析や量子化学計算を駆使することで，PCLT のメカニズムは次のようなものと考えられた。1)最初はねじれ配座から緑の発光が生じる。2)励起された分子の一部が少しだけ構造を変化させ，それが結晶を“緩んだ”状態にし，発光が消える。3)結晶が緩んだことによって平面配座への大きな配座変化が可能になり，黄色の発光が生じ始める。4)平面配座への変化が自己触媒的に進行し，結晶が等方性液体に変化する。

特に図 7b は，密に詰まった結晶中では一気に起きないような大きな構造変化も，段階的になら進行しうることを示しており，「光る PCLT」ならではの結果と言えるだろう。

6. おわりに

以上，光を当てると融けて光る不思議な有機結晶について述べた。今回見出した有機結晶の発光は，「りん光」という種類の発光である。多くの有機分子の発光は蛍光である。りん光は蛍光より励起状態に長くとどまるという特徴があり，今回のように，励起状態での構造変化が重要な現象には有利であるように思える。同様の現象が蛍光材料でも起きるのか，分野の更なる発展を楽しみにしたい。

参考文献と補足

1) “光とともに変身する有機結晶？！　～紫外光照射で発光色変化しながら相転移する結晶の発見” Chem-Station, 2024 年 8 月 23 日閲覧 https://www.chem-station.com/blog/2023/07/le.html
2) M. Komura, H. Sotome, H. Miyasaka, T. Ogawa, Y. Tani, Chem. Sci., 14, 5302–5308 (2023).
3) 小林啓二，林直人，“固体有機化学”, 化学同人 (2009).
4) 現象が新しく，用語はまだ統一されていない。
5) この説明は，アゾベンゼンのように光で生じる異性体が熱的に区別できる場合，厳密ではない。
6) M. Komura, T. Ogawa, Y. Tani, Chem. Sci., 12, 14363–14368 (2021).