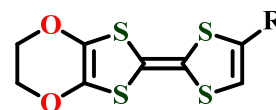


(¹京大低物セ、²分子研)石川 学¹、中野 義明¹、賣市 幹大²、薬師 久彌²、矢持 秀起¹

【序】有機 π ドナーEDO を用いた陽イオンラジカル塩(EDO)₂PF₆ で見られる室温直下の 280 K における金属 絶縁体転移は、電荷秩序化転移、パイエルス転移、陰イオンの秩序 無秩序転移の 3 種の機構が協同的に働いた特異な相転移である。さらに、この多重不安定系では超高速・高効率の光誘起相転移も観測されており、その温度変化や光照射による相転移機構に大きな興味を持たれている[1]。転移機構に関する化学修飾効果の研究として、既に

EDO にメチル基を導入した(MeEDO)₂PF₆ について報告されているが、そのドナー配列は Head-to-Head 型であり、(EDO)₂PF₆ のそれとは大きく異なっていた[2]。化学修飾によるドナー配列の変化はメチル基の立体効果によるものだと考えられる。本研究では、より小さな置換基として塩素原子を導入した CLEDO と、様々な形状、サイズを持つ陰イオンとの陽イオンラジカル塩を開拓すると共に、それらの結晶構造および物性に対する置換基の効果について検討を行っている。今回、CLEDO と平面的な形状を持つ C(CN)₃ との電解によって得られた赤褐色の板状晶、(CLEDO)₃C(CN)₃ について報告する。

【実験、結果および考察】表題物質の単結晶 X 線構造解析の結果、その空間群は $P2_1/c$ で、ドナー1分子が結晶学的に独立であった。後述のように、C(CN)₃ にはディスオーダーがあり、この塩の組成は元素分析から決定した。結晶中でドナーは Head-to-Head 型の均一な積層カラムを形成しており、伝導層全体としては ”型”のドナー配列[3]であった(図 1)。1つのカラム内で、CLEDO はエチレンジオキシ基同士の水素結合を持ち、塩素原子の方向が揃った極性 1次元鎖を形成していた。この 1次元鎖は、図 1(上)の緑枠で示されるように、陰イオン層の隙間を貫通し、分子長軸方向に隣接する単位格子の 1次元鎖と近接していた。ここで、ドナーのビニル位にある塩素原子と水素原子が互いに逆側になるように向かい合っていることから、この構造は塩素原子の分子長軸方向への立体効果が働いた結果形成されたものであると考えられる。拡張ヒュッケル計算から求めた重なり積分の値から、分子長軸方向に近接したドナー間には有効な軌道間相互作用は見られなかった。分子間相互作用としては図 1(下)に示した t_1 , t_2 が他と比較して有意に大きかった。従ってこの塩の電子構造は、図 1(下)に赤および青の枠で囲んだ 2 本のカラム間をジグザグに結んだ b 軸方向に 1次元的なものであると推定される。比抵抗測定の結果、図 2(左)のように、室温比抵抗は $1.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であり、210 K 以下において 10 meV 以下の活性化エ



EDO: R = H

MeEDO: R = CH₃

CLEDO: R = Cl

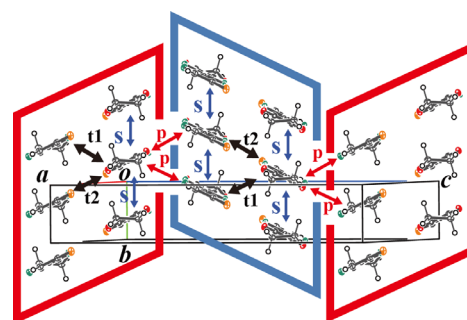
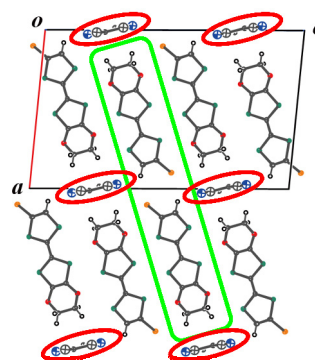


図 1. (CLEDO)₃C(CN)₃ の結晶構造(上) および ”型”のドナー配列(下)。重なり積分値 $t_1 = 9.4 \times 10^{-3}$, $t_2 = -9.5 \times 10^{-3}$, $s = 2.7 \times 10^{-3}$, $p = 3.0 \times 10^{-3}$ 赤

図 1(下)に赤および青の枠で囲んだ 2 本のカラム間をジグザグに結んだ b 軸方向に 1次元的なものであると推定される。比抵抗測定の結果、図 2(左)のように、室温比抵抗は $1.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であり、210 K 以下において 10 meV 以下の活性化エ

エネルギーを伴う半導体的挙動が観測された。一方、磁化率は図 2(左)のように室温から大きな値を示し、かつ 75-300 K で Curie-Weiss 則に従った($C = 0.36$, $\theta = -13.6$ K)。さらに図 2(右)のように、5-300 K の範囲でラマンスペクトルには多数のバンドが観測され、ドナーは複雑な電荷不均化状態にあることが示唆された。従って、この塩の導電キャリアは本質的には局在化していると考えられる。以降はこの塩が電荷不均化状態にありながら小さな電気抵抗を示した理由について、陰イオンの構造に着目した考察を行う。X 線構造解析において、ドナー層の隙間の位置には図 3(左)のような電子密度ピークの配列が見られた。ここで $C(CN)_3$ の分子形状からその最密な充填方法を考えると、図 3 右に緑、橙、および白抜きで示すような、それぞれ 3 単位格子を周期とする互いに逆向きの $C(CN)_3$ を充填した配列を考えることができる。これら 3 つの配列を、窒素原子を共有して重ね合わせることで、観測された電子密度ピーク配列を再現可能である。実際に、図 3 に赤枠で示す 1 単位格子に含まれる窒素および赤色で示す $C(CN)_3$ の中心炭素の占有率は、精密化の結果それぞれ ~ 1 および $\sim 1/3$ であった。これらの占有率は、元素分析から決定した組成と対応している。この陰イオン鎖は図 1(上)に赤い楕円で示した位置にあり、ドナーのビニル位の原子と短距離接触を持っている。1 つのドナーカラムには 3 つの陰イオン鎖が近接しており、各陰イオン鎖がそれぞれ 3 つの配列の自由度を持っている。そのためドナーカラム内のドナーの価数分布に多数のパターンが生じ、その一部が低温まで高い導電性を保っている、という可能性を考えている。当日はこの物質の構造や物性についてより詳細な報告を行う予定である。

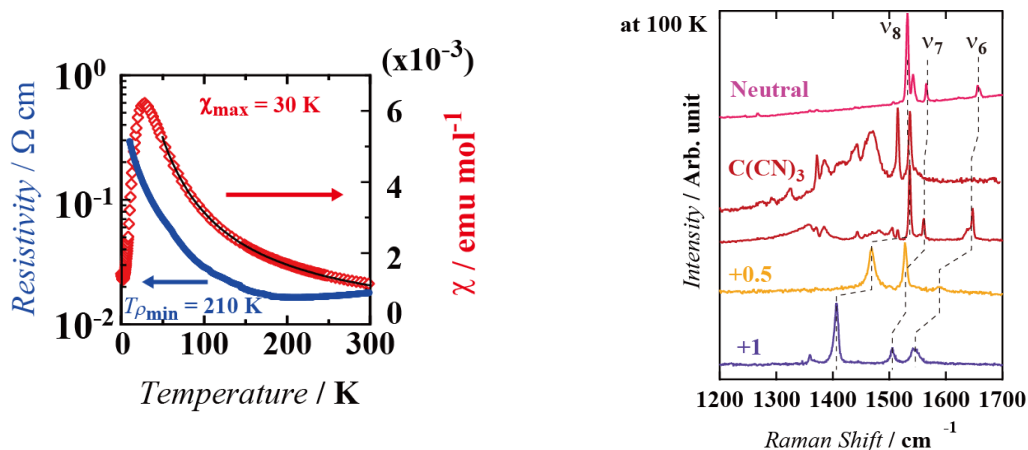


図 2. $(CLEDO)_3C(CN)_3$ の比抵抗と磁化率の温度変化(左)および、各価数の $CLEDO$ および $C(CN)_3$ 塩のラマンスペクトル(右)。右図は上から、中性分子(633 nm 励起)、 $C(CN)_3$ 塩(785 nm および 633 nm 励起)、 $(CLEDO)_2PF_6$ (633 nm 励起)、 $(CLEDO)PF_6$ (633 nm 励起)のスペクトルを示した。 $C(CN)_3$ 塩では、ドナーの電荷不均化による複雑なバンドのパターンが観測された。

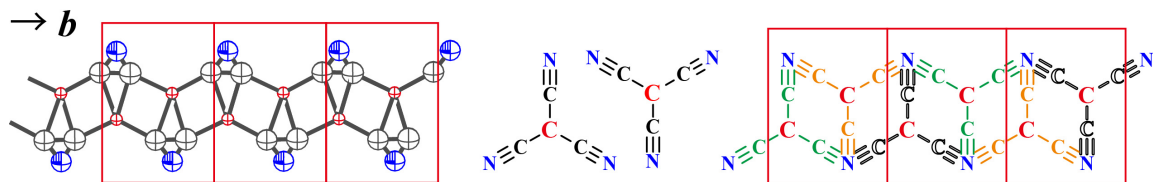


図 3. 陰イオンの分子平面上から見た電子密度ピーク配列(左)および、 $C(CN)_3$ の形状から予測される可能な配列構造(右)。この鎖はドナーの積層する b 軸方向に伸びており、1 単位格子中に含まれる部分を赤枠で示している。

[1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 024305 (2009)

[2] X. Shao et al., *Chem. Mater.*, **20**, 7551 (2008)

[3] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **71**, 2509 (1998)

2C12 分極アニオン層の両側に酸化状態の異なる 2 種のドナー層を有する純有機磁性導体、 $(\text{TTF})_3(\text{PO-CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ の構造と物性

(兵庫県立大院・物質理¹, サリー大²) ○ 坂広樹¹, 河村篤¹, 山田順一¹, 中辻慎一¹, Scott S. Turner²

私達はこれまで安定有機ラジカルとスルホ基(-SO₃⁻)を合わせ持つ有機磁性アニオンを作成し、これを有機ドナーと組み合わせることにより純有機磁性導体を開発してきた。しかしこのような機能性有機アニオンは、一般的に使われている無機アニオンと比べて大きいため、当初得られた TTF, TMTSF, BEDT-TTF 塩は絶縁体か半導体であった。しかし、2007 年の分子構造総合討論会で、私達は PROXYL-CONHCH₂SO₃⁻アニオンの BEDT-TTF 塩、 β'' -(BEDT-TTF)₂(PROXYL-CONHCH₂SO₃)が 210 K まで金属的挙動を示すことを報告し[1]、さらに最近我々が報告した κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)は少なくとも 1.7 K まで金属的挙動を示した[2]。この塩では 2 つの結晶学的に独立なドナー層 (κ -と β'' -) が存在し、そのバンドフィリングが異なっていた (0.8 と 0.7)。さて、結晶学的に独立な 2 つのドナー層を有するデュアルドナー層の塩は今までにたくさんの報告があり、例えば α - β'' -(BEDT-TTF)₄[(NH₄)M(C₂O₄)₃]·G の報告では[3]、包摂溶媒(G)の非対称性によってその両側のドナー層の配列が異なると考察している。また、 κ - α' -(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(1,1,2-trichloroethane)では[4]、 κ -配列のみの同組成塩と比較して超伝導転移温度が 5 倍高くなったと報告している。今回の報告では、新規アニオンとして PO-CON(CH₃)C₂H₄SO₃⁻ (**1**)を作成し、その TTF との塩がやはりデュアルドナー層であったので、その構造と物性について報告する[5]。

H1 は、3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl (PO-COOH) と 2-methyltaurine (H₃CNHCH₂CH₂SO₃H)との DCC, DMAP による脱水縮合によって得た。PPh₄Br との複分解により PPh₄**1** (**2**)を黄色結晶として収率 29%で得た。確認は X 線構造解析によって行った。N-O 結合距離は 1.269 (5) Å であった。**2** の磁化率は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.356 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -0.10 \text{ K}$ であった。

2 と (TTF)₃(BF₄)₂ との複分解により黒色板状晶(**3**)を得た。室温にて X 線構造

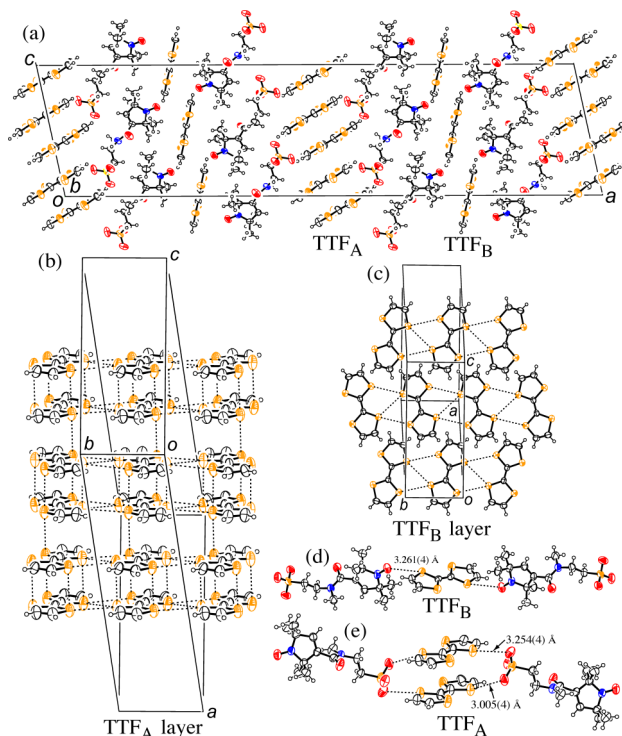
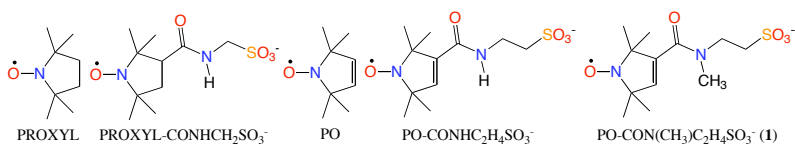


図1 (a)**3**の結晶構造。(b)TTF_A層、及び、(c)TTF_B層の構造。(d)TTF_Bと**1**のスピン中心、及び、(e)TTF_Aとスルホ基との短距離接触。

解析を行った。結晶学データは次のようになった。**3**: $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$, 単斜晶系 $C2/c$, $a = 59.415(4)$, $b = 6.3283(3)$, $c = 14.9010(7)$ Å, $\beta = 102.2424(14)^\circ$, $V = 5475.3(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.482$ gcm⁻³, $R = 0.065$, $R_w = 0.059$ on $|F|$ and $S = 1.204$ 。結晶構造を図1に示した。TTFが1分子(TTF_A)と半分(TTF_B)、およびアニオン1分子が結晶学的に独立であった。N-O結合距離は1.270(6) Åであった。単位格子には結晶学的に独立な2つのドナー層が存在し、それぞれTTF_Aのみ(図1b)、TTF_Bのみ(図1c)を含んでいた。図より、TTF_A層は2次元的、TTF_B層は横方向に1次元的な伝導層を形成していた。

驚くことに、アニオン層ではすべてのアニオンが同じ方向を向いていた(図1a)。つまり、スピン中心のN-O基はTTF_B層の方を向いていて、TTF_BのS原子との間に短距離接触(S...O = 3.261(4) Å)があった(図1d)。一方、-SO₃⁻基はTTF_A層の方を向いていて、TTF_AのS原子との間に短距離接触(S...O = 3.005(4) Å)があった。よって、アニオン層の表と裏の違いがデュアルドナー層を与えたことになる。続いて、TTFの価数を結合距離から求めた[6]。その結果、TTF_Aは+0.86価、TTF_Bは+0.51価であった。これを非対称単位のホールの数で規格化するとそれぞれ、+0.77と+0.43価となった。つまり、負の極性を持つスルホ基に接するドナー(TTF_A, 図1e)の方がより正に大きな価数を有していた。同様なデュアルドナー層の価数の違いは、κ-β''-(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)でも起こっていた[2]。つまり、スルホ基と接するβ''層のほうがより正に大きな価数を有していた。よって、この塩におけるデュアルドナー層の価数の差も、この塩のアニオン層の分極によって引き起こされている可能性が高い。

3の磁化率を測定したところ、Curie-Weiss則に従い、 $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$ あたり $C = 1.098$ emu K mol⁻¹, $\theta = -5.5$ Kであった(図2)。Cの値は $(\text{TTF})_3(\mathbf{1})_2$ あたり $s = 1/2$ スピンが約3つ存在していることを示唆している。 $(\mathbf{1})_2$ には2つのスピンがあるので、残りの1つは $(\text{TTF})_3 = (\text{TTF}_A)_2(\text{TTF}_B)$ に1つのスピンがあることになる。詳細は当日報告するが、ホールは孤立し、伝導性は失われていることが示唆される。伝導度測定の結果、実際この塩は半導体で、 $\rho_{RT} = 230$ Ω·cm, $E_a = 0.10$ eVであった。

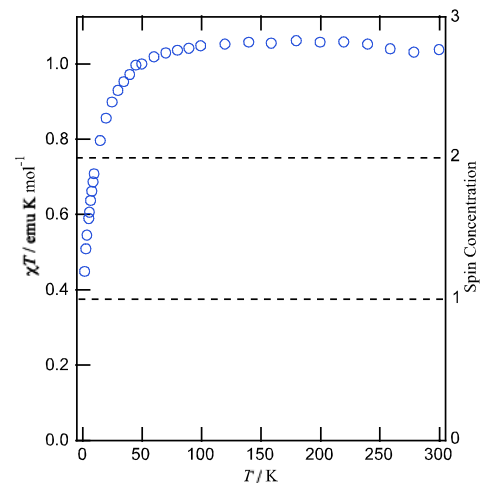


図2 **3**の磁化率の χT - T プロット。

- [1] H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 3313.
- [2] H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S.S. Turner, *Chem. Mater.* 33 (2011) 762.
- [3] H. Akutsu, A.A. Sato, S.S. Turner, P. Day, E. Canadell, S. Firth, R.J.H. Clark, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Chem. Commun.* (2004) 18.
- [4] J. A. Schlueter, L. Wiehl, H. Park, M. de Souza, M. Lang, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16308.
- [5] H. Akutsu, A. Kawamura, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *CrystEngComm* in press. (DOI: 10.1039/C1CE05578J)
- [6] D. Augusto, A. Marzotto, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 941.

蛍光性部位を有する TTF 複合分子の光機能性

(阪府大院理¹・阪府大院工²・分子研³・総研大⁴・東大院新領域⁵・JST-CREST⁶) ○藤原秀紀¹・林定快¹・笹部圭祐¹・辻本啓次郎¹・中澄博行²・古川貢^{3,4}・中村敏和^{3,4}・内田隆介⁵・松崎弘幸⁵・岡本博^{5,6}

【序】我々はこれまで、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指し、ベンゾチアゾールやフルオレンなどの強い蛍光性を有する光応答性部位を、TTF 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。今回、ベンゾチアゾール(BTA)を付加させた TTF 複合分子 1 の単結晶試料について、顕微反射吸収分光測定や光伝導測定、時間分解発光分光測定などの各種光物性測定を行ったので、その詳細について報告する。また、カルボキシル基を有する誘導体 2, 3 を用いた色素増感太陽電池の作製を行い、その太陽電池特性の測定を行ったので、あわせて報告する。

【結果と考察】ドナー分子 1 の単結晶試料は、塩化メチレン/エタノールから再結晶することにより作製した。図 1 に示すように、分子 1 は結晶中において a 軸に沿って head-to-head 型で分子横方向に 1 次元の配列を形成している。EDT-TTF 部位間には硫黄原子同士の接触がいくつか存在し、その方向の重なり積分値を計算すると、EDT-TTF の HOMO 間は 7.4×10^{-3} 、BTA 部位の LUMO 間は 0.2×10^{-3} であった。よって、この単結晶の a 軸方向には伝導パスが存在すると考えられる。この単結晶試料に対し、コールドフィルターで赤外部をカットした白色光 (0.3 W/cm^2) を照射すると、照射前の $\sigma = 0.7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ から照射中の $\sigma = 2.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ へと伝導度の急激な増加が見られ、光電流の発生が観測された。この単結晶試料に対し、顕微反射吸収分光測定および、光伝導測定を行った。

入射光の偏光の向きを分子の積層軸である a 軸に対し垂直にした場合の室温における反射率を顕微反射分光測定し、K-K 変換により求めた吸収スペクトルを図 2 に示す。3.5 eV 付近の大きな吸収は BTA 部位による分子内遷移であり、2.2 eV 付近の吸収は CT 遷移によるものだと考えられる。これらの遷移を光励起した場合の挙動を詳しく調べるため、ストリークカメラを用

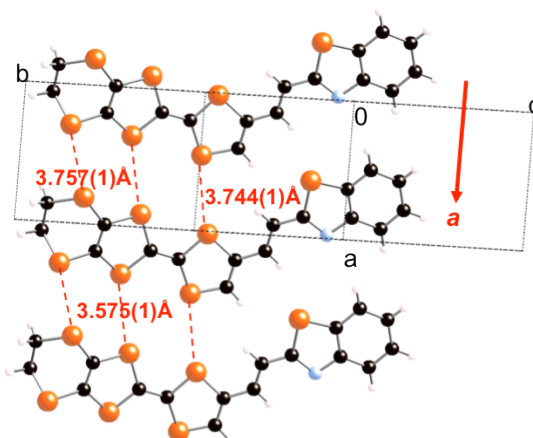
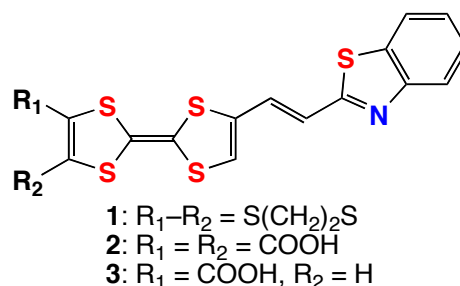


図 1 分子 1 の配列様式

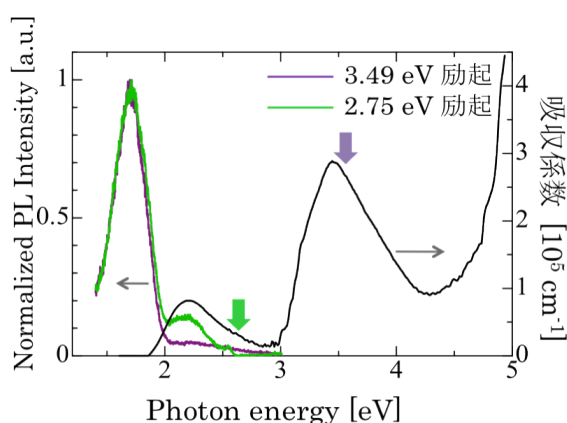


図 2 分子 1 の単結晶試料の吸収スペクトルと発光スペクトル ($E \perp a$ 軸)

いた時間分解発光測定を行った。まず CT 遷移を励起した場合 (2.75 eV)、2.2 eV 付近の弱いピークと、1.8 eV 付近の強いピークが見られた。2.2 eV 付近のピークは吸収スペクトルの CT 遷移のピーク位置と一致する。このことから、1.8 eV 付近の強いピークは、励起後、格子緩和によって緩和した CT 状態からの発光であり、2.2 eV 付近の弱いピークは格子緩和をしない CT 状態からの発光であると考えられる。次に、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合 (3.49 eV)、CT 遷移を励起した場合と同様の 2 つの構造が見られた。よって、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合においても、非常に早く CT 状態が生成されることがわかった。これら 2 つの励起を比べると、CT 遷移を励起した場合に比べて、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合の方が、格子緩和した CT 状態からの発光の割合が大きく、格子緩和した状態に転換しやすいことが判った。

Xe ランプおよびレーザー光を励起光源とし、a 軸方向の 2 端子間 (端子間距離: 150 μm) に 100 V を印加しながら、光励起時に端子間に流れる電流値を測定した。図 3 にその光伝導度の励起光波長依存性を示す。吸収スペクトルと比較すると、光伝導は CT 遷移を励起した場合には生じるが、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合には著しく減少しているのが判る。発光測定で見られたように、BTA 部位の分子内遷移を励起した場合には、生成した CT 状態が格子緩和する割合が大きいため、その結果、積層方向のトランスファーエネルギーが減少して、キャリアの移動が阻害されたのではないかと考えられる。

一方、色素増感太陽電池(DSSC)への応用のために、カルボキシル基を有する誘導体 2, 3 の合成を行い、それらの分子を色素として用いた色素増感太陽電池の動作の検討を行った。DMSO 中における UV-Vis 吸収スペクトルを測定した所、分子 2, 3 共に、480 nm 付近を中心としたブロードな CT 吸収帯を示した。分子 2, 3 を DMF に溶解させた溶液を用いて、色素増感太陽電池の作製を行った。FTO 導電性ガラス基板にスクリーン印刷法により酸化チタン電極を作製し、分子 2, 3 を吸着後、電解質には $\text{I}_2/\text{LiI}/\text{DMPII}$ を用い、白金対極電極を重ね、AM1.5, 100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射下での特性を測定した所、どちらの分子においても太陽電池特性が観測された。その IPCE スペクトルを図 4 に示す。両分子とも CT 吸収を中心とする比較的低い吸光度を有する領域において、光電変換特性が見られた。分子 2 と 3 を比較すると、カルボキシル基を 2 つ置換した分子 2 の方が、より高い量子効率を示し、 $V_{\text{oc}} = 0.22 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 1.42 \text{ mA}$, $\text{ff} = 0.51$ であり、その量子効率は 0.16%程度であった。

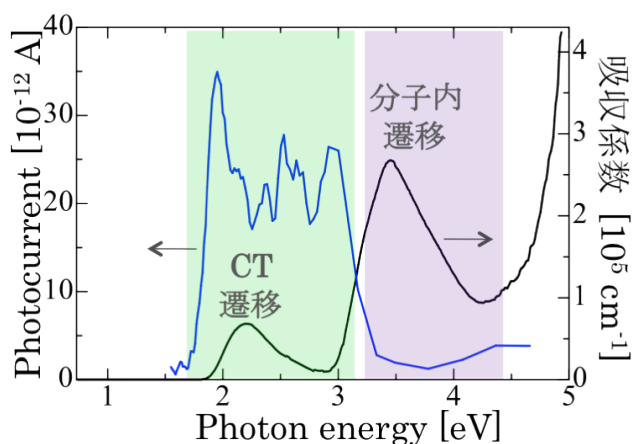


図 3 分子 1 の単結晶試料の吸収スペクトルと光伝導度スペクトル

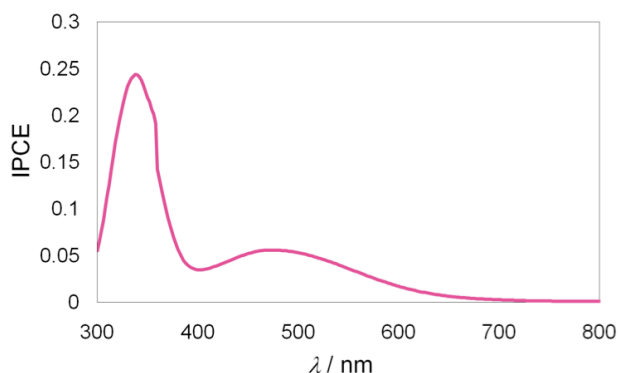


図 4 分子 2 を用いた DSSC の IPCE スペクトル

電子受容体相を有する低次元光伝導性

ヘキサベンゾコロネン自己組織体のキャリアダイナミクス

(¹新潟大学院自然,²JST CREST,³筑波大院数理物質,⁴東工大資源研,⁵東大院工,⁶理研基幹研) ○脇川祐介¹・生駒忠昭^{1,2}・山本洋平³・福島孝典^{4,6}・相田卓三^{5,6}

【序】我々はヘキサベンゾコロネン(HBC)誘導体の低次元自己組織体薄膜の光伝導について、光キャリアの飛行時間型(Q-TOF)測定法を用いて研究している。図1に HBC 誘導体の構造を示した。6本の tetradecyl 基(C₁₄H₂₉)で修飾された HBC-C14 はカラム状に集積する¹。一方、電子受容体(A)である2,4,7-trinitro-fluorenone (TNF)あるいは fullerene (C₆₀)を有する HBC(D)誘導体は、ナノサイズで制御されたD/A 接合構造を実現したらせん状ナノチューブを形成する^{2,3}。本研究で、一次元的に自己組織化した HBC 超分子における光キャリア生成過程はA相の有無に著しく依存することが明らかとなった。

【実験】電極間 5 μm のくし型電極上に HBC 自己組織体をキャスト法で製膜し、150 pF 程度のキャパシタ素子(C)を作成した。試料素子に外部抵抗(R=1MΩ)と電場印加用電源を直列に接続し、定電場(E)を試料に印加した。HBC を主に励起するために、パルス幅 2 ns の Nd³⁺YAG レーザーの第三高調波(355nm)を用いた。励起光の光子密度は~10¹⁴ photon cm⁻² pulse⁻¹程度で、薄膜全体を一様に励起した。薄膜中に光生成したキャリアのドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変化をオシロスコープで測定した(Q-TOF)。光誘起電荷信号(ΔV(t))の外部磁場依存性を測定するために、電磁石中に素子を設置し、外部磁場(B)を E と平行に掃引した。すべての測定は、大気圧、室温下で行った。

【結果と考察】図2aに E = 1.0×10⁴ V/cmのもとで観測された Q-TOF 信号の時間変化を示した。光励起直後の急激な立ち上がりは生成したキャリア量に対応し、信号成長速度の低下は電荷再結合過程を反映している。A を修飾することで、Q-TOF 信号は 3 桁増加した。これは光キャリア生成効率(φ)の著しい増加を示している。また、すべての HBC 自己組織体薄膜において、励起直後の Q-TOF 信号強度は照射光強度に対して一次線形性を示したことから、キャリアは一光子過程で生成することがわかった。

φに対する電場効果を調べるために、Q-TOF 信号の E 依存性を測定した(図 2 b)。観

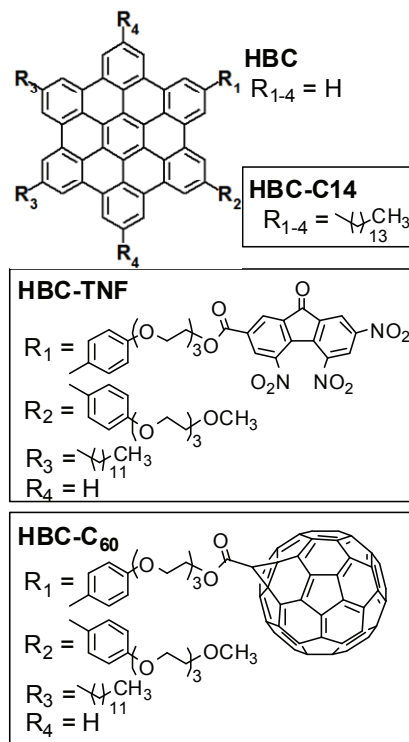


図 1 自己組織体を形成する HBC 誘導体の構造。

測された電場効果を Onsager 理論^{4,5}に基づき理論式で解析し、外部電場で解離が促進されるジェミニート電子正孔(e-h)対(図3)の分離距離(r_0)を求めた。HBC-C14では $r_0=3.7\text{nm}$ となった。一方 HBC-TNF および HBC-C₆₀ ナノチューブでは $r_0>30.0\text{nm}$ となり、A相の導入により再結合よりも解離が支配的になることがわかった。

図2cは、 $B=50\text{mT}$ で観測された磁場効果(MFE)の時間変化である。MFEはQ-TOF信号の増加率を表し、(1)式で定義される。

$$\text{MFE}(B,t) = \frac{\Delta V(B,t) - \Delta V(0,t)}{\Delta V(0,t)} \times 100 \quad (1)$$

A相の導入は光生成過程における解離を促進することから、HBC-C14素子で光励起直後に観測された負のMFEはジェミニートe-h対の再結合を反映していると考えられる。これは、負のMFEの最大値のE依存性(図2b○)からも支持された。MFEのE依存性は、Eの増加でジェミニートe-h対の解離が促進されたことを反映している。また、ジェミニートe-h対の前駆体は一重項励起子であることを考慮すると、負のMFEから一重項e-h対の再結合が三重項e-h対よりも速いことが分かった。時間経過とともに、非ジェミニートe-h対の再結合が加わり、MFEが正に変化したと考えられる(図3破線囲み)⁵。一方、Aを修飾したHBCナノチューブでは、光励起直後の負のMFEが観測されなかった。これは、A相の導入によってジェミニート再結合が完全に抑制されたことを示している。

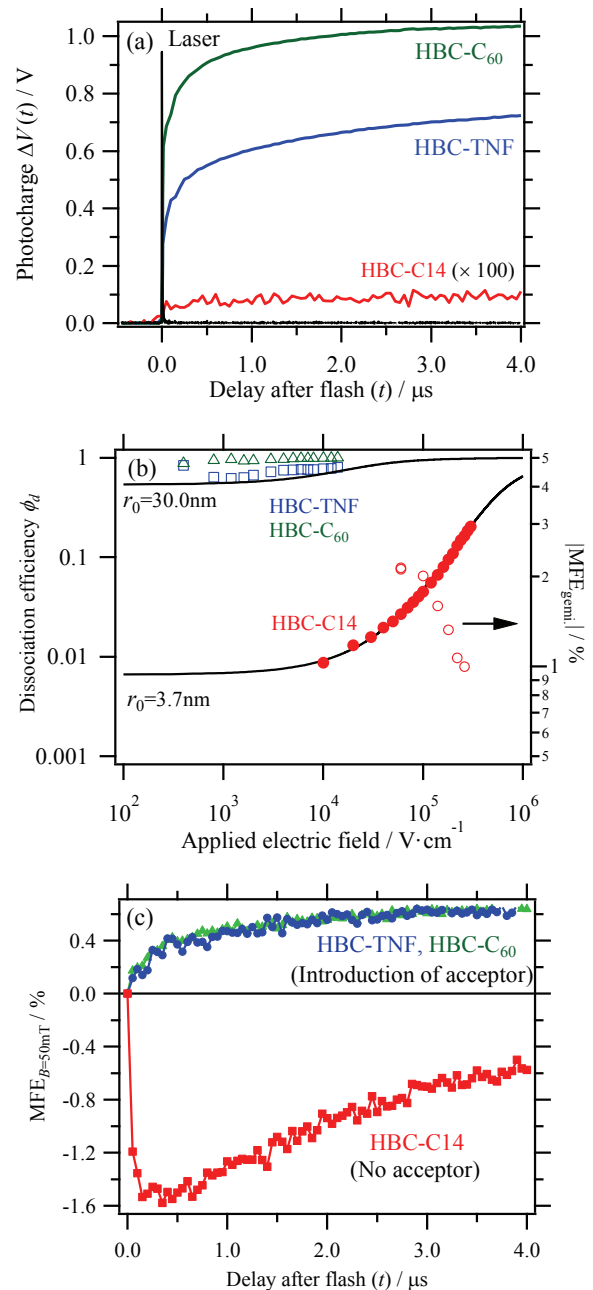


図2 (a) HBC 選択条件で観測された光誘起電荷信号の時間変化。(b) 光キャリア解離効率と負のMFEの最大値(○)の電場依存性。(c) $B=50\text{mT}$ におけるMFE時間変化。

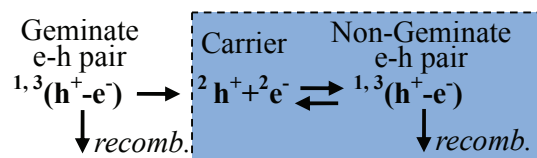


図3 キャリアダイナミクス概略図

- [1] J. Wu, *et al.*, *Chem. Rev.* **107**, 718 (2007). [2] Y. Yamamoto, *et al.*, *Science* **314**, 1761 (2006). [3] Y. Yamamoto, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 21051 (2009). [4] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938). [5] P. J. Melz, *J. Chem. Phys.* **57**, 1694 (1972). [5] Y. Wakikawa, *et al.*, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 275 (2010).

ポルフィラジン強構造薄膜および結晶に対する 固体電気化学バンドフィリング制御

(名大院・理¹、名大物質国際研²、CREST³) ○三吉康仁¹、吉川浩史¹、松下未知雄¹、阿波賀邦夫^{2,3}

【序】 有機化合物の電子物性は電荷密度と密接に関わっており、有機導電体、磁性体の探索には電荷を制御することが重要である。従来の有機導電体を得る方法としては、電子供与体と電子受容体を組み合わせて $0 < \delta < 1$ の電荷移動量をもつ電荷移動錯体を作製するのが一般的であり、これまでに数多くの金属・超伝導体が生み出されてきた。しかし、精密に任意の電荷移動量をもつ錯体を合成することは容易ではなく、合成後に電荷量を調節することも難しい。本研究では分子性固体を電解液中で電気化学ドーピングすることにより、連続かつ可逆的な電荷の制御、つまり固体電気化学バンドフィリング制御を目指した。これまでに電気化学ドーピングを応用した有機伝導体の研究はほとんど行われておらず、 $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}\}_n$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) など少数例しか知られていない。それは電気化学ドーピングを行うにはまず用いる有機化合物が電解液に不溶でなければならず実験対象が制限されてしまい、また、電気化学ドーピング後に電荷を補う対イオンが結晶格子中に取り込まれることで結晶性が損なわれ非晶質になってしまうからであると考えられる。したがって、対イオンを格子中に取り込んでも安定な結晶構造を有することが電気化学バンドフィリングにおいて重要な要素となっている。

我々はこれまでにこれら電気化学ドーピングの欠点を克服しバンドフィリング制御を実現するために、多次元分子間相互作用を有するチアジアゾールポルフィラジン (H_2TTDPz) 薄膜や α 型リチウムフタロシアニン (LiPc) 薄膜を用いることで結晶性を保ちながらも電気化学ドーピングできることを報告したが、 H_2TTDPz 薄膜は結晶性の若干の劣化がドーピング後に見られていた。本研究では電気化学ドーピングに対してより安定な構造を構築することを目的とし、結晶構造中にイオンを包摂可能なチャンネルを有する x 型 LiPc (図 1) の薄膜および結晶状態での電気化学ドーピングについて研究した。

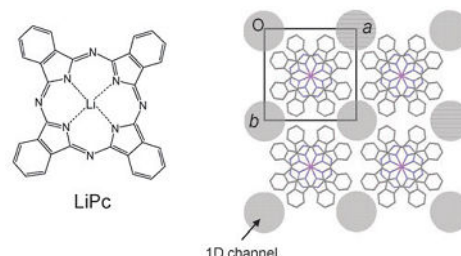


図 1. LiPc の分子構造と x 型結晶構造

【 LiPc 薄膜の電気化学バンドフィリング】

すでに我々は α 型 LiPc 薄膜に電気化学ドーピングすることでイオンチャンネルを有する安定な x 型 LiPc へと構造変化するところを見出している。そこで今回はあらかじめ x 型 LiPc 薄膜を作製し、電気化学ドーピングを適用することで x 型構造から変化することなく電荷密度を制御することを目指した。まず、既報の方法を参考にして室温の基板に対して LiPc を真空蒸着することで 100nm の x 型 LiPc 薄膜を ITO 基板上に作製した。XRD 測定により作製した LiPc が結晶性を持ち、その面間隔から x 型構造であること、また LiPc 分子は基板に対して垂直に配向していることを確認した (図 3)。電気化学ドーピングは作製した LiPc/ITO を作用電極、白金線に対電極、 Ag/Ag^+ 電極を参照電極とし、0.3M TBAClO_4 のアセトニトリル溶液で行った。図 2 に示したボルタモグラムでは α 型 LiPc と同様に x 型 LiPc 薄膜においても 1 サイクル目の 0.65 V 付近で一電子酸化に対応する酸化波が観測され、2 サイクル目以降はブロードな酸化還元波が観測された。この電位掃引範囲において LiPc は電極から剥がれる様子はなく、薄膜の吸収スペクトルが等吸収点を伴って連続的に変化していくことから、電気的

中性から一電子酸化状態まで連続的に電荷を制御できるところが分かった。電気化学ドーピング前後の薄膜の XRD パターンを図 3 に示す。x 型構造に由来する回折ピークがドーピング後においても同一の回折角に観測されることから、図 4 のようにチャンネル構造を有する x 型 LiPc 薄膜が格子構造を保持して対イオンを吸脱着していることが示された。また、ドーピング・脱ドーピングを繰り返すことで結晶性が損なわれるどころか、結晶性が向上していることが回折ピークの先鋭化により示唆され、電気化学ドーピングにおけるチャンネル構造の有用性を示していると思われる。各ドーピング量における LiPc 薄膜の電気伝導度を測定したところ、抵抗率はドーピングによって最大 3 桁減少し ($\rho_{RT} = 10^3 \Omega\text{cm}$)、温度依存性はドーピング前と同様に半導体的挙動を示した。

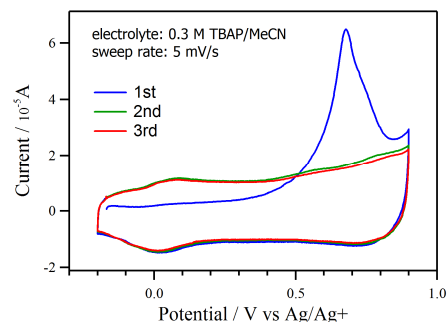


図 2. LiPc 薄膜のサイクリックボルタモグラム

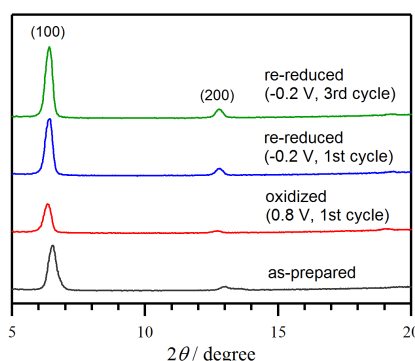


図 3. LiPc 薄膜の XRD パターン

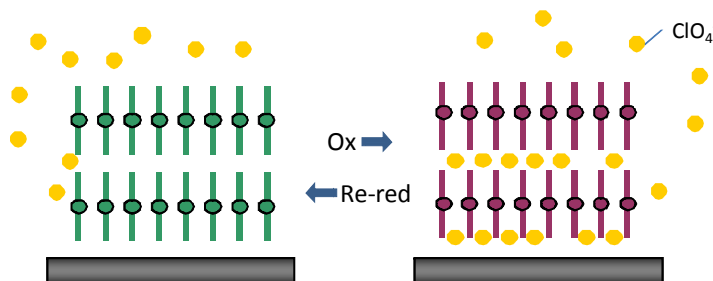


図 4. LiPc 薄膜のドーピング・脱ドーピング過程

【LiPc 結晶の電気化学バンドフィリング】

電気化学バンドフィリングにおける LiPc の構造と物性をより詳細に議論するために x 型 LiPc 結晶における電気化学バンドフィリングを試みた。はじめに Li_2Pc を含むアセトニトリル溶液中、 $1\mu\text{A}$ の条件で定電流電解することで白金棒電極上に x 型 LiPc 結晶 ($\sim 1 \text{ mm}$ 、緑色針状結晶) を成長させた。得られた結晶が電極上から脱落しないように注意して電気化学ドーピング用のセルに移し、電気化学測定を行った。ドーパントにはチャンネルのサイズを考慮してなるべく小さいハロゲンイオンを選択し、そのアルキルアンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液中で定電位酸化することで対アニオンをドーピングした。電気化学酸化反応はアニオンの拡散が律速になっていると考えられ、およそ数時間で電流値が一定値に達したところをその電位における化学平衡と判断し、電極上から結晶を回収した。複数の電解質を試した結果、TBACl を用いたときに結晶格子中に Cl がドーピングされることを確認した。ドーピングされる Cl の濃度は酸化電位によってある程度制御でき、今のところ最大で $E = 0.5 \text{ V}$ の条件において LiPc1 分子当たり 0.5 個程度の Cl がドーピングされることが蛍光 X 線分析により示唆されている。また、単結晶 X 線構造解析に成功し、結晶構造は x 構造を保持しており、そのチャンネル中に Cl が包摂されることを明らかにした (図 5)。現在、ドーピングした結晶の磁気、電気物性について調べている。

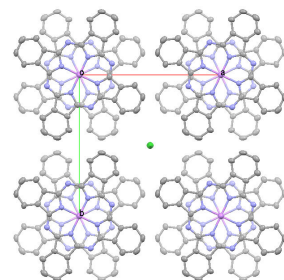


図 5. $\text{LiPcCl}_{0.38}$ の結晶構造
 $P4mcc$, $a = 13.88 \text{ \AA}$, $c = 6.41 \text{ \AA}$

In Situ Conductance and Photoconductance Measurements on Pentacene Thin Films

(Kyoto Univ., Inst. Chem. Res.) ○Murdey, Richard; Sato, Naoki

Introduction

Pentacene thin films are recognized to have low intrinsic conductivity and become extrinsically doped under exposure to atmosphere [1]. The molecule in those films diffuses readily at room temperature and the film crystallinity is known to finely depend on the temperature, film thickness, and evaporation rate [2]. Evaluating the electrical properties of pentacene thin films is therefore challenging, and great care must be taken with regards to the purity of the sample and the cleanliness of the measurement environment.

Here, we report the two-terminal, lateral conductance and photoconductance measurements of pentacene thin films on single crystal sapphire (0001). Electrical measurements and film growth were performed *in situ* under UHV conditions. The variation in electrical properties with film thickness is discussed in terms of corresponding changes in molecular disorder, charge density, and film growth morphology.

Experimental

Pentacene (purchased from TCI) was sublimed in vacuum three times and once under 30 Pa N₂ gas flow before use. The single crystal sapphire [0001] substrates (from Shinkosha) were annealed at 1000 °C to expose atomically flat terraces, patterned with vacuum-deposited gold electrodes

(0.1 mm spacing), and degassed *in situ* at 150 °C under UHV before use. The substrate temperature was kept at 30 °C during film growth, and the deposition rate was constant at $2.0 \pm 0.3 \text{ nm min}^{-1}$. The deposition was performed stepwise to a maximum film thickness of 100 nm. The conductance was recorded *in situ* during film growth using a Keithley 6487 picoammeter/sourcemeter operating at with a pulsed bias of $\pm 10 \text{ V}$. The photoconductance was evaluated over the range of 400 nm – 1180 nm after each deposition step, using a square pulsed monochromatic light source operated at approximately 0.01 Hz.

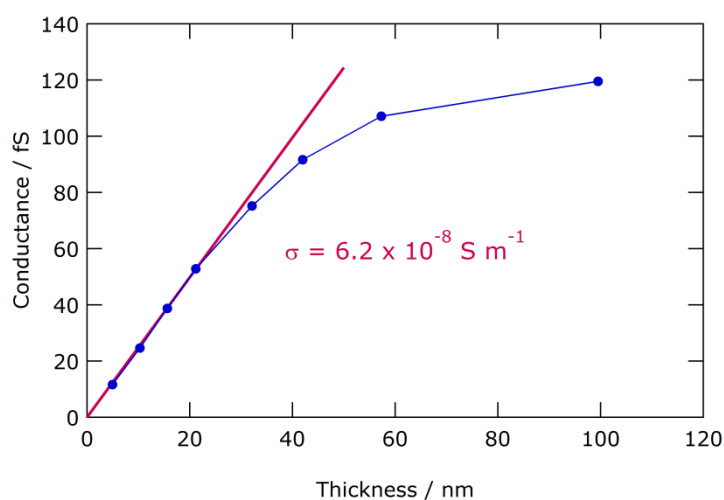


Figure 1. Conductance vs. film thickness plot for pentacene.

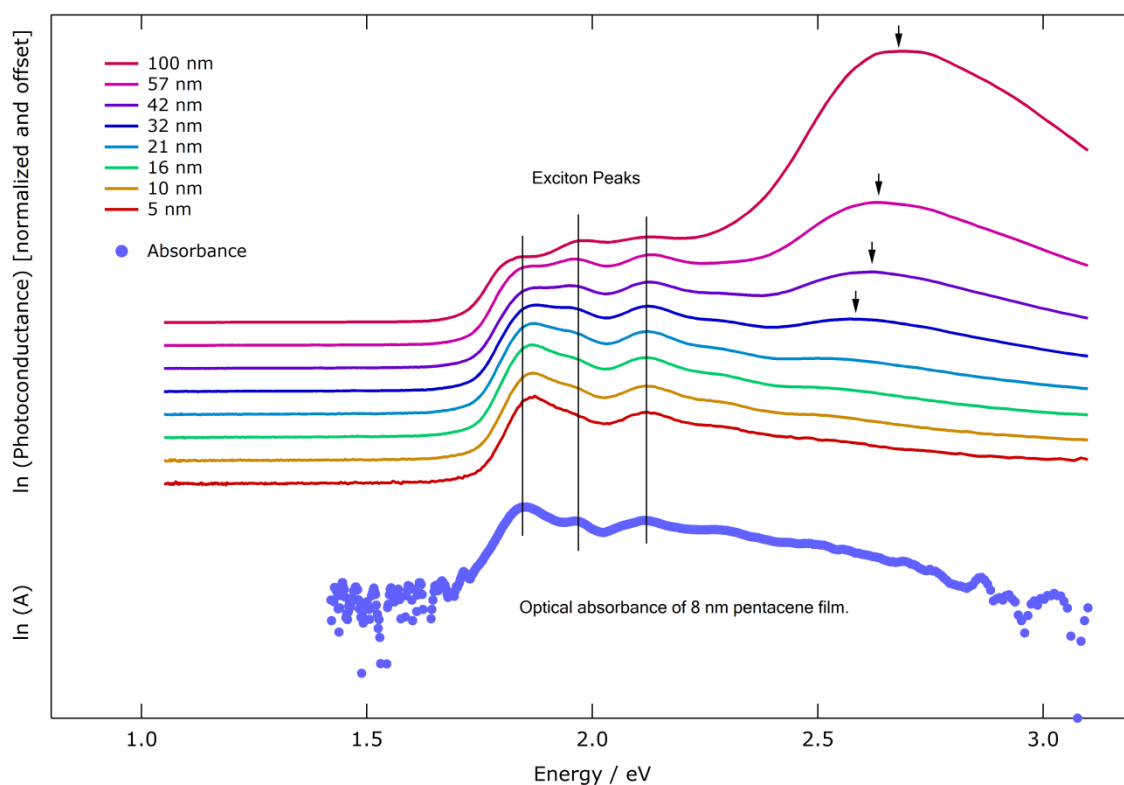


Figure 2. Photoconductivity action spectra for pentacene films having the thickness indicated. For comparison, the typical optical response of a pentacene film is also shown.

Discussion

The conductance of the pentacene film increases linearly with the film thickness from 5 nm up to about 40 nm. The conductivity of pentacene in this thickness region is estimated at $6.2 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$. An ohmic I - V relationship was confirmed for all films for bias voltages $\leq 10 \text{ V}$.

The photoconductance spectrum is unchanged from 5 nm to 20 nm, and for these thinner films the features correspond clearly with the optical absorption. The singlet excitons generated by the photoabsorption decay to long lived triplet states with an energy of 0.86 eV [3], and it is the triplet states which are presumed to contribute to the photocurrent. We also observe a feature at 2.6 eV – 2.8 eV which becomes increasingly dominant at higher thicknesses. This peak was previously identified as the HOMO-LUMO gap [4], while we will argue that charge transfer exciton formation is a more reasonable explanation.

References

- [1] A. Benor, *et al.*, *Org. Elec.* **8**, 749 (2007).
- [2] R. Ruiz, *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 4497 (2004).
- [3] C. Jundt, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 84 (1995).
- [4] D.V. Lang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086802 (2004).

PR0043

光誘起赤外分光法を用いたポリ(3-アルキルチオフェン):PCBM 混合薄膜における
キャリア再結合過程に関する研究

(早大院・先進理工¹, 富士フイルム・解析セ²)

○江口 潤¹, 古川 行夫¹, 藤村 秀俊², 梶山 卓郎²

【序】位置規則性 poly(3-alkylthiophene) (P3AT)

(図1) と [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) (図2) の混合 (バルクヘテロ接合) 薄膜は有機薄膜太陽電池の活性層として高い変換効率を示す。しかし, P3AT:PCBM 太陽電池における光電変換プロセスについては十分な理解には至っておらず, さらなる効率向上, 耐久性向上に向けて, 分子スケールでの光電変換機構の解明が必要である。本研究では, FT-IR 差スペクトル法を用いて, P3AT:PCBM 混合薄膜の光誘起赤外吸収の温度依存性を測定し, キャリア再結合過程の活性化エネルギーを求め, P3AT の側鎖の違いやアニーリング処理が活性化エネルギーに及ぼす効果について研究した。

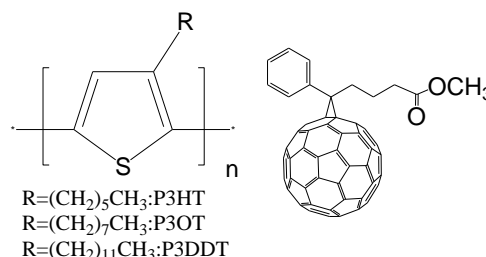


図1 P3AT

図2 PCBM

【実験】P3HT, P3OT, P3DDT と PCBM を重量比 1:0.7 の割合でクロロベンゼンに溶解させ, スピンコート法により BaF₂ 基板 (直径 15 mm, 厚さ 1 mm) 上に薄膜を作製した。膜厚は 100 nm 程度であった。サンプルをクライオスタットに取り付けて, 温度 77~300 K において, 図3に示したように, 532 nm 光 (Nd:YAG レーザー) を照射した状態としない状態で赤外強度スペクトルを測定した。積算回数は 50 回ずつであり, これを 20 セット繰り返した。通常のデータ処理を行い, 光誘起赤外差スペクトルを得た。

【結果と考察】77 K において得られた P3HT:PCBM 薄膜の光誘起赤外スペクトルを図4に示す。このスペクトルは中性スペクトルと大きく異なっており, 赤外領域全体に及ぶ幅広い吸収に, 上向きと下向きの微細構造を有する。この光誘起赤外スペクトルは, 光照射によって P3HT 鎖上に生成した正ポーラロンに帰属されている。微細構造は電子・振動相互作用によるものと考えられる。

P3AT:PCBM 薄膜の光誘起赤外ピーク強度 (1261 cm⁻¹) の温度変化 (77~300 K) を図5に示す。温度が上昇するに従って赤外

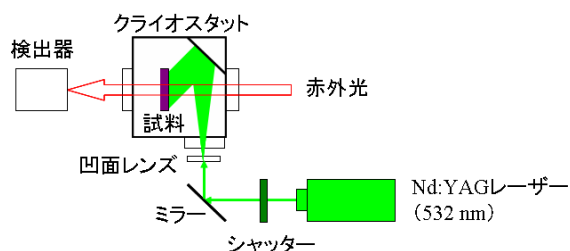


図3 光誘起赤外吸収測定の概略図

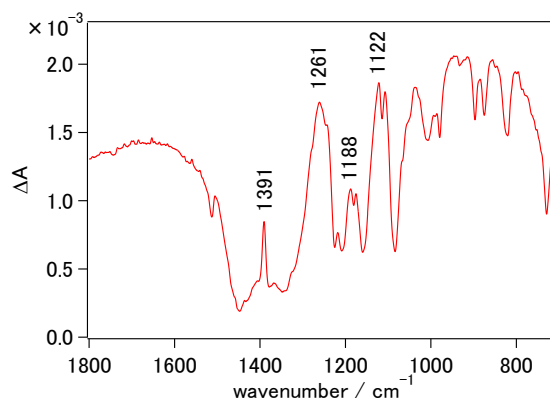


図4 P3HT:PCBM 薄膜の光誘起赤外スペクトル (77 K)

吸収強度が減少した。これは温度上昇に伴って正ポーラロンと PCBM アニオンとの再結合速度が速くなり、正ポーラロン濃度が減少したことに対応する。

赤外吸収強度の温度依存性について考察するために、キャリアの生成・再結合過程のモデルを考える。光励起後の速い（例えば、フェムト・ピコ秒）時間領域で起こる現象の後に、自由な正・負キャリアが生成し、今回の実験では、それらのキャリアの再結合過程を観測している。自由キャリアの再結合は二次反応であり、キャリアの再結合速度定数 k_r は、活性化エネルギー ΔE を用いて

$$k_r = Ce^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1)$$

で表されると考えた。ここで、 C は頻度因子、 k_B はボルツマン定数である。速度方程式を立てて、定常状態近似を用いると、光誘起赤外吸収強度 A は、以下の式で与えられる。

$$\ln \frac{1}{A^2} = -\frac{\Delta E}{k_B T} + \ln \frac{C}{\phi \sigma^2 l^2 \frac{d[E]}{dt}} \quad (2)$$

ここで、 ϕ は有効キャリア生成収率、 $[E]$ は励起状態の濃度、 σ は吸光係数、 l は膜厚である。

図6に、 $\ln(1/A^2)-1/T$ プロットを示す。P3ATのいずれの試料においても、実測結果は、低温領域（77~120 K）と高温領域（140~300 K）の2本の直線で近似することができ、 ΔE の異なる二つの並列過程があることを示している。アニール処理をした試料としない試料について求めた ΔE を表1に示した。すべての試料で、高温領域の ΔE は低温領域よりも大きい。

二種類の ΔE が観測された原因は、深さの異なる二種類のキャリアトラップが存在するためと考えた。高温領域の ΔE は、アルキル側鎖が長くなると、値が大きくなっている。アニール処理により14~29%値が小さくなっており、加熱処理によりP3ATの結晶領域が増加したことが原因と考えられ、高分子鎖のパッキングに由来するトラップといえる。したがって、高温領域の ΔE は太陽電池の特性に大きな影響を及ぼすと予想される。低温領域の ΔE は、値が小さく、高分子鎖内に起因するトラップであると考えた。

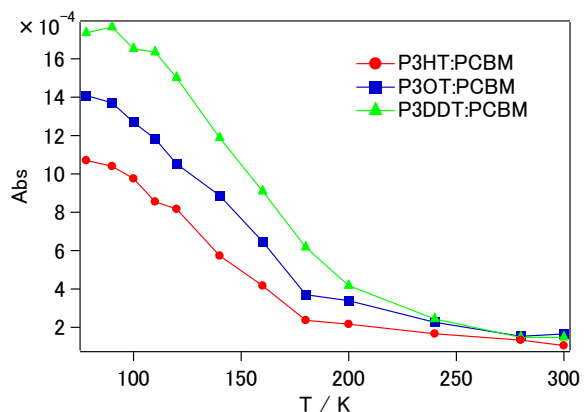


図5 P3AT:PCBM 薄膜における赤外ピーク強度 (1261 cm^{-1}) と温度の関係

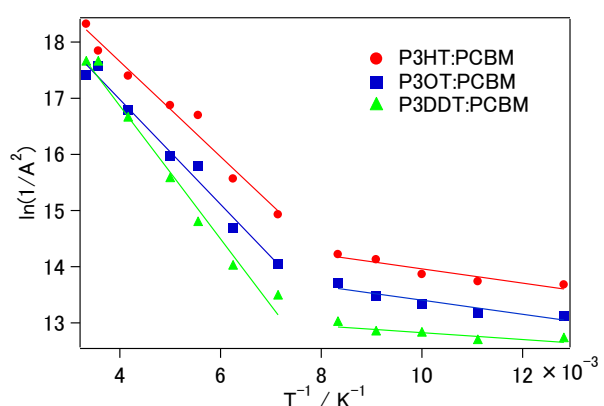


図6 $\ln(1/A^2)-1/T$ プロット

表1. 活性化エネルギー $\Delta E/\text{meV}$ (誤差, $\pm \sigma$)

試料	78~120 K	140~300 K
P3HT:PCBM	11 \pm 2	73 \pm 5
加熱処理 P3HT:PCBM	14 \pm 1	63 \pm 4
P3OT:PCBM	11 \pm 2	80 \pm 4
加熱処理 P3OT:PCBM	8.0 \pm 2.2	57 \pm 3
P3DDT:PCBM	5.3 \pm 1.5	102 \pm 5
加熱処理 P3DDT:PCBM	7.9 \pm 1.5	72 \pm 3
加熱処理 P3HT	12	83

TTF 骨格を配位子に用いた分子性磁性体の開発

(分子研) ○西條 純一

【研究の背景】Tetrathiafulvalene(TTF)骨格を持つ分子からなる分子性導体と磁性錯体を組み合わせた系は、磁性と伝導が相互作用することで複合物性を示す興味深い物質を与える。しかし磁性と伝導を異なる分子が担うため、両者間の相互作用が弱いことが問題であった。そこで TTF 系分子を遷移金属に直接配位させることで磁性 d 電子と π 電子系を一つの分子上に集積、強い磁性-伝導間の相互作用を持つ物質の開発を目指し研究を行っている。

今回、 $S = 3/2$ の Cr^{3+} と TTF 系分子をエチニル基で結んだ分子(図 1)を開発、電解酸化により部分酸化状態と d 電子- π 電子間の強い相互作用をを実現した磁性体を作成したので報告する。

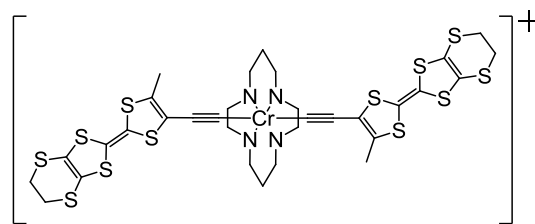


図 1. 今回用いた新規錯体[1]⁺の構造。

【電解による結晶作成】[1]OTf と 3 種の四面体アニオン ($\text{TBA}[\text{BF}_4]$, $\text{TBA}[\text{ClO}_4]$, $\text{TBA}[\text{ReO}_4]$) をアセトニトリル:クロロベンゼン 1:1 溶液に溶かし、Hセルを用いて定電流電解による酸化を行うことで $[\text{1}]^{2+}[\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の小さなブロック状の結晶を得た。アニオンは $[\text{BF}_4]$ が一番小さく、 $[\text{ReO}_4]$ が一番大きい。 $[\text{ClO}_4]$ 塩に関しては同一構造で針状に成長した結晶も得られたため、異方性を含めた測定を行っている。

【結晶構造】得られた結晶はアニオンによらず同形構造であった。結晶構造を図 2 に示す。

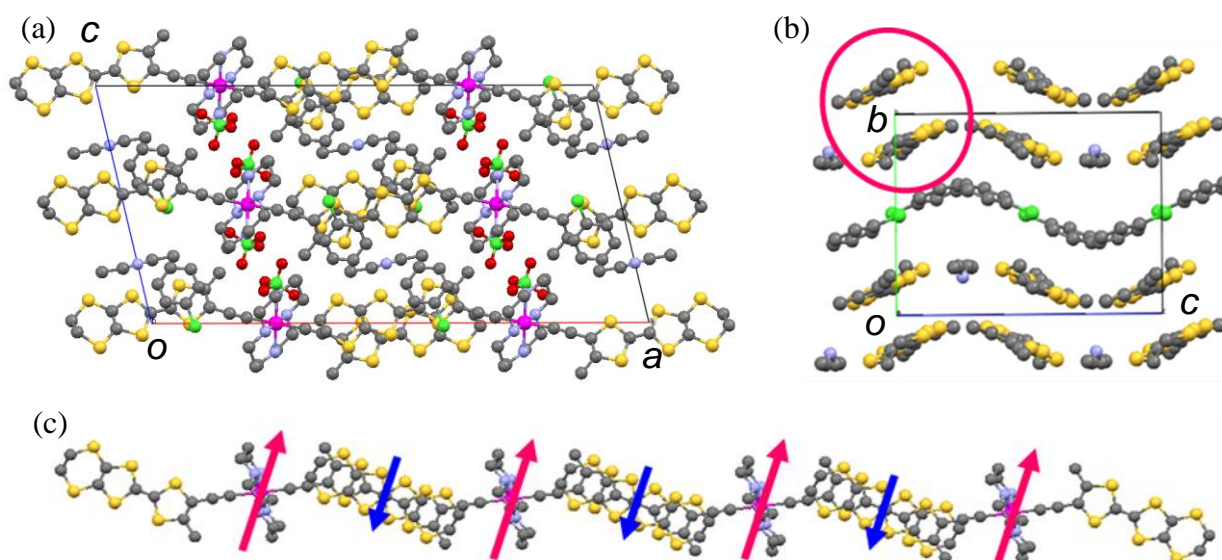


図 2. 磁性体 $[\text{1}][\text{Anion}]_2(\text{PhCl})_2(\text{MeCN})$ の結晶構造. (a) b 軸投影. (b) a 軸投影. TTF 骨格二量体の一つを赤丸で囲んである. (c) $[\text{1}]^{2+}$ からなる 1 次元フェリ鎖を抜き出したもの. Cr^{3+} 上に $3/2$ の、TTF 二量体上に $1/2$ のスピンの存在し、両者はエチニル基で結ばれている。

錯体 1 分子につきアニオンが 2 分子存在することから、錯体は+2 価と元々の状態から+1 価だけ酸化されていることがわかる。また電気化学測定の結果は TTF 骨格がまず酸化されることを示しており、この余剰の電荷は TTF 骨格上に存在すると推測される。結晶中では隣接する錯体間で TTF 骨格を重ねるように積層しており、TTF 二量体を形成している。前述の価数と合わせて考えると、この二量体上に+1 価の電荷とそれに伴う 1/2 のスピンの非局在化する混合原子価状態が実現していることになる。Cr³⁺と TTF 二量体は分子内のエチニル基を通して結ばれ、これらが交互に並んだフェリ鎖を構築する。隣接するフェリ鎖は TTF 二量体部分でわずかに接触しており、Cr³⁺の周囲に存在しているアニオンのサイズが大きくなるほどこの接触は離れ鎖間の相互作用が弱いと推測される。

【磁性】得られた結晶の高温域における磁性はいずれもフェリ鎖として解析でき、エチニル基を介した Cr³⁺と TTF 二量体のスピン間相互作用の大きさは $2J = -30\text{K}$ と非常に強いことが判明した。低温に下げると、これらの結晶は 23 K ([BF₄], [ClO₄] 塩) および 17 K ([ReO₄] 塩) で弱強磁性へと転移する。[BF₄] 塩と [ClO₄] 塩はどちらもほぼ同じ温度で転移するが、[BF₄] の方がごくわずかに高い温度での転移を示し、アニオンサイズが大きいほど転移温度が低くなっていることがわかる。これは大きなアニオンの存在により鎖間が遠い、つまり鎖間相互作用が弱いほど転移温度が低くなっていることを意味しており、理にかなっている。一方、最低温である 1.8 K での自発磁化の大きさは [BF₄] < [ClO₄] < [ReO₄] とアニオンが大きいほど大きくなり、鎖間相互作用が強いほど自発磁化が小さい傾向が見て取れる。

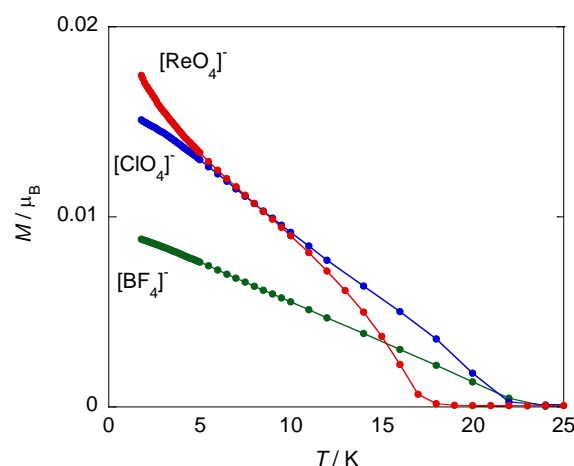


図 3. 残留磁化の温度依存性。

【弱強磁性の起源】本結晶では、隣接するフェリ鎖同士は *b* 軸に平行な 2 回軸で結ばれており、両者の相互作用は TTF 二量体間の接触を介している。隣接する TTF 二量体は互いに異なる方向に傾いた配置をとっているため、錯体としての容易軸が完全に反平行にはならない。そのためスピンを反平行からずらそうとする効果が働き、弱強磁性を引き起こす (図 4)。このモデルに従えば、鎖間相互作用が強い場合には錯体の異方性に逆らってスピンを反平行に揃える力が強くなり、自発磁化は小さくなることが期待される。これはまさに実際の結晶において観測された傾向と一致する。

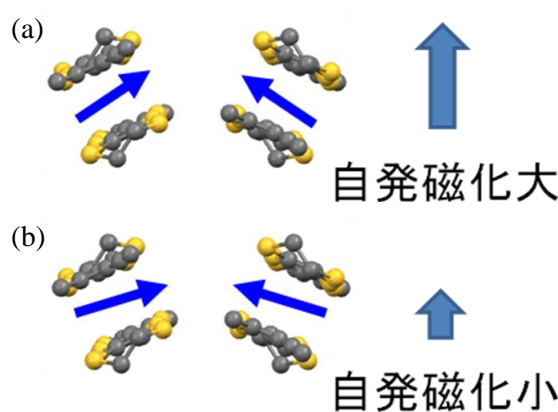


図 4. 異なる鎖間相互作用における弱強磁性の大きさの模式図。青い矢印は TTF 二量体上のスピンを示す。(a) 鎖間 (=TTF 二量体間) が広い [ReO₄] 塩のケース。鎖間相互作用は弱く、スピンは錯体自体の容易軸を向きやすい。(b) 鎖間の狭い [BF₄] 塩のケース。やや強い鎖間相互作用により反平行に近づき、自発磁化は小さくなる。

【参考文献】

J. Nishijo et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 3464-3470 (2011).

Co 錯体の光誘起原子価互変異性の ESR 研究 (III)

(¹阪市大院理・²九大先導研) ○手木芳男¹、田代惇¹、城越無限¹、金川慎治²、佐藤治²

【序】光誘起原子価互変異性 (LIVT) や光誘起励起状態のスピントラップ現象 (LIESST) は、分子メモリーの有効候補として注目されている。今回、図 1 に示した Co 複核錯体 $1: [Co(dpqa)_2(dhbq)] (PF_6)_3$ ($dhba = \text{deprotonated-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone}$, $dpqa = \text{di(2-pyridylmethyl)-N-(quinolin-2-ylmethyl)amine}$) の LIVT を、配位子の $dhbq^{3-}$ の低温 ESR 測定により明らかにした。光照射中の信号の減衰、光照射後の信号の回復挙動から、活性化エネルギーや緩和時間を見積もり、速度論による解析を行った。また、固体試料以外に、ガラス溶媒中に希釈した試料でも LIVT が観測され、同様の測定、解析を行った。ガラス試料では量子トンネル機構が明瞭に観測された。本研究の一部は、一昨年の本

討論会で報告した[1]が、今回、光照射中と照射後の信号の減衰課程および回復過程の時間変化を詳細に解析し、有用な知見を得たので報告する。さらに、講演ではこの他に単核 Co 試料での結果もあわせて報告する予定である。

【結果と考察】 1 の合成と粉末磁化率の温度変化等は以前に報告した[2]。1 は低温で LIVT 挙動を示し、その光励起効率は磁化率による測定では 25% 程度であった。今回、低温での ESR 測定を行い、ナノ秒パルスレーザーを用いてその LIVT 挙動を調べたところ、ほぼ 100% に近い効率で $dhbq$ ラジカルの ESR 信号が消失することが確認された。実験は、粉末試料とガラスマトリックスに希釈した試料の 2 種類について行った。粉末試料は、マイラーテープに薄く塗布したものを ESR 試料管にいれ、脱気後に熱交換ガスとして He ガスを数十 mmHg 封入した。また、精製した BuCN を剛体溶媒に用い Co 複核錯体希釈し、真空ラインで脱気したものをガラス試料として用いた。光照射にはナノ秒 Nd:YAG パルスレーザー (Continuum Surelite II) と OPO (Continuum Surelite OPO) を用いた。ここでは、紙面の都合上ガラス試料の結果を中心に述べる。

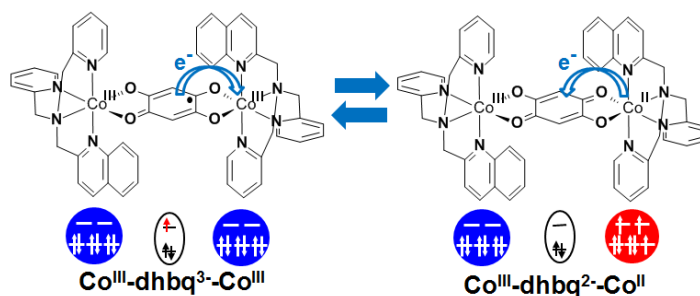


図 1 $[Co(dpqa)_2(dhbq)] (PF_6)_3$ の分子構造

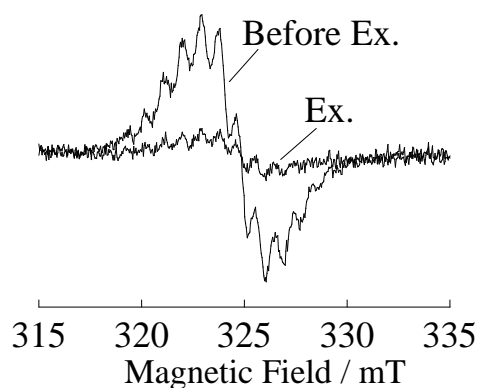


図 2 ガラス試料の光照射による ESR の変化

図2にガラス試料の光照射による $\text{d}h\text{b}q^{3-}$ アニオンラジカルの ESR 信号の変化を示す。等価な2個の Co^{III} ($I = 7/2$) 核による15本に分裂した Superhyperfine が明瞭に観測された。今回の実験では、低温での YAG レーザーを用いた光照射により、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{3-}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ から $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ (LS: 低スピン状態, HS: 高スピン状態) へ電子移動が起こり ESR 信号は殆ど完全に消失している事がわかる。既に報告されて

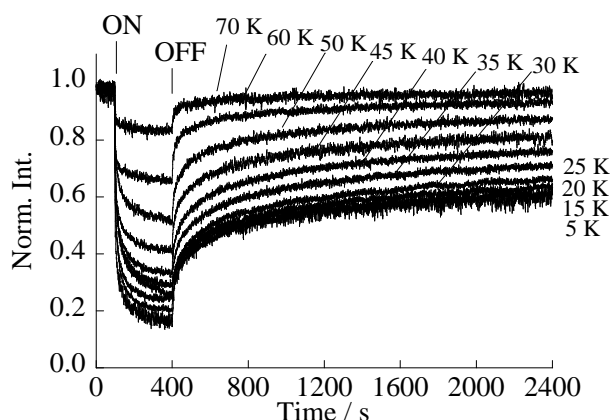


図3 グラス試料の光照射による ESR の減衰挙動と回復挙動の温度変化

いる磁化率の結果 (25%程度が光異性化) と異なり、光異性化は100%近い。この結果は、LIVT 現象は、結晶場の助けなしでも分子それ自体で起こることを意味している。図3に、ガラス試料について光照射による信号の減衰挙動と、照射後の回復挙動の温度変化を ESR 信号強度で追跡した結果をしめす。25 K 以下では温度変化があまり見られず、低温では量子トンネル機構が支配的に働いていることがわ

かる。図4には、20 K での ESR 信号の光照射中の減衰挙動とその解析を示した。減衰挙動は、次の式 (1) で良く解析できた。

$$I(t)/I(0) = 1 - \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} + A e^{-k_3 t} \quad (1)$$

このことは、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{3-}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ から $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ へ移行する課程が、2段階である可能性を示唆する。考えられる可能性の一つとして、 $\text{d}h\text{b}q^{3-}$ 配位子からのスピンを保存した光誘起電子移動により形成される中間状態 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{LS})$ の可能性を挙げる事が出来る [3]。詳細は、当日議論する。

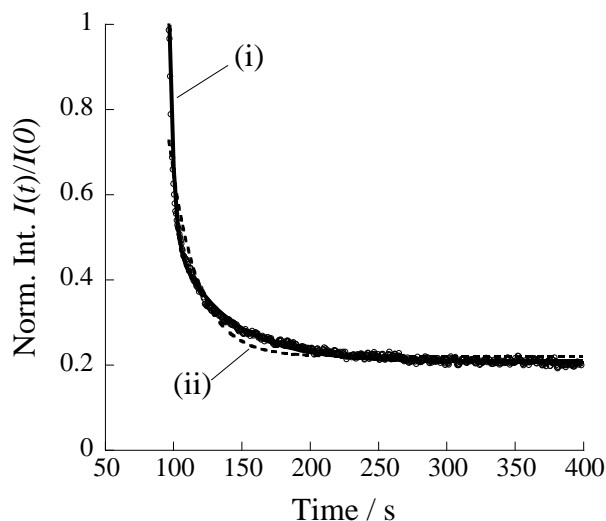


図4 グラス試料の光照射による ESR 信号の減衰の時間変化と解析 (i) Single Exponential によるフィット、(ii)式 (1) を用いたフィット

[1] 分子科学討論会 2009 講演要旨集、講演番号 4 C17 .

[2] B. Li, J. Tao, H-L. Sun, O. Sato, R-B. Huang and L-S. Zheng, *Chem. Commun.*, 2269 - 2771 (2008).

[3] Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa, and O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* in press (DOI:10.1002/ejic.201100467)

Magnetism in HNO₃ Adsorbed Nanographene-based Nanoporous Carbon and the Residue Compounds

(Dept. of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

○ Si-Jia Hao, Kazuyuki Takai, Manabu Kiguchi and Toshiaki Enoki

1. Introduction

Nanographene — nano scaled piece tailored by cutting graphene sheet — can be recognized as a unique nanocarbon system with open π -electron conjugated structure, in contrast with fullerenes and carbon nanotubes that have closed conjugated configuration. Different from the graphite and graphene, it's theoretically and experimentally demonstrated that at the Dirac point (positioned at the Fermi level in neutral nanographene sheet) where the bonding π - and antibonding π^* -bands intersect, a localized nonbonding edge state is presented on the zigzag edge, however the armchair edge has no such state. The edge state having a large local density of states in the zigzag edge region is electronically and chemically active. Furthermore, the edge state is strongly spin polarized with localized spins populated around the zigzag edge region, and it gives rise to the unconventional magnetism of the nanographene sheet.

Here, the magnetism of nanographene interacting with nitric acid having strong oxidizability will be presented, by using nanoporous activated carbon fibers (ACFs) consisting of 3D disordered network of nanographite domains, each of which consists of 3-4 nanographene sheets with a mean size of 2-3 nm stacking.

2. Experimental

Phenol-based ACFs with specific surface areas of about 2000 m²/g was employed for studying the effect of HNO₃ adsorption. The bundle of ACFs was packed vertically into a glass tube and evacuated to 10⁻⁶ Torr for at 200 °C for 72 h, in order to remove adsorbed foreign gaseous species. The vaporized HNO₃ gas from the fuming nitric acid solution with a volume fraction higher than 97% was purified by the freeze-pump-thaw method prior to the adsorption process. For all the nitric acid adsorbed samples (HNO₃-ACFs) the amount of the nitric acid could be controlled by varying the adsorption temperature and duration. The static magnetic susceptibility was measured by the SQUID magnetometer at 1 T (or 2 T) between 2 and 300 K with about 20 mg HNO₃-ACFs vacuum-sealed in a Pyrex tube. ESR measurements were performed for typically 2 mg samples sealed in a quartz sample tube in the temperature range between 3.5 and 300 K. Besides, the residue compounds were made by desorbing as-prepared samples at room temperature and 200 °C.

3. Results and Discussion

The observed magnetic susceptibility of the pristine ACFs and HNO₃-ACFs can be described in terms of a combination of one temperature-dependent Curie–Weiss term χ_s and one temperature-independent term χ_0 , as represented by $\chi_{\text{obs}} = \chi_s + \chi_0$ with $\chi_s = C/(T - \Theta)$, where C is the Curie constant, and Θ is the Weiss temperature, and the results are shown in the Fig.1 (a). In contrast to that of pristine ACFs, the susceptibility of HNO₃-ACFs deviates from a simple combination of these two terms at high temperatures above ca. 170 K. The discussion consists of two different temperature regimes based on the magnetic behaviors which are shown in Fig.1.

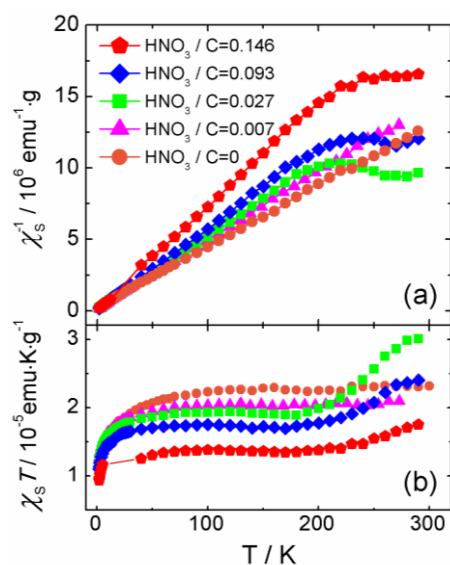


Fig.1 The temperature dependence of (a) χ^{-1} and (b) χT for the ACFs and HNO₃-ACFs.

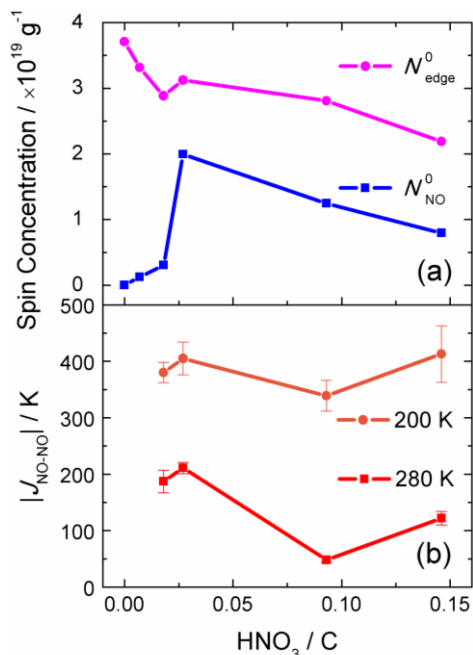


Fig.2 The concentrations of the edge-state spins and the NO spins at 300 K (a), and the strength of the exchange interaction between NO spins (b) as a function of HNO₃/C ratio.

and 2NO₂ ⇌ 2NO + O₂). The decrease in the magnetic moment upon the lowering of the temperature is brought about by the dimerization reaction, 2NO ⇌ (NO)₂, which induces the triplet-singlet transition, and the strong antiferromagnetic exchange interaction between NO molecules is responsible for the stabilization of the singlet spin state in (NO)₂ at low temperatures, which is estimated in Fig.2(b). The dimerization of NO molecules is understood to originate from the combined effect of the enhanced potential in the nanopore environment and the enhanced chemical activity of nanographene edges. In Fig.2(a), when HNO₃/C < 0.027, enough number of the active edge carbon sites which are in charge of the creation of NO are available for the decomposition of HNO₃ molecules. However when HNO₃/C > 0.027, the creation of NO is depressed because most of the edge active sites becomes inactive due to the reaction with HNO₃ and the HNO₃ molecules are accommodated into the galleries of nanographite domains.

3.3 Residue compounds

The release of NO molecules are still found in the residue sample of HNO₃-ACFs which is desorbed at room temperature, however NO is not observed in the desorbed HNO₃-ACFs at 200 °C. This phenomenon suggests that the NO molecules are stable enough to accommodate in the nanopores at room temperature.

The HNO₃ adsorption into ACFs gives rise to the decreased ESR linewidth, exchange narrowing being operated, meanwhile the sharp decrease in ΔH_{pp} is still observed in the residue sample treated at 200 °C (Fig.3(b)) in spite of the absence of NO, suggesting the some nitrogen-containing functional groups remaining bonded to the edge carbon atoms, which increases the concentration of conduction carriers that mediate the exchange interaction, resulting in the enhanced exchange interaction.

3.1 Charge transfer - Regime below 170 K

The concentration of edge-state spins calculated from the Curie constant decreases as the concentration of HNO₃ in the ACFs increases (Fig.2(a)). Due to the strong oxidation ability of HNO₃, charge transfer takes place from nanographite domains to HNO₃ molecules, resulting in the decrease in the edge-state spin density in a two-step manner; charge transfer with the exterior nanographene sheets of the nanographite in the lower HNO₃ concentration region, and then intercalation of HNO₃ into the galleries between nanographene sheets of the nanographite domain takes place when HNO₃/C > 0.027.

3.2 Magnetic NO species - Regime above 170 K

As shown in Fig.1 (b), for each sample, the additional spin contribution in the χ_s(T)T product appearing above 170 K increases and tends to be saturated as the temperature is elevated. This additional contribution is ascribed to the paramagnetic NO molecules with S=1/2 that are created in the decomposition reaction of HNO₃ (4HNO₃ ⇌ 4NO₂ + 2H₂O + O₂

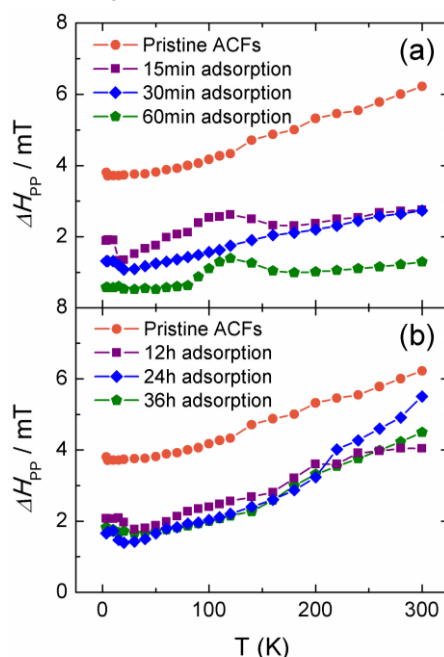


Fig.3 The temperature dependence of ΔH_{pp} for the HNO₃-ACFs residue compounds evacuated at room temperature (a) and 200 °C (b).

光励起高スピン π ラジカル系の特異な電子スピン分極形成の 理論的シミュレーション(4)

(阪市大院・理) ○松本 貴文, 手木 芳男

【序】我々は、以前に光励起高スピン状態を取る π ラジカルに、図1に示した機能性部位を付けることにより電荷分離イオン対状態を経由した後、系間交差を伴う電荷再結合により形成されると考えられる特異な動的スピン分極を示す励起四重項状態を、時間分解 ESR を用いて確認した[1-3]。

この特異な動的電子スピン分極形成の機構として

図2に示した二重項-三重項弱交換系の量子混合状態の二重項性を持つ副準位に選択的に分布した状態からの分極移動モデルを提唱した[1, 2]。このモデルの真髄は、図2に示したように元々はエネルギーのさらに高い二重項状態 ($A^* - D - R$) から二重項-三重項弱交換系の量子混合状態 (電荷分離イオン対状態 $A^{\cdot-} - D^{\cdot+} - R$) に移ってきた記憶 (スピン状態メモリー) が量子コヒーレンス消滅の結果として失われ、副準位に選択的に分布した状態となるため、その後は、波動関数の混ざりの程度に応じて

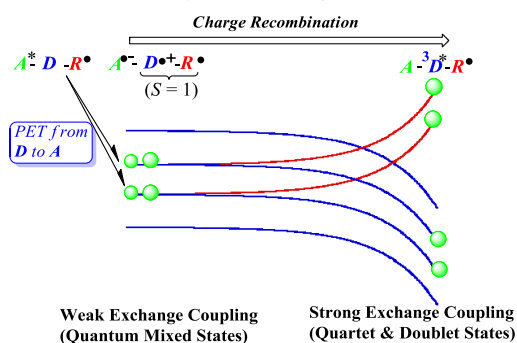


図2 弱交換量子混合系から四重項-二重項状態への分極移動の模式図

強く交換結合して形成される四重項状態と二重項状態のどちらにも分極移動できる点である。今回、弱く交換結合している電荷分離イオン対状態 (二重項-三重項弱交換系の量子混合状態) に光励起された後に選択的に分極が起こり、その後に、強く交換結合して形成される二重項-四重項状態にこの分極が移動する過程のスペクトルシミュレーションを行った。さらに、コヒーレンス項が消える過程を交換相互作用のゆらぎとして、確率論的なリュービル方程式を用いて計算した。そして電子移動過程における量子コヒーレンスの消失についても同様の方法で計算した。

【方法】今回、取り扱ったスピンハミルトニアンを以下に示す。また、上付き文字の D は二重項を、T は三重項を表す。

$$H_{spin} = H_Z + H_{zfs} + H_{ex} \\ = \beta_e B \cdot g^D \cdot S^D + \beta_e B \cdot g^T \cdot S^T + S^T \cdot D^T \cdot S^T - 2JS^D \cdot S^T \quad (1)$$

H_Z , H_{zfs} , H_{ex} はそれぞれゼーマン相互作用、双極子相互作用、交換相互作用を表す。初期状態は励起二重項であるため、量子混合状態への射影演算子は、以下のようにした。

$$\Lambda = (|D_{+1/2}\rangle\langle D_{+1/2}| + |D_{-1/2}\rangle\langle D_{-1/2}|)/2 \quad (2)$$

確率論的リュービル方程式は、以下のようにし、電子移動速度と緩和に対する依存性

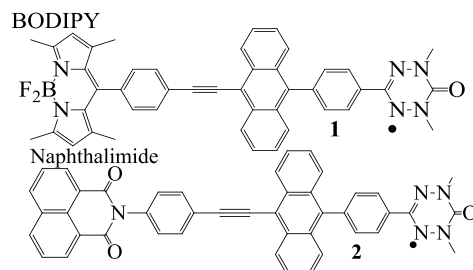


図1 特異な動的スピン分極を示す分子

について調べた。L はリュービル演算子で、 k_{ET} は電荷再結合の速度、 Γ は緩和行列を表し、 ρ は密度行列を表す。

$$\frac{d\rho_L^{QM}(t)}{dt} = -iL^{QM}(B)\rho_L^{QM}(t) - k_{ET}\rho_L^{QM}(t) + \Gamma\rho_L^{QM}(t) \quad (3)$$

$$\frac{d\rho_L^{SC}(t)}{dt} = -iL^{SC}(B)\rho_L^{SC}(t) - k_{ET}\rho_L^{SC}(t) + \Gamma\rho_L^{SC}(t) \quad (4)$$

この時、上付きの QM は電荷分離イオン対状態を、SC は最終状態を表す。

【結果と考察】 数値計算の結果を図 3 に示す。これは、式(3)と式(4)の方程式より、

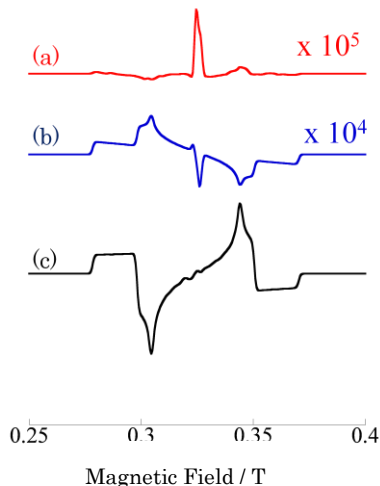


図 3 数値計算結果
(a) $k_{ET} = 1.0 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ (b) $k_{ET} = 1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (c) $k_{ET} = 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

電荷再結合の電子移動速度をパラメーターとすることで求めた最終的に時間分解 ESR で観測された状態の分極を表し、共鳴磁場と遷移強度を求めることによりシミュレーションしたものである。この図 3(c) の電荷再結合の速度がラーモア周波数の逆数より約 100 倍遅い時の結果は、実験のスペクトルの形状とよい一致を示している。また、図 4 には、時間分解 ESR で確認された最終的な状態に対する電荷分離イオン対状態の交換相互作用の依存性について示した。これより、途中で経過する電荷分離イオン対状態の交換相互作用が大きく、二重項状態と三重項状態が量子混合しなくなると、実験のスペクトルを再現しないことが確認された。一方、電荷分離イオン対状態の交換相互作用の揺らぎを緩和として式(3)と式(4)に導入すると、緩和時間の広い範囲で今回の特異な動的電子スピン分極を再現することができた。このことから、交換相互作用の揺らぎによる緩和の過程により、電荷分離イオン対状態のコヒーレンス項が消失し、そこからの SC 状態へ移動することによっても実験を再現できることが分かった。これらのことから、この特異な分極を示す四重項状態は、量子混合状態の生成とそのコヒーレンス項が量子混合状態の交換相互作用の揺らぎの過程か、電子移動の過程により減少することで出現することが分かった。すなわち、この特異な分極は、量子情報が消えることにより、二重項と四重項の重ね合わせで書き表せる量子混合状態において、四重項への分極移動が可能になるプロセスにより生じていることが明らかになった [4]。

- [1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).
 [2] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008).
 [3] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, **12**, 104 (2011).
 [4] Y. Teki and T. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5728 (2011).

電荷再結合の電子移動速度をパラメーターとすることで求めた最終的に時間分解 ESR で観測された状態の分極を表し、共鳴磁場と遷移強度を求めることによりシミュレーションしたものである。この図 3(c) の電荷再結合の速度がラーモア周波数の逆数より約 100 倍遅い時の結果は、実験のスペクトルの形状とよい一致を示している。また、図 4 には、時間分解 ESR で確認された最終的な状態に対する電荷分離イオン対状態の交換相互作用の依存性について示した。これより、途中で経過する電荷分離イオン対状態の交換相互作用が大きく、二重項状態と三重項状態が量子混合しなくなると、実験のスペクトルを再現しないことが確認された。一方、電荷分離イオン対状態の交換相互作用

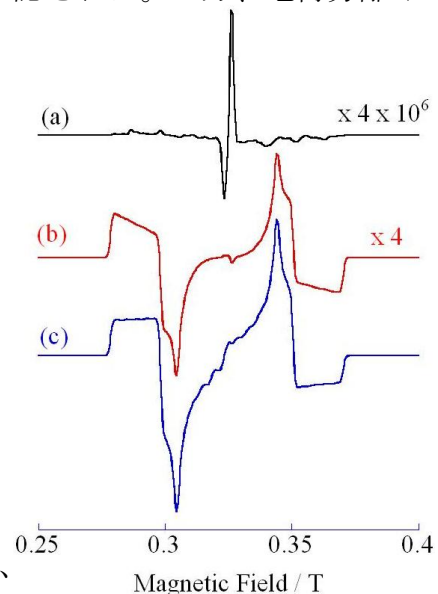


図 4 電荷分離イオン対状態の交換相互作用に対する依存性
(a) $2J = 5 \times 10^{15} \text{ Hz}$ (b) $2J = 5 \times 10^8 \text{ Hz}$ (c) $2J = 5 \times 10^6 \text{ Hz}$

光誘起機能性物質の時間分解 ESR によるスピンドイナミクス研究

(分子研¹・総研大²・阪府大院理³) ○古川 貢^{1,2}, 辻本 啓次郎³, 藤原 秀紀³, 中村 敏和^{1,2}

【序】

環境問題やエネルギー問題を解決する方法の一つとして分子性デバイス開発が挙げられる。分子性機能性物質は多くの可能性を秘めており、それらを有効活用するには、機能性の効率化が最大の課題であり、メカニズムの解明が不可欠である。

近年、蛍光性分子と伝導性分子とを組み合わせた単分子型光誘起伝導性分子が開発されてきた。[1, 2] (図 1) これらの光誘起伝導性メカニズムに関する報告例はほとんどない。そこで、我々は、時間分解 ESR 法を利用して、スピンドイナミクスという観点からメカニズムの解明を試みてきた。現在までに、TTF-PPD の孤立分子系において、励起三重項状態が存在することを実験的に示してきた。[3] 上記の励起三重項状態

は、光誘起伝導性との直接的な相関が見出されておらず、メカニズムの完全な解明には至っていない。凝集系におけるダイナミクス、および、各部位(蛍光部位、伝導部位、リンカー部位)の依存性の解明が残された課題といえる。

そこで、蛍光部位、スピンドイナミクス、光誘起伝導性との相関を明らかにすることが本研究の目的である。そこで、蛍光部として PPD, Fluorene, Pyrene, BODIPY を持つ TTF 誘導体(図 1)の時間分解 ESR 測定を行い、そのスピンドイナミクスを調べた。

【実験】

励起レーザーには、Continuum 製 surelite II の Nd:YAG レーザー(532, 355nm, ~ 5.0mJ) を使用し、Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた。時間分解 ESR 測定は、Bruker E680 スペクトロメーターを使用して、マイクロ波を連続波として照射し続ける従来の cw 時間分解 ESR 法のほかに、マイクロ波をパルス化したパルス ESR 法の両方により測定した。

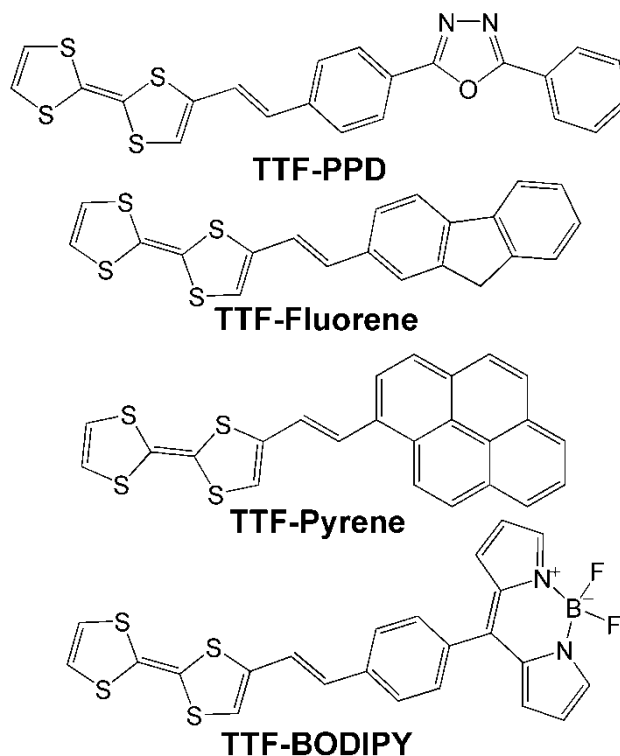


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体。

【実験結果】

図 2 に TTF-Fluorene の(a)トルエン凍結溶液 (532nm 励起), 及び(b)粉末試料(355nm 励起)における時間分解 ESR スペクトル(10 K)を示した. 図のスペクトルはレーザーのトリガーパルス後 1000ns における磁場挿引スペクトルである.

凍結溶液試料では, 532nm 励起において, $g \sim 4$ に相当する 0.17T 付近にもシグナルを観測することができ, 観測されたスペクトルは励起三重項に由来すると考えられる. 以下のスピンハミルトニアンを用いてスペクトルシミュレーションを行った.

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

ここで, μ_B , \mathbf{S} , \mathbf{g} , \mathbf{B}_0 , \mathbf{D} はそれぞれボーア磁子, スピン演算子, \mathbf{g} テンソル, 静磁場, ゼロ磁場分裂テンソルを示している. シミュレーションの結果を図 2(a)に示した. 用いたスピンハミルトニアンパラメータは, $S = 1$, $\mathbf{g} = (2.003, 2.003, 2.006)$, $|D| = 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ であった. 点双極子近似のもとで, D 値をスピン間距離に換算するとおおよそ 3 Å となり, 量子化学計算の結果と合わせると, スピン密度はリンカー部位に集中することが明らかになった.

一方, 粉末試料では, 532nm 励起では ESR シグナルを観測することは出来ず, 355nm 励起による ESR シグナル(図 2(b))を観測することが出来た. 得られたスペクトルは, 凍結溶液試料によるスペクトルと大きく異なり, 全幅が極端に狭いという特徴があった. このことから, D 値は非常に小さい, つまり, 極端に長いスピン間距離を持つことが予想される. またこのシグナルは, TTF や PPD 単体では観測されないことから, 複合分子に由来することは間違いない. 上記のことから, 得られたシグナルは, 光誘起伝導性を担う電荷分離状態に帰属出来る.

当日は, TTF-Pyrene, TTF-Fluorene, TTF-BODIPY などの時間分解 ESR スペクトル測定結果から, 蛍光部位とスピンドイナミクス, 光誘起伝導性との相関を議論する.

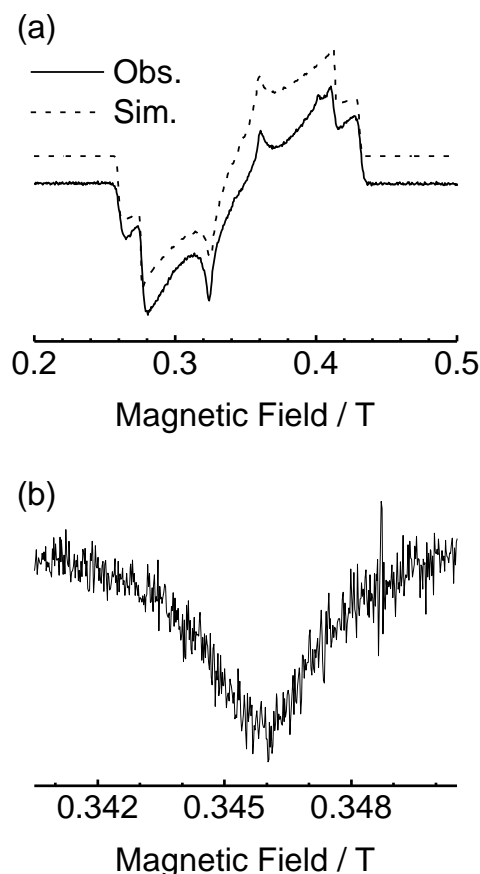


図 2. TTF-Fluorene の, (a)凍結溶液試料, 及び(b)粉末試料における磁場挿引時間分解 ESR スペクトル(20K, レーザー照射後 1000 ns). (a)の点線はシミュレーションスペクトル.

[1] H. Fujiwara *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 7200-7203.

[2] H. Fujiwara, *et al.*, *Physica B*, **2010**, 405, S12-S14.

[3] K. Furukawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 292-294.