テラヘルツ分光法によるリチウムイオン内包フラーレン [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻の物性研究

 (東北大院・理¹, 理研², イデア・インターナショナル(株)³)
o石田 美咲^{1, 2}, 鈴木 晴², 山田 雄介^{1, 2}, 山下 将嗣², 大谷 知行^{1, 2}, 笠間 泰彦³, 河地 和彦³, 權 垠相¹,

Physical Properties of C₆₀ with Encapsulated Lithium Cation [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻ Investigated by Teraherz Spectroscopy

(Tohoku Univ.¹, RIKEN², Idea International³)

oMisaki Ishida^{1, 2}, Hal Suzuki², Yusuke Yamada^{1, 2}, Masatsugu Yamashita²,

Chiko Otani^{1, 2}, Yasuhiko Kasama³, Kazuhiko Kawachi³, Eunsang Kwon¹

【序】 リチウムイオン内包フラーレン[Li⁺@C₆₀]は、 イオン化した Li 原子が C₆₀フラーレン分子に内包され た化合物である[1]. この化合物は、①Li⁺イオンが C₆₀ 分子と化学結合をもたない、②Li⁺イオンが C₆₀分子内 部を比較的自由に運動できる、③Li⁺イオンが C₆₀分子内 のカウンターイオンとクーロン相互作用する、という 複数の興味深い特徴をもつ(図 1). このような新規の性 質は、集合状態である結晶の物性にも顕れると期待さ れ、これまで、主に X 線回折実験で基礎的な物性研究



図 1 [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻模式図

が進められてきた. 青柳らの報告によれば[2],カウンターイオンとして(PF₆)⁻を用いた [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻の場合,結晶は岩塩型構造をとり,室温でLi⁺イオンは,C₆₀分子内部の20箇 所に非局在する. Li⁺イオンの配置は温度降下とともに秩序化して,22Kでは2箇所に,さら に低温では1箇所に局在する.

本研究では [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻のテラヘルツ(THz)分光測定を行い, X 線回折実験の結果を検 証するとともに, Li⁺イオン秩序化のメカニズム解明に迫った. THz 分光法を用いたのは, 化 学結合していない Li⁺イオンの振動周波数が THz 領域(0.1 – 10 THz, 1 THz ~ 33 cm⁻¹)に現れる と期待したためである.

【実験】 [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻試料は, イデア・インターナショナル(株)で合成されたものを用い[3], ¹⁹F-NMR 法により求めた試料純度は 88 %であった. THz 分光測定は, 厚さ 0.1 mm の ペレット状に成形した試料について行い, 分光器はフーリエ変換遠赤外分光器 (FT-FIR;1-10 THz; JASCO 社製 FARIS および Bomen 社製 DA8 PC.2SCV)および THz 時間領域分光器

(THz-TDS; 0.1-3 THz; 自作)を用いた. 温度変化測定は, 4-300 K の範囲で行った.

【結果・考察】 得られた[Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻の THz スペクトル(室温)を図2に示す.1.25 THz, 2.25 THz, 8.05 THz, 9.30 THz に特徴的な吸 収ピークが見られる.とりわけ, 1.25 THz と 2.25 THz の2つのピークは強度が大きくLi⁺ と(PF₆)⁻とで作られる双極子が直接関係した 振動モードと考えられる.NaClやKBrなどの 典型的な岩塩型結晶のTO(縦型光学)フォノ ンモードが3-10 THz に観測されることを踏 まえると[4],この2つの振動モードのうち片 方は,[Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻結晶のTOフォノンモー



図 2 $[Li^+@C_{60}](PF_6)^-$ の THz スペクトル

ドと解釈できる. ピークが2つ現れている点や, 1.25 THz のピークが2.25 THz のピークより も著しくブロードであることは大変興味深く, Li⁺イオンのC₆₀分子内部での振動モードが関 連していると考えられる.

4-300 K の温度変化測定では、2 つの興味深い現象が観測された.まず、1.25 THz の吸収 ピークが、温度降下に伴って大幅に低周波数側へシフトした.通常、結晶格子間隔は温度降 下とともに小さくなるため、フォノンモードの周波数が高くなることが多いが(実際に、2.25 THz のピークは高周波数側にシフトした) 1.25 THz の吸収ピークは逆の傾向を示した.これ については今後詳細な検討を行う.

2 つ目の興味深い現象は 8 THz 付近で観測 され,140 K より低温で 7.75 THz に新たな吸 収ピークが現れ,30 K 以下で 7.95 THz に新た な吸収ピークが現れた(図 3).これは,140 K および 30 K で,双極子が関連する振動に何 らかの大きな変化が生じたことを意味する. X 線回折実験の結果と照らし合わせると,140 K 以下で観測された変化は Li⁺イオンの(C₆₀ 分子内での)2箇所への秩序化に,30 K 以下 で観測された変化は,Li⁺イオンがさらに1箇 所に秩序化した現象に対応すると解釈された.



図3 [Li⁺@C₆₀](PF₆)⁻のTHz スペクトル (7.0 - 8.8 THz)の温度変化

参考文献

- [1] S. Aoyogi, et al., Nature Chem., 2010, 2, 678
- [2] S. Aoyogi, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 3377-3381.
- [3] http://www.lic60.jp/
- [4] R. F. Wallis, Lattice Dynamics, Elsevier, 1969.

3D12

広帯域テラヘルツ時間分解分光法による有機半導体薄膜の 電荷キャリアダイナミクス

(神戸大学分子フォト¹,神戸大院理²,奈良先端大物質³, CREST, JST⁴) ○太田 薫¹,平岡 翔²,田村 悠人³,山田 容子^{3,4},富永 圭介^{1,2}

Charge carrier dynamics in organic semiconductor thin films studied by time-resolved broadband terahertz spectroscopy

(Kobe Univ.¹, NAIST², CREST, JST³) \bigcirc Kaoru Ohta¹, Sho Hiraoka², Yuto Tamura³, Hiroko Yamada^{3,4} and Keisuke Tominaga^{1,2}

[序] 近年、低コストや加工の容易さから有機半導体をベースとした電界効果トランジスタ や太陽電池に関する研究が盛んに行われている。このような研究で用いられている有機半導 体のうち、テトラベンゾポルフィリン(BP)は優れた光学特性を持つ低分子系材料の一つとし て知られている。BPは一般的な有機溶媒に不溶であるが、可溶性前駆体を150~200℃で加熱 することで BP に変換することができ、溶液塗布により薄膜素子を作成することができる [1,2]。このような有機薄膜太陽電池を開発するうえで、光から電気エネルギーへと変換する メカニズムを解明することは変換効率の向上に向けた分子設計に有用な指針を与える。特に 可視、近赤外領域での時間分解分光法は光励起後のダイナミクスを実時間で追跡することが でき、生成した電荷キャリアの移動や緩和過程についての知見を得ることができる手法であ る。しかし、観測している過渡スペクトルの変化は直接、電荷キャリアの動きを直接反映し ているとはいえず、有機薄膜太陽電池の電荷キャリアのダイナミクスの詳細については不明 な点も多かった。また、これまでの時間分解分光法による研究はポリ(3-ヘキシルチオフェ ン)などの高分子系材料を対象としたものが多く、低分子系のポルフィリン薄膜を対象とし たものはほとんどなかった。本研究では、広帯域テラヘルツ時間分解分光法により、ベンゾ ポルフィリン薄膜の電荷キャリアダイナミクスを測定した。テラヘルツ領域の過渡スペクト ルを解析することにより、光励起により生成した電荷キャリアの伝導率の周波数依存性や局 在化の度合いといったユニークな情報を得ることができる。

[実験] 光源にはチタンサファイア再生増幅器(中心波長 800 nm、繰り返し 1 kHz)を用い た。再生増幅器の出力を3つに分け、1つを励起光(400 nm)、残りをテラヘルツ光発生、検 出に使用した。テラヘルツ光は800 nmの基本波と400 nmの2倍波を窒素ガスに集光するこ とにより発生させた。テラヘルツ光の検出は窒素ガスを非線形光学媒質としたエアバイアス 干渉検出法を用いた。励起光、テラヘルツ発生、検出用のパルス光のそれぞれの遅延時間を 変化させながら、テラヘルツ光の時間波形を計測することにより、過渡伝導率スペクトルの 時間変化を求めることができる。ここではより簡便に過渡伝導率スペクトルの時間変化の平 均的な振る舞いを求めるために、励起光の遅延時間を変えながら、テラヘルツ光の時間波形 のピークでの透過率の時間変化を計測した。試料は可溶性前駆体の溶液を石英基板上にスピ ンコートし、加熱することにより、作成した。また、電子受容体としてフェニル C61 酪酸メ チルエステル (PCBM)を1:1の割合で混合したバルクヘテロ接合型の薄膜試料も合わせて測 定した。 [結果と考察] 図1にBP 薄膜の光励起後のテラヘルツ光時間波形のピークでの透過率の時間 変化と励起光強度依存性を示す。実験結果から過渡テラヘルツ信号は 0.5±0.1 ps と 6.0± 1.6 ps の時定数で減衰していることがわかった。また、図1(c)より過渡テラヘルツ信号のピ ーク強度は 0.7 のべき乗で表される励起光強度依存性を示している。これらの結果から、光 励起直後、局所的に多数の励起子が生成され、励起子間の消滅過程により、電荷キャリアが 素早く生成することが示唆される。過渡テラヘルツ信号は電荷キャリアの再結合過程により 減衰し、0.5 ps と 6.0 ps という 2 つの時間スケールで特徴づけられることがわかった。図 2 に BP 薄膜の遅延時間 0.4 ps と 1.2 ps における複素伝導率スペクトルを示す。伝導率スペク トルの実部は高波数側に行くにつれ、値が大きくなり、虚部は負の値を持っていることがわ かる。このような振る舞いはバルク半導体の電荷キャリアの光学応答で観られるドルーデモ デルから予想されるものとは大きく異なっている。原子間力顕微鏡や X 線構造解析などの研 究により、BP 薄膜では局所的なドメイン構造を持ち、不均一に分布していることがわかって いる。このような系の電荷キャリアの伝導度は空間的な局在性を現象論的に取り入れたドル ーデ・スミスモデルで記述することができる。講演では、ドルーデ・スミスモデルによる解 析やバルクへテロ接合型の薄膜試料で得られた結果と合わせて議論する。



10 (a) T=0.4 ps $\Delta\sigma/N_{e\times}$ (X10⁻²⁴) 5 0 -5 40 60 80 100 120 140 160 Wavenumber / cm (b) T=1.2 ps $\Delta\sigma/N_{e\times}$ ($X10^{-24}$) 2 0 -2 40 60 100 120 140 160 80 Wavenumber / cm

図1(a),(b) BP 薄膜の光励起後のテラヘルツ 光時間波形のピークでの透過率の時間変化 (c) テラヘルツ光時間波形のピーク値の励起 光強度依存性

図 2 遅延時間(a) 0.4 ps、(b) 1.2 ps における BP 薄膜の複素伝導率スペクトル (青丸:実験 結果の実部 赤丸:実験結果の虚部 青線、赤線 は ドルーデ・スミスモデルによる解析結果を表 している。)

[参考文献]

- [1] Y. Matsuo et al., J. Am. Soc. Chem. 131, 16048-16050 (2009)
- [2] Y. Tamura et al., Chem. Comm. 50, 10379-10381 (2014)

分子間電子移動積分の高精度高効率計算: 非経験的に最適化した長距離補正密度汎関数法

(名大院理¹, 京大院理²) 鬼頭(西岡)宏任¹, 〇安藤 耕司²

Intermolecular electron transfer integral with nonempirically tuned range-separated density functional

(Nagoya Univ.¹, Kyoto Univ.²) Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, OKoji Ando²

【序】

分子間電子移動積分は,酸化還元反応,単分子接合デバイス,分子結晶のバンド構造など,分子 科学の広範な領域で主要な役割を果たす.しかし,現実的に興味ある大きさの系について,経験的パ ラメータに頼らない汎用性を保ちながら,高精度かつ高効率に計算する手法は確立していない.主な 課題は,分子集合体における電子分極効果や,分子内および分子間の電子相関効果を適切に取り 入れることにある.本研究では、前者に対してはフラグメント分子軌道法(FMO)を活用することで,後 者に対しては長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)を非経験的に最適化することで,両課題の解決 を試みた.その結果,電子相関を取り入れた高精度波動関数理論計算と遜色ない数値を,はるかに 低い計算コストで得られることを見出した[1].

【方法】

FMO法では、全系をいくつかの部分系(フラグメント)に分割し、各フラグメントの電子状態を他の フラグメントからの静電場の下で最適化する.全てのフラグメントモノマーについて自己無撞着に収 束するまで計算を反復することで、静電相互作用による軌道緩和(電子分極)効果を取り入れる.次 に、フラグメントダイマーの計算を、残りのフラグメントモノマーからの静電場の下で行い、分子間の交 換相互作用を取り入れる.得られたFMOを用いて分子間電子移動積分を計算するために、本研究 ではフラグメント分子軌道線形結合(FMO-LCMO)法[2]のアイデアを活用する.まず、フラグメント 内の行列要素には、ダイマー計算結果の総和から二重勘定分に相当するモノマー計算結果を差し 引いたものを用いる.フラグメント間の行列要素には、ダイマー計算の結果を用いる.両者ともモノ マーFMOに射影する.相異なるフラグメント間のFMOは互いに直交していないので、全系の分子軌 道を得るには、非直交の永年方程式を解く、電子移動反応速度の計算に用いる分子間電子移動積 分には、重なり積分を対称直交化して得られる表式を用いる.

LC-DFT法では、電子間クーロン相互作用を $1/r_{12}=(1-\text{erf}(\mu r_{12}))/r_{12}+\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ のように 分割する. 誤差関数(erf)中のパラメータ μ が, 分割の急峻さを制御する. 短距離成分にはDFTを, 長 距離成分にはHartree-Fock交換積分を用いることで、自己相互作用誤差を補正する. パラメータ μ を決める方法に任意性がある点を利用し、電子移動に主に関与するHOMOとLUMOの軌道エネル ギーが、イオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の計算値をなるべく再現するように μ を最適化 する[3]. このとき、参照値とするIPとEAの値は、同じ汎関数による計算値を用いるという意味で、非 経験的で自己無撞着な手続きになっている.

【結果と考察】

まず,精度の検証として,高精度波動関数理論によるベンチマーク計算[4]が公表されているイミ

ダゾールおよびフランのダイマーカチオン間の電子(ホール)移動積分®を計算した(図1). MRCI+Q^b とNEVPT2®が参照計算であり, LC-BLYPが今回の計算結果である. 標準的なB3LYP汎関数に比 べて明瞭な改善が見られ, 高精度参照計算との定量的一致も顕著である. イミダゾールの場合の参 照値からの誤差は, B3LYPの10.8~56.0 cm⁻¹に対し, LC-BLYPでは0.8~8.3 cm⁻¹であった.



次に、DNA塩基の一つであるアデニンの8量体のπスタック構造におけるホール移動積分の結果 を示す(図2). Dimer in Vacは二量体のみの計算, Dimer in MMは二量体計算において残りのフ ラグメントを点電荷で近似したものである. ハミルトニアン対角項に相当するサイトエネルギーに 0.1~0.4 eV,絶対値の1~5%の環境効果(軌道緩和効果)が見られる. 電子移動積分にも,絶対値 の数%のばらつきが残っている. 両端(A1/A2, A7/A8)において点電荷近似(Dimer in MM)の結 果に大きなずれが見られるのは,軌道緩和における誤差の相殺が起こらない配置であることによる. この意味では,真空中のダイマー計算の方がむしろ適切な振舞いを示している. これは,電子移動積 分は状態間のエネルギー差(IPとEA)で決まる量であるために,電子相関においても誤差の相殺が 起きているためと解釈し得る. ただし,今回のような1次元的πスタックでは,軌道緩和の誤差の相殺 が単純であるとも言える.より複雑な3次元構造における様相は,検討の余地がある.



【文献】

- 1. H. Kitoh-Nishioka, K. Ando, Chem. Phys. Lett. 621, 96 (2015).
- 2. S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, K. Terakura, H. Fukuyama, *Chem. Phys. Lett.* **476**, 104 (2009).
- 3. M. E. Foster, B. M. Wong, J. Chem. Theory Comput. 8, 2682 (2012).
- 4. A. Kubas, F. Hoffmann, A. Heck. H. Oberhofer, M. Elstner, J. Blumberger, J. Chem. Phys. 140, 104105 (2014).

b Multi-reference configuration interaction with quadratic correction

a ホール移動に関与する HOMO エネルギーと IP を参照し μ を最適化した. 次のアデニンの場合も同様.

c N-electron valence state perturbation theory

有機超伝導体 κ_{L} -(BEDT-TTF) $_{2}Cu(CF_{3})_{4}(TCE)$ のフェルミ面と超伝導特性

(東工大院理工¹, 物材機構², アルゴンヌ国立研³) ○ 川本正¹, 森健彦¹, 寺嶋太一², 宇治進也², John A. Schlueter³

Fermi surface and superconducting properties of the organic superconductor κ_{L} -(BEDT-TTF)₂Cu(CF₃)₄(TCE)

(Tokyo Institute of Tech.¹, NIMS², and Argonne National Laboratory³) (T. Kawamoto¹, T. Mori¹, T. Terashima², S. Uji², and J. A. Schlueter³

1994年に Schlueter らによって開発された (BEDT-TTF)₂ $M(CF_3)_4$ (TCE) (M = Cu, Ag, Au; TCE = 1,1,2-trichloroethane) には, T_c が 10 K 級の針状結晶と T_c が 2 ~ 4 K 程度の板状結晶が存在することが報告されている [1]. 板状結晶は κ 型構造であること が結晶構造解析により確定しているため κ_L と表記されるが, 針状結晶の構造は未知で あった. 近年 Ag(CF₃)₄ 塩に関しては高 T_c 相が 2 種類あることが判明し, それぞれの構 造が解明された [2,3]. $T_c = 9.5$ K の物質は三斜晶で単位胞に 2 枚のドナーシートをもつ 構造 ($\kappa \alpha'_1$ 型) であり, $T_c = 11.0$ K の物質は単斜晶で単位胞に 4 枚のドナーシートをも つ構造 ($\kappa \alpha'_2$ 型) である. これら高 T_c 相の構造は, 超伝導を担う κ 層 (分子が井桁状に配 列した構造) と電荷秩序状態にある α' 層 (分子が捩じれながら積層した構造) がアニオ ンを挟んで交互に積層したこれまでに例のないものである. 我々は Cu(CF₃)₄ 塩の高 T_c 相の X 線結晶構造解析にも成功し, $T_c = 9.5$ K の Ag(CF₃)₄ 塩と同型構造である三斜晶 系の $\kappa \alpha'_1$ 型構造が Cu(CF₃)₄ 塩の高 T_c 相であることを明らかにした [4].

一方,低 T_c 相である κ_L 相は結晶学的に独立なBEDT-TTF分子が1つの κ 型構造で あるが,高 T_c 相と異なりアニオンと溶媒分子が118 Kにおいても乱れていることが報 告されている[5].構造相転移があるような場合にはフェルミ面の再構成が起こり,他の κ 型 BEDT-TTF 超伝導体とは異なるフェルミ面を有する可能性がある.また,伝導層 が厚いアニオン層によって隔てられていることから、2次元性の強い超伝導特性が期待 される.我々は、乱れた構造の影響や秩序化によるフェルミ面の再構成の有無や超伝導 特性を明らかにするために磁気抵抗の測定を行った.

抵抗の温度依存性は通常の κ 型 BEDT-TTF 伝導体と同様にブロードなピークを示す (図 1(a)). midpoint で見積もられた超伝導転移温度は 4.0 K であり, Schlueter らによる 磁気測定の結果とよく一致する. 伝導面 (*ac* 面) に平行に磁場を印加すると, 常磁性限 界 ($\mu_0 H_P = 7.4$ T) の磁場でも超伝導は完全には破壊されない (図 1(b)).

伝導面垂直方向の磁場下ではシュブニコフ・ドハース振動が観測された (図1(c)). 118 K での構造解析では空間群 Pnma とされており [5],対称性によりブリルアンゾーン境界

の XU 線上でギャップは開かない (図 1(d) の挿入図). κ型に特徴的な 2 つのフェルミ面 のうち小さな α 軌道は観測されずに大きな β 軌道のみが観測されたことから、ブリルア ンゾーン境界に大きなギャップを生じる様な対称性の低下は無いと考えられる (図 1(d)). 量子振動が観測されることから電子系はクリーンであると考えられ,伝導面平行方向の 臨界磁場が常磁性限界よりも大きいことから,1 K 以下の温度では FFLO 状態の可能性 もあると考えられる.



図 1: *κ*_L-(BEDT-TTF)₂Cu(CF₃)₄(TCE) の (a) 電気抵抗の温度依存性, (b) 磁気抵抗の 温度依存性, (c) シュブニコフ・ドハース振動, (d) 高速フーリエ変換スペクトルとバン ド計算によるフェルミ面.

[1] J. A. Schlueter *et al.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1599 (1994); 1311 (1995); Physica C 230, 378 (1994); 233, 379 (1994). [2] J. A. Schlueter *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 132, 16308 (2010). [3] T. Kawamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 023705 (2012); 82, 024704 (2013). [4] 川本ら 分子科学討論会 (2014). [5] U. Geiser *et al.*, Acta Crystallogr. B 51, 789 (1995).