

## (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>におけるヨウ素を媒介とする 相互作用と相転移挙動

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>京大環安保, <sup>3</sup>分子研, <sup>4</sup>高エネルギー加速器研究機構

○石田耕大<sup>1</sup>, 高橋佑輔<sup>1</sup>, 中野義明<sup>1,2</sup>, 石川学<sup>2</sup>, 大塚晃弘<sup>1,2</sup>, 矢持秀起<sup>1,2</sup>, 賣市幹大<sup>3</sup>,  
春木理恵<sup>4</sup>, 熊井玲児<sup>4</sup>, 足立伸一<sup>4</sup>

### Iodine-mediated interactions and phase transition behavior in (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

○Kohdai Ishida<sup>1</sup>, Yusuke Takahashi<sup>1</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1,2</sup>, Manabu Ishikawa<sup>2</sup>, Akihiro Otsuka<sup>1,2</sup>, Hideki Yamochi<sup>1,2</sup>, Mikio Uruichi<sup>3</sup>, Rie Haruki<sup>4</sup>, Reiji Kumai<sup>4</sup>, Shin-ichi Adachi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>4</sup> High Energy Accelerator Research Organization, Japan

#### 【Abstract】

In this study, we focused on the iodine bond toward controlling the molecular arrangement, and synthesized the radical cation salt (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (**1**). Salt **1** showed semiconducting behavior around room temperature. With a decrease in temperature, **1** turned into metallic behavior with unit cell doubling at 190 K, and then turned into semiconducting behavior again around 95 K. The results of magnetic susceptibility measurement, Raman spectroscopy and band calculation suggests that **1** is a dimerized Mott insulator above 190 K, a semimetal between 190 K and 95 K, and undergoes a gradual change into a band insulator below 95 K. The structural feature due to the introduction of iodine was similar to those in the other EDO-TTF-I salts. In this meeting, the crystal and band structures in **1** will be discussed over the wide range of temperature.

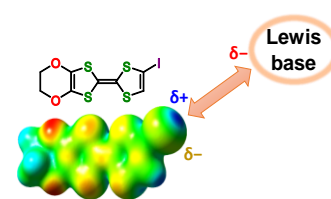


Fig. 1. Schematic image of iodine bond of EDO-TTF-I.

#### 【序】

炭素と共有結合したヨウ素では、ヨウ素の電子密度は異方的になり、C-I結合軸方向に正の電荷を、それと垂直な方向に負の電荷を帯びる。この正の電荷の領域にルイス塩基が近づくことで、ヨウ素結合が形成される (Fig. 1)。したがって、ヨウ素結合を活用することにより、分子配列を制御できると期待される。そこで本研究では、含ヨウ素ドナー分子として EDO-TTF-I [**1**] を合成し、電解法により陽イオンラジカル塩 (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (**1**) を作製した。さらに、X線構造解析によりヨウ素結合の分子配列制御への効果を評価し、導電性・磁性、ラマン分光測定を行った。

#### 【結果・考察】

**1** の抵抗率と磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。室温付近では半導体的な導電性 ( $E_a = 0.18$  eV) と常磁性的な磁化率を示したが、冷却すると 190 K で金属的

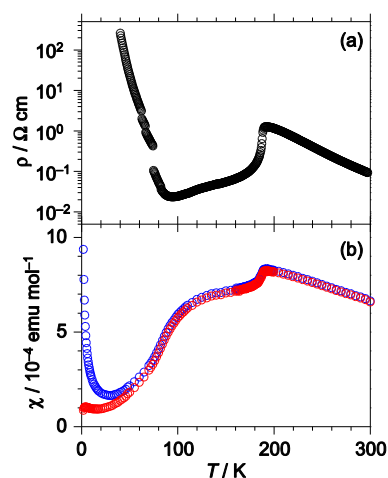


Fig. 2. (a)  $\rho$ - $T$ , and (b)  $\chi$ - $T$  plots of **1**. Blue and red circles are data before and after subtraction of Curie impurity, respectively.

な導電性を示した。さらに冷却すると 95 K で再び半導体的挙動 ( $E_a = 0.05$  eV) となり、磁化率は消失していった。ラマンスペクトルを測定したところ、190 K 以上では、EDO-TTF-I<sup>0.5+</sup> の C=C 伸縮モードに帰属されるバンドが 3 本観測されるのみであったが、150 K 以下では、それらのバンドがわずかに分裂、ブロード化していく様子が観測できた。したがって、低温では EDO-TTF-I 分子の電荷はわずかに不均化していると考えられる。

次に結晶構造解析とバンド計算を 300 K、150 K、5 K で行った。300 K では、EDO-TTF-I 分子は結晶中で  $\beta'$  型配列[2]

をとっていることが分かった。ClO<sub>4</sub> は激しくディスオーダーしていたが、Fig. 3 に示すように I $\cdots$ O(ClO<sub>4</sub>)、I $\cdots$ S、H $\cdots$ O(ClO<sub>4</sub>) 短距離接触が認められた。このような EDO-TTF-I 分子同士、EDO-TTF-I 分子と陰イオン間の相互作用の様式は、他の EDO-TTF-I の塩でも共通して確認されており、ヨウ素の導入が分子間相互作用に対して有効に働いていることを示している[1,3]。また、隣接分子間の HOMO の重なり積分を求めたところ、分子積層方向で強く 2 量化していると分かった。半導体的な導電性、局在電子的な磁性、ラマン分光で電荷不均化が観測されなかったことを考慮すると室温近傍ではダイマー-Mott 絶縁体であると考えられる。

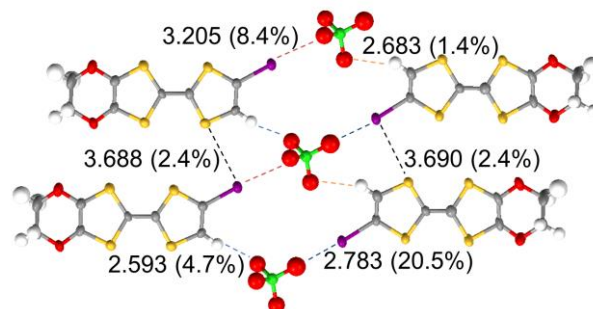
相転移温度以下の 150 K および 5 K では単位格子が 2 倍化し、空間群は  $P\bar{1}$  であった。定性的には、EDO-TTF-I 分子間の重なり積分は硫黄の 3d 軌道を考慮しない場合、考慮した場合ともに、150 K では 300 K の場合と同様に分子積層方向で大きくなっている。また、価電子帯と伝導帯がフェルミ準位で重なっており、半金属的なバンド構造が得られた (Fig. 4 (a), (b))。これは 190 K から 95 K までの金属的な導電性や温度依存性の小さな磁性といった実験結果を支持する。

一方 5 K の結晶構造を基にバンド計算を行ったところ、硫黄の 3d 軌道の取り扱い方によらず価電子帯と伝導帯の間にギャップを持つ絶縁体的なバンド構造が得られた (Fig. 4 (c))。この結果は、95 K 以下の抵抗率の上昇、および磁化率が消失していくという実験結果と矛盾しない。

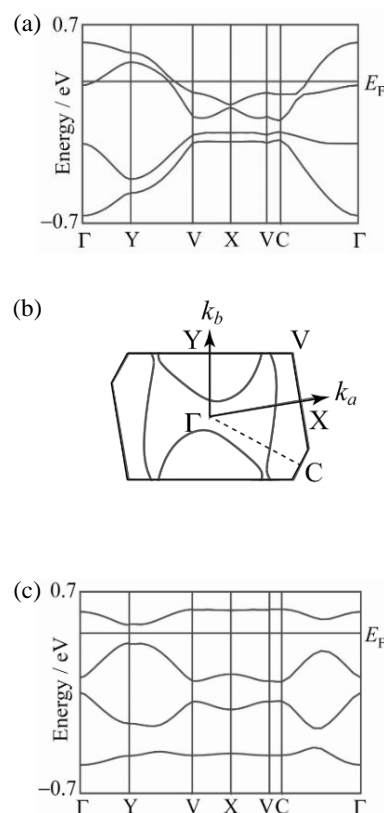
以上の解析から、**1** は室温付近ではダイマー-Mott 絶縁体となっているが、190 K で単位格子の 2 倍化を伴って半金属に転移する。さらに低温では、フェルミ準位での価電子帯と伝導帯の重なりが小さくなり、やがてバンド絶縁体にクロスオーバーしていくと考えられる。当日は、350 K から 5 K までの広い温度範囲で結晶構造解析とバンド計算を行った結果を併せて、本物質におけるヨウ素を媒介とする相互作用や相転移挙動について議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2, 752-759 (2018)
- [2] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2509-2526 (1998)
- [3] 大江ら, 第9回分子科学討論会2015, 2D13



**Fig. 3.** Short atomic contacts (Å) in **1** with  $P\bar{1}$  at 300 K. Only ClO<sub>4</sub> anions with the largest site occupancy factor (0.353) are shown. The ratios (%) of shortened distance to the sum of vdW radii.



**Fig. 4.** Band structures of **1** at (a) 150 K and (c) 5 K, and (b) Fermi Surface at 150 K calculated with the contribution of sulfur 3d orbital.

## 新規電荷移動錯体 $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ の構造と物性

<sup>1</sup>東工大物質理工, <sup>2</sup>レンヌ第一大学

○清田泰裕<sup>1</sup>, Jeon Ie-rang<sup>2</sup>, Jeannin Olivier<sup>2</sup>, 川本正<sup>1</sup>, 森健彦<sup>1</sup>, Fourmigue Marc<sup>2</sup>

### Structure and Properties of a Novel Charge-Transfer Salt $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$

○Kiyota Yasuhiro<sup>1</sup>, Jeon Ie-rang<sup>2</sup>, Jeannin Olivier<sup>2</sup>, Kawamoto Tadashi<sup>1</sup>, Mori Takehiko<sup>1</sup>, and Fourmigue Marc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan*

<sup>2</sup> *Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université Rennes 1, France*

**【Abstract】** A novel charge-transfer salt  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$  is prepared by the co-sublimation method. TTF and TCNQ molecules form segregated stacks and the charge-transfer degree estimated by bond lengths of TCNQ and IR spectroscopy is almost 0.5. Resistivity decreases down to about 30 K and then increases. The resistivity rise is not suppressed even at 14.9 kbar. Thermopower is negative with a small absolute value, and turns crossing zero around the resistivity increase similarly to TTF-TCNQ. Although we have measured three different samples, the ESR signal is composed of two Lorentzians, indicating the existence of twinned domains with different molecular orientations. The ESR signal remains even at 4.3 K, suggesting the ground state is a charge order or  $4k_F$  CDW state.

**【序】** 交互積層構造をもつ電荷移動錯体において発現する中性-イオン性転移は相転移近傍での電気伝導度や誘電率の上昇など様々な興味深い物性を示すが、それを実現する電荷移動錯体は限られている<sup>[1]</sup>。中性-イオン性転移を示す電荷移動錯体の開発を目標として作製された新規電荷移動錯体  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$  は、分離積層構造を示し電荷移動量が 0.5 程度と見積もられたため高い電気伝導性を示すと予想される。本研究ではこの新規電荷移動錯体  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$  の結晶構造と、輸送特性ならびに磁気的特性について報告する。

**【結果】** 新規電荷移動錯体  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$  は共昇華法で作製した。得られた結晶は長さが 0.5 mm、幅と厚さが 0.1 mm 程度の黒色柱状結晶である。150 K において X 線結晶構造解析を行った結果を図 1 に示す。晶系は三斜晶系で空間群が P-1 であることが分かった。単位胞内に  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF}$  と TCNQ が 1 分子ずつ存在し、それぞれ  $a$  軸方向にスタックしている。スタック方向のトランスファー積分の大きさはカラム間に比べて 10 倍以上大きく、疑 1 次元的なスタック構造となっている。TCNQ の結合長から電荷移動量は 0.52、また IR 吸収スペクトルから電荷移動量は 0.59 であると思積もられる。

常圧および高圧下における抵抗率測定の結果を図 2a に示す。室温から温度が下がるにつれて抵抗が減少する金属的な振る舞いを示し、常圧下では 30 K 付近において抵抗の上昇が観測された。アレニウスプロットより半導体領域における活性化エネルギーは約 15 meV と見積もられる。加圧することによって抵抗の絶対値の減少及び抵抗が上昇し始める温度の低下が観測されるが、14.9 kbar の圧力下においても抵抗の上昇は完全には抑えられなかった。図 2b に熱起電力の温度依存性を示す。高温領域に

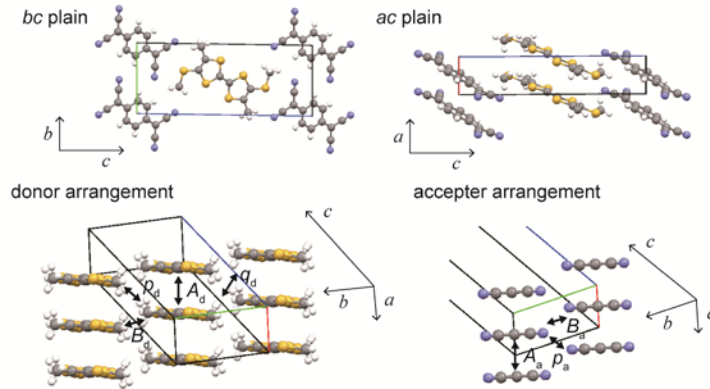


Fig 1. Crystal structures and molecular arrangements of  $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$

において小さな負の熱起電力を示し、電子伝導が優勢であることが示唆される。 $\text{TTF-TCNQ}$  などの分離積層型の電荷移動錯体と同様に、抵抗率が上昇し始める  $30\text{ K}$  に向かって熱起電力が減少していく振る舞いを示した<sup>[2]</sup>。

単結晶 ESR 測定では、注意深くサンプルを選定したにもかかわらず、3つのサンプルすべてで図 2c 挿入図のようなピークの分裂が観測された。これらのピークの強度比がサンプルによって異なること、 $g$  値が極小を示す方向が  $45^\circ$  ずれていることから、分子の傾き方向が異なるドメインの存在が示唆される。2つのピークが最も分裂する方向でのスピン磁化率の温度依存性を図 2c に示す。室温から若干スピン磁化率の減少がみられるものの、 $50\text{ K}$  付近から上昇がみられ、 $4.3\text{ K}$  においても常磁性であった。したがって絶縁相は電荷整列もしくは  $4k_F$  CDW 状態であると考えられる。

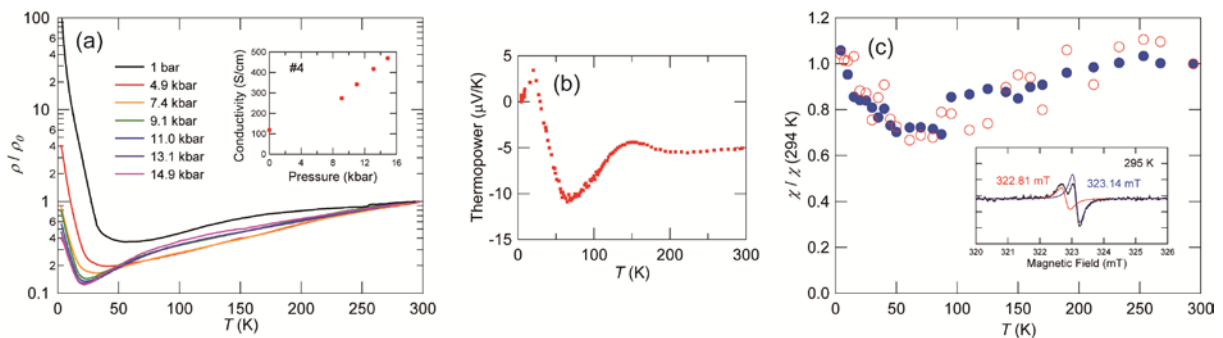


Fig 2. Temperature dependence of (a) resistivity, (b) thermopower and (c) magnetic susceptibility.

### 【参考文献】

[1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Chem. Phys.* **325**, 78 (2006).

[2] J. F. Kwak, P. M. Chaikin, A. A. Russel, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **16**, 729 (1975).

## 半導体-絶縁体転移を示す新規カテコール-TTF系 水素結合型電荷移動塩の合成と構造、物性

<sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>KEK物構研PF/CMRC

○上田 顕<sup>1</sup>, 熊井玲児<sup>2</sup>, 村上洋一<sup>2</sup>, 森 初果<sup>3</sup>

### Synthesis, structures, and properties of catechol-TTF-based novel hydrogen-bonded charge-transfer salts exhibiting a semiconductor-insulator transition

○Akira Ueda<sup>1</sup>, Reiji Kumai<sup>2</sup>, Youichi Murakami<sup>2</sup>, Hatsumi Mori<sup>1</sup>

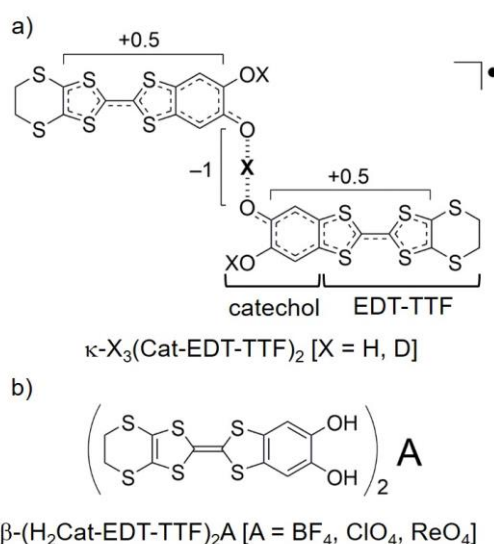
<sup>1</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup>CMRC and Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

**【Abstract】** We explore a new type of organic conductors having hydrogen-bond dynamics. In this work, by using catechol-fused ethylenedithiotetrathiafulvalene, H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF, novel hydrogen-bonded charge-transfer salts,  $\beta$ -(H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>A [A = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>], were successfully synthesized. The BF<sub>4</sub> and ClO<sub>4</sub> salts are isostructural semiconductors at room temperature. They have a  $\beta$ -type two-dimensional conducting layer, where the donor molecules, H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF<sup>+0.5</sup>, are uniformly arranged in the stacking direction. Furthermore, in the interlayer directions, there are hydrogen bonds between the donor molecule and counter anion through the catechol hydroxyl groups. On cooling, these salts exhibit a semiconductor-insulator transition. A low-temperature X-ray analysis of the ClO<sub>4</sub> salt suggests that charge ordering occurs in the conducting layer, accompanied by the displacement of the hydrogen-bonded proton. In this presentation, the synthesis, structures, and physical properties of these salts will be reported, to discuss the origin and mechanism of this phase transition.

**【序】** 我々のグループで開発に成功した  $\kappa$ -X<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> [X = H, D] (Fig. 1a) は, +0.5 価のドナー分子が [O...H(D)...O]<sup>-1</sup> 型の水素結合で連結された超分子構造からなる新しい有機伝導体である [1-4]. 水素結合中の (重) 水素のダイナミクスと伝導層内の  $\pi$  電子相互作用が連動することで, 特異な  $\pi$  電子物性スイッチング現象 [2-4] や量子液体状態 [5] を示す.

今回, 同様のドナー分子を基盤とした新規有機伝導体として,  $\beta$ -(H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>A [A = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>] (Fig. 1b) の合成に成功し, その構造, 物性を調査した. これらはドナー・アニオン間に水素結合を有しており, 特に, BF<sub>4</sub> 塩, ClO<sub>4</sub> 塩は同形であることが分かった. 低温下で, 電荷秩序に起因する半導体-絶縁体転移を示し, これに伴いドナー・アニオン間の一部の水素結合プロトンが変位していることが示唆された.



**Fig. 1.** Chemical structures of a)  $\kappa$ -X<sub>3</sub>(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> [X = H, D] and b)  $\beta$ -(H<sub>2</sub>Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>A [X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, ReO<sub>4</sub>]

【方法】 3種類の新規電荷移動塩  $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{BF}_4$  ( $\beta\text{-BF}_4$ ),  $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ClO}_4$  ( $\beta\text{-ClO}_4$ ),  $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ReO}_4$  ( $\beta\text{-ReO}_4$ ) の単結晶は、ドナー分子  $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$  [6] と対応するテトラブチルアンモニウム塩をクロロベンゼン-エタノール混合溶媒に溶解させ、定電流電解を行うことで得られた。得られた単結晶を用い、X線構造解析ならびに電気抵抗率・磁化率の測定を行った。

【結果・考察】 室温下における単結晶 X線構造解析の結果、いずれの化合物もドナー：アニオン比が 2:1 の電荷移動塩であることが分かった。中でも、 $\beta\text{-BF}_4$  と  $\beta\text{-ClO}_4$  は同形であり、ドナー分子は 1 分子独立で電荷は +0.5 価である。Fig. 2a に示すように、これらの塩は、従来の BEDT-TTF 塩と同様に、ドナー分子からなる二次元伝導層と対アニオンからなる絶縁層が交互に並んだ構造を有している。ドナー分子と対アニオンの間には、 $\text{O-H}\cdots\text{F}$  型 ( $\beta\text{-BF}_4$ ) あるいは  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  型 ( $\beta\text{-ClO}_4$ ) の水素結合が存在し (Fig. 2a, blue-colored regions), 伝導層同士を連結している。

伝導層内の配列様式は  $\beta$ -型で、ドナー分子は積層 ( $b$  軸) 方向にユニフォームにスタックしている (Fig. 2b)。電気抵抗率の温度依存性を測定したところ (Fig. 2c), これらの塩は室温付近ではとも半導体的振る舞いを示すが、冷却すると絶縁体化することが分かった。相転移温度  $T_c$  は、 $\beta\text{-BF}_4$  で  $\sim 140$  K,  $\beta\text{-ClO}_4$  で  $\sim 180$  K であり、 $\beta\text{-ClO}_4$  の方が 40 K ほど高い。さらに、 $\beta\text{-ClO}_4$  の低温相における結晶構造を調べたところ、二次元伝導面内で電荷秩序が発生しており、これによって絶縁体化したと考えられる。興味深いことに、電荷秩序化に伴い、ドナー・アニオン間の一部の  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  水素結合部のプロトンが変位していることが示唆された。本発表ではこれらの詳細を報告し、この半導体-絶縁体転移の起源やメカニズムについて考察する。

### 【参考文献】

- [1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, *et al. Nature Commun.*, **4**, 1344 (2013).
- [2] A. Ueda, H. Mori, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12184 (2014).
- [3] A. Ueda, H. Mori, *et al. Chem. Eur. J.*, **21**, 15020 (2015).
- [4] A. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 1181 (2017).
- [5] M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, *et al. Nature Commun.*, **8**, 1821 (2017).
- [6] H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, H. Mori, *et al. Tetrahedron Lett.*, **53**, 4385 (2012).

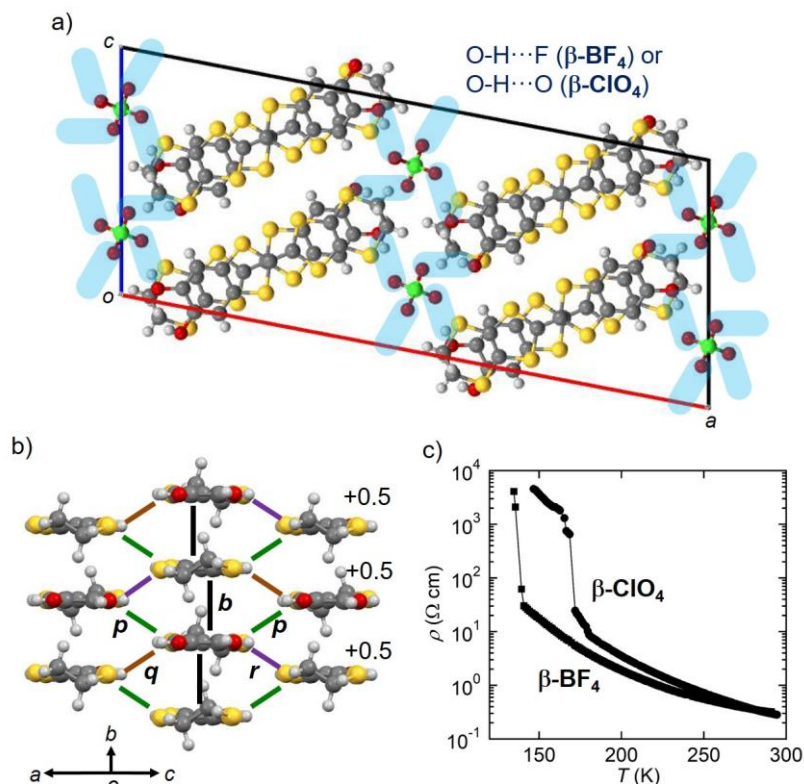


Fig. 2. Structure and properties of  $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{BF}_4$ ,  $\beta\text{-BF}_4$ , and  $\beta\text{-(H}_2\text{Cat-EDT-TTF)}_2\text{ClO}_4$ ,  $\beta\text{-ClO}_4$ . a) Packing structure, b) donor arrangement, and c) temperature dependence of electrical resistivity.

## 電荷秩序物質 (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] の相転移挙動

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>京大環安保, <sup>3</sup>分子研, <sup>4</sup>高エネルギー加速器研究機構  
 ○平原 誉士<sup>1</sup>, 村上 賢太郎<sup>1</sup>, 上中 敬太<sup>1</sup>, 石川 学<sup>2</sup>, 大塚 晃弘<sup>1,2</sup>, 中野 義明<sup>1,2</sup>  
 矢持 秀起<sup>1,2</sup>, 春木 理恵<sup>4</sup>, 熊井 玲児<sup>4</sup>, 足立 伸一<sup>4</sup>, 賣市 幹大<sup>3</sup>

### Phase transition behavior of the charge ordered material, (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]

○Takashi Hirahara<sup>1</sup>, Kentaro Murakami<sup>1</sup>, Keita Uenaka<sup>1</sup>, Manabu Ishikawa<sup>2</sup>  
 Akihiro Otsuka<sup>1,2</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1,2</sup>, Hideki Yamochi<sup>1,2</sup>, Rie Haruki<sup>4</sup>, Reiji Kumai<sup>4</sup>  
 Shin-ichi Adachi<sup>4</sup>, Mikio Uruichi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Division of Chemistry in Graduate School of Science, Kyoto University

<sup>2</sup> Agency for Health, Safety, and Environment, Kyoto University

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science

<sup>4</sup> High Energy Accelerator Research Organization

#### 【Abstract】

The electronic structure of (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**1**), for which the [+1, 0, +1] charge distribution in a TMTTF trimer at 300 K is reported, is regarded as a charge ordered state in an extended concept based on the charge distribution on TTF cores<sup>[1]</sup>. In this study, the thermal phase transition behavior of **1** is demonstrated. The structural and physical properties implied the temperature independent charge on [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, in which TTF core is neutral and total molecular charge is -2. On the other hand, the charge rearrangement transition in TMTTF trimer is suggested, in which high temperature paramagnetic state with [+1, 0, +1] type charge disproportionation undergoes to low temperature nonmagnetic phase with the [+2/3, +2/3, +2/3] uniform charge.

#### 【序】

電荷秩序状態にある分子結晶中では, 同一分子種の電荷が不均一になっており, それが長距離秩序を持った配列を形成している. この様な物質に光や熱, 圧力などの外部刺激を印加すると, 導電性や磁性などの物性の顕著な変化, 即ちスイッチング機能が発現する場合がある. この様な物質には応用の可能性が考えられるほか, その特異な電子物性そのものにも学術的な関心が向けられている.

我々は, Fig. 1 に示した TMTTF および [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> を成分分子として, 全分子種がテトラチアフルバレン (TTF) の誘導体で形成された周期的混晶 (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (**1**) を作製した. また, この塩が 300 K 近傍において [TTF<sup>0</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, TMTTF<sup>+</sup>, TMTTF<sup>0</sup>, TMTTF<sup>+</sup> で示される電荷配列を持ち, TTF 核に着目すると電荷秩序状態であることを既に報告した<sup>[1]</sup>. 今回この塩に対して, 新たに

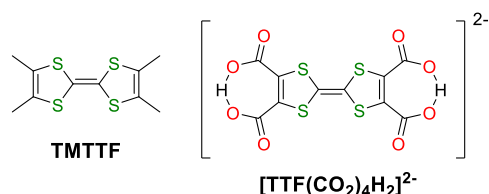


Fig. 1. The structure of utilized molecules

ラマンスペクトル, 結晶構造, および磁化率の温度変化の測定を行ったところ, 顕著な相転移を示す物質であることが明らかとなったので報告する.

**【実験】**

X線回折実験は不活性ガス気流下, 30 Kでは 0.68887 Å, 他の温度では 0.71073 Å の波長の線源を用いて行った. 250-297 K の電気抵抗率測定は定電圧二端子法によって行った. 7-290 K のラマン分光測定では, 分子の短軸および長軸方向に偏光した 633 nm のレーザー光(63 μW)を試料表面に入射した. ランダム配向試料に対する磁化率測定では, 0.1 T の磁場を印加した.

**【結果・考察】**

Fig. 2 に **1** の 30 K における結晶構造を示した. 分子積層様式について検討した結果, 先行研究[1]において調べられた 300 K での結晶構造と同様の ring-over-bond 型の積層様式であった. **1** の電子構造について調べるために隣接分子の HOMO-HOMO 間の重なり積分を計算した. 300 K および 30 K の積層カラム内の重なり積分の値は  $6\sim 8 \times 10^{-3}$  であったのに対し, カラム間の値はこれより一桁以上小さかったことから, **1** は積層方向での相互作用が大きい一次元性の強い電子系であることが示された. 分子積層方向に沿った **1** の室温電気抵抗率は  $1.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  であり, 0.30 eV の活性化エネルギーを持つ半導体であった.

Fig. 3 に反磁性成分を補正した **1** の磁化率(2-290 K)を示す. モデルフィッティングを検討した結果, Singlet-Triplet モデルがおおよそ良い一致を示し, 基底状態は非磁性であると結論した.

この常磁性から非磁性への変化を, 7 K~290 K で行ったラマン分光測定によって追跡し, 各温度における分子価数を推定したところ, [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]分子は測定温度域において常に TTF 核が 0 価で, 分子全体としてジアニオンであると推定された. これに対し, 全ての TMTTF の価数は 7 K において, +2/3 であると推定された. これらの結果から, 高温常磁性状態から低温非磁性状態への変化は, Fig. 4 に模式化した通りの TMTTF トリマー内での電荷配列の変化に伴う相転移によるものであると推定した. 以上のように, (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]の相転移挙動は TMTTF トリマー内における価数転移と連動していることが明らかとなった. 各温度における構造, 物性, および分光測定の詳細については当日の講演にて報告する.

**【参考文献】**

[1] 村上, 上中, 石川, 中野, 賣市, 大塚, 矢持, 第11回分子科学討論会, 3C02 (2017).

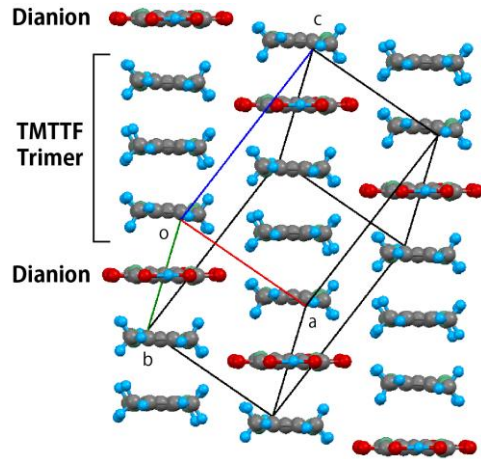


Fig. 2. Molecular packing of **1** at 30 K

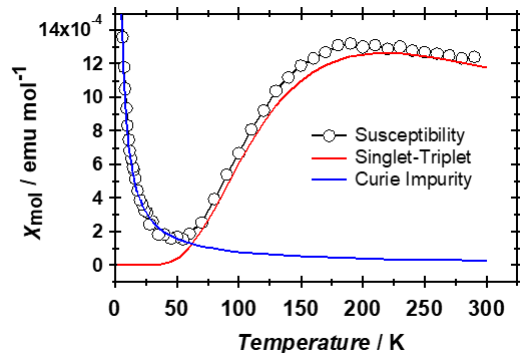


Fig. 3. The magnetic susceptibility of **1** with the applied fitting curves

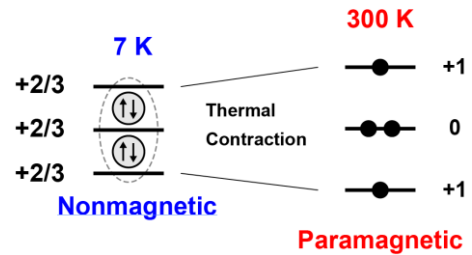


Fig. 4. Schematic illustration of the configuration of four electrons in a TMTTF trimer in **1**



## 銅フタロシアニンの単一ナノロッドにおける 励起状態緩和過程のサイズ効果

愛媛大院理工

○石橋千英, 木原 諒, 川崎 遼, 朝日 剛

### Size Effect on Excited-state Relaxation of Single Copper Phthalocyanine Nanorods

○Yukihide Ishibashi, Ryo Kihara, Ryo Kawasaki, and Tsuyoshi Asahi  
*Department of Applied Chemistry, Ehime University, Japan*

**【Abstract】** We have prepared aqueous nanorods of copper phthalocyanine (CuPc) having the mean width of 40 nm and the mean length of 400 nm with a nanosecond laser ablation method, and investigated the excited-state relaxation time by the conventional transient absorption spectroscopy. Because the relaxation dynamics of excited states in nanoparticles will be affected by the size and shape, a single particle spectroscopy is necessary. In this study, we examined the excited-state relaxation dynamics of CuPc nanorods by using the home-build femtosecond pump-probe light-scattering microspectroscopy. As a result, the relaxation time of the excited state tend to be scattered from particle to particle.

#### 【序】

有機ナノ粒子は、粒子サイズや大きな比表面積を持つので、バルク結晶や溶液系とは異なる光エネルギー緩和過程を示すことが期待できる。有機ナノ粒子水分散液は、再沈殿法やレーザーアブレーション法により作製が可能であり、フローや攪拌といった溶液系と同様の測定手法を用いることができるので、励起状態緩和過程の計測が比較的容易に行える。しかし、ナノ粒子において励起状態の緩和過程は、サイズや形状に強く依存すると考えられ、単一粒子レベルでの計測が望ましい。これまでに我々は単一ナノ粒子の励起状態ダイナミクスを計測可能なフェムト秒顕微過渡吸収分光装置の開発を行い、粒径 20 nm の金ナノ粒子や平均粒径 200 nm のペリレンナノ結晶の計測に成功した [1]。そこで今回は、液中レーザーアブレーション法により作製した銅フタロシアニンのナノロッド (CuPc-NR、図 1) の励起状態緩和過程を、フェムト秒顕微過渡光散乱分光測定により単一粒子レベルで調べ、その結果について報告する。

#### 【方法 (実験)】

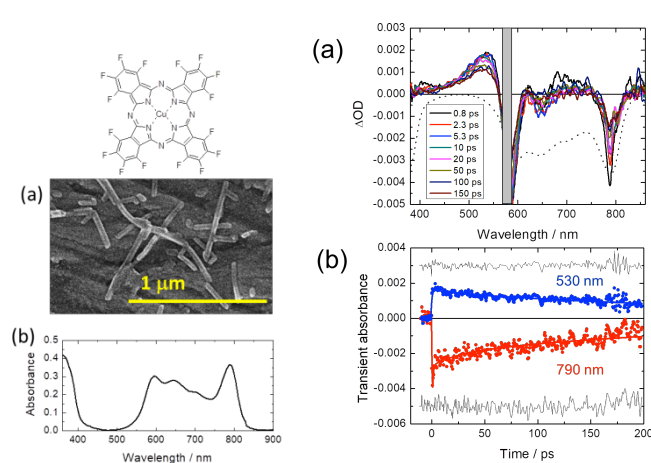
試料の CuPc-NR コロイドは、酢酸エチル中に懸濁させた CuPc 微粉末にナノ秒 532 nm レーザー (フルエンス:  $140 \text{ mJcm}^{-2}$ ) を 10 分間照射し、その後  $60^\circ\text{C}$  で 6 時間保温静置して作製した。作製した CuPc-NR を 100 倍希釈し、スピコート法により厚さ 0.5 mm の石英ガラス基板上に分散させたものを試料として用いた。フェムト秒顕微過渡吸収測定においては、光源のフェムト秒チタンサファイヤ発振器の基本波 (795 nm、1.0 W、80 MHz) を二つに分け、一つを BBO 結晶に集光することにより第二高調波 (397 nm) を発生させ、励起光として用いた。励起光は光学遅延発生装置を通った後、倒立型光学顕微鏡に導かれ、60 倍対物レンズ (NA 0.70) により試料に集光した。もう一方の基本波を長さ 80 cm のフォトニッククリスタルファイバに集光することでフェムト秒白色光を発生させ、これを観測光として用いた。バンドパスフィルター (幅 10 nm) により適切な観測波長に選択した観測光は、励起光と同軸で同じ 60 倍対物レンズによりサンプルに集光した。試料からの後方散乱光をアバランシェフォ

トダイオードとロックインアンプを組み合わせで検出した。

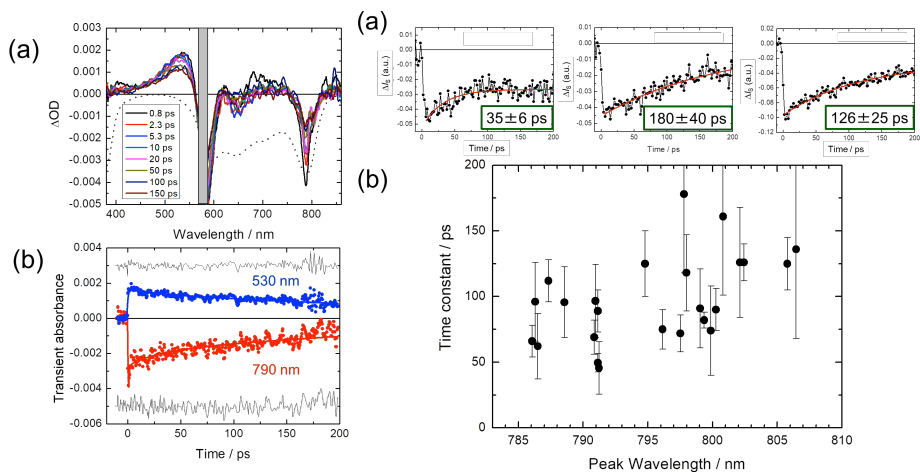
### 【結果・考察】

図 1 に液中レーザーアブレーション法により作製した CuPc-NR コロイドの吸収スペクトルと SEM 像を示す。CuPc-NR の吸収スペクトル形状からβ型結晶相に帰属でき、SEM 像から幅がどれも 40 nm であるが、長さは 100 nm から 1 μm と幅広い分布をもつことがわかった。図 2 にフェムト秒 580 nm 励起（パルス幅：150 fs fwhm、励起光強度：20 μJcm<sup>-2</sup>）による CuPc-NR コロイドの過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に 530 nm 付近に励起状態の吸収と、600 nm、650 nm、780 nm に基底状態のブリーチ信号が観測され、時定数 25 ps と 300 ps の二成分で単調に減少した[2-4]。

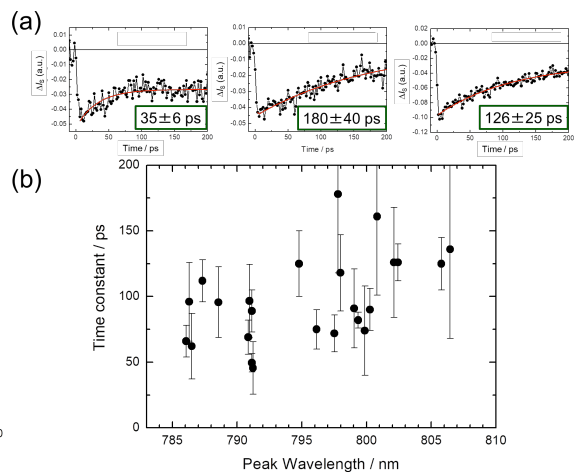
図 3 にフェムト秒 397 nm 励起（350 fs fwhm、励起光強度：200 μJcm<sup>-2</sup>）による単一 CuPc-NR の観測波長 530 nm における過渡吸収信号の時間変化を示す。3つのナノロッドの時間変化は、どれも時間の経過とともに励起状態の吸収の減衰が観測され、励起状態の緩和時間は、粒子ごとに異なる結果となった。そこで、単一 CuPc-NR の定常光散乱スペクトルを計測し、800 nm 付近の散乱ピーク波長に対して励起状態吸収の緩和時間をプロットした（図 3）。長波長側に散乱ピークを示す CuPc-NR は励起状態の緩和時間が長くなる傾向にあった。粒子サイズが大きい方が、長波長側に散乱ピーク波長が現れることを考慮すると、励起状態の緩和時間がサイズに依存することを示唆している。しかし、高い光子密度励起条件において固体の CuPc では励起子—励起子消滅過程が数 10 ps の時間スケールで起こる[2-4]。そのため緩和時間が短い CuPc-NR では、消滅過程によってみかけ上、緩和時間が短くなった可能性もある。発表では、単一の CuPc-NR の励起状態緩和時間に対して、励起光強度依存性を調べた結果について発表する予定である。



**Fig 1.** (a) SEM image of Pc-NRs. (b) Steady-state absorption of the colloidal dispersion in EtAc.



**Fig. 2.** (a) Transient absorption spectra of CuPc-NRs in EtAc, excited with a fs 580-nm pulse (150 fs fwhm) at the fluence of 20 μJcm<sup>-2</sup>. (b) Time profiles of ΔA at 530 nm (blue) and 790 nm (red). Thin grey lines are residuals.



**Fig. 3.** (a) Time profiles of the transient signals of each single CuPc-NR, excited with a fs 397-nm pulse (350 fs fwhm) at the fluence of 200 μJcm<sup>-2</sup>. (b) Relation between time constants of the excited-state relaxation and peak wavelength of the light-scattering spectra around 800 nm.

### 【参考文献】

- [1] Y. Ishibashi, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 2951 (2016)2956.
- [2] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi and H. Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **142**, 197 (2001).
- [3] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, A. Persson, V. Sundström, S. Svanberg, *J. Phys. Chem.* **98**, 8118 (1994)
- [4] Y.-Z. Ma, K. Xiao, and R. W. Shaw, *J. Phys. Chem. C* **116**, 21588 (2012).

## フェムト秒顕微過渡吸収測定法による有機-無機ペロブスカイト結晶の 非線形発光ダイナミクスの観測

関学大理工

○片山哲郎, 玉井尚登

### Observation of the dynamics for nonlinear emission in an organic – inorganic perovskite crystal by femtosecond transient absorption microscopy

○Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

*School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** Hybrid inorganic–organic materials with organometal trihalide perovskite as light absorbers have been interesting to solar cells because of their large power conversion efficiencies exceeding to 20%. It has been reported that structural properties of the perovskite layer are of crucial importance for the high performance of the device<sup>1)</sup>. The relation between morphology and exciton dynamics in organometal trihalide perovskite crystal has been unclear. Investigating each dispersed nanoparticle is an ideal experimental system to study the each relationship between morphology and exciton dynamics. Widefield femtosecond transient absorption microscopy was developed to investigate dispersed particles. We applied it for exciton dynamics of perovskite crystals. Nonlinear emissive dynamics was observed in organometal trihalide perovskite crystal.

**【序】** TiO<sub>2</sub> を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbX<sub>3</sub>(X=I, Br, Cl)を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド系は、20%に至るまで飛躍的に光電変換効率が向上し、注目されている系である。近年、顕微鏡下の過渡吸収測定により、ペロブスカイト型の電池においてその励起子ダイナミクスがペロブスカイト結晶の形態によって大きく変わることが報告されており[1]、特に、マイクロサイズの結晶系ではその結晶サイズ、形態によって、比較的低い閾値で自然放出増幅光やレーザー発振光などの非線形発光が報告されている。結晶における発光の非線形現象は結晶のサイズ、形態毎に大きくその発振閾値が異なるため、個々の結晶を分離し、それぞれの励起子ダイナミクスを研究する必要があるが、実験的な困難さを伴うため、これら結晶形態と励起子ダイナミクスは未だ明らかでない点が多い。

そこで、本研究ではフェムト秒顕微過渡吸収測定装置によりペロブスカイト結晶系の励起状態ダイナミクスを観測した。

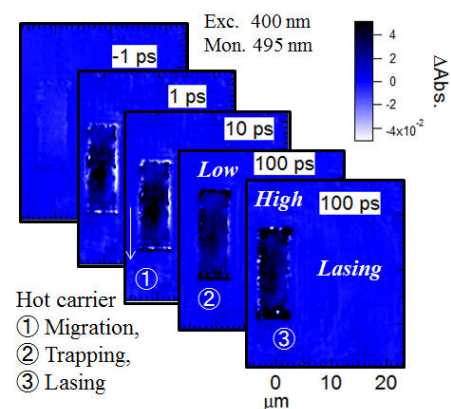


Figure 1 Femtosecond transient absorption imaging of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite crystal.

## 【方法 (実験)】

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> の微小結晶の作製にはまず、酢酸鉛三水和物水溶液(100 mg/mL)をガラス基板上に滴下し、65°Cで 30 分乾燥させ結晶化させた。その後、結晶の付着したガラス基板を CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> イソプロパノール溶液 1 mL に 20 時間浸し、イソプロパノールで洗浄した。フェムト秒顕微過渡測定、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定では再生増幅器一体型の Ti:Sapphire レーザー (Solstice, Spectra Physics, 800 nm)を光源として用いた。励起光および観測光は非同軸パラメトリック増幅器(NOPA, TOPAS - White, Light Conversion) を用いて波長変換し、プリズム対を用いて群速度分散の補正を行った。スペクトル測定における観測光は1000 nmに変換したのち光学遅延台を通し、CaF<sub>2</sub>板に集光し発生させた白色光を用いた。検出器には顕微鏡下の測定では CCD カメラ (Pike-32B, Allied Vision Technologies)、スペクトル測定にはマルチチャンネル分光器 (PMA20, Hamamatsu Photonics) を用いてデータ収集し、機器の制御には Labview (National Instruments) 上の自作プログラムを使用した。

## 【結果・考察】

Figure 1 は励起波長 400 nm, 観測波長 495 nm における CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 結晶の過渡吸収イメージ画像である。1-10 ps の時間領域で誘導吸収である正の信号が観測された。非線形発光の発振閾値以下では(図中 Low、2 μJ/ cm<sup>2</sup>)、結晶中心付近で正の信号が弱くなり、結晶端で信号が増大していく挙動が観測された。Figure 1 に示すように、励起後 100 ps では、結晶端において大きな信号強度が観測された。この結果は、光励起により生成した電荷担体が結晶内を拡散し、結晶端に捕捉されていることを示唆している。簡単なレート方程式を用いた数値計算により電荷担体の拡散速度を見積もると 12 cm<sup>2</sup>/s 程度であり、この値は、以前の顕微発光測定から見積もられた値より 6 倍程度大きな値であった[2]。このことは、本実験の過渡吸収顕微鏡で観測している時間領域が 1 ns 以下であり、以前の顕微発光測定よりも二桁以上短い時間を観測しているため、観測された信号に余剰エネルギーを持ったホットキャリアの移動過程が含まれていることを示唆している。

非線形発光の閾値以上(図中 High、11.5 μJ/ cm<sup>2</sup>)において励起後 100 ps 以降では結晶端の一部に負の信号が観測された。また、この時、発光スペクトルには鋭いピークが観測され、その強度は励起光強度と共に非線形に増大した。したがって過渡吸収画像で観測された負の過渡吸光度は誘導放出信号によるものであると考えられ、非線形発光が一部の結晶端から発生していることを示している。

発表ではこれらの非線形発光過程を数値計算によって再現した結果と共に、結晶における電荷担体の拡散および捕捉過程について議論する。

## 【参考文献】

[1] T. Katayama et al., *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 1656.

[2] W. Lian et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 12458.

## 遅延ダブルパルス励起を用いたルブレン結晶のフォノン振幅制御

<sup>1</sup>奈良先端科技大・物質

○矢野 敬祐<sup>1</sup>, 香月 浩之<sup>1</sup>, 柳 久雄<sup>1</sup>

### Mode Selective Excitation of Coherent Phonons in Single Crystalline Rubrene

○Keisuke Yano<sup>1</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>1</sup>, Hisao Yanagi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology

#### 【Abstract】

Coherent phonons are collective excitation of phonons which can be generated by ultrashort laser pulses with their temporal widths shorter than the period of the lattice oscillation. Rubrene is an organic semiconductor famous for its high carrier mobility. Coherent phonons of rubrene have been previously observed by transient absorption [1] and transient grating spectroscopy [2]. In this study, single crystalline rubrene films were fabricated by physical vapor transport (PVT) [3]. These samples were characterized by X-ray structural analysis and polarization microscopy. The ultrafast response of coherent phonon modes is detected by the pump-probe reflectivity measurements at 90 K. Several oscillation modes at 3.2, 3.7 and 4.2 THz were observed. We have focused on one target mode and tried to control its amplitude by double-pulse excitation, and successfully demonstrated the precise control of the phonon amplitudes. Such techniques are useful for the detailed study of the electron-phonon coupling in the ultrafast time scale.

#### 【序】

コヒーレントフォノンとは結晶中の位相の揃った原子や分子の集団的な振動であり、フォノンの振動周期より十分に短い時間幅を持つ光を照射することで励起できる。コヒーレントフォノンの発生メカニズムにはキャリアの励起と密接に関連したものもあり、エネルギーの緩和過程や電子フォノン相互作用などの超高速ダイナミクスを研究する上でコヒーレントフォノンの観測は有用である。本研究では光のコヒーレンスを利用し、物質の量子状態を制御するコヒーレント制御と呼ばれる手法を応用して特定のフォノンモードの選択励起を行なった。研究の対象としては有機分子性結晶であるルブレンを用いた。ルブレンは有機半導体の中でも最も高い移動度を示し、高効率な太陽電池やトランジスタなどのデバイス応用に向けて理論・実験の両面から研究されている[1-2]。また、ルブレンのコヒーレントフォノンの観測は過渡吸収や過渡回折格子による実験で報告されている。しかし、特定のフォノンモードを選択的に励起することが電子励起状態やキャリアの移動度にどのような影響を与えるかという視点からの報告はされておらず、大変興味深い。今回は遅延時間をつけたダブルパルスによって、電子基底状態における特定のフォノンモードを選択的に励起し、観測した結果について報告する。

#### 【方法 (実験・理論)】

本研究で使用したルブレン単結晶は PVT 法により作製し[3]、X 線構造解析により結

晶方位を決定した。ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンには反射型ポンプ・プローブ法により測定した。光源は出力 1.5 W、中心波長 830 nm、パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz のチタンサファイアレーザーを使用している。ポンプパルスに対するプローブパルスの遅延は 20 Hz で 15 ps 相当の光路差を掃引するシェイカーにより制御している。ポンプパルスは干渉計を用いてダブルパルスとし、パルス間の遅延時間はピエゾステージにより高精度に制御可能である。試料はクライオスタット中に設置し、液体窒素で 90 K まで冷却している。また、偏光方向はポンプ、プローブパルス共に結晶の  $a$  軸に対して平行に合わせている。まず、干渉計の片方のパスを閉じてシングルパルス励起によりコヒーレントフォノンを観測した。次に観測された振動モード周波数を元に遅延時間を設定してダブルパルス励起を行い、シグナルを計測した。

### 【結果・考察】

作製したルブレン単結晶は厚さ 10  $\mu\text{m}$ 、大きさ 1×3 mm 以上の板状結晶であり、X 線構造解析から結晶は長軸を  $a$  軸とし(001)面が成長していることが分かった。図 1(a)、(b)はルブレンのコヒーレントフォノンのシグナルとそのフーリエ変換スペクトルである。赤(中央)はシングルパルスで励起した結果であり、3.2、3.7、4.2 THz に振動モードが観測されている。図 1(a)、(b)の青(上)と水色(下)は、それぞれ 3.2THz の振動モードが強め合う、弱め合う条件にポンプ間のディレイ時間を合わせてダブルパルス励起した結果である。フーリエ変換スペクトルにおいて、3.2THz のモードの強度がそれぞれ増幅、減衰しており、他のモードもタイミングに応じて振幅が増減していることがわかる。図 1(b)の黒の点線はフーリエ変換スペクトルをガウシアンでフィッティングした結果である。弱め合う条件ではシングルパルス励起時の 10%程度の強度にまで落とせたことから、3 つ以上のモードが存在していても選択的にモードを打ち消すことができることを示している。以上の結果から、特定のフォノンを選択的に脱励起して、フォノンのスペクトルを操作できることが示された。

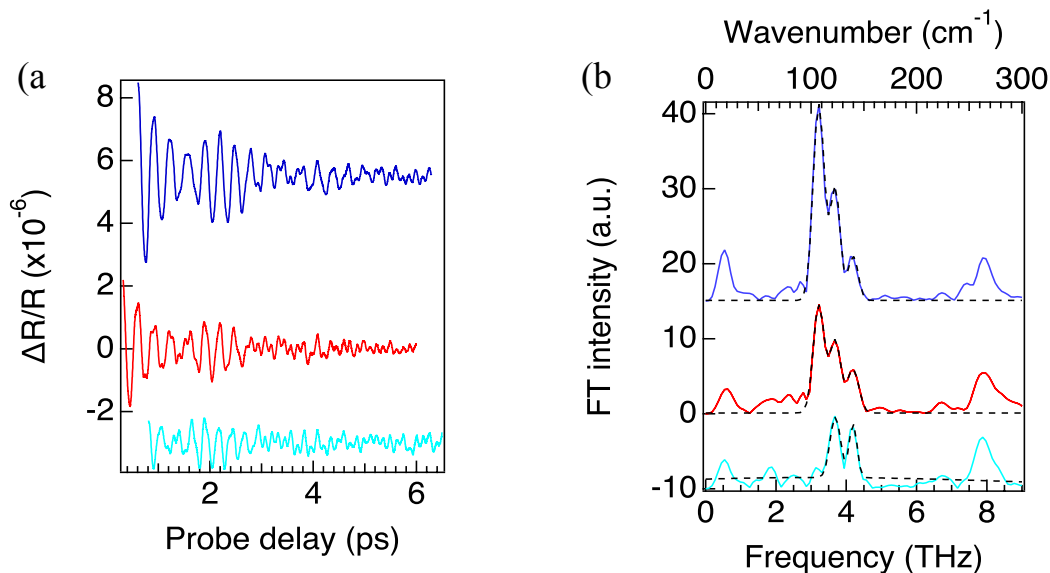


Fig.1 (a) Signals of coherent phonons in single-crystal rubrene and (b) their Fourier transform spectra under single pulse excitation (red), and double pulse excitations with constructive timing (blue) or destructive timing (cyan) for 3.2 THz mode.

### 【参考文献】

- [1] K. Miyata *et al.* *Nat. Chem.* **9**, 983 (2017)
- [2] B. A. West *et al.* *J. Phys. Chem. C* **114**, 10580 (2010)
- [3] A. R. Ullah *et al.* *Proc. SPIE.* **6800**, 680005 (2008).

## ホスト分子結晶中にドーブした発光性ラジカルの発光特性の磁場効果

<sup>1</sup>東大院理

○草本哲郎<sup>1</sup>, 木村舜<sup>1</sup>, 西原寛<sup>1</sup>

### Magnetoluminescence of an emissive stable radical doped into host molecular crystals

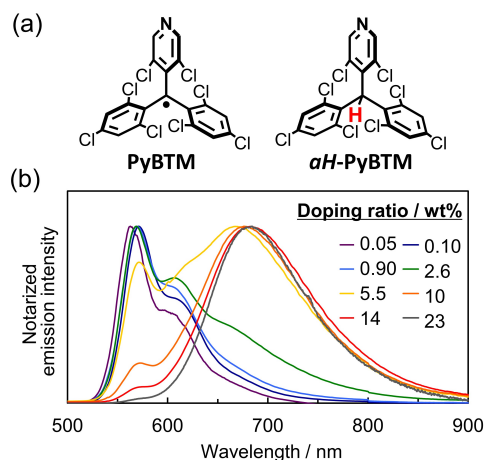
○Tetsuro Kusamoto<sup>1</sup>, Shun Kimura<sup>1</sup>, Hiroshi Nishihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** We studied the emission properties of a highly photostable luminescent organic radical, (3,5-dichloro-4-pyridyl)-bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical (PyBTM), doped into host molecular crystals. The 0.05 wt%-doped crystals exhibited photoluminescence ( $\lambda_{em} = 563$  nm) attributed to a PyBTM monomer with a room-temperature emission quantum yield of 89%. This value is the highest reported for organic radicals under ambient conditions. As the doping concentration increased, a new broad emission band attributed to a PyBTM excimer appeared at  $\lambda_{em} \sim 680$  nm, whereas the relative emission intensity from the PyBTM monomer decreased. The 10 wt%-doped crystals exhibited both PyBTM monomer and excimer-centered emission bands, and the intensity ratio of these two bands was modulated drastically by applying a magnetic field of up to 18 T at 4.2 K. This is the first observation of a magnetic field affecting the luminescence (i.e., magnetoluminescence) of organic radicals. We also proposed a mechanism for this effect.

**【序】** 二重項基底状態を有する安定ラジカルの発光特性は、通常の閉殻発光分子のそれとは異なる特徴（長波長発光や有機 EL 素子中での高エネルギー効率発光）が期待され、基礎科学および応用科学の両方の観点から注目を集め始めている。しかしながら研究例が極めて限られており、未解明な点が多い。我々は発光性を示しかつ高い光安定性を有する有機ラジカル PyBTM (Fig. 1a) の開発を基に[1]、二重項発光の特徴の解明と新しい光機能の創出を目指して研究を進めている。これまでに我々は PyBTM 誘導体や PyBTM が配位した金属錯体を様々に合成し、錯形成による発光特性の増強や多彩な発光特性の発現[2]、PyBTM への更なる窒素原子導入による光安定性の向上や固体発光[3]等を見出してきた。

ラジカルが示すスピンと発光の相関特性は、発光性ラジカルならではの新奇光物性として興味を持たれるが、現在のところ、ラジカルの電界発光は磁場応答しないという実験結果が 1 報報告されているのみである[4]。私は励起状態においてスピン多重度の変化を伴う現象（項間交差や三重項-三重項消滅）が磁場効果を示す点に着目した。本研究では、スピンと発光の相関特性としての発光の磁場効果



**Fig. 1.** (a) Chemical structures of PyBTM and *aH*-PyBTM. (b) Emission spectra of doped crystals.

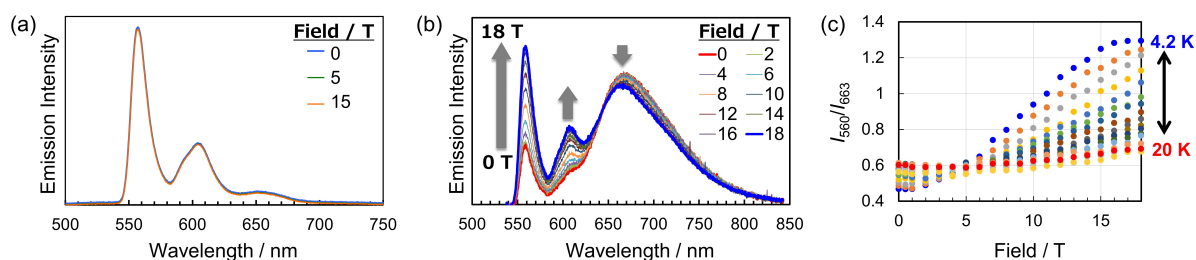
(magnetoluminescence) の実現を目的として、PyBTM を  $\alpha H$ -PyBTM (Fig. 1a) の結晶 (=ホスト分子結晶) 中にドーピングし、ドーピング量が発光特性に与える影響、ならびにドーピング結晶の発光特性の低温における磁場効果を調べた[5]。

**【結果・考察】** PyBTM と  $\alpha H$ -PyBTM をジクロロメタンに溶解させた後、大気下で溶媒を揮発させることでドーピング結晶 (**Dope\_R**; R はドーピングした PyBTM の重量濃度) を得た。溶解させる PyBTM と  $\alpha H$ -PyBTM の重量比を制御することで望みのドーピング濃度の試料を得ることができた。粉末 X 線回折実験において、**Dope\_0.90**, **Dope\_10**, **Dope\_23** はホスト分子結晶と同様の回折パターンを示したことから、ドーピング試料においてもホスト分子結晶と同じ結晶構造が保たれていることが明らかとなった。

ドーピング結晶の室温における発光スペクトルを Fig. 1b に示す。**Dope\_0.05** では  $\lambda_{em} = 563, 597 \text{ nm}$  を発光極大とするスペクトルが得られた。このスペクトルはジクロロメタン中における PyBTM の発光スペクトルと同様であることから、この発光はホスト分子結晶中で孤立している PyBTM (PyBTM モノマー) に基づくものと考えられる。ドーピング濃度が増加すると、PyBTM のエキシマーに起因する  $680 \text{ nm}$  を極大とする幅広な発光帯が新たに現れるとともに、PyBTM モノマー由来の発光帯の強度が減少した。これはドーピング量の増加とともにラジカル同士が近接する可能性 (エキシマーを形成する可能性) が高まったことを反映していると考えられる。

**Dope\_0.05** での室温における絶対発光量子収率 ( $\phi_{em}$ ) は  $0.89$  と非常に高く、これはこれまで報告されてきたラジカル  $\phi_{em}$  の最高値である。ドーピング濃度の増加に伴い  $\phi_{em}$  は低下し、**Dope\_0.23** では  $\phi_{em}$  は  $0.05$  であった。

PyBTM モノマーからの発光を示す **Dope\_0.10** の発光スペクトルを  $4.2 \text{ K}$  において  $0\sim 15 \text{ T}$  の磁場下にて測定した結果、スペクトルは全く磁場に応答しなかった (Fig. 2a)。一方、PyBTM モノマーとエキシマーの両方からの発光を示す **Dope\_10** を用いて同様の実験を行ったところ大きな磁場依存性が見られた (Fig. 2b)。印加磁場の増大に伴い、モノマー由来の発光帯の強度が増大し、エキシマー由来の発光帯の強度が減少した。これはラジカル発光の磁場効果の初観測である。磁場効果の温度依存性を調べた結果、磁場による発光強度の変化割合は、温度上昇に伴い小さくなることを見出した (Fig. 2c)。当日はこの磁場効果のメカニズムについても議論する。



**Fig. 2.** Emission spectra of (a) **Dope\_0.10** and (b) **Dope\_10** at  $4.2 \text{ K}$  under a magnetic field. (c) Magnetic field dependence of  $I_{560}/I_{663}$  of **Dope\_10** at  $4.2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,$  and  $20 \text{ K}$ .  $I_{560}$  ( $I_{663}$ ) indicates emission intensity at  $\lambda = 560$  ( $663$ ) nm.

### 【参考文献】

- [1] T. Kusamoto *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 11845 (2014).
- [2] T. Kusamoto *et al.* *Inorg. Chem.* **56**, 3909 (2017)
- [3] T. Kusamoto *et al.* *Chem. Sci.* **9**, 1996 (2018).
- [4] F. Li *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7091 (2015).
- [5] T. Kusamoto *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201805466.