

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月29日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04136

研究課題名(和文) 励起状態ダイナミクスを利用した ラジカルスピントロニクス素子への展開

研究課題名(英文) Basic study of pi-radicals toward spintronics devices utilizing excited-state dynamics

研究代表者

手木 芳男 (TEKI, YOSHIO)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：以下の4つの代表的な成果が得られた。(1) 安定なペンタセン誘導体として市販もされているペンタセン誘導体(以下、TIPS-ペンタセンと略)を遥かに凌駕する光耐久性(約50倍)を示すペンタセン-ラジカル系の合成に成功し、目標の一つが達成できた。(2) ピレン系の電荷移動錯体の光伝導と磁場効果測定により、典型的な弱く相互作用した電荷移動錯体の励起状態キャリアダイナミクスが詳細に解明できた。(3) TIPS-ペンタセンの蒸着膜でスピンの輸送が確認できた。(4) (1)と学術的に対極関係にある発光性ラジカル光検出電子スピン共鳴の観測に成功し、エキシマー形成の初期過程がスピン化学の視点から初めて解明できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請代表者らが見出した、ラジカル付加による光耐久性の向上方法を発展させることにより安定なペンタセン誘導体として市販もされているTIPS-ペンタセンを遥かに凌駕する光耐久性が実現できたことは、新規有機電子材料や有機半導体材料への展開を可能にする成果で、この種の系が実際に半導体材料として使用されることになれば、本研究成果の社会的意義と波及効果は極めて大きい。また、発光性ラジカル励起状態ダイナミクスの研究により、エキシマー形成の初期過程が初めてスピンをプローブとして用いることにより詳細に解明できた事は、ラジカルだけでなく分子の励起状態に対する新規な知見を与え、学術的意義の非常に高い成果である。

研究成果の概要(英文)：Four representative results were obtained. (1) Pentacene derivatives having both radical- and triisopropylsilylethynyl (TIPS) substituent were synthesized. Remarkable photostability improvement ca. 50 times than that of 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-pentacene) was achieved. (2) The photoconductivity and magnetoconductance in the thin film of a typical weak charge-transfer complex (pyrene/dimethylpyromellitimide) was investigated and the excited-state dynamics was clarified in detail. (3) The spin transport was successfully detected in thermally-evaporated TIPS-pentacene films. (4) The excited-state dynamics of the photostable luminescent organic radical, (3,5-dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl, doped in a host crystal was investigated by using optically detected ESR, time-resolved emission, and a quantum dynamics simulation. The initial process of excimer formation has been clarified for the first time from the viewpoint of the spin chemistry.

研究分野：スピン科学、物性物理化学

キーワード：ラジカル 励起状態ダイナミクス ペンタセン誘導体 有機半導体材料 スピン流 発光性ラジカル エキシマー形成初期過程

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスはエレクトロニクス分野の革新技術として期待され、無機材料を中心に研究されてきたが、近年、長いスピン緩和長等の特性を備えた有機分子材料に注目が集まっている。また、物性化学の最近の動向は静的な物性から、その制御へと展開する傾向にある。研究代表者らは、有機ラジカル系の光励起状態の解明と励起状態スピンドイナミクスを利用した機能発現を目的として研究してきた。その成果として、大きな分子内交換相互作用によりスピン整列した光励起高スピン状態の検出に先駆けて成功し[1]、光励起高スピン状態の形成には、トポロジーを適切に考慮した分子設計が不可欠である事を実証してきた[1,2]。また、その知見を光に対して不安定な物質に応用し、ラジカル部位を共役させることにより著しく光耐久性が増大する事を、有機半導体のベンチマーク化合物として広く知られているペンタセンに適用して実証した[3,4]。これらの知見を踏まえて、本申請の「励起状態ダイナミクスを利用したラジカルのスピントロニクス素子への展開」という着想に至った。

2. 研究の目的

本研究課題は、我々が世界に先駆けて見出した光励起高スピン状態をとる有機ラジカルの比類まれな特性（スピン整列の堅牢性、系の拡張性）と最近得られた新規な知見（ラジカル付加による著しい光耐久性の向上と超高速スピン転換）を最大限利用し、ラジカル材料を用いた薄膜試料や電荷移動結晶中での（光）伝導やスピン整列等を解明する。さらに、それらを用いた試験デバイスを作成し、（光誘起）スピン流や（逆）スピンホール効果、及びそれらの光制御の実証により、光励起状態ダイナミクスを利用してラジカルを新規有機スピントロニクス材料へと展開することを目的とした。

3. 研究の方法

研究目標の実現に向けて、(1)高い光耐久性と機能性を有する拡張骨格安定ラジカルの設計・合成・基礎物性解明、(2)導電性を高めた有機ラジカル材料を用いた（光）伝導、スピン整列等の固体物性解明、(3)ラジカルを用いた分子デバイスの作成とスピン流等の解明とその制御、の3課題を設定した。(1)では主として平面性を高めたペンタセン-（ピ）ラジカル系と電子アクセプター付加系を研究し、(2)でラジカル材料への（光）導電性の付与と薄膜化を行う。(3)で試験素子を作成し、（光誘起）スピン流の検出を試みる。各課題で得られた知見を相互に密接にリンクしながら並行して研究を進める方法をとった。

4. 研究成果

[課題1]高い光耐久性と機能性を有する拡張骨格安定ラジカルの設計・合成・基礎物性解明
平面性を向上させた分子骨格を有するペンタセン-ラジカル系（図1）を合成し、その光耐久性を調べた。これらの系では、申請計画に記した化学修飾による電子状態制御としてTIPS基をラ

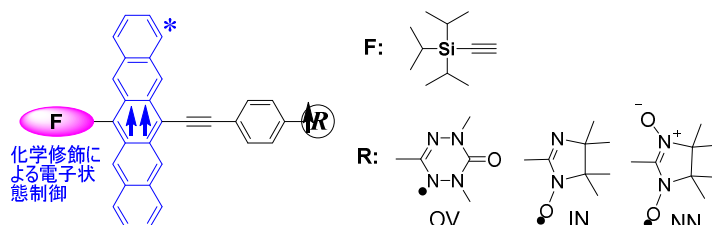


図1 高い光耐久性を有するペンタセン-安定ラジカル連結系

ジカル部位とペンタセン骨格を挟んで対称な位置につけ、溶解度の向上も同時に目指した。これらの系では、現在、可視光に対して安定で溶解度も高く、有望な有機半導体材料とし

大手化学メーカーのシグマ-アルドリッチ社から市販されている 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (以下、TIPS-Pn と略) と比較しても約 50 倍の光耐久性を有する著しい光耐久性の向上が見られた。図 2 に、その結果の一例を示した。また、それらの系の酸化・還元電位等を調べた結果、TIPS 基が 2 個付いた TIPS-ペンタセンとペンタセンの中間の値を示し、ラジカル置換基を導入してもペンタセン部位の基底状態の電子状態には大きな変化が無いことも確認できた。この成果は、すでに特許として申請済み (産業財産権出願状況参照) で、特許申請後に学会発表を済ませ (学会発表リスト、他 1 件)、現在論文を執筆中である。

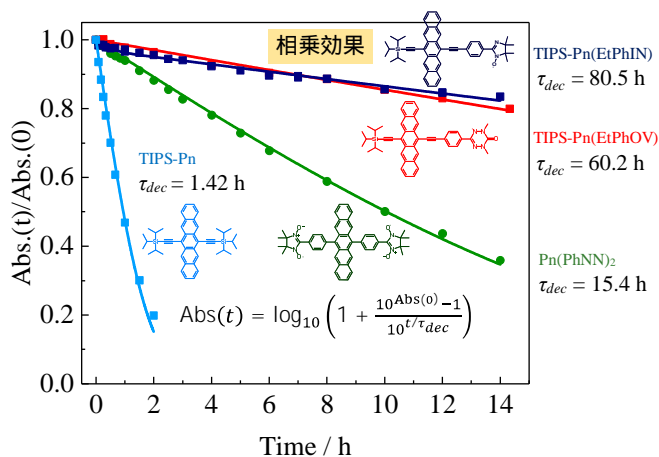


図 2 今回合成したペンタセン-ラジカル連結系の光耐久性を TIPS-Pn 及び、本研究開始直前に論文に我々が発表したペンタセン-ピラジカル系[5]と比較した結果(論文を執筆中)

また、これ以外に、アセン (ペンタセンやテトラセン、アントラセン類の総称) とラジカル連結系の励起状態ダイナミクスの基礎的データを得る目的で、アントラセン-フェルダジラジカル連結系の凍結ガラス試料での過渡吸収分光とその温度計変化測定を実施し、励起四重項状態での交換相互作用に関する有用な知見をえた (雑誌論文)。図 3 にその結果の一部を示す。この成果により、この分子の第一励起四重項状態の交換相互作用は強磁性的で、その大きさが以前の理論計算の値に近い約 175 cm^{-1} (ΔE : 約 340 cm^{-1}) である事が実験で明らかになった。

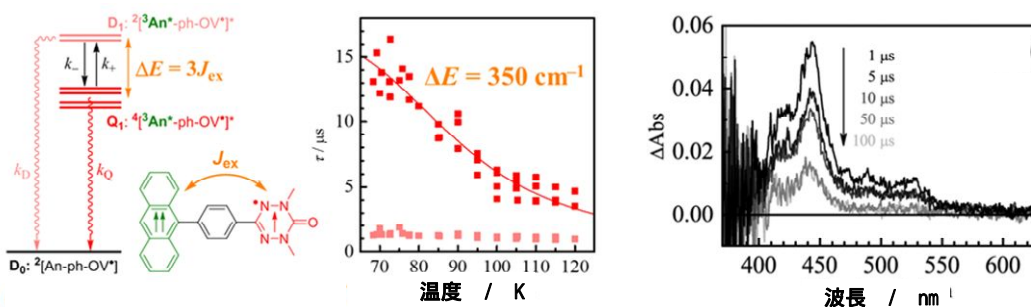


図 3 アントラセン-フェルダジラジカル連結系の 2-MTHF 凍結ガラス試料での過渡吸収スペクトルの温度変化 (左)アントラセン-フェルダジラジカル連結系の分子構造とエネルギー準位、(中央)ピークの過渡吸収強度の温度変化、(右)過渡吸収スペクトルの温度変化

さらに、上記のラジカル系とは、対極の関係にある東京大学大学院理学系研究科の草本哲郎助教 (現在、分子科学研究所准教授)・西原寛教授のグループにより合成された発光性のラジカル (略称: PyBTM) も研究対象に加え、その励起状態ダイナミクスを時間分解発光と光検出 ESR (ODMR) により解明した (同グループとの共同研究)。図 4 (左図) に観測された ODMR の一例を示す。モノマー状態 (会合していない分子) による蛍光を通じて電子スピン共鳴を観測した場合、発光の増加が観測され、エキシマー状態 (励起状態にある分子と

基底状態にある分子が1分子ずつ会合した状態)からの発光を通じて電子スピン共鳴を観測した場合、発光の減少が観測された。また、時間分解発光スペクトルの解析と、図4(右図)に示した過程に基づいた量子力学的スペクトルシミュレーションから、光励起直後では、励起状態にあるラジカルと基底状態にあるラジカルとの間で、弱く相互作用したラジカル対が、最初に形成され、そこからスピン選択的にエキシマー状態に移っていく過程と、ラジカル対が再び解離する過程が存在することが明らかになった。これによりエキシマー形成の初期過程がラジカルのスピンを探针として利用することによりスピンドYNAMICSの視点から初めて明らかにする事ができた(雑誌論文、学会発表 他)。

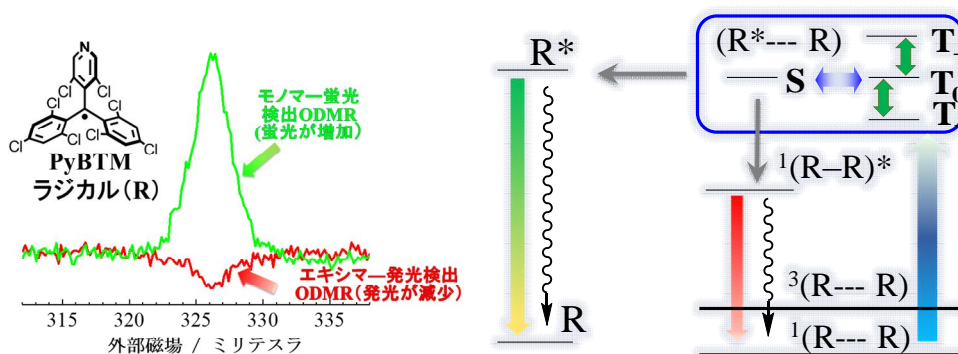


図4 発光性ラジカルのODMRスペクトル(左図)と励起状態ダイナミクス(右図)

[課題2]導電性を高めた有機ラジカル材料を用いた(光)伝導、スピン整列等の固体物性解明
 ペンタセン-ラジカル連結系の光電流測定とラジカルを付加していないピレン系の電荷移動錯体の光伝導と磁場効果測定を実施した。図5(左図)にその光電流強度の励起波長依存性を図5(右図)に、3 mT以上の磁場で測定した光電流の磁場効果の結果をしめす。詳細は省略するが、低磁場効果の測定と解析も行い、後者の系の励起状態キャリアダイナミクスの詳細が解明できた(雑誌論文、学会発表、他)。また、3 mT以下の低磁場での磁場効果も明らかにした(学会発表 他)。さらに、この系の超高速過渡吸収分光測定により、励起状態ダイナミクスを解明し、ピラジカル系に拡張する事により、さらに系間交差速度が倍以上に加速されていることが明らかになった(学会発表 他)。また、ペンタセン-ピラジカル系の光電流の測定も行い、その励起波長依存性なども明らかにした(学会発表 他1件)。

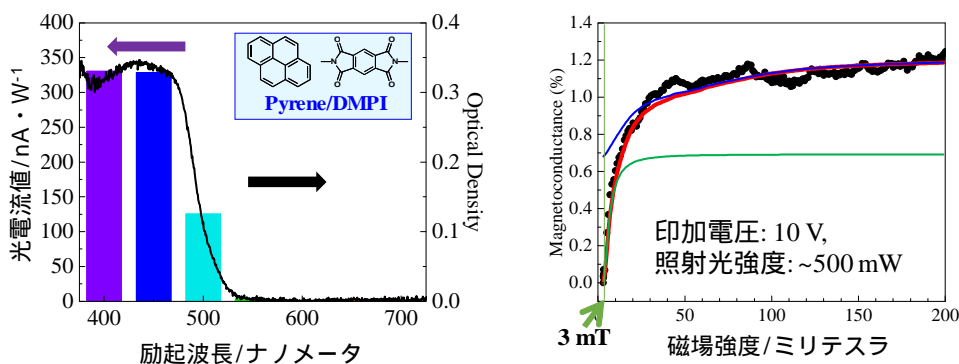


図5 弱い電荷移動錯体の光電流(左図)とその磁場効果(右図) 右図で赤線は励起状態ダイナミクスに基づく量子力学的シミュレーション(青と緑は2つの異なる機構による効果、赤線はそれらの効果を足し合わせた結果)

[課題3] ラジカルを用いた分子デバイスのスピン輸送等の研究

ラジカルによるスピン流輸送用の試験素子の作製を目指して、スピンコート法でのペンタセン系の薄膜形成条件を検討した。また、比較対象として研究した TIPS-ペンタセンの蒸着膜においてスピン流の輸送が確認できた。図6(左図)に TIPS-ペンタセンの蒸着膜を伝搬してきたスピン流を検出層(Pd 薄膜)での逆スピンホール効果により起電力に変換して検出した結果を示した。また、図6(右図)には、スピン流輸送の TIPS-ペンタセンの蒸着膜の膜厚依存性を示した。膜厚を厚くするにつれて検出される起電力が減衰しており、確かにスピン流が TIPS-ペンタセンの蒸着膜を伝搬して Pd 層に到達したものである事が検証できた(雑誌論文)。

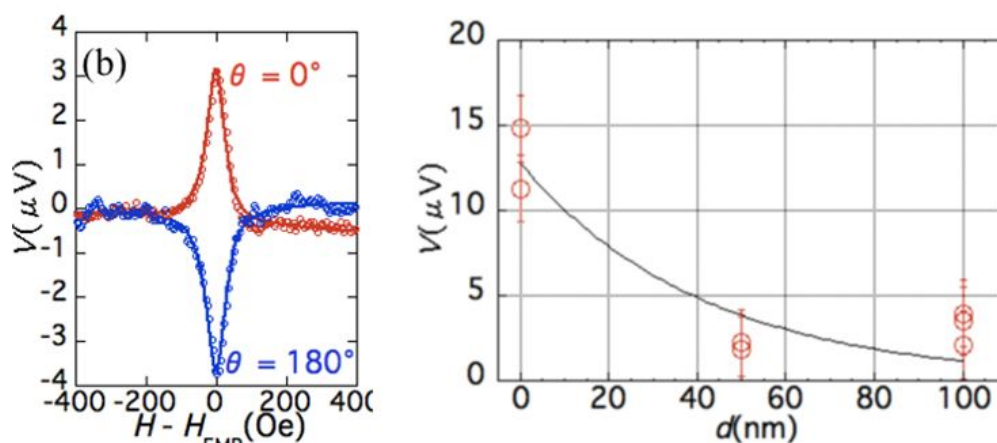


図6 TIPS-ペンタセンの蒸着膜におけるスピン流輸送

<引用文献>

- Y. Teki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 294-305
Y. Teki et al., *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 2329-2336
Y. Teki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 2013, 6645-6647 [Hot Papers]
Y. Teki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2014, 6715-6719 [Inside Back Cover]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

- Kato Ken, Kimura Shun, Kusamoto Tetsuro, Nishihara Hiroshi, Teki Yoshio, "Luminescent Radical-Excimer: Excited-State Dynamics of Luminescent Radicals in Doped Host Crystals", *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有り, 50 巻, 2019, 2606 ~ 2611. [Hot Paper 及び Frontispiece に選出] DOI: 10.1002/anie.201813479
Tanaka Yuji, Kono Taisei, Teki Yoshio, Shikoh Eiji, "Spin Transport in Poly-Acene Films and the Derivative Films by Using the Spin Pumping", *IEEE Transactions on Magnetism*, 査読有り, 55 巻, 2019, 1400304-1 ~ 4. DOI: 10.1109/TMAG.2018.2856275
Kato Ken, Hagi Shogo, Hinoshita Masumi, Shikoh Eiji, Teki Yoshio, "Photoconductivity and magnetoconductance effects on vacuum vapor deposition films of weak charge-transfer complexes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有り, 19 巻, 2017, 18845 ~ 18853. [Inside Back Cover に選出] DOI: 0.1039/c7cp02781h
Ito Akitaka, Hinoshita Masumi, Kato Ken, Teki Yoshio, "Excited-state Dynamics and Spin-exchange Coupling of Anthracene Verdazyl Radical in Frozen Glass Matrix Investigated by Transient Absorption Spectroscopy", *Chemistry Letters*, 査読有り, 45 巻, 2016, 1324-1326. DOI: 10.1246/cl.160697

[学会発表](計 31 件)

- 加藤賢, 木村舜, 草本哲郎, 西原寛, 手木芳男, 「ODMR 及び時間分解発光測定による発光性ラジカルの励起状態ダイナミクスの研究」, 第 57 回電子スピンサイエンス学会年会 2018
Teki Yoshio, Shimizu Akihiro, Kato Ken, Kashima Gennta, Shikoh Eiji, "Design, Syntheses and Photoconductivity of Pentacene-Radical Derivatives with Remarkable Photo-stability", 7th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (SpinOS 2018), 2018

Yoshio Teki, Akihiro Shimizu, Ken Kato, Shogo Hagi, Masumi Hinoshita, Eiji Shikoh, Photoconductivity and Magneto-Conductance Effect on Thin Films of Organic CT Complexes and Pentacene-Radical Derivative、43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) 2018

Yoshio Teki, Ken Kato, Shogo Hagi, Masumi Hinoshita, Eiji Shikoh, “ Photoconductivity and magnetoconductance effect on vacuum vapor deposition films of weak charge-transfer complexes ”、15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena (SCM2017)、2017

清水 章皓、行平 奈央、佐藤 大樹、藤原 正澄、橋本 秀樹、手木 芳男、「光耐久性の高いペンタセン - ビラジカル誘導体の励起状態ダイナミクス」、第7回CSJ化学フェスタ 2018

Yoshio Teki, Akihiro Shimizu, Yusuke Kawanaka, Akitaka Ito, Daisuke Kosumi, Hideki Hashimoto, “ Using Excited-State Spin-Dynamics of -Radicals Toward Molecular Spintronics ”、The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets、2016
手木芳男、「有機 スピン系のスピン整列とスピン科学の解明」、第55回電子スピサイエンス学会年会、2016 [招待講演]

Yoshio Teki, “ Photostabilization of Pentacene Derivatives Using Excited State Spin-Dynamics ”、The 20th Osaka City University International Workshop (OCUIC-2016) on Molecular Spins and Quantum Technology、2016 [招待講演] (他 23件)

〔図書〕(計 1 件)

手木芳男、「有機 スピン系のスピン整列とスピン科学の解明」、電子スピサイエンス学会出版、電子スピサイエンス、15巻、2017、4-13

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：ペンタセンのラジカル誘導体およびその製造方法

発明者：手木芳男、清水章皓、加島源大、加藤賢

権利者：公立大学法人 大阪市立大学

種類：特許

番号：2018 - 090846

出願年：2018

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/RKINOU/subMolSpin/subMolSpin.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：仕幸 英治

ローマ字氏名：(SHIKOH EIJI)

所属研究機関名：大阪市立大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：90377440

(2)研究分担者

研究分担者氏名：吉野 治一

ローマ字氏名：(YOSHINO HARUKAZU)

所属研究機関名：大阪市立大学

部局名：大学院理学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：60295681