

令和 5 年 4 月 18 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K19061

研究課題名（和文）二種類の配位構造を利用した光照射下での相転移と光のエネルギー貯蔵の研究

研究課題名（英文）Study on phase transition and photon energy storage under photoirradiation using two patterns of coordination geometry

研究代表者

内藤 俊雄（Naito, Toshio）

愛媛大学・理工学研究科（理学系）・教授

研究者番号：20227713

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：二種類の配位構造を持つ金属錯体に注目し、その光照射に伴う相転移と光のエネルギーの貯蔵について研究した。そうした特質を求めて新物質の合成を続けたところ、ある錯体で室温空气中、半年以上にわたって光のエネルギーを蓄えられる物質を見出した。この研究プロジェクトが始まる前は、受光後光のエネルギーを蓄えられる期間は-20℃でも2週間程度だったので、その期間が飛躍的に延長されたことになる。しかも、もはや冷凍保存しなくても良くなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、単にエネルギーの高効率利用や変換と貯蔵法に関する新しい技術を一步実用に近づけたという社会的意義だけではない。物質と光の相互作用の研究において、これまでは現象が速過ぎて、実験的な観測手段がフェムト秒レーザーなどを用いた超高速時間分光しかなかったのに対し、光励起とそれに続く緩和過程の詳細な研究を可能にする試料を与えたことになる。これにより通常の時間分解能を持たない、より正確で詳細な観測手段の数々が適用可能になり、構造解析とそれに基づく理論計算も含めて、光励起と緩和の飛躍的な理解と研究の進展が期待されるという学術的意義も持っている。

研究成果の概要（英文）：Using metal complexes possessing two patterns of coordination geometry, we have studied the phase transitions and photon storage efficiency under and after UV-irradiation. We have found a new material that can store a part of photon energy for more than half a year under ambient conditions. The findings will contribute to the scientific community concerning various problems on excitation and relaxation processes during interactions between light and matter.

研究分野：固体物性化学

キーワード：光励起状態 電荷移動錯体 電荷移動遷移 金属-ジチオレン錯体 光応答性 緩和機構 メチルピオロゲン ビピリジル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

分子変形を伴う光励起状態からの緩和過程は、光合成や光触媒などの光化学反応、蛍光や電界発光などの各種発光現象、太陽電池を始めとする光のエネルギー変換など多くの研究テーマで鍵となる過程で、その詳細を解明することは学術的にも実用上も重要な研究課題である。通常、光励起状態からの緩和は遅い場合でもピコ秒からナノ秒といった時間スケールで起こり、この過程を調べる実験手段はパルスレーザーを用いた時間分解分光法に限られてきた。しかし緩和過程は複雑で、殆どの場合一つの実験だけでは不明な点が多い。一方、本申請者が最近独自に開発した $MV[Au(dmit)_2]_2$ (図1) という電荷移動錯体は、その単結晶に対する数分程度の紫外線照射によって $Au(III)$ の配位構造が (基底状態) 平面四配位から (励起状態) 四角錐型四配位に変化する。この緩和は光励起としては殆ど類例を見ないほどに遅く、完全に元の構造に戻るには消灯後室温に放置してもほぼ3週間 (約500時間) かかる。従って緩和の途中であっても通常の定常状態を前提とした単結晶 X 線構造解析と各種分光測定が可能で、光励起状態からの緩和過程を詳しく調べるには格好の物質であった。

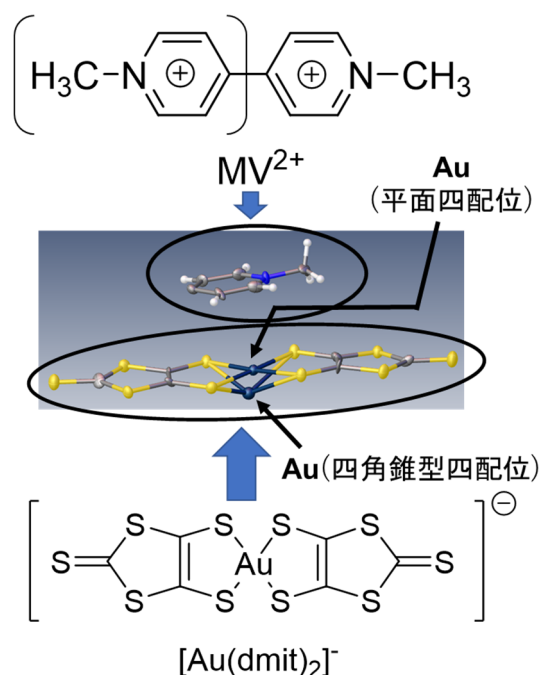


図1. 光照射後 (光を消した後) 室温で4時間放置した $MV[Au(dmit)_2]_2$ の構造 (見易さのため、 MV^{2+} は分子半分のみ表示) 照射前には見られなかった四角錐型四配位の金原子が、結晶中の乱れとして平面四配位の金原子と共存している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子変形を伴う光励起状態からの緩和過程の詳細を構造と電子状態の両面から明らかにすることである。具体的には、 $MV[Au(dmit)_2]_2$ を試料とし、その光照射直後から元の構造に戻っていく過程の間、結晶構造及び光励起で生じる不対電子の量と分布 (どの原子上あるいはどの軌道に居るか) の経時変化を実験と計算の両方を用いて明らかにする。

3. 研究の方法

紫外線照射前と照射中、及び照射後一定時間を経た状態で、(a) 単結晶 X 線構造解析、(b) X 線吸収端微細構造 (XAFS)、(c) 電子スピン共鳴 (ESR) の各実験を行い、その構造に対応する電子状態を (d) 密度汎関数法 (DFT) による計算で求めた (図2)。ここで、「照射後一定時間を経た段階」とは、1時間後、4時間後、6時間後など ESR で見積もった緩和過程を10段階ほどに分

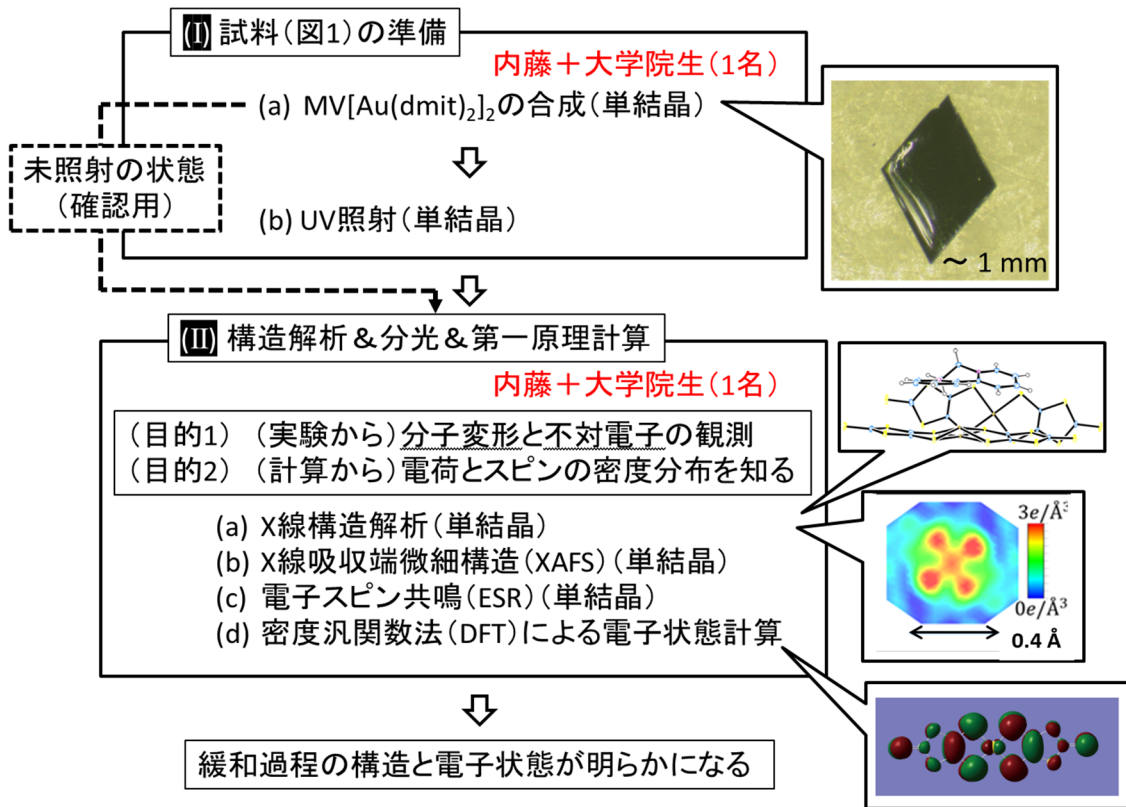


図2. 研究計画概要(実施項目の流れ)

けて決めた。つまり、通常の(時間分解能がない)測定手段を用いて、緩和過程のスナップショットを集めた。それぞれの実験の目的は、(a) 単結晶 X 線構造解析⇒試料中の周期的な(=空間的に秩序だった)原子配列を直接観測するため、(b) XAFS ⇒ 試料中の非周期的な(=空間的に無秩序な)原子配列を直接観測するため、(c) ESR ⇒ 光励起で生じる不對電子の相対的な量と分布を直接観測するためである。

4. 研究成果

申請書に記載した計画に沿って、数分間の紫外光受光後に光から受け取ったエネルギーの一部を蓄えること(ここでは、「光ストレージ」と呼ぶ)ができる新物質の開発を行った。最終年度に検討した β -MV[Au(dmit)₂]₂と名付けた新物質は、5550時間(およそ8か月)たっても光励起の影響をとどめていることが、単結晶 X 線構造解析から分かった。具体的には、最初紫外光を当てた同一の試料に対して、光励起後(数分間の紫外光照射をやめた後)数時間から数十時間ごとに単結晶 X 線構造解析を繰り返した。更にこうして得られた構造を元に理論計算(第一原理計算)を行い、エネルギーを求めた(図3)。その結果から、光照射後の状態は光照射前より確かにエネルギーが上がっており、紫外光を当てた物質内部に光のエネルギーの一部が室温空气中で半年間以上にわたって蓄えられていることが示された。この研究を始める前(当該研究費の申請)の時点では、蓄えられる期間は約3週間で、照射後すぐに冷凍庫(-20°C以下)に保存しなければならなかった。従って本研究成果により大幅に光ストレージの性能は向上したと言える。しかし本研究成果の意義は、単にエネルギーの高効率利用や変換、貯蔵に関係した新しい技術を実用化に向けて一歩前進したことに留まらない。こうした光ストレージ物質が見つかるまで、光励起とそれに続く緩和過程は余りに速く、超短パルスレーザーを使った超高速時間分解ぐらいしか、実験的に観測する手段はなかった。しかしこうした物質が登場したことで、通常の各種物性測定装置や構造解析手段を用いて、詳細で信頼性の高い直接観測が可能になり、それに基

づく理論研究も含めて、光と物質の相互作用に関する基礎的、学術的理解が飛躍的に進む準備が整ったという意義を持つ。つまり本研究の目的は達成された。

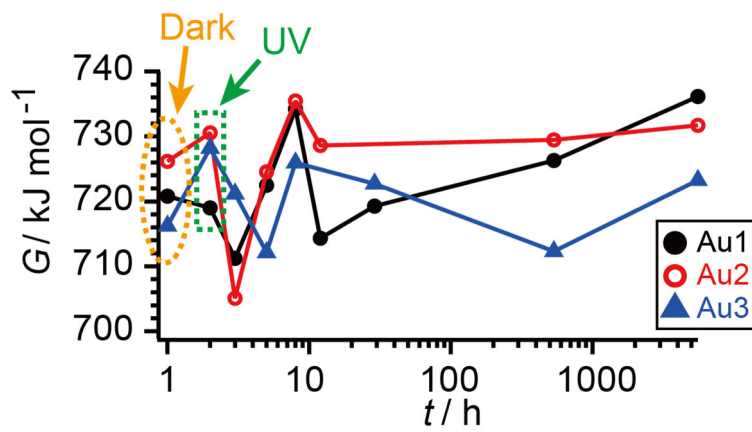


図 3. 紫外光照射前 (Dark)、照射中 (UV) および照射停止後の経過時間 (t : 5000時間で7か月) に伴う β -MV[Au(dmit)₂]₂ のエネルギーの変化 (観測された結晶構造に基づく理論計算)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 T. Naito	4. 巻 11
2. 論文標題 Modern History of Organic Conductors: An Overview.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11070838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yuichi Okii, Takashi Yamamoto, Kensuke Konishi1, and Toshio Naito	4. 巻 89
2. 論文標題 Electrical Resistivity under Uniaxial Pressures of κ -(bis-ethelenedithio-tetrathiafulvalene) $4\text{Pd}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 034709(7 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Tsuchiya, Ryota Kuwae, Takumi Kodama, Yusuke Nakamura, Megumi Kurihara, Takashi Yamamoto, Toshio Naito, and Yasunori Toda	4. 巻 89
2. 論文標題 Electronic Inhomogeneity in Organic Charge Transfer Salt κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$ Probed by Polarized Femtosecond Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 064712(6 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.064712	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Ichiryu and T. Naito	4. 巻 49
2. 論文標題 Steady-State Observation of Interacting Photochemical Species in Photoexcited Solid States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1038-1042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200335	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Naito	4. 巻 8
2. 論文標題 Prototype Material for New Strategy of Photon Energy Storage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 53 (27 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics8100053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Kitou, Y. Hosogi, R. Kitaura, T. Naito, T. Nakamura, H. Sawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct observation of molecular orbitals using synchrotron X-ray diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 998(14 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10110998	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Naito, T. Karasudani, R. Yamamoto, M. Y. Zhang, and T. Yamamoto	4. 巻 7
2. 論文標題 A Possibly Highly Conducting State in an Optically Excited Molecular Crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9175-9183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9tc00491b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Naito, N. Watanabe, Y. Sakamoto, Y. Miyaji, T. Shirahata, Y. Misaki, S. Kitou, and H. Sawa	4. 巻 48
2. 論文標題 A molecular crystal with an unprecedentedly long-lived photoexcited state	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12858-12866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt02377a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuichi Okii, Takashi Yamamoto, Kensuke Konishi1, and Toshio Naito	4. 巻 89
2. 論文標題 Electrical Resistivity under Uniaxial Pressures of $\text{-(bis-ethelenedithio-tetrathiafulvalene)4Pd(CN)4H2O}$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034709(7 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.034709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naito Toshio	4. 巻 47
2. 論文標題 Optical Control of Electrical Properties in Molecular Crystals ---- States of Matter beyond Thermodynamic Restrictions ----	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1441-1452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180717	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計29件(うち招待講演 8件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 T. Naito
2. 発表標題 Materials for Photon Energy Storage: A New Function of Organic Charge Transfer Salts
3. 学会等名 the 14th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Naito
2. 発表標題 New materials for photon energy storage; unachieved technology of dreams
3. 学会等名 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤 俊雄
2. 発表標題 光のエネルギーを物質に蓄えて自由に使うことは可能か 光貯蔵技術への挑戦
3. 学会等名 一般社団法人電気学会 研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤 俊雄、一柳孝輔
2. 発表標題 非平面構造を取る金(III)錯体の電荷移動相互作用と光応答
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会 島根大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本貴，内藤俊雄，石川忠彦，沖本洋一，腰原伸也，加藤礼三
2. 発表標題 白金ジチオレン錯体塩の電子スペクトル
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 貴，高杉 滉，平賀 大貴，内藤俊雄，売市幹大，手島史綱，田中清尚，加藤礼三
2. 発表標題 縮退に近い軌道を有する白金ジチオレン錯体塩の相転移
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Naito
2. 発表標題 A Possible Unique and Highly Conducting State in a UV-Excited Molecular Crystal in the Vicinity of a Charge-Ordered State
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Naito
2. 発表標題 A Possible Unique and Highly Conducting State in a UV-Excited Molecular Crystal
3. 学会等名 The 13rd Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内藤 俊雄
2. 発表標題 alpha-STF213の電子構造と電気・磁気物性
3. 学会等名 構造物性研究の最先端 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 貴、内藤 俊雄、藤本 尚史、中澤 康浩、田村 雅史、池本 夕佳、森脇 太郎、薬師 久弥、加藤 礼三
2. 発表標題 HOMO-LUMO逆転した二次元系に特有な磁性と電荷の協奏現象
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内藤俊雄、山本澗馬、張明揚、山本貴
2. 発表標題 分子結晶の電荷の揺らぎを利用した光励起状態に固有の金属状態
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 愛媛大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshio Naito
2. 発表標題 Au(dmit) ₂ Charge Transfer Complexes; Degree of Freedom in Coordination Geometry and Physical Properties
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内藤 俊雄
2. 発表標題 分子に光を当てて、新しい機能を引き出す
3. 学会等名 石油学会中国・四国支部、第36回支部講演会 - サステナブル社会への貢献 - (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 T. Naito	4. 発行年 2022年
2. 出版社 mdpi	5. 総ページ数 393
3. 書名 Organic Conductors (電子版)	

1. 著者名 Toshio Naito (Ed.)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.	5. 総ページ数 479
3. 書名 Functional Materials: Advances and Applications in Energy Storage and Conversion	

1. 著者名 錯体化学会編集	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 944
3. 書名 錯体化合物事典	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光エネルギー放出制御方法およびこれに用いる光ストレージ材料	発明者 内藤俊雄	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021 - 202580	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 光ストレージ材料	発明者 内藤俊雄	権利者 国立大学法人 愛媛大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019 - 18868	取得年 2023年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

<p>光を「保存」できる新物質を開発したい！ https://academist-cf.com/projects/153?lang=ja 光が誘起する磁性・伝導性の研究で注目 https://www.ehime-u.ac.jp/data_study/data_study-12691/</p>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------