

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350081

研究課題名（和文）光励起高スピンπラジカルの複合機能化による分子素子への展開

研究課題名（英文）Multi-Functionalization of Photo-Excited High-Spin π-Radicals and Development Toward Molecular Devices

研究代表者

手木 芳男（TEKI YISHIO）

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

研究成果の概要（和文）：安定な不対電子を持つ化学種（安定ラジカル）に電子やエネルギーの受容体を付けた分子を合成し、光励起した際に、それらの分子の中で電子スピンの向きが整列した状態（励起高スピン状態）に至る動的過程を、色々な分光測定による実験と量子力学による理論的シミュレーションにより明らかにし、途中経由する異なるスピンの状態が量子力学的に混合した状態の重要性が明らかになった。また、金属原子との錯体を結晶として得る事に成功し、金属に結合しているラジカルの部分を光で励起する事によるスピンの状態の変化を引き起こすことができた。さらに、試作した電界発光素子で弱い発光を観測でき、これらの系を利用した分子素子への展開を可能にする薄膜化はある程度達成された。

研究成果の概要（英文）：We synthesized a series of stable radicals with electron or energy acceptor. Their dynamics toward the spin aligned excited state (photo-excited high-spin state) generated after the photo-excitation were clarified by molecular spectroscopy and simulation based on the quantum mechanics. The importance of the quantum mixed state which is generated during the pathway toward the high-spin state, was revealed. We succeeded to obtain the crystal of the metal complex with the radicals which show the photo-excited high-spin states and the photo-induced spin transition were observed. In addition, we fabricated the electro-luminescent devices using the radicals and very weak electro-luminescence was detected, showing the thin film generation of their radicals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景
研究代表者らは、有機スピン系の光励起状態

の解明を目的として、安定πラジカルを研究してきた[1-3]。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、基底状態では反強磁性的であった2つのラジカル間が、光励起状態を介して強磁性的に変化する系を見出すことができた[1]。また、光励起高スピン状態の形成には、 π 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た[1,2]。これらの光励起高スピン π ラジカルは、以下の特性を有する。(1) 分子内での交換相互作用が桁違いに大きく、光励起状態において堅牢なスピン整列が達成できる。(2) π 共役を通じた機能性部位等の付加により、光励起状態を制御できる。これらの点は、 σ 結合や配位結合でラジカル部位を連結した他の励起高スピン系[4,5]と異なる点であり、物性分野で π スピン系が、重要な研究対象であるのはこの特徴による。また、(3) 光励起高スピン状態は、比較的長寿命を持つので、この状態からのエネルギー移動、光誘起電子移動、物性制御や量子状態制御が十分期待できる。以上の成果は、内外の研究者にインパクトを与え、我々の分子の理論計算[6]や、分子素子への発展を目指した理論研究[7]が発表された。また、*Angew.Chem.*のReviewでも1頁以上に渡り紹介された[8]。我々の最近の主な成果は、これまで光合成活性中心の励起三重項状態とそのモデル系でのみ知られていたのと類似の電荷分離状態を経由した特異な分極を示す光励起四重項状態の検出に初めて成功した事である[3]。この様な電荷分離初期状態の存在は、この種の光励起高スピン π ラジカル系を利用した太陽電池や人工光合成、非線形光学素子や複合機能をもつ分子素子やスピントロニクスへと発展する可能性を示唆する。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。我々の励起高スピン π ラジカルは、非平衡状態としての性質を本質的にもつ光励起初期状態の動的性質を最大限利用可能な系である。

【引用文献】 (1) Y. Teki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000); *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001). 他。(2) Y. Teki et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1500 (2004); *Chem. Eur. J.*, **12**, 2329 (2006). (3) Y. Teki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006); *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008). (4) C. Corvaja, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8857 (1995). (5) K. Ishii et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13079 (1996). (6) P. Huai, et al., *Phys. Rev. B*, 094413 (2005). (7) I. Ciofini, et al., *Chem. Eur. J.*, **13**, 5360 (2007). (8) O. Sato, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2152 (2007).

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 π 共役安定有機ラジカル(以下「光励起高スピン π ラジカル」と呼ぶ)の比類まれな特性(スピン整列の堅牢性、系の拡張性)を最大限に利用して、それらに機能性部位等を付加することにより、光励起高スピン状態の動的性質を利用した複合機能の発現と、その外部刺激による制御を行う。さらに、それらの成果を基にして、光励起高スピン π ラジカルを基盤とする分子素子やスピントロニクスへと新展開を図る事である。

3. 研究の方法

申請書に記載した通り、研究期間内は、エネルギー移動と、それに関する電子移動やスピン分極に焦点を絞って、次の(1)~(4)の課題を設定して研究を行った。

課題(1): 光励起高スピン π ラジカルへの機能性部位の導入による複合機能化の達成

課題(2): 励起高スピン状態からのエネルギー移動、光誘起スピン整列、発光特性(蛍光、EL)、関連する光誘起電子移動の解明
上記2課題は以下の研究方法で行った。

①励起高スピン状態をとる事が明らかになっているアントラセン-安定ラジカル系に、機能性部位を導入した系を複数合成

②それらの基礎物性を明かにした後、時間分解電子スピン共鳴法(時間分解ESR)等を用いて光励起状態の電子状態と、スピンダイナミクスを解明

③実験結果を、量子ダイナミクスを用いた理論シミュレーションからも解明

④フェムト秒分光法を用いて、励起状態でのエネルギー移動、電子移動の高速ダイナミクスを解明

課題(3): 複合機能の光、磁場、電場等の外部刺激による制御を目的とした、励起高スピン π ラジカルを配位子として用いた有機-無機ハイブリッド錯体の機能・物性の解明

①機能性部位として配位部位を付けた π ラジカルを合成し、その系が励起高スピン状態をとることを確認

②上記の系を用いた金属錯体と、その参照系となる錯体を合成

③配位子の光励起による光誘起スピン転移の有無を確認。

課題(4): 薄膜化による分子素子への展開

①ITO基板上に、励起高スピン π ラジカル系を用いた素子を、スピントロニクスや真空蒸着により作成

②電界発光等を研究

4. 研究成果

以下に、本研究で得られた主な成果を示す。

(1) 電子受容体を付加した π ラジカルの発光、分子内電子移動、光励起状態の解明

弱い電子アクセプターを付加した π ラジカ

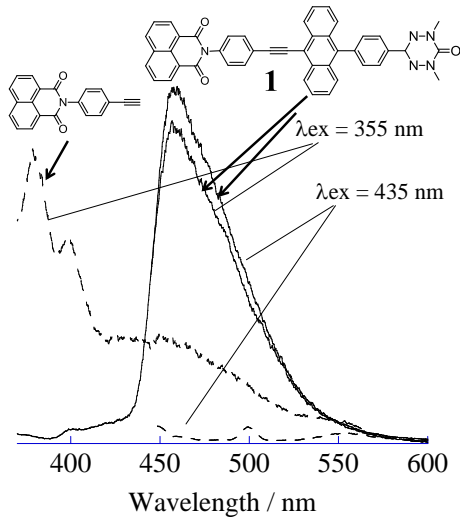


図1 分子1とアクセプターの蛍光スペクトル

ル系の電子状態を詳細に明らかにする目的で、数種の参照物質を合成し、時間分解ESRや蛍光スペクトル測定等を行った。図1に示したのはその代表例で、弱い電子アクセプターとしてナフチルイミドをアントラセン-フェルダジル安定ラジカルに付加した系(分子1)と、アクセプター部位のみの蛍光スペクトルを示した。1では、アクセプター部位の光励起(励起波長 λ_{ex} : 355 nm)でも、フェニルアントラセン由来の蛍光が観測され、さらにアクセプター部位からの蛍光が完全に消光していることから、分子内エネルギー移動の存在が確認された。さらに、図2に示した分子1の時間分解ESR測定で分子内電子移動(電荷分離)が共存する事が明らかになった。これらの結果から明らかになった、この系の励起状態でのダイナミックスを、図3に示し

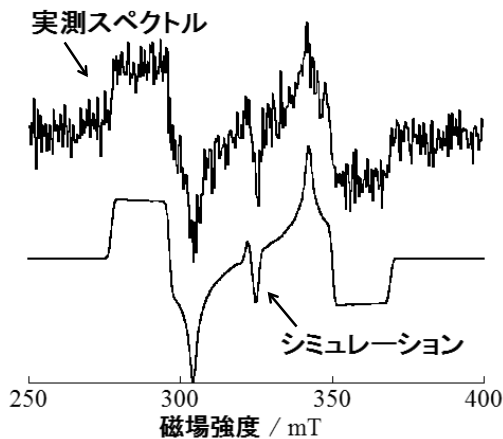


図2 分子1の時間分解ESR

た。これらの成果は、後の主な発表論文②に掲載された。また、並行して特異な動的スピン分極形成を理論面から詳細に解明する目的で、量子ダイナミックスによるシミュレーションを行い、量子混合状態の形成と量子コヒーレンスの消失によるスピン整列した励起高スピン状態への分極移動の関係を解明し、新たな知見を得る事が出来た(発表論文の③及び⑦)。

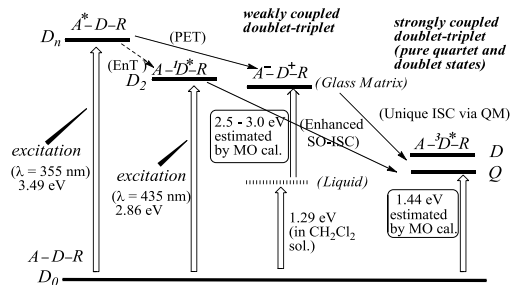


図3 分子1の励起状態ダイナミックス

(2) エネルギー受容体を付加したπラジカルのエネルギー移動、光励起状態解明

エネルギー受容体Bodipyを連結した励起高スピンπラジカル系(分子2)とその参照物質のフェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解発光・過渡吸収測定による高速ダイナミッ

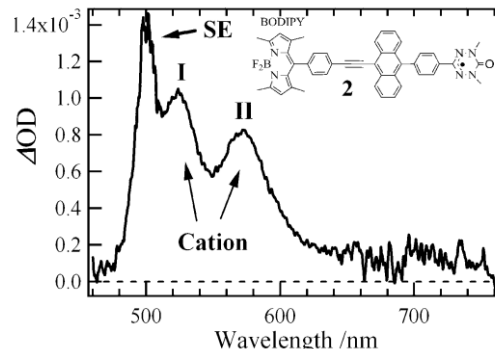


図4 フェムト秒高速分光法で得られた分子2の電荷分離状態の過渡吸収

クスを明らかにした。図4にその結果の一部を示す。

このスペクトルは、ブチロニトリルに分子1を希釈した溶液を試料として用い、室温で測定した結果で、390 nmのフェムト秒レーザーで励起後7ピコ秒後と100ピコ秒後の差スペクトルである。フェニルアントラセン-フェルダジルラジカルを電解酸化してカチオンラジカルにした際に観測されたものと近い位置に過渡吸収が観測されており、少なくとも室温ブチロニトリル溶媒中では、電荷分離状態が形成されている事が明らかになり、我々が以前に時間分解ESRで観測した光合成系類似の特異なスペクトルパターンを説明す

る仮説として提唱していた励起状態でのダイナミクスを支持する結果が得られた。また、この系の励起直後の分子内エネルギー移動も合わせて証明できた。これらの成果は、発表論文⑥に掲載が決定している。また、フェニルアントラセン-フェルダジラジカルを電解酸化してカチオンラジカルとし、その電子状態をESR、分子軌道計算等で研究した成果は、発表論文①に掲載された。

また、これ以外にもBODIPYにラジカル部位を導入した参照物質系を合成し、その時間分解ESRの測定も試みた。それに関しては、現在、その動的電子分極機構も含めた詳細を解析中である。

(3) 光励起高スピン π ラジカルを配位子とする金属錯体の解明

3つの不對電子のスピンの整列した励起四重項高スピン状態をとる事が以前の我々の研究で解っているフェニルアントラセン-フェルダジラジカルに金属原子との配位能を持たせる目的で、ビピリジル基を導入した系を合成し、その基底状態と励起状態を明らかにした。また、合成した π ラジカルを配位子とする金属錯体(錯体**3**)を結晶として単離する事に成功し、本申請課題の目標の1つである励起高スピン π ラジカル配位子の光励起によって引き起こされるLIESST現象の発現に成功した。現在、この現象が π ラジカルを励起高スピン状態を経由しているか否かの検証を計画している。現在、この現象が π ラジカルを励起高スピン状態を経由しているか否かの検証を計画している。図5にその結果の一部を示す。

図5は、錯体**3**の磁化率の温度変化の測定結果である。低温5Kで光照射する事により磁化率の増大が観測され、それが約60Kまで保持されている事が確認され、励起高スピ

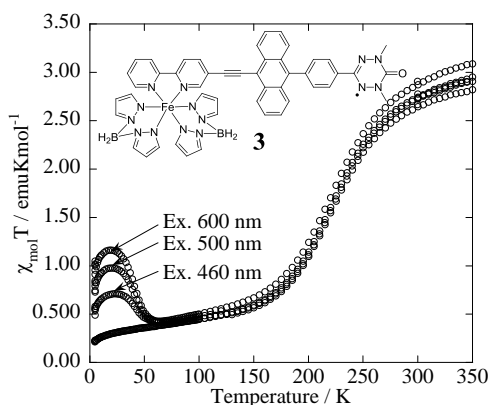


図5 ビピリジル基を導入した励起高スピン π ラジカルを配位子として用いた鉄錯体の光誘起励起状態のスピントラップ(LIESST)現象

ン π ラジカル配位子の光励起によって引き起こされるLIESST現象の発現に成功した。後の主な論文等の所で記載したように、23年末に学会での成果発表は済ませており(学会発表⑨他)、現在最終的な詰めを行いながら論文を執筆中で、早期に投稿予定である。また、この種の研究を遂行するに当たり、金属錯体の合成方法の確立やLIESST現象や光誘起原子価互変異性(LIVT)及びそれらの緩和現象をESRを用いて詳細に研究する手法を確立する必要があった。既知のCo複核錯体のLIVT現象をESRで詳細に追跡したところ、その機構に関する新たな知見も得る事が出来、錯体合成に関する知見も得る事が出来た(発表論文④、⑤)。

(4) π ラジカルを励起高スピン状態を利用した分子素子への展開

励起高スピン π ラジカルを利用した電界発光(EL)素子の試作を行い、弱いEL発光を観測できた。その成果の一部はすでに学会での成果発表(学会発表⑦、⑧等)は済ませているが、当初は予想できなかった作成した素子の安定性の問題が生じ、現在も尚研究を継続中である。しかし、今回、励起高スピン π ラジカル系を発光層に用いた素子で、弱いながらもEL発光が観測されたことから、これらの系を利用した分子素子への展開を可能にする薄膜化はある程度達成されたものと考えられる。しかし、アントラセン系からピレン系へ変更する等の改良を行ったが、残念ながら素子の不安定性の問題は残った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

- ① I. Matsumoto, I. Ciofini, P. P. Lainé, and Y. Teki, Intramolecular Spin Alignment within Mono-Oxidized and Photoexcited Anthracene-Based π Radicals as Prototypical Photomagnetic Molecular Devices: Relationships Between Electrochemical, Photophysical, and Photochemical Control Pathways, *Chem. Eur. J.*, 査読有、15巻、2009、11210-11220.
DOI: 10.1002/chem.200900350
- ② Y. Takemoto and Y. Teki, Unique Dynamic Electron-Spin Polarization and Spin Dynamics in the Photoexcited Quartet High-Spin State of an Acceptor-Donor-Radical, *ChemPhysChem*, 査読有、12巻、2011、104-108.
DOI: 10.1002/cphc.201000709

③ Y. Teki and T. Matsumoto, Theoretical Study of Dynamic Electron-Spin Polarization via the Doublet-Quartet Quantum Mixed State and Time-Resolved ESR Spectra of the Quartet High Spin State *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有、13 巻、2011、5728-5746.

DOI:10.1039/c0cp01752c

④ Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa and O. Sato, ESR Study of Light-Induced Valence Tautomerism of a Dinuclear Co Complex, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有、25 巻、2011、3761-3767. [Editor's Choice: Spotlights in ChemPubSoc Europe に選出] DOI: 10.1002/ejic.201100467

⑤ M. Hirotsu, Y. Shimizu, N. Kuwamura, R. Tanaka, I. Kinoshita, R. Takada, Y. Teki, and H. Hashimoto, Anion-Controlled Assembly of Four Manganese Ions: Structural, Magnetic and Electro-chemical Properties of Tetramanganese Complexes Stabilized by Xanthene-Bridged Schiff Base Ligands, *Inorg. Chem.*, 査読有、51 巻、2012、766-768. DOI:10.1021/ic202287k

⑥ K. Kanemoto, A. Fukunaga, M. Yasui, D. Kosumi, H. Hashimoto, H. Tamekuni, Y. Kawahara, Y. Takemoto, J. Takeuchi, Y. Miura, and Y. Teki, Ultrafast Photo-Excitation Dynamics of π Conjugated Bodipy-Anthracene-Radical Triad system: Electron Transfer, Energy Transfer and Charge-Separated Ion-Pair State Toward a Uniquely Electron-Polarized Photo-Excited Quartet State, *RSC Advances*, 査読有、2 巻、2012、5150-5153.

DOI:10.1039/C2RA20473H

⑦ T. Matsumoto and Y. Teki, Theoretical Study of Dynamic Electron-Spin Polarization via the Doublet-Quartet Quantum Mixed State (II) - Population Transfer and Magnetic Field Dependence the Quartet High Spin State *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 読有(accepted). DOI:10.1039/C2CP41121K

[学会発表] (計 37 件)

① Y. Teki, “Photoexcited High-Spin States and Spin Dynamics of Functionality π -Radical” (招待講演), The Spin Chemistry Meeting 2009, August 9-15, 2009, St. Catharines, Canada.

② Y. Teki, H. Tamekuni, Y. Takemoto, J. Takeuchi, and Y. Miura, “Photoexcited High-Spin States and Spin Dynamics of Functionality π -Radical” (招待講演),

The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, November 15-18, 2009, Hyogo, Japan.

③ Y. Teki, Y. Takemoto and T. Matsumoto, “Photoexcited High-Spin States and Spin Dynamics of Functionality π -Radicals” (Selected to Oral Presentation), The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, Oct. 8-12, 2010, Beijing, China.

④ Y. Teki, T. Matsumoto, and Y. Takemoto, “Photoexcited High-Spin State of Functionality π -Radical and Spin Dynamics via Quantum-Mixed Charge-Separated State”, The 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Hyogo, Japan, Nov. 13-16, 2011. (招待講演)

⑤ 手木芳男, 「 π ラジカルの光励起状態の光誘起スピン整列とスピンドイナミクス」、兵庫県立大理学部セミナー、2011 年 9 月 12 日、兵庫県立大学。(招待講演)

⑥ 手木芳男, 「有機スピン系の光励起状態とスピン化学に関連する最近の話題」、日本化学会第 92 春季年会、特別企画「有機スピントロニクス」、4SA-09、平成 24 年 3 月 28 日、慶応義塾大学。(招待講演)

⑦ T. Hidekuma, T. Yama, K. Kanemoto and Y. Teki, Basic Study toward Molecular Device using Photo-Excited High-Spin p -Radicals; Comparison of Electro- and Photo-Luminescence of Prototypes with/without Radical Component, The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets, Oct. 10, 2010, Beijing, China.

⑧ 秀熊隆史・山達也・手木芳男, 「光励起高スピン π ラジカル系を用いた分子素子の電界発光(III)」、第 4 回分子科学討論会、平成 22 年 9 月 14 日、大阪。

⑨ 手木芳男・片山晃一・廣津昌和・木下勇, 「励起高スピン π ラジカルを配位子とする Fe(II) 錯体の LIESST 現象」、第 50 回電子スピンサイエンス学会年会、平成 23 年 11 月 18 日、仙台。(他 28 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.materials.sci.osaka-cu.ac.jp/KINOU/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2)研究分担者

廣津 昌和 (HIROTSU MASAKAZU)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：30312903

鐘本 勝一 (KANEMOTO KATSUICHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40336756

(3)連携研究者

該当なし