

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740224

研究課題名(和文) 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における分子修飾による電子相制御と機能開拓

研究課題名(英文) Control of electronic phases and physical properties in quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes through the structural modifications

研究代表者：

田中 久暁 (TANAKA HISAAKI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50362273

研究成果の概要(和文)：本研究では、代表的な擬一次元物質であるハロゲン架橋金属錯体(MXおよびMMX鎖)を対象とし、配位子や対イオン、結晶水などの置換に伴う電子状態の変化を電子スピン共鳴(ESR)法により調べた。ニッケル-パラジウム混合金属錯体におけるパラジウムの価数変化やその配位子置換効果、結晶水の脱着に伴うMMX錯体の電子状態の可逆的な変化等を、磁化率やg値の精密評価により明らかにした。また、MMX錯体の脱水状態においては、スピソリトンの熱励起が明瞭に観測された。

研究成果の概要(英文)：Electronic states of quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes, so called MX- or MMX-chains, have been studied by electron spin resonance (ESR) technique. Spin moments of palladium (III) are induced from the nonmagnetic state in the Ni-Pd mixed-metal complexes as determined from the spin susceptibility enhancement and g values. This result shows clear ligand molecule dependence. In the MMX-chain complexes having binary counterions, dehydration-induced reversible change of the electronic state has been demonstrated from the change of the ESR spectrum. Furthermore, thermal excitation of soliton has been observed in the dehydrated complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：磁気共鳴・有機固体

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：ハロゲン架橋金属錯体、電子相制御、ソリトン、ポーラロン、電子スピン共鳴、導電性高分子

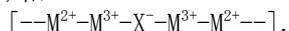
## 1. 研究開始当初の背景

ハロゲン架橋金属錯体は、遷移金属(M; Pt, Pd, Ni)とハロゲン(X; Cl, Br, I)の一次元骨格を持つ代表的な擬一次元物質であり、Mが単核のMX鎖と複核のMMX鎖に大別される。MX鎖では電子格子相互作用(S)と電子間クーロン反発(U)の大きさにより、電荷密度波(CDW;  $S > U$ ; M = Pt, Pd)相やモット・ハバード(MH;  $U > S$ ; M = Ni)相が実現し、非線形素励起の

形成(CDW相)や巨大3次非線形光学効果(MH相)などが広く研究されている。また、この系は導電性高分子のモデル系としても注目されている。シクロヘキサンジアミン(chxn)配位子を持つNiとPdの混合金属錯体 $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ では、UとSの競合により、 $(Pd^{2+}-Pd^{4+})$ のCDW相が消失し、 $Ni^{3+}$ と $Pd^{3+}$ からなる新規な電子状態が形成されることが我々の電子スピン共鳴(ESR)測定から明ら

かになっている。

一方、MMX 鎖では電子相が多様化し、白金-ヨウ素錯体では4つの電荷状態が競合する。平均原子価(AV)相:  $[-M^{2.5+}-M^{2.5+}-X^-]$ , 電荷分極(CP)相:  $[-M^{2+}-M^{3+}-X^-]$ , CDW相:  $[-M^{2+}-M^{2+}-X^-M^{3+}-M^{3+}-]$ , 交互電荷分極(ACP)相:



AV相やCP相は3価の磁性イオン( $Pt^{3+}$ ,  $S=1/2$ )により常磁性状態となるが、CDW相やACP相は二量体構造を形成し、非磁性となる。これらの相は配位子や対カチオンにより制御される。亜リン酸縮合体(pop)配位子を持つ錯体では、対カチオンの種類によって金属間距離( $d_{Pt-I-Pt}$ )が変化する。 $d_{Pt-I-Pt}$ の増加に伴いAV相、CDW相、CP相へと電子相が変化すると考えられており、CP相とCDW相の相転移が光学的な手法により観測されている。他方、より小さい $d_{Pt-I-Pt}$ において期待されるCDW相とAV相の転移は未解明である。また、MMX錯体のCDW相ではソリトン・ポーラロン等の非線形素励起の生成が理論予測されているが、それらの実験的な報告はなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、配位子や対カチオンの置換によりMX、およびMMX錯体の構造制御を行い、それに伴う電子状態の変化をESR法により解明することを目的とする。Ni-Pd混合金属錯体においては、chxnよりサイズの小さなブタンジアミン(bn)配位子を用いることで、鎖間相互作用の強さを変調することが期待される。また、MMX錯体については、2種類の対イオンを持つ二元系Pt-Pt-I錯体を対象とする。この系は、ACPとCDWの特徴を併せ持つ新規な電子状態が報告されているとともに、単結晶性を損なうことなく結晶水を可逆的に吸脱着させることができ、それに伴い構造や光学ギャップ等が変化することが報告されている。本研究では、結晶水の有無による磁性の変化をESR信号の温度依存性から明らかにする。

また、MX、MMX錯体と同じハミルトニアンで記述され、密接な関係を持つ導電性高分子における電界注入キャリアや光キャリア(ポーラロン)のESR観測を並行して行い、キャリアの再結合過程や、基板上的高分子の分子配向性を解明する研究を進めた。

## 3. 研究の方法

本研究では、スピンを高感度に検出できる電子スピン共鳴(ESR)法を用いて、MX、MMX錯体の価数状態の変化を決定した。この手法は、スピン磁化率を精密に評価できるとともに、共鳴磁場(g値)や線幅から、スピンの

起源や運動状態などのマイクロ情報を決定できる。我々のグループではこれまでに、 $Ni_{1-x}Pd_x(chxn)_2Br_3$ における電子状態の変化をスピン磁化率やg値・線幅のPd濃度(x)依存性から高精度に決定している。また、dta配位子を持つMMX錯体におけるAV相とACP相の逐次相転移、及びACP相におけるスピンソリトンの熱励起や光励起を、スピン磁化率や、ESR線幅の「運動による尖鋭化」から明らかにしている。

また、導電性高分子の薄膜においては、ESR信号の角度依存性を測定することで、不對 $\pi$ 電子のg値と超微細相互作用による線幅の異方性が得られ、それに基づき基板上での分子配向を決定することができる。

本研究では、これらの手法をMX錯体である $Ni_{1-x}Pd_x(bn)_2Br_3$ 、及び、二元系MMX錯体である $K_2[C_3H_5R(NH_3)_2][Pt_2(pop)_4I] \cdot 4H_2O$  (R: H,  $CH_3$ , Cl)に適用した。MMX錯体については、さらに一軸性圧縮法を用いた圧力下電気伝導測定を行い、圧縮による電子相制御の可能性を探索した。一方、導電性高分子材料としては、有機太陽電池材料として期待される立体規則性ポリヘキシルチオフェン(RR-P3HT)、および新規に合成されたポリチオフェン系高分子HH-P3(C≡CDec)Thと、可溶性フラーレン(PCBM)の複合体を用いた。MX、MMX鎖の試料は東北大の山下正廣教授より、HH-P3(C≡CDec)Thは東工大の山本隆一教授より提供を受けた。

## 4. 研究成果

### (1) Ni-Pd混合金属錯体におけるESR

CDW相を基底状態に持つPd錯体と、常磁性的なMH相を持つNi錯体の混晶系 $Ni_{1-x}Pd_x(bn)_2Br_3$ における電子状態の競合を調べた。この系は、過去に報告しているシクロヘキサジアミン配位子(chxn)を用いた混晶系に比べ鎖間相互作用が強く、Pd錯体においてはCDWが3次元秩序を持つ。

ESR測定によりスピン磁化率を求めた結果、PdにNiを混合するとスピン磁化率は成分錯体の線形和から顕著に増大した(図1)。一方、磁化率の温度依存性を測定した結果、Curieスピン濃度の増加は見られなかったため、この増加は、非磁性的のCDW相( $Pd^{2+}-Pd^{4+}$ )から、常磁性的なMH相( $Pd^{3+}$ )へとPdの価数状態が変化したためだと考えられる。このことは、g値の濃度依存性からも示された。

以上の振舞いはchxn塩と定性的に一致する。他方、赤外吸収スペクトルから決定されているCDW相とMH相の境界はbn塩では約0.8、chxn塩では0.9であり、bn塩ではNi側にシフトしている。スピン磁化率の結果(図1)からもこの傾向は明らかであり、bn塩では強

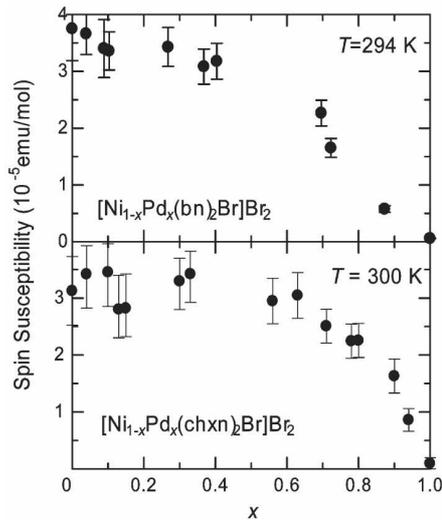


図1  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{bn})_2\text{Br}_3$  と  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}_3$  における磁化率の濃度変化.

鎖間相互作用により CDW 相が安定化することが示唆された。

### (2) 二元系 MMX 錯体における ESR

カリウムとプロピルジアンモニウム誘導体の 2 種類の対カチオンを持つヨウ架橋複核白金錯体  $\text{K}_2[\text{C}_3\text{H}_5\text{R}(\text{NH}_3)_2][\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3$ , または  $\text{Cl}$ ) を対象とし、結晶水の脱離に伴う電子状態の変化を研究した。対カチオンの異なる 3 種類の錯体において、結晶水吸着状態と脱水状態で ESR 信号に明瞭な変化が観測された。脱水前は、スピン磁化率は Curie 則でよく表され、X 線構造解析やラマン散乱の結果から予想される非磁性的な電子状態 (ACP+CDW) とよく一致した。

一方、脱水後の基底状態は非磁性の電荷密度波 (CDW) 相であり、スピン磁化率も低温で Curie 則に従った。ところが、3 種類の錯体で共通して 80 K 以上でスピン磁化率は熱活性的な増大を示し、同時に ESR 線幅が motional narrowing 効果を示した (図 2)。ESR 信号の  $g$  値から、スピンの起源は  $\text{Pt}^{3+}$  ( $S=1/2$ ) と帰属された。これらの結果から、2 重縮退した CDW 相において、運動を伴うスピンソリトン ( $\text{Pt}^{3+}$ ) が熱励起することが明らかになった。従来、MMX 鎖の CDW 相ではスピンソリトンの熱励起は報告されていなかったが、本系では脱水により金属間距離 ( $d_{\text{Pt-I-Pt}}$ ) が  $5.689\text{\AA}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ) と極めて小さくなっていることから、ハロゲン歪みが抑制され、スピンソリトンの励起が可能となったと考えられる。

さらに、一軸性圧縮法を用いた電気伝導特性の圧力効果を測定した。 $\text{R} = \text{H}$  の錯体は、常圧では脱水により伝導度が 5~10 倍上昇し、脱水状態では室温で約  $3 \times 10^{-3}$  S/cm の伝導度を示した。一方、鎖方向への 2 GPa までの圧

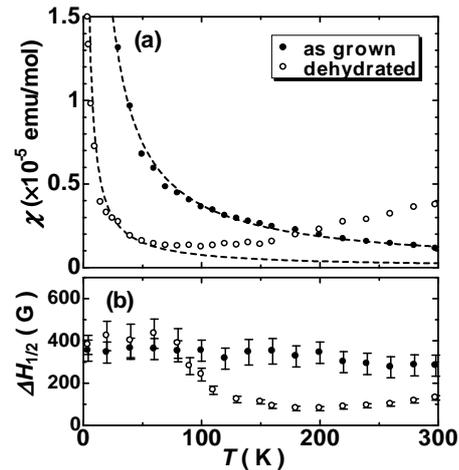


図2  $\text{K}_2[\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_3)_2][\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  における磁化率(a)と ESR 線幅(b)の温度変化。黒丸は脱水前、白丸は脱水後、破線は Curie 則によるフィッティングを示す。

力印加により、脱水前は伝導度が約 2 桁上昇したが、脱水後は約 1 桁の上昇に留まり、活性化エネルギーの圧力変化も脱水により小さくなった。このような振る舞いは、CDW 相と MH 相が競合する  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}_3$  でも報告されており、脱水状態では圧縮により電子状態が平均原子価相に近づくことが示唆された。

### (3) 導電性高分子/フラーレン複合体におけるキャリア再結合過程の ESR 観測

導電性高分子/フラーレン複合体は、光誘起電荷分離により高効率にキャリアが生成されることから、有機太陽電池材料として注目されている。これまでに我々は、光誘起 ESR (LESR) 法を用いて、長寿命キャリアの再結合過程の研究を進めてきた。RR-P3HT/ $\text{C}_{60}$  複合体では、再結合は従来知られている 2 分子再結合には従わず、2 つの正キャリアと 2 つの負キャリアが同時消滅する新規な 4 分子再結合過程が支配的となる。この過程は、RR-PAT 鎖上の 2 つの正ポーラロンがポーラロン対またはバイポーラロンを形成し、2 つの  $\text{C}_{60}^-$  ラジカルアニオンと 4 体消滅するものだと考えられる。本研究では、可溶性フラーレンである PCBM を用いることでより高濃度の複合化を可能とした。また、側鎖の異なる HH-P3 ( $\text{C}\equiv\text{CDec}$ )Th と PCBM の複合体についても再結合過程を研究した。

複合体への光照射により、高分子上の正ポーラロン ( $g = 2.002$ ) と PCBM ラジカルアニオン ( $g = 2.000$ ) の 2 種類の LESR 信号が明瞭に観測され、光誘起電荷分離が確認された。図 3 は PCBM 濃度の異なる RR-P3HT/PCBM 複合体における LESR 信号強度の励起光強度 ( $I_{\text{ex}}$ ) 依存性 (60 K) である。実線は 4 分子再結合過程に特徴的な  $I_{\text{ex}}^{0.25}$  を用いたフィッティングで

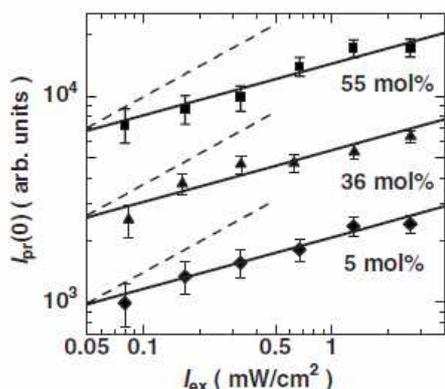


図3 PCBM濃度の異なるRR-P3HT/PCBM複合体におけるESR信号強度の励起光強度依存性. 実線は $I_{ex}^{0.25}$ , 破線は $I_{ex}^{0.5}$ によるフィッティング.

あり、実験データをよく再現する。他方、2分子再結合に特有の $I_{ex}^{0.5}$ の依存性(破線)は実験結果を再現しない。また、ESR信号の時間応答も、2分子結合よりも速い特徴的な減衰曲線を示した。一方、立体不規則性の高分子を用いた場合は2分子再結合しか観測されない。これより4分子再結合はRR-P3HTの高い結晶性(ラメラ構造)と相関を持つと考えられる。そこで、PET基板上にキャスト膜化した試料においてESR信号の角度依存性を観測し、PCBMとの界面におけるRR-P3HTの局所的な分子配向を調べた。その結果、edge-on的な配向性(ラメラ構造)を示すg値や線幅の異方性がすべての濃度で観測され、ラメラ構造と4分子再結合過程との相関性が確認された。

同様の4分子再結合過程はHH-P3(C≡CDec)Th/PCBMの複合体でも観測された。HH-P3(C≡CDec)Thも単体膜において高分子の高い結晶性が報告されていることから、高分子のラメラ構造と4分子再結合過程の相関性が強く支持された。

#### (4)今後の展望

本研究で対象としたMX、およびMMX錯体は、配位子や対イオン、結晶水などにより電子状態が顕著に変調を受け、電気伝導率や磁化率が変化した。このことは、圧力印加や光照射、電場印加等によっても物性を制御できる可能性を示唆している。特に、スピンソリトンの熱励起が観測された二元系MMX錯体(脱水状態)では、光照射によるソリトン生成の検証や、より高い圧力印加によるAV相、あるいは金属相の発現などが、今後の重要なテーマとなる。

また、導電性高分子とフラーレンの複合体においては、電界効果トランジスタ(FET)構造を用いて電界注入された正負キャリアのESR観測にも成功している。電界注入された

正ポーラロンのスピン濃度は高電荷濃度領域で飽和する傾向を示すことから、スピンを持たないバイポーロン(ポーロン対)の形成が考えられ、これは光キャリアの4分子再結合過程と符合している。これらの手法を、近年合成が盛んな高移動度高分子材料などの、より広範な材料に適用することで、高分子におけるキャリア(素励起)の電子状態の解明や物性開拓につながると期待される。

#### 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 S. Watanabe, H. Tanaka, H. Ito, S. Kuroda, T. Mori, K. Marumoto and Y. Shimoi, "Direct determination of interfacial molecular orientations in field-effect devices of P3HT/PCBM composites by electron spin resonance", *Organic Electronics* **12**, (2011) 716-723. 査読有
- ② S. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, A. Toda, S. Nagano, T. Seki, A. Kimoto, J. Abe, "Electron spin resonance observation of field-induced charge carriers in ultrathin-film transistors of regioregular poly(3-hexylthiophene) with controlled in-plane chain orientation", *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010) 173302-1-3. 査読有
- ③ H. Tanaka, Y. Yokoi, N. Hasegawa, S. Kuroda, T. Iijima, T. Sato, T. Yamamoto, "Quadrimer recombination kinetics of photogenerated charge carriers in the composites of regioregular polythiophene derivatives and soluble fullerenes", *J. Appl. Phys.* **107**, (2010) 083708-1-9. 査読有
- ④ H. Iguchi, S. Takaishi, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Water-Vapor-Induced Reversible Switching of Electronic States in an MMX-Type Chain Complex with Retention of Single Crystallinity", *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, (2010) 552-555. 査読有
- ⑤ M. Sasaki, H. Wu, D. Kawakami, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, M. Yamashita, H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Effect of an In-Plane Ligand on the Electronic Structures of

Bromo-Bridged Nano-Wire Ni-Pd Mixed-Metal Complexes,  $[Ni_{1-x}Pd_x(bn)_2Br]Br_2$  ( $bn = 2S, 3S$ -Diaminobutane)”, *Inorg. Chem.* **48**, (2009) 7446-7451. 査読有

- ⑥ S. Kuroda, S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto, “Electron spin resonance of charge carriers in organic field-effect devices”, *Appl. Magn. Reson.* **36**, (2009) 357-370. 査読有
- ⑦ S. Watanabe, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto, S. Kuroda, “ESR studies of ambipolar charge carriers in metal-insulator-semiconductor diodes of regioregular poly(3-hexylthiophene)/PCBM composites”, *Synth. Met.*, **159**, (2009) 893-896. 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ① 田中久暁、尾藤芳彦、渡辺俊一郎、丸本一弘、黒田新一、「ポリフェニレンビニレン誘導体 FET におけるキャリアの電場誘起 ESR 観測」、日本物理学会第 66 回年次大会、要旨集、28aTN-8、2011 年 3 月 28 日
- ② 田中久暁、黒田新一、「ESR 法による高移動度有機電界効果デバイス界面のキャリア観測」第 49 回電子スピンスイエンズ学会年会、ミニシンポジウム「有機エレクトロニクスとスピン科学」、2S-04、名古屋大学、名古屋、2010 年 11 月 11 日-13 日 (招待講演)
- ③ H. Tanaka, K. Kaneko, S. Watanabe, S. Kuroda, K. Marumoto, T. Takenobu, and Y. Iwasa, “ESR Observation of Charge Carriers in Pentacene Field-Effect Transistors during Device Operation”, 7<sup>th</sup> Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES2010), Jeju, Korea, October 12, 2010. (Oral)
- ④ 田中久暁、石原健二、渡辺峻一郎、伊東裕、黒田新一、丸本一弘、「高移動度導電性高分子 PBTBT 及びそのフラーレン複合体におけるキャリアの ESR 観測」、日本物理学会 2010 年秋季大会、23pRL-9、大阪府立大学、堺、2010 年 9 月 23 日-26 日
- ⑤ 伊東裕、神戸雄太、田中久暁、黒田新一、井口弘章、高石慎也、山下正廣、「二元系ハロゲン架橋複核金属錯体の圧力下電気伝導-結晶水脱離効果-」、日本物理学会 2010 年秋季大会、23pRB-5、大阪府立大学、堺、2010 年 9 月 23 日-26 日
- ⑥ 井口弘章、高石慎也、久保和也、宮坂等、山下正廣、山本貴、田中久暁、黒

田新一、田嶋陽子、加藤礼三、「ナフタレンジイミド誘導体と擬一次元臭素架橋鉛錯体からなる分子性導体の物性と電子状態」、日本物理学会 2010 年秋季大会、23pRB-4、大阪府立大学、堺、2010 年 9 月 23 日-26 日

- ⑦ H. Ito, Y. Nishikawa, J. Suzuki, S. Watanabe, H. Tanaka, and S. Kuroda, “Photocarrier Recombination in Surface-Type Photocells of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Composites”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, July 8, 2010. (poster)
- ⑧ H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto, and S. Kuroda, “Electron Spin Resonance Observation of Charge Carrier Concentrations in Organic Field-Effect Transistors during Device Operation”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, July 5, 2010. (poster)
- ⑨ 田中久暁、東健二郎、渡辺峻一郎、黒田新一、「フルオレンおよびピチオフェンの共重合高分子 F8T2 の電場誘起 ESR」、日本物理学会第 65 回年次大会、21pGS-11、岡山大学、岡山、2010 年 3 月 21 日
- ⑩ 田中久暁、尾藤芳彦、渡辺峻一郎、伊東裕、丸本一弘、黒田新一、「ESR 法によるポリフェニレンビニレン誘導体薄膜におけるキャリア観測と分子配向評価」、第 48 回電子スピンスイエンズ学会年会 (SEST2009)、3A-17、神戸大学、神戸、2009 年 11 月 12 日
- ⑪ 田中久暁、立松義裕、石原健二、渡辺峻一郎、黒田新一、「立体規則性ポリヘキシルチオフェン/脂肪酸混合 LB 膜の作製とデバイス特性評価」、日本物理学会 2009 年秋季大会、26aYD-1、熊本大学、熊本、2009 年 9 月 25 日-28 日
- ⑫ H. Tanaka, S. Kuroda, H. Iguchi, S. Takaishi, M. Yamashita, “ESR observations of dehydration-induced electronic phase changes in iodo-bridged diplatinum complexes”, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), Niseko, September 12, 2009. (poster)

その他 国際会議 6 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 久暁 (TANAKA HISAAKI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50362273

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし