

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05663

研究課題名(和文) 光誘起伝導性物質の電流検出型電子スピン共鳴法による機能性メカニズム解明

研究課題名(英文) Clarification of the functional mechanism of photo-conductive materials by electrically detected magnetic resonance spectroscopy

研究代表者

古川 貢 (FURUKAWA, Ko)

新潟大学・研究推進機構・准教授

研究者番号：90342633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：ハードウェア的アプローチとして電流検出型ESR装置を構築して信号を検出すること、および、物質開発的アプローチにより時間分解ESR法により、TTF-ニトロキッド混晶作成・機能性メカニズム解明を試みた。このアプローチでは、市販のダイオード(1N4007)を試料として、ローパスフィルタを導入することで弱いながら信号の観測に成功した。電流検出型ESR信号を測定することは可能となったと言える。一方、電荷分離状態生成メカニズムの解明では、連結型TTF誘導体を試料として光誘起機能性メカニズムを調べるために時間分解ESR測定を行なったところ、分子間電荷分離状態が起源であることを見い出した。

研究成果の概要(英文)：Our purposes are to develop the electrically detected magnetic resonance (EDMR) spectroscopy and to clarify the photo-functional mechanism for the TTF-nitroxide mixed crystal system. The weak EDMR signal for the commercial diode (1N4007) could be detected by using low-path filter. The time-resolved ESR (TR-ESR) spectra for photo-induced magnetic materials, TTF derivatives including the nitroxide radical, were measured in order to examine the mechanism of the photo-induced magnetic properties. The TR-ESR signal originating from the charge separated (CS) state induced by photo-irradiation could be observed. This signal disappears in the frozen solution samples of the TTF derivatives. Furthermore, the TR-ESR signal could be observed in the mixed crystal system of the TTF and the nitroxide radical molecules. From these results, this signal could be attributed to the CS state originating from the intermolecular electron transfer from the TTF to the nitroxide radical.

研究分野：物理化学

キーワード：光誘起伝導性 機能性メカニズム 電流検出ESR 時間分解ESR

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーを利用する太陽電池は、すでに代替エネルギー源の一つとして認知されており、近年では、高効率化を目指した新たな機能性物質開発が盛んに行われている。高効率物質開発の鍵は、機能性メカニズムの解明であり、我々は現在までに、低次元有機導体の電子相を明らかにしていくことを目的として、主に ESR や NMR といった磁気共鳴法を利用して研究を推進してきた。ESR の g 値の温度依存性の研究(K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 104713 (2009))やパルス ESR のようなアドバンスト ESR 技術を駆使した電子物性研究(K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 043702 (2010))を遂行してきた。また近年では、光誘起伝導性物質の TTF 誘導体やドナー・アクセプター型共有結合性有機骨格構造(Coalent Organic Framework, COF)のパルス時間分解 ESR を利用したスピンドイナミクスへと研究を展開し、光誘起伝導性物質のメカニズム解明を試みてきた。(K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara, and T. Nakamura, *Chem. Lett.*, **40**, 292-294 (2011), S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, and D. Jiang, *Angew Chem. Int. Ed.*, **52**, 2017-2021 (2013), L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. P. Dong and D. L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9806-9809 (2014).) 特に、連携研究者の藤原秀紀教授とは、時間分解 ESR 法により、単分子型光誘起伝導性物質 TTF 誘導体の電荷分離状態の直接観測に成功してきた(K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara, T. Nakamura, *Chem. Lett.*, **40**, 292 — 294 (2011)). アドバンスト ESR に光を導入した時間分解 ESR を機能性物質へと適用することで、機能性の核でもある電荷分離状態を捉えることができることを示してきた。つまり、時間分解 ESR 法は、機能性解明に強力な測定手法である。残された課題は、機能発現時のスピンドイナミクスとメカニズムとの相関解明である。光誘起伝導性は、一般的に電圧印加状態で観測される機能である。電圧印加時のスピンドイナミクスと機能性メカニズムの相関を解明が不可欠である。そこで、本課題では、単分子型光誘起伝導性物質 TTF 誘導体をターゲット物質として、電流検出型 ESR 測定システムを構築し、スピンドイナミクスと電子ダイナミクスの同時に得られる情報に、量子化学計算、結晶・分子構造の情報を加えた総合的角度から、機能発現時のより直接的なメカニズムを解明することが目的である。

2. 研究の目的

現在までに、光誘起伝導性物質の機能性メカニズムを、時間分解 ESR を用いてスピンド

イナミクスという観点から解明してきており、試料物質の評価は十分に可能であることを示してきた。機能発現時のスピンドイナミクスとメカニズムとの相関解明が残された課題である。つまり、実際に機能を発現する条件下(電圧印加状態)で機能性発現メカニズムの解明が不可欠である。そこで、本申請課題では、①電流検出型 ESR 測定システムの構築、および②時間分解 ESR を組み合わせることで光誘起機能性物質(TTF 誘導体)の機能性メカニズムの解明を目指した。

3. 研究の方法

上記に示したように①測定システム開発と②物質探索の両側面から機能性メカニズムの探索・解明を進めていく。

①電流検出型 ESR 測定システム開発

図 1 に示した測定システムを構築し、電圧印可状態における電流値を測定するシステムを構築し、ESR と組み合わせることで、電流検出型 ESR 測定システムの構築を試みる。

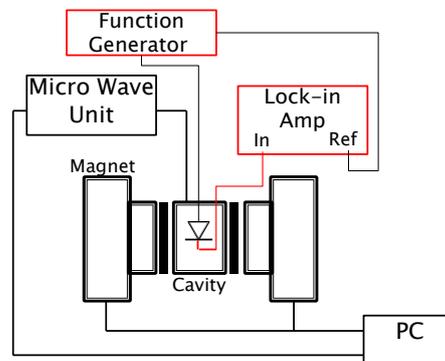


図 1. 電場変調型電流検出 ESR システムの概要図。

②光誘起機能性物質の開拓・メカニズム解明
新たな光誘起機能性物質の開拓として、TTF にニトロキシドラジカル (PROXYL) を連結させた TTF-PROXYL 連結系(図 2)の光誘起伝導性・磁気特性を時間分解 ESR により調べる。さらに、TTF と PROXYL の混晶系を作成し、光照射による分子間電子移動をトリガーとした光誘起磁気特性の解明を試みた。

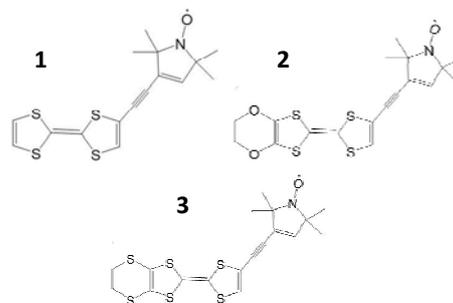


図 2. 光誘起伝導性 TTF 誘導体 TTF-PROXYL の分子構造。

4. 研究成果

①電流検出型 ESR 測定システム開発

当初の想定では、市販のダイオード(1N4007)を試料として、図1に示した電圧変調法を用いて、ロックインアンプによる検出を想定してシステム開発を試みていた。想像以上に信号強度が小さく検出することができなかった。そこで、S/N比を増大させるために、ローパスフィルターを用いてノイズ低減、磁場変調法による検出するシステム(図3)を構築することで、信号検出することに成功した。(図4)

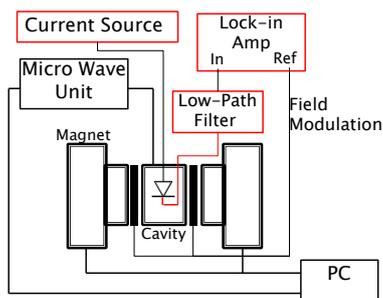


図3. 磁場変調型電流検出 ESR システムの概念図。

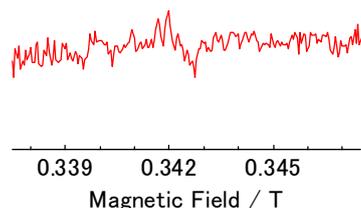


図4. 半導体(1N4007)の電流検出 ESR スペクトル。

②光誘起機能性物質の開拓・メカニズム解明

図5に TTF-PROXYL 連結系(分子1)の粉末試料における時間分解 ESR スペクトル(光照射後 0.5 ms)を示した。得られた信号は、2種の信号(線幅の狭い吸収型の信号と広い線幅の放出型の信号)の和として解釈出来た。また吸収型信号は光照射前から観測された信号で、ニトロキシドラジカルに由来する信号と思われる。また、放出型の信号は光照射後に立ち上がる信号で、光照射に由来する信号とみなすことができる。また信号の分裂が見えていないことから、スピン間距離が十分に離れた状態にあることが想定できる。したがって、得られた放出型の信号は電荷分離状態に帰属出来る。

また得られた放出型信号は、溶液試料では観測することができない。このことから分子内の TTF から PROXYL への電子移動が由来ではなく、分子間電子移動を起源とした電荷分離状態を観測したと見なせる。同様に分子 2, 3 における時間分解 ESR スペクトルを測定したところ、同様な放出型 ESR スペクトルが得ら

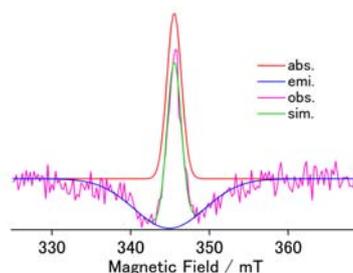


図5. TTF-PROXYL 連結系(分子1)における光照射後 0.5 ms の時間分解 ESR スペクトル。

れた。また重要な点は、放出型信号強度が、 $2 < 1 < 3$ の順となることを見いだした。これは、結晶構造から見積られる分子間重なり積分の大きさの順と同じであり、このことから分子間電子移動が起源となっていることを示す実験結果といえる。

さらに分子間電荷分離状態の存在を確認するために、TTF と PROXYL の混晶を作成し、時間分解 ESR にてメカニズムの解明を試みた。残念ながら混晶の単結晶を作成することができなかったため、粉末 XRD 荷より混晶の存在を確認した。粉末 XRD スペクトルを図6に示した。TTF と PROXYL の粉末 XRD には無い信号が多数観測されている。このことから、混晶存在することを確認出来た。

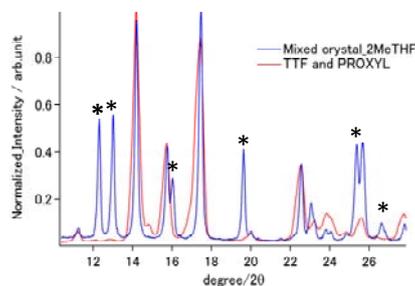


図6. TTF-PROXYL 混晶系における粉末 XRD スペクトル。

次に、混晶の時間分解 ESR スペクトルを図7に示した。光照射後に放出型信号を確認することができた。また混晶を THF 溶液に溶かした場合には、ESR 信号を観測することができなかったことから TTF から PROXYL への分子間電子移動を起源とした新たな光誘起機能性を見いだしたといえる。

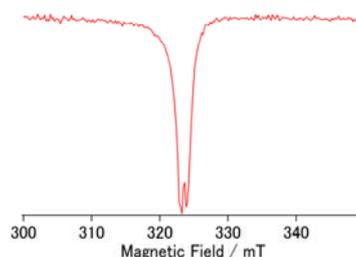


図7. TTF-PROXYL 混晶系における光照射後 0.1 ms の時間分解 ESR スペクトル。

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 11 件)

- ① S. Jin, M. Supur, M. Addicoat, K. Furukawa, L. Chen, T. Nakamura, S. Fukuzumi, S. Irle, and D. Jiang, “Creation of Superheterojunction Polymers via Direct Polycondensation: Segregated and Bicontinuous Donor-Acceptor π -Columnar Arrays in Covalent Organic Frameworks for Long-Lived Charge Separation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2015, 7817-7827. 査読有
- ② K. Kato, W. Cha, J. Oh, K. Furukawa, H. Yorimitsu, D. Kim, and A. Osuka, “Spontaneous Formation of an Air-Stable Radical upon the Direct Fusion of Diphenylmethane to a Triarylporphyrin”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 2016, 8711-8714. 査読有
- ③ M. Kawamata, T. Sugai, M. Minoura, Y. Maruyama, K. Furukawa, C. Holstrom, V. N. Nemykin, H. Nakano, Y. Matano, “Nitrogen-Bridged Metallodiazaporphyrin Dimers: Synergistic Effects of Nitrogen Bridges and meso-Nitrogen Atoms on Structure and Properties”, *Chem. Asian J.*, **12**, 2017, 816-821. 査読有
- ④ C. Stähler, D. Shimizu, K. Yoshida, K. Furukawa, R. Herges, A. Osuka, “Stable NiIII Porphyrin meso-Oxy Radical with a Quartet Ground State”, *Chem. Euro. J.*, **23**, 2017, 7217-7220. 査読有
- ⑤ D. Shimizu, K. Furukawa, A. Osuka, “Stable Subporphyrin meso-Aminyl Radicals without Resonance Stabilization by Neighboring Heteroatom”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2017, 7435-7439. 査読有
- ⑥ Y. Morinaka, R. Zhang, S. Sato, H. Nikawa, T. Kato, K. Furukawa, M. Yamada, Y. Maeda, M. Murata, A. Wakamiya, S. Nagase, T. Akasaka, Y. Murata, “Fullerene C₇₀ as a Nanoflask that Reveals the Chemical Reactivity of Atomic Nitrogen”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2017, 6488-6491. 査読有
- ⑦ K. Naoda, D. Shimizu, J. O. Kim, K. Furukawa, D. Kim, A. Osuka, “Thienylquinonoidal Porphyrins and Hexaphyrins with Singlet Diradical Ground States”, *Chem. Euro. J.*, **23**, 2017, 8969-8979. 査読有
- ⑧ K. Yamasumi, K. Nishimura, Y. Hisamune, Y. Nagae, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, M. Nishibori, S. Mori, S. Karasawa, T. Kato, K. Furukawa, M.

Ishida, H. Furuta, “Bis-Copper(II)/ π -Radical Multi-Heterospin System with Non-innocent Doubly N-Confused Dioxohexaphyrin (1.1.1.1.0) Ligand”, *Chem. Euro. J.*, **23**, 2017, 15322-15326. 査読有

- ⑨ K. Sudoh, T. Satoh, T. Amaya, K. Furukawa, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, “Syntheses, Properties, and Catalytic Activities of Metal(II) Complexes and Free Bases of Redox-Switchable 20 π , 19 π , and 18 π 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoids”, *Chem. Euro. J.*, **23**, 2017, 16364-16373. 査読有
- ⑩ K. Kato, K. Furukawa, T. Mori, A. Osuka, “Porphyrin-Based Air-Stable Helical Radicals”, *Chem. Euro. J.*, **24**, 2018, 572-575. 査読有
- ⑪ Y. Jun-I, N. Fukui, K. Furukawa, A. Osuka, “Metalation Control of Open-Shell Character in meso-meso Linked Porphyrin meso-Oxy Radical Dimers”, *Chem. Euro. J.*, **24**, 2018, 1528-1532. 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① 古川貢, 中村敏和, 陳龍, 江東林, “共有結合性有機骨格構造(COF)のスピンダイナミクス研究”, 第9回分子科学討論会(東工大, 2015.9)
- ② 渡邊聖也, 小野健太, 古川貢, 金尚彬, 江東林, “磁性イオンを使用した共有結合性有機骨格構造(COF)のスピンダイナミクス”, 第54回電子スピンスイエンズ学会年会(朱鷺メッセ, 2015.11)
- ③ 丸山裕久, 大桃理志, 川俣昌弘, 古川貢, 俣野善博, “ヘテロール架橋ジアザポルフィリン二量体の磁気特性”, 第54回電子スピンスイエンズ学会年会(朱鷺メッセ, 2015.11)
- ④ 阿部匡矩, 古川貢, 堀切一樹, 藤原秀紀, “アミノキシラジカルを有する TTF 誘導体のスピンダイナミクス”, 日本化学会第96春季年会(同志社大, 2016.3)
- ⑤ 渡邊聖也, 小野健太, 古川貢, 金尚彬, 江東林, “Cu フタロシアニンを使用した共有結合性有機骨格構造(COF)の光誘起磁気特性”, 日本化学会第96春季年会(同志社大, 2016.3)
- ⑥ 阿部匡矩, 古川貢, 堀切一樹, 藤原秀紀, “安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体の光誘起磁気特性”, 第10回分子科学討論会(神戸ファッションマート, 2016.9)
- ⑦ 丸山裕久, 大桃理志, 川俣昌弘, 古川貢, 俣野善博, “ジアザポルフィリン二量体の磁気特性”, 第55回電子スピンスイエンズ学会年会(大阪市立大, 2016.11)
- ⑧ 加藤研一, 古川貢, 依光英樹, 大須賀篤弘, “安定ラジカル種を生じるジフェニルメタン縮環ポルフィリンの化学”, 日本化学会

- 第 97 春季年会 (慶應義塾大, 2017. 3)
- ⑨ 遠藤夏実, 古川貢, 石原顕光, 太田健一郎,
“ESRによる燃料電池の酸化チタン触媒のメ
カニズム解明”, 日本化学会第 97 春季年
会 (慶應義塾大, 2017. 3)
 - ⑩ 阿部匡矩, 古川貢, 堀切一樹, 藤原秀紀,
“ニトロキシンドラジカルを有する TTF 誘導
体の光誘起磁気特性”, 日本化学会第 97
春季年会 (慶應義塾大, 2017. 3)
 - ⑪ 三谷拓示, 山口貴久, 古川貢, 加藤立久,
菊地耕一, 阿知波洋次, 兒玉健,
“GdM@C₈₀(Ih) (M=Y, La) アニオンの合成と
キャラクターゼーション”, 第 11 回分子
科学討論会 (東北大, 2017. 9)
 - ⑫ 西本真也, 古川貢, 加藤立久, 菊地耕一,
阿知波洋次, 兒玉健, “Nd を含む二核金属
内包フラーレンアニオンの分光学的研究”,
第 11 回分子科学討論会 (東北大, 2017. 9)
 - ⑬ 古川貢, 大高秀仁, 江東林, “Cu(II)イオ
ンを用いた共有結合性有機骨格構造の光誘
起磁気特性”, 第 11 回分子科学討論会
(東北大, 2017. 9)
 - ⑭ 遠藤夏実, 石原顕光, 太田健一郎, 村瀬典
子, 李建燦, 古川貢, “ESR による燃料電
池の酸化チタン触媒のメカニズム解明”,
第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会
(東工大, 2017. 11)
 - ⑮ 阿部匡矩, 古川貢, 堀切一樹, 藤原秀紀,
“TTF-ニトロキシンドラジカル混晶系におけ
る光誘起磁気特性”, 日本化学会第 98 春
季年会 (日本大, 2018. 3)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 貢 (FURUKAWA, Ko)
新潟大学・研究推進機構・准教授
研究者番号 : 90342633

(3) 連携研究者

藤原 秀紀 (FUJIWARA, Hideki)
大阪府立大学・理学系研究科・教授
研究者番号 : 70290898