

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655137

研究課題名(和文)機能性物質の時間分解ESRイメージング研究

研究課題名(英文)Time-Resolved ESR Imaging of the Functional Materials

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) 1,900,000円、(間接経費) 570,000円

研究成果の概要(和文)：光誘起伝導性物質の機能性発現メカニズムの解明を目的に、光誘起伝導性物質の開拓、および、時間・空間分解ESR測定システムの構築を試みた。単分子型光誘起伝導性TTF誘導体、および、ドナー・アクセプター型共有結合性有機骨格構造のスピンダイナミクスを時間分解ESRにより調べ、電荷分離状態を直接観測すること、および、その寿命を見積ることに成功した。特に後者は長い寿命を持つ高効率物質と見なすことができた。また、時間・空間分解ESR測定システムの構築は完了したものの、十分な空間分解能を得ることができず、磁場勾配コイルの改良が必要なことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Our purpose is to clarify the photo-functional mechanism of the photoconductive materials by using the time-resolved ESR spectroscopy and time-space-resolved ESR spectroscopy. Spin dynamic for single-molecule-type photoconductive TTF derivatives and donor-acceptor-type covalent organic framework (COF) was examined by using time-resolved ESR spectroscopy. We are successful to observe the charge separated state directly and to estimate the lifetime of the charge separated state. The COF systems with extremely long lifetime could be regarded as one of the high-efficient photoconductive materials. The development of the time-space-resolved ESR system is completed. However, we can not get enough space resolution. Therefore, we need to improve the field gradient coil.

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：機能性物質 光誘起伝導性 時間分解ESR ESRイメージング

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題・環境問題などの大きな社会問題を解決する手段として、機能性分子を利用した分子性デバイス開発が脚光を浴びている。中でも近年のエネルギー問題の解決を目指した次世代エネルギーデバイスの開発には、大きな関心が寄せられている。この分野における最大の課題は、高効率なエネルギーデバイス開発であり、電極材料開発といったデバイスの改良研究は多くなされている。その一方で、基礎科学的なアプローチとして、機能性メカニズム解明研究は充分に行われているとは言いがたい。機能性メカニズム解明で得られた知見に基づいた新規な機能性物質の開拓研究とあわせることで、この分野の研究を飛躍的に進歩することが期待できる。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、パルス ESR のようなアドバンスドな磁気共鳴法を利用して研究を推進してきた。(K. Furukawa, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 043702 (2010)) これらの伝導性物質の知識とアドバンスド ESR 技術を活用して、光誘起伝導性物質に対する時間分解 ESR を行い、機能性分子の励起状態を電子スピンドイナミクスという観点から詳細に調べ、励起三重項状態の存在とそのスピン密度分布を明らかにしてきた。(K. Furukawa, *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 292-294 (2011)) このように時間分解 ESR 法を用いることで、ある程度の光電変換機能の議論ができることを明らかにしてきた。この技術に加えて、空間情報を得ることができれば、どの部位で、どのタイミングで電荷分離状態が形成されるのかを明らかにすることができ、メカニズム解明研究は飛躍的に進歩する可能性がある。空間分解 ESR 技術に関しては、すでに開発されているが、空間分解能が不十分である。また、時間分解技術を組み合わせる機能性解明研究を行った例は無い。

2. 研究の目的

エネルギー問題や環境問題などは、科学が解明しなければならない大きな社会問題の一つである。その解決方法の一つとして、分子性デバイス開発は基礎科学的観点のみならず実用的観点からも脚光を浴びている。分子性デバイス開発における大きな問題点は、分子の低い機能性効率にある。これらを解決するには、新規な高効率機能性物質の開拓、および、根本的な機能性メカニズム解明が重要である。これらの分子の機能性には、電子が関与しており、電子ダイナミクスを詳細に解明することがメカニズム解明に直結する。これらの知見が得られれば、さらなる高効率機能性物質群を開拓することが期待できる。そこで、本申請課題では、光誘起伝導性物質、色素増感太陽電池、FET などの機能性分子をターゲットとして、新規な高効率機能性物質群の開拓、および、時間・空間分解 ESR

測定システムを開発することにより、電子スピンの空間情報を兼ね備えたスピンドイナミクスを精密に調べることで、機能性発現メカニズムの解明を試みる。

3. 研究の方法

先にも触れたとおり、本課題では、「時間・空間分解 ESR 測定システムの開発」と「新規光誘起伝導性物質の開拓」という2つのアプローチにより研究を推進していく。最初の「時間・空間分解 ESR 測定システムの開発」では、すでに構築済みの時間分解 ESR 測定システムに、磁場勾配コイルを装着することで、時間分解能に加えて空間分解能の情報を兼ね備えた時間・空間分解 ESR 測定システムを構築する。高い空間分解能を得るには、大きな磁場勾配コイルが必要になるが、コイル設置空間は限られている。そこで、まずは3次元磁場勾配コイルではなく、1次元磁場勾配コイルを作成し、3次元情報に関しては、測定試料の磁場との角度依存性測定を行うことで対応する。これにより、時間・空間分解 ESR 測定システムの構築を試みる。そして、このシステムにおけるメカニズム解明研究に最適な物質系を開拓する必要があり、それが後者の「新規光誘起伝導性物質の開拓」という課題である。高効率な光誘起伝導性物質で、室温に近い高温で、極力長い電荷分離状態の寿命を持つものが望ましい。そこで、ドナー・アクセプター連結型 TTF 誘導体、および、ドナー・アクセプター型共有結合性有機骨格構造 (Covalent Organic Framework, COF) という2つの物質群に着目した。(図1)

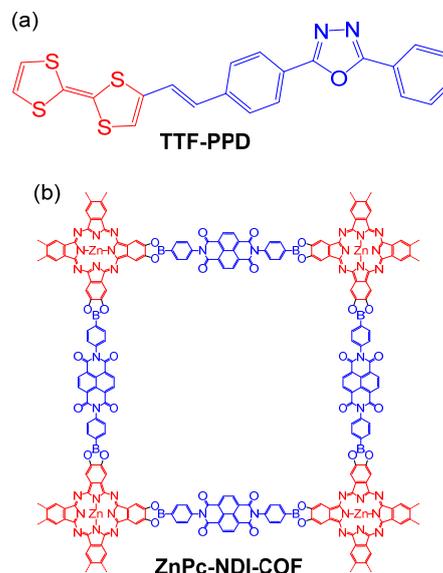


図 1. (a) ドナー・アクセプター連結型 TTF 誘導体と (b) ドナー・アクセプター型 COF の分子構造。

これらの物質群は光誘起伝導性を示すことが知られているので、時間分解 ESR 測定を行うことで、光誘起伝導性メカニズムを解明し、その電荷分離状態の寿命を実験的に決定

することを試みた。

4. 研究成果

機能性分子を利用した分子性デバイスの開発において、機能性効率の向上は危急な課題の一つである。本課題の目的は、時間・空間分解 ESR を用いて、電子スピンの空間情報を兼ね備えたスピンドイナミクスという観点から機能性発現メカニズムを解明することにある。まず、機能性固体物質において、機能発現時の時間分解 ESR 測定可能な物質の探索を行った。1 年目においては、図 1(a) に示した TTF-PPD のスピンドイナミクスを、時間分解 ESR を用いて調べた。図 2 に時間分解 ESR スペクトルを示した。

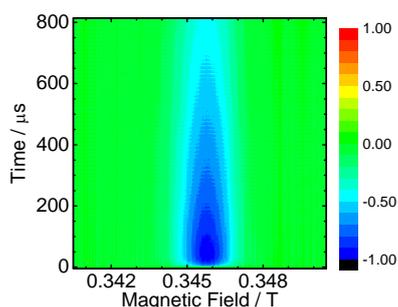


図 2. TTF-PPD の時間分解 ESR スペクトル。(10 K)

得られた線幅の狭い信号は電荷分離状態に帰属することができた。この信号より電荷分離状態の寿命を 10 K において $776 \mu\text{s}$ と見積ることができた。またアルケンリンカーが無い直接連結された TTF 誘導体においては、寿命は $284 \mu\text{s}$ となった。また、分子軌道計算より、アルケンリンカーを長くすることは、TTF 部位と PPD 部位との重なり積分を小さくすることに対応し、そのために再結合時間が長くなることが明らかになった。 $776 \mu\text{s}$ の寿命は、極めて長く時間・空間分解 ESR 測定の条件を満たしていると言える。しかしながら、シグナル強度が十分とは言えないことと、測定温度が低い (10K) ということから、不適切と判断される。そのために、引き続き探索が必要であると結論づけた。また、時間・空間分解 ESR 測定を見据え、単結晶での測定を試みた。しかしながら、光照射方法や光ファイバーそのものの信号といった問題があり、現段階では、信号を得られていない。特に、光ファイバーにて試料直近まで光を導入する予定であったが、石英ファイバーでさえ、無視できない大きさの時間分解 ESR シグナルが観測されることが明らかになった。角度変化機構についても、光ファイバーを回転軸とする予定であったために、同様の問題がつかまとう。材質の変更、照射方法の変更などを踏まえて現代対処方法を検討中である。

1 年目までに、単分子型光誘起伝導性 TTF 誘導体が、低温において 1ms 程度の電荷分離状態の寿命を持つことを示し、明らかにした。しかしながら、十分なシグナル強度が得られ

ないという問題点を指摘してきた。そのために、単結晶での測定を行った場合には、シグナルを観測することが出来ず、基盤のバックグラウンドシグナル等に埋没してしまうことが問題として挙げられた。積算を重ねてシグナル強度を稼ぐことも考えられるが、次の画像化という点を考慮した場合、非現実的となる可能性が高い。そこで、上記の問題の解決方法として、寿命が長く、十分なシグナル強度を持つ物質の再探索をすることとした。そこで 2 年目は、ドナー・アクセプター型 COF (ZnPc-NDI-COF, 図 1(b)) の光誘起伝導性メカニズムを時間分解 ESR にて解明を試みた。図 3 に ZnPc-NDI-COF の時間分解 ESR スペクトルを示した。

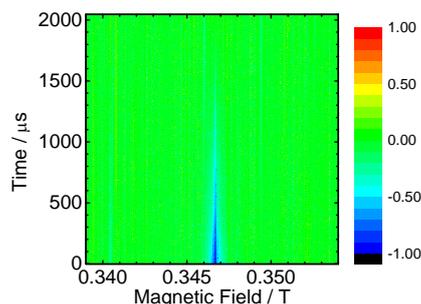


図 3. ZnPc-NDI-COF の時間分解 ESR スペクトル。(80 K)

極めてスペクトル幅の狭い ESR シグナルが観測され、励起三重項では無く、電荷分離状態に帰属することが出来た。この電荷分離状態は、10 K において、およそ 1ms 程度の寿命をもつことを明らかにした。また ESR 信号は、TTF 系と比較して極めて強く、光ファイバーにて試料直近まで光を導入するなどの、強度を稼ぐためのハードウェア的な措置も考慮する必要が無い。このことから、ドナー・アクセプター系 COF は、本研究課題に適した物質系と見なすことが出来る。一方で、磁場勾配コイルの設計に関しては、およそ業者との打合せも最終段階にある。最終段階として、磁場勾配コイルの固定方法について打合せ中である。

2 年目までに、ZnPc-NDI-COF の時間分解 ESR 測定により、電荷分離状態の観測、およびその寿命を実験的に測定してきた。最終年度では、COF 系の詳細なメカニズムを解明することを目的に、アクセプター分子の異なる ZnPc-PyDI-COF のスピンドイナミクスを調べ、電荷分離状態の寿命、量子化学計算の構造最適化によるドナー分子とアクセプター分子の二面角、および重なり積分を比較した。表 1 にその結果をまとめた。

表 1. 寿命, 二面角, 重なり積分の関係

	ZnPc-NDI-COF	ZnPc-PyDI-COF
寿命	$865 \mu\text{s}$ (80 K)	$40 \mu\text{s}$ (10 K)
二面角	37.5 deg.	~ 0 deg.
重なり積分	小さい	大きい

ZnPc-PyDI-COF の電荷分離状態の寿命は、ZnPc-NDI-COF よりも、極めて短いという結果が得られた。この寿命を制御している因子を確定するために、量子化学計算による構造最適化を行うことで、ドナー分子とアクセプター分子の間の二面角を見積った。その結果、ZnPc-NDI-COF では、 37.5° と有限の角度を持っていたが、ZnPc-PyDI-COF の場合には 0° となった。つまり、ZnPc-PyDI-COF では、ドナー分子とアクセプター分子が完全に平面となることを示しており、この場合の重なり積分は大きくなることが予想される。ZnPc-NDI-COF では、有限のねじれ角を持つので、重なり積分は小さい。その結果、電子移動により生成された電荷分離状態の再結合を阻害していることを明らかにした。このことより、ドナー・アクセプター分子の二面角が寿命を制御していることが明らかになった。時間・空間分解 ESR 測定システムについては、Z 軸磁場勾配コイルを作成し、磁場勾配型の ESR 測定システムを構築した。システムは構築できたものの、目的に対して十分な空間分解能を得ることはできなかった。さらなる、磁場勾配コイルの改良が必要である。

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 3 件)

[1] S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, T. Seiya, S. Irle, T. Nakamura and D. Jiang, “Large Pore Donor-Acceptor Covalent Organic Frameworks”, *Chem. Sci.*, 査読有, **4** (2013) 4505-4511. DOI: 10.1039/C3SC52034J

[2] 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, “Charge Dynamics in A Donor-Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **52** (2013) 2017-2021. DOI: 10.1002/anie.201209513

[3] K. Furukawa, K. Sugiura, F. Iwase, and T. Nakamura, “Structural investigation of the spin-singlet phase in (TMTTF)₂I”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **83** (2011) 184419 DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184419

[学会発表] (計 18 件)

[1] 古川貢・佐久間駿・金尚彬・陳龍・江東林・中村敏和, “ドナー・アクセプター型共有結合性有機骨格構造 (COF) のスピンドイナ

ミクス研究”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-3 月 30 日, 名古屋大学。

[2] 古川貢, “光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF のスピンドイナミクス”, 分子研研究会「先端スピン計測技術による分子性物質研究の現状と展望」(招待講演), 2013 年 12 月 18 日-12 月 19 日, 分子科学研究所。

[3] 古川貢, 金尚彬, 陳龍, 江東林, 中村敏和, “ドナー・アクセプター型 COF のスピンドイナミクス”, 第 52 回電子スピンサイエンス学会年会, 2013 年 10 月 24 日-10 月 26 日, 大宮ソニック市民ホール。

[4] 古川貢, 高橋誠弥, 金尚彬, 陳龍, 江東林, 中村敏和, “光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF のスピンドイナミクス”, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日-9 月 27 日, 京都テルサ。

[5] 高橋誠弥, 金尚彬, 古川貢, 江東林, 中村敏和, “ドナー・アクセプター結合型 COF の時間分解 ESR による光伝導性の解明”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日-3 月 25 日, 立命館大学。

[6] 古川貢, 陳龍, 江東林, 高橋誠弥, 中村敏和, “C₆₀ を内包した光誘起伝導性 COF のスピンドイナミクス”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日-3 月 25 日, 立命館大学。

[7] 古川貢, “電子スピン共鳴でみる機能性物質のスピンドイナミクス”, GreenChem Symposium(招待講演), 2013 年 3 月 17 日-3 月 17 日, 新潟大学。

[8] 古川貢, “有機固体のアドバンスド ESR による機能性解明の研究”, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会(招待講演), 2012 年 11 月 1 日-11 月 3 日, 札幌コンベンションセンター。

[9] 高橋誠弥, 金尚彬, 古川貢, 江東林, 中村敏和, “時間分解 ESR 法による共有結合性有機骨格構造の光伝導性解明”, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会, 2012 年 11 月 1 日-11 月 3 日, 札幌コンベンションセンター。

[10] 古川貢, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, 高橋誠弥, 中村敏和, “ π 拡張した光誘起伝導性物質 (EDT-TTF)BTA のスピンドイナミクス”, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会, 2012 年 11 月 1 日-11 月 3 日, 札幌コンベンションセンター。

[11] 古川貢, 辻本啓次郎, 藤原秀紀, 高橋誠弥, 中村敏和, “時間分解 ESR による光誘

起伝導性 TTF 誘導体におけるメカニズムの解明研究”，第 6 回 分子科学討論会，2012 年 9 月 18 日-9 月 21 日，東京大学.

[12] 古川貢，辻本啓次郎，藤原秀紀，高橋誠弥，中村敏和，“機能性物質のアドバンスド ESR”，分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造探求の新展開」(招待講演)，2012 年 7 月 30 日-7 月 31 日，分子科学研究所.

[13] K. Furukawa, K. Tsujimoto, H. Fujiwara, S. Takahashi, and T. Nakamura, “Spin Dynamics for Photoconductive Materials, TTF-derivatives”, The 2nd International Symposium of Electron Spin Science, 2012 年 7 月 23 日-7 月 25 日，ホテル大観荘.

[14] 古川貢，辻本啓次郎，藤原秀紀，高橋誠弥，中村敏和，“時間分解 ESR による光誘起伝導性 TTF 誘導体の電荷分離状態の研究”，日本化学会第 92 春季年会，2012 年 3 月 25 日-3 月 28 日，慶応大学.

[15] 古川貢，平岡和佳子，稲波修，中村敏和，“パルス Q-band システムを利用した生体系物質の PELDOR による距離測定を試み”，第 50 回電子スピンスイエンス学会年会，2011 年 11 月 16 日-11 月 18 日，仙台国際センター.

[16] 古川貢，辻本啓次郎，藤原秀紀，中村敏和，“光誘起伝導性 TTF 誘導体の時間分解 ESR 研究”，第 50 回電子スピンスイエンス学会年会，2011 年 11 月 16 日-11 月 18 日，仙台国際センター.

[17] K. Furukawa, “Spin Dynamics Study of Functional Materials”, MDF Workshop Open-shell Organic Molecules — Synthesis and Electronic Structure Freedom(招待講演)，2011 年 10 月 7 日-10 月 8 日，梅田スカイビル.

[18] 古川貢，辻本啓次郎，藤原秀紀，中村敏和，“光誘起機能性物質の時間分解 ESR によるスピンドイナミクス研究”，第 5 回 分子科学討論会，2011 年 9 月 20 日-9 月 23 日，札幌コンベンションセンター.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：