

共同利用研究ハイライト

光機能性部位を有するD-A型複合分子を用いた光誘起伝導性物質の開拓

藤原 秀紀 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 准教授

近年、電気伝導性を示す分子性固体である分子性導体の研究分野において、伝導性・磁性・光物性などの機能性を複数有する複合機能性物質の研究に注目が集まっている。筆者らは分子研在任中以来、BETSやTTFVS(O)とよばれる有機ドナー分子の磁性アニオンを含む伝導性カチオンラジカル塩において、反強磁性秩序と金属・超伝導性が共存した反強磁性金属・超伝導体や磁場誘起超伝導転移の発現など、特異な磁場応答性を示す分子性導体の開拓を行ってきた^[1]。一方、分子性導体の光応答性に関する研究も盛んに行われている。例えば、矢持らによって開発された(EDO-TTF)₂PF₆塩では、279KにおいてPeierls転移と電荷秩序化転移、アニオンの秩序-無秩序転移が共同して働く特異な金属-絶縁体転移が生じるが、その低温絶縁相に対しパルスレーザー光を照射することによって、高伝導性の準安定状態へと超高速に変化することが見いだされている^[2]。

我々は光照射にตอบสนองしてその伝導性を変化させる光応答性伝導体の開発を

目指し、分子性導体の構成分子であるドナー分子に対し、強い光吸収を示す様々な蛍光性分子を光アンテナ部位として結合させたD-A型複合分子の開発を行ってきた^[3]。そして、分子研・中村グループとの協力研究では、微結晶試料の構造解析および、パルスESRを用いた光励起三重項状態の観測をすすめてきた。今回、その一例として、平面性が高くシアニン系色素などで幅広く用いられている1,3-ベンゾチアゾール(BTA)分子を蛍光性部位として用いた分子についてご紹介する。

我々は、BTA部位を様々なスペーサー部位を挟んでTTF誘導体に結合させた各種複合分子の合成を行い、その諸性質について検討を行った^[4]。分子1(図1)の赤黒色棒状結晶の結晶構造を図2に示す。結晶中において、分子はa軸方向に沿って横方向にHead-to-head型で一次元の均一な配列を形成し、EDT-TTF部位とBTA部位はそれぞれ分離した構造となっている。EDT-TTF部位の硫黄原子同士が短い距離で接触しており、重なり積分を計算するとEDT-TTF

部位のHOMOの間には比較的大きな重なり積分値 7.4×10^{-3} が求められ、a軸方向に沿ってEDT-TTF部位間には比較的強い分子間相互作用による伝導パスが形成されていると示唆された。そこで、この単結晶にチョッピングした白色光を照射した際の光電流値の測定をa軸方向に沿って2端子法により行ったところ、暗電流に比べて4倍程度の急激な電流値増加が観測されたことから、値が小さいながらも単結晶試料において光照射による光電流発生が実現できたと考えている。また、これら複合分子をITO基板上にスピンコート法により薄膜化し、光電気化学的手法により光電変換特性を調べたところ、分子の吸収スペクトルに対応した光電流発生が確認され、吸収したフォトンから電流へと変換されていることが明らかとなった。

一方、これらD-A型分子の光励起時におけるスピン状態を解明するために、分子研の古川貢助教(中村グループ、現新潟大学・准教授)は、Bruker E-680 X-band パルスESR装置を用い

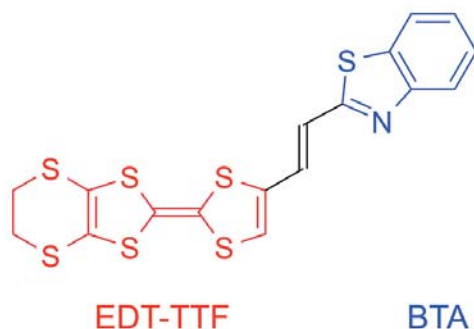


図1 BTA部位を有するEDT-TTF分子(1)。

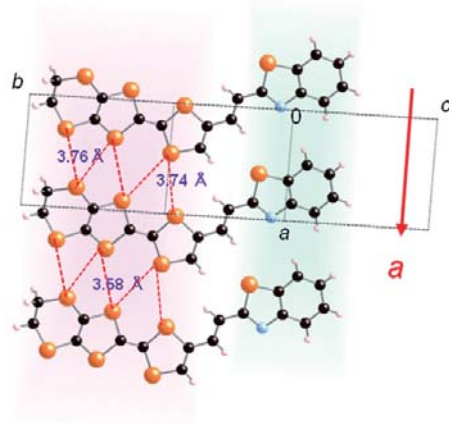


図2 分子1の結晶構造。

て、パルス光を照射した際の時間分解 ESR スペクトルの測定を行ってきた^[5]。図3に示すように、分子1のトルエン凍結溶液 (10K) に対し460 nm 付近に存在する分子内電荷移動遷移を532 nm のパルス光で励起した際、励起三重項状態を示す ESR シグナルが観測された。その D 値の解析結果からは、2つのスピン間の距離は7Å程度と短いことが示唆された。これは、 $D^{+}\text{-}A^{-}$ のように明確な電荷分離状態を示しているわけではなく、スピン密度がスパーサーの周りに局在した励起三重項状態であるということが分子軌道計算から示唆された。

つまり、この結果はこのようなD-A型複合分子において、光励起三重項状態が形成可能であることを明らかにした。

最後になりましたが、本研究は電子物性研究部門の中村敏和准教授、古川貢先生との共同研究によるものです。お二人には平成19年度の屈曲型ドナーを用いた磁性伝導体に関する共同研究から始まり、最近の光機能性物質の研究まで、分子研での ESR 装置利用や研究に関するディスカッションなどで大変お世話になりました。また、我々が研究対象としている分子性固体では、構造と物性の関連性を解明することが

不可欠です。分子研の微結晶X線構造解析装置では50 μm程度の小さな結晶でも良質のデータを得ることが出来るため、自分たちの装置ではあきらめざるを得なかったような微小な結晶から、研究の進展の鍵となるような重要な構造解析結果をこれまでに何度ももたらしてくれました。その装置利用に関して技術課の岡野さんには大変お世話になりました。この場をお借りして皆様に感謝いたします。

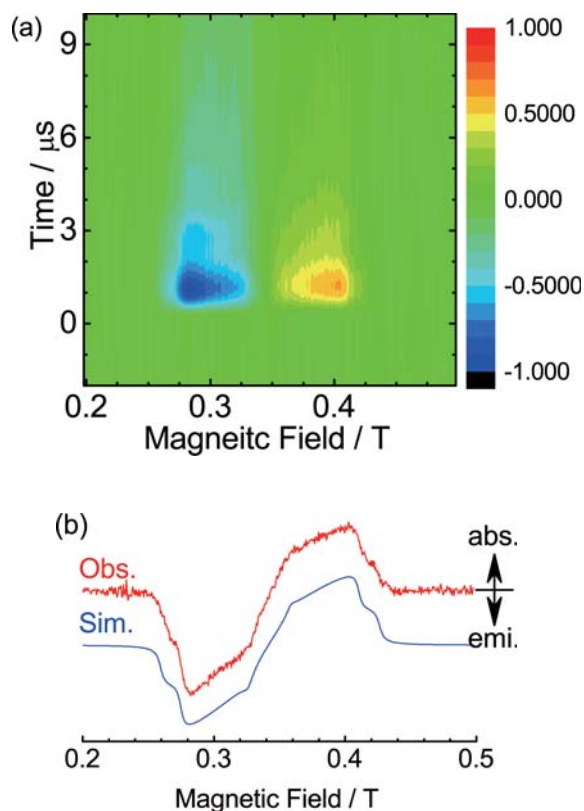


図3 (a) 分子1のトルエン凍結溶液試料 (10K) における2次元時間分解 ESR スペクトルと (b) レーザー照射後1.3 μsにおける磁場挿引時間分解 ESR スペクトル (青線はシミュレーションスペクトル)。



ふじわら・ひでき

1996年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程中退。同年、分子研助手 (分子集団研究系小林グループ)。1999年 博士 (工学) 取得。2003年 大阪府立大学先端科学研究所助手、2005年 大阪府立大学理学系研究科分子科学専攻助手、2006年 同講師、2010年より現職。専門は分子性固体の物性有機化学、太陽電池などの光機能性材料の開発など。

参考文献

- [1] H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1181; T. Sugimoto, H. Fujiwara, S. Noguchi, K. Murata, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 024302.
- [2] H. Yamochi, S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 024305.
- [3] K. Tsujimoto, R. Ogasawara, Y. Kishi, H. Fujiwara, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 406; K. Tsujimoto, R. Ogasawara, T. Nakagawa, H. Fujiwara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3960.
- [4] H. Fujiwara, S. Yokota, S. Hayashi, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Physica B*, **2010**, 405, S15.
- [5] K. Furukawa, Y. Sugishima, H. Fujiwara, T. Nakamura, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 292.