

複合系の光機能研究会 ニュースレター

(2013年4月)

巻頭言	そして、前へ 北里大学大学院理学研究科 石田 斉 2
追悼	山内清語先生を偲んで 筑波大学名誉教授 徳丸 克己 4
研究紹介	角運動量に着目した機能化学 ～光励起多重項から磁気光学効果へ～ 東京大学生産技術研究所 石井和之 6
	長距離エネルギー移動のメカニズム ～超交換機構の役割～ 首都大学東京 大学院理工学研究科 浅野 素子 8
	有機-無機ハイブリッド構造を有する光電変換デバイスの創製と高機能化 桐蔭横浜大学 石井あゆみ 12
	パルスFT-ESRの光化学反応への応用 東北大学多元物質科学研究所 大庭 裕範 18
	磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質の創製 東京大学大学院理学系研究科 大越 慎一 22
シンポジウム等報告	複合系の光機能研究会シンポジウム・山内清語先生を偲ぶ会 報告 ((独)物質・材料研究機構 NIMS) 高井 淳朗 30
シンポジウム等会告	32
	33
編集後記	34

巻頭言

そして、前へ

北里大学大学院理学研究科

石田 斉

(ishida@sci.kitasato-u.ac.jp)



複合系の光機能研究会は、配位化合物の光化学討論会に参加している研究者の皆さんの活動を支援する目的から、2002年に行われた第15回配位化合物の光化学討論会(成蹊学園箱根寮、世話人：坪村太郎先生)の折に発足しました。配位化合物の光化学討論会は、光化学と錯体化学の学際領域に位置しており、配位化合物の光化学および光物理に関する基礎ならびに応用研究について議論する場として、数回のインフォーマルミーティングを経て、1987年に第1回討論会(東北大学川渡セミナーハウス、世話人：・安積 徹先生)としてスタートしています。配位化合物(金属錯体)という多電子系の光物理や光化学を取り扱う難しさから、実験系と理論系の研究者が互いの研究成果を発表し合う討論会は、時に激しい議論の場になりました。特にこの討論会は、必ず一会場で行い、専門分野が違って互いの講演を聴いて勉強できたこと、また当初は宿泊施設となる討論会場に泊まり込む形式でしたので、夜遅くまでお酒を片手に議論することで互いに親しくなり、共同研究のきっかけが出来る場でもありました。学生や若手研究者にとっては、論文や教科書でしか名前を存じ上げないような著名な先生方と親しくお話を聞くことができる、貴重な機会でもありました。

そんな討論会も第10回を越えたあたりから徐々に参加者が減少していきました。当時は外部の方からは「議論が細か過ぎて(基礎的すぎて)ついていけない」という意見が聞かれたり、内部でも「世代交代が進んでいない(若手が育っていない)」「応用研究をもっと発表してもらってはどうか」などの意見が聞かれました。そのような状況を打開するため、数年間の議論を経て、本研究会が発足しました。目的である配位化合物の光化学討論会を活性化するために、(1) 研究対象を配位化合物(金属錯体、有機金属化合物)に限定せず、無機-有機複合材料・超分子化合物・生体関連物質など様々な「複合系」に拡張する、(2) 応用研究を発表していただき、基礎研究成果の応用の可能性を模索したり、応用研究成果を基礎的に理解するきっかけを作るなど、基礎と応用の連携を深める場とする、(3) 次世代を担うような若手研究者を育て、そういう方々が魅力を感じてもらえるような研究分野を創っていく、などが活動の柱であったと思います。そこから派生した様々な取り組みのすべてが上手く行ったわけではないのですが、概ねはよい結果となり、研究会会員は現在、150名を越える状況になり、配位化合物の光化学討論会も例年、活発に行われています。

複合系の光機能研究会は、初代会長である石谷 治先生のご尽力で発足し、軌道に乗ってきましたが、その研究会発足を後押しし、配位化合物の光化学討論会参加者の間のコンセンサス形成に大きく寄与いただいたのが、故山内清語先生でした。山内先生がおられなければ、この研究会は発足しなかったと言っても過言ではありません。ご退職を半年後に控えてのご逝去は、さぞ無念であっ

たろうと拝察します。研究会では偲ぶ会を開催したところ、多数の方にご出席いただきました。先生がお好きだったお酒を持ち寄って、思い出を語ってお別れすることができたと思います。特に山内先生は研究会若手の会を立ち上げて下さり、夏の学校校長として学生の教育にご尽力いただいておりますので、若手の会OB・OGを含めた皆さんが多数、集まってくれました。

私は、2012年より第5代会長をさせていただいています。それまでの会長ならびに世話人の皆様のご尽力により研究会活動は順調に行われており、就任当初はこれまでの活動を継続してしっかりやっていけばよいと思っていました。ところが、複合系の光機能を取り巻く研究分野は日々変化しており、「これは将来、振り返ると研究会の転換期に差し掛かる頃だったということになるかもしれない」と思い始め、1年経った現在では、まさに今は転換期の真ただ中で、ミスリードしてはいけないというプレッシャーを感じながらやっています。これまでの研究会は特に、発光性金属錯体の光物理を理解する上で重要な情報を発信することができたことから、合成化学者や材料分野の研究者の注目を集めてきました。現在は、光エネルギー変換への高い関心から、太陽電池ならびに光触媒に関する研究が注目されています。研究成果や知識を社会へ発信、還元していくという本来の役割を考えると、脚光を浴びる研究分野へのシフトは重要なことではありますが、全ての研究者がすぐにできるものではありません。これまで同様、一つの討論会場でそれぞれの分野の最先端の研究成果を聴き、互いを勉強することによって、理解し合い高め合うことが今、求められています。医療分野で用いられる発光プローブや、発光性材料、太陽電池や光触媒は、それぞれ別々に発展していますが、根っこにあるサイエンスは共通点が多く、そのことに気づき、理解できる場合は本研究会こそが提供できると信じています。近年、その重要性が指摘されている学際領域の原点が、この研究会の歩みそのものであったことに、皆さんの多くも気づいておられることと思います。

多くの方の命を奪った東日本大震災と、そのことに何より心を痛めておられた山内清語先生の突然のご逝去など、研究会の周りにも悲しい出来事などがたくさんありました。それでも私達は前に進んでいかなければいけません。一步一步、着実に歩みを進めていきましょう。これまで通り、いやこれまで以上に、皆様のご協力を賜りながら研究会でともに頑張っていきたいと思っています。



山内清語先生を偲んで

(筑波大学名誉教授; 産業技術総合研究所フレキシブル
エレクトロニクス研究センター客員研究員)

徳丸 克己

(e-mail: DZC00366@nifty.com)



山内清語先生と親しく交流を始めたのは、京大廣田研におられた1980年代前半でした。私は、大学院生の頃から、重合開始剤の分解の機構に興味があり、典型的な開始剤である過酸化ベンゾイルとその誘導体の光分解の中間体ラジカルを直接に観測し、その動的な挙動を追跡したかった次第でした。当時、筑波大の私どもの研究室で助教授の櫻木宏親氏ともども、山内先生には、過渡EPRの研究でお世話になり、東北大に移られてからも、研究を続け、三編の論文を共著で発表しました (S. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5021-5022 (1985); *ibid.*, **111**, 4402-4407 (1989); J. Wang et al., *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 278-282 (1995).)。また、私たちは過渡吸収の測定も行い、EPRの結果と合わせて、芳香環上の置換基が中間体ラジカルの挙動に関して、非常に大きな影響を与えることを明らかにすることができました。1991年5月につくばで国際シンポジウムを開催しました折には、当時助教授、講師、助手の方々十余名を中心にスピーカーをお願いし、すでに東北大におられた先生にも招待講演者として、ご参加頂きました (この会議の招待講演は *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **65**, 1-325 (1992) の Special issue に収録されています)。因みに、そのときの10余名の「若手」の招待講演者には、菊地公一、井上晴夫、橋本和仁、寺嶋正秀、石田昭人らの諸先生方がおられました。

私が定年退官後も、光化学討論会や、夏の配位化合物の光化学討論会で、しばしばお目にかかり、親しくさせて頂きました。とくに配位化合物光化学の会では、先生は2005年に野崎浩一先生とともに始められた夏の学校の校長先生として尽力されました。2006年につくばで開催された折には、私がつくばの者として、先生を表敬させて頂きたく、その様子を拝見する機会に恵まれ、その献身的なご努力に深く感銘いたしました。これは、私が先生に無理をお願いしたことになってしまいましたが、すぐ脇から先生のご尽力を拝見できた貴重な機会でした。ともかく学生、大学院生の諸君を Brush up しようという意気に富んだもので、聴講者からの質問は若い順からで、時間の乏しいときは、年長

の院生の質問は割愛あるいは、短めにされるなど、熱意に溢れた、素晴らしい校長先生で、必ずしも居住性がよいとは言えない宿舎で、学生諸君と寝食をともにされていました。2010年には、夏の学校の講義を纏めた形の「配位化合物の電子状態と光物理」を野崎先生とともに編集され、私には巻頭言を執筆する機会を賜りました。

昨 2012 年 8 月の東大駒場での配位化合物の光化学討論会でもご一緒になり、さらに 9 月中旬の大岡山での光化学討論会でも活躍され、またそのときのシンポジウムでの私の講演にもおいで下さいました。そのような折に、来春のご定年後について、名誉教授の私には気軽にお話しをされることもあり、私も先生のご定年後の、一味違う観点からの活動を期待しておりました。

先生は、光化学、スピン化学、配位化合物を結びつけられる数少ない方でしたので、光化学討論会直後の突然のご逝去に、文字通り申し上げる言葉もありません。心より先生のご冥福をお祈り申し上げます。また、ご家族のご心痛も察するに余りあるものがありますが、皆さまのご健康を祈念申し上げます。研究室の方々は、先生の突然のご逝去で、いろいろの課題があるとは思いますが、先生のご遺志を継いだ研究の一層の進展をお祈り申し上げます。



研究紹介

角運動量に着目した機能化学

～光励起多重項から磁気光学効果へ～

東京大学生産技術研究所

石井和之

(k-ishii@iis.u-tokyo.ac.jp)

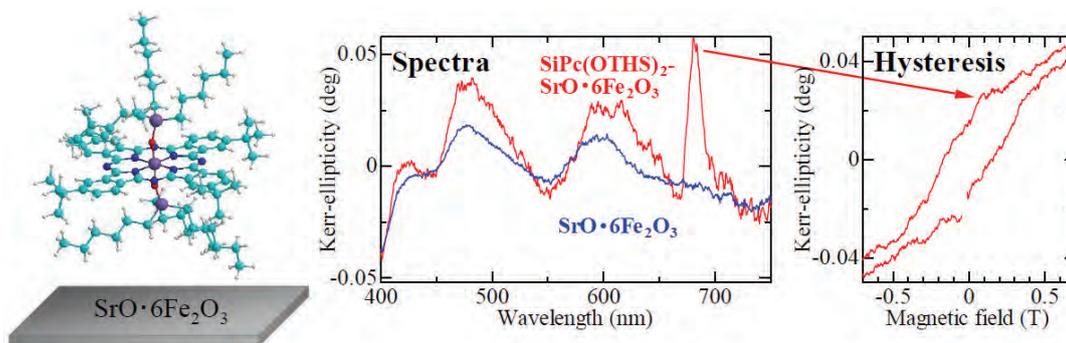


新しい光機能・光技術を実現する切り口として、光と分子磁性のカップリングは近年注目されている。例えば、励起三重項-燐光を利用した有機 EL 材料・様々な光誘起磁性研究などが成果を挙げており、その発展が期待されている。分子の持つ不対電子スピンを利用し、分子の磁石を創製しようという試みが数多くなされており、興味深い知見が得られている。一方、分子の嵩高さのためにスピンの間相互作用が弱いことを勘案すると、分子磁性体の利用には新たな着眼点・ブレイクスルーが必要であると考えられる。本発表では、分子の持つ磁性の根幹(電子スピン角運動量と軌道角運動量)を見つめ直し、その光機能化を目指した研究について紹介する。

分子磁気光学効果の磁気ヒステリシス¹⁾

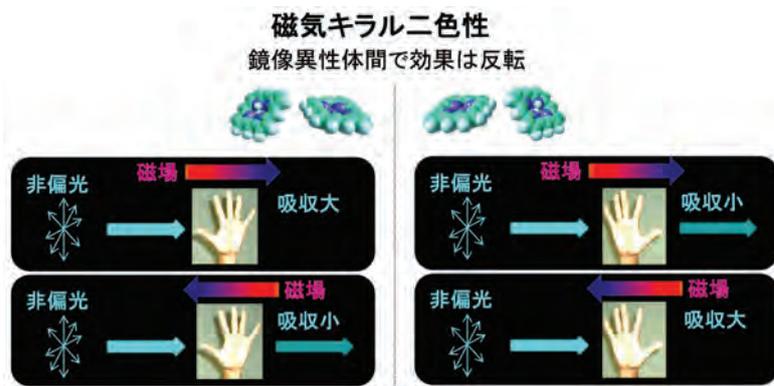
分子の軌道角運動量

には、金属イオン固有の d, f 軌道とともに、 π 電子軌道も寄与している。そのため、磁気円偏光二色性分光法を用いた電子構造の解析が、金属錯体やポルフィリン類縁体を中心に多数報告されている。しかし、従来の分子磁気光学効果は、無機磁性材料の磁気光学とは、実用性(光アイソレータ・光磁気ディスク)の観点から隔たりが大きい。反磁性フタロシアニン分子薄膜を強磁性基板上に成膜することで、室温で保磁力を有する分子性 Kerr 効果の磁気ヒステリシス観測に初めて成功した。この分子磁気光学効果の特長として、①分子構造制御による波長可変が容易、②スペクトルがシャープ、③汎用性の高い可視光、④室温条件、⑤簡便な測定手法などが挙げられる。これらの性質を利用し、新規メモリへの応用も期待できる。

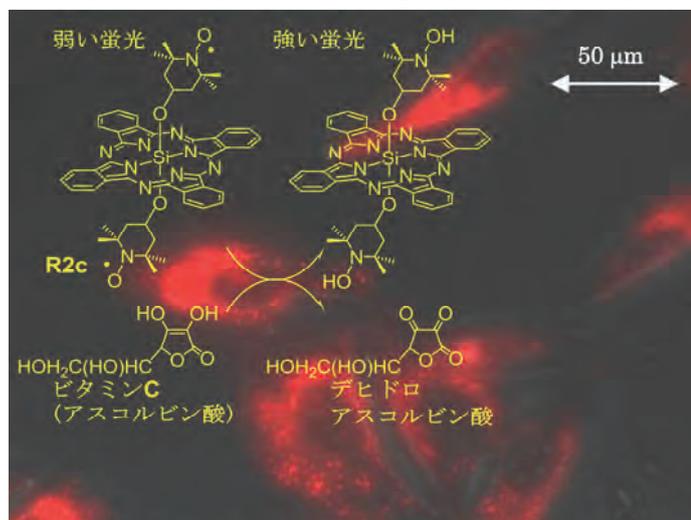


磁気キラル二色性²⁻³⁾ 磁気キラル二色性(光学活性分子の光吸収が磁場の方向によって変化する現象)は、磁場中の光化学反応により片方の鏡像異性体の過剰を生み出すことができるため、生命のホモキラリティー起源の候補、光不斉合成法、磁気光学デバイス等として注目されている。しかし、

金属を含む化合物においてのみ観測されており、生命を構成する有機化合物における観測例はなかった。大きな π 電子軌道角運動量を有するポルフィリン分子同士が捻れた配置となるキラル J 会合体を用いることで、有機化合物における磁気キラル二色性を初めて観測することに成功した。この研究成果は、生命のホモキラリティー起源を解明する手がかりとして期待されている。⁴⁾



分子磁性を利用したビタミン C 検出用蛍光プローブの開発⁵⁾ 必須栄養素の一つであるビタミン C (アスコルビン酸)は、近年、副作用の無い抗がん剤としても期待されている。蛍光消光作用を有する TEMPO ラジカルは、ビタミン C と反応してラジカルスピンを消失することが知られている。この性質を利用し、TEMPO ラジカルと共有結合したケイ素フタロシアニン錯体 R2c を蛍光プローブとすることで、がん細胞内でビタミン C を蛍光バイオイメージングすることに初めて成功した。励起波長・発光波長が、生体組織透過性の高い赤色光であるため、小動物などの生体組織深層部に対する応用も期待できる。



謝辞 蛍光プローブの研究は、故山内清語教授の指導の下で見つけたラジカル結合型色素の励起状態(光励起多重項状態)を利用しています。大学院生時代に見出した新しい光励起状態の物性を、約 15 年の歳月を経て光機能へと結びつけることができました。大学院生時代に、分子磁性の基礎を教えていただき、自由に研究を行う場を与えていただいた故山内清語教授に感謝の意を表します。

[参考文献]

- (1) K. Ishii and K. Ozawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18897 (2009).
- (2) Y. Kitagawa, H. Segawa, and K. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9133 (2011). (VIP)
- (3) Y. Kitagawa, T. Miyatake, and K. Ishii, *Chem. Commun.*, **48**, 5091 (2012). (A Hot article)
- (4) *NPG Asia Materials* research highlight; doi:10.1038/asiamat.2011.150.
- (5) K. Ishii, K. Kubo, T. Sakurada, K. Komori, and Y. Sakai, *Chem. Commun.*, **47**, 4932 (2011)

研究紹介

長距離エネルギー移動のメカニズム

～超交換機構の役割～

首都大学東京・大学院理工学研究科

浅野素子

(motoko@tmu.ac.jp)



長距離エネルギー移動がどのようにしておこるか、そのメカニズムについては議論が尽きることはないようだ。特に、生体内エネルギー移動や人工合成系の分子・分子集合体系において、効率的な光エネルギー移動がどのようにおこるかを紐解くことは極めて重要になってきている。20年ほど前であれば単に through bondか through spaceといった議論されていたが、近年、超交換機構 (superexchange mechanism) が着目され、実験・理論両面からのアプローチが盛んに行われている。本稿ではエネルギー移動機構全般の簡単な分類とともに、長距離エネルギー移動の研究例を通して、現在、超交換機構について何が問題かを述べさせていただきたい。

1. エネルギー移動の機構の分類

比較的近距离(数Å以下)のエネルギー移動の場合は空間的なドナーとアクセプターの相互作用によるエネルギー移動機構で記述されることがほとんどである。すなわち、through space機構に分類されるメカニズムでエネルギー移動が起こる。いわゆる through space機構には Förster機構と Dexter機構がある。¹⁾ Förster機構はドナーの遷移双極子モーメントとアクセプターの遷移双極子モーメントとの相互作用である。ドナーの発光を(実際には発光せず瞬時に)アクセプターが吸収するというイメージであり、空間的に起こる古典的な双極子-双極子相互作用に対応している。一方、Dexter機構は交換機構とも呼ばれ、量子化学における電子交換相互作用に基づく。ドナーとアクセプターの軌道の電子雲の重なりが必要で、その部分の交換相互作用に対応するものが起動力となる。

10Å以上の距離のエネルギー移動では through space機構のうちの Förster機構と、新たに through bond機構とが有効になってくる。直接の電子雲の重なりを要求する狭義の Dexter機構はほとんど効かない。生体系や高分子等の分野では、Förster機構によるエネルギー移動のことを、FRET (Fluorescence resonance energy transfer)と呼んでいるようである。これは上にも書いたがドナーとアクセプターの遷移モーメントの共鳴関係に着目した言い方である。一方、through bond機構は McConnell²⁾によって最初に提唱された。ドナーとアクセプターとの連結部の原子の軌道を介して間接的に電子交換機構が働くゆえに、through bond機構とよばれる(広義の Dexter機構とも考えることができる)。最初に McConnellが提唱したモデルでは、エネルギー移動速度が、エネルギー移動の経路上にある結合数 number of bondsの指数関数で表される単純な式で記述できる。この McConnell

の考え方は長距離電子移動や他の長距離ダイナミクスでも頻繁に用いられてきた。³⁾

ところが、エネルギー移動の経路上にある結合数、number of bondsの指数関数のみでは単純に議論できないことも当然のことながらでてくる。そこで、through bond機構において、種々の効果をどのようにとりいれ、結合部を介した交換相互作用を考えたらよいのかが、重要となってきている。間接的な交換相互作用によるエネルギー移動全般のメカニズムを、特に経路結合数に対して単純とも限らないことを積極的に意識して、超交換機構とよび、現在、議論が盛んになされている。

2. 非直線 vs. 直線的経路をもつ長距離エネルギー移動

ドナーとアクセプターの距離が20 Å以上になると、Förster機構によるエネルギー移動に加えて、超交換機構による寄与がより重要となってくる。ドナーとアクセプターを結ぶ経路の結合の種類や、経路上にあるπ電子の影響を系統的に調べ、議論されている。ただ、こうした研究は、ドナーとアクセプターを直線的に連結した系での研究がほとんどである。直線的に連結した系では実はエネルギー移動速度に含まれるFörster機構のよる部分と超交換機構のよる部分との区別という点から議論にややあいまいさが残る。というのは、空間も経路もともに同じ距離を扱うことになるからだ。

我々は経路が直線の場合と非直線の場合のエネルギー移動を比較し(図1)、through bondによる寄与が、経路の形状に大きく依存することを示した。すなわち、特に非直線的な経路をもつ場合には、エネルギー移動速度が正味の超交換機構の寄与としても大きく減速する。⁴⁾

亜鉛ポルフィリンと中心金属イオンを持たないフリーベースポルフィリンの間では効率よい一重項—一重項エネルギー移動が起こることが知られている。図の*m*体と*p*体では*m*体のほうがnumber of bondsも1小さく、中心距離も*p*体の26.5Åに比べて22.9Åと小さい。よってFörster機構によるエネルギー移動の寄与は当然、*m*体のほうが大きくなる。観測されたエネルギー移動速度は*m*体の方が小さく、このことは見積もり手法の詳細によらずとも超交換機構によるエネルギー移動速度が*m*体で著しく小さくなっていることを示している。実際には以下の式でFörster機構によるエネルギー移動の寄与を見積もり、

$$k^{A \rightarrow B} = \frac{9000c^4 \ln 10}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_0^a} \cdot \frac{\kappa^2}{R^6} \int f_a(\nu) \epsilon_b(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

観測したエネルギー移動速度から差し引くことで、超交換機構によるエネルギー移動速度として、*m*体で $4.0 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 、*p*体で $6.2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ を得た。これはエネルギー移動速度全体の80–90%を占める。

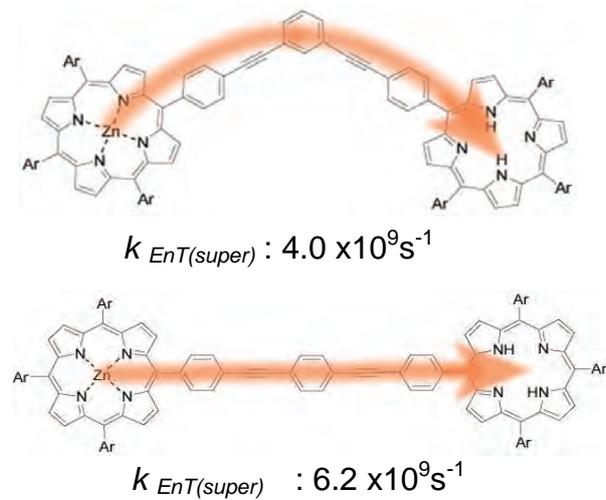


図1 *m*体と*p*体のZn(II)ポルフィリン—フリーベースポルフィリン二量体

m 体でのエネルギー移動速度が p 体に比べ抑えられているのは架橋部のどのような性質によるのかについてTD-DFT計算をもとに考察した(図2)。 m 体と p 体ともに架橋部に局在する分子軌道が、HOMOの4つ下(ϕ_{243})、LUMOの4つ上(ϕ_{252})にある(ちなみにHOMO・・・HOMO-3およびLUMO・・・LUMO+3は末端ポルフィリンに局在した軌道である)。

m 体と p 体の大きな違いは2つある。上でのべた2つの軌道 ϕ_{243} と ϕ_{252} と

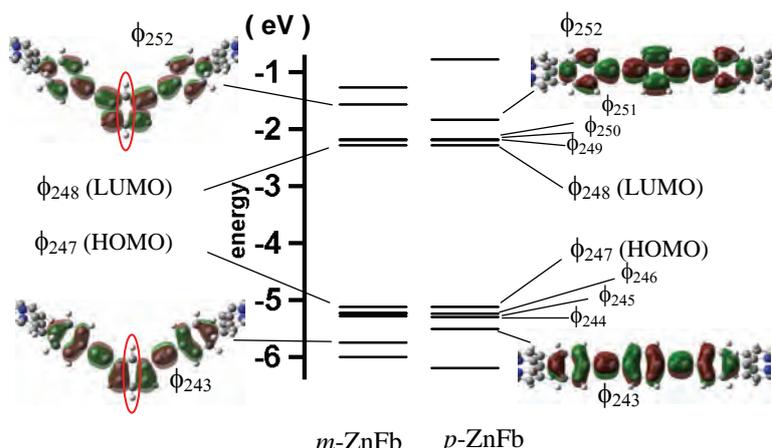


図2 m 体と p 体の分子軌道エネルギーの比較(左右の電子密度マップは架橋部のみ抜粋)

を m 体と p 体で比べると1) m 体では電子密度を持たない原子がある 2)HOMOやLUMOとのエネルギー差が p 体のほうが顕著に大きい。これらは架橋部だけを取り出した時のHOMOおよびLUMOに対応する軌道が、間接的な電子交換に関わっていることを明らかに示している。つまり、 m 体での超交換相互作用の減速はHOMOおよびLUMOの性質の違いに起因するものと考えられる。

さらに架橋部HOMOおよびLUMOのエネルギー移動速度への関わり方は、初期のMcConnellのモデルにおける高い原子軌道の寄与の関わり方とよく似ている。すなわち、単なる共鳴効果ではなく、架橋部HOMOおよびLUMOを使って末端クロモフォア間での相互作用を示唆するものである。McConnellの式の概念を大きく改革し、架橋部の寄与について記述する表式が望まれているのではないかと考えている。

- 1) 山内清語、野崎浩一編 「配位化合物の電子状態と光物理」第7章 ”エネルギー移動”(浅野素子)、pp.219-256. 三共出版 (2010)
- 2) H. M. McConnell, *J. Chem Phys.***35**, 508 (1961)
- 3) M. S. Asano, K. Okamura, A. Jin-mon, S. Takahashi and Y. Kaizu, *Chem Phys.*, in press (2013)
- 4) M. S. Asano, K. Yamashita, M. Kitabayashi, K. Kusama, D. Kagota, K. Sugiura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12712 (2011)

最後に:山内清語先生には大変お世話になりました。2013年2月9日の複合系の光機能研究会での研究集会では山内先生との関わりを紹介させていただきました。山内先生の追悼記事を電子スピンスイェンス学会の会誌に書かせていただきました。(電子スピンスイェンス 20号 Vol.11 Spring, 2013 pp. 42)。ここでは先生の活動について簡単な年表を作りました。そのご活躍の履歴を通して偲びたいと思います。

山内清語先生の年表

(1948年6月18日生 2012年9月26日逝去)

年	所属・賞	行事
1957年4月	東北大学・理学部・化学第二学科入学	
1971年4月	東北大学・理学研究科・化学第二専攻入学	
1976年3月	同修了・理学博士	
1976年4月	日本学術振興会・奨励研究員	
1977年6月	米国・ピッツバーグ大・博士研究員	
1979年6月	米国・ピッツバーグ大・Research Assistant Professor	
1979年9月	京都大学理学部化学教室 助手	
1989年4月	東北大学非水化学研究所 助教授	
1991年5月	東北大学反応化学研究所 助教授	
1995年		第1回仙台シンポジウム開催
1996年3月	東北大学反応化学研究所 教授	(毎年2003年まで+2004、2006 全11回)
2001年4月	東北大学多元物質科学研究所 教授 国際ESR(EPR)学会シルバーメダル	
2002年		仙台—ベルリン合同セミナー(ベルリン)
2003年	日本化学会学術賞	ESR夏の学校開催 (第10回まで) 複合系の光機能研究会発足
2004年		仙台—ベルリン合同セミナー(仙台)
2005年		第18回配位化合物の光化学討論会開催 配位化合物・夏の学校開催 (第8回まで)
2006年		仙台—ベルリン—ノボシビルスク合同セミナー(ノボシビルスク)
2007年	電子サイエンス学会(SEST)学会賞	
2010年	光化学協会 特別講演賞	
2011年	Zavoisky Award	電子スピンサイエンス学会年会開催
2012年	国際EPR学会会長就任	第2回国際電子スピン科学シンポジウム開催

研究紹介

有機-無機ハイブリッド構造を有する 光電変換デバイスの創製と高機能化



桐蔭横浜大学

石井あゆみ

(e-mail: ayumi@toin.ac.jp)

はじめに

有機分子材料のエレクトロニクスへの応用は、分子の持つ多様性や柔軟性、低コスト生産の可能性や薄膜化・大面積化・軽量化が容易であるといった特徴から、発光素子やトランジスタなど次世代型電子デバイスとしての研究開発が実用化とともに進んでいる。太陽電池をはじめとする光電変換素子においても、薄型でフレキシブル化が可能な有機系材料の利用は、従来のシリコンをはじめとする無機系太陽電池に比べて、次世代素子としての発展性が高い¹⁾。しかし、現存の無機系太陽電池に置き換わるほどの耐久性や変換効率が得られていないのが現状である。新しい光エネルギー変換素子として、有機分子の特性と機能性を生かした上、耐久性や効率の問題を打破するような、材料選定とデバイス構造全体に大きなブレークスルーが必要となる。

本研究では、色素増感太陽電池(DSSC)の原理に立脚しながらも、有機化合物の半導体特性と固体薄膜構造を持ち合わせた有機-無機ハイブリッド型素子の開発を進めている。具体的には、高い伝導性を示す無機材料と、柔軟性と高い光捕集能を持つ有機固体分子材料を融合することで、固体薄膜構造の高感度かつ高効率な光電変換素子の実現を目指している。有機化合物を固体電子デバイスとして用いる場合、無機化合物である電極や半導体層と組み合わせることが必要であり、これら異種化合物間での界面形成が不十分であることが特性改善に結び付かない要因の一つである。そこで本研究では、化学反応や分子間相互作用を利用し、有機および無機半導体材料を化学結合により複合体化した有機-無機ハイブリッド構造を有する光電変換素子の開発を行ってきた^{2, 3)}。ここでは、高電圧出力を可能とした有機-無機ハイブリッド薄膜太陽電池の構造と特性について最近の成果を紹介する。

有機-無機界面における錯体分子感光層の検討

DSSCの光捕集は、厚さ10 μ m程度の半導体ナノ多孔膜を被覆する増感色素の単分子層によって行われる。増感色素としては、ルテニウム(Ru)錯体や、インドリンやカルバゾール骨格を持つ有機色素などが用いられており、色素の一部にカルボキシル基(-COOH)などを導入することで、半導体界面に固定する。これらの増感過程は色素由来の吸収によるものであり、光吸収過程を含め少なくとも二段階の過程で半導体層へ電子移動が生じることから、励起・電荷分離状態の長寿命化が必要とされる。また、色素間でのクエンチングなどが問題となり、高密度に色素単分子膜を形成することができず、薄膜化が困難であるといった問題点があげられる。そこで本研究では、有機分子を金属酸化

物半導体と配位結合させることで形成した界面錯体分子を用い、光増感する新しいシステムを構築した。本系では、無機-有機接合界面において形成した錯体分子内において、有機分子から金属イオンへの電荷移動遷移を利用し発電する。これまでのDSSCにおける酸化半導体表面での色素の吸着構造⁴⁾とは異なり、有機分子を“錯体分子”として酸化半導体界面と一体化することで、分子内での電荷移動により、一段階で効率よく光電変換を促すことができる(図1)。ここで錯体分子としては、有機配位子から金属への電荷移動

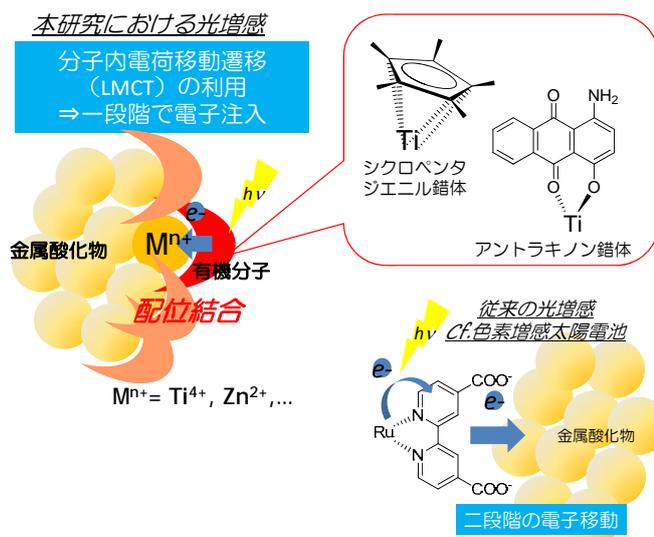


図1 有機-無機ハイブリッド薄膜太陽電池における光増感プロセス

に由来した吸収特性を持つ、ヒドロキシアントラキノロン錯体⁵⁾やシクロペンタジエニル錯体⁶⁾などを用いた。錯体分子を用いた無機-有機界面構造と電荷移動機構を太陽電池素子に組み込むことで、光エネルギーをロスなく電子(電流)として取り出すことができ、光電変換機能の飛躍的な向上が見込まれる。また、本素子における増感色素の場合、電荷注入効率を向上させるだけでなく、酸化半導体界面に一分子単位で錯体分子を形成することから、分子間での相互作用によるエネルギーロスを抑えることができ、増感色素層の高密度成膜による薄膜化が可能となる。界面での錯体合成により、配位結合を介し形成した分子軌道由来の吸収を利用し発電するといった例はなく、薄膜素子としての集光性や電荷分離/注入効率の向上が期待できる。

ヒドロキシアントラキノロン誘導体は、n型酸化半導体(TiO₂)の金属イオン(Ti⁴⁺)と配位結合を形成し^{7, 8)}、半導体界面に高密度な光捕集型錯体分子層を形成する。低分子有機色素(M.W.240.)を用いることで、DSSCで一般的な増感色素(M.W.>600)よりも高密度に単分子膜を酸化半導体上に被覆することができる。ここでは酸化半導体層に厚さ1 μm以下のTiO₂多孔膜を用い、多孔膜をエタノール溶媒中で1-Amino-4-hydroxyanthraquinone(AQ)と反応させ(75°C、1h)、TiO₂膜上にTi-AQ錯体分子層を形成させた。図2に酸化半導体表面のAFM像を示す。AQと反応させることで、酸化半導体表面は一様に分子膜に覆われる。FT-IR およびラマン分光測定の結果から、AQは酸化半導体のTiイオンと酸素原子二座(キノン部位およびヒドロキシ基)で配位結合していることが確認された。

従来の湿式による有機膜の成膜は、スピコート法をはじめとして、膜厚や分子配向に対する制御性が小さい。本手法では、膜厚制御が可能な多孔性の酸化半導体膜をテンプレートとし、その界面で有機分子を化学結合(配位結合)を介して配列させるといった手法を

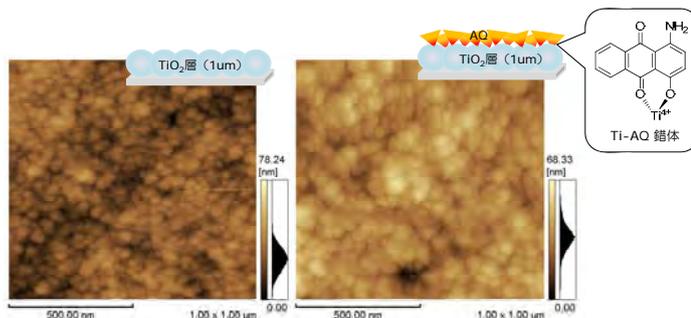


図2 TiO₂およびTiO₂-AQ膜のAFM像

用いており、膜厚や分子の配向に対する制御性が著しく高い。錯体をナノワイヤーやナノアレイなどといった多形の半導体薄膜上に形成することで、単分子膜の形状や電気特性を自在に操ることも可能である。

TiO₂-AQ膜について、紫外可視電子吸収スペクトル測定およびDFT計算を行なった結果、配位子(AQ)由来の $\pi\pi^*$ 遷移の長波長化とともに、配位子から金属への電荷移動遷移(LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)遷移)由来の吸収帯を600 nm付近に示すことがわかった。錯形成による長波長化は、集光機能を高めることにつながる。また、LMCT遷移による光励起電子は半導体への速やかな電子移動を促す。光電変換特性を評価したところ、TiO₂-AQ間における錯形成による光吸収を利用することで、配位結合を形成していない素子に対し、光電流値は2ケタ以上増大した。AQからTi⁴⁺へ電荷移動(LMCT)遷移により、酸化チタン界面での電荷分離/注入効率が向上したものと考えられる。

キャリア輸送性有機材料の検討

DSSCの基本構造は、電解質を用いたレドックス反応を利用している。しかしながら、これらの湿式の構造は、耐久性や溶液中での有機分子劣化を含め、将来的な素子化への大きな問題となっている。さらに、印刷・塗布による製造プロセスを実現する場合、電解液層も印刷によって成膜することが望まれる。近年これらの問題を解決するため、電解質に変わる固体のキャリア輸送性材料の検討が多くなされている。例えば、イオン性液体、高分子材料(P3HT、PDOT:PSS)^{9, 10)}やアモルファス有機分子材料(spiro-OMeTAD)^{11, 12)}が広く用いられているが、純度やキャリア移動度の低さが問題とされており、アルカリイオン添加量の調整などプロセスも複雑である。そこで本研究では、高純度化が比較的容易であり、高い秩序性(結晶性)をもつアセン系の有機低分子材料に着目した¹³⁾。これらは有機トランジスタやEL材料として古くから用いられており、広い π 共役系を持つことから、伝導性の高いスタッキング構造を取りやすい。前項で述べた錯体分子感光層の有機配位子の π 骨格とも親和性が高く、成膜手法などにより界面層やスタッキング構造を容易に制御することができる。また、アセン系有機分子は、置換基の導入や共役系を拡張させることで、可視光領域に吸収を持ったいわゆる“感光色素”として機能させることもできる。キャリア輸送性と感光性を併せ持った有機薄膜を積層できれば、素子の集光機能を高めた高効率化が見込まれる。

今回、キャリア輸送層として、p型半導体であり400nm付近に吸収を持つ多環芳香族炭化水素の一種であるPeryleneを積層した。有機層におけるキャリア輸送性は薄膜結晶状態により大きく変化する^{14, 15)}。初期検討として、真空蒸着法を用い

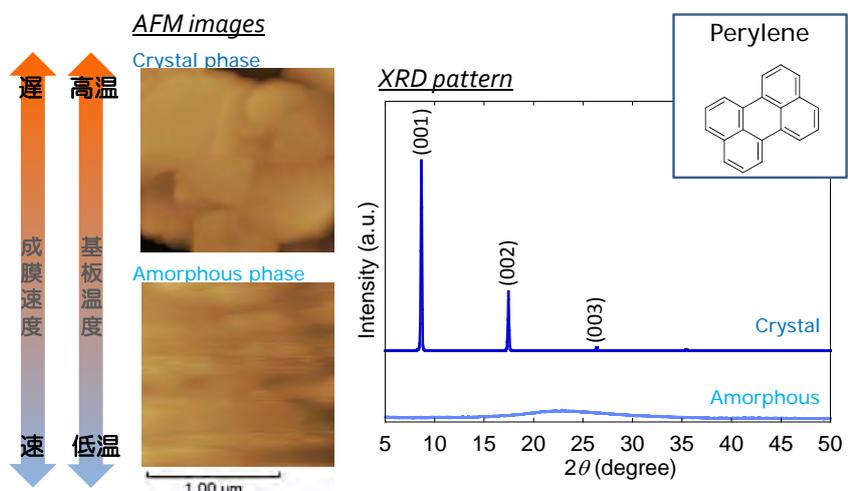


図3 基板温度・蒸着速度によるPerylene薄膜の結晶性制御 (左図: AFM像, 右図: 薄膜XRDパターン)

薄膜結晶性の制御を行なった。 TiO_2 -AQ膜上に、基板温度および成膜速度を変化させて成膜したPerylene薄膜のAFM像を図3(左図)に示す。基板温度を室温とし成膜速度を速くする($>5 \text{ \AA/s}$)と、Peryleneの結晶性は著しく低下し、アモルファス構造が得られた。一方、基板温度を 100°C とし、成膜速度を遅くする($\sim 0.1 \text{ \AA/s}$)と結晶性が著しく向上した。X線反射率測定の結果から膜密度を算出したところ、結

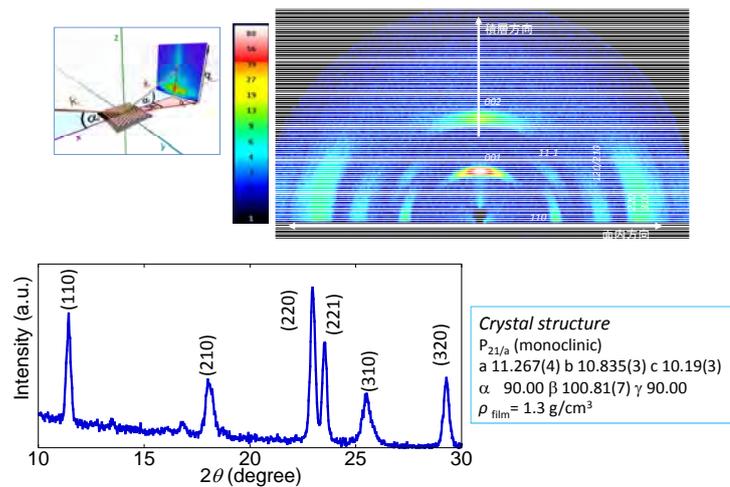


図4 Perylene 結晶膜の2D-XRDパターン(上段)および面内方向における1D-XRDパターン(下段)

晶薄膜で 1.3 g/cm^3 、アモルファス膜で 1.15 g/cm^3 であった。これは、結晶薄膜内におけるPeryleneの強い分子間相互作用を示唆した結果である。薄膜XRD測定の結果から(図3、右図)、結晶性の薄膜は 10.5 \AA の周期性を持った構造であることが明らかとなった。さらに、薄膜配向性を確認するため、通常の薄膜XRD装置に2次元検出器を導入し測定をおこなった(図4, BRUKER D8 DISCOVER/Hybrid with GIWAXD2)。デバイシェラー環上の強度分布から、 10.5 \AA の周期性は積層方向に強く配向しており、また積層方向だけでなく面内方向にも別の周期性を持って強く配向していることが明らかとなった。結晶薄膜の格子定数を算出したところ、Perylene単結晶の β 構造とほぼ一致しており¹⁶⁾、 TiO_2 -AQ膜上においてPeryleneが、(001)面に沿った π スタッキング構造を形成していることが確認された。すなわち、Perylene成膜時における基板界面や成膜条件の最適化により、密度・結晶性・配向性ともに高く、そのスタッキング方向が太陽電池におけるキャリア伝導方向と一致した薄膜構造を得ることができた。

光電変換特性(J - V 曲線)の結果を図5に示す。Perylene層の結晶性の向上と配向性の制御により、開放電圧、短絡電流値ともに大幅に増大し、開放電圧 1.18 V 、変換効率は 1.2% まで達した。アモル

ファス膜を用いた場合と比べ、電流密度も10倍以上増大した(2.3 mA/cm^2)。Ti-AQ錯体とPerylene結晶膜により構成された有機-無機ハイブリッド薄膜素子のエネルギーダイアグラムを図6に示す。酸化物界面で形成されたTi-AQ錯体により光吸収が生じ、電子は TiO_2 の伝導帯へ、ホールはPeryleneのHOMOに速やかに移動する。さらにホールは、Perylene層における分子間のスタッキング構造を介し、速やかに電極(カソード)まで輸送されるものと考えられる。高効率な光吸収・電荷注入を示す界面Ti錯体と、深いHOMOと高いキャリア輸送性を持つPerylene配向膜を接合した新

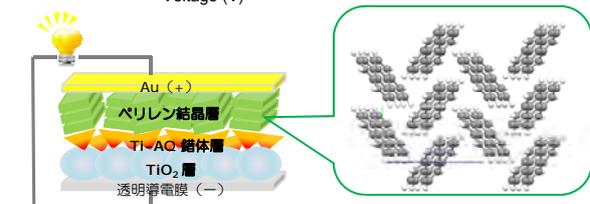
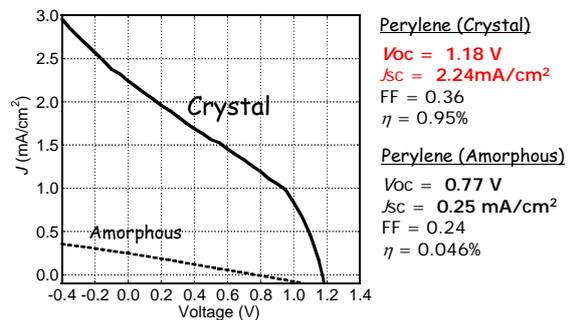


図5 Perylene 結晶膜をキャリア輸送層として用いたハイブリッド太陽電池の光電変換特性(J - V 曲線)

規積層型有機薄膜素子の構築により、単セルで1.2Vという世界最高レベルの高電圧出力に成功した¹⁷⁾。

有機配位子による無機-有機半導体界面の制御

無機-有機半導体界面における配位結合を用いた成膜手法は、多様な有機配位子が選択可能であることから、無機半導体表面の化学修飾手法として様々な展開が期待できる。例えばシクロペンタジエンは、フェロセンなどのメタロセン錯体の配位子として知られており、配位子から金属イオンへの強いLMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 遷移に由来する強い吸収帯を可視光領域に示すことが知られている

^{18, 19)}。このLMCT遷移による配位子から金属イオンへの電荷分離状態は非常に大きい。酸化物半導体(TiO₂)とシクロペンタジエンを反応させると、半導体界面にTi-シクロペンタジエニル(Cp*)錯体が形成する。このTi-Cp*錯体層上に、ホール輸送層としてPeryleneを真空蒸着法により成膜した。成膜条件を最適化させた結果、Ti-Cp*錯体感光層上に、2次元πスタッキング構造を有する結晶性の高いPerylene積層膜が得られた。また、発光寿命および量子収率測定から、Ti-Cp*錯体分子層-Peryleneホール輸送層界面において非常に強い分子間相互作用が生じていることが示唆された。これはアントラキノン誘導体を配位子として用いた界面構造では得られなかった結果である。光電気特性においてはFFが向上し電圧1.2Vを維持しながら1.2%を超える変換効率が得られた(Fig. 3)。Cp*との錯形成により無機半導体がπ共役面で修飾されたことにより、錯体分子/有機半導体界面の抵抗が低減し、特性が向上したものと考えられる²⁰⁾。

おわりに

分子レベルの光センシングは、生態系における光合成や人間の目の網膜に代表されるように、微量な光でさえも、エネルギーや信号として高効率で変換される。これらの特徴は、一分子が一光子を吸収して形成した励起子を利用し、分子やその集合体の配列や組み合わせが鍵となり、光が新たな機能やエネルギーに変換されるといった点にある。このような精巧でかつ環境負荷の少ないシステムの人工系への応用は、エレクトロニクス分野における長年の課題である。本研究は、有機分子を酸化物半導体界面において、配位結合を介し錯体分子として複合体化することで、有機素子における機能性の強化と新規特性の発現を目指したものである。有機-無機界面において形成した分子層は、一分子が一光子レベルで光吸収する能力を持ち、その機能を拡張することで、既存の太陽電池では実現不可能であった高感度な光電変換素子の構築につながる。有機材料を用いた素子開発にあたり、接合界面や分子配列などを分子個々の性質を理解した上で制御すること、そして構造と特性

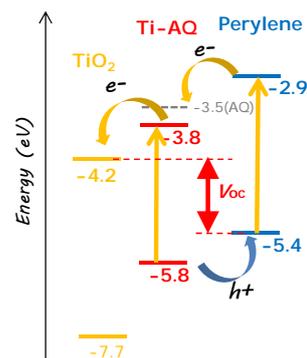


図6 エネルギーダイアグラム

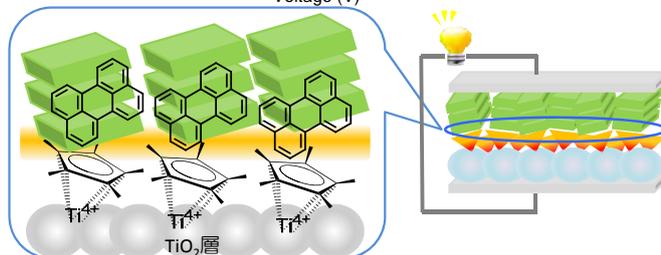
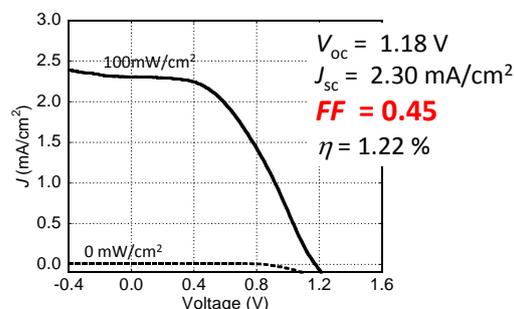


図7 Ti-Cp*錯体を感光層として用いたハイブリッド太陽電池の光電変換特性(J-V曲線, 照射光量:100mW/cm²)

を関連付けた詳細な解析と解釈により更なる分子設計へフィードバックすることが、機能性分子素子の開発における重要な鍵となる。無限で不変のエネルギー源である光を、分子を介して新たなエネルギーに変換するシステムを創製することで、将来の科学技術の発展と明るく輝く社会の創成に貢献できるものとする。

謝辞

東北大学教授山内清語先生には、学生時代より研究者として在り方や科学の素晴らしさをご教授いただきました。心より感謝と御礼を申し上げますとともに、先生のご冥福をお祈り申し上げます。

本研究は、桐蔭横浜大学宮坂研究室で実施されたものであり、宮坂力教授の全面的な協力を得て実現したものである。薄膜XRD測定は森岡仁博士 (BrukerAXS株式会社) にご助力いただいた。深く感謝の意を表します。また本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援 (FIRST) プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。一部は矢崎科学技術振興記念財団の研究助成を受けて行った。

参考文献

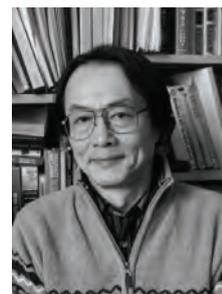
- 1) T. Miyasaka, Trends in Advanced Sensitized and Organic Solar Cells (CMC) 2012.
- 2) 石井あゆみ, “有機-無機ハイブリッド薄膜太陽電池の開発とフレキシブル素子への展開” 月刊化学工業, 2012, **63**, 29-39
- 3) 宮坂 力, 石井あゆみ, “有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発 (Development of organic-inorganic hybrid solar cells)”, 太陽エネルギー, 2012, **38**, 39-46.
- 4) K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik and G. P. Demopoulos, *Langmuir*, 2010, **26**, 9575-9583.
- 5) M. Jamali, J.C. Bernède and R. Le Ny, *Thin Solid Films*, 1999, **346**, 181-185.
- 6) P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena and C. Yélamos, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 242-243.
- 7) T. Ishiwaki, H. Inoue and A. Makishima, *J. Mater., Sci.* 2000, **35**, 1669-1674.
- 8) K. Maruoka, *Pure Appl. Chem.*, 2002, **74**, 123-128.
- 9) C. Zafer, C. Karapire, N. S. Sariciftci and S. Icli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **88**, 11-21.
- 10) A. Abrusci, R. S. S. Kumar, M. Al-Hashimi, M. Heeney, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 2571-2579.
- 11) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, *Nature*, 1998, **395**, 583-585.
- 12) H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend and M. Grätzel, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3372-3376.
- 13) Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 953-1010.
- 14) G.-C. Yuan, Z. Lu, Z. Xu, C. Gong, Q.-L. Song, S.-L. Zhao, F.-J. Zhang, N. Xu, Y. Gan, H.-B. Yang and C. M. Li, *Organic Electronics*, 2009, **10**, 1388-1395.
- 15) Y. Maruyama, T. Kobayashi, H. Inokuchi and S. Iwashima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, **20**, 373-380.
- 16) Y. Lei, Q. Liao, H. Fu and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 10038-10043.
- 17) A. Ishii and T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9900-9902.
- 18) M. Fuentealba, L. Toupet, C. Manzur, D. Carrillo, I. Ledoux-Rak and J.-R. Hamon, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1099-1109.
- 19) P. Witte, R. Klein, H. Kooijman, A. L. Spek, Anthony, M. Polasek, V. Varga and K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 1996, **519**, 195-204.
- 20) A. Ishii and T. Miyasaka, *submitted in 2013*.

パルス FT-ESR の光化学反応への応用

東北大学・多元物質科学研究所

大庭 裕範

(yohba@tagen.tohoku.ac.jp)



NMRといえばパルス-FT-NMR (Fourier transform nuclear magnetic resonance)を指すようになって久しいが、同じ磁気共鳴でありながら、ESR (electron spin resonance)では今も連続波 (cw: continuous wave) 法が主流である。その主な原因はESRスペクトルの周波数範囲が広く、その全励起が困難なことである。しかし、溶液中の有機ラジカルの多くは全励起が可能であり、また、パルス法でなければ得られない情報も多く(本稿の例や小さな超微細相互作用 (HFI: hyperfine interaction)の選択的観測など)、その応用範囲は広い。我々は固体のスピネコー装置から出発し、さらに、レーザーとの同期、溶液のFourier 変換 (FT) スペクトルなどへと装置を改良して行った。本稿では、その中で故山内清語東北大学教授との共同研究で行った光化学への応用について述べ、さらに、最近のトピックスとしてタンパク構造解析への応用を紹介する。

1. パルスESR¹⁾

始めにESRスペクトルの特徴を簡単に述べたい。まず、電子スピンの磁気モーメントは核スピンのそれより約1000倍大きい。そのため共鳴周波数が3桁大きくなり、0.3~3 T の磁場ではマイクロ波帯 (10~100GHz) になる。このため、ESRの時間分解能はNMRより3桁高い (10^{-9} 秒)。これは化学結合の開裂・生成が起こる時間領域であり、パルス法では直接この時間変化を追跡できる。

第二に、核スピンの深く内殻電子でシールドされ、環境の影響を受けにくいのに対し、電子スピンは分子上に広がるため、多くの磁気的相互作用を持つことである。それによって、共鳴線の分裂数は膨大なものになる。さらに、それらの相互作用は異方性を持ち、分子と外部静磁場の相対配向に依存する。また、異方性は、固体の場合でさえ、分子の運動に対する鋭敏さとして現れる。このように、ESR

には多くの情報が含まれている、分裂と異方性による広幅化のため、cwスペクトルからこれらを読み取ることは難しい場合が多い。パルスESRの利点の一つは線幅に埋もれてしまったこれらの情報を選択的に抽出できることである。

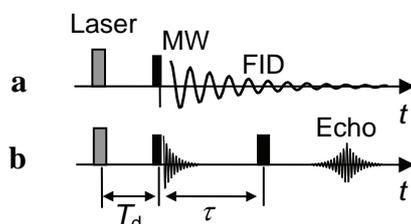


図1. 時間分解パルスESRのパルス列。

a) FT-ESR, b) ESE-FT-ESR. T_d はレーザーからの遅延時間。

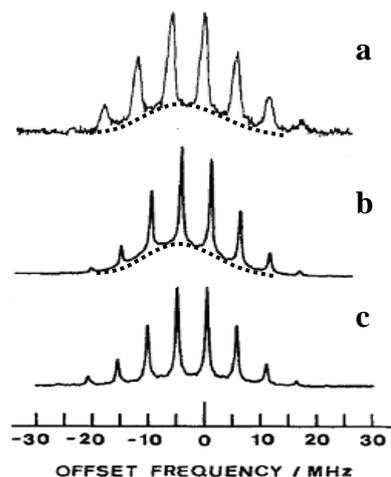
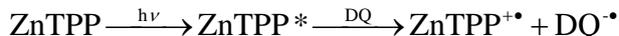


図2. 光誘起電子移動反応中間体ラジカルのESR。

a) TR-ESR, b) ESE-FT-ESR, c) FT-ESR. *印は $DQ^{\cdot-}$ 、破線は $MgTPP^{\cdot-}$ (a) と $ZnTPP^{\cdot-}$ (b)。 $T_d=1\mu s$, $\pi/2$, π パルス幅7, 14 ns。

2. 光化学反応中間体のFT-ESR

cwの時間分解ESR (TR-ESR) の時間分解能は100 ns程度であるが、FT-ESRのそれははるかに高い。PrisnerらはZnTPP (tetraphenylporphine) からDQ (duroquinone) への光誘起電子移動反応



における光励起後10 nsのDQ[•]ラジカルのESRを観測し、反応直後のラジカル信号の立ち上がりの解析を行った。²⁾ また、TR-ESRは異常分極と呼ばれる、反応直後に生成する大きなスピン準位への分布差が無いと観測できないが、FT-ESRはTR-ESRよりはるかに感度が高く、異常分極が消滅した後の熱分布の信号も観測できること、FT法ではDQ[•]ラジカル線幅がTR-ESRより遥かに狭い点も注目に値する。しかしながら、報告されたFT-ESRスペクトルでは反応の片割れであるZnTPP⁺ラジカルが観測されなかった。著者らは緩和時間 T_2 が短いため、FID (free induction decay) 信号が失われたと説明した。しかし、ZnTPP⁺が特に T_2 が短いとは考えにくく、我々はHFIによる多数の分裂による広幅化が原因であろうと推測した。その場合、状況は固体の場合と同様であり、失われたFIDをエコーとして観測できるはずである。そこで、電子スピンエコー (ESE: electron spin echo) のFourier変換、ESE-FT法の時間分解測定法を新たに開発した、図1(b)。その結果、図2に示したように、FT-ESR (c) では観測できなかったZnTPP⁺をTR-ESR (a) と同様に観測できた (b)。^{3a)} ESE-FT法により、反応の立ち上がり、ラジカルの消滅さらにスピンのダイナミクスについて両ラジカルを検査することができた。我々は、この手法をさらに、ZnPP (protoporphyrin) で再構成したmyoglobin、ZnMbとbenzoquinone (BQ) の光誘起電子移動反応に応用した。この系ではBQがタンパク内部のヘムポケットに入って電子移動するのかが不明であった。FT-ESR測定による両ラジカル中間体のダイナミクスの解析から、反応時BQはタンパク表面にあり、さらにしばらくそこに留まることを明らかにした。^{3b)}

3. 光励起多重項の過渡的章動による研究

共鳴条件下、マイクロ波磁場 B_1 が十分に強い場合、磁化(スピン全体の総和として現れる磁気モーメント)は B_1 の周りを回転する。これは原子二準位系のRabi振動と全く同じで、磁気共鳴では過渡的章動 (TN: transient nutation)、回転周波数を章動周波数、本稿では ω_N) と呼んでいる。 ω_N は遷移モーメントに比例するので、章動スペクトルは強度(の平方根)を周波数化して測定する、ユニークな分光法である。¹⁾ ω_N には量子力学的な効果が顕著であり、A) 同時に励起される準位の数、B) スピン量子数 S と M_S 、C) 初期状態(密度行列 ρ_0)に依存する。(C)は M_S 準位への分布(分極、 ρ の対角項)とコヒーレンス(ρ の非対角項)に含まれる S_x , S_y または S_z の行列表現の次数に依存するというのである。まず熱平衡の分極、 $\rho_0 = S_z$ の場合(図3)について述べる。全ての遷移を同時に励起する全励起の場合は ω_N は S に依存せず、

$$\omega_N = g_1 \beta B_1 / \hbar \quad (1)$$

である。ここで、 β はBohr磁子、 \hbar はPlanckの定数、 g_1 は B_1 方向のg因子である。一方、遷移 $M_S \leftrightarrow M_S + 1$ のみを励起した場合は、

$$\omega_N = (g_1 \beta B_1 / \hbar) \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S+1)} \quad (2)$$

$$S_z^{(1)} + S_z^{(2)} = \begin{pmatrix} \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\rho \propto -(S_z^{(1)} + S_z^{(2)})$$

図3. スピン行列による密度行列の表現。

$M_S = 1/2$ を α 、 $-1/2$ を β と書く。Boltzman分布を仮定。

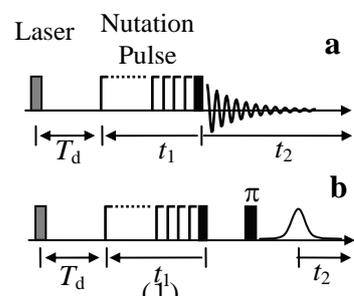


図4. 時間分解章動法パルス列。

a) FT-ESE, b) ESE-FT-ESE. T_d は一定。 t_1 は章動、 t_2 はESRスペクトルの次元。

となる. 一方, ρ_0 が S の2次以上の項を含む場合 ω_N は複雑で有る. その現象は, \mathbf{x} と \mathbf{x}^2 ベクトルの回転に対する振る舞いが異なることと類似している.

測定は図4に示すように, FIDまたはエコー強度をマイクロ波パルス幅(図4, t_1)の関数として観測する. t_1 の次元をFourier変換したものが章動スペクトル, t_2 の変換からはESRスペクトルが得られる. スペクトルが広幅な固体の場合は t_2 の代わりに磁場を掃引し, 章動-ESRの2次元スペクトルにする.

まず, C_{60} のNOラジカル付加体(図5(a))を用いて, $\rho_0 \propto S_z$ かつ選択的励起の例を紹介する. この例では, 式(2)に基づいて, 光励起多重項の S の決定および M_S の異なる遷移の分離観測を行った. この系は光励起で ${}^3C_{60}$ を生成し, NO \cdot との磁氣的結合で多重項 $S = 1/2, 3/2$ を生ずる. しかし, TR-ESRは図5(c)の様にブロードで, 解析は難しい. そこで, 式(2)に示した, 章動周波数の S, M_S 依存性が有用になる. 図4(b)に章動-磁場掃引の2次元スペクトルを示した.⁴⁾ 図中のQ, Q'は四重項の $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ と $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ 遷移, Dは二重項の章動周波数である. これら周波数での1次元所場掃引スペクトルが, 図5のd(Q), e(Q'), f(D)である. DとQ'は零磁場分裂(ZFS)を含まない. そのg値とNO窒素核のHFIはスピン角運動量の結合スキームによる予測とよく一致する. 一方, QはZFSを含み, それは, ${}^3C_{60}$ 自身のZFSと ${}^3C_{60}$ とNOのスピン間の磁気双極子相互作用の和からなる. ${}^3C_{60}$ の対称性は D_{2h}, D_{3d}, D_{5d} が可能だが, エネルギーが近いため判別できていなかった. 我々は夫々の対称性におけるスピン分布を仮定して計算したZFSと図5(d)のスペクトルの比較から, ${}^3C_{60}$ の対称性を D_{5d} と結論した. 図5(c)の実線が計算, 破線が実測である. このような詳細な解析は, D, Q', Qのスペクトルを分離することにより初めて可能になった.

次に, 異常分極を持つ系を全励起し, 分極の違いによるスペクトルの分離をした例を紹介する. アセトンを含むイソプロパノールに光照射すると, 三重項アセトンによる水素引き抜き反応により $(CH_3)_2COH\cdot$ ラジカルが2個生成する, 図6. 生成直後のラジカル対は異常分極を持ち, 吸収放出が重なった特徴的なTR-ESRスペクトル線形を示す. しかし, 解離拡散したラジカルの強い信号と重なり, 詳細な解析は困難である.

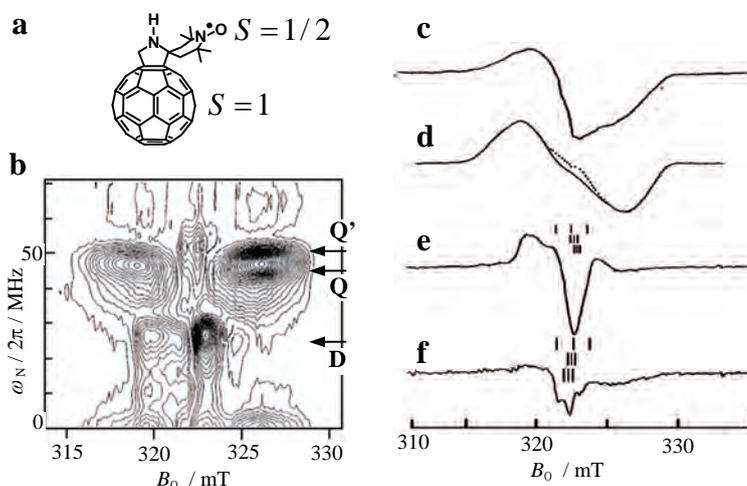


図5. a) $C_{60}NO$ 付加体, b) 2次元章動スペクトル, トルエン凍結溶液, 5 K. c) TR-ESR. d, e, f) b)をQ, Q', DでスライスしたESRスペクトル. eとfの縦線は上から g_y, g_z, g_x のNO窒素HFIの分裂の計算値.

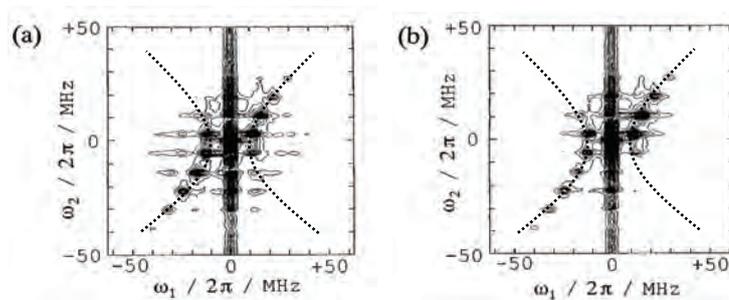


図6. 光励起水素引き抜き反応におけるラジカル中間体の2次元章動スペクトル, $-88^\circ C$. 光励起後0.5 μs (a) および8 μs (b). 破線は熱分布の章動周波数.

我々は、このラジカル対を観測するため、全スペクトルを励起するために重水素化試料を用いて2次元章動スペクトルの測定を行った。図6の破線は熱分布のラジカルの章動周波数である。励起0.5 μ s後、図6(a)には明瞭に熱分布とは異なる章動周波数を持つピークがある。それらの周波数を理論的に解析し、ラジカル対の存在を直接証明した。さらに、対ラジカルのスペクトルを分離観測できたことにより、対の寿命や運動状態の解析が可能になった。

4. 二量子遷移ESRによるタンパクの距離測定

最後に、パルスESRを用いたタンパク構造解析について述べたい。特定のアミノ酸を選択的にNOラジカルでラベルしてESRを観測する方法をsite directed spin labeling (SDSL)という。適当なアミノ酸部位2箇所をラベルし、そのラジカル間距離を磁気双極子相互作用から求める方法を距離測定といっている。磁気双極子相互作用はラジカル間距離の -3 乗に比例するため、距離の増加と共に急速に小さくなる。しかし、二量子遷移(DQC)パルスESRを使うと、この相互作用だけを分離できるため、2から8 nm程度までを正確に測定できる。我々は高出力高時間分解能のパルスESRをJEOLの協力をえて新に開発し⁶⁾、この手法を心筋収縮の制御タンパク、トロポニン(Tn)に応用している。TnはCa²⁺濃度で構造変化し、制御機能を発揮すると考えられているが、3つのサブユニットの複合体で分子量が大きいため、全構造を使った構造決定はまだない。我々はまず、機能の中心をなす2サブユニットの複合体についてDQCの観測を行い、Ca²⁺結合により構造変化を起こすヘリックスを突き止めた。そのほかに、モデルタンパクを用いたFolding-Unfolding過程の構造解析にも応用している。将来は光吸収によって機能を発現するタンパクや、タンパク以外のナノスケールの分子についても応用していきたいと考えている。

5. 終わりに

はじめにも述べた様に、パルスESRはまだ十分に活用されているとはいいがたい。しかし、緩和時間(特に T_2)が適当に長い系、溶液では線幅が1G以下の系、固体では10mW程度で飽和が始まる系では容易に観測できる。シミュレーションに使う正確なスペクトル形状はcw法がまさるが、パルス法では各種相互作用の分離、ダイナミックスの観測など、得られる情報は豊富である。是非、機会をとらえて挑戦していただきたい。

- 1) 日本化学会編、第5版実験化学講座8、NMR・ESR、第8章 丸善(2003); A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford Univ. Press (2001).
- 2) T. Prisner, O. Dobbert, K-P. Dinse, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1622 (1988).
- 3) a) Y. Ohba, N. Okabe, R. Satoh, K. Yamamoto, S. Yamauchi, and M. Iwaizumi, *Appl. Magn. Reson.* **6**, 51 (1994); b) R. Satoh, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Iwaizumi, C. Kimura and K. Tsukahara, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.* **93**, 537 (1997).
- 4) N. Mizuochi, Y. Ohba, and S. Yamauchi, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7749 (1999); *J. Chem. Phys.* **111**, 3479 (1999).
- 5) R. Hanaishi, Y. Ohba, S. Yamauchi, and M. Iwaizumi, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4819 (1995); R. Hanaishi, Y. Ohba, S. Yamauchi, and M. Iwaizumi, *J. Magn. Reson., A*, **116**, 196 (1995).
- 6) Y. Mizuta, S. Kazama, Y. Ohba, Y. Shimoyama, *Rev. Sci.Instru.* **79** 044705-1 (2008). 平成16-20年度CREST「多量子遷移ESRによる巨大分子の構造解析」.

研究紹介

磁気化学を基盤とした 新機能ナノ構造物質の創製

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
大越 慎一
(e-mail: ohkoshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp)



1. はじめに

エネルギー問題、環境問題、医療問題、レアメタル問題の解決に大きな貢献をすると期待されるナノサイエンス分野では、新規な現象や機能性の発見が期待されている。著者らは、磁気化学を基盤として化学的合成手法を駆使して、ナノスケールでの構造制御を行い新規な物性発現をめざして研究を進めてきた^[1]。本稿では、著者らが現在行っている物性研究の中から、FeNb オクタシアノ金属錯体における光スピントロニクス強磁性、ヘキサシアノ金属錯体における湿度応答型磁性とスピノイオニクス現象、イプシロン型-酸化鉄ナノ微粒子の巨大保磁力と高周波電波吸収特性、ラムダ型-五酸化三チタンナノ微粒子の室温で光可逆な金属-半導体相転移に関して紹介する。

2. FeNb オクタシアノ金属錯体における光誘起スピントロニクス強磁性^[2]

八面体型の配位構造を有する d^4 から d^7 の遷移金属錯体では、温度を低下させることにより高スピン(HS)状態から低スピン(LS)状態へとスピン状態が変化するスピントロニクスという現象が知られている。また、光照射により LS 状態から HS 状態へと転移させる光誘起スピントロニクス現象の研究が幅広く展開されてきた。これまで報告されてきた多くのスピントロニクス錯体は、個々の錯体分子がファンデルワールス力により集合した分子性結晶であるが、もし、3次元ネットワーク構造を有するスピントロニクス錯体を合成することができれば、HS サイトの間で磁気オーダリングが発生し、自発磁化の発現が期待できる。著者らは、このような方法論により、4-pyridinealdoxime (= 4-pyoxm) を有機配位子として含んだ鉄とニオブからなるオクタシアノ金属錯体 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyoxm})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以後 FeNb(4-pyoxm)と称す) を新規に合成し、光スピントロニクス誘起の強磁性現象を見出した。

FeNb(4-pyoxm)錯体の結晶構造は図 1a に示したような正方晶系 (空間群: $I4_1/a$) であり、 Fe^{II} イオンには 2 つのシアノ基の窒素原子と 4 つの 4-pyridinealdoxime の N 原子が結合しており、 $\text{Nb}^{IV}(\text{CN})_8$ の 4 つのシアノ基は Fe イオンと架橋し、3次元ネットワーク構造を形成している。磁化率および吸収スペクトル測定の結果、130 K 付近で急激な磁化率の減少が観測されると共に、低温では、 $\text{Fe}^{II}_{\text{LS}}$ ($S=0$) の d-d 遷移 (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$) の吸収が 480 nm および 650 nm 付近に観測された。また、 ${}^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルでも低温で $\text{Fe}^{II}_{\text{LS}}$ が観測され、130 K 付近での磁化率の減少が、 $\text{Fe}^{II}_{\text{HS}}$ ($S=2$) から $\text{Fe}^{II}_{\text{LS}}$ ($S=0$) へのスピントロニクス転移であることが示唆された。

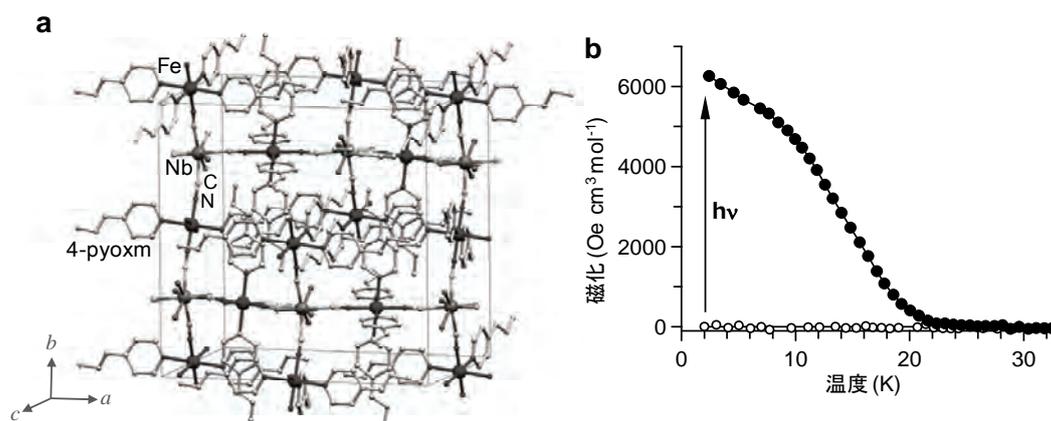


図 1: FeNb(4-pyoxm)シアノ錯体における光スピントスオーバー強磁性現象。
 (a) FeNb(4-pyoxm)シアノ錯体の結晶構造。(b) 光照射前後の磁化温度曲線。(○) 光照射前、(●) 473 nm 光照射後。

FeNb(4-pyoxm)錯体の低温相は常磁性体だが、波長 473 nm の半導体レーザーを用いて光の照射を行うと、自発磁化および磁気ヒステリシスが観測され、強磁性体に転移していることが示唆された。この光誘起磁性相のキュリー温度 (T_C)、保磁力 (H_C) および飽和磁化 (M_s) の値はそれぞれ 20 K、240 Oe、 $7.4 \mu_B$ であった(図 1b)。 $7.4 \mu_B$ という M_s 値は、光照射により生じた $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ($S=2$, $g_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HS})} = 2.17$) と Nb^{IV} ($S=1/2$, $g_{\text{Nb}^{\text{IV}}} = 1.99$) のスピンの反平行に配列したフェリ磁性体の場合の計算値 $7.7 \mu_B$ と一致していた。また、UV-vis スペクトルでは、光照射により $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ の ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$ 、 ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ の吸収が減少していることが確認され、 ${}^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルでは光照射による $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ ピークの減少および $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ピークの増加が観測されたことから、観測された光磁性現象は、 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ から $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ への光誘起スピントスオーバーに基づくことが示唆された。

FeNb(4-pyoxm)錯体の光誘起強磁性現象は、次のようなスキームで説明できる。光照射前の低温相は、常磁性イオンの Nb^{IV} ($S=1/2$) と反磁性イオンの $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ ($S=0$) が交互にシアノ基を介して架橋されているため、系としては常磁性を示している。一方、473 nm 光を照射すると、基底状態 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}$ ${}^1\text{A}_1$ から 1 重項励起状態である ${}^1\text{T}_2$ (または ${}^1\text{T}_1$) へと励起され、そのうちの一部が 3 重項状態の ${}^3\text{T}_2$ および ${}^3\text{T}_1$ を経て準安定相の 5 重項状態の $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ${}^5\text{T}_2$ へと転移する (図 2a)。準安定相である光誘起相では、光照射によって生じた $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ ($S=2$) のスピンの隣接した Nb^{IV} ($S=1/2$) のスピンのシアノ基を介した超交換相互作用によって反強磁性的に配列し、自発磁化を生じたと考えられる(図 2b)。なお、 $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ と Nb^{IV} の超交換相互作用定数 (J_{ex}) は -6.9 cm^{-1} であり、スピントスオーバー錯体としてはかなり大きな値である。このような光誘起スピントスオーバー強磁性の観測は本錯体が初めてである。

3. ヘキサシアノ金属錯体における湿度応答型磁性とスピンイオニクス^[3-6]

面心立方構造をとるプルシアンブルー類似体には主に 2 種類の結晶構造がある。一つは空間群 $Fm\bar{3}m$ の $M_A^{\text{II}}[M_B^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (M_A , M_B は遷移金属イオン)、もう一つは $F\bar{4}3m$ の

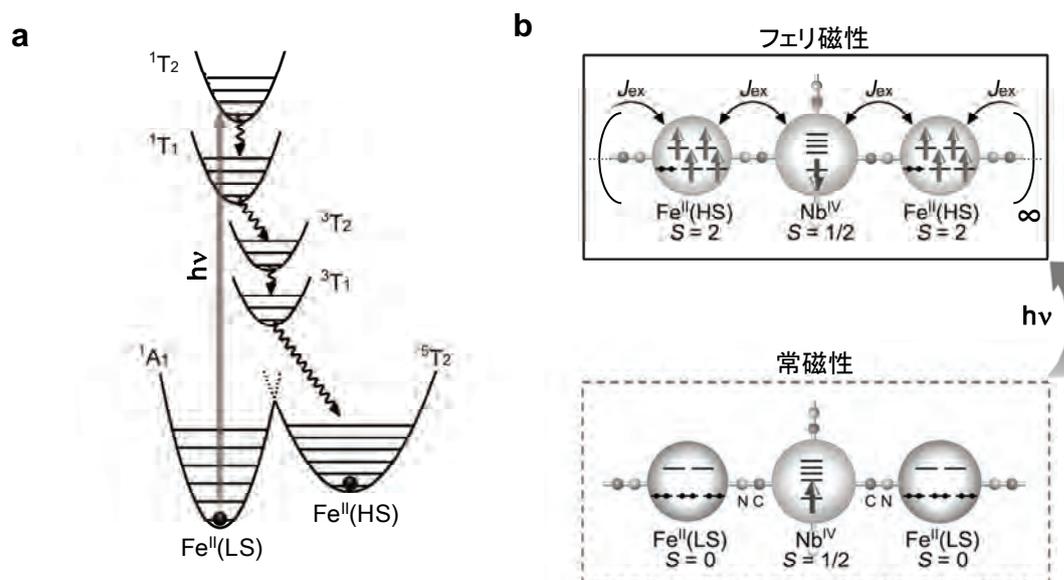


図 2: FeNb(4-pyoxm)シアン錯体における光スピントスオーバー強磁性のメカニズム。(a) 光誘起スピントスオーバー現象の概念図。(b) 光誘起自発磁化の発現メカニズム。

$A^I M_A^{II} [M_B^{III}(\text{CN})_6]$ (A はアルカリカチオン) である。 $M_A[M_B(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ は電荷的中和を保つため $[M_B(\text{CN})_6]$ の欠損があり、 M_A イオンに配位した配位水と空隙中に結晶水が存在する。我々はこれまでに、 $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ において湿度応答型磁性を報告している。本研究では、この $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ において室温で $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という超イオン伝導性を観測した。また、 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ において、イオン伝導性と磁気オーダリング間の干渉効果が観測された。著者らはこれまでに強誘電-強磁性に関する例を報告してきたが、このようなイオン伝導性と磁気オーダリング間の干渉効果の観測は、集積型禁則錯体磁性体ならでの大きな優位性だと考えている。

$\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の複素インピーダンス測定および Cole-Cole プロット解析の結果、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という高い伝導度 (σ) を示すことが判明した (293 K, 100% RH)。温度を上げると σ 値はさらに高くなり、308 K では $1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。このときの活性化エネルギーを $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1} プロットより求めると、0.22 eV であった。また、湿度を下げると σ 値は減少し、例えば 8% RH では $3.2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ という値を示した。

次に、 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の複素インピーダンス測定を行ったところ、 $\sigma = 1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という高い値が観測された (293 K, 100% RH) (図3a)。 $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1} プロットより活性化エネルギーを求めると、313 K ($= T_f$) を境に高温側と低温側でそれぞれ 0.10 eV および 0.19 eV という異なる値をとることが判明した (図3b)。また、この T_f は $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の T_C と一致していた。赤外 (IR) 吸収スペクトルの温度依存性を調べた結果、 T_f を境に CN 伸縮振動と OH 伸縮振動のピーク強度が変化しており、粉末 X 線結晶構造解析 (XRD) では、面心立方構造の格子定数が T_f 近傍で急激に変化していることが分かった。

Co[Cr(CN)₆]_{2/3}·zH₂OとV[Cr(CN)₆]_{2/3}·zH₂Oが示した高い伝導度は、超イオン伝導に分類される ($\sigma > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)。これらの超イオン伝導の発現メカニズムは、次のように説明できる。結晶中、 $[M_B(\text{CN})_6]^{3-}$ 欠陥サイトには M_A イオンに配位した配位水が、空隙には結晶水が存在する。 M_A イオンはルイス酸の役割を果たし、配位水および結晶水からなる水素結合の3次元ネットワークが、プロトン伝導経路を形成したと考えられる (図3c)。すなわち、Grotthus機構によるプロトン伝導メカニズムである。また、V[Cr(CN)₆]_{2/3}·zH₂Oで観測された磁気イオン伝導の干渉効果は、 T_C 以下では磁気オーダリングによる磁歪が誘起され、 M_B -CN- M_A のフレームワークが僅かに歪むことにより水素結合の3次元ネットワークに影響を与えたと考えられる。イオン伝導性と磁気オーダリングの間の干渉効果が観測されたのは、本例が初めてである。このような干渉効果は、“スピンイオニクス”という新たな学術分野の可能性を秘めていると期待している。

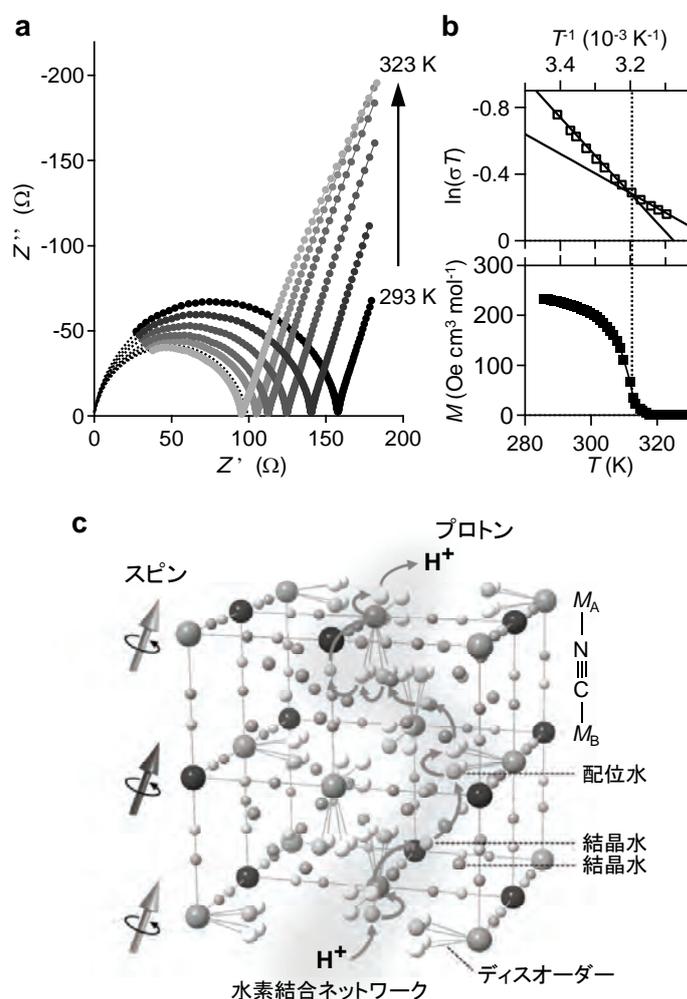


図 3: VCr ヘキサシアノ金属錯体におけるスピンイオニクス現象。(a) 複素インピーダンスの実部 (Z') vs 虚部 (Z'') プロット。100% RH における (b) $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1} プロットと (c) 磁化温度曲線。

4. イプシロン型-酸化鉄ナノ微粒子の巨大保磁力と高周波電波吸収特性^[7-11]

酸化鉄はフェライト磁性体の基礎的な物質であり、学術的にも産業的にも大変応用の上でも重要な材料である。 Fe_2O_3 は、通常の温度・圧力において、 α -、 β -、 γ -、 ε - Fe_2O_3 という4種類の結晶構造が存在することが報告されている。そのうち、 α - Fe_2O_3 は赤色顔料、 γ - Fe_2O_3 は磁気記録材料などとして広く用いられ、多くの研究がなされている。その一方で、 ε - Fe_2O_3 と β - Fe_2O_3 は報告が極めて稀で、詳しい物性も明らかにされていなかった。筆者らは近年、化学的合成手法を駆使したナノ微粒子合成により、単相の ε - Fe_2O_3 を得ることに初めて成功した。その結果、 ε - Fe_2O_3 が室温で20 キロエルンステッド (kOe) という金属酸化物最大の保磁力を示すなど、様々な興味深い磁気特性を示すことを見出したので本稿で紹介する。

ε - Fe_2O_3 ナノ微粒子は、逆ミセル法とゾルーゲル法を組み合わせ化学的手法によって得られる。 ε - Fe_2O_3 の結晶構造は斜方晶系であり(図4a)、4つの非等価鉄サイト(Fe1-Fe4)がある。そのうちFe1, Fe2, Fe3には6個の酸素イオンが配位しており、Fe4には4個の酸素イオンが配位している。この ε - Fe_2O_3 の磁気特性を調べると、 $T_c = 495$ Kの強磁性体であった。室温において ε - Fe_2O_3 は図4bに示すような磁気ヒステリシスを示し、保磁力は $H_c = 20$ kOeという極めて大きな値を示した。この値は、従来知られていた金属酸化物磁性材料の最大の保磁力($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: $H_c = 6$ kOe)の3倍の大きさで

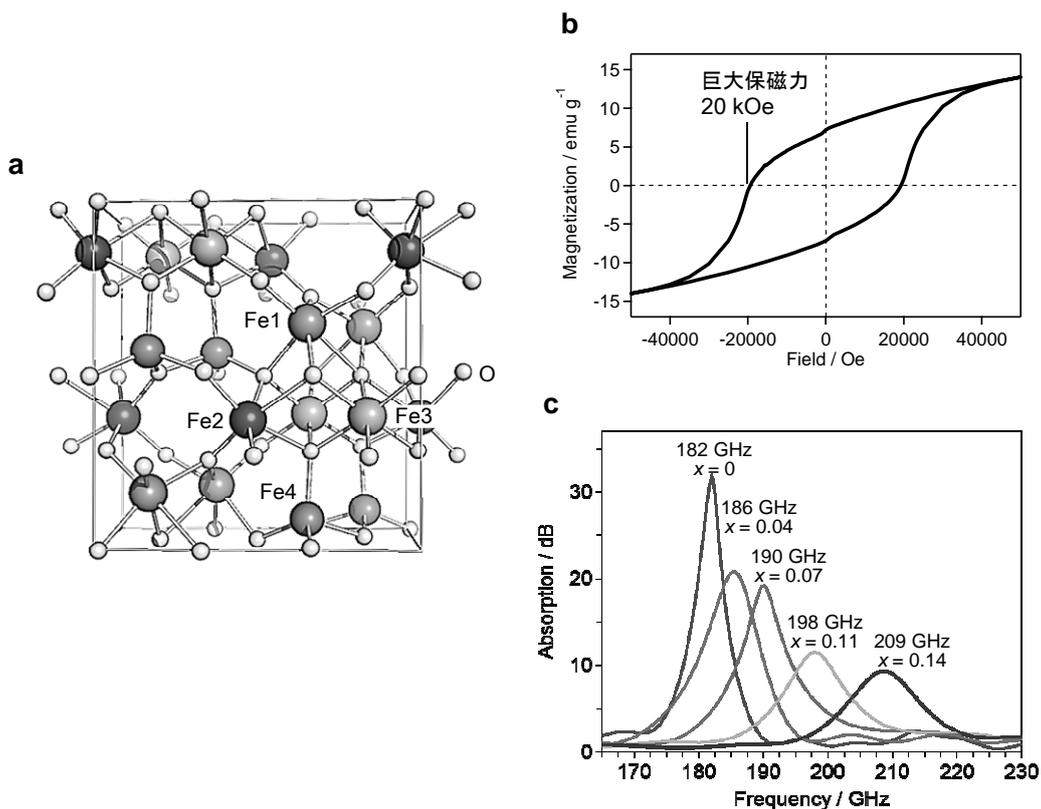


図 4: イプシロン型-酸化鉄における巨大保磁力と高周波電波吸収特性。(a) イプシロン型-酸化鉄の結晶構造。(b) イプシロン型-酸化鉄の室温における磁気ヒステリシスループ。(c) Rh 置換型イプシロン型-酸化鉄(ε - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$)のミリ波吸収特性。

ある。また、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の鉄イオン (Fe^{3+}) の一部を、他の金属イオン(例えば、 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} など)で置換することも可能である。 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\epsilon\text{-M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、自然共鳴によって高周波ミリ波領域の電磁波を吸収する特性を示す。自然共鳴周波数は金属種や置換量により変化し、例えば、ガリウム置換型 $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は 35 GHz ~ 147 GHz の領域に、アルミニウム置換型 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ では 112 GHz から 182 GHz の高周波ミリ波領域に、世界最高周波数の自然共鳴を示す。80 GHz を超えるような高い周波数領域に自然共鳴を示す磁性材料は、この材料が初めてである。また、ごく最近、ロジウム置換型の $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ よりも高い周波数(209 GHz)で共鳴することを見出しており (図 4c)、注目を集めている。

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および金属置換型 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が示すミリ波吸収特性は、次世代高速無線通信における電磁波吸収材料として有用であると期待される。また、磁気双極子遷移によるミリ波直線偏光の回転角および楕円率を変換するファラデー効果も観測しており、サブテラヘルツ磁気分光という学術的な観点からも、ミリ波アイソレーターやミリ波サーキュレーターという応用の観点からも、今後の展開が期待される。

5. 室温で光可逆な金属-半導体相転移を示す新種の金属酸化物・ラムダ型-五酸化三チタン^[12]

光誘起相転移材料の開発は、学術的にも産業的にも重要な課題の一つである。現在市販されている DVD およびブルーレイディスクなどには、カルコゲン化合物 (例: GeSbTe) が用いられている。カルコゲン化合物は光記録材料として成功した材料であるが、高価で希少な元素から成るという点がある。これまでに、種々の材料が次世代光メモリー記録媒体として研究されてきたが、筆者らは、新種の金属酸化物であるラムダ型-五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) を新規に合成し、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が室温で可逆的な光誘起金属-半導体転移を示すことを見出した。室温で光誘起相転移を示す金属酸化物は、これが最初の例である。

$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は、逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせた合成手法によって得られた。TEM 像より、 SiO_2 マトリックスに分散した 21 ± 11 nm の Ti_3O_5 ナノ結晶が観測された。 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の結晶構造は単斜晶系 (空間群 $C2/m$) であり (図 5a)、既報の Ti_3O_5 のいずれの結晶構造 (α 、 β 、 γ 、 δ 相) とも異なっていたため、この相を λ 相と名付けた。また、光触媒として用いられているアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子 (粒径 7 nm) を水素雰囲気下で焼成した場合にも、この $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が生成することがわかった。この焼成で得られた場合は、 25 ± 15 nm のナノ結晶が集積した 2 ± 0.5 μm のフレーク型粉末であった。XRD パターンの温度依存性より、温度上昇につれて、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は $Cmcm$ の結晶構造の $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ へと変化した。また、640 K まで加熱しその後 300 K まで冷却すると、 $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ が $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ に戻ることを確認した。なお、示差走査熱量測定より、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ と $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の間の相転移は、2 次の相転移であることが示された。

フレーク型 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の磁化率の温度依存性を測定すると、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は測定温度全域で金属的伝導によるパウリ常磁性を示した。原子間力顕微鏡を用いた電流-電圧曲線より電気伝導度は 3×10^1 S cm^{-1} であった。また、反射スペクトル測定から、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は紫外から赤外の波長領域にわたり金属的吸収帯を示した。一方、インピーダンス測定と反射率スペクトルより、 $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ は $\sigma = 3 \times 10^{-2}$ S cm^{-1} で、0.14 eV のバンドギャップを持つ半導体であることが示唆された。

フレック型 λ - Ti_3O_5 に室温で532 nmのナノ秒レーザー光を照射すると、照射された領域は黒色から茶色へと変化した。一方、410 nmのレーザー光 ($8 \times 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$) を照射すると、照射スポットが黒色に戻った。532 nmと410 nmを交互に繰り返し照射することにより、これらの色変化は可逆的に観測された。XRDパターンより、茶色の領域は β 相に帰属され、黒色から茶色への変化は λ - Ti_3O_5 から β - Ti_3O_5 への転移であることが判明した。同様な相転移は、他の波長のナノ秒パルスレーザー光(355または1064 nm)の照射によっても引き起こされることを確認している。 β - $\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \lambda$ - Ti_3O_5 のレーザーパワー密度の閾値は $2.7 \times 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ 、一方、 λ - $\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - Ti_3O_5 は $6.9 \times 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ であった(図5b)。このような明確なレーザーパワー密度の閾値の存在は、光励起サイトとその隣接サイト間に協同的な相互作用が働いていることを示唆している。なお、観測されたレーザーパワー密度の閾値は、DVDで使用されているレーザーパワー密度とほぼ同程度であり、実用上かなり有益であると考えられている。また、観測された光誘起相転移のメカニズムを理解するため、 Ti_3O_5 の熱力学的エネルギーを平均場モデルを用いて計算した。その結果、光誘起金属-半導体転移は、熱力学的にエネルギーの極小状態にトラップされた準安定相である λ - Ti_3O_5 から、真の安定相である β - Ti_3O_5 へ

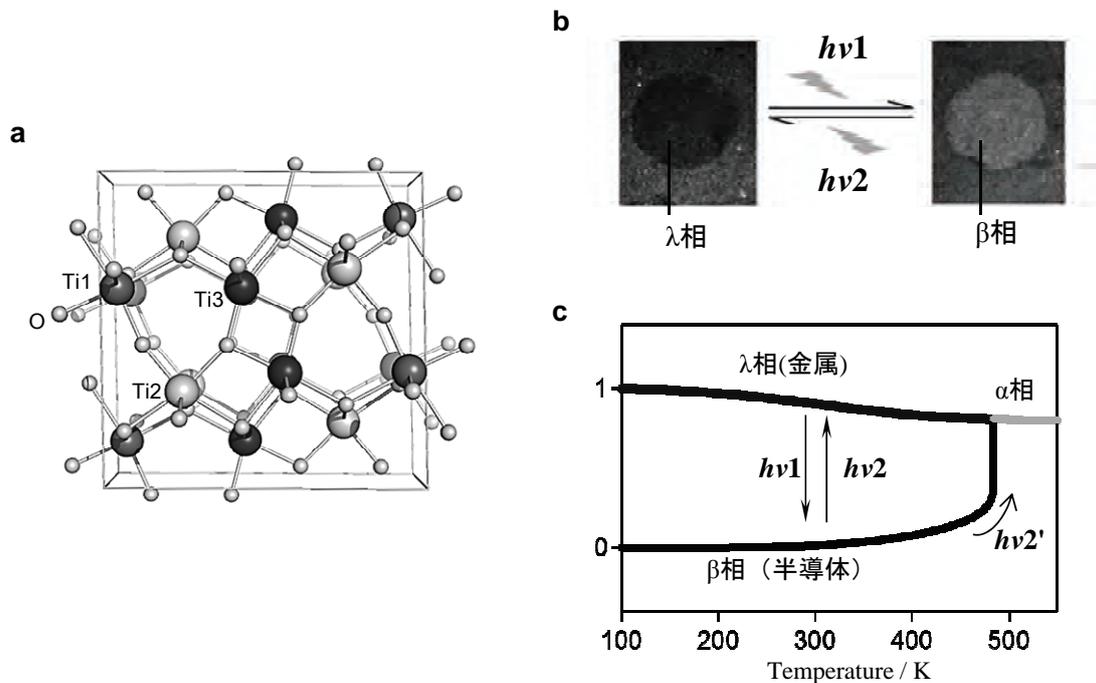


図5: ラムダ型五酸化三チタン(λ - Ti_3O_5)における光可逆金属-半導体相転移。(a) λ - Ti_3O_5 の結晶構造。(b) λ 相 \leftrightarrow β 相の光可逆相転移の色変化。 λ 相と β 相の混合物($\lambda/\beta = 2/1$)に、光強度 $2.7 \times 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ (左) および $6.9 \times 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ (右) の1ショットパルスレーザー光を照射した。(c) λ - Ti_3O_5 における光可逆相転移現象のメカニズム模式図。 λ 相から β 相への光誘起相転移は、準安定相から安定相への相転移による ($h\nu_1$)。 β 相から λ 相への光誘起相転移は、パルスレーザー光により逆相転移するか ($h\nu_2$)、または連続光により α 相を介して光熱効果で λ 相へ転移する ($h\nu_2'$)。

の、光照射による相転移によると示唆された (図 5c)。 λ - Ti_3O_5 は、実用の光記録システムのための動作条件を満たしている上に、安価に合成することが可能であり、次世代記録材料に有望であると期待されている。

6. 最後に

筆者らはこれまでに、様々な新規機能性金属錯体を合成してきた。集積型金属錯体は、新規な機能材料を模索するためのモデル物質として優れた系である。これらの長年にわたる研究により得た知見を金属酸化物系へと展開することにより、酸化鉄系では 20 kOe という大きな保磁力を示すイプシロン型-酸化鉄ナノ微粒子を合成し、さらに、ミリ波領域での優れた吸収特性を見出した。イプシロン型-酸化鉄ナノ微粒子は化学的安定性、絶縁性、取り扱いが容易といった実用性に優れており、次世代高密度磁気記録材料や電磁波吸収体としての応用など、フェライト磁石の応用を大きく広げるものと期待される。また、酸化チタン系ではラムダ型-五酸化三チタンナノ微粒子という新種の金属酸化物を合成し、金属酸化物として初めての室温光可逆相転移を見出した。ラムダ型-五酸化三チタンナノ微粒子は、現在使用されている光記録の動作条件 (動作温度、書き込み光波長、光強度閾値など) を満たしており、次世代の超高密度光記憶材料としての可能性を秘めた材料であるといえる。 ϵ - Fe_2O_3 や λ - Ti_3O_5 は、埋蔵量が豊富な鉄やチタンの単純な酸化物であるため耐久性に優れている。またレアメタルを使わず経済的コストも低いため、その応用展開が期待されており、多くの国内メーカーと共に開発研究に取り組んでいる。

謝辞

本稿で紹介した著者の磁気化学研究は、故山内清語先生に時間分解 ESR をご教示頂き、時間分解 ENDOR 法を開発したところから出発しています。この場を借りて深く感謝を申し上げますとともに、心よりご冥福をお祈り申し上げます。

参考文献

- [1] S. Ohkoshi and H. Tokoro, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1749 (2012).
- [2] S. Ohkoshi, et al., *Nature Chemistry*, **3**, 564 (2011).
- [3] S. Ohkoshi, et al., *Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
- [4] S. Ohkoshi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3238 (2007).
- [5] E. Pardo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8356 (2012).
- [6] S. Ohkoshi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6620 (2010).
- [7] J. Jin, et al., *Adv. Mater.*, **16**, 48 (2004).
- [8] S. Sakurai, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18299 (2009).
- [9] S. Ohkoshi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8392 (2007).
- [10] A. Namai, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1170 (2009).
- [11] A. Namai, et al., *Nature Communications*, **3**, 1035 (2012).
- [12] S. Ohkoshi, et al., *Nature Chemistry*, **2**, 539 (2010).

複合系の光機能研究会シンポジウム 山内清語先生を偲ぶ会 報告

((独)物質・材料研究機構 NIMS) 高井 淳朗
(TAKAI.Atsumuro@nims.go.jp)

平成25年2月9日(土)、東京大学理学部化学本館五階講堂(東京都文京区本郷)にて上記シンポジウム「複合系の光機能と電子スピン科学」が開催された。シンポジウムは、複合系の光機能研究会の石田斉会長(北里大)、ならびに大越研究室の皆様を中心に企画・運営され、研究会内外から60名以上の参加者が集まった。

プログラムは、以下に示す。シンポジウムに先立ち、石田会長および石谷治先生(東工大)が、昨年九月に逝去された山内清語先生(東北大)を偲ぶメッセージを述べられた。山内先生が残されたスピン科学への業績の膨大さと、様々な研究者から慕われた人望の厚さを再認識した。



その後、五名の研究者により最先端の研究成果が発表された。石井和之先生(東大)は、 π 電子軌道角運動というマイクロな回転によるポルフィリン集積体の磁気キラル二色性の発現、またマクロな回転運動によるらせん状超分子構造の誘起など、幅広く興味深いトピックスを紹介された。浅野素子先生(首都大東京)は、一方に常磁性金属を導入したポルフィリン二量体を合成し、常磁性金属ポルフィリンからの発光挙動について、リンカーや励起状態のエネルギーレベルが及ぼす影響を綿密に解明された。石井あゆみ先生(桐蔭横浜大)は、光電変換デバイスにおける無機半導体(酸化チタン)層と有機半導体(ペリレンなど)層との間に金属錯体層を形成させることで、見事にデバイスの性能を向上させていた。大庭裕範先生は(東北大)、パルスFT-ESRの成り立ちと開発から常磁性種を利用したタンパクの構造解析に至るまで、数式を交えながら非常に丁寧に講演された。大越慎一先生(東大)は、新規な磁気材料の構築やミリ波吸収特性など、その幅広い活躍の礎となるスピン科学について、自身の経歴を踏まえながら、わかりやすく解説された。最後に、喜多村昇先生(北大)が本シンポジウムの総括と、山内先生との思い出を述べられ、閉会した。

いずれの発表も予定時間を大幅に上回り、活発な議論がなされた。議論の内容も質が高く、若手としては大いに刺激を受けると同時に、本研究会の基盤の厚みを感じた。

プログラム

- 13:00 – 13:10 開会の挨拶 石田 斉(北里大院理)
 13:10 – 13:20 山内清語先生を偲んで 石谷 治(東工大院理工)
 13:20 – 13:40 座長 長谷川 靖哉(北大院工)
 回転に着目した光機能化学……………石井 和之(東大生産研)
 13:40 – 14:00 座長 高井 淳朗(NIMS)

リザーバー機構による常磁性発光種の長寿命化……………浅野 素子(首都大東京)

14:00 – 14:20 座長 加藤 昌子(北大院理)
有機-無機ハイブリッド構造を有する光電変換デバイスの創製と高機能化
……………石井 あゆみ(桐蔭横浜大)

14:20 – 14:30 休憩

14:30 – 14:55 座長 野崎 浩一(富山大院理)
パルス FT-ESR の光化学反応への応用……………大庭 裕範(東北大多元研)

14:55 – 15:20 座長 瀬川 浩司(東大先端研)
ESR および超伝導干渉素子計を用いた磁気化学研究
……………大越 慎一(東大院理)

15:20 – 15:30 閉会の挨拶 喜多村 昇(北大院理)

シンポジウムの後、上野駅前のレストランに場所を移し、本研究会および若手の会会員による「山内清語先生を偲ぶ会」を開催した。同会は、石田会長と若手の会代表および OB/OG が中心となって準備を進め、40名を越える参加者が集まった。山内先生のお席も設け、写真や差し入れられた花束、日本酒が置かれた。

山内先生への献杯後、まず若手会員が「配位光 夏の学校」での山内校長との思い出を中心に話した。続いて、山内研秘書の鈴木さん、研究会員が各々思い思いに山内先生にまつわるエピソードを披露した。鈴木さんは、松島の旅館での不思議な体験を話した後、その時に撮影した月や朝日の写真を配って下さった。参加者の話を聞きながら、若手の会が作製した山内先生へのメッセージブックを回覧し、たくさんの手書きのメッセージを書き加えてもらった。最後に、そのメッセージブックを大庭先生にお預けした。偲ぶ会とはいえ、宴会の好きだった山内先生らしく、終始明るい雰囲気飲み会であった。山内先生もどこかで一緒に楽しんで下さったものと信じている。

最後に、山内清語先生が残して下さった業績と人の輪を胸に刻み、謹んで山内先生のご冥福をお祈り申し上げます。





第 25 回配位化合物の光化学討論会

主 催 複合系の光機能研究会

共 催 日本化学会、光化学協会、錯体化学会

会 期 2013年8月5日(月)～7日(水)

会 場 唐津ロイヤルホテル(〒847-0017 佐賀県唐津市東唐津4-9-20)

発表申込締切 ~~5月17日(金)~~ 6月14日(金)に延期しました。

予稿原稿締切 ~~6月14日(金)~~ 7月5日(金)に延期しました。

参加登録予約申込締切 6月14日(金)

討論主題 広い意味での配位化合物の光化学・光物理(光反応、発光、励起状態、光誘起物性等を含む)に関する基礎及び応用研究

発表形式 A:口頭発表(25分)、B:口頭発表(18分)、C:ポスター発表、D:招待講演(口頭発表Aは学部学生に容易に理解できる5分程度の序論を含む)

発表申込方法 下記WEBサイトより1)氏名(ふりがな)、2)所属、3)連絡先(所属住所、電話番号、E-mail)、4)発表者の一般・学生の別、5)発表タイトル、6)希望する発表形式(A～C)、7)Cの場合、ポスター賞審査希望(学生に限る)の有無、を明記してご登録下さい。

参加登録費 一般35,000円(37,000円)、学生25,000円(27,000円)、要旨集・2泊3日宿泊朝夕食事代込。()内は6月15日(土)以降の金額。

懇親会 8月6日(火)会費は参加費に含まれる。

参加登録予約申込方法 下記WEBサイトより1)氏名(ふりがな)、2)所属、3)連絡先(所属住所、電話番号、E-mail)、4)一般・学生の別、5)発表申込の有無を明記してご登録頂き、郵便振替口座「第25回配位化合物の光化学討論会事務局」(郵便局からの振込 口座番号:01770-8-72598、他行等からの振込 店名:一七九(179)店 預金種目:当座 口座番号:0072598)へ6月14日(金)までにご送金下さい。

申込先/問合せ先 812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学大学院理学研究院化学部門 酒井研究室 酒井 健(スタッフ:大山明子) 電話/FAX(092)642-2596
E-mail:haiihikari25@chem.kyushu-univ.jp

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/Conferences/haiihikari25/index.html>





第9回 配位化合物の光化学討論会夏の学校

主催：複合系の光機能研究会 若手の会

共催：複合系の光機能研究会

日時：2013年8月7日(水)13時(予定)～8日(木)12時(予定)(一泊二食合宿方式)

場所：唐津市国民宿舎 虹の松原ホテル

〒847-0017 佐賀県唐津市東唐津4丁目

電話 0955-73-9111 <http://www.karatsu.niji.jp/>

対象：大学院生(分野・学年を問わず) 35名(ただし、1研究室4名まで)

講師：

坪村 太郎 先生(成蹊大院理工)

「円偏光発光－基礎と応用－」

八木 政行 先生(新潟大院自然科学系)

「金属錯体の多電子酸化還元触媒反応」

※ 詳細は、若手の会ホームページに随時更新します。

<https://sites.google.com/site/coordphotochem/home>



「配位化合物の光化学討論会 夏の学校」のテキスト

『配位化合物の電子状態と光物理』(2010年 三共出版)は絶賛発売中。

定価4,935円(本体4,700円)

東北大学教授 山内清語・富山大学教授 野崎・浩一 編著

石井和之・長谷川靖哉・速水真也・浅野素子・小堀康博 著

配位化合物は近年、有機ELや有機太陽電池など様々な実用デバイスへの応用が注目され、益々その重要性が認識されるようになっていっている。本書は配位化合物の光学的、磁氣的、分光学的性質やその起源を理解するための基礎理論が、どのようなモデルに基づいて、どのような道筋で導出されたのかを解説した。これから学ぼうとする大学院生や、材料開発に携わる研究者に最適。



編集後記

ようやく、複合系の光機能研究会ニュースレターの創刊号が完成しました。創刊号が、山内清語先生の追悼号になってしまいましたが、山内先生を偲ぶ会にあわせて開催した研究会シンポジウム講演者に御寄稿いただいたおかげで、重厚なニュースレターを作ることができました。また、山内先生への追悼文を徳丸先生に、シンポジウムと偲ぶ会の報告を若手の会OBの高井さんに執筆いただきました。特に高井さんには、アメリカ留学直前の忙しい時期に、偲ぶ会のお世話もしていただき、大変お世話になりました。この場をお借りして感謝申し上げます。

ニュースレターの編集方針としては、執筆者の皆さんが「気楽に」書いて下さることを目指しましたが、実際にはかなり力を入れていただく結果になりました。今後はこのニュースレターが、もう少し気楽に情報発信、情報交換が出来る媒体に育っていつてくれればと願っています。

実は、5年ほど前に一度、研究会メンバーから「ニュースレターを作ろう」という提案がありましたが、そのときは大変なのではないかななどの否定的な意見もあって、それ以上は検討されずに終わってしまいました。編集の中で最も大変な作業は、査読です。如何に著名な先生が書かれた原稿でも、同一分野の研究者の間で査読をすることによって、より正確なものになると思われます。そこで、今回の複合系の光機能研究会ニュースレター創刊にあたっては、発行初期にファイルにパスワードをかけて、研究会メンバーのみが読めるようにします。数カ月程度の期間、研究会メンバー全員で査読したのち、必要であれば修正し、最終的にはパスワードを解除する予定です。パスワードがかかっているニュースレターをお読みの読者の方は、査読は終了しているをご理解いただければ幸いです。

今後は、年に2回の発行を目指しており、今秋にはNo. 2を発行したいと考えています。今回は編集の一部を倉持悠輔氏(北里大学)に手伝っていただきました。今後、研究会の活動としてニュースレター発行が軌道に乗っていくことを期待しています。

(石田 斉)

