

## シクロピレニレンのラジカルイオンの電子状態の検討

産研励起分子化学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>、京大化研<sup>c</sup>

藤塚 守<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、岩本貴寛<sup>c</sup>、茅原栄一<sup>c</sup>、山子 茂<sup>c</sup>、真嶋哲朗<sup>a</sup>

Radical Ions of Cyclopyrenylene: Comparison of Spectral Properties with Cycloparaphenylene

Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>,  
Institute for Chemical Research, Kyoto University<sup>c</sup>

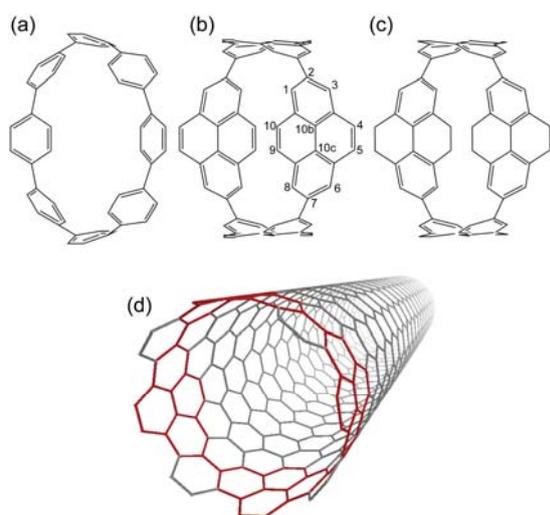
Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Takahiro Iwamoto<sup>c</sup>, Eiichi Kayahara<sup>c</sup>, Shigeru Yamago<sup>c</sup>, Tetsuro Majima<sup>a</sup>

Hoop-shaped  $\pi$ -conjugated molecules have attracted much attention. In this study, the radical ions of [4]cyclo-2,7-pyrenylene ([4]CPY), a cyclic tetramer of pyrene, and [4]cyclo-4,5,9,10-tetrahydro-2,7-pyrenylene ([4]CHPY) were investigated using radiation chemical methods, namely,  $\gamma$ -ray radiolysis and pulse radiolysis. The absorption spectra of the radical ions of [4]CPY and [4]CHPY showed clear peaks in the near-IR and UV-visible regions similar to those of [8]cycloparaphenylene ([8]CPP). Theoretical calculations using time-dependent density functional theory provided reasonable assignments of the observed absorption bands. It was indicated that the C4-C5 and C9-C10 ethylene bonds of [4]CHPY do not contribute to the electronic transitions, resulting in absorption spectra similar to those of [8]CPP. On the other hand, it was confirmed that the allowed electronic transitions of the radical ions of [4]CPY are different from those of the radical ions of [4]CHPY and [8]CPP.

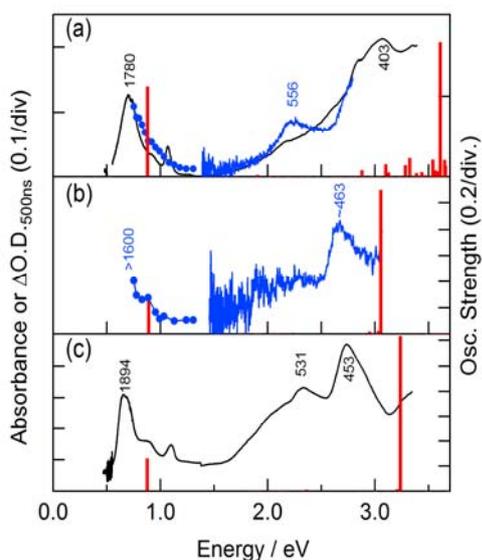
環状 $\pi$ -共役オリゴマーであるcycloparaphenylene ([*n*]CPP, Fig. 1a)は高度にひずんだ構造に由来する興味深い種々の物性を示すことから広く関心を集めている。<sup>1,2</sup> 近年、pyreneを構成単位とした環状 $\pi$ -共役オリゴマーである[4]cyclo-2,7-pyrenylene ([4]CPY, Fig. 1b) および [4]cyclo-4,5,9,10-tetrahydro-2,7-

pyrenylene ([4]CHPY, Fig. 1c)の合成が報告された。[4]CPYは[8]CPPと同等の径を有し、ともに(8,8)arm-chair型carbon nanotubeの一部とみなせることから(Fig. 1d)、電導材料ならびに超分子への展開が期待される。これらの諸物性の解明にはラジカルイオン種の電子状態に関する知見が重要である。すでにわれわれは、[*n*]CPPラジカルイオン種のスペクトルならびに電子状態を報告した。<sup>2</sup> これに関連して、[4]CPYと[4]CHPYの放射線化学反応によるラジカルイオンについて検討し、新たな知見を得たので報告する。<sup>3</sup>

Fig. 2a, cに $\gamma$ -線照射により得られたBuCl低温マトリックス中の[4]CPYと[8]CPPラジカルカチオン([4]CPY<sup>•+</sup>と[8]CPP<sup>•+</sup>)の吸収スペクトルを示す。[4]CHPYはBuCl低温マトリックスへの溶解性が不十分のためそのラジカルカチオン([4]CHPY<sup>•+</sup>)の吸収は観測されなかった。一方、DCE中の[4]CPYと[4]CHPYのパルスラジオリシスにおいて、それらのラジカルカチオン([4]CPY<sup>•+</sup>と[4]CHPY<sup>•+</sup>)の過渡吸収スペクトルを観測した(Fig. 2a, b)。いずれの場合も近赤外領域(1600-1900 nm)ならびに可視域(400-460



**Fig. 1.** Molecular structures of (a) [8]CPP, (b) [4]CPY, (c) [4]CHPY, and (d) (8,8) arm-chair carbon nanotube. In (d) the [4]CPY unit is indicated by red.

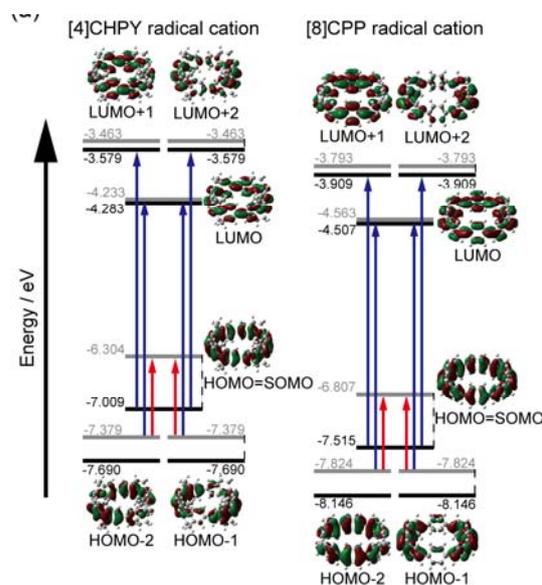


**Fig. 2.** Absorption spectra of the radical cations of (a) [4]CPY, (b) [4]CHPY, and (c) [8]CPP. Spectra obtained by  $\gamma$ -ray irradiation are indicated by black, while transient absorption spectra during pulse radiolysis are indicated by blue. Numbers near absorption peaks indicate peak positions in nm unit. Bars indicate oscillator strengths of radical cations by TDDFT.

nm)に明瞭な吸収帯を示すことが確認された。

同様に[4]CPYと[4]CHPYのMTHF低温マトリックスの $\gamma$ 線照射、およびDMF溶液のパルスラジオリシスによる過渡吸収測定により [4]CPY $^{\bullet+}$ と[4]CHPY $^{\bullet+}$ の吸収スペクトルを観測し、これらを[8]CPP $^{\bullet+}$ と比較した。いずれのラジカルアニオンにおいても近赤外領域と可視域の吸収帯が確認された。

ラジカルイオン種の吸収帯の帰属を目的とし、(U)B3LYP/6-31G(d)レベルのTDDFT計算を行ったところ、[4]CHPY $^{\bullet+}$ の近赤外領域の吸収は縮退したHOMO-1およびHOMO-2からHOMOへの遷移であり、可視域の吸収はHOMO-1およびHOMO-2からLUMOへの遷移とHOMOから縮退したLUMO+1とLUMO+2への遷移であることが確認され、これらの吸収は本質的に[8]CPP $^{\bullet+}$ の吸収と同一であり、C4-C5およびC9-C10 ethylene bondが電子遷移には寄与しないことが確認された。[4]CHPYと[8]CPPの電子遷移の一致はラジカルアニオンでも確認された。



**Fig. 3.** Energy levels and MO patterns of radical cation of [4]CHPY and [8]CPP calculated at UB3LYP/6-31G(d) level assuming  $C_2$  and  $D_{4d}$  symmetries, respectively. Numbers indicate energy levels in eV unit. MO levels for  $\alpha$  and  $\beta$  electrons are indicated by black and gray, respectively. Main transitions, which provide the near-IR and UV bands are indicated by red and blue arrows, respectively.

一方、[4]CPY $^{\bullet+}$ の近赤外領域の吸収は縮退したHOMO-5とHOMO-6からHOMOへの遷移であり、 $D_1$ ではなく $D_4$ 状態生成に対応することが確認された。一方、可視域の吸収はHOMO-4からLUMO+2とLUMO+3への遷移であることが確認された。以上のように遷移に寄与するMOは異なるものの、これらのMOパターンは[8]CPPのものと同様であることが確認された。同様にラジカルアニオンにおいても、パターンが類似したMO間の遷移が近赤外ならびに可視域の吸収帯に寄与していることが確認された。

#### Reference

- 1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14585.
- 2) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 2302.
- 3) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. A.* **119** (2015) 4136.

# 先端マイクロ波分光による有機エレクトロニクス材料の基礎物性研究

工学研究科・応用化学専攻

熊野正孝、大賀光、佐伯昭紀\*

Fundamental Property of Organic Electronic Materials Studied by Advanced Microwave Spectroscopy

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering

Masataka Kumano, Hikaru Oga, Akinori Saeki\*

The intriguing photoactive features of organic-inorganic hybrid perovskites have enabled the preparation of a new class of highly efficient solar cells. However, the fundamental properties, upon which the performance of these devices is based, are currently under-explored, making their elucidation a vital issue. Herein, we have investigated the local mobility, recombination, and energetic landscape of charge carriers in a prototype  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite (PVK) using a time-resolved microwave conductivity (TRMC) technique. Modulating the microwave frequency from 9 GHz toward 23 GHz allowed us to determine the intrinsic mobilities of each PVK sample ( $60\text{--}75\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), which were mostly independent of the mesoporous scaffold. Our study provides a basis for understanding perovskite solar cell operation, while highlighting the importance of the mesoporous layer and the perovskite fabrication process.

次世代再生可能エネルギーの一翼を担うべく、柔軟性・軽量性・製造コストに優れた有機太陽電池の実用化を目指した研究が世界各国で行われている。2012年に酸化チタン・有機無機ペロブスカイト膜・ホール輸送薄膜から成るハイブリッド型太陽電池が登場し(図1)、2015年には最高変換効率は20%まで上昇した。この太陽電池は色素増感太陽電池の優れた光電変換能を有しながら有機薄膜太陽電池のように全固体型であり、色素増感太陽電池の時にボトルネックであった開放電圧のロスが非常に小さい特徴を持つ。しかし、有機無機ハイブリッド・ペロブスカイトの光電物性は未だ不明な点が多く、高効率化と併せて活発な研究が行われている。

我々は、これまで開発してきた光励起・時間分解マイクロ波伝導度(FP-TRMC)法<sup>[1-3]</sup>のさらなる深化に

向け、近年、通常のマイクロ波周波数(9 GHz)に加えて、高周波数(15, 23, 34 GHz)の回路を設計・開発し、GHz周波数変調測定システムを構築した(図2)<sup>[4]</sup>。これまでの評価では実部のみに着目して電荷キャリア移動度評価や太陽電池開発に利用してきたが、実虚部から成る複素伝導度を上述のGHz周波数変調法と組み合わせることで、電荷キャリアのトラップ密度と深さに関する情報が得る手法を確立した。

それぞれの周波数で微小周波数変調(例えば±60 kHz)し、空洞共振器のQ値の変化と周波数シフトを分離することで、光過渡伝導度の実虚部の分離・評価が可能になる。このFrequency-modulated TRMC(FM-TRMC)を用いて、酸化チタンナノ粒子を評価したところ、他の有機材料と比べて3倍以上大きい伝導度の虚部成分(共振周波数のシフトに相当)が観測さ

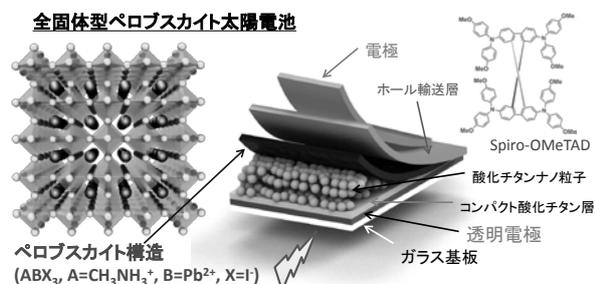


図1. 有機無機ハイブリッド・ペロブスカイト太陽電池

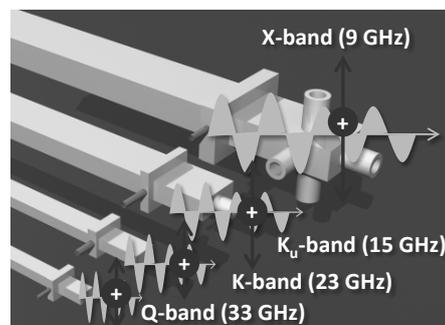


図2. GHz周波数変調マイクロ波法(FM-TRMC)

\* A. Saeki, 06-6879-4587, saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

れ、しかも時間とともに虚部成分が減少するプロファイルが得られた。独自に構築したDrude-Smith-Zenerモデルを用いて実虚部比の周波数分散を解析したところ、電荷キャリアトラップの深さ(70~110 meV)と密度(全キャリア中98%程度、 $10^{18}$  / $\text{cm}^3$ )を得ることに成功した。伝導度のアレニウスプロットの傾きから得られる活性化エネルギーからもほぼ同等のトラップ深さが得られており、周波数・実虚部・時間・温度から多面的に電荷分離・輸送過程メカニズムを調べる手法を確立した。さらに一般的な有機薄膜太陽電池膜(P3HT:PCBM)との比較から、GHz光過渡伝導度の実部と虚部の時間挙動の違いと、浅いトラップの深さ・相対濃度に関連があることを示した。

次にFM-TRMC法を用いて塗布法で作製したペロブスカイトの光電変換過程の詳細を検討した<sup>[5]</sup>。ペロブスカイト単膜、ペロブスカイト/メソポーラス酸化チタン(mp-TiO<sub>2</sub>)膜、ペロブスカイト/メソポーラスアルミナ(mp-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)膜の9 GHz TRMC信号最大値( $\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$ )のレーザー強度依存性を評価した。mp-TiO<sub>2</sub>膜単体では励起密度の上昇に伴い、トラップフィリングに帰属される $\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$ の極大が見られるのに対し、ペロブスカイト/mp-TiO<sub>2</sub>膜ではそのような挙動は見られない。さらに低励起強度領域での $\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$ から、ペロブスカイトはmp-TiO<sub>2</sub>の有無にかかわらず20 cm<sup>2</sup>/Vs程度の高い局所移動度を持つことが明らかとなった。代表的な有機薄膜太陽電池であるP3HT:PCBM(0.22 cm<sup>2</sup>/Vs)と比べると、100倍程度移動度が高い。また、減衰時間の解析から電荷キャリア再結合定数を評価したところ、Langevinモデルから計算される再結合定数と比べて5桁ほど再結合が抑制されていた。さらに

mp-TiO<sub>2</sub>と組み合わせた薄膜では、電子が一旦mp-TiO<sub>2</sub>に流れ込んでからペロブスカイトと再結合する過程が含まれるために、再結合速度定数はさらに1桁抑制された。

また、図3に示すように、無機下地膜(TiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とペロブスカイト(PVK)作成方法(1段階法 or 2段階法)によって9 GHzで評価した局所移動度は大きく異なり、原子間力顕微鏡で見られるペロブスカイトの結晶サイズと正の相関が見られた。したがって、結晶が大きくなるほど電気特性が向上し、太陽電池デバイスの性能向上に関係していると示唆される。さらに、デバイス性能はホール輸送層へのホール移動過程も重要であり、その直接評価法としてFP-TRMC法が極めて有効であることを実証した<sup>[6]</sup>。

先端マイクロ波分光の進化をめざし、粉末試料中の電荷移動度直接評価および溶液中の高分子の分子内移動度評価を可能にするPulse-radiolysis TRMC(PR-TRMC)の開発を行っている。FP-TRMCでも電子受容体を分散した絶縁性マトリックスを用いたポリマーブレンドを報告しているが<sup>[7]</sup>、半導体ポリマーの分子間相互作用を完全に排除することは困難であることが分かったため、PR-TRMCを用いた溶液中の孤立分子評価の実現が望まれる。

## Reference

- 1) A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 661.
- 2) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 19035.
- 3) Y. Noguchi, A. Saeki, T. Fujiwara, S. Yamana, M. Kumano, T. Sakurai, N. Matsuyama, M. Nakano, N. Hirao, Y. Ohishi, S. Seki, *J. Phys. Chem. B* **119** (2015) 7219.
- 4) A. Saeki, Y. Yasutani, H. Oga, S. Seki, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 22561.
- 5) H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13818.
- 6) H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 15656.
- 7) T. Fukumatsu, A. Saeki, S. Seki, *Polym. Chem.* **6** (2015) 5860.

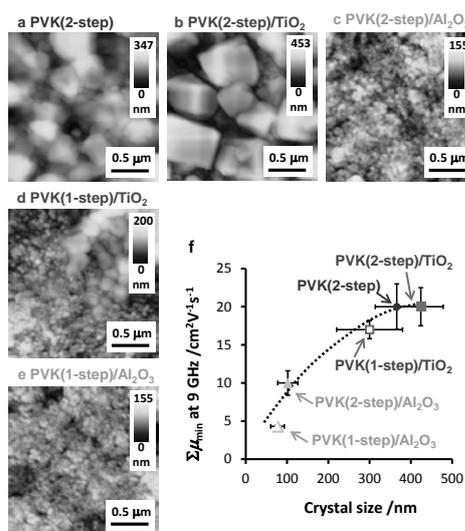


図3. 1 or 2段階法および異なる下地膜上に作製したペロブスカイト材料の9 GHzTRMC局所電荷移動度と結晶サイズの相関。