



カーボンナノリング分子とヨウ素分子の電荷移動の観測

尾崎 仁亮¹, 坂本 裕俊¹, 伊丹 健一郎^{1,2,3}

1 名古屋大学 伊丹 ERATO, 2 名古屋大学大学院理学研究科, 3WPI-ITbM

キーワード：XANES, 分子ナノカーボン, ヨウ素, 光誘起相転移

1. 背景と研究目的

外部刺激に応答し、伝導性などの機能を発現する物質は、刺激応答性機能材料と呼ばれ、記録材料として用いられるなど、現代社会を支える、なくてはならない材料である。こうした材料を作り出すためには、複数の安定状態を有する、相転移材料がしばしば用いられてきた。近年、我々は、[10]シクロパラフェニレン ([10]CPP)にヨウ素分子 (I_2)を包接した材料が、電気刺激に応答して、電荷移動を伴う相転移現象を示すことを報告している^[1]。こうした応答性が観測されたのは、合成された直後の[10]CPP-I が準安定相にあり、刺激によって異なる相へと容易に変化するためである。準安定相からの転移は、異なる刺激によっても生じることが期待されるため、本実験では、光照射により、相転移を誘起することを目的とした。本実験に先立って、ラマンスペクトルを測定しながら光照射を行うと、光照射前には、他の I_2 分子と相互作用を持たない、孤立した I_2 に帰属されるピークのみが観測されたが、光照射によって、互いに相互作用を有したヨウ素種が存在していることが明らかになった。この変化について、より詳細に検討するため、本実験では、粉末試料に対し光照射を行いながら XANES の測定を行った。

2. 実験内容

[10]CPP とヨウ素をクロロホルムに溶解し、乾固させることで、粉末試料を得た。この試料を、紙片に薄く分散し、測定用試料とした。測定は、ヨウ素の L_1 吸収端を観測するため、5190 eV 付近を中心として行った。また、光照射に際しては、405 nm のレーザー光を用い、試料全体に光が照射されるよう、焦点を調節した。

3. 結果および考察

光照射前の試料を測定した結果、5187 eV 付近に、明瞭なピークが観測された (図 1)。このピークは、ヨウ素の 2s 軌道から 5p 軌道への遷移に帰属され、中性のヨウ素分子に特徴的なピークであることがわかっている。このため、光照射前の試料中で、ヨウ素は中性の状態が存在していることが示された。ここに光照射を行うと、ごく僅かにスペクトルの変化は見られたが、5187 eV に見られたピークは不変であった。このことから、光照射によって、ヨウ素の電荷状態は変わらないと考えられる。ラマンスペクトルの結果を考慮すると、電荷移動が生じないまま、 I_2 分子間での相互作用が生じたことになる。つまり、互いに孤立していたヨウ素分子同士が、固相に近い状態になったものと考えられ、電気刺激を用いた場合とは異なる相転移が生じたことがわかった。

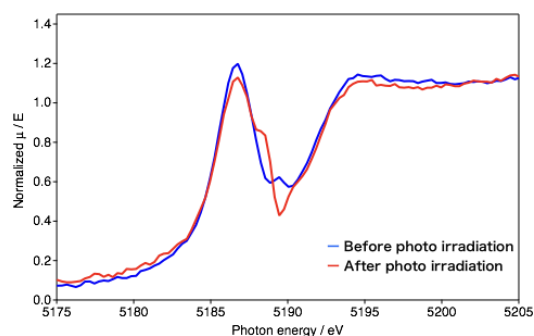


図 1. [10]CPP-I の XANES. 光照射前 (青)および光照射後 (赤).

4. 参考文献

1. N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori, Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 11196–11202.