

3C02

フッ素化されたアンモニウムを有する DMIT 金属錯体塩の電気伝導性

(理化学研究所¹, JST-PRESTO²) ○野村 光城¹, 田嶋 陽子¹, 崔 亨波¹,
大島 勇吾¹, 山本 浩史^{1,2}, 加藤 礼三¹

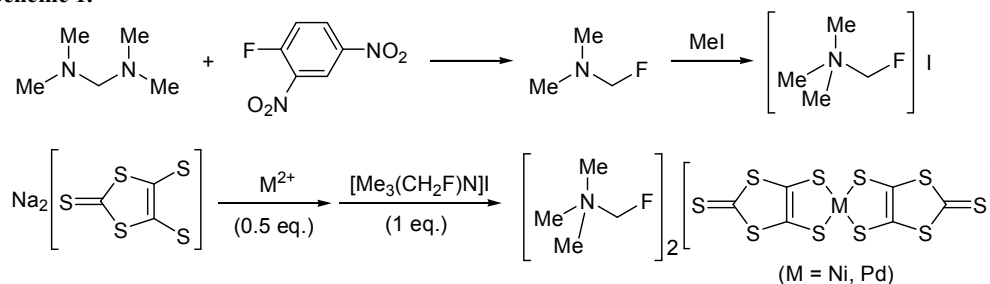
【序論】DMIT 金属錯体は分子性導体のアクセプター (アニオン) であり, これに種々のカウンターカチオンを組み合わせることにより, 多くの伝導体塩の合成開発がおこなわれてきた。また, DMIT 系の分子性導体群はおよそ 15 種類の超伝導体を含んでおり, それらは数少ないアクセプター性超伝導体である。しかし, すでに 100 種類を越えている TTF 系 (ドナー性) 超伝導体に比べると, まだその種類は非常に少ない。その理由の 1 つは, DMIT 伝導体塩の化学的な修飾手段が乏しい点にあると考えられる。DMIT 骨格は炭素と硫黄のみで構成されていることから, TTF よりも (置換基導入などの) 化学的に修飾可能な手段が少ない。一方, 超伝導 DMIT 錯体塩のカウンターカチオンには, (Me₄E⁺, EtMe₃E⁺, Et₂Me₂E⁺ (E = N, P, As, Sb) などの) サイズの小さい四級オニウムカチオンを要する傾向があるが, DMIT 骨格に比べると化学的に修飾可能な手段が多いと言える。

そこで本研究では, 四級カチオンへのフッ素原子の導入に注目した。フッ素原子はファンデルワールス半径(1.35 Å)が, 水素原子(1.20 Å)のそれと類似しており, C-F 結合距離(1.3-1.4 Å)においても C-H 結合(1.0-1.1 Å)のそれに比べ僅かに長い程度である。すなわち, サイズの小さいフッ素原子を水素と置き換えても, カチオンのサイズは大きく変化しないものと見なせる。本発表では, フッ素化された四級アンモニウムを有する DMIT 金属錯体塩の合成とその電気伝導性について報告する。

【実験】(1) フッ素化されたアンモニウム塩, 2:1 DMIT 錯体塩の合成 (Scheme 1)

N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタンと 2,4-ジニトロ-フルオロベンゼンとの反応により, フルオロメチル-ジメチルアミンを得た。次いで, ヨウ化メチルと反応させることで, 1つのフッ素原子を含む四級アンモニウム塩を得た。これを DMIT 錯体塩のカウンターカチオンとし, 2:1 塩[Me₃(CH₂F)N]₂[M(dmit)₂] (M = Ni, Pd)を合成した。

Scheme 1.



(2) 2:1 塩[Me₃(CH₂F)N]₂[M(dmit)₂] (M = Ni, Pd)の酸化と結晶作成

ニッケル錯体の 2:1 塩をヨウ素で酸化し 1:1 塩[Me₃(CH₂F)N][Ni(dmit)₂]とした後, こ

れをアセトニトリル中で電解酸化することで結晶を作成した。一方、パラジウム錯体の 2:1 塩をアセトン/酢酸の混合溶媒中で空気酸化することで酸化体の結晶を作成した。酸化体の結晶構造は、X 線構造解析によって調べた。

(3) 電気伝導度測定

得られた酸化体の結晶の電気伝導度を直流 4 端子法によって測定した。電気伝導度の温度依存性、圧力依存性について調べた。

【結果と考察】 ニッケル錯体の酸化体は、アセトニトリルが溶媒和した 1:3 塩 $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{MeCN})_2$ (**1**) として得られ、パラジウム錯体の酸化体は溶媒を含まない 1:2 塩 $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) となった。**1** は結晶学的に独立な 2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンを持ち、両者は弱く二量化している ($\text{Ni-Ni} = 3.748 \text{ \AA}$)。単位格子内の 2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン層は結晶学的に等価で平行に位置している。**2** (Monoclinic, Space group $C2/c$, $a = 14.592(8)$, $b = 6.323(4)$, $c = 35.581(20) \text{ \AA}$, $\beta = 90.077(7)^\circ$) は、 β - $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩と同形である。これは、サイズの小さいフッ素原子を水素と置換しても、結晶構造が大きく変化しないことを示唆している。**2** の $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ アニオンは強く二量化しており、Pd-Pd 間の結合距離は 3.148 \AA であった。カチオンは C_2 対称軸上にあり、対称性が起因したディスオーダーを起こしている。 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ アニオン伝導層はすべて結晶学的に等価であるが、積層方向が異なる立体交差カラム構造を有する (図 1)。

1 の室温・常圧下での伝導度は $0.76 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であった。**2** は室温・常圧下において比較的高い伝導度 ($78 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) を示し、約 100 K で金属-絶縁体転移を示す (図 2)。通常の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 系超伝導体が常圧でモット絶縁体であるのに対し、常圧において金属的な振る舞いを見せるのは珍しい。**2** は静水圧を加えることで絶縁化が抑制され、 4.2 kbar , 7.4 K で超伝導転移を示した。この結果より、四級カウンターカチオンへのフッ素原子の導入は、新しい DMIT 系超伝導体の合成開発に有用であると言える。

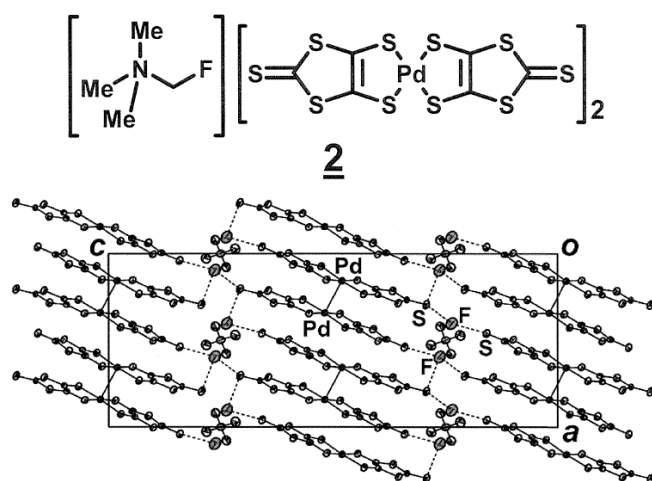


図 1. $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) の結晶構造

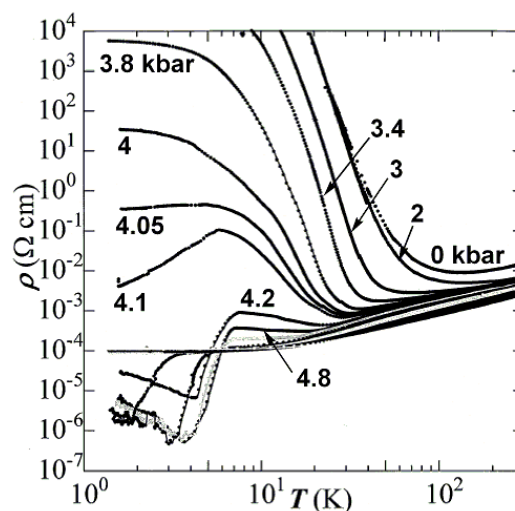


図 2. β - $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) の電気抵抗率の圧力依存性

α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の低温構造及び高压下での電気的性質

(理研) ○崔 亨波、田嶋陽子、大島勇吾、加藤礼三

【序】 準三角格子を持つ、金属錯体 Pd(dmit)₂ のアニオンラジカル塩において、最近、カチオンの嵩高さ等を制御することによりスピン液体状態や Valence bond solid 状態などの新しい電子相が数多く発見されて来た。この系の多くは常圧でモット絶縁体であるが、比較的低い圧力をかけることにより、単量体の HOMO に由来する伝導バンドのバンド幅が広がることによって、金属性、さらには超伝導を示す。その中で、 α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ は、温度降下に伴い、110 K 付近で構造相転移を伴う半導体-半導体転移を示し、30 K 付近から一旦金属的に振る舞った後、10 K 以下でさらに絶縁化するという不思議な性質を持っている。今回、極低温単結晶 X 線回折装置を用いて 4 K までの構造を測定することにより、各転移の機構を解明したのでその結果と高压下での電気的性質を報告する。

[結果と考察]

α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ は 2:1 塩の空気酸化によって作成した。同じ条件下では α , β , γ タイプの三種類の異なる構造を持つ単結晶を同時に得ることができる。生成される大半の結晶は β 型であり、 α と γ 型は非常に小さい結晶しか作成できない。図 1 は常圧での電気抵抗率の温度依存性である。サンプル依存性は存在するものの、室温から半導体的挙動を示しており、110 K 付近で電気抵抗率が急激に立ち上がる。また、30 K 付近では一旦金属的な振る舞いをしたあと 10 K 付近から再び絶縁化が起こる。室温と電気抵抗率の変化が起こる各温度での結晶構造を測定し、比較する事により、各温度での転移機構を明らかにした。室温での結晶構造は Rigaku MERCURY CCD 単結晶構造解析装置を用いて測定を行った。室温での結晶学データは、triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.334(4)$, $b =$

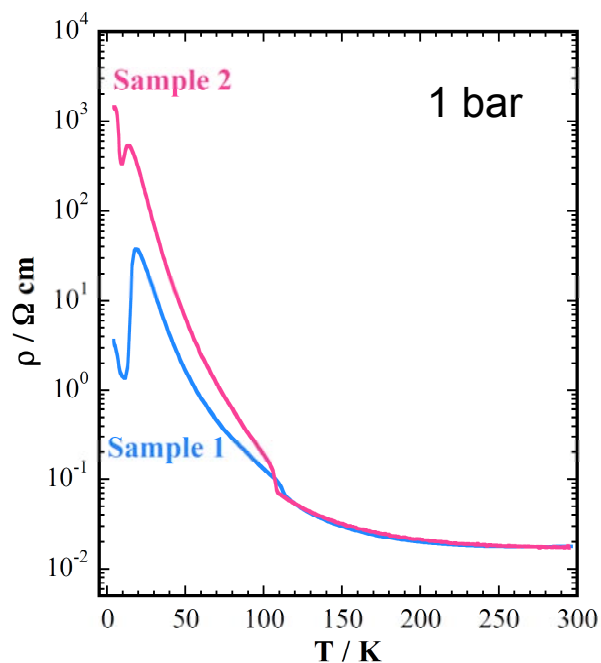
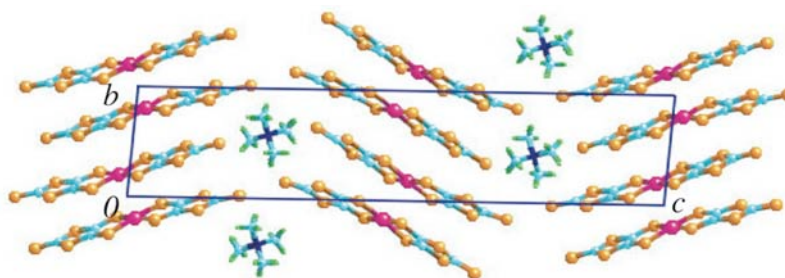


図 1. α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の電気抵抗率の温度依存性

8.005(5), $c = 35.56(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.967(15)$, $\beta = 85.830(15)$, $\gamma = 64.912(20)^\circ$, $V = 1623.3(17) \text{ \AA}^3$ である。単位格子内に、結晶学的に独立した二つのPd(dmit)₂分子と一つのMe₄Nカチオンが存在し、二種類のPd(dmit)₂分子は別々に異なる伝導層 (Layer A, B) を形成している (図2)。低温結晶構造はRigaku極低温湾曲IP 装置で測定を行った。この結晶は110 K以下では空間群は $P\bar{1}$ を保ったまま、単位格子が $a = a_0 + b_0$, $b = -a_0 + b_0$ となり、各伝導層が二つの結晶学的に独立なPd(dmit)₂分子を含む。Layer Bでは、Pd(dmit)₂ 2量体内の面間距離に顕著な差が見られ、Et₂Me₂Sb塩と同様の電荷分離が起こっていると考えられる(図3)。これが、電気抵抗率の急激な立ち上がりに対応していると言える。しかし、この電荷分離は30 K 付近では消失し始めていくため、電気伝導性が良くなり金属的に振る舞う。さらに、10 K 付近では電荷分離が再び現れるため、絶縁化が起こることが判明した。一方、Layer Aでは、温度変化にともなう2量体内の面間距離の変化は殆ど見られない。4 Kでの結晶学データは、triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.916(4)$, $b = 11.649(7)$, $c = 35.45(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.868(13)$, $\beta = 88.148(12)$, $\gamma = 76.909(16)^\circ$, $V = 3151.8(31) \text{ \AA}^3$ である。また、今回シリンダータイプの圧力セル(1.7 GPa)とダイヤモンドアンビル四端子法を用いて非常に高い圧力までの電氣的性質の測定も行ったので、磁氣的性質とともに報告する。



Layer B Layer A
 図 2. $\alpha\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の室温結晶構造

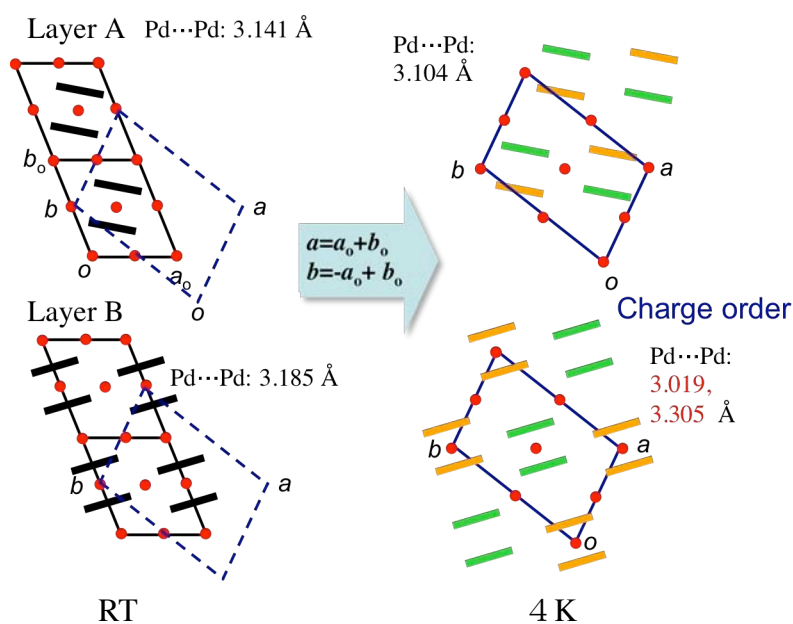


図 3. $\alpha\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の室温構造と低温構造の比較

高分解能赤外顕微分光から見た、スピン液体および電荷揺らぎの実態

(阪大院理¹, JASRI/SPring-8², 兵庫県立大³, ロンドン大学⁴, 分子研⁵)

○山本 貴¹, 村岡 佑樹¹, 吉元 諒¹, 中澤 康浩¹,

森脇 太郎², 池本 夕佳², 坪 広樹³, 坪(佐藤) あかね³, Peter Day⁴, 薬師 久弥⁵

【序】 SPring8のBL43IRの赤外光を用いると、空間分解能と強度が両立した、顕微反射分光が可能であり、新たな知見をもたらすことが期待される。例えば、異方的な結晶成長をした有機固体における、細い面の偏光反射スペクトルを得ることができる。また、XY ステージと組み合わせることで結晶表面の空間的不均一性を調べることができる。本講演では前者・後者それぞれ適用結果を紹介する。①前半では、スピン液体的挙動を示す κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の薄片状結晶を用いた、面間偏光の反射スペクトルを、②後半では、 β'' -型 ET 塩の絶縁体-超伝導転移近傍における、時間的・空間的不均一性を紹介する。いずれの結果でも、電荷や格子が物性に重要な役割を果たしていることを示唆する結果を得た。

【①②共通した実験内容】 SPring8 の BL43IR に設置してある顕微鏡の空間分解能は、10 μ m 程度である。波数分解能は分子内振動まで見る必要があるため 4 cm⁻¹ とした。この条件の下、積算回数は 100~500 回程度で、分子内振動を評価できる十分な S/N 比を得ることができた。試料はフロー式クライオスタットで冷却し、窓材には BaF₂ を用いた。冷却速度は 1 K/min 以下を保ち、測定温度は 5 K である。

【① κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の面間偏光反射スペクトル】 図1にあるように、2 量体1個に対し、形式的に 1 電荷が割り当てられ、それぞれの 2 量体が正三角格子に近い構造をとるため、低温まで磁気秩序が成長しにくい(スピン液体)と考えられている。このように、2 量体を一格点とみなす考え方で磁性を説明する方法がある一方で、そもそも、この物質は 3/4 フィールドであることを忘れてはならない。従って、2 量体内の電荷自由度や、2 量体間の格子自由度によるフラストレーションを検証する必要がある。電荷を検証するには、電荷に鋭敏な C=C 伸縮モードである ν_{27} モードを観測するのが良い。このモードを測定するには、分子長軸方向(=薄片結晶の側面)に偏光を合わせる必要がある。図2に示すように、軽水素体・重水素体共に線幅は 10 cm⁻¹ より広く、低温で絶縁体-超伝導転移を示す β'' -型 ET 塩と同程度である。同様の空間分解能をもつ顕微 Raman スペクトルにて、2 番目に電

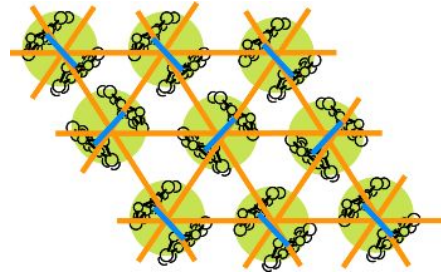


図1 κ -型 ET 塩の三角格子

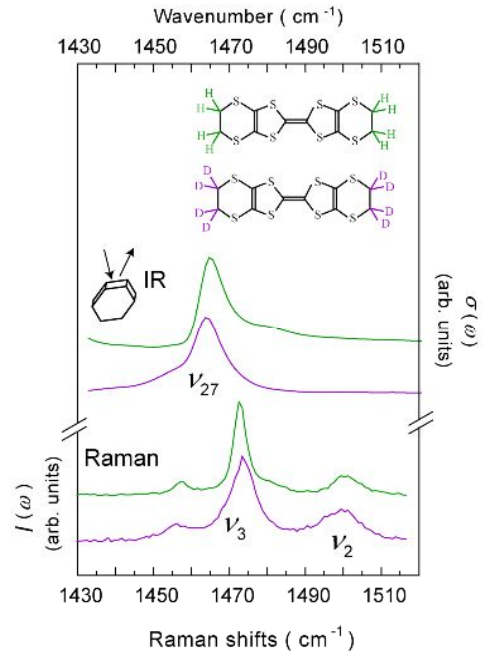


図2 スピン液体挙動を示す κ -型 ET 塩の電荷鋭敏モード

荷に鋭敏な ν_2 モードを観測したところ、同様の結果を得た。ゆえに、電荷は揺らいでいる。この結果は、磁氣的相互作用だけがスピン液体的挙動に寄与するというよりむしろ、電荷や格子の揺らぎという内部自由度まで、スピン液体的挙動にも寄与しているという、新たな描像を示唆している。

【② β'' -型 ET 塩の超伝導近傍における電荷由来の時間的・空間的不均一性】電荷整列状態(CO)の物質に化学的・物理的圧力を加えると超伝導を示すという現象が、幾つかの結晶系で観測されるようになった。ところが、超伝導相のごく近傍で、電荷や格子がどのような様相を呈しているのか、よく分かっていなかった。これまでに我々は、超伝導物質が複数存在する β'' -型 ET 塩に着目し、その電荷や格子の役割を分光学的な手法にて調べてきた(図3)。その結果、超伝導相近傍では、電荷整列でもなく、また、金属のように非局在でもなく、遅く電荷が揺らぐ状態(時間的不均一性)であることを示した。この結果は、電荷整列と電荷揺らぎは本来異なる相であることを示唆しており、相境界にある物質を用いれば、空間的な不均一性(相分離)の出現が予測できる。そこで、時間的・空間的不均一性を同時観測することで、両者の不均一性が超伝導近傍で果たす役割を検証する研究を始めた。用いた試料は、A) β'' -(ET)₄Pt(CN)₄·H₂O(常圧では半導体的、弱圧下で超伝導)、B) β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂(常圧下で、絶縁体-超伝導転移を示す)、C) β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)Pyridine(低温まで金属)であり、互いに伝導性が異なる物質間での違いを調べた。XY ステージを動かすことで、同一結晶の 10 μ m 毎のスペクトルを測定した。測定結果の一部を図4に示す。もっとも顕著な空間不均一性が観測されたのはA)であり、B)ではわずかな空間不均一性が、C)では空間不均一性がほとんど観測されなかった。電子遷移に注目すると、C)が金属に特有な Drude 型に最も近く、A)では中赤外領域にギャップがあるものが観測された。B)とA)の一部の領域では、Derde 型ではなく、中赤外ギャップが低波数側にシフトした形状を示した。面白いことに、e-mv モードまで、それぞれの電子遷移に対応した変化が観測された。電荷の局在性に関する相分離現象(空間不均一性)は、超伝導から少し離れたA)で顕著であった。一方、超伝導体であるB)では、電荷の揺らぐ状態(時間的不均一性)が、本質的に存在し得ることが示唆される。

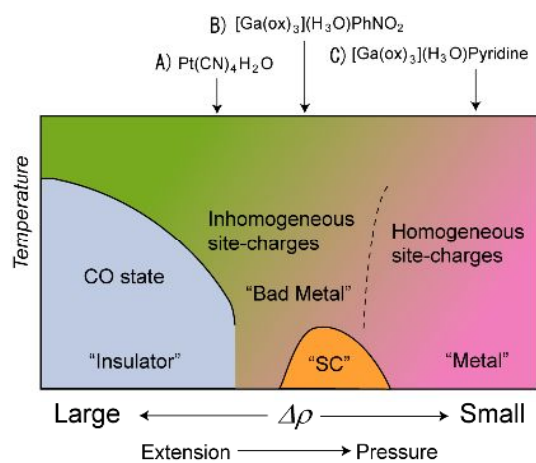


図3 β'' -型 ET 塩の大まかな相図

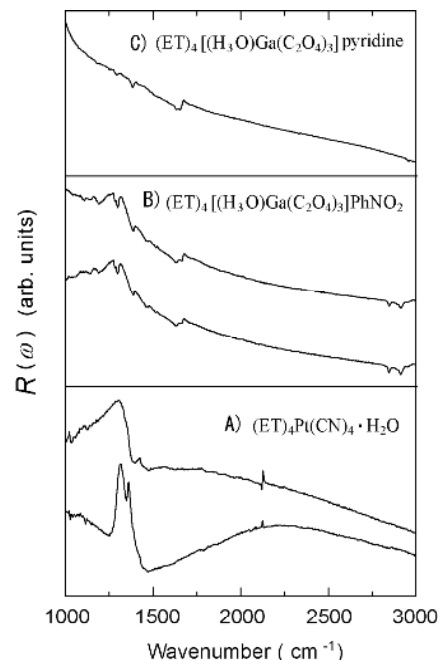


図4 A)~C)それぞれの試料の同一結晶内にて得られた代表的な反射スペクトル

有機超伝導体 BEDT-TTF 塩における光誘起電気伝導度変化の 時間分解測定

(北海道大学 電子科学研究所¹・大学院環境科学院²・大学院理学研究院³)

○飯森 俊文¹, Farzana Sabeth², 中畑 喬之², 内藤 俊雄³, 太田 信廣¹

【はじめに】有機導電体は、多彩な物理現象を提供する舞台であり、先端材料としてのポテンシャルを有するために物性科学研究者の興味を広く引き続けてきた物質である。多くの有機導電体において、超伝導相を含む多様な相状態が拮抗して出現し、圧力や静磁場などの外部刺激に鋭敏に応答して相変化を示すことが知られている。我々のグループでは、光と外部電場を用いることで、有機導電体の相状態と電気伝導度を制御する研究をすすめてきた。金属-絶縁体相転移を示す有機導電体である α -(BEDT-TTF)₂I₃ (α -I₃) について、光とパルス電場による電気伝導度のスイッチング現象、およびパルス電場で制御されるメモリー効果に関する研究を行ってきた。¹⁾最近我々は、超伝導体である BEDT-TTF 塩について、超伝導相転移温度 (T_c) に近い温度における光応答に関する研究をすすめている。²⁾ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (κ -Br) は、銅酸化物系高温超伝導体と物性の類似点が指摘される重要な物質である。また、 β -(BEDT-TTF)₂I₃ (β -I₃) は、 α -I₃ と化学組成は同一でありながら、結晶構造が異なった超伝導体であり、2つの超伝導相転移を示す。低 T_c β 相 ($T_c = 1.5$ K) と高 T_c β 相 ($T_c = 8$ K) が1つの結晶に共存するため、光を用いた超伝導相の制御を目的とした研究の対象物質として重要である。本研究では、これらの物質のパルスレーザー光照射による電気伝導度の変化に関して、時間分解測定による研究を行った。

【実験手法】試料単結晶は、電気分解法により合成した。温度制御は、ヘリウムガスを冷媒として用いたクライオスタットを使用して行った。パルス Nd:YAG レーザー (532 nm、パルス時間幅 10 ns) を光源として用い、結晶の2次元伝導面に垂直に入射させた。レーザーパルス光照射と同期した抵抗値の過渡的な変化を、デジタルオシロスコープを用いて測定した。

【結果】 κ -Br について、光照射にともなう抵抗値変化の時間プロファイルを測定した (Fig. 1)。レーザー光の強度は 5 μ J/pulse であり、バイアス電流は 0.6 mA を用いた。 $t = 0$ においてレーザー光を照射し、縦軸は暗中所ける抵抗値からの変化量を示している。今回、 $T = 17$ K-6 K の温度範囲において測定を行ったところ、すべての温度において抵抗値の過渡的な増大が観測された。しかしながら観測される時間プロファイルは、温度に依存して顕著な変化を示した。減衰時間については、10 K 付近において、著しく長くなった。一方、ピーク強度については、超伝導相で多少増大を示すものの、それほど大きな変化はみられなかった。

光吸収により誘起される試料の温度上昇、すなわち熱効果について、多角的に検討を行った。まず既に報告されている熱容量の温度依存性³⁾に基づいて検討を行った。熱容量は、温度の低下にともなってほぼ単調に減少するため、熱効果によって信号が観測されていると仮定した場合、光吸収による温度上昇は、試料温度の低下とともに増加すると予想される。しかし、実測された抵抗値の変化量から温度上昇を見積もると、超伝導相において温度上昇が減少することになり、実験結果を説明できない。さらに熱伝導率の温度変化でも、観測結果を説明できないことが示される。また一般的に、熱効果の場合には、温度上昇 ΔT と観測される抵抗値の変化 ΔR のあいだには、次の関係が成り立つ。

$$\Delta R = \frac{dR(T)}{dT} \Delta T$$

ここで $dR(T)/dT$ は、抵抗値の温度依存性 (Fig. 2 (a)) の微分である。Fig. 2 (b) は、観測された信号強度と $dR(T)/dT$ を比較したものである。いずれも約 10 K において極大を示すが、超伝導相において差異が認められることから、観測された光応答においては、熱効果ではなく光照射効果が本質的に重要であると考えられる。また一般に、相転移の臨界点で緩和時間が発散的に遅くなる臨界緩和現象が知られているが、 κ -Br は特異的な臨界緩和現象を示すことが明らかになった。 β -I₃ についても実験を行ったところ、光照射により過渡的に抵抗値が増大するが、超伝導相は金属相に比べて強い光応答を示すことがわかった。

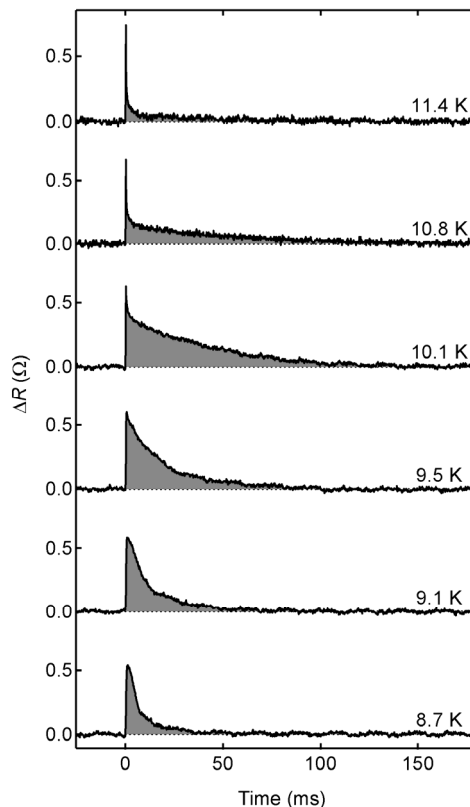


Fig. 1. κ -Br の抵抗値変化の時間プロファイル.

【参考文献】 (1) T. Iimori, T. Naito, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4654 (2009); *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262103 (2007); *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3486 (2007). (2) T. Iimori, T. Naito, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9070 (2010). (3) H. Elsinger et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6098 (2000).

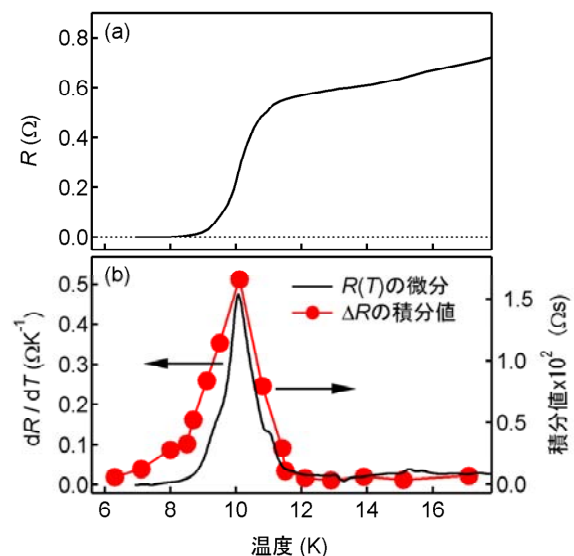


Fig. 2. (a) 抵抗値の温度依存性. (b) $R(T)$ の微分および信号強度.

光誘起伝導物質におけるスピンドイナミクスと蛍光部位との相関

(分子研¹・総研大²・阪府大院理³) ○古川 貢^{1,2}, 辻本 啓次郎³, 杉島 泰雄³,
藤原 秀紀³, 中村 敏和^{1,2}

【序】

近年, 光誘起機能性物質は, 基礎科学的な観点のみならず, 太陽電池や FET などの分子性デバイスなどへの応用という観点から非常に注目を集めている. 強い蛍光部位(PPD や Fluorene) と TTF とをリンカーでつないだ TTF 誘導体では, 分子内電子移動を起源とする光誘起伝導性を示すこと, その光誘起伝導性が蛍光部位に依存することが明らかにされている. [1, 2]

分子性デバイスへの発展を見据えた場合の問題点は, その光誘起伝導性の効率であり, これを解決するためには, 光誘起伝導性のメカニズムを解明することが不可欠である. しかしながら,

メカニズムに関する実験事実はほとんどない. そこで, 我々は電子スピンに着目し, 電子スピンドイナミクスという観点から, 光誘起伝導性のメカニズム解明を試みている. 現在までに, 時間分解 ESR 法により, TTF-PPD 系において, 励起三重項状態が存在することを実験的に示し, そのスピン密度がリンカー部位に集中することを明らかにしてきた. [3] 観測されたのは励起三重項状態であり, 光誘起機能に関する予想される電荷分離状態は観測できていない. その原因を解明するために, 蛍光部位とスピンドイナミクスとの相関を明らかにすることが本研究の目的である. そこで, 蛍光部として PPD, Fluorene, Pyrene を持つ TTF 誘導体(図 1)の時間分解 ESR 測定を行い, そのスピンドイナミクスを調べた.

【実験】

励起レーザーには, Continuum 製 minilite II の Nd:YAG レーザー(532, 355nm, ~ 5.0mJ)を使用し, Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた. 時間分解 ESR 測定は, Bruker E680 スペクトロメーターを使用して, マイクロ波を連続波として照射し続ける従来の cw 時間分解 ESR 法のほかに, マイクロ波をパルス化したパルス ESR 法の両方により測定した.

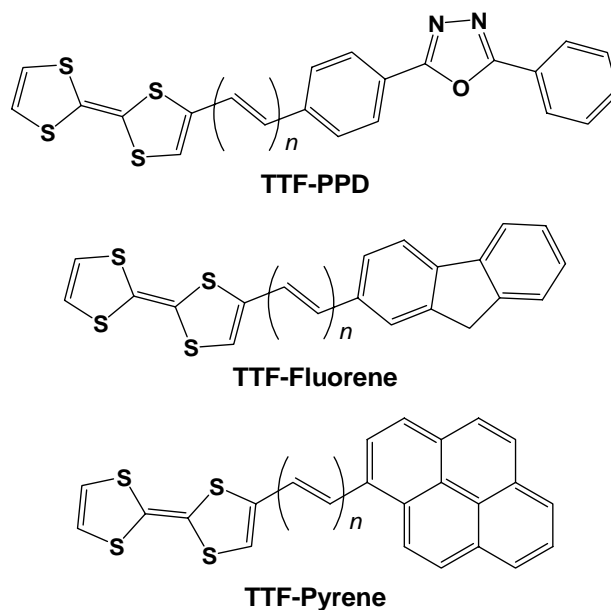


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体.

【実験結果】

図 2(a)に TTF-Fluorene のトルエン凍結溶液中における時間分解 ESR スペクトル(20 K)を示した. 図のスペクトルはレーザーのトリガーパルス後 1000ns における磁場挿引スペクトルである. トリガーパルス後 400 ns までは, シグナルが全く観測されなかったため, 定常状態においては閉殻系である. 光照射後に立ち上がるシグナルは光励起状態に由来するシグナルとみなすことができる. $g \sim 4$ に相当する 0.17T 付近にもシグナルを観測することができ, 観測されたスペクトルは励起三重項に由来すると考えることができる. 得られたスペクトルに対して, 三重項を仮定した以下のスピンハミルトニアンにてスペクトルシミュレーションを行った.

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

ここで, μ_B , \mathbf{S} , \mathbf{g} , \mathbf{B}_0 , \mathbf{D} はそれぞれボーア磁子, スピン演算子, \mathbf{g} テンソル, 静磁場, ゼロ磁場分裂テンソルを示している. 式(1)により三重項としてスペクトルシミュレーションを行った結果を図 2(b)に示した. 実測値を良く再現しており, このことから得られたスペクトルは励起三重項に由来すると確認できた. 用いたスピンハミルトニアンパラメータは, $S = 1$, $\mathbf{g} = (2.003, 2.003, 2.006)$, $|D| = 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ であった. 点双極子近似のもとで, D 値をスピン間距離に換算するとおよそ 3 \AA となり, かなり近接していることがわかる. この値は, TTF-PPD の励起三重項状態とほぼ同程度の値であり, TTF-Fluorene の励起三重項もリンカー部位にスピン密度が大きいことが予想される. またシグナル強度の時間依存性は, 励起三重項の寿命とみなすことができ, およそ 31.5 \mu s と見積もることができた. また固体状態についての時間分解 ESR 測定も現在行っているところである.

当日は, TTF-PPD, TTF-Fluorene, TTF-Pyrene についての時間分解 ESR 測定を行い, スピンダイナミクスの違いについて詳細に議論する予定である.

[1] H. Fujiwara *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 7200-7203.

[2] H. Fujiwara, *et al.*, *Physica B*, **2010**, 405, S12-S14.

[3] 古川 他, 第 3 回 分子科学討論会, **2009**, 2C18.

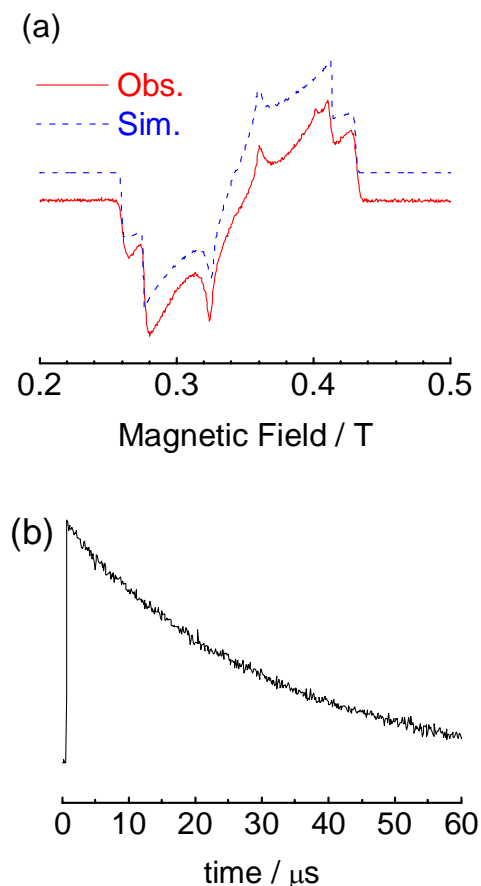


図 2. TTF-Fluorene の, (a) 1000 ns における磁場挿引時間分解 ESR スペクトル, およびそのシミュレーションスペクトルと (b) 0.43 T における ESR シグナルの時間依存性. (20K)

環状インドールトリマー誘導体結晶の一次元積層構造と電荷輸送特性

(名大院理¹, 名大物質国際研²) 小木曾 達哉¹, 松下 未知雄¹, 阿波賀 邦夫²

【序】

縮環型環状インドール 3 量体 **1** ($R = H$)^[1]は、三対称性の平面 π 共役系を有する特徴ある分子構造を持つ。この分子は、1,3,5-Tris(diphenylamino)benzene (TDAB)の π 共役骨格を平面上に固定したものと見なすこともでき、ホール輸送機能や、酸化状態における窒素中心カチオンラジカル間の相互作用に興味を持たれる。本研究では **1** に化学的修飾を加えることで溶媒への溶解度と安定性を向上させた 5,10,15-Trimethyl-5,10,15-triazatruxene (**2**)とその誘導体(**3**)を合成し、結晶構造と導電特性を明らかにするとともに、その化学的、電気的な酸化により生成したラジカル種の電子構造について検討した。

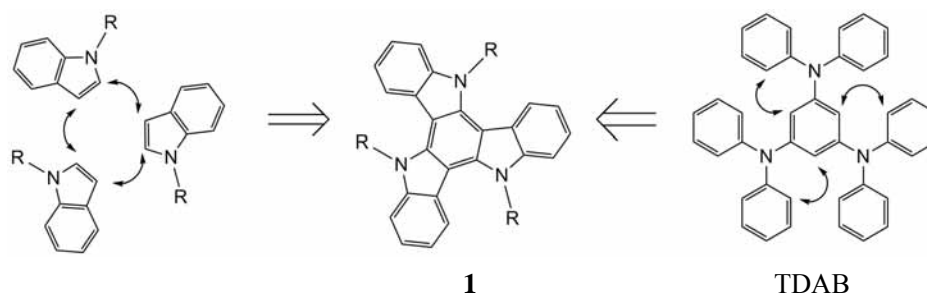


図1 環状インドールトリマーの分子構造

【実験】

Robertson らにより報告されたインドールの 3 量化による大量合成法に準じ、対応するインドール誘導体からトリマー **2** 及び **3** を合成した (Scheme 1)。得られた物質について、X 線構造解析、サイクリックボルタンメトリー及び FET の測定を行った。

Scheme 1 *n*-Methylindole トリマーの合2 : $R = H$, 3 : $R = OMe$

【結果・考察】

n-メチルインドールトリマー **2** 及びそのメトキシ置換体 **3** のサイクリックボルタモグラムを図 2 に示す。酸化還元電位はそれぞれ、**2** : $E_{1/2} = 0.309 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 、**3** : $E_{1/2} = 0.204, 0.683 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ であり、ともに低い電位に可逆なピークを持ち、ドナー性を持つことが分かる。特に、電子供与基であるメトキシ基を導入した **3** はより高いドナー性を示した。

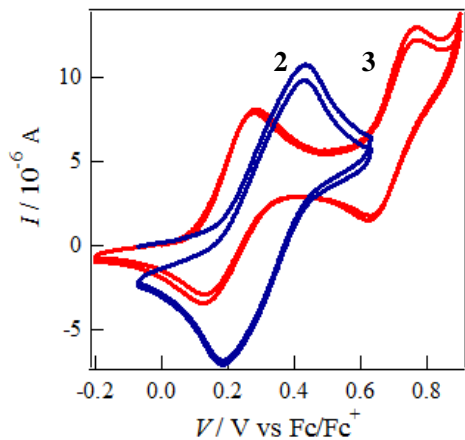


図2 トリマー2(青),3(赤)のサイクリックボルタモグラム

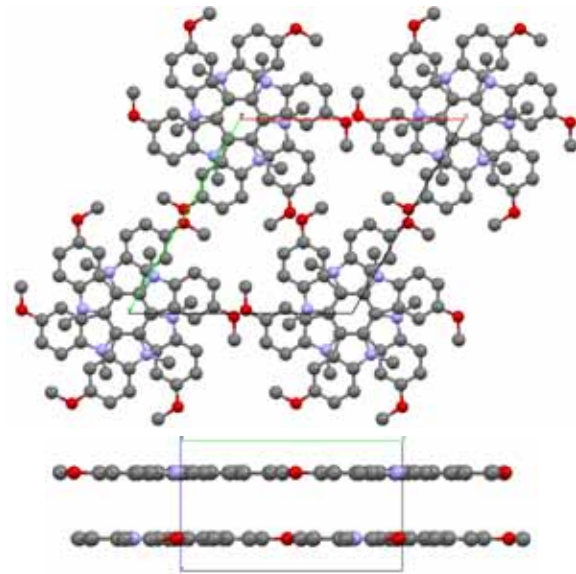


図3 トリマー3の結晶構造(上: c軸, 下: a軸方向)
Trigonal, $P-3$, $a = b = 13.95(2) \text{ \AA}$, $c = 7.047(12) \text{ \AA}$,
 $V = 1187.64 \text{ \AA}^3$

トリマー3は CH_2Cl_2 からの再結晶により無色透明な針状結晶を与えた。この結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を図3に示す。非対称単位は分子の3分の1にあたり、3回対称の関係により分子1つを形成している。c軸方向から見ると、点对称の関係により分子が 60° ずつずれた形で積層し、中央のベンゼン環をほぼ重ね合わせた状態で、 π 共役平面と垂直方向に真直ぐなカラムを形成している。通常は広い π 共役系を持つ平面分子においても、CH- π 相互作用等により平行からずれた配列をするものが多く、 π 共役平面を完全に重ね合わせて積層する例は珍しい。これらの特徴は以前報告したトリマー2とよく似ているものの^[2]、分子骨格が完全に平面状になっている点は、ボウル型に湾曲している2とは異なっており、メトキシ基導入の効果と考えられる。

間隔が $50 \mu\text{m}$ の櫛型電極 (Source・Drain: Au、絶縁層: SiO_2 300 nm、Gate: n -doped Si) 上に真空蒸着法によりトリマー2の薄膜を作成し、FET特性を測定した(図4)。Gate電圧をマイナス側に振ると Drain-Source 間電流が大きくなる挙動を示したことから、 p 型半導体として動作していることが分かる。この測定結果から、移動度 $\mu_{\text{FET}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、on/off比 = 10^5 と求められた。さらに、2の単結晶を用いて分子積層方向の FET 特性を測定したところ、 $\mu_{\text{FET}} = 0.025 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。次元性の高い結晶構造を持つ系としては大きな移動度が観察されたことから、さらに高い次元性を持つと考えられる3の測定を検討している。

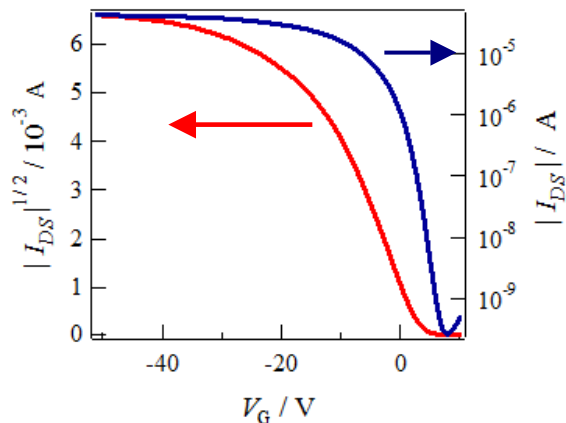


図4 トリマー2の薄膜 FET 特性

References

- [1] N. Robertson, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
[2] 小木曾他, 第3回分子科学討論会 **2009**, 2P044.

Sn-I系ペロブスカイト型化合物へのドーピングの試み

(北大院理) ○高橋由香利、Lin Zheng-Zhong、高橋幸裕、内藤俊雄、稲辺保

Sn-I系ペロブスカイト型化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (以下 **cubic** と表記) は、金属ハロゲン化物ペロブスカイト型化合物の中でも例外的に高伝導性を示す。この構造中の一部、またはすべてのメチルアンモニウムカチオンを有機カチオンに置換することにより、有機層とペロブスカイト層が交互に積層した層状化合物を合成することができる (Fig. 1)^[1]。ペロブスカイト層の厚みが1層の化合物 (以下 $n = 1$ と表記) は、1 eV 以上のバンドギャップをもつが、高伝導性を示すことが見出された。そこで、有機カチオンがフェニルエチルアミンのプロトン付加体である結晶についてドーパントとして4価のスズを用いた積極的なドーピングを行ったところ、ドーピング量の増加に伴う伝導度の増加が観測され^[2]、**as-grown** 結晶が高伝導性を示すのは自発的なホールドーピングが起きているためであることが明らかとなった。

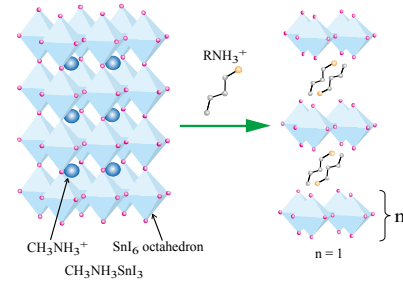


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

ペロブスカイト層の積層数を増やしていくと、ペロブスカイト層の次元性の増加に伴い、室温比抵抗値の減少と金属的な伝導挙動の出現が報告されている^{[3][4]}。この報告では、粉末加圧試料を用いた測定を行っており、ペロブスカイト層の厚みが ∞ の **cubic** は、全測定温度領域に渡って金属的な伝導挙動を示し、拡張ヒュッケル法バンド構造計算では価電子帯と伝導帯がわずかに接する結果となることから (Fig. 2(a))、**semi-metal** であると結論されていた^{[3][4]}。しかし、より信頼性の高い第一原理計算では、0.4 eV 程度のバンドギャップの存在が示唆されており (Fig. 2(b) 石橋(産総研)、寺倉(北陸先端大)との共同研究)、この化合物の高伝導性を電子構造から説明することはできない。そこで、 $n = 1$ が自発的ドーピングにより高伝導性を示すことから、この化合物もドーピングされた半導体であることが予想され、本質的な輸送特性を解明するために、**cubic** 結晶へのドーピングを検討した。

ドーピング実験の前に **cubic** 単結晶をヨウ化水素酸及び脱水エタノールを用いて作製した。両溶媒から同じ組成の黒色のブロック状晶が得られたが、ヨウ化水素酸を溶媒とすると、 γ -アミノ酪酸を添加しなければ物性測定が可能なサイズの単結晶が得られなかったのに対し、

エタノールを溶媒とすると、特別な操作を加えなくても十分なサイズの単結晶が得られた。作製した単結晶について比抵抗測定、熱電能測定を行った。

脱水エタノールから得られた **as-grown** 結晶の室温比抵抗は約

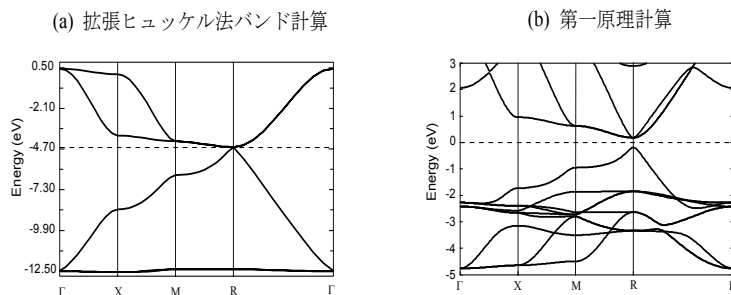


Fig. 2 cubic のバンド構造

$45 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ で、ヨウ化水素酸から析出させた結晶も同程度であった。温度変化は、全測定温度領域に渡って金属的な挙動を示した(Fig. 3)。さらに、275 K 付近での cubic から tetragonal への相転移と、110 K 付近での orthorhombic への構造相転移による抵抗の異常が観測されたが、転移前後において傾きはほぼ変わらず、低温まで明確な金属的な挙動を保つことがわかった。

同様の結晶化条件で、4 価のスズを 10 %、20 % 含んだ溶液から成長させた cubic 単結晶は、as-grown 結晶と見た目上の大きな変化はないが、どちらも比抵抗値の低下が観測された。したがって cubic as-grown 結晶は、 $n = 1$ と同様に、自発的ドーピングによって高伝導性を示していると考えられる。

Fig. 4 に as-grown 結晶の熱電能の温度変化について示すが、熱電能は正の値で、全温度領域に渡り直線的に変化する金属的な挙動が見られた。110 K 付近に構造相転移による熱電能の異常が観測されたが、転移前後で傾きに変化はなく、低温まで金属的な挙動を保っており、伝導挙動に一致した結果となった。この傾きからフェルミエネルギーを見積もったところ、0.03 eV となり、このことからキャリア密度が希薄であり、価電子帯上端の少数のホールのみが電荷輸送に寄与していると解釈される。

現在、ドーピング濃度をさらに増やす方法について検討しており、これらも併せて報告する予定である。

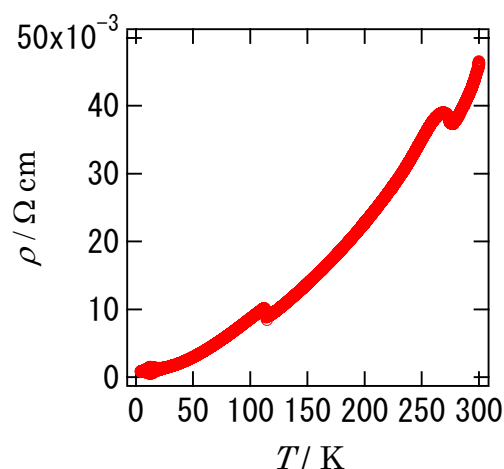


Fig. 3 cubic as-grown 結晶の比抵抗の温度変化

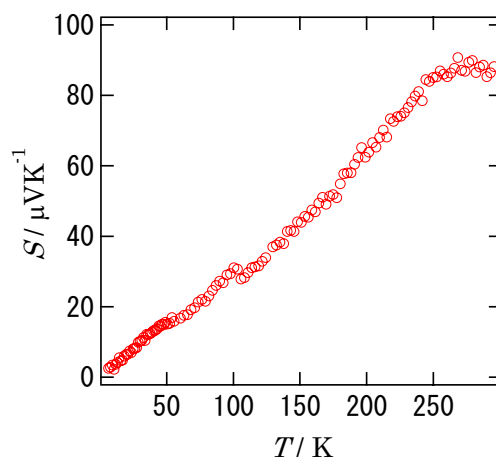


Fig. 4 cubic as-grown 結晶の熱電能の温度変化

- [1] D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1-12 (2001)
- [2] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, **19**, 6312-6316 (2007)
- [3] D. B. Mitzi, C. A. Field, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy, *Nature*, **369**, 467-469 (1994)
- [4] D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz, *J. Solid State Chem.*, **114**, 159-163 (1995)

Adsorption of Nitric Acid in Nanoporous Nanographite Network and the Role of Graphene Edges

(Dept. of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

○ Si-Jia Hao, V. L. Joseph Joly, Kazuyuki Takai and Toshiaki Enoki

1. Introduction

The structure of activated carbon fibers (ACFs) features a disordered 3D network of nanographite domains, each of which consists of a loose stacking of 3 to 4 nanographene sheets with a mean in-plane size of 2 to 3 nm. Different from the nanotubes and fullerene, nanographene possesses a two-dimensional extended electronic structure of π -electrons with open edges. According to theoretical predictions and experimental results, a strongly spin-polarized nonbonding π -electron state called edge state exists in the zigzag edge, which gives rise to unconventional nanomagnetic features to the nanographene. Besides ACFs is an excellent adsorbent with a huge specific surface area (~ 1000 - 3000 m²/g) due to nanosized interstitial spaces (nanopores) distributed between the nanographite domains. The presence of nanopores in ACFs allows large amounts of various kinds of guest molecules to be accommodated, where the interaction between the adsorbed molecules and the nanographites plays an important role in modifying the electronic and magnetic properties of not only the host nanographite but also the guest species.

In this presentation, we will show the HNO₃ adsorption effect on the magnetism of nanographite in ACFs, and discuss the role played by graphene edges in this host-guest interaction system.

2. Experimental

Phenol-based ACFs (*Kuraray Chemicals*) with specific surface areas of 2000 m²/g were heat-treated at 473 K for 24 h in vacuum of 10⁻⁶ Torr to remove adsorbed foreign gaseous species, and were then sealed in a Pyrex or Quartz tube. The concentration of HNO₃ in ACFs is controlled by varying the ratio of the mass of ACFs to the volume of HNO₃ gas vaporized from concentrated nitric acid (>97%, *Wako Pure Chemical Industries, Ltd.*), which was purified by the freeze-pump-thaw method prior to the adsorption process. Magnetic susceptibility measurements were carried out using a SQUID magnetometer (*Quantum Design MPMS5*) in the field of 1 T between 2 and 300 K with about 20 mg of each sample. ESR measurements were performed with a conventional X-band ESR spectrometer (*JEOL JES-TE200*) for typically 2 mg samples sealed in a quartz sample tube in the temperature range between 3.5 and 300 K. Besides, the residue samples of HNO₃-ACFs were made by desorbing as-prepared HNO₃-ACFs samples at room temperature and 200 °C.

3. Results and Discussion

The observed magnetic susceptibility of the pristine ACFs and HNO₃-ACFs can be described in terms of a combination of a temperature-dependent Curie-Weiss term χ_s and a temperature-independent term χ_0 , as represented by $\chi_{\text{obs}} = \chi_s + \chi_0$ with $\chi_s = C/(T - \Theta)$, where C is the Curie constant, and Θ is the Weiss temperature (Fig.1 (a)). Fig.2 shows that the concentration of edge-state spins calculated from the Curie constant decreases as the concentration of HNO₃ in the ACFs increases. Due to the strong oxidation ability, charge transfer takes place from nanographite domains to HNO₃ molecules, resulting in the decrease in the

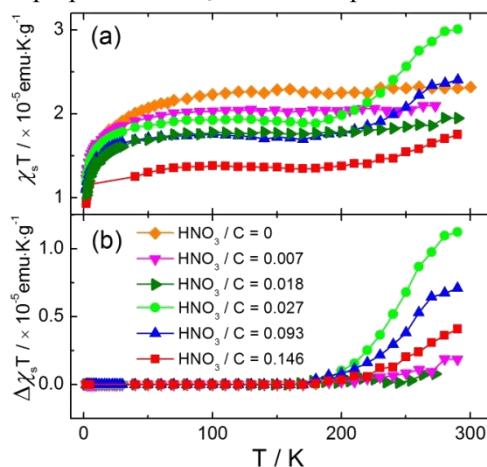


Fig.1. The temperature dependence of the product of $\chi_s T$ for HNO₃-ACFs (a) and the NO decomposition contribution (b).

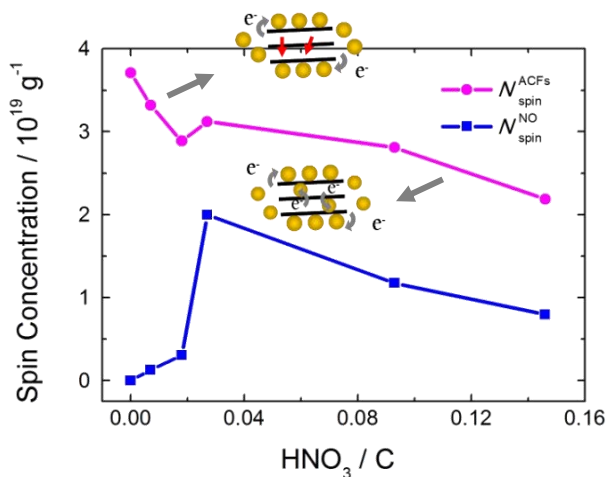


Fig.2 The HNO₃ concentration dependence of the spin concentration and additional magnetic moment ($\Delta\chi_s T$) contribution at 300K in HNO₃-ACFs

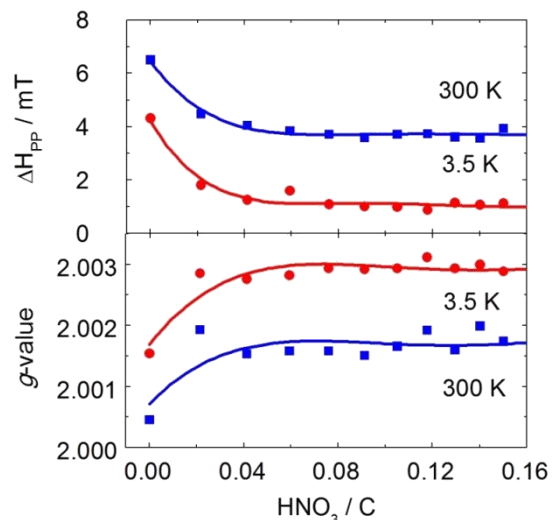


Fig.3 The HNO₃ concentration dependence of line width and g-value obtained from ESR measurement at 3.5 K and 300K.

edge-state spin density in a two-step manner; charge transfer with the exterior nanographene sheets of the nanographite in the lower HNO₃ concentration region, and then intercalation of HNO₃ into the galleries between nanographene sheets of the nanographite domain takes place above HNO₃/C ~ 0.027.

As shown in Fig.1 (b), the contribution of an additional magnetic moment appears above ~200 K for all HNO₃-ACFs and it becomes enhanced as the temperature elevates. This additional contribution is ascribed to the paramagnetic NO molecules with $S=1/2$ that are created in the decomposition reaction of HNO₃ ($4\text{HNO}_3 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ and $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$) and the oxidation reaction ($\text{C} + 4\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). The decrease in the magnetic moment upon the lowering of the temperature is brought about by the dimerization reaction, $2\text{NO} \leftrightarrow (\text{NO})_2$, in which the strong antiferromagnetic exchange interaction between NO molecules is responsible for the stabilization of the singlet spin state in (NO)₂ at low temperatures. The dimerization of NO molecules is understood to originate from the combined effect of the enhanced potential in the nanopore environment and the enhanced chemical activity of nanographene edges. It should be noted that the magnetic O₂ molecules ($S=1$) are not observed in the $\chi_s T$ - T plots, although HNO₃ decomposition is accompanied with the generation of oxygen. This suggests that the volatile O₂ molecules are easily desorbed above ca.200 K as evidenced in the behavior of ESR spectrum. In Fig.2, the spin concentration of the released NO shows a maximal peak at HNO₃/C ~ 0.027. When HNO₃/C < 0.027, enough number of the active edge carbon sites which are in charge of the creation of NO are available for the decomposition of HNO₃ molecules. However when HNO₃/C > 0.027, most of the edge active sites becomes inactive due to the reaction with HNO₃ and the HNO₃ molecules are accommodated into the galleries of stacked nanographene sheets in the interior of nanographite domains. This reduces the creation of magnetic NO molecules. The release of NO molecules are still found in the residue sample of HNO₃-ACFs which is desorbed at room temperature, however NO is not observed in the desorbed HNO₃-ACFs at 200 °C. This phenomenon suggests that the NO molecules are stable enough to accommodate in the nanopores at room temperature.

The HNO₃ adsorption into ACFs gives rise to the decrease in the ESR linewidth and the increase in the g-value at both 3.5 K and 300 K as shown in Fig.3. The sharp decrease in ΔH_{pp} is still observed in the residue sample treated at 200 °C, in which no NO molecules are present, suggesting the enhancement of exchange narrowing effect. This indicates that the charge transfer with NO-containing functional groups still bonded to the edge carbon atoms in the residue sample increases the concentration of conduction carriers that mediate the exchange interaction, resulting in the enhanced exchange interaction.

3C10

フタロシアニンダブルデッカー-金ナノ粒子集積体の量子伝導挙動

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○野田 祐樹¹, 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

【緒言】

機能的有機分子とナノ粒子からなる複合構造は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、分子の機能性に依存し、これまでにない電気、光、磁気特性の発現の場として優れている。特に金ナノ粒子からなる集積体はナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その電気伝導特性はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深いものである。これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化機構は、粒子径の単分散性や安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用した系が主流であった。これに対し静電相互作用やファン・デル・ワールス相互作用などに基づく物理吸着による複合化は、複合化後の安定性が懸念されているためほとんど検討されてこなかった。物理吸着による複合構造は化学吸着と比較して、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能であり、トンネル電子と分子の電子、磁気構造を反映した顕著な特性を観察することができると考えられる。

今回我々は、希土類フタロシアニンダブルデッカーと金ナノ粒子が非共有結合的に連結された集積体を作製することに成功した。f軌道が閉殻のLu³⁺、および2次、1次の磁気異方性をもつEr³⁺、Tb³⁺フタロシアニンダブルデッカーを用い、その量子伝導特性を規格化抵抗の温度依存性、*I-V*特性から検討した。結果、非弾性トンネル伝導と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動が発現することを見出したので報告する。

【実験】

希土類フタロシアニンダブルデッカー (Ln = Lu, Tb, Er) -金ナノ粒子集積体は各中性ダブルデッカー錯体、Tetraoctylammonium bromide (TOAB), HAuCl₄ · 3H₂O の混合溶液をNaBH₄で還元することで合成した。集積体はXPS、Raman、TEMにより生成を確認した。電気伝導特性は石英基板上に作製したギャップ30 μmの金電極に、キャスト法で作製した試料を用いて検討した。抵抗値および*I-V*特性の温度依存性は室温から1.8 Kの範囲で測定した。

【結果と考察】

1. フタロシアニンダブルデッカー (Ln = Lu, Tb, Er) -金ナノ粒子集積体の作製

作製した集積体のTEM像をFig. 1に示す。全ての集積体は中心金属イオンの違いに依存せず、平均粒径4 nmの単分散のナノ粒子で形成されていた。また、孤立した粒子はほとんどなく、粒子間はフタロシアニン環の面間隔に相当する約0.5 nmで凝集している様子が観察できた。XPS、Raman分光測定より、相関移動触媒として用いたTOABは検出されず、また、金ナノ粒子の存在、ダブルデッカーの構造が維持されていることを確認した。従って、金ナノ粒子集積体はダブルデッカー錯体と金ナノ粒子のみで構成されていることが明らかとなった。集積体は金ナノ粒子とフタロシアニン環のπ電子雲間のファン・デル・ワールス相互作用による金ナノ粒子安定化であると考えられ、硫黄を用いた強固な共有結合、アルキルアンモニウム塩を用いた静電相互作用とは異なるものである。

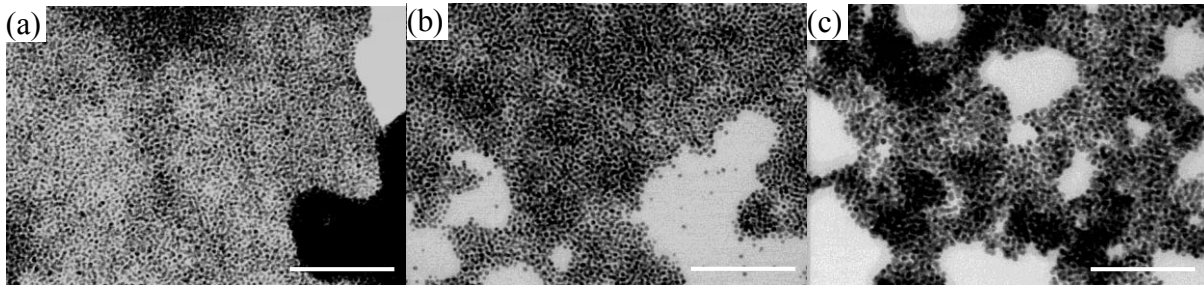


Fig. 1. 集積体の TEM 像. スケールバー : 80 nm. (a) $\text{Pc}_2\text{Lu-Au}$, (b) $\text{Pc}_2\text{Er-Au}$, (c) $\text{Pc}_2\text{Tb-Au}$

2. 集積体の電気伝導挙動

Fig. 2 に室温の抵抗値で規格化した抵抗の温度依存性を示す。室温から 200 K 付近までは金属イオンの違いに依存せず、37~42 meV の活性化エネルギーをもつアレニウス型の挙動 ($\sim \exp(Ea / k_B T)$) を示した。これは同じ粒子径をもつ集積体に共通して観測される挙動で、粒子間の分子特性に依存しない、熱活性化型の最隣接粒子間ホッピング伝導であることを示している。一方、200 K 以下の低温領域では非線形的な挙動が得られた。アレニウス型の熱活性化モデルに従わない温度依存性は ES-VRH 型 ($\sim \exp[(T_0/T)]^{1/2}$) に従う傾向がある。これはサイト間 (粒子間) をホッピングする電子とサイト (粒子) 間にクーロン相互作用の存在を示すもので、粒子間距離に依存せず、ナノ粒子集積体においては一般的な挙動である。いずれの集積体も ES-VRH 則に従ったが、特性温度 (T_0) が $\text{Pc}_2\text{Lu-} < \text{Pc}_2\text{Er-} \leq \text{Pc}_2\text{Tb-Au}$ の順に増大した。これはナノ粒子内の電子の局在範囲、及びホッピング距離がこの順序で減少することを意味しており、粒子間をホッピングする伝導電子が分子の磁気特性と相関関係があることを示唆している。

25 K 以下の低温領域では粒子間の伝導電子と錯体の磁気特性の相関を反映した顕著な違いが観測された。15 K における I - V 特性から、全ての集積体は Coulomb blockade の存在する MW モデル ($I \sim (V/V_T - 1)^5$) に従う非弾性的なトンネル伝導で支配されており、いずれの集積体においても、金ナノ粒子と分子間の電子構造が互いに独立していることが示唆された。 $\text{Pc}_2\text{Lu-Au}$ 及び $\text{Pc}_2\text{Er-Au}$ は温度に依存しない挙動が現われ、特にホッピング伝導からトンネル伝導にクロスオーバーする温度領域 (25 K 付近) は、粒径 4 nm、粒子距離 0.5 nm、分子の比誘電率から求められる帯電エネルギー (約 30 K) とよく一致した。一方、 $\text{Pc}_2\text{Tb-Au}$ は 15 K 付近まで ES-VRH 型を示し、トンネル伝導を示す温度領域はほとんど現われなかったことからトンネル電子と Tb の磁気モーメント間の強い相関が考えられる。Tb と Er が同等の磁気モーメントをもつ (Tb^{3+} : 11.81 emu K/mol, Er^{3+} : 11.48 emu K/mol) ことを考慮すると、トンネル電子に対する磁気モーメントの異方性が大きく寄与していることが示唆された。

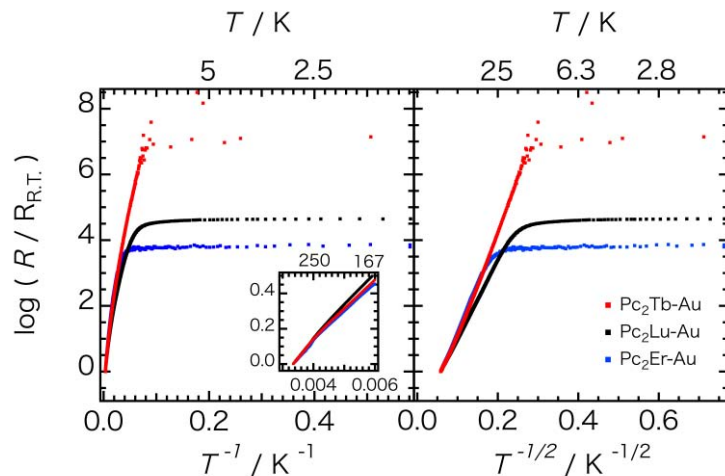


Fig. 2. 各集積体の規格化抵抗値の温度依存性. 左 : T^{-1} プロット 右 : $T^{-1/2}$ プロット