

光電変換物質 π -共役ポリマーの電場吸収・電場発光測定

(北大電子研¹・台湾国立交通大学²) Mehata Singh Mohan,¹ Hsu Chain-Shu,²
Lee Yuan-Pern,² ○太田信廣¹

「序」 π -共役ポリマーであるポリフルオレン (PF0) やポリフェニレンビニレン (PPV) は、効率的な光電変換材料として良く知られており、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、太陽電池、レーザー発振、等への応用も含めて多くの研究がなされている。これらの物質を電界発光素子や太陽電池作成のための光エネルギー変換材料として考えた場合、電子励起状態の電子構造やダイナミクスが電場印加時にどのような振舞をするかを分子レベルで調べることは、エネルギー変換効率や反応機構および物質の安定性を考える上で非常に重要である。ここでは、PPV の誘導体である poly(2,3-diphenyl-5-hexylphenylene vinylene), (DP6-PPV) および poly[2-(phenyl)-3-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene-co-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene vinylene], (S3-PPV) を対象に、電場吸収および電場発光測定を行い、これら π -共役ポリマーの電子励起状態における電子構造および電場印加時の電子励起状態におけるダイナミクスを調べた。DP6-PPV および S3-PPV の分子構造は図 1 に示してある。

「実験」台湾のグループが合成したこれらの試料をトルエン溶媒に溶かし、それを透明電極 ITO が蒸着された石英基板上にスピンキャスト膜を作成するか、もしくは溶媒中にこれらの試料とポリメタクリル酸メチル (PMMA) を同時に溶かして、試料が PMMA にドープされたもののスピンキャスト膜を作成し

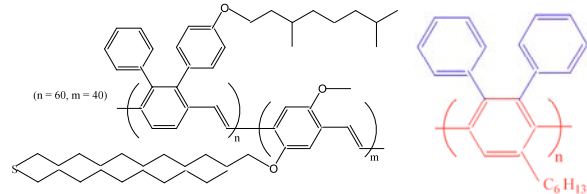


図 1、S3-PPV (左) および DP6-PPV (右) の分子構造。

た。キャストしたポリマー膜の上からアルミ (Al) を蒸着し、ITO と Al を電極として電場を印加している。電場吸収スペクトルおよび電場発光スペクトルの測定は、自作の電場吸収・電場発光同時測定装置を用いて行った [1]。一定周波数の交流電場を印加し、二倍の周波数に同期した変調成分をロックイン・アンプを用いて測定している。電場吸収測定では、電場の方向と励起光の偏光方向のなす角 (χ) をいろいろ変えて行っている。発光強度は吸収強度にも依存することから、電場発光測定は、通常は電場による吸収強度の変化のない励起波長を選択して行っている。蛍光減衰曲線の電場印加による変化も自作の装置を用いて行っている [2]。電場発光スペクトルはこれまでほとんど測定されておらず名前が定まっているわけではないが、電界発光のエレクトロルミネッセンス (EL) と区別して、エレクトロフォトルミネッセンス (E-PL) と我々は最近よんでいる。

「結果と考察」どちらのポリマーも電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルの 1 次微分と 2 次微分の線形結合として再現することができる。2 次微分の寄与が大きく、光励起に伴って電気双極子モーメントが大きく変化することを示している。すなわちこれら π -共役ポリマーの電子励起状態は電荷移動状態と考えられる。

E-PL スペクトルはどちらのポリマーも励起波長に依存する。例えば、S3-PPV の 471、388、

300 nm 励起における E-PL スペクトルが図 2 に示してある。いずれも発光スペクトルの零次微分と 1 次微分の線形結合として再現することができる。零次微分の寄与は、発光強度が電場により変化（強度増加もしくは減少）することを示している。長波長励起では、電場により発光強度が増加し、短波長励起では減少（電場消光）することがわかる。DP6-PPV の場合も励起波長に依存するが、どの波長励起でも電場消光が観測され、その消光の大きさは短波長励起になるほど大きくなる。すなわち、どちらも励起エネルギーを大きくするにつれて電場消光が顕著になる。E-PL スペクトルの励起波長依存性は、PF0 の場合にも観測されるが、光誘起電子移動反応を示す電子供与体と受容体をドープした系、例えばエチルカルバゾールとテレフタル酸メチルの場合は観測されず、 π -共役ポリマーに特有なものようである。発光強度の変化として二つの理由が考えられる。一つは、電場により無輻射遷移速度が変化する場合であり、他方は発光状態の濃度が電場により変化する場合である。そこで、発光減衰曲線の電場効果を測定した所、電場消光を示す励起波長では、例えば図 3 に示すような結果が得られた。励起直後の蛍光強度が電場印加時に大きく減少することを示している。すなわち、光励起により電荷分離状態が生成し、その状態から電場印加によりイオンへの解離が起こっていると考えられる。この電場により誘導される解離は、励起エネルギーが大きい程より効率的に起こるようになり、発光状態の生成量が減少することになる。この減少は、どの π -共役ポリマーにも共通のように思われる。ちなみに、S3-PPV の長波長励起における蛍光の電場増強は、電場により蛍光寿命が長くなることから、無輻射遷移速度が電場により減少するためであり、電荷状態の解離がそれほど起こらないことも相まって観測されたと推測される。上で述べたように、このような励起エネルギーに依存した電子励起状態からの電場誘起のイオンへの解離は π -共役ポリマー特有であり、効率的な光電変換素子としての機能と密接に関係していると考えている。

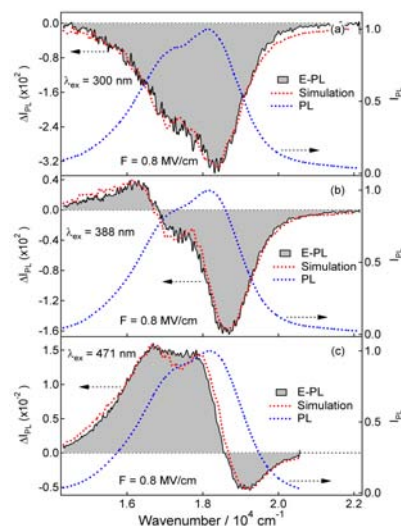


図 2、S3-PPV の発光スペクトル (PL) および E-PL スペクトルの励起波長依存性。赤は 1 次微分と零次微分によるシミュレーション。

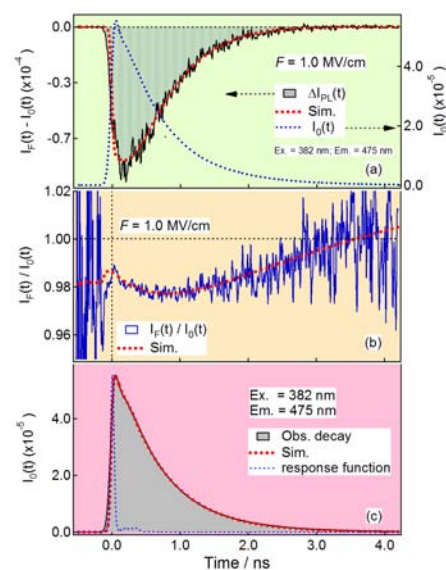


図 3、DP6-PPV の蛍光減衰 (下)、電場の無い場合に対する有る場合の減衰の比 (中) および差 (上)。

- [1] S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita, N. Ohta, Thin Solid Films, 311, 239 (1997).
- [2] M. Tsushima, T. Ushizaka, N. Ohta, Rev. Sci. Instrum., 75, 479 (2004).
- [3] M. S. Mehata, C.-S. Hsu, Y.-P. Lee, N. Ohta, J. Phys. Chem. C 113, 11907 (2009); J. Phys. Chem. B 114, 6258 (2010).

炭化ケイ素単結晶のピエゾ抵抗物性シミュレーション

(立命大, BEANS) ○中村 康一, 鳥山 寿之, 杉山 進

【序】 炭化ケイ素 (SiC) は高い熱伝導率と低い熱膨張率を有するだけでなく、シリコンに比べてバンドギャップが大きいために高温下でもリーク電流が小さく、高温・高線量環境において利用できる半導体材料として注目されている。SiC の結晶は積層構造によって決まるさまざまな結晶多形があり、種類に応じて結晶の電子構造やそれを基にした電気特性も異なる。本研究では SiC をメカニカルセンサの構成材料として応用することを念頭に、さまざまな結晶多形の単結晶バルクモデルやナノスケール低次元モデルに対する電子状態のひずみ応答を詳細に明らかにするとともに、ゲージファクターのキャリア濃度および温度依存性を予測してピエゾ抵抗センサの可能性について議論した。

【計算手法】 一般に、比抵抗テンソル $\vec{\rho}$ はキャリア濃度と有効質量テンソルを用いて表すことができる。キャリア濃度と有効質量テンソルは第一原理バンド構造から導出できる物性量であり、ひずみによってバンド構造が変わるとこれらの物性量が変化して、比抵抗に影響を及ぼすことになる。SiC のような伝導帯が多谷構造をもつ n 型半導体の場合、キャリア電子に関する電気伝導率テンソル \vec{G} は各バンドとそれぞれの谷 $\{v_{j,\alpha}\}$ に対して決まるバンドキャリア密度 $n_{j,\alpha}$ 、バンド有効質量テンソル $\vec{m}_{j,\alpha}^*$ 、および緩和時間テンソル $\vec{\tau}_{j,\alpha}$ を用いて

$$\vec{G} = \vec{\rho}^{-1} = e^2 \sum_{j \in \text{CB}} \sum_{\alpha} n_{j,\alpha} (\vec{m}_{j,\alpha}^*)^{-1} \cdot \vec{\tau}_{j,\alpha} \quad (1)$$

と書け^[1]、第一ブリルアンゾーン (1BZ) を $\{v_{\alpha}\}$ に対応して分割することにより、それぞれのバンドキャリア密度がフェルミエネルギー E_F と温度 T から決定される。n 型ドーパ状態は「単位格子あたりのキャリア数ごく微小ならばバンドエネルギーは真性半導体と同じ」という仮定の下にフェルミエネルギーをシフトさせることによって表現する^[1-3]。また、緩和時間については、「すべてのバンドの緩和時間が等しく、ひずみのあるなしに関わらず一定」という近似を用いた。この取り扱いは一見粗いようにも思われるが、ピエゾ抵抗係数やゲージファクターを求める際にはキャリア伝導率の比をとるので、緩和時間が打ち消されることを考慮すると簡単で有効な取り扱いである。

ひずみがないときの比抵抗テンソルの対角成分を ρ_0 とすると、単軸ひずみ ε に対する縦方向および横方向のゲージファクターはそれぞれ、

$$GF_l = \Delta\rho_l / \rho_0 \varepsilon; \quad GF_t = \Delta\rho_t / \rho_0 \varepsilon \quad (2)$$

と表される。ただし、 $\Delta\rho_l$ および $\Delta\rho_t$ は単軸応力を加えた向きを座標軸の 1 つとしたときの比抵抗テンソル対角成分変化量であり、 $\Delta\rho_l$ は単軸応力と平行な向きの変化量、 $\Delta\rho_t$ は垂直な向きの変化量をそれぞれ表す。

【結果および考察】 本研究で取り扱ったバルク SiC の単位格子を図 1 に示す。GGA レベルの第一原理電子状態計算を行ったところ、よく知られているとおりすべてのバルクモデルにおいて多谷構造をもつ伝導帯が得られた。間接バンドギャップの計算値 (表 1) は、立方晶である閃亜鉛鉱型 3C-SiC において特に狭くなる。

Table 1. Calculated band gaps of bulk SiC (eV).

3C-SiC	1.36
2H-SiC	2.27
4H-SiC	2.00
6H-SiC	1.81

立方晶 3C-SiC の伝導帯の谷は逆格子空間座標軸と 1BZ 境界との交点上の 6 箇所であり、バルクシリコンの伝導帯の谷とは位置が異なるが、等バンドエネルギー面はバルクシリコンの場合と同様に回転楕円体構造となる。[001]方向や[110]方向に単軸引っ張りひずみを加えると、等しかった 6 箇所の谷底のバンドエネルギーに高低差が生じ、等価に分布していたキャリア電子がエネルギーのより低い谷に優先して分布するようになるため、伝導性が大きく変化する。一方、[111]方向の単軸引っ張りひずみを加えても 6 箇所の谷は等価のままなので伝導性は大きく変化せず、piezo抵抗特性はモビリティの変化のみによって決まる。それぞれの単軸引っ張りひずみに対し、 GF_L および GF_T はそれぞれバルクシリコン^[1,4]と定性的に同じ結果となった。

六方晶では結晶多形の種類によって谷の位置が異なり、伝導率のひずみ応答に違いがみられる。六方晶ウルツ鉱型 2H-SiC では伝導帯の最も深い谷が 1BZ 境界上の K 点に 6 箇所存在するが (図 2(a)), [0001]方向だけでなく[1100]方向の単軸引っ張りひずみに対しても 6 箇所の谷は等価の関係を保持するため、[0001]方向および[1100]方向の両方とも大きなpiezo抵抗効果は見られない。対照的に、4H-SiC では伝導帯の最も深い谷が 1BZ 境界上の M 点にあり (図 2(b)), [1100]方向の単軸引っ張りひずみによって谷底のバンドエネルギーに高低差が生じるため、伝導性が変化して比較的大きな負の GF_L が得られた。6H-SiC でも M 点付近に伝導帯の谷が存在し、4H-SiC と同様のpiezo抵抗物性が得られた。

さらに、さまざまな結晶多形に関するナノシート構造を表現し、低次元化した場合の電子状態と n 型半導体電気特性についても検討した。低次元モデルのバンド構造は閉じ込め (confinement) 効果によってバルク SiC モデルの結果と対応づけられ、(111)面方位をもつナノシート構造においては(001)面方位のナノシートで観察できる擬直接バンドギャップ^[2]が発現しなかった。

GF_L および GF_T はキャリア電子分布の変化に起因するpiezo抵抗効果の場合について顕著なキャリア濃度および温度依存性が見られる^[1]。詳細な定量的議論については当日報告する。

[1] K. Nakamura, Y. Isono, T. Toriyama, and S. Sugiyama, Phys. Rev. B **80**, 045205 (2009).

[2] K. Nakamura *et al.*, IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. **5**, 157 (2010); Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 06GH01 (2010).

[3] K. Nakamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 5132 (2008); Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 06FG09 (2009).

[4] C. S. Smith, Phys. Rev. **94**, 42 (1954).

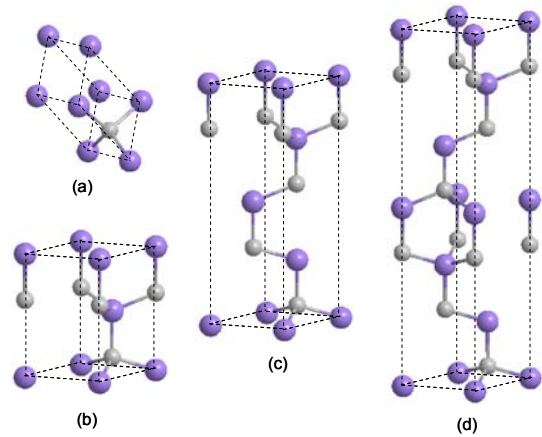


Fig. 1. The primitive unit cells of silicon carbide (SiC) polymorphs in our simulation: (a) 3C-SiC, (b) 2H-SiC, (c) 4H-SiC, and (d) 6H-SiC. There are 1, 2, 4, and 6 [SiC] units in the primitive unit cells, respectively.

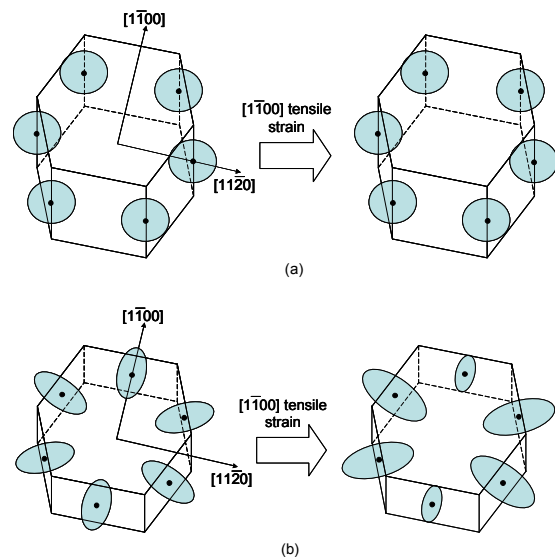


Fig. 2. Images of the first Brillouin zones and carrier distribution on the multi-valley band according to the [1100] tensile strain: (a) 2H-SiC and (b) 4H-SiC.

スピロピランに対するずれ応力効果

(山口東理大工*・中部大工**・分子研***・室蘭工大工****)

○井口 眞*・大嶋 修平*・坂井 亮介*・花田 唯*・清水 佑季子*

藪内 一博*,**・薬師 久弥***・城谷 一民****

【序】フォトクロミック分子のスピロピラン(spiropyran, SP)の固相でのずれ応力によるクロミック挙動を調べている[1-4]。6-ニトロスピロピラン (NitroSP、Fig1.a) は、ずれ応力によってメロシアニン(merocyanine, MC)への異性化が誘起され、淡黄色から緑・紫色への色変化を示す。本研究では、NitroSP、HydroxySP(b)、NaphtoSP(c)のずれ応力によるクロミック挙動をまとめ、ラマンスペクトルと MC 凝集体の生成から機構について考察する。

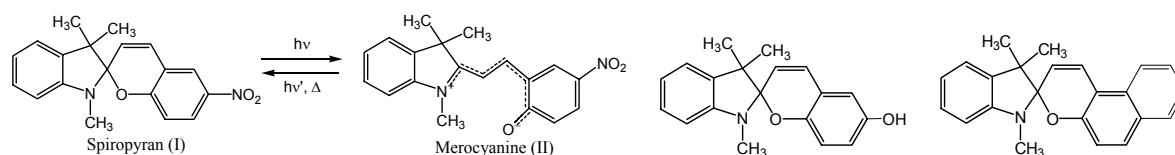


Fig.1 (a) photochromism of 6-nitrospiropyran

(b) HydroxySP

(c) NaphtoSP

【実験】・**応力実験**：ずれ応力実験には、DAC を改造した回転式サファイアアンビル高圧セルを用いた。上下アンビル ($\phi 1.5$ mm) 間の試料を加圧後、下アンビルの回転によってずれ応力を作用させた。試料の色の変化を観察し、ラマンスペクトル(Renishaw Ramascope 1000, 励起光 785 nm)を測定した。・**メロシアニン(MC)凝集体の調製**：NitroSP の無極性溶媒であるシクロヘキサン溶液に紫外光を照射すると、濃紫色の MC 凝集体が生成する。HydroxySP と NaphtoSP についても同様の方法を用いた MC 凝集体の調製を試みた。

【結果・考察】

表 1 に、NitroSP、HydroxySP、NaphtoSP のずれ応力によるクロミック挙動と MC 凝集体の生成についてまとめる。NitroSP (淡黄色)と HydroxySP(白色)は、ずれ応力によって緑色、応力を抜くと紫と青色に変化し、緑と紫 / 青色の間は可逆であった。可視光の照射によって、NitroSP の紫色は淡黄色に戻ったが、HydroxySP の青色は変化しなかった。また、NaphtoSP(白色)は、ずれ応力下で紫色に変化し、応力を除くと可逆的に白色に戻った。

Table1. Chromic Behavior of Spiroyrans & Formation of MC aggregates

Spiroyrans	Shear Stress		Formation of MC aggregates
	under	After experiment	
NitroSP Light yellow	green ↔ reversible	Purple (SP+MC)	○
HydroxySP white	green ↔ reversible	Blue (MC+SP)	△
NaphtoSP white	↔ reversible	White (SP)	×

図2に、ラマンスペクトルを示す。

NitroSP では、応力下の緑色(b)は強い蛍光のために振動スペクトルを測定できないが、応力後の紫色(c)では蛍光は弱くなり、実験前の SP 型(a)に A 1120 cm^{-1} と B 1450 cm^{-1} の弱いバンドを重ねた形状をしている。このバンドは凝集体(d)でも観測され、MC の存在を示している。ずれ応力後の NitroSP は主に SP 型であるが、一部はずれ応力によって異性化した MC として存在していると考えられる。

HydroxySP の実験前(a,白色)には A 1300 cm^{-1} や B 1600 cm^{-1} に明瞭なバンドがあるが、応力下の緑色(b)は蛍光が強く、バンドは見えない。応力後の青色(c)では蛍光は弱くなり、応力前(a)とは異なる位置にバンドをもつスペクトル(c)が現れた。HydroxySP のシクロヘキサン溶液に紫外光を照射すると、MC 凝集体が青色粉末として生成した。このスペクトル(d)は青色(c)とほぼ同一の形状であった。このことは、ずれ応力によって HydroxySP はほぼすべて MC に異性化し、応力を除いた後も、MC 凝集体として安定に存在することを示している。

NaphtoSP では、応力前(a)の A、B などのバンドが応力下(b)では幅広く、高波数に移動し、応力後の(c)は、応力前(a)とほぼ同じ形状に戻った。NaphtoSP のシクロヘキサン溶液に紫外光を強く長時間照射したが、生成物は得られなかった。また、溶液での MC への異性化によるフォトクロミズムも観察できず、NitroSP や HydroxySP に比べて SP 型が安定であり、MC を生成しにくい構造であると考えられる。そのため、ずれ応力下の紫色では NaphtoSP は閉環構造を保ち、応力を除くことで可逆的に元の構造に戻ったと考えられる。以上のように、ずれ応力によって NitroSP と HydroxySP から MC を生成し、応力後の状態は MC 凝集体の安定性と関係し、NitroSP はわずかな MC と共存する SP 型に戻るが、HydroxySP は MC 型になる。また、NaphtoSP は SP 構造を保ち、可逆的な色変化を示すことが明らかとなった。

1. M. Inokuchi *et al.*, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005).
2. I. Shirotani *et al.*, *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **79**, 267 (2003).
3. M. Inokuchi *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 211 (2006).
4. 分子科学討論会 2010 (本会)3P049, 2009 3P045, 日本化学会春季年会 2010 1PB-061, 1PB-062.

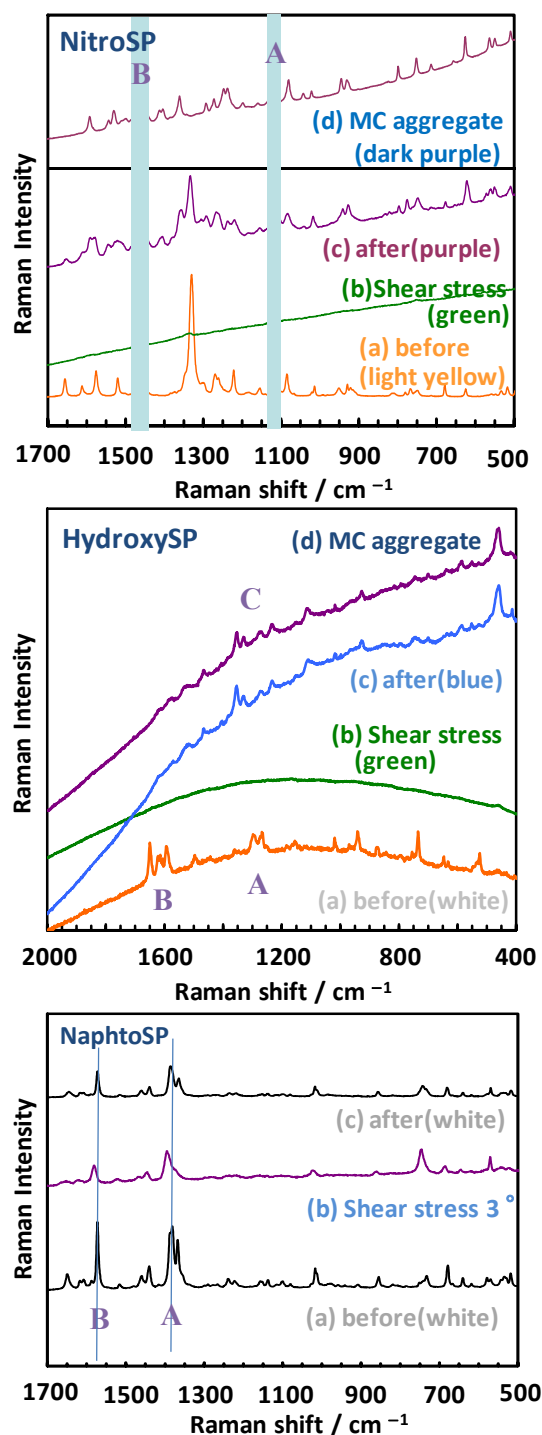


Fig. 2 Raman Spectra of Spiropyran

凝縮系の構造研究における熱力学的アプローチと精密熱測定

(阪大院理) 稲葉 章

【緒言】 構造研究の代表は結晶構造解析であり、原子の位置を決めるのは基本的で重要な作業である。今日では、走査トンネル顕微鏡を使えば実空間でも原子レベルで構造を観察できる。一方、さまざまな分光法によって構造に関する知見が得られ、動的な構造を含めれば構造研究の手法は数え切れない。このような広い意味での構造研究に、熱力学的なアプローチがどう寄与できるかを示すのがここでの主旨である。そもそも、熱はエネルギーの成れの果てと言ってよいが、われわれの仕事はゴミ箱から宝石を見つけ出すようなものである。とにかく、そこにはたいいの情報が全部ある。それが分光法と違うところである。精度のよいデータさえあれば、狙いを定めて追究しているうちに宝に出くわす“かもしれない”というところが醍醐味である。

【相転移やガラス転移】 研究対象とする物質の相の同定にしばしば熱測定が使われる。また、転移温度や転移エンタルピー、転移エントロピーは、相転移の機構を解明するのに重要な熱力学情報である。一次転移か二次転移か、秩序-無秩序型か変位型か、準安定相か非平衡相（ガラス状態）かを踏まえずに凝縮系の構造研究はあり得ない。この点で熱力学は確実に貢献している。

【格子振動】 一昔前と違って中性子散乱実験が手軽に実施できるとはいえ、格子力学的な研究は非常に大がかりである。一方、低温熱容量を測定すれば格子振動スペクトルの大まかな情報は得られる。経験してみれば分かるが、熱容量というスカラー量の温度変化は、想像以上に豊富で重要な情報をもたらしてくれる。詳細な議論になるが、時間があれば例を示して触れたい。

【熱力学第三法則と統計力学的エントロピー】 物理化学の教科書には、残余エントロピーを示す物質として水や一酸化炭素の例が必ず記載してある。前者は水素結合プロトンの位置の凍結 ($T_g=107\text{ K}$) であり、後者は分子がもつ双極子の配向の凍結 ($T_g=18\text{ K}$) による。そこで、グラファイト表面に一酸化炭素を吸着させた単分子膜について、熱容量を測定した結果が図1である。5.4 K に観測された転移は、双極子をもたず相対分子質量の等しい窒素の単分子膜では見られない。転移エントロピーが $R \ln 2$ であること、吸着熱測定とあわせて熱力学第三法則エントロピーを求めたところ統計力学エントロピーと一致したことを証拠として、双極子の配向が完全に秩序化したものであると結論した。双極子の具体的な秩序構造は未だに決められていないが、熱力学的証拠だけから、この種の秩序化転移であることは断言できる。CO と N₂ の室温での標準モルエントロピーには $6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ の差があるが、これは回転対称数に起因するものなのである。

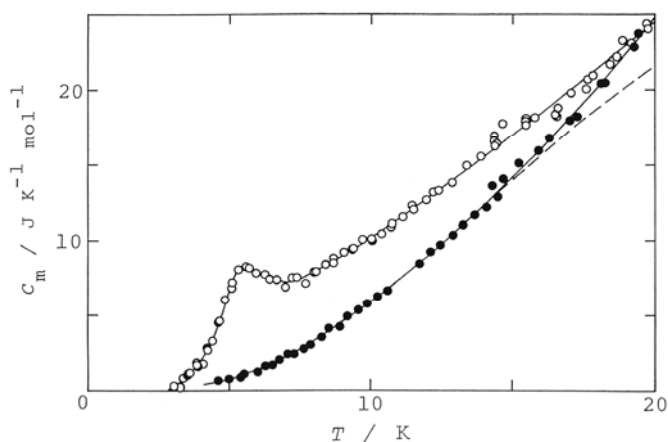


図1. グラファイト表面に吸着したCO (○) およびN₂ (●) の単分子膜の熱容量。

より純粋に回転対称数の問題を扱うには、分子の対称性を低下させる同位体置換を行うことである。たとえば、メチル基は一次元回転子と見なせるが、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CD}_3$ では対称数は 3、 $-\text{CH}_2\text{D}$ および $-\text{CHD}_2$ では対称数は 1 である。

同じ分子であれば気体の標準エントロピーは、後者が $R \ln 3$ だけ大きい。重水素化によっても融解エントロピーは大きな変化を伴わず、つまり $R \ln 3$ のエントロピーは低温の固体まで持ち越される。しかし、この過剰エントロピーはたいてい極低温で解放される。図 2 は、固体のジクロロトルエンで観測された過剰熱容量である。エントロピーは $R \ln 3$ に等しく、極低温でメチル基の配向が秩序化することは明らかである。ただし、相転移を伴わずに秩序化が進行するので、これにはメチル基が結晶中で感じるポテンシャルに関するエネルギー準位が反映されているはずである。図 3 は、固体ガンマピコリンの熱容量である。この場合はメチル基の重水素化に伴い相転移が誘起される。

【エネルギー準位の決定】 図 4 は、グラファイト表面に吸着した CH_3D 単分子膜の熱容量である。メタンは三次元回転子であり、回転対称数は $-\text{CH}_4$ および $-\text{CD}_4$ では 12、 $-\text{CH}_3\text{D}$ および $-\text{CHD}_3$ では 3、 $-\text{CH}_2\text{D}_2$ では 2 である。ここでの興味は、 CH_3D がグラファイト表面に吸着したとき、 $\text{C}-\text{D}$ が表面に向かう配向 (D-down) と $\text{C}-\text{D}$ が表面を避ける配向 (D-up) でどちらが安定かである。このエネルギー差は中性子散乱では見えないのである。結論は、D-up がエネルギーが高いのであるが、それは 2 K をピークとする熱容量から分かった。ボルツマン分布を前提とした古典的な平衡熱力学であるが、熱力学的アプローチによって得られる構造情報は意外に多い。

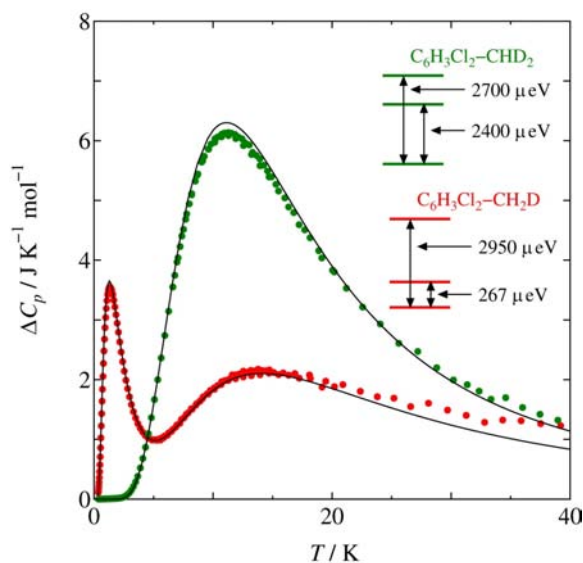


図 2. メチル基を部分重水素化した固体ジクロロベンゼンの過剰熱容量。

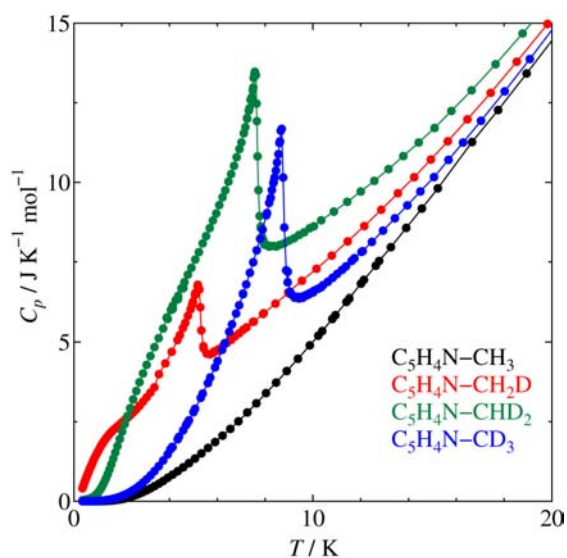


図 3. メチル基を部分重水素化した固体ガンマピコリンの熱容量。

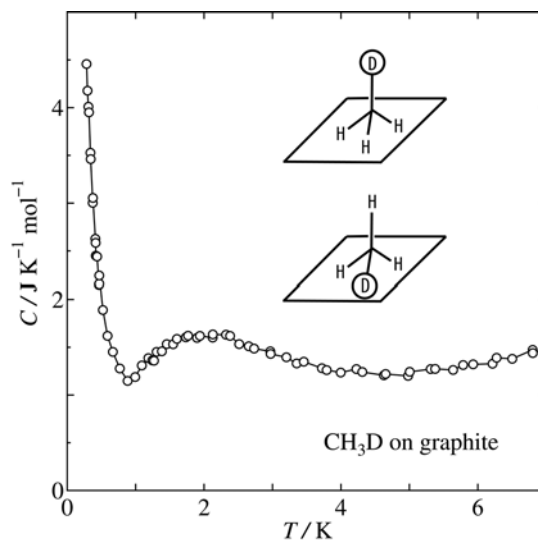


図 4. グラファイトに吸着した CH_3D 単分子膜の熱容量。

ホスホン酸を有する配位高分子の合成とプロトン伝導性

(京大院理*、JST-CREST**) ○山田 鉄兵*、北川 宏**

【序】我々は配位高分子を用いたプロトン伝導体の開発を目指して研究を行ってきた。これまでに一次元シュウ酸金属二水和物の高プロトン伝導性を見出し、¹また二次元ハニカム型シュウ酸金属錯体の内部に種々のプロトンドナーを導入し、高プロトン伝導体を創成することに成功してきた。²

配位高分子は高い規則性を有する細孔を有し、金属イオンと配位子を選択することでその内部の環境を自在に制御できる。プロトン伝導性配位高分子の創成にあたり、配位子にプロトンドナーとなる酸性基を自在に導入し、水などの吸着ゲスト分子を利用すれば、プロトン伝導性の制御が可能になると期待される。しかし、酸性基も金属への配位能を有するため、酸性基の導入は困難である。そこで我々は配位子を保護し、錯形成を行った後に脱保護することで官能基を導入する、保護-脱保護法を開発し、この方法により、フェノール性水酸基を配位高分子の細孔表面に導入することに成功した。³しかしながら得られた配位高分子は DMF 非存在下では水分子の吸脱着が行えず、水分子を介したプロトン伝導性の評価には至っていない。

今回、我々はさらに酸性度の高い官能基としてホスホン酸基及びカルボン酸基に注目し、それら酸性基の導入を保護-脱保護法を用いて試みた。また得られた配位高分子への水分子吸着挙動を調べると共にプロトン伝導性の評価を行い、精密に制御された細孔内における水分子を介したプロトン伝導性の発現と、それによるプロトン伝導性について評価を試みた。

【実験】配位子として、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸ジイソプロピル (H₂dppip, 図 1) を用いた。臭化ニッケル存在下、5-ブロモメタキシレンと亜リン酸トリイソプロピルとを反応させて3,5-ジメチルフェニルホスホン酸ジイソプロピルを得た。さらにこれを過マンガン酸カリウムで酸化することで配位子を得た。

得られた配位子および4,4'-ビピリジン (bpy) を、種々の溶媒及び温度条件下で金属塩と反応させ、種々の配位高分子を合成した。得られた配位高分子は単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。

120°C、水溶媒下での水熱合成により得られたサンプルを [Zn(Hppip)(bpy)]_{1/2}、120°C、水及び DMF の混合溶媒下で得られたサンプルを (dma)[Zn(ppip)]、また 180°C、水溶媒、での反応により得られたサンプルを [Zn(H₂pip)(bpy)]_{1/2} と呼ぶ。[Zn₂(ipip)₂(bpy)] については 50°C で 24 時間乾燥したサンプルを用いて水分子吸着等温線測定を行った。

【結果と考察】合成時の温度や溶媒により、多様な骨格を有する配位高分子が得られた。得られた 3 つの化合物の結晶構造を図 2 に示す。配位高分子 [Zn(Hppip)(bpy)]_{1/2} は、ホスホン酸基の一つのイソプロピル基が脱離し、2 つの亜鉛を架橋しており、2 つのカルボン酸基の一方は亜鉛に配位していた。一方、残りの一つのカルボン酸基は金属イオンに配位せず、

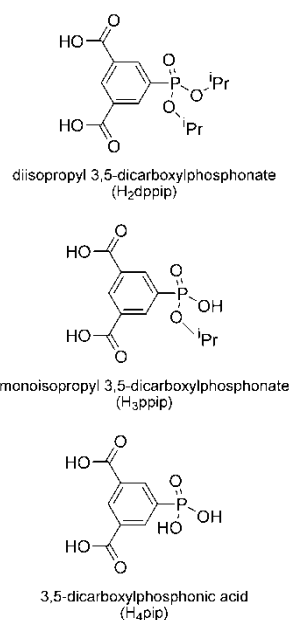


図 1 配位子の構造。

カルボン酸がそのまま残っていた。 $(\text{dma})[\text{Zn}(\text{ppip})]$ においてもホスホン酸基の一つのイソプロピル基が脱離し、亜鉛を架橋しており、2つのカルボン酸基も亜鉛に配位していた。また配位高分子の骨格は全体としてアニオンになっており、カウンターイオンとしてジメチルアンモニウム(dma)を細孔内に含んでいた。高温での水溶液中で得られた $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ はすべてのイソプロピル基が脱離しており、ホスホン酸部位が3つの亜鉛を架橋した構造を取っていた。2つのカルボン酸基は共に金属には配位せず、プロトンを有していた。これらの結果から、反応条件により、ホスホン酸部位の脱保護の割合を制御できることがわかった。また、溶媒や反応条件を制御することで、カルボン酸基を細孔内に導入することに成功した。

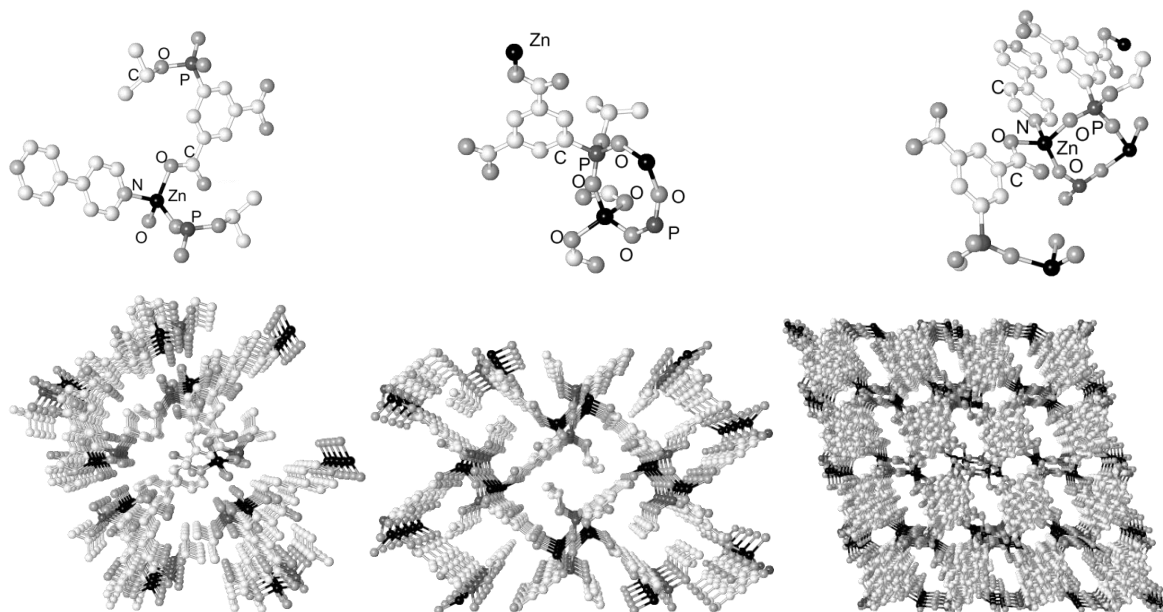


図2 $[\text{Zn}(\text{Hppip})(\text{bpy})_{1/2}]$ (左)、 $(\text{dma})[\text{Zn}(\text{ppip})]$ (中央)および $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ (右)の結晶構造。簡明のため水及びカウンターイオンは除いてある。

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ の水分子吸着組成等温線を図2に示す。図2より、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ は低圧下で1分子の水分子を吸着することがわかった。またこの吸着特性は可逆であることもわかった。図1の結晶構造中には1分子の水分子が取り込まれており、配位子のカルボン酸基と水素結合を形成している。このことから、水分子の吸脱着により水素結合が可逆に組み替わっていることがわかった。これら化合物のプロトン伝導性は、水素結合の組み替えに依存すると考えられることから、プロトン伝導性についても報告する。

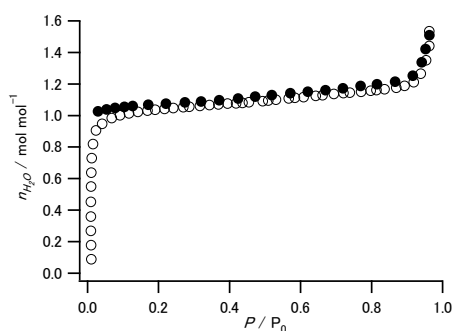


図3 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ の水分子吸着組成等温線。

- (1) Yamada, T.; Sadakiyo, M.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3144.
- (2) Sadakiyo, M.; Yamada, T.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906.
- (3) Yamada, T.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6312.

4C09

ピリジル基を有するTTF誘導体を用いたプロトン性伝導性錯体の結晶構造と物性 (東大物性研) ○李相哲, 高橋一志, 森初果

【序】

有機固体中におけるプロトンの移動は、周囲の電子状態変化とカップルして大きな外場応答を示すことがある。最近報告された有機酸/塩基からなる共結晶では、 π 系の分子軌道の変化を伴うプロトン変位が強誘電性の起源になっている。[1] 分子性導体では π 電子が電気伝導性を担うため、プロトン移動と π 電子系が相関する系を分子設計することで、両者の相関した新たな物性が発現する可能性がある。過去の研究では、プロトン伝導性と電気伝導性の両方を有する物質が報告されている。しかし、プロトン伝導と電気伝導が別々のカラムで起こるため、プロトン移動と電気伝導性に直接的な相関は見られていない。[2]

そこで我々は、電子供与部位とプロトン受容部位の両方からなる分子を用いることで、プロトン移動が電気伝導パスに隣接して起こり、プロトン移動と電気伝導性が相関するような有機伝導体の開発を目指している。本研究では、プロトン受容性をもつピリジル基を置換基として導入したテトラチアフルバレン誘導体 Py-TTF を合成し、プロトン化による電子状態の変化[3]を調べた。また、Py-TTF を用いてプロトン性伝導体の作製を行い、その結晶構造および伝導性を調べたので報告する。

【実験】

ドナー分子 Py-TTF は、トリブチルスズ TTF と 4-ヨードピリジンとの Stille カップリングにより合成した。[4] Py-TTF のプロトン化前後での電子状態を、UV-vis スペクトル、CV 測定、および PM3 法を用いた分子軌道計算により調べた。また、Py-TTF を HBF_4 によってプロトン化することで得た $(\text{PyH}^+\text{-TTF})\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ を原料とし、 F_4TCNQ および $\text{Li}(\text{F}_4\text{TCNQ})$ とアセトニトリル中で反応させることで、電気伝導性を有する F_4TCNQ 錯体が得られた。 F_4TCNQ 錯体の室温結晶構造は、リガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し、Crystal Structure ver.3.8を用いて解析を行い決定した。 F_4TCNQ 錯体の抵抗率の温度依存性はカーボンペーストを電極とした 4 端子法で、160~290 K で測定した。

【結果と考察】

Py-TTF のプロトン化前後での吸収スペクトルによると、プロトン化される前では 428 nm に見られた吸収ピークが、プロトン化により 573 nm に長波長シフトしていた。また、CV 測定により、プロトン化による酸化電位の増加が見られたことから、プロトン化により分子のドナ

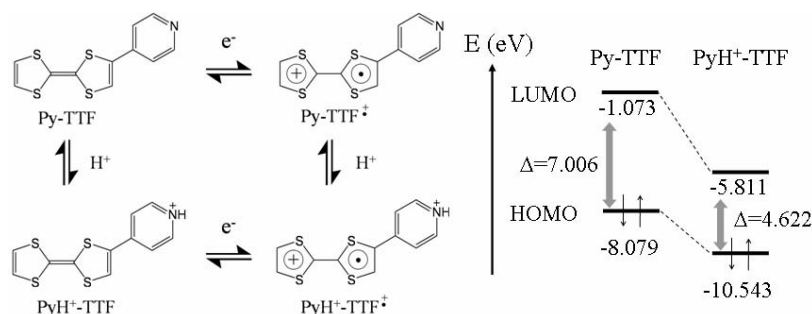


図 1 Py-TTF の電子状態変化

一性が低下することがわかった。分子軌道計算を行ったところ、HOMO の軌道は TTF 上に、LUMO の軌道はピリジル基上にそれぞれあることが分かった。したがって吸収ピークは分子内電荷移動によるものだと考えられる。図 1 は Py-TTF およびプロトン化された Py-TTF の分子軌道のエネルギー準位図である。

プロトン化による HOMO の準位の低下が見られるが、これはプロトン化によるピリジル基の電子求引性の増大を意味していると考えられる。また、プロトン化による LUMO の準位の低下が HOMO の準位の低下よりも大きい場合、プロトン化により HOMO-LUMO 間のエネルギー差が減少している。これは、実験により観測された分子内電荷移動バンドの長波長シフトと矛盾の無い結果である。このように、Py-TTF がプロトンと電子の移動により様々な電子状態をとることが実験と計算により確かめられた。

F₄TCNQ 錯体の構造を図 2 に示す。結晶学的に独立な 2 つのドナー分子(ドナー A,B)および 2 つのアクセプター分子(アクセプター C,D)が存在し、ドナーとアクセプターそれぞれがカラムを形成する分離積層型構造をもつことがわかった。TTF 部分の結合長からドナー A,B それぞれの電荷を見積もったところ、ドナー A,B のおおよその電荷はそれぞれ 0, +1 であった。ドナー A の側にプロトンが存在し、N-H 結合を形成していることから、ドナー A はプロトン化された Py-TTF であると考えられる。また、ドナー B は Py-TTF のカチオンラジカルであると考えられる。ドナー A,B 間の窒素原子間距離が 2.764(6)

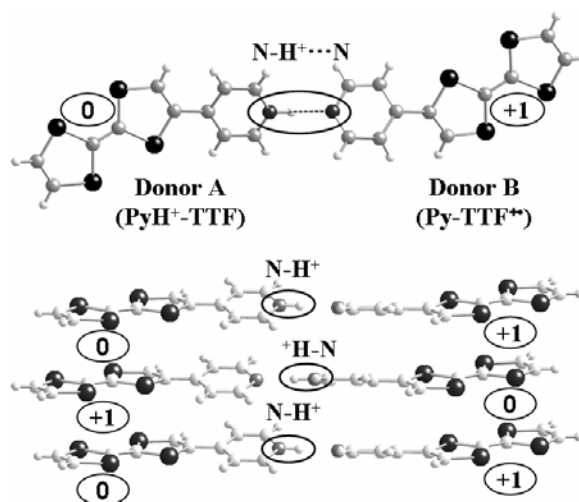


図 2 ドナーの配列と水素結合

Å と短いことから、プロトンは 2 つのピリジル基の間で N-H⁺...N 型(TTF-PyH⁺...Py-TTF⁺)の水素結合を形成していると考えられる。ドナー A,B は交互に積層しており、プロトン誘起の電荷秩序を形成している。一方アクセプター分子の結合長から、アクセプター C,D はどちらも -1 の電荷を持つことが示唆された。したがって F₄TCNQ 錯体の組成は [(PyH⁺-TTF)(Py-TTF⁺)(F₄TCNQ⁻)₂·CH₃CN] であることがわかった。F₄TCNQ 錯体の室温での電気抵抗率は 4.7×10¹ Ωcm、活性化エネルギーは 0.11 eV で、半導体的な電気伝導性を有していた(図 3)。ドナーとアクセプターの比が 1:1 である F₄TCNQ 錯体では、ドナーからアクセプターへの電荷移動度が 1 になりやすく、10⁴ Ωcm 程度の絶縁体が多い。[5, 6] したがって本実験で得られた F₄TCNQ 錯体においても、アクセプターのカラムが主な電気伝導を担っているとは考えにくい。また、δ-(EDT-TTF-CONMe₂)₂AsF₆ は 0 価と +1 価の電荷をもつドナーが交互に積層することで電荷秩序を形成しているが、その常圧下での抵抗率は我々が作製した F₄TCNQ 錯体の約 7 倍大きい。[7] 以上のことから、ドナー間の水素結合中のプロトンの熱運動による電荷秩序のゆらぎが、F₄TCNQ 錯体のもつ比較的高い伝導性の起源になっている可能性がある。

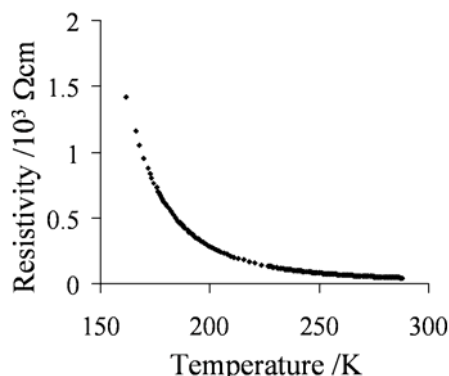


図 3 抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421 (2009). [2] T. Akutagawa *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, **8**, 4402 (2002).
 [3] Q.-Y. Zhu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **46**, 10065 (2007). [4] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860 (2006).
 [5] T. Hasegawa *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1801 (1997). [6] Y. Ji-min, *Solid. State. Commun.*, **84**, 895 (1992).
 [7] K. Heuze *et al.*, *Adv. Mater.*, **15**, 1251 (2003).

中性子回折による配位高分子錯体の水素吸蔵状態について

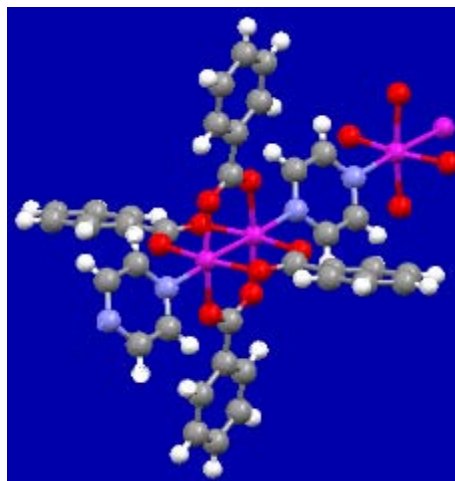
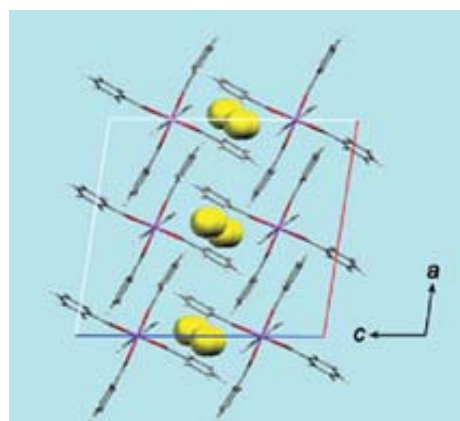
(北大院・理¹, 横浜市大院国際総合科学², 東大・物性研³)○柿崎 圭紀¹, 武内 大隼¹, 丸田 悟朗¹, 高見澤 聡², 武田 定¹, 山田 武³, 山室 修³

【序】

環境やエネルギー資源の問題から、新たなエネルギー源として水素が注目されており、その利用に関しては、水素を貯蔵する方法の研究が盛んに行われている。これまで我々は圧力変化と温度変化により、水素を分子状態で吸脱着する一次元配位高分子錯体である $[M_2(bza)_4pyz]_n$ ¹⁾ (M = Rh, Cu, bza = C₆H₅COO, pyz = C₄H₄N₂) について、¹H 核 NMR、重水素核 NMR、中性子非弾性散乱実験を通して、取り込まれた水素・重水素の吸蔵状態と運動状態の研究をしてきた。

以前行った重水素核 NMR 実験の結果から、取り込まれた重水素が異なる 2 つの吸着サイト間を flip-flop 運動をしているとモデル化した時に、実験データによく一致することがわかっている。さらに、錯体内に吸蔵されている水素・重水素の回転エネルギー遷移のスペクトルを得るため中性子非弾性散乱実験を行い、4 種類の回転エネルギー遷移を見出した。我々はこれらの結果から、2 つの吸着サイトに吸蔵されている水素分子について、それぞれ 2 種類の遷移を観測したと考えている。

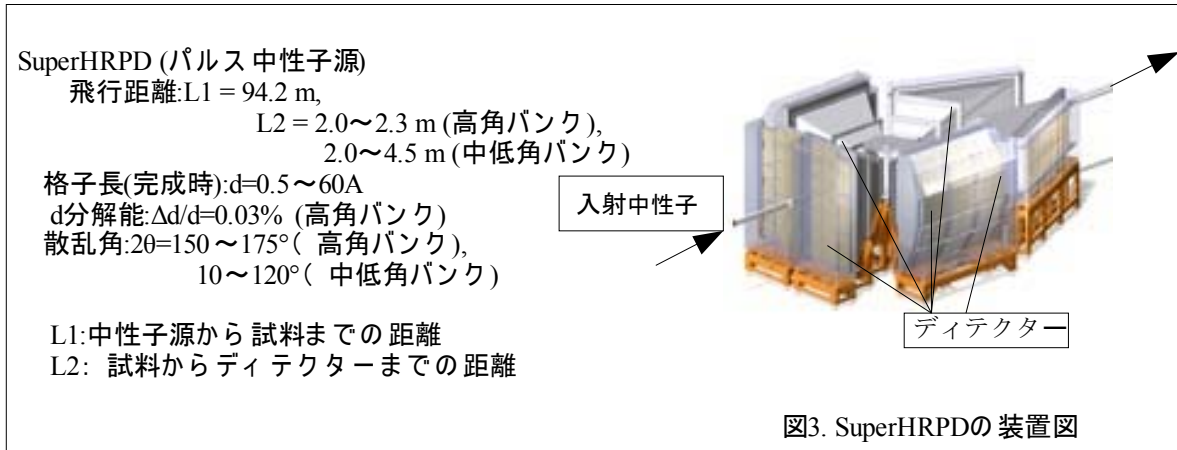
これら非弾性中性子散乱および固体重水素核 NMR の測定結果を総合的に詳しく解析するためには X 線結晶構造解析では得られない水素分子の詳細な位置を含む構造解析がぜひとも必要である。このため、最近立ち上がった J-PARC の粉末結晶用超高分解能中性子回折装置 SuperHRPD を用いて中性子回折測定を行った。

図 1. $[M_2(bza)_4pyz]$ の結晶構造図 2. X 線結晶構造解析による $[M_2(bza)_4pyz]$ に吸蔵されている水素¹⁾S.Takamizawa, E.Nakata *CrystEngComm*, 2005, 7, 476-479

【実験】

- ・ $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ と $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ の中性子回折実験

J-PARC に設置された高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の SuperHRPD を用いて測定を行った。完全に重水素化した 2.63g の $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ を用いて測定した。重水素の吸蔵は自作の中性子回折用プローブを用いて行った。測定温度は 80K と 30K の 2 点で、重水素を吸蔵させたものと錯体のみとで、計 4 種類の測定を行った。



【結果】

右の図 4, 図 5 には中性子回折の測定結果を示した。80K と 30K の温度で、共に重水素を吸蔵させた錯体と錯体のみとでは回折パターンに明確な違いが見られるため、重水素分子の詳細な位置を決定できると期待される。現在、解析中であるが詳細を報告する。

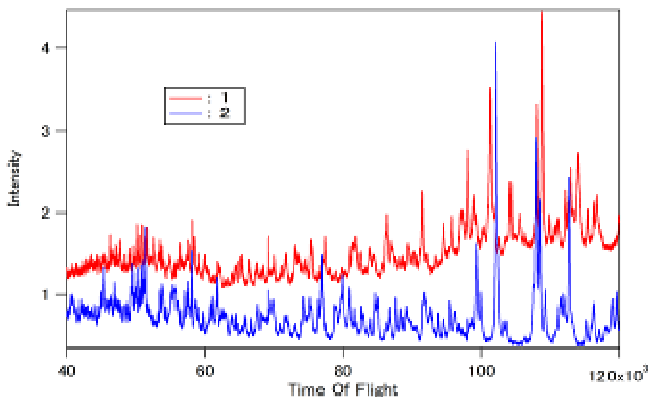


図 4. $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ (1)
 $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ (2)
の中性子回折図(80K)

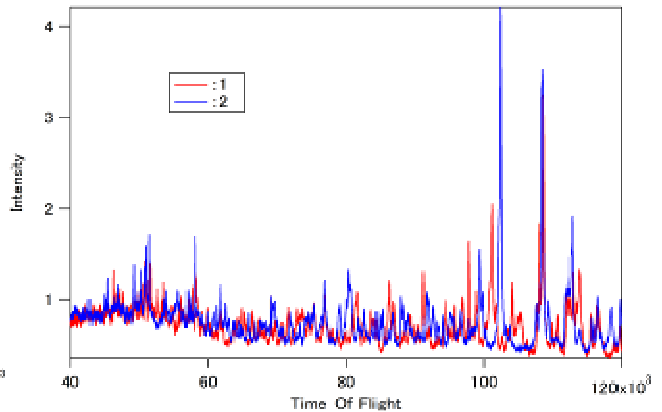


図 5. $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]$ (1)
 $[\text{Rh}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4](3\text{D}_2)$ (2)
の中性子回折図(30K)

水素結合部位を有するシュウ酸架橋配位高分子における 選択的ガス吸蔵特性

(京大院理¹, JST-CREST²) ○貞清 正彰¹, 山田 鉄兵¹, 大川 尚士², 北川 宏^{1,2}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性を持ち、多様な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。特に、配位高分子に特有な高い空隙率を持つ規則的な細孔や、動的な構造変化を伴う特異なガス吸着特性は、ガス貯蔵材料・分離材料として興味を持たれ、盛んに研究が行われている。

我々は配位高分子を用いたプロトン伝導体を創製する過程で、層状構造を持つ $[M_2(ox)_3]^m$ フレームワークを用いて細孔内に水素結合ネットワークを導入したシュウ酸架橋二次元配位高分子 $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot nH_2O$ ($ox^{2-} = oxalate$, $H_2dab^{2+} = 1,4$ -diammonium butane, $n = 0, 2, 6$)の合成に成功し、この配位高分子が水蒸気圧に応じて結晶-結晶転移を起こし、ヒステリシスを伴った2段階の水吸着挙動を示すことを報告した。この配位高分子は電子対供与型($C_2O_4^{2-}$)および受容型($\cdot NH_3^+$)の水素結合部位を同時に持っており、単結晶 X 線構造解析の結果から、 $n = 2, 6$ のいずれにおいても、水分子は水素結合部位であるアンモニウム基とシュウ酸イオンの両方と水素結合することにより細孔内に束縛されていることが明らかとなっている。そのため、吸着時の結晶-結晶転移は吸着質とフレームワークとの水素結合相互作用により引き起こされるものと予想された(図1)。

そこで本研究では、他の吸着質に対する吸着特性・吸着選択性を明らかにするために、水素結合可能なヒドロキシ基を有するアルコールと非プロトン性有機溶媒に対する吸着特性、および吸着時の構造の評価を行った。

【実験】測定試料には水熱合成法により合成した $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot nH_2O$ を用い、 $80^\circ C$ で加熱脱気した後に吸着測定に用いた。水以外で官能基と分子サイズの異なる各種吸着質($MeOH$, $EtOH$, $MeCN$, $MeCHO$, Me_2CO , $Me_2CH(OH)$, $PrOH$, $BuOH$, N_2 (77 K), H_2 (77 K))を用いて298 Kにおいて吸着組成等温線測定を行った。また、ガス雰囲気下における粉末 X 線回折測定を行った。

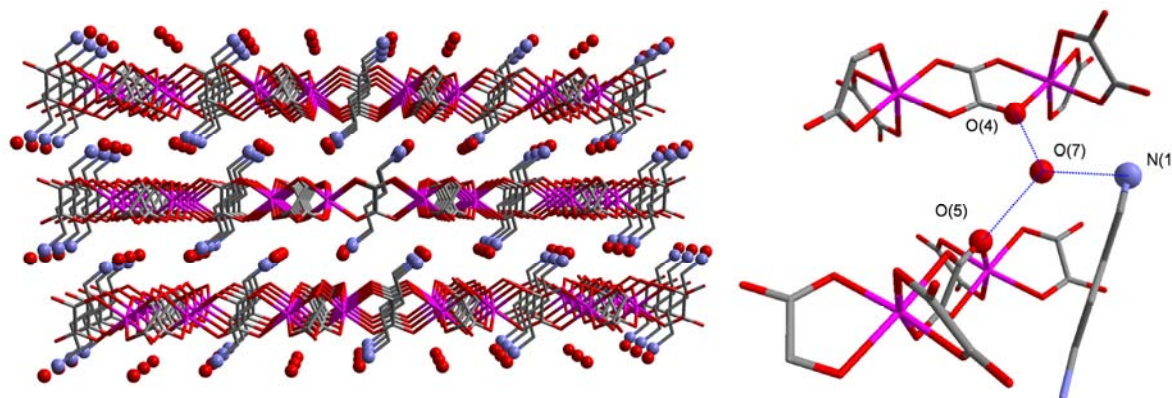


図1 $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot 2H_2O$ の結晶構造

(左) 層間方向投影図 (右) 細孔中の水分子の水素結合

【結果と考察】 吸着組成等温線測定の結果を図 2 に示す。水分子と同様にヒドロキシ基を有する MeOH では、 $P/P_0 = 0.3$ 付近で約 4 分子の吸着が観測された。また、EtOH においても $P/P_0 = 0.4$ 付近で約 3 分子の吸着が観測され、両者とも、水分子と同様に脱着時に大きなヒステリシスが観測された。一方、ヒドロキシ基がない極性分子 MeCN、MeCHO、Me₂CO では吸着が観測されなかった。また、ヒ

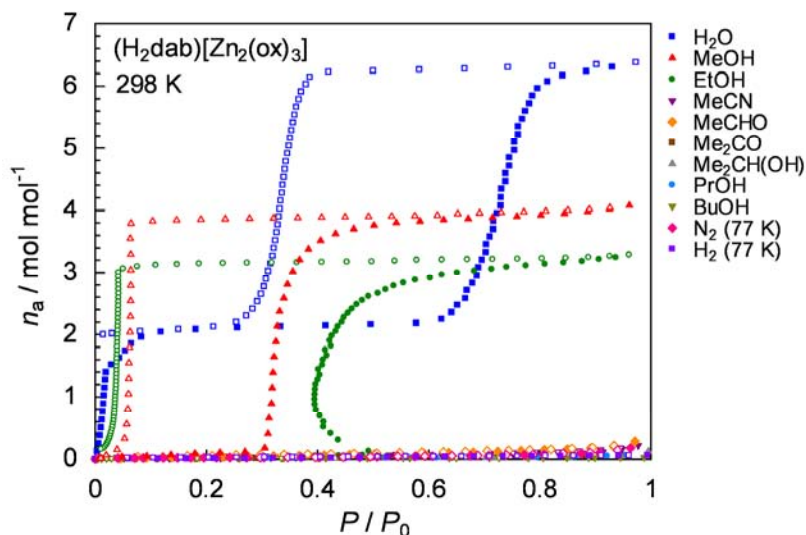


図 2 (H₂dab)[Zn₂(ox)₃]の吸着組成等温線

ドロキシ基を有しているが、EtOH よりも分子サイズの大きい PrOH、BuOH、Me₂CH(OH) についても吸着が観測されなかった。さらに、分子サイズの小さい無極性分子 N₂ と H₂ についても吸着が観測されなかった。これらのことから、分子サイズや極性という要因だけでなく、ヒドロキシ基の有無により吸着の選択性が発現していることが示唆された。また、MeOH および EtOH は再測定の結果、可逆的な吸着であることがわかった。

ゲスト分子を取り込んだ(H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·4MeOH および(H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·3EtOH の構造に関する知見を得るため、乾燥した後に MeOH、EtOH 蒸気 ($P/P_0 = 0.9\sim$) をそれぞれ導入して粉末 X 線回折測定を行った結果を図 3 に示す。MeOH 体、EtOH 体ともに、無水物とは異なるピークパターンを示し、吸着に伴う構造変化が起きていることが明らかとなった。MeOH および EtOH 吸着測定後、大気中にさらした試料の粉末 X 線回折測定を行った結果、どちらも合成後の状態である (H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·2H₂O のピークパターンを示したことから、これらの吸着過程は可逆的な結晶-結晶転移であることが明らかとなった。当日は詳細な構造と吸着との関連について議論する。

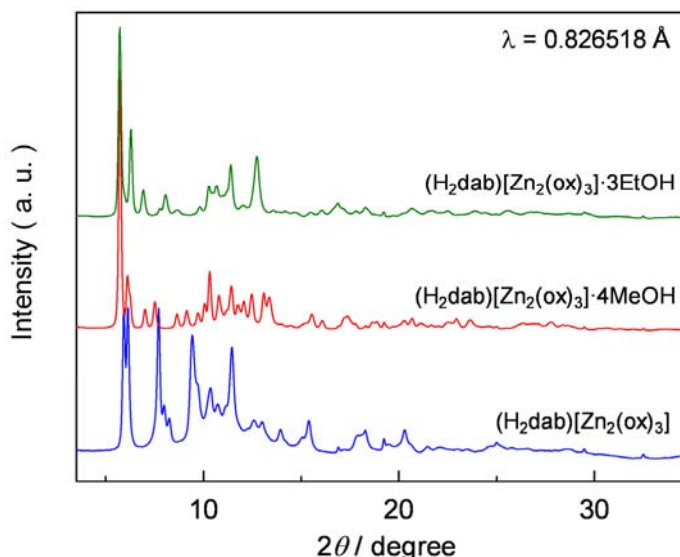


図 3 ガス雰囲気下における粉末 X 線回折パターン