

## 有機ジカチオンを用いた有機・無機複合

Sn-I系層状ペロブスカイト型化合物へのカチオン欠損による導電性制御の試み

(北大院・理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○高橋由香利<sup>1</sup>、長谷川裕之<sup>1,2</sup>、高橋幸裕<sup>1,2</sup>、稲辺保<sup>1,2</sup>

Sn-I系ペロブスカイト型化合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  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)<sup>[1]</sup>。ペロブスカイト層の厚みが1層の化合物は、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、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(以下 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ と表記)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<sup>[2]</sup>、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。

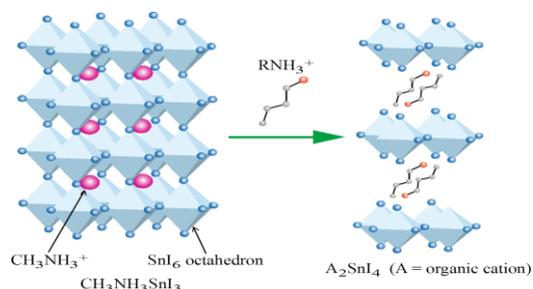


Fig. 1 ヨウ化スズ層状ペロブスカイト型構造

$(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ へのドーピング実験より、 $\text{SnI}_4$ の添加によってホールドーピングされたことから、組成式は形式的に $(\text{PEA})_{2-2x}(\text{Sn}^{2+})_{1-x}(\text{Sn}^{4+})_x\text{I}_4$ となり、カチオンまたはプロトン化に欠損が生じていることになる。カチオンは結晶中でSn-I骨格と水素結合で結ばれているため、モノカチオンではカチオンサイトの欠損や中性分子への置換を意図的に導入するのは困難であったが、ジカチオンを用いる場合、モノカチオンによる一部置換を行うと、カチオン欠損が生じても構造をある程度安定に保つことが可能であると考えられる(Fig. 2)。モノカチオン系からジカチオン系へと変えることでドーピング効率がどのように影響を受けるのかを調べ、ドーピングによる導電性の制御を目指し、積極的なドーピング実験を行った。また、同時に起きていると考えられるカチオン欠損についても調べ、制御する方法を検討した。

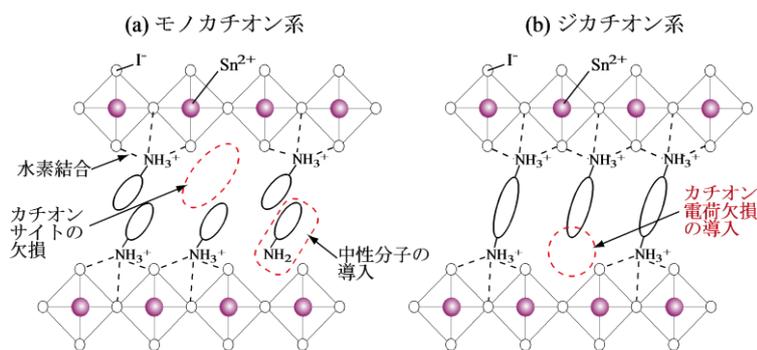


Fig. 2 カチオン電荷の欠損例

種々のアンモニウム系有機ジカチオンを用いて単結晶を作製し、それらについてドーピング実験を行った。具体的には、ヨウ化水素酸を用いて $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{SnI}_4$  ( $n = 4, 5$ ) (以下  $(\text{Cndi})\text{SnI}_4$  と表記) 単結晶を作製し、1) 結晶作製時に  $\text{SnI}_2$  の一部を  $\text{SnI}_4$  に置換する、2)

SnI<sub>4</sub> の置換とカチオン電荷の欠損促進をモノカチオンの添加により同時に行う、という手法を試みた。得られた結晶について、X 線構造解析、バンド計算、伝導度測定、熱電能測定を行い、ドーピング効率を比較した。

(C4di)SnI<sub>4</sub> は赤色の板状晶、(C5di)SnI<sub>4</sub> は黒色の板状晶であるが、比抵抗の温度依存性では、どちらも 100-200 K 付近まで見かけ上金属的な挙動を示し、(C5di)SnI<sub>4</sub> の方が低抵抗であった。Fig. 3 に(C4di)SnI<sub>4</sub> の比抵抗の温度依存性について示す。as-grown 結晶は、室温比抵抗値約 7000 Ω cm を示し、1)の方法で作製した doped-(C4di)SnI<sub>4</sub> 結晶では伝導挙動に大きな変化は観測されなかったのに対し、2)の方法でモノカチオン C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sup>3+</sup> を添加して作製した doped-(C4di)SnI<sub>4</sub> 結晶では、室温比抵抗値が最大 2 桁程度低下し、100 K 以下まで金属的な温度依存性が観測された。したがって、1)の方法ではなく、2)の方法においてドーピング濃度が増加したことによる低抵抗化が観測されたことから、カチオン欠損促進の導入がドーピング量の向上に効果的であることが見出された。

(C4di)SnI<sub>4</sub> は、250 K 付近で C2/c から P2<sub>1</sub>/c へと構造が変化するが、Sn-I 骨格の原子座標を用いたバンド計算結果によると、転移の前後におけるバンドパラメータに大きな変化は見られなかった(価電子帯のバンド幅は約 3.7 eV、バンドギャップは約 1.7 eV から約 1.8 eV に変化)。また、低温で熱活性型の温度変化をすることから、 $\sigma(T) / \sigma(295 \text{ K}) = AT^{\alpha} \exp(-E_a / kT)$  の式を用いてアクセプタ準位までのエネルギーを求めたところ、as-grown 結晶の活性化エネルギーは約 0.015 eV、doped 結晶では約 0.01 eV であり(Fig. 4)、大きな差は見られなかった。このことから、as-grown 結晶で形成されているアクセプタ準位とドーピングによって新たに形成されたアクセプタ準位が本質的に異なることが示唆される。

現在、(C5di)SnI<sub>4</sub> へのカチオン欠損促進の導入も含めたドーピング実験を進めており、これらも併せて報告する予定である。

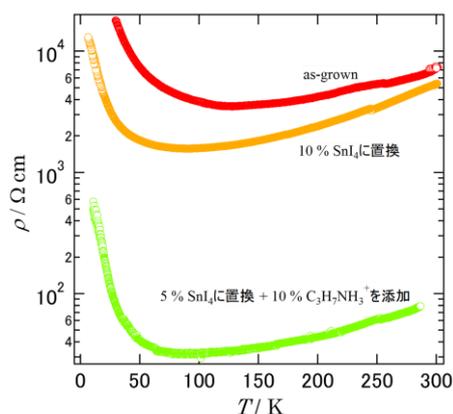


Fig. 3 (C4di)SnI<sub>4</sub> の比抵抗の温度依存性

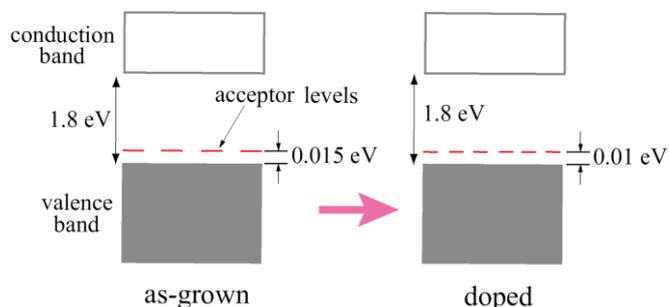


Fig. 4 (C4di)SnI<sub>4</sub> の電子構造の模式図

- [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)

## 臭化スズ系有機・無機ハイブリッド半導体の構造と物性

(北大院理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 北大院総化<sup>3</sup>)

○長谷川裕之<sup>1,2</sup>, 工藤勇<sup>3</sup>, 高橋由香利<sup>1</sup>, 高橋幸裕<sup>1,2</sup>, 稲辺保<sup>1,2</sup>

これまでの研究で我々はヨウ化鉛、ヨウ化スズを無機層とし、種々の有機層を持つ層状ペロブスカイト型化合物（図1）を作製し、自発的ドーピングによる高伝導性を示す結晶や合金化による整流効果を示す結晶などユニークな物性を持つ有機・無機ハイブリッド半導体を生み出してきた<sup>1,2</sup>。この層状ペロブスカイト型化合物は有機カチオン成分のみならず、無機層の構成原子を他の元素で置換することによってバンドギャップや電子構造を調節可能であり、その設計指針を明らかにすることは近年研究が盛んな太陽電池や電界効果トランジスタ等の応用面で重要である。

本研究では、無機層のハロゲン交換による電子構造への効果を検討するため、臭化スズ系材料による有機・無機層状ペロブスカイト型化合物の合成と物性評価を行った。

有機層を構成する有機アンモニウム臭化物は対応するアミン(フェネチルアミン及びアルキルアミン( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ( $n=2\sim 9$ )))と臭化水素との反応で合成した。これと予め昇華精製した臭化スズ(II)とを化学量論比で混合し、エタノール、またはアセトニトリル中で加熱溶解させ、徐冷することで結晶を得た。フェネチルアンモニウム、及び $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ ( $n=2\sim 6$ )についてはエタノール中で黄色透明の板状結晶が成長した。

今回作製した結晶もヨウ化スズ系材料同様、有機溶媒中で直接結晶化することが可能であり、デバイス作製上有利な特徴を持つ。フェネチルアンモニウム (PEA) 臭化物と臭化スズ(II)とのエタノール中での結晶作製からは $\text{SnBr}_6$ 八面体がシート状に一層並ぶことによって無機層を構成し、その層間にPEA分子が挿入された結晶（図2）が得られた。

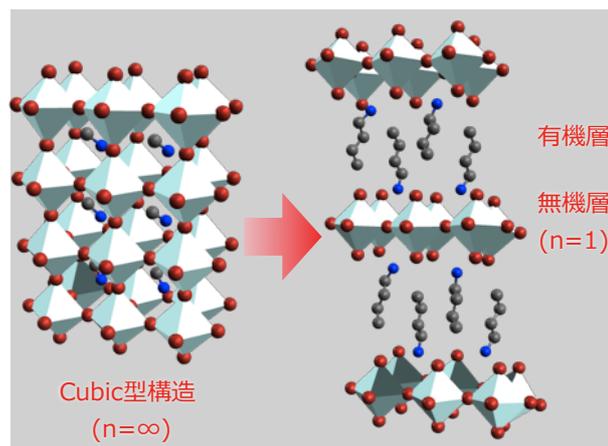


図1：Cubic型および層状ペロブスカイト構造

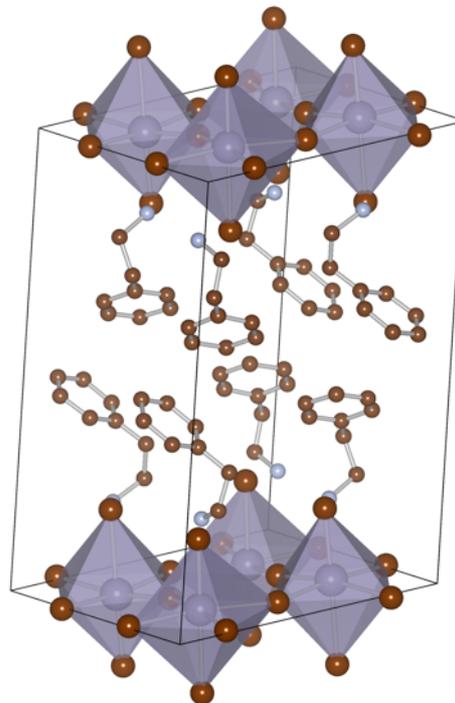


図2：(PEA)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>の結晶構造

Triclinic P-1

$a=11.5264(7)$ ,  $b=11.6341(6)$ ,  $c=17.510(1)$

$\alpha=80.448(2)$ ,  $\beta=74.634(2)$ ,  $\gamma=89.953(2)$

$V=2230.5(3)$ ,  $R_1=0.0891$ , Temp. 21.0°C

この結晶は既に報告されたPEA-ヨウ化スズ結晶<sup>3)</sup>とは異なり、三斜晶系の構造を持つ。組成式 $\text{SnBr}_4^{2-}$ で表される無機層は $\text{SnBr}_6$ 八面体の頂点を共有して平面上に1層並べた構造を持つ。しかし、この八面体配列は理想的なペロブスカイト構造からは歪んでおり、面内で回転し、傾いた配列となっている(図3)。ヨウ化スズ系と比べると、この傾きが二種存在することと、2つの層で八面体配列の周期のずれが異なることによって、別の結晶系に至っている。

この結晶中の有機カチオンは閉殻であり、フェルミ準位近傍の電子構造には寄与しないと考えられることから、価電子帯、伝導帯の電子構造については無機層の構造を考慮することで見積もることができる。拡張ヒュッケル法により計算されたこの結晶のバンド構造はワイドギャップ半導体であった。これは実際拡散反射スペクトルから求められたバンドギャップ(2.52eV)ともよく一致している。この値は以前に報告した(PEA)<sub>2</sub>-ヨウ化スズの値(1.48 eV)<sup>2)</sup>より大きく、ヨウ化鉛系(2.57eV)<sup>4)</sup>に近い値であった。ヨウ化スズ系のバンド構造と比較すると、伝導帯の下端は僅かに上昇している一方、価電子帯の上端はより低下しており、このためバンドギャップが増加している。ヨウ化スズ系では自発的なホールドーピングが起こり、室温比抵抗が40Ω·cmと低いが、臭化スズ系では室温比抵抗が10<sup>7</sup>Ω·cm以上であり、ヨウ化スズ系のように価電子帯の直上にアクセプタ準位が形成されている様子は見られていない。しかし価電子帯の幅は両者でほとんど変わらないことから、ドーピングによって伝導度を向上させることは可能と考えられる。

これらの臭化スズ系有機-無機層状ペロブスカイト結晶作製の詳細、及び構造と特性について報告する予定である。

本研究は科学技術振興機構CREST「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」研究領域によってサポートされている。

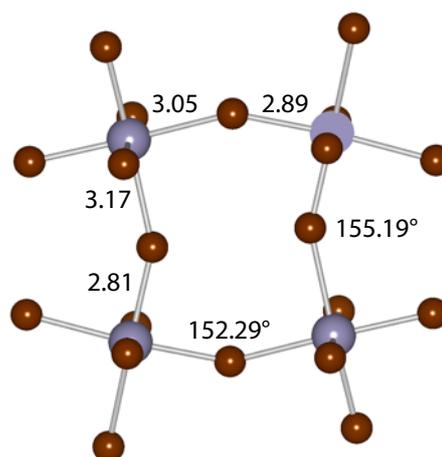


図3 : (PEA)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>結晶中の無機層の構造

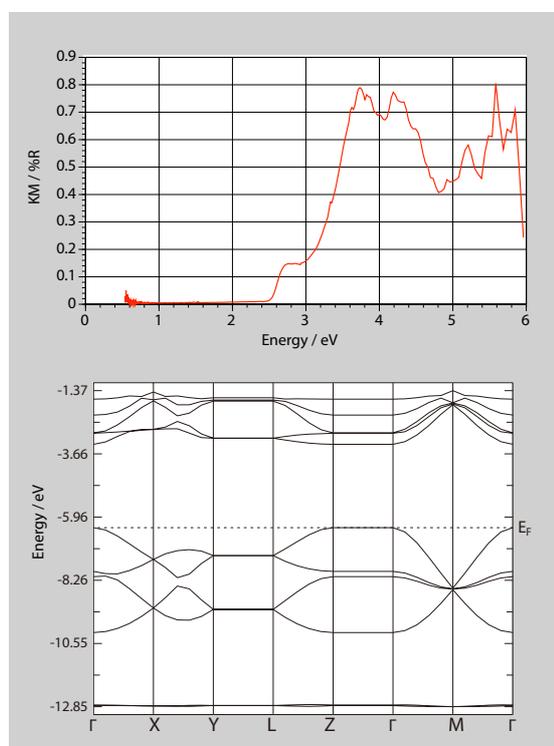


図4 : (Phenethylammonium)<sub>2</sub>-SnBr<sub>4</sub>の拡散反射スペクトルとバンド構造

- 1) Y. Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, *Dalton Trans.*, 40, 5563 (2011).
- 2) Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, 19, 6312 (2007).
- 3) G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, M.-H. Whangbo, *Solid State Commun.*, 91, 695 (1994).
- 4) T. Ishihara, *J. Luminescence*, 60-61, 269 (1994).

## 電荷移動型有機導電体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における量子コヒーレンス

(東工大院総理工<sup>1</sup>、東工大院理工<sup>2</sup>、CREST/JST<sup>3</sup>、京大低物セ<sup>4</sup>、名城大<sup>5</sup>)

恩田健<sup>1</sup>、松原圭考<sup>2</sup>、荻原将<sup>2</sup>、石川忠彦<sup>2</sup>、沖本洋一<sup>2</sup>、腰原伸也<sup>2,3</sup>、

平松孝章<sup>4</sup>、中野義明<sup>4</sup>、矢持秀起<sup>4</sup>、斉藤軍治<sup>5</sup>

[序] 電荷移動型錯体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は室温で擬1次元導電体であるが、280 K以下の温度で(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>) (D=EDO-TTF)の電荷秩序を示して絶縁体となる[1]。また低温相にあるこの物質にパルス光を当てると100%以上の巨大な反射率変化を示すことも知られている[2]。これまで我々はこの光励起ダイナミクスの詳細を様々な超高速分光法を利用して明らかにしてきた。図1にその概略を示す。光励起直後に分子内振動と思われる短い周期のフォノンが励起され、その後200 fs程度の安定期が現れる。この安定期は反射率スペクトルから電荷秩序が(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>)へ変化した光誘起特有の相であることが分かった[3]。さらにこの相は分子間振動と思われる長い周期のフォノンを伴いながら緩和して行くが、一部は100 ps程度かかって高温相類似の相(D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>,D<sup>0.5</sup>)へ相転移する[4]。しかしながらこれまで光誘起相へ転移する直前の情報を捉えることは出来ていなかった。そこで本研究では長時間出力の安定した10 fsパルス光を発生させ、反射率変化の時間プロファイルの原点付近の構造を詳細に調べることにより、その初期状態の解明を行った。その結果、光励起直後の状態における電子コヒーレンス緩和とコヒーレントフォノンの観測に成功し、さらに光誘起相への量子的コヒーレンス移動の可能性も見出した。

[実験] 安定した10 fsパルス発生は、120 fsのチタンサファイア再生増幅器の出力(1.55 eV,400 μJ/pulse,1 kHz)を光源とし、貴ガス充填した中空ファイバーによるスペクトルの広帯域化、複数の性能の異なる負分散ミラーを用いたパルス圧縮により行った。またポジションセンサーを用いたフィードバック回路によりレーザー光とファイバーの結合の安定化、偏光子による迷光の除去も行った。図2にはこのパルスの自己相関を示した。また試料はクライオスタット中で20 Kに保った。

[結果、議論] 図3(a)は光励起前の試料の反射率スペクトルと10 fsパルスのスペクトルを示した。試料のスペクトルにおいて、1.4 eVを中心としたピークは(D<sup>+1</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>+1</sup>)から(D<sup>+2</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>,D<sup>0</sup>)への電荷移動遷移であり、1.75 eVより高エネルギー側の反射率の増大はEDO-TTF分子の分子内電子遷移によるものである。10 fsパルスのスペクトルはその両方にわたっていることからポンプ光、プローブ光として全スペクトルを用い、反射してきたプローブ光を図3(b)のように検出器直前の干渉フィルターによりスペクトル分解した。図4(a),(b)はそれぞれ電荷移動遷移(図3(a)の赤い部分)と分子内電子遷移の一部領域(図3(a)の緑の部分)を検出した時の反射率変化の時間変化で

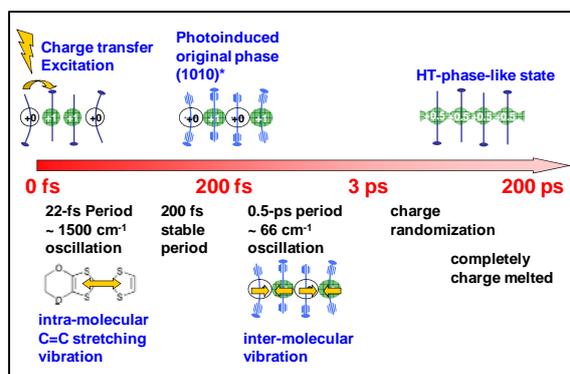


図1. これまで明らかになった(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の光励起ダイナミクス

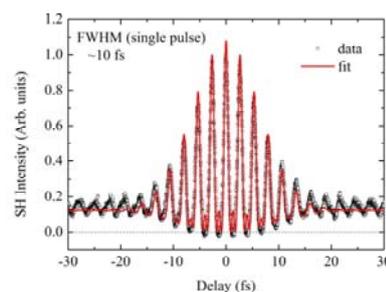


図2. 10 fsパルスの自己相関

ある。両方で基本的な時間プロファイルは同じであるが、分子内電子遷移を検出したときのみ 20 fs 程度の周期の振動が乗ることが判明した。

そこでまず電荷移動遷移側の時間変化の立ち上がりを誤差関数を用いてフィットしたところ、ほぼレーザーパルスの自己相関と同じ 18 fs の立ち上がり(赤線)と 95 fs のゆっくりした立ち上がり(青線)が観測された(図 4(a))。一方、分子内電子遷移を観測した場合も同じ関数を用いて立ち上がりを再現することが可能であったが残差として振動成分が求められた(紫線)。この残差を詳細に見るとパルスの自己相関より長い 50 fs 程度から振動成分が存在する。このような負の時間の信号はこれまでもしばしば観測されており[5,6]、過渡グレーティングの生成によるポンプ光の散乱により説明されている。そのためこの信号は、過渡グレーティングが生き残っている間、すなわち励起状態の電子的なコヒーレンスが残っている間のみ観測されるものである。この解釈に基づいて結果を解析すると、励起状態の電子コヒーレンスの緩和寿命( $T_2$ )として 24 fs が得られた。またその"励起状態"のフォノン振動として 26 fs ( $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ )周期の振動があることも明らかになった。また 95 fs のゆっくりした立ち上がりは、最初の励起状態から光誘起相への転移に掛かる時間と考えられる。これら明らかになったダイナミクスを図 5 にまとめた。

次に、観測された電子的コヒーレンスと光誘起相へ転移する過程との関係を探る実験を行った。そのためにパルス光の光学サイクル(2.7 fs)の 10 分の 1 以下の精度で制御できる干渉計を製作し、位相制御ダブルパルス光を発生させて励起光として用いた。その結果、50 fs を越えても、弱い電子コヒーレンスが 200 fs 以上観測され、光誘起相転移への量子的コヒーレンス移動が起こっている可能性があることが分かった。この結果の詳細については当日報告する。

[参考文献] [1] A. Ota, et al. *J. Mater. Chem.* **12**, 2600 (2002). [2] M. Chollet, et al. *Science*, **307**, 86 (2005). [3] K. Onda, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008). [4] N. Fukazawa, et al. to be published. [5] T. Kobayashi, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037402 (2008). [6] A. J. Sabbah, et al. *Phys. Rev. B*, **66**, 165217 (2002).

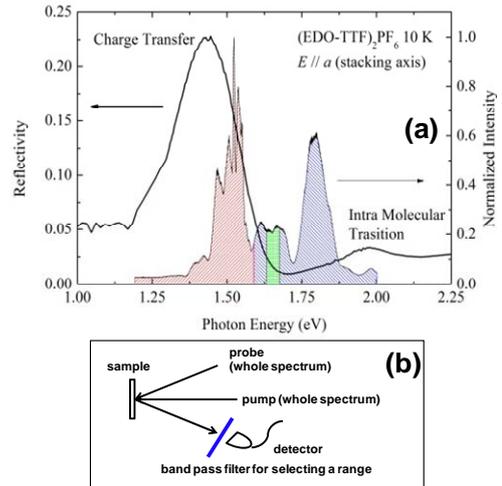


図 3(a) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の反射率スペクトルと 10fs パルスのスペクトル、(b)ポンプ光、プローブ光の測定配置

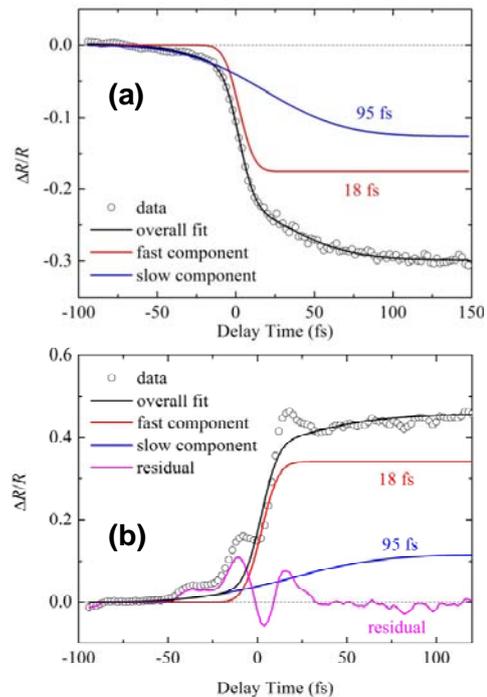


図 4. 電荷移動遷移領域(a)及び分子内電子遷移領域(b)を検出したときの反射率の時間依存

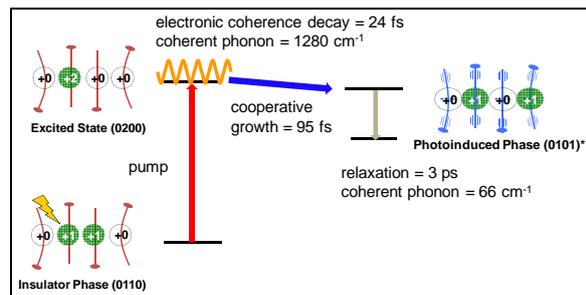


図 5. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の光誘起初期過程

## $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br および $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の 電気伝導と磁化の光照射効果

(北大・電子研<sup>1</sup>, 北大院・環境<sup>2</sup>, 愛媛大院・理工<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)

○飯森 俊文<sup>1,2</sup>, Farzana Sabeth<sup>2</sup>, 内藤 俊雄<sup>3</sup>, 藤原 基靖<sup>4</sup>, 太田 信廣<sup>1,2,4</sup>

### 【はじめに】

光や電場・磁場などの外場を用いて物質の電子状態と物性を制御する研究は、現代の科学技術における重要なテーマの一つとなっている。我々のグループでは、『光誘起超伝導』の発現を追求し、有機導電体を対象に研究をすすめている。<sup>1)</sup> 有機導電体は、超伝導相を含む多様な相状態が拮抗して出現し多彩な物理現象を提供する舞台であり、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。ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDT-TTF)の電荷移動錯体である $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br ( $\kappa$ -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物質である。また $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> ( $\beta$ -I<sub>3</sub>)は、2つの超伝導相転移を示し、低  $T_c$   $\beta$ 相 ( $T_c = 1.5$  K)と高  $T_c$   $\beta$ 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、これらの超伝導体について、レーザー光照射による抵抗値変化の時間分解測定、および光照射下での磁化測定を行い、電気伝導性と磁性に対する光の作用に関して研究を行った。

### 【実験手法】

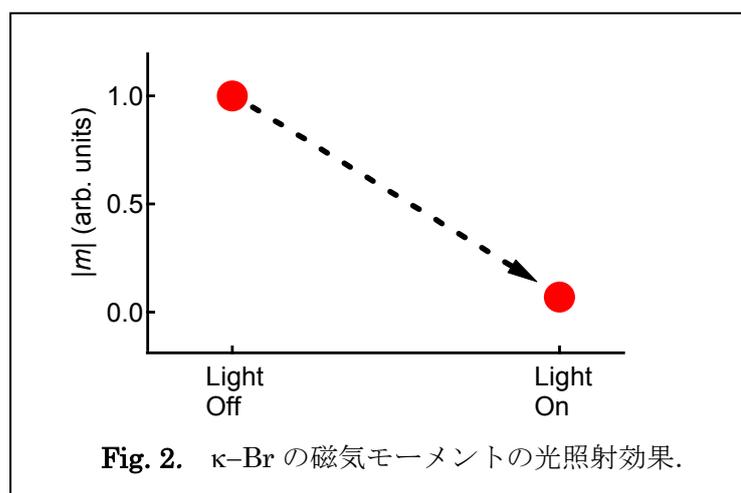
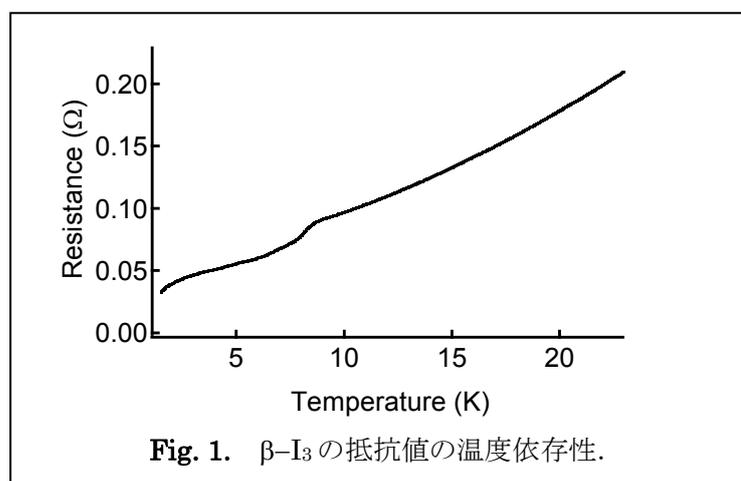
試料単結晶は、電気分解法により合成した。抵抗値変化の時間分解測定においては、ヘリウムガスを冷媒として用いたクライオスタットを使用して温度制御を行い、パルス OPO レーザー(波長 532 nm、パルス時間幅 10 ns)を光源として用い、結晶の2次元伝導面に垂直に入射させた。パルスレーザー光照射と同期した抵抗値の過渡的な変化を、デジタルオシロスコープを用いて測定した。磁気モーメントの光照射効果の測定においては、Quantum Design社の磁気特性測定装置を用い、光ファイバーにより励起光を導入した。光源として cw レーザー光(波長 447 nm)を用いた。

### 【結果と考察】

$\beta$ -I<sub>3</sub>の抵抗値の温度依存性を、Fig. 1 に示す。温度を低下させると2段階の抵抗値の減少が観測され、高  $T_c$   $\beta$ 相および低  $T_c$   $\beta$ 相への相転移に帰属できる。これらの超伝導相転移温度の近傍の温度において、レーザー光照射による抵抗値変化の時間分解測定を行ったところ、

いずれの温度においても過渡的な抵抗値の増大が観測された。しかしながら時間プロファイルは温度に対して依存性を示し、高  $T_c$  相転移温度よりも低温側の超伝導状態では、金属状態に比べて緩和時間が速くなることが明らかになった。一方、 $\kappa$ -Br においても同様に光照射により抵抗値が増大するが、抵抗値変化の緩和時間は超伝導相転移温度 (約 12 K) の直下の温度で長くなることがわかっており<sup>2)</sup>、挙動が大きく異なることが明らかになった。

20 Oe の磁場における  $\kappa$ -Br の磁気モーメントの光照射効果を測定した結果を、Fig. 2 に示す。今回の実験に用いた温度 (8.5 K) では  $\kappa$ -Br の超伝導相が得られるため、反磁性に由来する負の磁気モーメントが観測された。光を照射せずに測定した磁気モーメントの絶対値を、Light Off として示している。この試料に cw レーザー光を照射して測定を行うと (Light On)、磁気モーメントの絶対値が減少することがわかった。この結果は、超伝導状態の一部が光励起により破壊されていることを示唆しており、抵抗値の時間分解測定から得られた結果と矛盾しない。



#### 【参考文献】

- (1) 太田信廣・飯森俊文：現代化学 483, 38 (2011).
- (2) 飯森俊文・内藤俊雄・太田信廣他：第4回分子科学討論会講演要旨 3C05. ; T. Imori, T. Naito, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* 114, 9070 (2010).

## 2C06

カテコール部位を縮環させた新規電子ドナー性配位子 Cat-TTF 誘導体

およびその電荷移動錯体の合成、構造と物性

(東大物性研<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>) ◦加茂 博道<sup>1</sup>、高橋 一志<sup>2</sup>、森 初果<sup>1</sup>、木俣 基<sup>1</sup>、田島 裕之<sup>1</sup>

【序】典型的な芳香族の一つであるカテコールの中心、図 1 のようなカテコラートは、二つのフェノキシ基に由来したルイス塩基性と、*o*-ヒドロキノン骨格に由来した二電子ドナーとしての性質を併せ持っている。このようなカテコール骨格をもつ配位子を、例えば複数の原子価をとる遷移金属に配位させると、原子価互変異性を示すカテコール錯体<sup>1</sup>を与える等、興味深い電子状態を示す構成単位となることが知られている。

本研究では、カテコール骨格を、酸化還元能をもち、積層して伝導性、磁性を与える TTF 骨格に縮環させた化合物、Cat-TTF を合成した。そして分子の酸化還元能および酸塩基性という自由度を、固体中でプロトン-電子相関性、*d*- $\pi$ 系のような磁性-伝導性の協奏性など、特異な機能性へと展開させることを目標としている。

【実験】 Cat-TTF 誘導体については、既知化合物の 1,2-Bis(benzyloxy)-4,5-dibromobenzene<sup>2</sup> から 6 ステップを経て合成した。各化合物は NMR、質量分析、元素分析によって同定した。酸化還元電位についてはサイクリックボルタンメトリー法により、溶媒としてアセトニトリル、電解質として過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(1 M)、参照電極として飽和カロメル電極を用いて測定した。また、その電荷移動錯体は、Cat-TTF 誘導体を定電流電解することで得られた。

X 線単結晶構造解析は、分子科学研究所機器センター、および当グループの Rigaku Mercury CCD システムによって反射を収集し、Crystal Structure 3.8 を用いて解析を行った。この結果を用いて拡張ヒュッケル法で計算した分子軌道により、分子間の重なり積分を求め、強束縛近似でバンド構造を計算した。電荷移動錯体中の TTF 部分の電荷見積りは BEDT-TTF と同様の方法<sup>3</sup>で行った。電気抵抗率の温度依存性についてはカーボンペーストを電極とした四端子法により、Quantum Design 社の PPMS システムを用いて行った。

【実験結果】 合成した Cat-TTF 誘導体を図 2 に示す。これらの化合物について酸化還元電位測定を行ったところ、 $E_1 = 0.38-0.43$  V,  $E_2 = 0.64-0.71$  V (vs. SCE) の可逆な酸化還元波が得られ、各 TTF 誘導体と同程度の電子ドナー性を持つことがわかった。このことは、密度汎関数法を用いた量子科学計算によって求められた HOMO の形状が、各 TTF 誘導体の HOMO の形状と近いことか

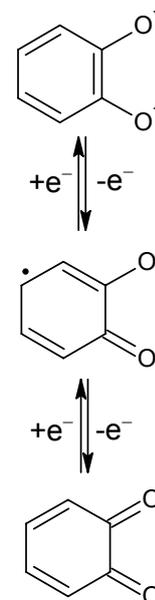


図 1 カテコラートの酸化還元

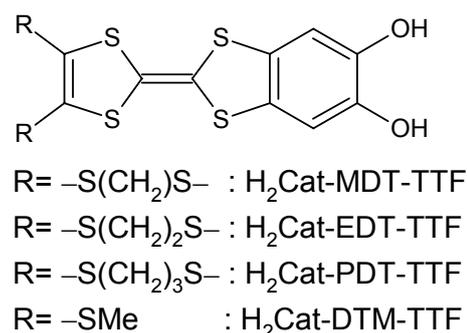


図 2 合成を行った Cat-TTF 誘導体

らも確認できた。しかし、系中に過剰のブレンステッド塩基を加えて酸化還元電位測定を行うと、可逆な酸化還元波は観測されなくなり、TTF としての性質を示さなくなることが分かった。これらのことから、プロトンの着脱によって、Cat-TTF 誘導体の電子状態は大きく変化することが明らかとなった。

次に、2,2'-ビピリジン存在下で  $H_2Cat-EDT-TTF$  を電解酸化して得られた、 $H_{1.5}Cat-EDT-TTF$  (1) の 293 K での単結晶構造解析結果、およびその構造を用いて計算した重なり積分、バンド構造を以下に示す。

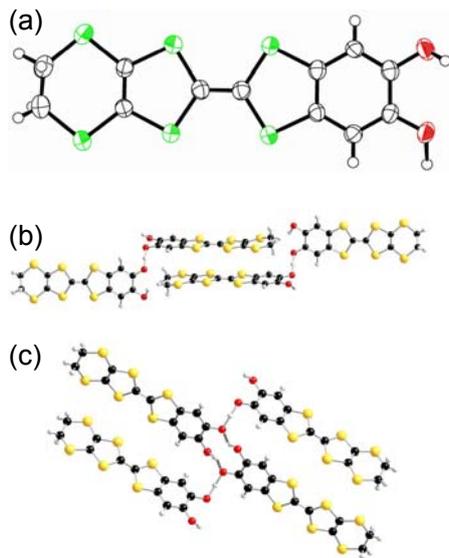


図 3 (a) (1) の ortep 図(右下の H が対称心上) (b) (1) の水素結合と  $\pi$ スタッキング (c) (1) の二次元層間の水素結合

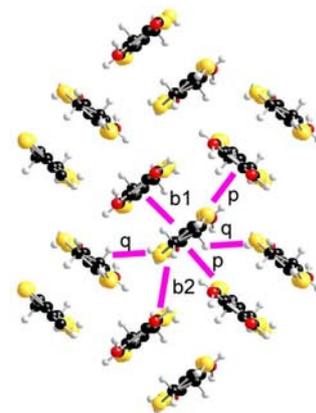


図 4 (1) の二次元層の分子配列。重なり積分 ( $\times 10^{-3}$ )  $b_1 = 21.2$ ,

$b_2 = 8.2$ ,  $p = 3.8$ ,  $q = -1.6$

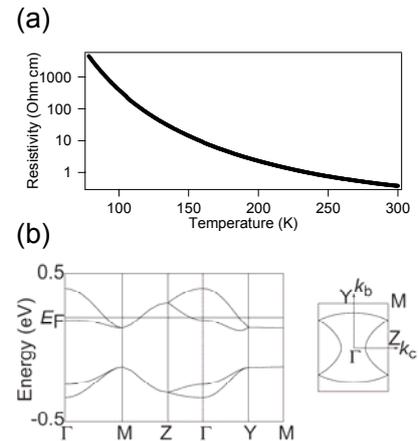


図 5 (a) (1) の電気抵抗率の温度依存性 (b) (1) のバンド構造とフェルミ面

ることと対応している。(1)は $\kappa$ -型二次元層を形成しており、二次元層間の方向には二種類の水素結合が存在し、O-O 距離が  $2.50 \text{ \AA}$  で水素原子が O-O の中心に位置するものと、O-O 距離が  $2.62 \text{ \AA}$  で短い方の O-H 距離が  $0.96 \text{ \AA}$  のものがみられた。(図 4)二次元層内では、重なり積分から向かい合った  $H_{1.5}Cat-EDT-TTF$  が強く二量化していることがわかった。(図 5)またバンド構造は二次元的な構造となっており、バンド幅は  $0.77 \text{ eV}$  と見積もられた。さらに、25 K でも同型構造であることを確認した。(1)について電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、室温での抵抗値は  $0.4 \text{ \Omega}\cdot\text{cm}$  程度で、活性化エネルギーが  $0.19 \text{ eV}$  (高温)、 $0.15 \text{ eV}$  (低温)の半導体的挙動を示した。これまでの $\kappa$ -型の構造をもつ ET 塩<sup>4</sup>と各バンドパラメータを比較すると、(1)は  $W_D/\Delta E = 1.22$  となり、モット絶縁体であることが示唆された。

#### 【文献】

- [1] Pierpont, C. G., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 99, 216.
- [2] Mougang Hu et al., *J. Med. Chem.*, **2009**, 41, 1789.
- [3] P. Guionneau et al., *Synth. Met.*, **1997**, 86, 1973.
- [4] T. Komatsu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, 65, 1340.

(図 3)単位格子中の独立な単位は  $H_{1.5}Cat-EDT-TTF$  一分子のみであり、結晶構造から電荷を見積もったところ、TTF 部分の持つ電荷は約  $+0.5$  となり、プロトンの数から計算したカテコール部分のもつ電荷が  $-0.5$  となる

## 電子ドナー分子を取り込んだ MX-tube 型白金錯体の構造と物性

(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>) ○大坪主弥<sup>1,2</sup>・北川 宏<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

近年、低次元電子系において注目を集めている Ladder 化合物においては、その物性が構成する鎖の数に依存することが知られている。これまでに知られている酸化物系では、構成要素の置換による鎖の本数や立体的な構造制御が困難であるのに対し、一次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX-chain) を拡張させた 2 本鎖 MX-Ladder 系では、1 本鎖 MX-chain の系と異なる特異な電荷秩序状態や、架橋ハロゲンやカウンターイオンの置換により、構造及び電子状態を系統的に制御できることが報告されている<sup>1,2</sup>。最近、我々はこれをさらに拡張させた系として 4 本鎖を有する四角柱型の MX-tube 錯体  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (1, en: ethylenediamine, bpy: 4,4'-bipyridine, Fig. 1) を新規に合成し、その結晶構造と Tube 構造特有の電子状態、および吸着特性について報告した<sup>3</sup>。今回我々は、MX-tube 錯体 1 の内空間の自由度を用いた物性探索を目的として、電子ドナー性分子である TTF (TTF: tetrathiafulvalene) 分子の取り込みによる MX-tube 錯体の構造及び電子状態の変化についての知見を得たので報告する。

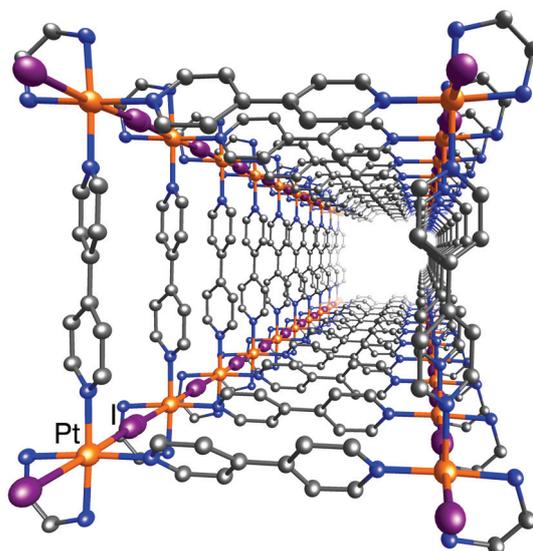


Fig. 1. MX-tube 錯体 1 の構造

## 【実験】

MX-tube 錯体 1 の単結晶を TTF のトルエン溶液に浸し、数週間静置することで目的物 TTF@1 の結晶を得た。1 の TTF 分子の取り込みは、元素分析により確認した。取り込まれた TTF の構造及び電子状態についての検討を行うため、赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル測定、及び Raman スペクトル測定を行った。

## 【結果と考察】

1 の単結晶を TTF の溶液に浸すことにより、数週間で結晶の色が黄銅色から黒色へ変化した (Fig. 2)。元素分析の結果より、1 の単位ユニットあたり 1 分子の TTF 分子が取り込まれていることが示唆された。Fig. 3 に室温における 1 および、TTF@1 の電子スペクトルを示す。TTF@1 において、1 で観測された  $\text{Pt}^{2+}$  から  $\text{Pt}^{4+}$  への原子価間電荷移動 (IVCT) 吸収に帰属されるピークが消失し、新たに TTF ラジカルカチオンダイマー  $[(\text{TTF}^+)_2]$  の電荷移動遷移

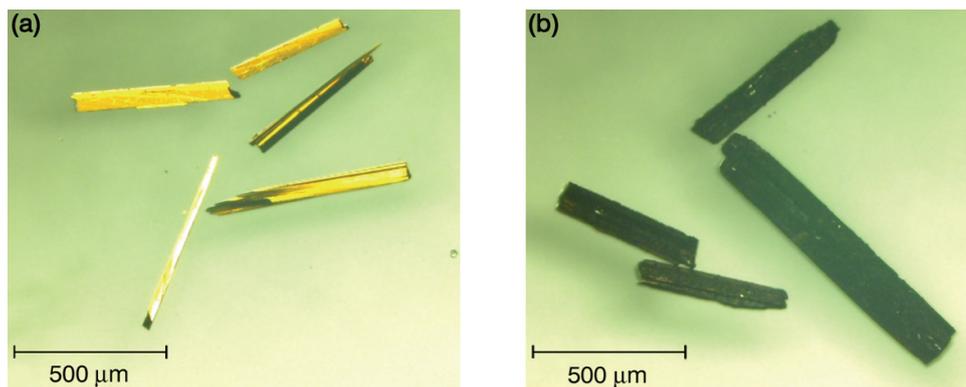


Fig. 2. 1 (a) 及び TTF@1 (b)の結晶

に帰属される吸収帯が 0.56、1.6、2.3 eV に観測された。また、Fig. 4 に示すように TTF@1 の Raman スペクトル(532 nm 励起, rt)においては、TTF ダイマーに特徴的な $\nu_6(\text{C-S})$ 、 $\nu_3(\text{C=C})$ モードがそれぞれ  $516\text{ cm}^{-1}$ 、 $1409\text{ cm}^{-1}$  に観測され、興味深いことに 1 で観測される CDW( $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots|\text{Pt}^{4+}|\cdots$ )状態由来の高次の倍音を伴った $\nu(\text{Pt-I})$ モードの強度が大幅に減少していることが明らかとなった。電子スペクトル、及び Raman スペクトルの結果から、各 TTF 分子が 1 電子酸化された TTF ラジカルカチオンダイマー $[(\text{TTF}^{\cdot+})_2]$ の状態に 1 に取り込まれ、電荷移動相互作用により 1 の電子状態が CDW 状態から大きく変化していることが示唆された。当日は結晶構造及び物性を含めて詳細に議論する予定である。

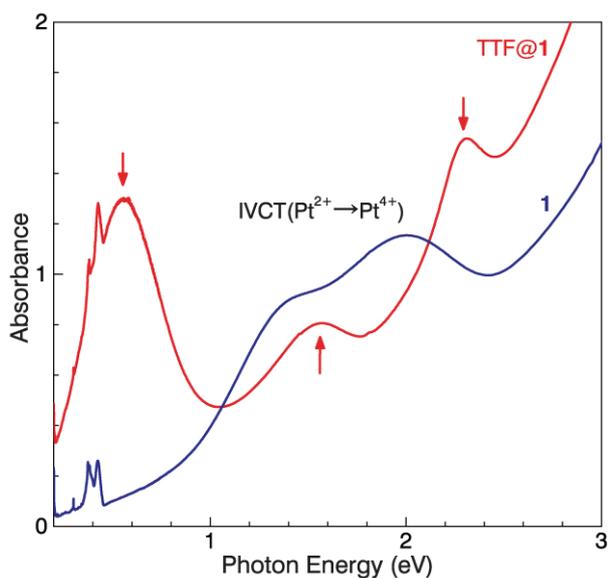


Fig. 3. 1 と TTF@1 の電子スペクトル

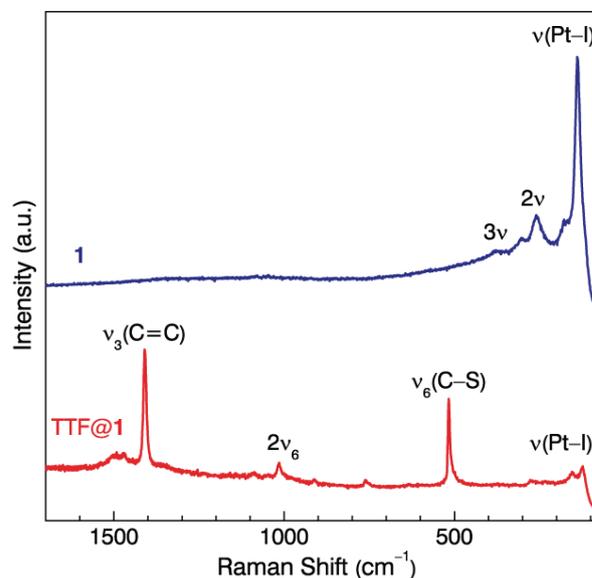


Fig. 4. 1 と TTF@1 の Raman スペクトル

## References

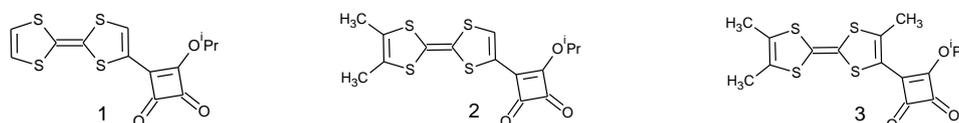
1. A. Kobayashi, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
2. D. Kawakami *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
3. K. Otsubo *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).

## 四角酸置換したテトラチアフルバレンの置換基による構造と物性変化

(富山大院・理工) ○小野 聡之, 山崎 未来, 宮崎 章

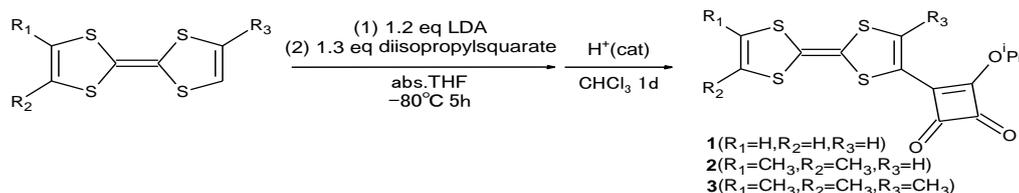
## 【緒論】

四角酸置換テトラチアフルバレン (TTFsq<sup>i</sup>Pr, **1**) は単体で強い電荷移動吸収を示し、単一分子で弱い電導性を示す。<sup>1)</sup> また我々は四角酸置換したトリメチル TTF (Me<sub>3</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr, **3**) および **1** と **3** の GaCl<sub>4</sub> 塩、FeCl<sub>4</sub> 塩をそれぞれ合成し、結晶構造の特徴や物性を報告してきた。<sup>2)</sup> メチル基は電子供与性を持つため酸化電位を下げる効果があり、結晶内で分子の重なりを増す効果もあると考えられる。そこで今回、四角酸置換したジメチル TTF (Me<sub>2</sub>TTFsq<sup>i</sup>Pr, **2**) と **2** のラジカル塩を合成し、**1**、**2**、**3** において置換基数の変化による物性の変化を系統的に検討した。



## 【実験】

既報<sup>1)</sup>の**1**の合成法に従い、Me<sub>2</sub>TTF、Me<sub>3</sub>TTFより**2**、**3**を合成した。



**1**、**2**、**3** のラジカル塩は溶媒に 1.1.1-トリクロロエタンを用いて電解結晶化法により作成した。中性分子およびラジカル塩の結晶構造を単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。**3**・FeCl<sub>4</sub> 塩の磁化率は粉末を用いて 2~300K の範囲で SQUID 磁束計により測定を行った。

## 【結果と考察】

様々な溶液中における **1**~**3** の可視紫外スペクトルにおける吸収極大波長(λ<sub>max</sub>)を比較したものを Fig.1 に示す。溶媒効果の存在は、これらのドナー分子において TTF 部位の HOMO から四角酸部位の LUMO への遷移にともなう分子内電子移動を示している。またメチル基の数を増やしていくとメチル基の電子供与性により、主に TTF 部位に局在した HOMO のエネルギーは高くなるが、主に四角酸側に局在した LUMO のエネルギーはほとんど変わらないため、HOMO と LUMO のギャップが小さくなり、波長が長くなったと考えられる。

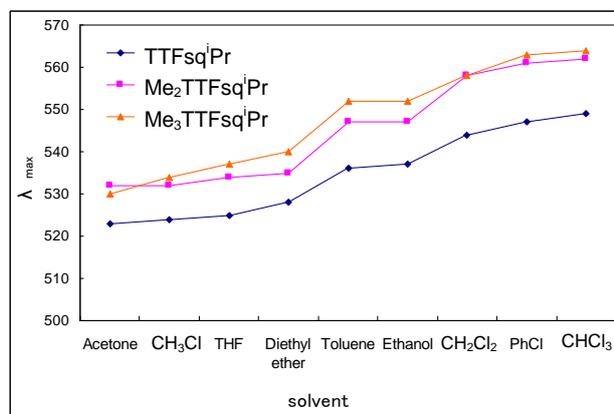


Fig.1 **1**、**2**、**3** の吸収極大波長の溶媒依存性

次に、CVデータによって測定したドナー分子 **1**~**3** の第一、第二酸化電位を Table.1 に示す。メチル基の数が増加すると酸化電位が減少していくが、これはメチル基による電子供与性の増大によるものと考えられる。一方 **1**~**3** の  $\Delta E$  の値は共に 0.34V を示しており、メチル基の増加による  $\Delta E$  の変化は見られない。

Table.1 **1**、**2**、**3** の CV データ

$E_{1/2}$ (V)	TTFsq <sup>1</sup> Pr	Me <sub>2</sub> TTFsq <sup>1</sup> Pr	Me <sub>3</sub> TTFsq <sup>1</sup> Pr
$E_{1/2}^1$	0.160	0.115	0.085
$E_{1/2}^2$	0.495	0.465	0.425
$\Delta E$	0.335	0.350	0.340

**1**、**2**、**3** の中性分子は TTF 部位がスタックした構造をとっている。**1** は弱く二量化した head-to-tail 型の重なりを持ち、**2** は head-to-tail 型の均一カラム構造を、**3** は head-to-head 型の均一カラム構造を形成している(Fig.2)。**1**-GaCl<sub>4</sub> 塩の結晶中では TTF 部位の S 原子同士の接触は見られないが、四角酸部位の O 原子と TTF 部位の S 原子との接触によりドナー分子は螺旋状の配列をとり、全体として三次元ネットワークが形成されている (Fig.3)。**2**-GaCl<sub>4</sub> 塩は、ドナー層と対イオン層とが交互に積み重なった構造をとっており、TTF 部位の S 原子同士の接触は見られない(Fig.4)。**3**-GaCl<sub>4</sub> 塩には四角酸部位のイソプロピル基の向きが異なる二種類の多形が存在するが、いずれの結晶ともに 2 つのドナー分子からなる二量体が対イオンにより両側から挟み込まれたような構造を取っている(Fig.5)。**1**、**2**、**3** の塩と共に TTF 部位の S 原子と GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の Cl 原子間の距離が 3.4~3.6Å と近いため、同型の FeCl<sub>4</sub> 塩においては  $\pi$ -d 相互作用の発現が期待される。

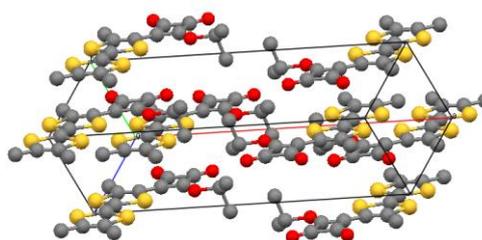


Fig.2 **3** の中性分子

**3**-FeCl<sub>4</sub> 塩における磁化率の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度が -6.2K であることからスピン内には反強磁性的相互作用が存在する。また Curie 定数は 4.8emu·K·mol<sup>-1</sup> を示すことから、磁性は主に FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (S=5/2) に起因していることがわかる。結晶構造から、TTF 同士が二量体を形成しているため TTF 上のスピンの打ち消しあっており、ドナー分子と FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の接触がみられるため FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 上のスピン同士は超交換相互作用していると考えられる。

講演では他のドナーの GaCl<sub>4</sub> 塩、FeCl<sub>4</sub> 塩の磁性についても報告する。

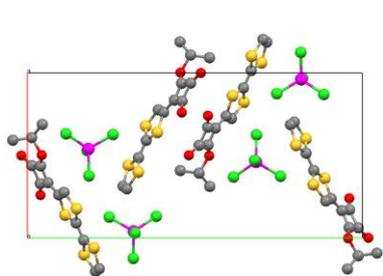


Fig.3 **1**-GaCl<sub>4</sub> 塩

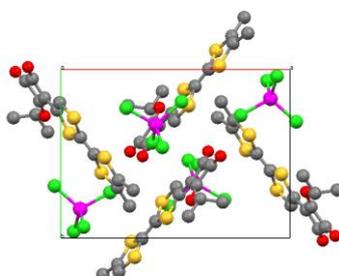


Fig.4 **2**-GaCl<sub>4</sub> 塩

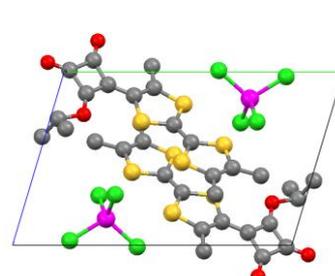


Fig.5 **3**-GaCl<sub>4</sub> 塩

#### 【参考文献】

- 1) Miyazaki,A;Enoki,T.*New J. Chem.* **2009**,33,1249
- 2) 小野、山崎、宮崎 *日本化学会 第91春季年会* 4D2-34