

2P-026

フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中での光誘起電荷移動反応・CT 状態のエネルギーレベルによるダイナミクスの変化

(阪大院基礎工・極量セ¹, JST さきがけ², 岡山理大工³) 村松正康¹・片山哲郎^{1,2}・伊都将司¹・長澤 裕^{1,2}・宮坂 博¹・松尾大輔³・鈴間喜教³・折田明浩³・大寺純蔵³

Light induced charge transfer dynamics of phenyleneethynylene derivatives in ionic liquid. ~ The effects of CT state energy level.

(Osaka University and KYOKUGEN¹, JST PRESTO², Okayama University of Science³)

Masayasu Muramatsu¹, Tetsuro Katayama^{1,2}, Syoji Ito¹, Yutaka Nagasawa^{1,2}, Hiroshi Miyasaka¹, Daisuke Matsuo³, Yoshinori Suzuma³, Akihiro Orita³, Junzo Otera³

【序】極性溶媒分子の動的な運動は、荷電状態や分極した溶質のエネルギーに揺らぎを与える。そのため、溶媒和は極性溶媒中での電子移動反応における反応座標として重要な役割を果たすと考えられてきた。実験的にも、極性溶液中における実効的な最高の電子移動速度には、溶媒和ダイナミクスの時間（の逆数）と同程度のもも多く見出されており、溶媒和過程が反応速度を律することを示唆している。

一方、イオン液体中における電子移動反応では、光誘起電荷分離過程（電荷移動反応：CT）と電荷分離状態からの CT 発光の動的ストークスシフト（溶媒和過程）を時間分解測定した結果、溶媒和の時間スケールよりも、数桁以上速く電子移動反応が進行することが明らかになっている。これはイオン液体系の溶媒和には、大きな時間・空間階層性が存在し、速い電子移動過程と遅い時間で進行する動的なストークスシフトでは、これらに影響を与える溶媒分子の数やその空間スケール、時間スケールが異なることを示唆する。

フェニレンエチニレン（PENs）は任意のベンゼン部位を選択的にフッ素置換でき、分子全体の構造をほとんど変えることなく、アクセプター、ドナーの配置を自由に組み換えることができる。そこで、PENs を用いて、分子の対称性、アクセプター配置や、基底状態での溶媒の配向等が、光誘起分子内電荷移動反応に与える影響を明らかにすることを目的に時間分解分光測定を行なった。

【実験】 図 1 に、測定に用いた PENs の構造を示した。電荷分離ダイナミクスの観測には、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波（350 nm）を励起光として、時間相関単一光子係数法（時間分解能約 30 ps）による時間分解蛍光測定および、Nd:YAG レーザーの第三高調波（355 nm）を用いたピコ秒過渡吸収測定を行なった。

電子移動反応および溶媒和過程を詳細に追跡するため、粘度が高いイオン液体 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide を溶媒とした。イオン液体は、活性炭およびカラムクロマトグラフィによる精製を行ない、40°C 程度で加熱しながら、一晩以上減圧乾燥処理を行なった後、試料を作成し測定に用いた。また比較のため、通常極性溶媒としてアセトニトリルを用いた。

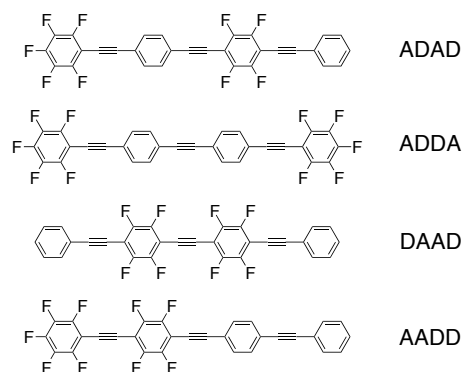


図 1 PENs の分子構造

【結果・考察】 フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトルを図 2,3 に示す。ADAD および ADDA では蛍光は時間変化を示さず、局在励起 (LE: 非電荷分離) 状態に起因するシャープなスペクトルが観測された。一方、AADD では、溶質周辺の溶媒の揺らぎにより、装置の時間分解能である励起後 30 ps 以内に電荷分離反応が完了し、その後、数 ns までの時間領域で溶媒和による安定化に伴う電荷分離状態の蛍光ピークの低波数シフトが観測された (図 2a)。DAAD では励起直後には、局在励起状態の蛍光のみが観測されるが、数 ns までの時間領域で電荷分離状態の蛍光が低波数側に現れ、スペクトル形状が時間とともに変化していく様子が観測された。(図 2b)。一方、溶媒和時間の短いアセトニトリル中では DAAD は励起直後から電荷分離状態の蛍光を示しスペクトル形状は時間変化しなかった。これらの結果から、イオン液体中では溶媒和ダイナミクスの進行とともに DAAD の CT 性が増大していると考えられる (図 3)。

ピコ秒過渡吸収測定の結果、DAAD の過渡吸収スペクトルは、AADD および ADAD (ADDA) のスペクトルの重ね合わせで表された。(図 4) これは、DAAD は LE 状態と CT 状態の平衡となっていることを示している。イオン液体中では、励起直後数ピコ秒以内に、溶媒のわずかな揺らぎによって LE 状態と CT 状態との間に平衡が達成され、その後数ナノ秒までの領域で溶媒和ダイナミクスによって CT 状態のエネルギーが安定化されるとともに CT の存在比が増大していくため、溶媒和過程が電子移動を支配しているように観測されたと考えられる。

すなわち、DAAD と AADD はピコ秒領域での電子移動と、ナノ秒領域での溶媒和による CT 状態の安定化という、共通したダイナミクスが存在しており、LE-CT 状態間の相対的なポテンシャルレベルの違いから、CT 状態の安定化の寄与がそれぞれ異なる形で観測されたと考えられる。

References

- [1] Daisuke Matsuo et al., *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1300
- [2] Yutaka Nagasawa et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 11868

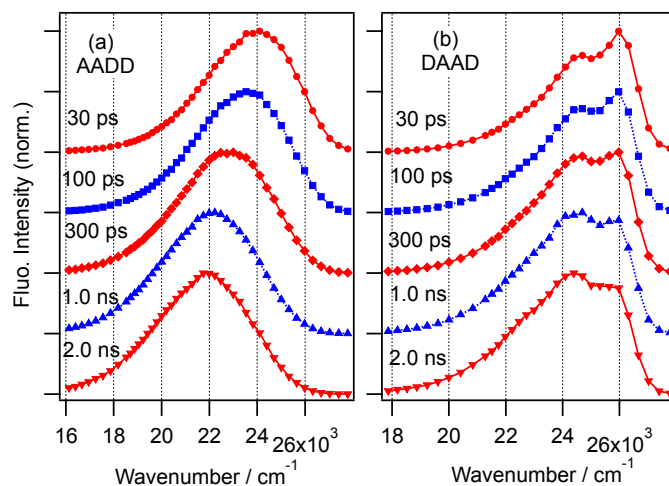


図2 AADD(a)および DAAD(b)のイオン液体中での蛍光スペクトルの時間変化

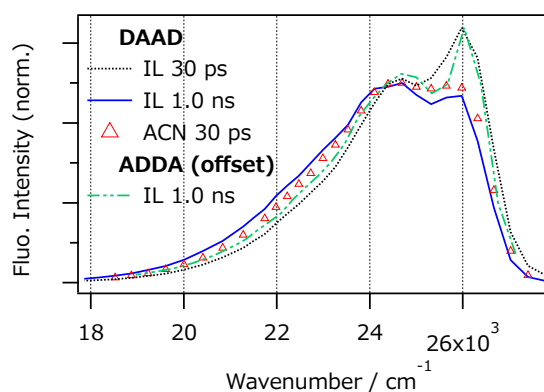


図3 DAAD および ADDA のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトル比較

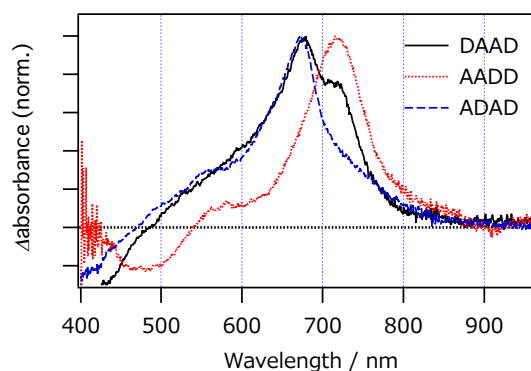


図4 PENs のアセトニトリル中での過渡吸収スペクトル (100 ps)

Electrophotoluminescence spectra of pyrene solution

(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.) ○Hung-Chu Chiang, Nobuhiro Ohta

[Introduction]

Electrophotoluminescence (E-PL) spectroscopy, which gives information about external electric field effects on photoluminescence (PL) spectra, is a useful method to examine the change in dipole moment and polarizability following electronic transitions and the electric field effects on excitation dynamics. In fact, E-PL measurements have been done for pyrene doped in a PMMA film, and the Stark shift and the electric field effects on excitation dynamics have been discussed [1-3].

In the present study, we have measured E-PL spectra of pyrene solution with a constructed measurement system. Field-induced enhancement of PL intensity and field-induced spectral shift of excimer fluorescence have been observed. On the basis of the E-PL measurements, the magnitude of the change in polarizability following emission process of pyrene excimer has been evaluated, and the field effect on excimer formation process is discussed.

[Experimental Section]

A benzene solution of pyrene was mixed with decaline by supersonic wave. This mixture was flowed in a home-made E-PL measurement cell. E-PL as well as PL spectra were measured using an electric-field modulation spectroscopy [4]. Sinusoidal voltage having a frequency of 4 kHz was applied, and lock-in amplifier was used to detect the E-PL signal synchronized with the modulated applied voltage.

[Results]

The observed E-PL and PL spectra of pyrene solution at a concentration of 5 mM are shown in Fig. 1. The spectra were obtained with a field strength of 0.2 MV/cm with photoexcitation at 325 nm, where the field-induced change in absorbance was negligibly small.

The PL spectrum of pyrene solution at 5 mM contains two emissions; monomer

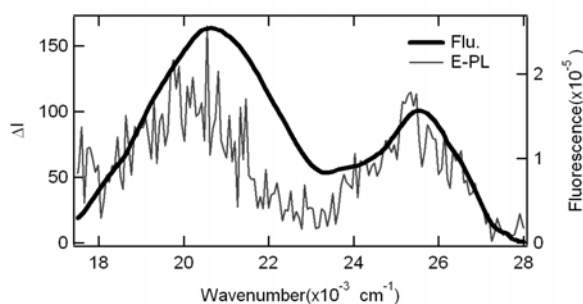


Fig. 1. Emission spectrum and E-PL spectrum of pyrene solution.

fluorescence emitted from the locally excited state of pyrene and excimer fluorescence. E-PL spectra of pyrene solution show that both monomer and excimer fluorescence are enhanced by applied electric field, but the field-induced change in quantum yield is different from each other. Besides the change in intensity, a red-shift of the excimer fluorescence spectrum was observed with application of electric fields.

E-PL spectra can be expressed as a sum of the zeroth, first and second derivatives of the emission spectra [5]. The zeroth derivative component is related to the field-induced change in excitation dynamics, and the first and second derivatives are related to the change in polarizability and dipole moment following the emission transition, respectively. As shown in Fig. 2, E-PL spectrum of pyrene solution could be simulated by a linear combination of the zeroth derivative of monomer and excimer fluorescence spectra and the first derivative of the excimer fluorescence spectrum. From the first derivative component of excimer fluorescence, the value of the difference in polarizability between the emitting state of excimer and the ground state was evaluated to be $\sim 250 \text{ \AA}^3$.

The quantum yield of monomer fluorescence relative to the excimer fluorescence can be expressed with a kinetic model under photostationary conditions. The observed E-PL spectra show that the above-mentioned relative quantum yield changes in the presence of electric field, indicating that the relaxation rate of excimer and/or excimer formation rate is affected by external electric fields. The details will be discussed in the presentation.

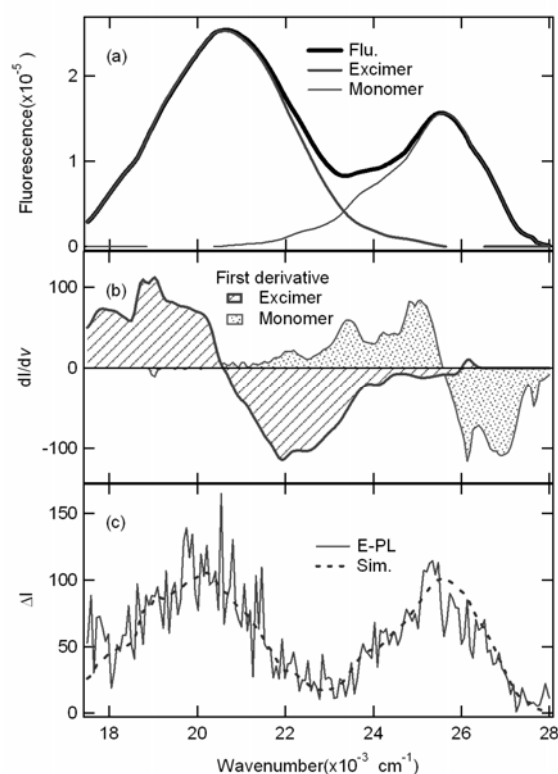


Fig. 2. (a).Fluorescence spectrum of pyrene solution 5 mM. (b) The first derivative spectra of fluorescence bands. (c) E-PL spectrum and the simulation.

- [1]. S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita, and N. Ohta, *Thin Solid Films*, 311, 239 (1997).
- [2]. N. Ohta, S. Umeuchi, T. Kanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 279, 215 (1997).
- [3]. T. Nakabayashi, T. Morikawa, and N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* 395, 346 (2004).
- [4]. J. Tayama, T. Iimori, and N. Ohta, *J. Chem. Phys.* 131, 244509 (2009).
- [5]. E. Jalviste, N. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 8, 30 (2007).

圧力下超伝導体 β -(ET)₂ReO₄ の電荷整列状態の観測
 (大阪大学大学院理学研究科化学専攻) 大西功二, 山本貴, 中澤康浩

Observation of charge ordered state in pressure induced superconductor β -(ET)₂ReO₄
 (Graduate School of Science, Osaka University)

Koji Onishi, Takashi Yamamoto, Yasuhiro Nakazawa

【序】 β "-ET 塩のような二量化が弱く反強磁性転移が観測されない系において、電荷揺らぎが超伝導転移を媒介するという理論による予想が報告されている。確かに β "-ET 塩の温度-圧力相図において、超伝導相の近傍では電荷揺らぎが観測される。一方で、強い二量化を示す物質でも、電荷揺らぎが示唆される結果が報告されている。例えば、triclinic-EtMe₃[Pd(dmit)₂]₂ や β -(meso-DMET)₂PF₆ は、常圧で電荷整列を示し、しかも、後者は圧力下超伝導体である。弱圧超伝導体である monoclinic-EtMe₃[Pd(dmit)₂]₂ の分子内振動の測定結果によると、常圧でも電荷揺らぎに近い挙動を示すと考えられる。従って、二量化を示す物質でも、電荷の揺らぎを検討する必要がある。

そこで我々は、最も標準的な分子性固体である ET 塩に関して、二量化と電荷整列の関係や、二量化と電荷揺らぎの関係を検討する研究を始めた。一連の ET 塩の中には格子定数が僅かに異なる物質が数多く存在しているので、これらの系は分子間相互作用と電荷整列・電荷揺らぎの関連性を議論するのに適したモデル系であることが知られている。 β 型の構造を持つ ET 塩はある程度の二量化構造を示し、その中でも β -(ET)₂ReO₄ は古くから知られている圧力下超伝導体 ($T_c = 2$ K, 4 kbar) である。常圧では 81 K で非磁性絶縁体になる。この伝導挙動は β "-ET 塩との類推から電荷整列状態であることが示唆される。ET 分子は、図 1 に示したように C=C 結合由来の 3 種類の分子内振動が存在する。 ν_2 と ν_{27} は個々の分子の時間平均電荷量に敏感であるが、 ν_3 は中性的・イオンの分子の配置に敏感である。そこで、本発表ではラマン分光法による β -(ET)₂ReO₄ の電荷整列に関する報告をする。

【実験】 β -(ET)₂ReO₄ の単結晶は電解合成により得た。 β "-(ET)₃(ReO₄)₂ などの他の相とは結晶の外的な形状が異なって育成される。X 線回折の結果も両者で異なる。ラマンスペクトルの測定に用いたレーザーは 488 nm、532 nm、633 nm と 785 nm の 4 種である。レーザーを結晶の最大面 (伝導面) に照射した実験と側面 (分子長軸を含む面) に照射した実験を行った。レーザー強度は 100 μ W 以下になるようにした。測定は全て常圧で行った。金属-絶縁体転移温度より充分低い 30 K では、4 種類のレーザーと 2 つの偏光 (照射) 方向の組み合わせを全て試した。また、633 nm, 785 nm のレーザーを用いて金属-絶縁体転移前後での変化を観測した。

【結果】 図 2 に示したのは 633 nm のレーザーの偏光方向を分子長軸方向に合わせて照射した時のラマンスペクトルの温度依存性である。低温になるにつれて ν_{3A} 以外の弱いピーク (点線) が出

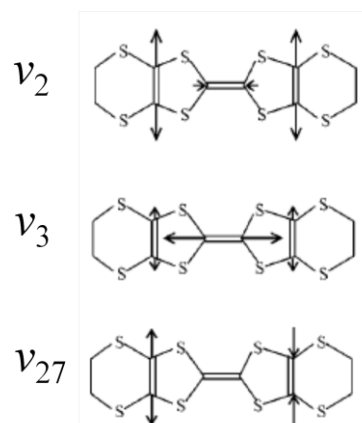


図 1. ET 分子の 3 種類の C=C 伸縮振動

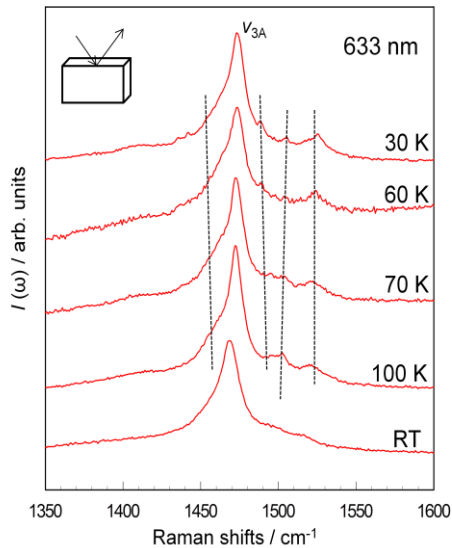


図 2. 633 nm レーザーによるラマンスペクトルの温度依存性

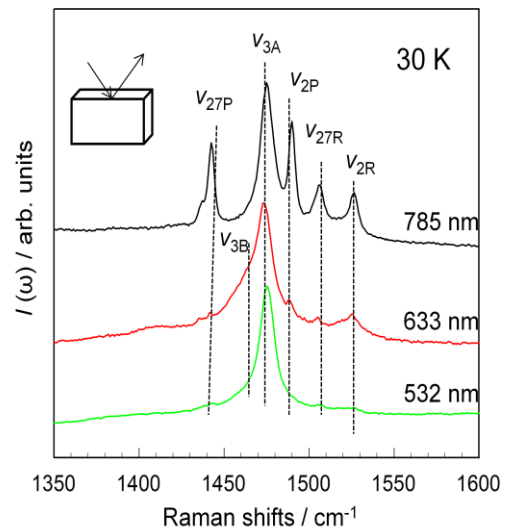


図 3. 30 K でのラマンスペクトル。結晶側面にレーザーを照射。

現している。これは金属-絶縁体転移の近傍で分子の電荷量に何らかの変化が起きたことを示唆している。

次に、低温で出現するこれらのピークについてより詳細な解析を行った。図 3 は分子の側面（分子長軸方向）にレーザーを照射して得た 30 K のスペクトルであり、 ν_2 と ν_{27} モードはそれぞれ二つずつ観測された。 ν_2 と ν_{27} はともに波数と電荷量が比例関係を示す。この関係から、中性的・イオンの分子の電荷量の差を見積もると $\Delta\rho$ は約 0.4 である。

ν_3 に着目すると、最も強いピーク (ν_{3A}) の低波数側が裾を引いていることがわかる。この ν_3 モードを詳しく調べるため、レーザーの照射方向を結晶の最大面（伝導面）方向に変えた時のスペクトルを図 4 に示した。先ほどの裾よりも、もっと低波数側に ν_3 モードを観測することができた。これらは線幅が広いので、電荷移動遷移と結合した $e-m\nu$ モードに属する。

【考察】 ν_2 と ν_{27} モードは共に 2 本観測されたので、電荷量の異なる分子が 2 種類存在していることが分かった。 ν_3 モードが合計 4 つ観測されたので繰り返し単位中に分子が 4 つ以上含まれている。しかも、4 種類の ν_3 モード全てがラマンスペクトルに観測されたのは興味深い事実である。以上の結果から、中性的分子 2 個とイオンの分子 2 個が比較的対称性の低い配列をとる、ということが示唆される。この実験結果は加圧下超伝導体である $\beta''\text{-(ET)}_4[\text{M}(\text{CN})_4]\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pt, Pd}$) の結果と似ている。従って、 β 相のようにある程度二量化した物質でも電荷の揺らぎが超伝導相近傍で起こっているとと言える。

本研究は、分子科学研究所 機器センターの協力により行われました。

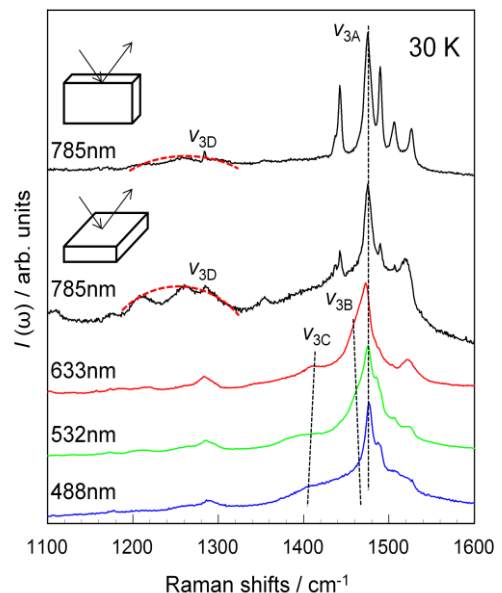


図 4. 30 K でのラマンスペクトル。下の 4 つは伝導面にレーザーを照射。最も上のスペクトルは図 3 と同じ。

分子性固体を対象とした、弱圧印加装置の開発

(阪大院・理) 渡邊 あかり, 山本 貴, 山下 智史, 中澤 康浩

Methodology for applying small compression to the molecular crystals

(Graduate School of Science, Osaka University) Akari Watanabe, Takashi Yamamoto,

Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa

【序】 分子性固体は、弱い圧力印加により大きな物性変化を引き起こすことができる物性群として知られている。その理由は、分子性固体は「比較的弱い力で凝集」した固体でありながら分子間に強い相互作用を形成する、「いわゆる強相間物質」であるものが多いからである。また、分子積層の異方性に起因した様々な低次元物性を示すため、物性変化が起こり易い加圧方向と起こり難い方向が顕著にあらわれる。そのため、弱圧での物性制御を目指すためには、1 kbar 以下の一軸圧で精密な圧力コントロールをした上で、低温物性測定を行う必要がある。現在、弱圧印加を行う有効な方法としては、ヘリウムガス駆動方式が知られているが、一軸圧印加は不可能である。一方、一軸圧印加状態での低温物性測定法としては、合金製ピストンシリンダー型圧力セルを用いた手法が確立されている^[1]。しかし、この手法では圧力セルと圧力媒体の熱収縮率の差により「圧抜け」という現象が起こるため、必ずしも弱圧の制御に対応した造りとは言えない。従って、異方的弱圧の印加法は確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、1 kbar 未満の一軸圧の保持ができる新規圧力セルの開発を行った。これまでの実験から、延伸下電気抵抗測定法では延伸装置を総樹脂製にすることで、低温での急激な圧力変化の防止が可能であることが知られている^[2]。この手法を参考にして、ピストンシリンダー型圧力セルを総樹脂製にすることで、弱い圧力を印加できると考え、その実用化を精査した。

【実験】 まず、従来のピストンシリンダー型圧力セルと同じパーツを総てエポキシ樹脂で作製した(図 1)。圧力セルの内径は 6 mm にした。この内径の利点は、理論上 1 kbar までの加圧が可能であることにある。加圧には、引張り圧縮試験機を用いた。圧力印加は室温で行い、圧力は引張り試験機の荷重から求めた。



図 1: 総樹脂製圧力セル

次に、作製した圧力セルで一軸圧の印加が可能であるかを調べるための実験を行った。まず、試料の代わりに歪みゲージをエポキシ樹脂中に封入し、総樹脂製圧力セルにセットした。歪みゲージは、圧力印加方向に対して平行・垂直に配置した。これを加圧しながら、圧力印加方向の長さの変化(歪み) $\Delta L_{\parallel}/L_0$ と印加した圧力 P からエポキシ樹脂の応力-歪み曲線を得た。圧力印加方向の歪みゲージの抵抗変化率 $\Delta R_{\parallel}/R_0$ と圧力印加方向の長さの変化(歪み) $\Delta L_{\parallel}/L_0$ が 1 対 1 に対応していることを確認した。また、印加した圧力 P と、平行・垂直方向の歪みゲージの抵抗変化率 $\Delta R_{\parallel}/R_0 \cdot \Delta R_{\perp}/R_0$ の対応をとることで、ポアソン効果を評価した。続いて、低温での圧抜けの有無を検討するために、各圧力下での歪みゲージの抵抗の温度依存性(5-300 K)を調べた。

【結果と考察】 応力-歪み曲線を図 2 に示す。圧力 P と圧力印加方向の歪み $\Delta L_{\parallel}/L_0$ は、ほぼ比例関係を示しており、10 bar から数百 bar の圧力を再現性良く連続的に印加することが確認できた。一般的に、物体に一軸圧を加えると垂直方向は膨張を起こすことが知られている(ポアソン効果)。我々の実験では、加圧対象物が圧力セル内に収められているため、ある程度のポアソン効

果の抑制が期待できる。図3に平行方向と垂直方向の歪みゲージの抵抗値を比較した結果を示す。図3の線形領域を用いて、 $\Delta R_{\parallel}/R_0$ と $\Delta R_{\perp}/R_0$ の比(=歪みの比に相当する)を見積もると、平行:垂直 = 3.2:1であった。このように、弱い圧力領域でポアソン効果はある程度抑制され、弱圧でも異方的な圧力印加ができていることが分かる。以上のことから、今回作製した総樹脂製圧力セルを用いれば、一軸圧を弱圧領域の範囲内で任意に印加できることが分かった。

次に、低温での測定結果を述べる。図4(a),(b)にそれぞれ、 $R_{\parallel}(T)/R(300\text{K})$ と $R_{\perp}(T)/R(300\text{K})$ の温度依存性を示す。ここでは、縦軸を室温・加圧なしでの抵抗値で規格化した値 $R(T)/R(300\text{K})$ として表している。加圧なしでの冷却では、両方向ともに室温(300 K)から低温(5 K)まで約 2.5%の減少が観測された。これは、エポキシ樹脂の熱収縮率に依ると考えられる。次に、一軸圧を加えたことによる抵抗の温度依存性を追跡した。加圧前後の抵抗の差は、室温から低温まで保持される。つまりグラフが平行関係を保つことになる。この関係は圧力印加方向(図4.(a))とこれに垂直な方向(図4.(b))とも成立している。よって、室温で印加した異方的な圧力は、低温でも保持されていると結論できる。以上の実験から、今回作製した総樹脂製圧力セルでは、室温で印加した数百 bar という弱い異方的圧力を低温でも保持できることが判明した。

また、総樹脂製圧力セルに封入した(hs-DMe-DCNQI)₂Cuの抵抗値を測定したところ、100 K付近で抵抗の上昇(金属-絶縁体転移)を検出することができた。この結果の詳細およびその他の測定については、当日報告する予定である。

本研究の一部(圧力下測定)は、大阪大学の構造熱科学研究センターとの協同研究として行われました。装置面で協力頂いた宮崎裕司准教授、稲葉章教授に感謝致します。

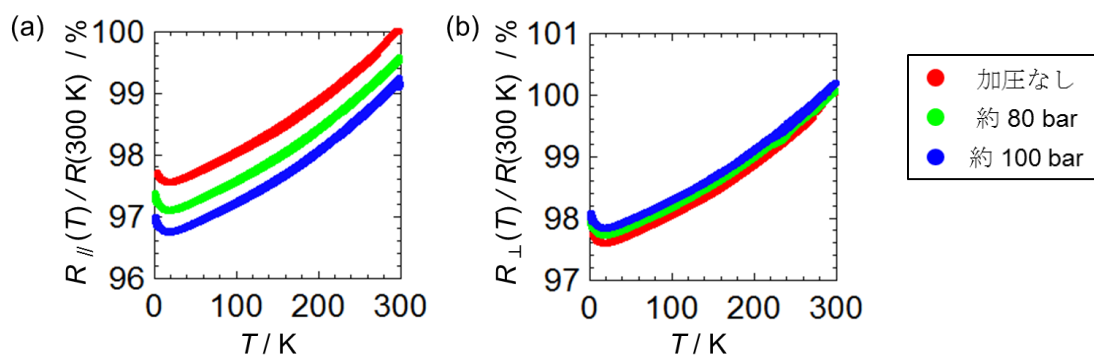


図4. 各圧力における歪みゲージの抵抗値の温度依存性。歪みゲージの配置は、(a)圧力印加方向に平行、(b)圧力印加方向に垂直。

【参考文献】

- [1]: M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima., *Rev. Sci. Instrum.* **71**.176 .(2000).
 [2] :T. Yamamoto, R. Kato, H. M. Yamamoto, A. Fukaya, K. Yamasawa, I. Takahashi, H. Akutsu, A. A.Sato, P. Day., *Rev. Sci. Instrum.* **78**. 083906. (2007).

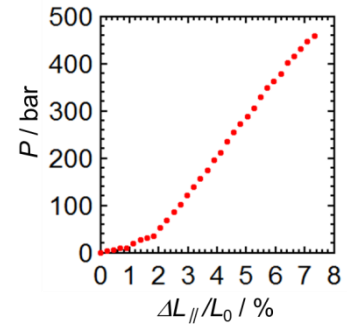


図2. 応力-歪み曲線

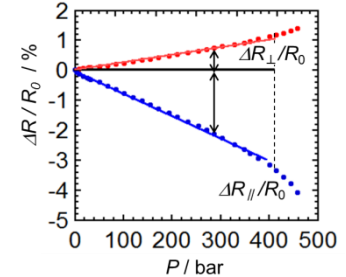


図3. 平行方向と垂直方向の歪みゲージの圧力依存性

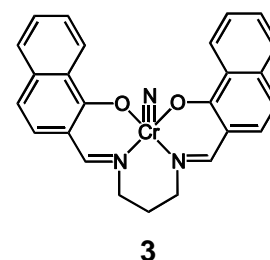
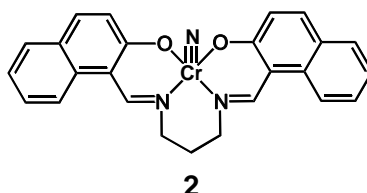
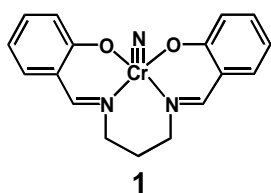
ヒドロキシナフトアルデヒドを含む
Schiff 塩基ニトリドクロム(V) 自己組織体の磁氣的性質
(慶應大理工) 山田真史, 前田千尋, 吉岡直樹

Self-Assemblies of Nitridochromium(V) Complexes with Schiff Base Ligand Carrying
Hydroxynaphthaldehyde and their Intermolecular Magnetic Interactions
(Keio Univ.) Masashi Yamada, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

分子磁性体を合理的に構築するためには、スピン整列を伴った多量体形成ユニットの探索は重要である。当研究室では、オキソバナジウム(IV)やニトリドクロム(V)など遷移金属イオンが典型元素と多重結合したユニットを含む錯体の多量体形成とスピン整列挙動について議論している。

4座 Schiff 塩基配位子である Salpn のニトリドクロム(V)錯体 **1** (Scheme 1) ではアキシアル配位により多量体を形成し、磁氣的には分子間に強磁性的な相互作用が観測される [1,2], (Fig. 1)。今回は、Salpn の環拡張をした配位子をもつ新規な **2, 3** を合成し (Scheme 1)、それらの磁気特性について議論する。



Scheme 1

【結果及び考察】

溶液 ESR 測定では、 ^{53}Cr による超微細分裂に加え等価な三つの窒素原子に基づく超々微細分裂が双方の錯体で観測された (Fig. 2)。窒素由来の超々微細結合定数の値は、**2** では $a(\text{N}) = 2.45 \text{ G}$ であり、**3** では $a(\text{N}) = 2.60 \text{ G}$ であった。これより、**2** より **3** の方が大きな分極スピン密度を有していることが確認された。

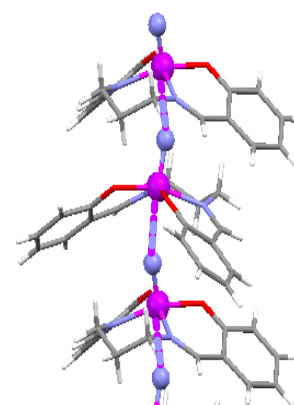


Fig. 1 Crystal structure of **1**.

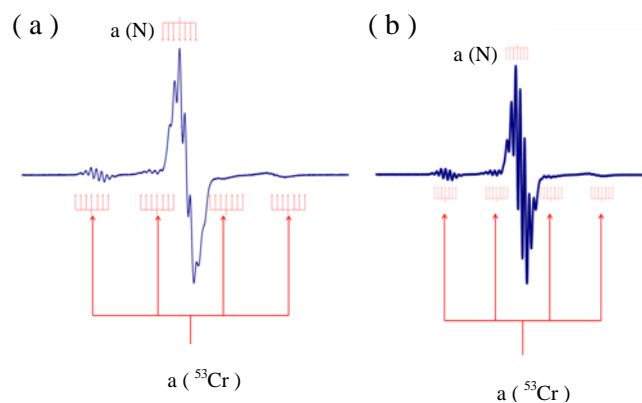


Fig. 2 ESR spectra of **2** (a) and **3** (b)

in toluene at room temperature.

5 配位単核構造のニトリドクロム(V)錯体では、通常 $\text{Cr}\equiv\text{N}$ の伸縮振動は 1010 cm^{-1} 付近に観測される。一方、6 配位構造の錯体では、これが低波数シフトすることが知られている。IR スペクトルより、**2, 3** の $\text{Cr}\equiv\text{N}$ の伸縮振動は、それぞれ 980 cm^{-1} , 991 cm^{-1} に観測された。よって、**2, 3** 共に多量体構造を構築していることが示唆された。

SQUID 磁化率測定によってモル磁化率の温度依存性を測定したところ、**2, 3** は Curie-Weiss 則に従い、それぞれの Weiss 温度は $\theta = 2.6\text{ K}$, $\theta = 0.91\text{ K}$, と算出された (Fig. 3)。Weiss 温度が正となったことは、分子間に強磁性的な相互作用が働いていることが示唆された。また、 $\chi_m T$ 値の温度依存性は、一次元強磁性鎖モデルを用いてフィッティングを行い、分子間の強磁性的相互作用の強さはそれぞれ $J/k_B = 7.0\text{ K}$, $J/k_B = 4.3\text{ K}$ と算出された。

分極スピン密度の大きな窒素がアキシアル配位し、分子間に強磁性的な相互作用が実現したと考察した。詳細については当日報告する。

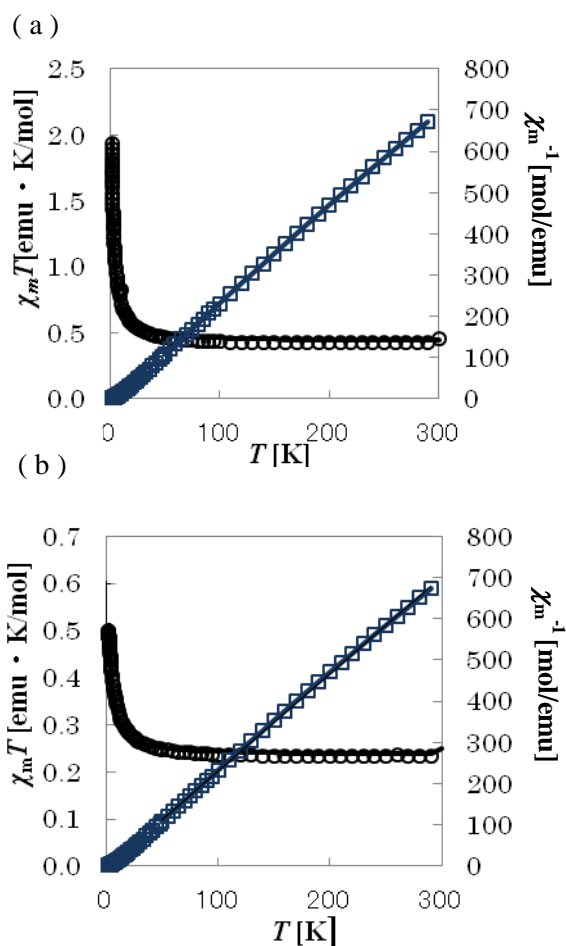


Fig. 3 Temperature dependence of $\chi_m T$ (\circ) and χ_m^{-1} (\square) for **2** (a) and **3** (b).

[1] M. Tsuchimoto, N. Yoshioka, and S. Ohba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1045.

[2] N. Matsuoka, N. Yoshioka, *Chem. Phys.Lett.*, **523**, 65 (2012).

2P-031

イプシロン型酸化鉄のサブテラヘルツ帯無磁場下強磁性共鳴とその低温挙動
 (東大院理¹, 東大物性研², CREST³) 生井飛鳥¹, 吉清まりえ¹, 中嶋誠², 末元徹², 大越慎一^{1,3}

The study of sub-terahertz zero-field ferromagnetic resonance
 at low temperature region in epsilon-iron oxide

(The Univ. of Tokyo¹, ISSP, The Univ. of Tokyo², CREST³) Asuka Namai¹, Marie Yoshikiyo¹, Makoto Nakajima², Tohru Suemoto², Shin-ichi Ohkoshi^{1,3}

【序】無磁場下強磁性共鳴(自然共鳴)とは、磁性体に電磁波が照射されると、ジャイロ磁気効果によって磁化の歳差運動が誘起され、その磁性体固有の周波数の電磁波を吸収する現象であり、磁気異方性が大きい材料ほど高周波数で共鳴する。当研究室で初めて単相として得ることに成功したイプシロン型-酸化鉄($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)は、室温において酸化物磁性体の中で最大の保磁力($H_c = 20$ kOe)を示し、その大きな磁気異方性により磁性体最高の共鳴周波数($f_r = 182$ GHz)を観測している[1]。本講演では、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{3+} イオンをアルミニウムイオンで置換した $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ ナノ磁性体について無磁場下強磁性共鳴の低温挙動について報告する[2]。

【実験】 $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ ナノ磁性体は逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせにより合成した。誘導結合プラズマ質量分析計により組成分析、粉末 X 線回折(XRD)およびリートベルト解析により結晶構造解析を、透過型電子顕微鏡を用いて試料観察、超伝導量子干渉素子により磁化測定を行った。また、テラヘルツ時間領域分光法によりサブテラヘルツ帯の吸収特性を測定した。

【結果と考察】図 1 に得られた $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ ナノ磁性体の磁気特性を示す。磁化-温度曲線からは、キュリー温度($T_c = 496$ K)以下で自発磁化が

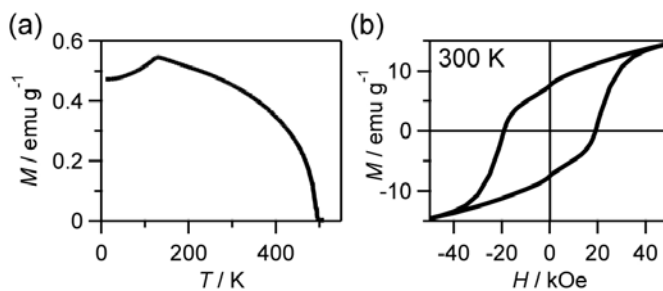


図 1. $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の (a) 磁化-温度曲線, (b) 300 K における磁化-外部磁場曲線.

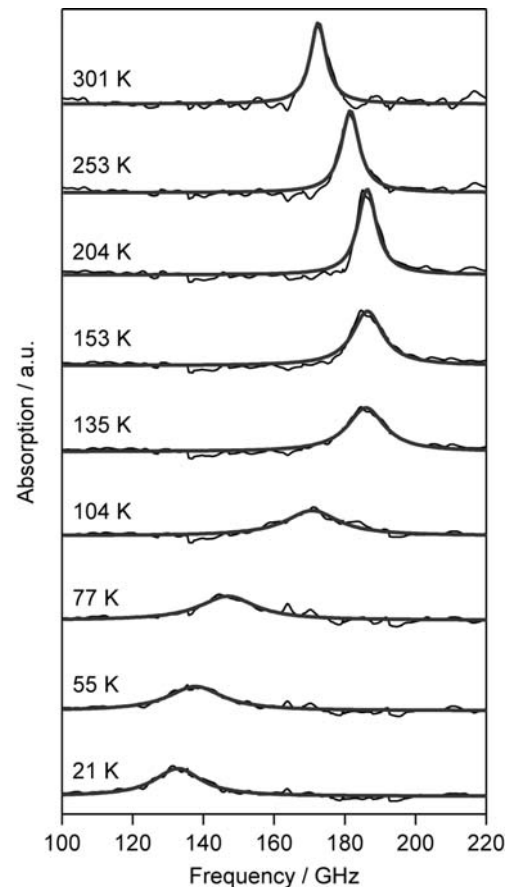


図 2. $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の各温度における電磁波吸収スペクトル.

発現し、温度低下とともに単調に増加するが、131 K において減少に転じた。これはスピン再配列現象によるものと考えられる。また、300 K における保磁力は 19.1 kOe であった。

図2に各温度における $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の電磁波吸収スペクトルを示す。室温においては、172 GHz という高周波領域に電磁波吸収が観測された。温度の低下に伴い、 f_r 値は初め 186 GHz まで上昇するが、130 K 付近で急激に減少した(図 3a)。一方、スペクトルの半値全幅(Δf)は、約 130 K を中心としてシグモイド状に増大していた(図 3b)。

観測されたゼロ磁場強磁性共鳴の異常な振る舞いを理解するため、磁気特性の温度依存性を調べた。 H_c 値は、磁化が減少に転じる $T_p=131$ K(図 1a)を中心として、シグモイド状に減少することが分かった(図 3c)。一方、磁化率(χ)は Δf と同様の温度依存性を示した(図 3d)。ゼロ磁場強磁性共鳴では f_r 値は異方性磁界に比例し、 H_c は異方性磁界に依存することから、 H_c の温度変化により f_r 値が変化すると理解される。すなわち、スピン再配列現象による磁気異方性の喪失により、 f_r 値が急激に減少したと考えられる。一方、スピン再配列現象によるスピン揺らぎにより、 Δf および χ の増大が起こったと考えられる。

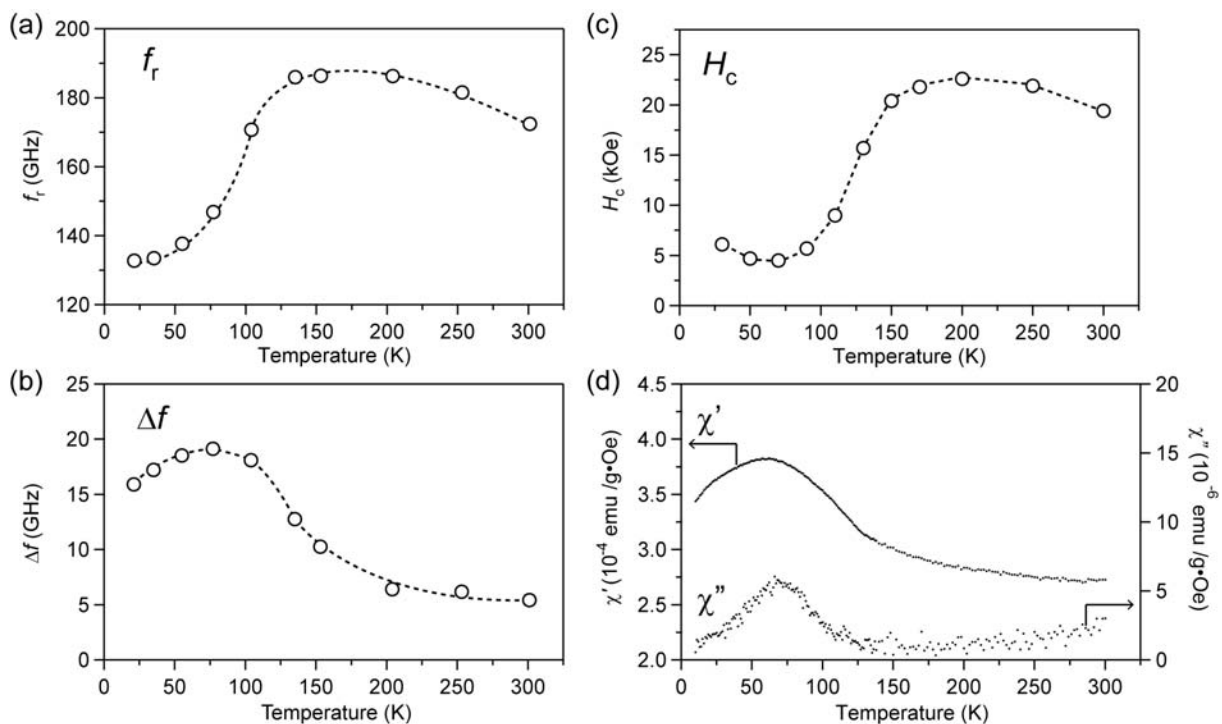


図 3. $\epsilon\text{-Al}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_3$ の(a) f_r , (b) Δf , (c) H_c , および, (d) 磁化率の温度依存性. 点線はアイガイド.

- [1] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009).
- [2] M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.*, 111, 07A726 (2012).

2P032

アルカリ金属イオンを介した

磁氣的相互作用に関する理論的研究

(北大院・理¹, 北大院・総合化学²) 丸田悟朗¹, 中西匠², 武田定¹

A Theoretical Study on the Magnetic Interaction via Alkali Metal Ions

(Hokkaido Univ.) Goro Maruta, Takumi Nakanishi, Sadamu Takeda

【序】 プルシアンブルー型錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の低温相である $\text{Rb}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ は、スピ
ン $S=2$ のマンガン(III)イオン Mn^{3+} , 反磁性的ルビジウムイオン Rb^+ , および反磁性的フェ
ロシアン化物イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ からなる結晶である。結晶中では6個の窒素原子が八面体型に
マンガン(III)イオンを取り囲んでいて、4個のd電子を持つマンガン(III)イオンのヤーン-テ
ラー歪みのために、結晶のc軸方向のMn-N距離(2.27 Å)がab面内のMn-N距離(1.99 Å)
よりも長くなっている。晶系は正方晶系であり、マンガン(III)イオンが体心正方格子を組み、
ルビジウムイオンが四面体サイトの半分を、フェロシアン化物イオンが八面体サイトを占め
ている。

この物質の磁性の興味深い点は、磁性イオンであるマンガン(III)イオン間の距離が7 Å以上
と比較的長いにもかかわらず、マンガン(III)イオン間に強磁性的相互作用が働き、キュリー温
度 $T_c = 11 \text{ K}$ で強磁性相に転移することである¹。この強磁性的相互作用を伝える経路とし
ては、八面体サイトを占めているフェロシアン化物イオンを介する経路 Mn-NC-Fe-CN-Mn
に加えて、四面体サイトに位置するルビジウムイオンを介する経路 $\text{Mn}\cdots\text{Rb}\cdots\text{Mn}$ を考える
ことができる。実際、われわれは固体高分解能 $^{87}\text{Rb-NMR}$ 測定により、ルビジウムイオンに
マンガン(III)イオンと同じ向きの電子スピンの誘起されていることを見出しており²、このこ
とから $\text{Mn}\uparrow\cdots\text{Rb}\uparrow\cdots\text{Mn}\uparrow$ の形のスピンの分極機構による強磁性的相互作用が期待される。

¹ H. Tokoro et al., *Chem. Phys. Lett.* **388**, 379-383 (2004).

² 中西ら, 第6回分子科学討論会, 2P041 (2012).

本研究では、四角錐型モデルクラスター $A^I[(CN)_4Mn^{III}(\mu_2-Fe^{II}(CN)_6)_2Mn^{III}(NC)_4]$ (A^I はアルカリ金属イオン)について密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行い、アルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用について考察した。計算結果を Rb-87, Cs-133 および C-13 NMR の実験結果と比較して計算モデルの妥当性を検証した後、アルカリイオンを介した相互作用とフェロシアン化物イオンを介した相互作用を比較し、これらの相互作用の向きと大きさについて議論する。

【結果と考察】四角錐型モデルクラスター $[Rb^I Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{9-}$ および四角形型モデルクラスター $[Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{10-}$ に対して UB3LYP/LanL2DZ で計算した、高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差 ΔE を表 1 に示す。この計算結果から、結晶の ab 面内（水平面内）の磁氣的相互作用のモデル計算では、Rb イオンの有無に依らず $J \sim +0.3 \text{ cm}^{-1}$ となることが分かり、実験値 $J_{\text{exp}} \sim +0.5 \text{ cm}^{-1}$ を良く再現する。すなわち、ab 面内の磁氣的相互作用が Fe を介した相互作用であることが計算から示された。それに対して、ac,bc 面内（垂直面内）のモデル計算では、Rb イオンがないモデルの磁氣的相互作用が有意に減少していた。この結果は、ac,bc 面内の磁氣的相互作用が Rb イオンを介した相互作用であることを示唆している。

しかしながら表 2 に示した電子スピン密度をみると、垂直面モデルクラスター $[Rb^I Mn^{III}_2 Fe^{II}_2 (CN)_{20}]^{9-}$ の計算結果の信頼性は低いことが分かる。 ^{87}Rb -NMR 測定によると Rb イオンに誘起された電子スピン密度が $7 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ であるのに対して、このモデルの計算結果は $81 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ と一桁大きくなっている。また、Fe^{II} 上の電子スピン密度は、ほかのモデル計算によるものと逆符号になった。

現在、より信頼性の高い計算結果を得るために、より大きな基底関数を用いて計算を行っている。当日は、セシウム塩のモデル計算の結果についても報告する。

表 1 高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差 $\Delta E/\text{cm}^{-1}$

	水平面内	垂直面内
Rb ⁺ あり	4.99	6.08
Rb ⁺ なし	5.23	1.33

表 2 電子スピン密度/a.u.

	Fe	Rb
水平面 Rb ⁺ あり	6e-3	4e-4
水平面 Rb ⁺ なし	7e-3	
垂直面 Rb ⁺ あり	-24e-3	81e-4
垂直面 Rb ⁺ なし	10e-3	
^{87}Rb -NMR		7e-4

2P-033

分子磁性体 Pd(dmit)₂ のラマン・IR スペクトルに対する 分子軌道法を用いた考察

(阪大院理) 伊藤 章, 木下 啓二, 吉村 翔平, 川上 貴資,
山中 秀介, 北河 康隆, 奥村 光隆

The application of the molecular orbital method
to vibrational spectra of [Pd(dmit)₂] dimer.

(Osaka Univ.) Akira Ito, Keiji Kinoshita, Shohei Yoshimura, Takashi Kawakami,
Shusuke Yamanaka, Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura

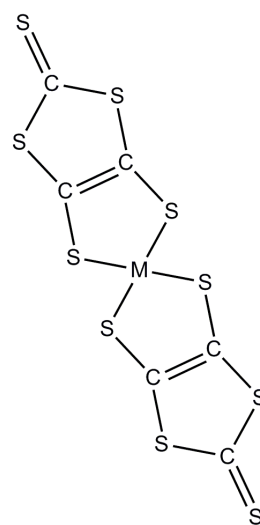
【序】 M(dmit)₂ 錯体(M=Ni, Pd, Pt, dmit=1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)は反強磁性、超伝導、スピンプラストラーションや電荷分離状態という性質が単一の分子から生じるという点で注目されてきた。また中心金属が Pd である Pd(dmit)₂ の系では結晶内で強い二量体化が起こり、この二量体化の際には単量体の HOMO 由来の分子軌道と、LUMO 由来の分子軌道の準位の入れ替わりが起こるといことが考えられている。

この系では、わずかな電子状態の違いが様々な物性を生み出すと考えられ、そのわずかな違いを生む要素としては、主に二量体内、二量体間の電荷の揺らぎ、二両化度、二量体間の相互作用、相互作用の異方性が挙げられる。このような要素を詳細に議論する実験としてはラマン・IR スペクトルを観測することが非常に強力な手法となっている。今回の[Pd(dmit)₂]₂の系では山本らによってラマン・IR スペクトルが測定されている[1]。この実験では電荷の変化に敏感な dmit 上の炭素二重結合に注目されて解析が行われており、ラマン・IR スペクトルから分子間の電荷の揺らぎ、二量体内、二量体間の相互作用が詳細に議論されている。

理論的なアプローチとしては、量子化学計算を用いることで、ラマン・IR スペクトルを分子軌道論の立場より議論することができる。これは分子を基本単位とする有機伝導体特有の特徴であり、分子振動という指標を用いて、上に挙げた様々な物性の議論が可能になる。しかし未だに有機伝導体の様々な物性について分子振動の観点から議論した報告は少ない。

今研究では、実際の実験データと振動数解析から求めたデータを比べることで、振動数解析を用いた相互作用の見積もりの有用性を確かめ、Pd(dmit)₂ の特性を明らかにして行くことを目的としている。

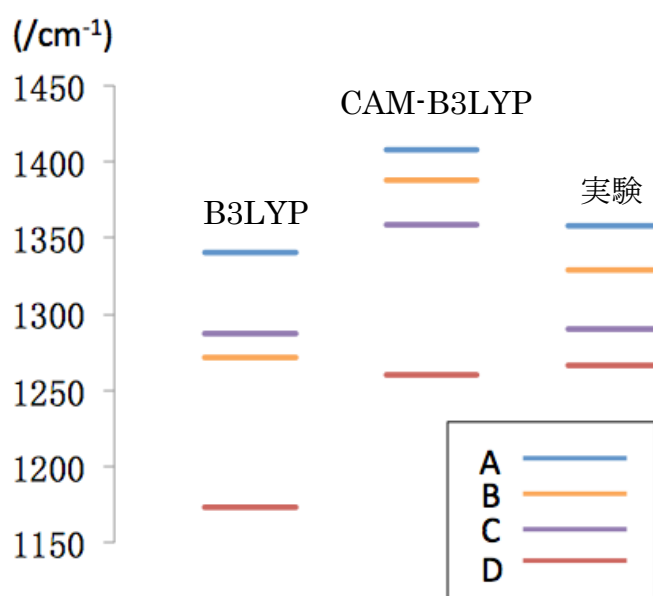
【方法】 今回は分子の電荷分布と分子振動を調べるために、密度汎関数法を用いた量子化学計算を行った。分子のラマン・IR スペクトルに関しては、Pd(dmit)₂ の二量体モデルに対して構造最適化、振動数解析を行った結果を用いて議論した。全ての計算で



Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】

[Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の最適化構造に対して、振動数計算を行い実験で得られている IR・ラマンスペクトルの結果との比較を試みた (図 2)。従来、有機伝導体の振動数に関しては B3LYP が実験値を比較的よく再現すると言われているが、この系に関しては振動のエネルギーを定性的にも再現できていないことがわかる。これは B3LYP が分子間の相互作用を過小評価するからである。そこで、我々は様々な汎関数で振動数解析を行い、結果の改善を試みた。その結果、hybrid-DFT における HF 成分を大きくすることで分子間相互作用の過小評価が改善されることがわかった。グラフ 1 に B3LYP、HF 成分のより大きい CAM-B3LYP、実験値を示しているが、CMM-B3LYP が定性的に実験値を再現していることがわかる。



グラフ 1 [Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の計算から求めた scaling した振動数と実験値の比較

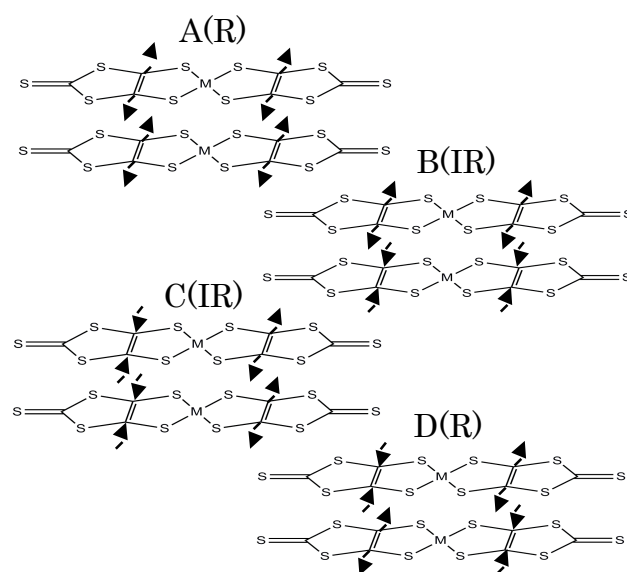


図 2 [Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の 4 つの振動モード

二量体のスペクトルで現れる 4 つのスペクトルの出る位置の差は、それぞれのモードの電荷移動遷移との結合の大きさを反映していると考えられる。分子軌道法に基づく振動数計算からは A-C の差で表される単両体間の電荷移動遷移と振動の結合だけでなく、A-B、A-D の差で表されるものも同時に見積もることができるため、非常に有効であると考えられる。

当日は二量体のスペクトルについて、各モードの振電相互作用の大きさに注目しながらより詳しい議論をする予定である。

[1] T.Yamamoto, Y.Nakazawa, M.Tamura, T.Fukunaga, R.Kato, and K.Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 74717 (2011)

2P034

ビオロゲン・金属ジチオレン系電荷移動塩の合成・結晶構造・ 磁気物性

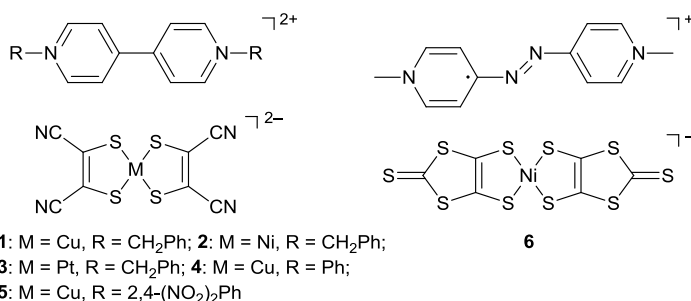
(神戸大院・理¹、東邦大・理²) 舟浴佑典¹、持田智行¹、加知千裕²

Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Viologen–Metal Dithiolenes Salts

(Kobe Univ.¹, Toho Univ.²) Yusuke Funasako¹, Tomoyuki Mochida¹, Chihiro Kachi-Terajima²

【序】 TTF–クロラニルに代表される平面π分子系の電荷移動錯体においては、光・温度・圧力によって電荷移動度が変化し、中性状態 (D^0A^0)からイオン性状態 (D^+A^-)に転移する中性–イオン性転移が知られている。当研究室では過去に、ビフェロセン誘導体と TCNQ からなる錯体が合成されており、この錯体が一価 (D^+A^-)–二価 ($D^{2+}A^{2-}$)相転移に伴う磁気転換を示すことを報告している¹⁾。今回我々は、平面π系分子を用いた高次の価数転移の実現を目的として、ビオロゲンに着目した。この分子はジカチオン (D^{2+})、ラジカルカチオン ($D^{\bullet+}$)、中性状態 (D^0)の三段階の酸化状態を持つ。Kisch らによってビオロゲン–金属ジチオレン系塩が多数合成されており²⁾、その多くは二価錯体 ($D^{2+}A^{2-}$)であるが、一価錯体 ($D^{\bullet+}A^-$)も存在することが知られている。これらは価数転移の探索対象として有用な物質群であると考えられるが、その構造や磁気物性に関しては未知な点が多い。

本研究では、*N*-置換ビオロゲン誘導体と金属ジチオレンからなる二価錯体 (Scheme 1, **1–5**)を合成し、その構造および磁気物性について検討を加えた³⁾。また、一価錯体の **6** は二価錯体との境界近傍に位置すると期待される。文献では、この物質の DMF 溶媒和物⁴⁾が知られているが、ここでは合成法の検討と磁気物性の評価を行った。



Scheme 1. 本研究で用いたビオロゲン–金属ジチオレン錯体の構造式。

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

錯体 **1–5** は、*N*-置換ビオロゲン誘導体の塩化物塩を水/エタノールに溶解させ、(NBu₄)[M(mnt)₂] (M = Cu, Ni, Pt)のアセトン溶液と混合、拡散させることで黒色もしくは茶色針状結晶として得られた。これらは *N*-置換ビオロゲンと [M(mnt)₂] を 1:1 の比で含む二価の塩 ($D^{2+}A^{2-}$)であった。錯体 **1–3** では可視から近赤外領域にかけて幅広い吸収が見られた。これは、[M(mnt)₂]²⁻からビオロゲンジカチオンへの電荷移動 (CT)吸収に帰属される。極大吸収波長はジアニオンの酸化電位 ($E^{2-/1-}$)に依存しており、**1** ($E^{2-/1-} = 330$ mV)では 700 nm、**2** ($E^{2-/1-} = 226$

mV)および **3** ($E^{2-/1-} = 210$ mV)では 850 nm 付近にピークが見られた。錯体 **4** では 750 nm 付近に同様の CT 吸収帯が観測された。一方、錯体 **5** では CT 吸収は見られなかった。錯体 **6** は(アゾビス(ピリジニウム))(PF₆)₂ と (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂]をそれぞれアセトンに溶解させ混合し、-35°C に冷却することで茶色粉末として得られた。この錯体はアニオンとカチオンの比が 1:1 の一価塩 (D⁺A⁻)であり、CT 吸収に対応するピークは見られなかった。

2. 結晶構造

錯体 **1-3** はいずれも同形結晶であった。ジカチオンとジアニオンは *b* 軸方向に沿って交互積層構造 (...D²⁺A²⁻D²⁺A²⁻...)をとっており (Fig. 1a)、カラム間ではジカチオン・ジアニオン間の CH...S、CH...N 接触が認められた (Fig. 1b)。錯体 **4** も同様の交互積層構造をとっていたが、[110]方向と[1-10]方向に積層したカラムが交互に配列した構造をとっていた。いずれの錯体においても、ジアニオン間同士の接触は認められなかった。錯体 **5** では、二種類のジカチオンとジアニオンが独立に存在し、ジグザグ型の配列を形成していた。また、近接のイオン対は互いにねじれた構造をとっており、CT 吸収がみられないことと対応している。

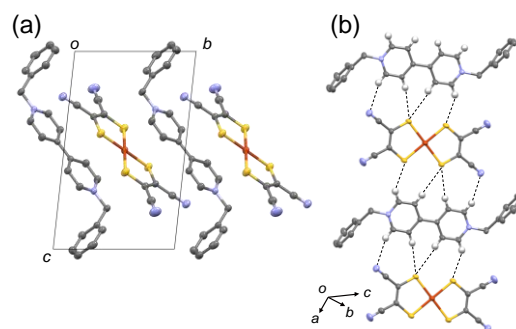


Fig. 1. 錯体 **1** のパッキング図. (a) *a* 軸投影図, (b) 分子面に対し垂直方向から見た図.

3. 磁気物性

錯体 **1, 4-6** の磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。**1, 4, 5** の室温における χT 値は [Cu(mnt)₂]²⁻ に由来する $S = 1/2$ ($\chi T = 0.375$ emu K mol⁻¹) のスピンの相当し、磁化率の温度依存性はキュリー・ワイス則に従った。錯体 **1** では、冷却に伴い χT 値の増加が見られ、強磁性相互作用 ($\theta = +0.89$) の存在が認められた。一方、錯体 **4, 5** では冷却に伴い χT 値が減少し、反強磁性相互作用 (**4**: $\theta = -2.04$; **5**: $\theta = -2.92$) が見られた。錯体 **1** で見られた強磁性相互作用は、非磁性のジカチオンを介してジアニオン間に働く分子間超交換相互作用と考えられる。

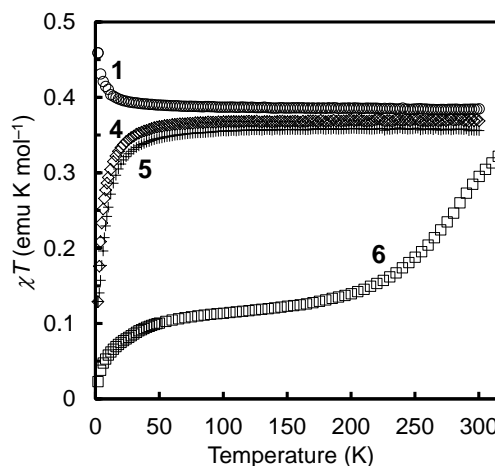


Fig. 2. 錯体 **1, 4-6** における磁化率の温度依存性.

【文献】

- 1) T. Mochida, K. Takazawa, M. Takahashi, M. Takeda, Y. Nishio, M. Sato, K. Kajita, H. Mori, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, *74*, 2214–2216.
- 2) I. Nunn, B. Eisen, R. Benedix, H. Kisch, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5079–5085.
- 3) T. Mochida, Y. Funasako, T. Kishida, C. Kachi-Terajima, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *384*, 111–116.
- 4) C. Handrosch, R. Dinnebier, G. Bondarenko, E. Bothe, F. Heinemann, H. Kisch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1259–1269.

CuMo 系オクタシアノ錯体における室温近傍での光誘起電荷移動現象
(東大院理¹, NEXT-JSPS², CREST-JST³) 梅田喜一¹, 所裕子^{1,2}, 中川幸祐¹, 大越慎一^{1,3}

Photoinduced charge transfer in copper(II) octacyanomolybdate(IV)
around room temperature

(Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo¹; NEXT-JSPS²; CREST-JST³)
Yoshikazu Umeta¹, Hiroko Tokoro^{1,2}, Kosuke Nakagawa¹, Shin-ichi Okoshi^{1,3}

【序】当研究室ではこれまでに、光や電場などの外部刺激に応答する様々なオクタシアノ架橋型金属錯体を報告してきた¹⁻⁴。例えば、CuMo オクタシアノ錯体系では、可視光可逆光磁性や強誘電性を示す 3 次元構造体 $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ や、低温領域で光可逆な磁化率変化を示す 2 次元構造体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**; cyclam = 1, 4, 8, 11-tetraazacyclodecane) を報告してきた²⁻⁴。本研究では、**1** における室温近傍での光電荷移動現象を見出したので報告する。

【実験】錯体 **1** は、 $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]\text{Cl}_2$ 水溶液を混合することにより赤紫色粉末として得た。分光測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) を、試料の温度制御にはクライオスタットを用いた。また、照射用光源としては半導体 CW レーザー ($h\nu_1$; 410 nm, 50 mW cm⁻²) を用いた。

【結果と考察】錯体 **1** の結晶構造は、単斜晶系 ($P2_1/c$)、格子定数は $a = 10.2554(4)\text{Å}$, $b = 25.239(1)\text{Å}$, $c = 17.4581(9)\text{Å}$, $\beta = 99.077(2)^\circ$ であった。Cu と Mo はシアノ基で架橋され、 ca 面に広がる 2 次元ネットワーク構造を形成しており (図 1)、Cu と Mo の配位構造はそれぞれ 6 配位擬八面体 (D_{4h}) とドデカヘドロン (D_{2d}) であった。図 2 に、**1** の 273 K における IR スペクトルを示す。 $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$ のシアノ基

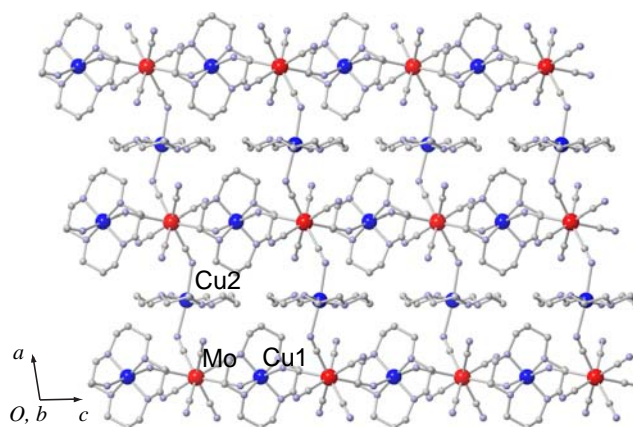


図 1. 錯体 **1** の結晶構造。

の伸縮振動に由来する吸収ピークが 2080 cm⁻¹ – 2140 cm⁻¹ の領域で観測された。この状態に $h\nu_1$ 光を 3 分間照射すると、図 2 に赤線で示すような変化が観測され、光照射後の IR スペクトルは、30 分経過すると光照射前のスペクトルに戻っていた。図 3 に、光照射前と光照射直後の差分スペクトルを示す。ピーク分離により解析すると、 $h\nu_1$ 光によって減少したピークは $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$ に帰属できる一方で、光照射により発現した A, B, C のピークはそれぞれ $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Cu}^{\text{I}}$ の CN 伸縮振動に帰属できることがわかった。これらの結果より、今回室温近傍にて観測された **1** の光応答性のメカニズムは、次のように考えられる。 $h\nu_1$ 光を照射することによ

り、金属間電荷移動吸収帯が励起され Mo^{IV} から Cu^{II} への光誘起電荷移動が発現し、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_{2-x}[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclam})]_x[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{1-x}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) が生成する。時間の経過とともに Cu^{I} から Mo^{V} への逆電荷移動が起こるため、**2** は **1** に緩和すると考えられる。なお、光照射前後の差分スペクトルの解析結果より、 x の値は 0.4 と見積もられた。次に 293, 283, 263, 253 K においても同様の光照射実験を行い、**2** から **1** へ戻るまでの時間変化を調べた。その結果、温度が低くなるに従い、**2** が **1** へ戻るまでの時間は長くなり、例えば 293 K では 2 分であったが、253 K では 660 分であった(図 4)。そこで次に、協同効果が働く系の緩和式 (1) ⁵ を用いてこれらの結果を解析した。

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \alpha \exp\left(-\frac{E_a + E_a^* \gamma_2}{k_B T}\right) \gamma_2 \quad (1)$$

(γ_2 は **2** の割合、 E_a は **2** から **1** への逆電荷移動の活性化エネルギー、 E_a^* は協同効果に基づく活性化エネルギー、 α は比例定数、 k_B はボルツマン定数を表す) その結果、本系の活性化エネルギーの値は、 $E_a = 9100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_a^* = 115 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。 E_a^* の値は、スピントロスオーバー錯体で報告されている値と同程度であったが、 E_a の値は、スピントロスオーバー錯体等と比較して 10 倍程度大きな値であった。したがって、本系では E_a の値が大きいため、室温近傍における光誘起電荷移動現象を観測できたと考えられる。

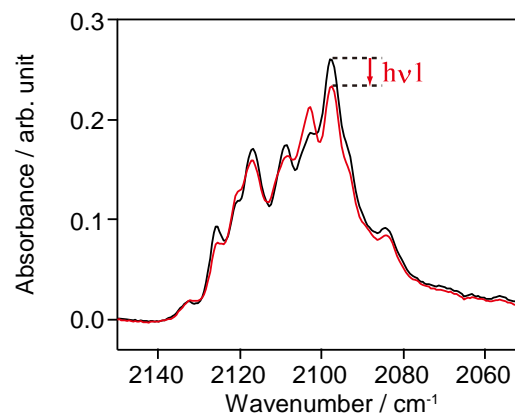


図 2. 273 K における **1** の光照射前 (黒線) と光照射直後 (赤線) の IR スペクトル。

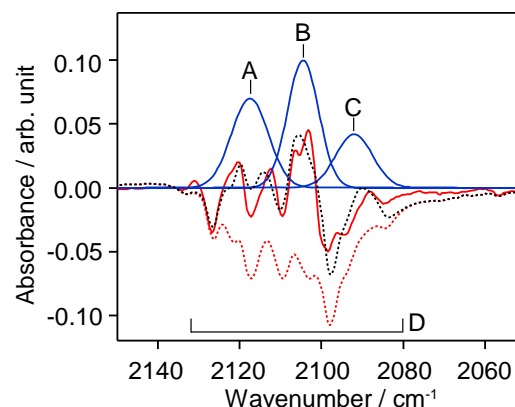


図 3. 273 K における **1** の光照射前後の IR 差分スペクトル (赤線) とピーク分離。赤点線は $h\nu_1$ 光により減少したピーク、青線は光生成したピーク、黒点線は A-D の足し合わせを表す。

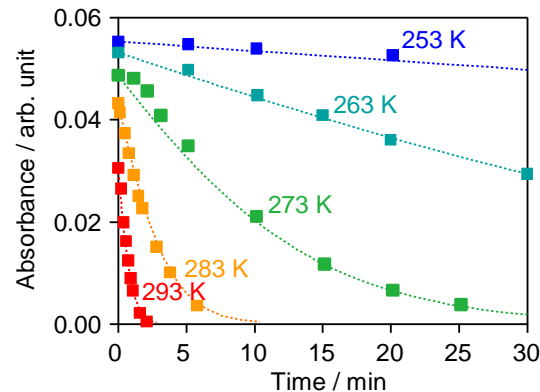


図 4. 各温度における 2103 cm^{-1} での光照射前との吸光度差分の時間経過。

- [1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, 40, 6825 (2011).
- [2] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. D. Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 270 (2006).
- [3] K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, 47, 10810 (2008).
- [4] H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Chem. Lett.*, 38, 338 (2009).

2P-036

Co-W オクタシアノ金属錯体の温度誘起相転移における熱力学的特性
(東大院理¹, NEXT-JSPS², CREST-JST³) 宮本靖人¹, 尾崎仁亮¹, 所裕子^{1,2}, 大越慎一^{1,3}

Thermodynamical analysis of the phase transition based on charge-transfer-induced spin transition in a Co-W Bimetallic Assembly

(Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo¹; NEXT-JSPS²; CREST-JST³)
Yasuto Miyamoto¹, Noriaki Ozaki¹, Hiroko Tokoro^{1,2}, Shin-ichi Ohkoshi^{1,3}

【序】当研究室ではシアノ架橋型金属錯体を用いて、温度誘起相転移や光磁性などの様々な新規機能性を見出してきた¹⁻⁴。その中で、Co-W オクタシアノ金属錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (prm= ピリミジン, 4-Mepy= 4-メチルピリジン) が、電荷移動スピントランジションを示すと共にこれまでで最高の磁気相転移温度 ($T_C=48\text{ K}$) および保磁力 ($H_c=27000\text{ Oe}$) を示す優れた光磁性体であることを報告している⁴。本研究では、この錯体の温度誘起の電荷移動スピントランジションに着目し、示差走査熱量測定を行い熱力学的な考察を行ったので報告する。

【実験】錯体 **1** は $\text{Cs}^+[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4-メチルピリジン、ピリミジンの混合水溶液を滴下することで、赤褐色粉末として得られた。結晶構造は粉末 X 線回折装置 (XRD)、磁気特性は超伝導量子干渉素子計 (SQUID)、電子状態はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて調べ、熱量測定には示差走査熱量計 (DSC) を用いた。

【結果と考察】図 1 に錯体 **1** の結晶構造を示す。**1** の結晶構造は三斜晶系(空間群 $P\bar{1}$) であり、格子定数は $a=7.603(4)\text{ \AA}$, $b=14.991(6)\text{ \AA}$, $c=20.875(4)\text{ \AA}$, $\alpha=91.374(4)^\circ$, $\beta=98.32(6)^\circ$, $\gamma=90.65(2)^\circ$ であった。Co と W がシアノ基によって架橋されて二次元層を形成し、これらの層は層間に存在する Co により架橋され、擬二次元的な三次元ネットワーク構造が形成されていた。また、Co と W の配位構造はそれぞれ 6 配位擬八面体 (D_{4h}) とドデカヘドロン (D_{2d}) であった。

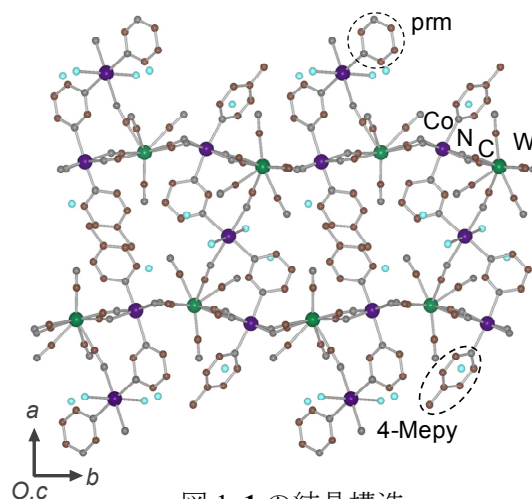


図 1. **1** の結晶構造.

図 2a に **1** の磁化率 (χ_M) の温度依存性を示す。高温相の 300 K における $\chi_M T$ 値は $9.23\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ であったが、冷却すると 172 K で $\chi_M T$ 値の急激な減少が見られ、100 K での $\chi_M T$ 値は $3.27\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ (低温相) であった。一方、昇温過程では 241 K で $\chi_M T$ 値は急激に増加し、元の値にまで戻るといふ振る舞いが観測された。IR スペクトルの温度依存性を調べると、300 K では $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-W}^{\text{V}}$ に帰属されるピークが 2172 cm^{-1} に観測

されたが、冷却すると $\text{Co}^{\text{III}}\text{-NC-W}^{\text{IV}}$ に帰属されるピークが 2150 cm^{-1} に現れた。これらの結果から、高温相の電子状態は $[\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}(S=3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S=1/2)]$ であるが、温度を下げると $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}}$ から W^{V} へ電荷が移動するとともに $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{hs}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}$ のスピン転移が生じ、低温相は $[\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}}(S=0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S=0)]$ になると考えられる。また、分子磁場理論に基づき高温相から低温相への転移量を見積もると 88% であり、高温相と低温相の電荷状態はそれぞれ $(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}})_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{hs}})_{1.24}(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{ls}})_{1.76}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{1.76}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{0.24}(\text{prm})_2(4\text{-Mepy})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

次に、今回観測された電荷移動スピン転移に関して DSC 測定を行った。試料を 165 K まで冷却して低温相にした後、 5 K min^{-1} の昇温過程にて DSC 曲線を測定した。その結果、図 2b に示すように 240 K 付近で鋭い吸熱ピークが観測された。この吸熱ピーク温度と、磁化率で観測された高温相 \rightarrow 低温相の相転移温度はよく一致していた。そこで、DSC 測定結果を用いて電荷移動スピン転移における転移エンタルピー (ΔH) を見積もると、 27 kJ mol^{-1} であった。転移エントロピー (ΔS) は $\Delta S = \Delta H/T_p$ (T_p は低温相 \rightarrow 高温相の相転移温度) より $115\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ と計算された。

1 の高温相の電子状態は $D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}_3(^4\text{E}_g)\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{V}}_2(^2\text{B}_1)$ であり、多重度 W_{HT} は (軌道縮重度) \times (スピン多重度) と表わされ $W_{\text{HT}} = (2 \times 4)^3 \times (1 \times 2)^2$ となる。

従って、スピンエントロピー ($S_{\text{spin,HT}}$) は $R \ln 2048$ (R : 気体定数) と計算される。同様に考えると、低温相は $D_{4h}\text{Co}^{\text{III}}_2(^1\text{A}_{1g})\text{-}D_{2d}\text{W}^{\text{IV}}_2(^1\text{A}_1)\text{-}D_{4h}\text{Co}^{\text{II}}(^4\text{E}_g)$ であるから $W_{\text{LT}} = (1 \times 1)^2 \times (1 \times 1)^2 \times (2 \times 4)^1$ となり、 $S_{\text{spin,LT}}$ は $R \ln 8$ と計算できる。以上より、スピンエントロピー変化の計算値 ($\Delta S_{\text{spin}} = R \ln 2048/8$) は $46.1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ と見積もられる。この値は、DSC 測定の結果から実験的に求められた ΔS 値の約 40% である。従って、本電荷移動スピン転移の ΔS における ΔS_{spin} の寄与は約 40% であり、残りの 60% はフォノンモードによるエントロピー変化 (ΔS_{phonon}) の寄与によるものと考えられる。

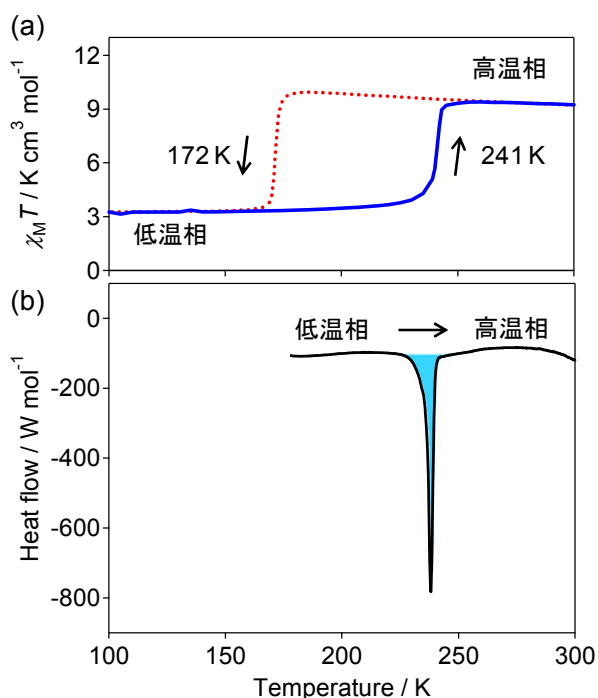


図 2. (a) 1 の磁化率の温度依存性. 赤破線、青実線はそれぞれ降温過程、昇温過程を示す. (b) 昇温過程の DSC 曲線. 青の部分はピークを示す.

[1] S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, in press (10.1021/ar300068k).

[2] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chemistry*, 3, 564 (2011).

[3] S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.*, 20, 3048 (2008).
<Highlighted at the cover picture>

[4] N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2089 (2012). <Highlighted at the back cover>

2P-037

(adamantylammonium)₂(benzo[18]crown-6)₂[Pd(dmit)₂](acetone)₂ の構造と物性

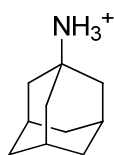
(北大電子研¹, 北大院環境科学², 東北大多元研³)

久保 和也^{1,2}, 巖 寅男², 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

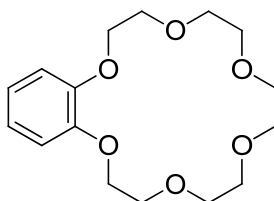
**Crystal Structure and Physical Properties of
(adamantylammonium)₂(benzo[18]crown-6)₂[Pd(dmit)₂](acetone)₂**

(1. Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, 2. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) Kazuya Kubo,^{1,2} Yin-nan Yan,² Shin-ichiro Noro,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa,³ Takayoshi Nakamura^{1,2}

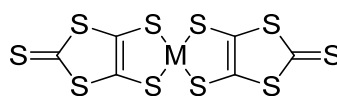
【序】我々は、超分子カチオンを有する塩 (*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]
(*m*-FAni⁺ = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6, dmit²⁻ =
2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) が、フッ素原子をもつ *m*-FAni⁺ の Flip-Flop 運動に
よる双極子モーメントの反転により、346 K で強誘電転移を起こすことを報告した [1]。
次の目標として、(i) 固体中の分子回転におけるポテンシャルエネルギーの減少、お
よび (ii) 超分子ローター構造を応用した複合機能材料の開発、を目指している。C₃
対称であるアダマンチルアンモニウム(AD-NH₃⁺)は、C₂ 対称である *m*-FAni⁺ よりも回
転ポテンシャルエネルギーを小さくすることができ、超分子カチオン
(AD-NH₃⁺)(DB[18]crown-6) や (AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6) (DCH[18]crown-6 =
dicyclohexano[18]crown-6) では、カチオン分子の 360° 回転を実現している [2]。この
ようなローター/ステーター型の超分子カチオンは、対アニオンとして磁性や伝導性な
などを発現する様々な機能性アニオンと塩を形成する。これまでに用いられている
[Ni(dmit)₂] 分子は、分子磁性体や分子性導体の構成分子であり、超分子ローター構造
をもとにした複合機能材料形成に有用である。しかし、一般的に結晶内における
[Ni(dmit)₂] 間の分子間相互作用の大きさ *J* は、分子磁性体として用いるにはかなり小
さい。また、アクセプター分子である [Ni(dmit)₂] は、b_{2g} 対称をもつ LUMO 軌道が伝導
バンドを形成する。そのため、一次元伝導体を形成する傾向が強い。一方、同様の分
子軌道をもつ [Pd(dmit)₂] 分子ではあるが、b_{1u} 対称をもつ HOMO 軌道による二次元バ
ンドを形成する [3]。そのため、金属伝導や超伝導などの高い伝導性を有する塩を構築
できる可能性が高い。今回、(AD-NH₃⁺)(benzo[18]crown-6) 超分子カチオンを [Pd(dmit)₂]²⁻
に導入した塩を得て、その構造を決定したので報告する。



Adamantylammonium⁺



benzo[18]crown-6



M(dmit)₂ (M = Ni, Pd)

【合成】 黒色針状結晶 $\{(\text{adamantylammonium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})\}_2\text{-[Pd(dmit)}_2\text{)]}^{2-}(\text{acetone})_2$ (**1**) を、 $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pd(dmit)}_2]$ 、benzo[18]crown-6、 $(\text{adamantylammonium}^+)(\text{BF}_4)$ のアセトン溶液を電解することにより得た。この合成法では、他の酸化状態にある結晶は得られなかった。

【結果】 図 1 に、結晶 **1** のパッキングを示す。結晶 **1** には、結晶学的に独立な AD-NH₃⁺ 二分子、benzo[18]crown-6 二分子、 $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオン一分子、アセトン二分子が存在していた。2 つの benzo[18]crown-6 分子 A, B (図 2) は、芳香環を head-to-tail 型に配列していた。benzo[18]crown-6 分子 A, B 内の酸素原子と、AD-NH₃⁺ の窒素原子間の距離はそれぞれ 2.896-3.090 と 2.883-3.011 Å であった。この値は、一般的な N-H...O 水素結合距離とほぼ一致する。従って、AD-NH₃⁺ と benzo[18]crown-6 間に水素結合を介した超分子カチオンが形成されていることが示唆された。 $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ 分子内における C=C 二重結合の結合距離はそれぞれ、1.345 と 1.346 Å であり、これは一般的な $[\text{Pd(dmit)}_2]$ の -2 価アニオンの C=C 二重結合の結合距離とほぼ一致する。この $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオンは、結晶内で超分子カチオン形成するゼロ次元の空隙に、ほぼ独立して存在していることが分かった(図 3)。

【参考文献】 [1] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, and T. Nakamura *Nature Materials*, **2009**, 8,342. [2] T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5951. [3] R. Kato *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5319.

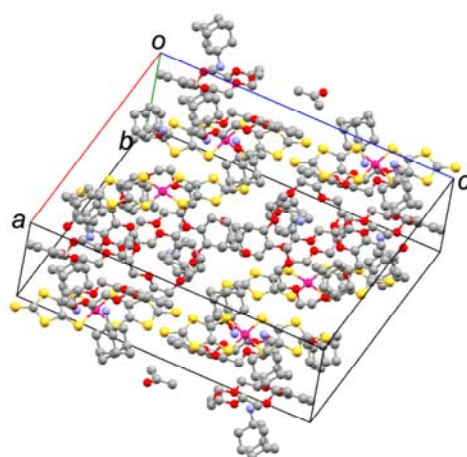


図 1 結晶 **1** のパッキング図。

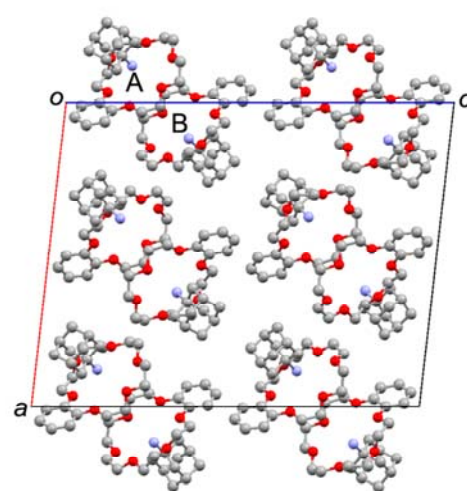


図 2 結晶 **1** 内における超分子カチオンの分子配列。

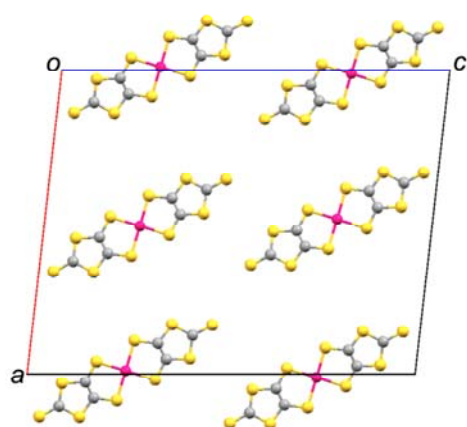


図 3 結晶 **1** 内における $[\text{Pd(dmit)}_2]^{2-}$ アニオンの配列

β'' -(DODHT)₂AsF₆ の電荷秩序絶縁体転移

(茨城大理¹・岡山大大理²・CROSS³・KEK⁴) 新崎 洋一¹・西川 浩之¹・近藤 隆祐²・中尾 朗子³・熊井 玲児⁴・野上 由夫²

Charge ordered insulator transition of β'' -(DODHT)₂AsF₆

(Ibaraki Univ¹, Okayama Univ², CROSS³, KEK⁴.) Yoichi Shinzaki¹, Hiroyuki Nishikawa¹, Ryusuke Kondo², Akiko Nakao³, Reiji Kumai⁴, Yoshio Nogami²

【序】

我々は超伝導発現を目指した分子性導体の開発を目的として、従来の TTF(tetrathiafulvalene)系伝導体に比べ π 電子系が縮小した DODHT[(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene]を開発し、静水圧下で超伝導を示すラジカル塩を作製してきた。

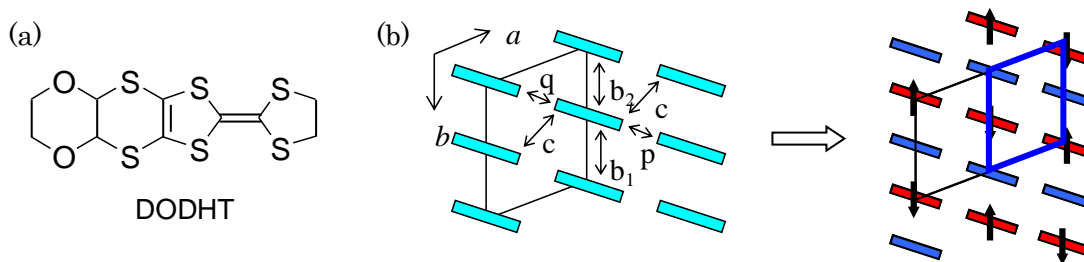


図 1. (a) DODHT の分子構造 (b) β'' -(DODHT)₂PF₆ のドナー配列と電荷秩序絶縁相

中でも対アニオンに PF₆⁻を用いたラジカル塩である β'' -(DODHT)₂PF₆ は圧力誘起超伝導体であり、その構造ならびに物性については詳細に研究が行われている。この塩は約 13 kbar の圧力下で超伝導を示すが、常圧下では 255 K で電荷秩序絶縁相へと転移する。一方、磁化率の温度依存性は 60 K 以上で 1 次元の $S = 1/2$ alternating Heisenberg chain model で再現できる。放射光による X 線回折実験では、 a 軸方向に 2 倍周期に対応する超格子反射が観測された。これらの実験結果から PF₆ 塩の電荷秩序絶縁相は、図 1 に示す電荷秩序パターンであることが明らかにされている。これに対し、PF₆ 塩と同じ対称性をもつ他の八面体型アニオンを用いたラジカル塩は、PF₆ 塩と同様 β'' -型のドナー配列をとるが、アニオンの大きさに依存して物性が異なる。PF₆ 塩と同様、圧力下で超伝導を示す AsF₆ 塩は、常圧での絶縁体転移が明確ではなく、磁化率の温度依存性も 1 次元 alternating Heisenberg chain model で再現せず、90 K で急激に減少する (図 2)。一方、よりアニオンサイズが大きい SF₆、TaF₆ 塩は、圧力下での超伝導体転移が確認されていない。常圧下では超伝導を示す塩と異なり半導体的であるが、磁化率の温度依存性は PF₆ 塩と同様の挙動

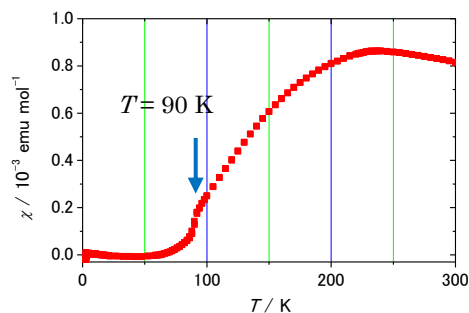


図 2. AsF₆ 塩の磁化率の温度依存性

を示す。本研究では DODHT 塩における物性の対アニオンによる違いを明らかにするため、AsF₆ 塩の放射光による X 線回折実験を行い、常圧における絶縁相が電荷秩序状態であることを明らかにするとともに、その転移のメカニズムを解明した。

【実験】

X 線回折実験は高エネルギー加速器研究所(KEK)、Photon-Factory BL-8A で行った。超格子反射を確認するため、室温および 50 K で振動写真を撮影した。実験室系における X 線回折実験による格子定数の温度依存性から、電気抵抗がだだらと増加し始める 250 K 付近で *b* 軸の値が急激に増加することが分かっている(図 3)。そこで放射光による精密構造解析を、*b* 軸の値が変化する前後の温度である 250 K と 150 K で行った。

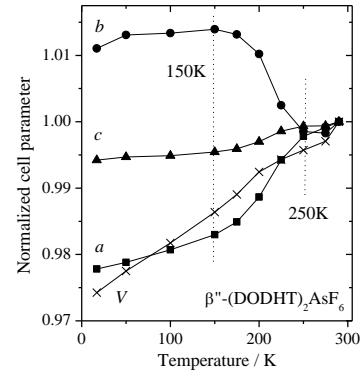


図 3. AsF₆ 塩の格子定数の温度依存性

【結果と考察】

AsF₆ 塩の 50 K における振動写真を図 4 に示す。ブロードな超格子反射が(*a**/2, *b**/2, *c**)に観測された。この波数は、PF₆ 塩の超格子反射(*a**/2, *b**, *c**)とは異なっており、電荷秩序パターンが PF₆ 塩とは異なっていることを示唆している。この超格子による新たな単位格子は(*a*+*b*, *a*-*b*, *c*)となる。観測された超格子反射はブロードであったため、超格子反射を取り込んだ構造解析は無理であった。そこで格子定数に大きな変化が見られる前後の温度、250 K、150 K で精密構造解析を行った。その結果、分子配列など結晶構造に大きな変化は見られなかったが、分子間の

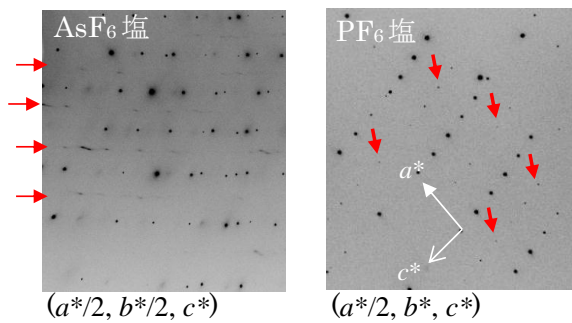


図 4. AsF₆ 塩(左) と PF₆ 塩(右)の超格子反射

トランスファー積分を計算したところ、250 K 以下の温度で *q* の値が減少し、電子系が *a* 軸方向に 1 次元系へと変化することが明らかとなった。以上の結果から、*b* 軸の格子定数が大きく増加する 250 K で、電荷が *a* 軸方向に秩序化あるいは不均化するとともに 1 次元系に変化し (図 5)、90 K 以下で 1 次元鎖内のドナー (スピン) が 2 量化し非磁性となると考えられる (スピンパイエルズ転移)。磁化率の急激な減少はこのスピンパイエルズ転移によるものである。また、1 次元鎖間で 2 量化が逆位相で起こっているとすると (図 5)、単位格子が (*a*+*b*, *a*-*b*, *c*)となり、90 K 以下の超格子反射と整合する。以上のように AsF₆ 塩では PF₆ 塩と異なり、電荷の秩序化 (あるいは不均化) とスピンパイエルズ転移が逐次的に起こっていることが明らかとなった。

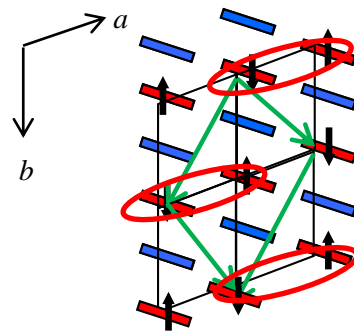


図 5. AsF₆ 塩の電荷パターン

$(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

結晶の構造と物性

(千歳科技大¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

中川翔太¹, 久保和也², 坂井賢一¹, 野呂真一郎², 芥川智行³, 中村貴義²

Crystal Structure and Physical Properties of $(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

(Chitose Institute of Science and Technology¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³)

Shota Nakagawa¹, Kazuya Kubo², Ken-ichi Sakai¹, Shin-ichiro Noro², Tomoyuki Akutagawa³,
Takayoshi Nakamura¹

【序】 [18]crown-6 誘導体は、その空孔部分にアンモニウム基をもつ分子を水素結合を介して包接し、超分子カチオンを形成することができる。水素結合は比較的弱い結合であるため、電場、熱などの外部因子によるカチオン分子の回転運動を容易に発現させることができる。また、回転軸以外の方向に双極子モーメントを誘起する元素を回転子に導入することにより、外部電場による双極子モーメントの反転が起こり、強誘電性の発現が可能になる。我々はすでに $(m\text{-fluoroanilinium}^+)(\text{DB}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (1) (DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) が、結晶内におけるカチオン分子の flip-flop 運動により双極子モーメントが変化し、346K で強誘電転移を起こすことを報告している[1]。本研究では、アニリニウムの置換基を、フッ素よりも原子半径の大きな臭素に置き換えた塩 $(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{DB}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (2) を合成し、そのときの構造変化並びに、誘電率および磁化率について報告する。

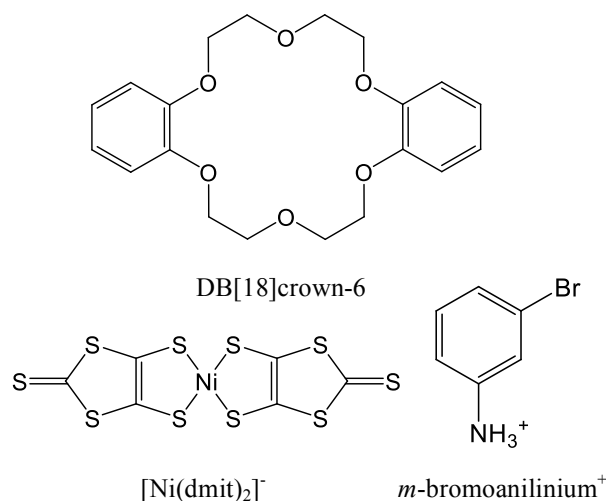


図 1. 結晶 2 の構成分子

【合成】 結晶 2 は H 型セルを用いた拡散法により作製した。一週間、室温で結晶化させることにより、2 の黒色板状結晶を得た。組成は元素分析および X 線構造解析により決定した。

【結果と考察】 結晶 **2** の、 -100°C における X 線結晶構造解析の結果を図 2(a)に示す。晶系は monoclinic、空間群は $P2_1/m$ であった。 m -bromoanilinium⁺と DB[18]crown-6 は a 軸方向にスタックし、一次元的なカラムを形成していた。さらにそのカラムが c 軸方向に配列することにより、二次元のカチオン層を形成し、このカチオン層とアニオン層が b 軸方向に積層した構造をとっていた。 m -bromoanilinium⁺ の窒素原子と DB[18]crown-6 の酸素原子間の距離は $2.84\sim 2.98\text{ \AA}$ であり、これは一般的な $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 距離である 2.87 \AA とほぼ一致する。したがって、 m -bromoanilinium⁺と DB[18]crown-6 は、この水素結合を介して超分子カチオンを形成していることがわかった。結晶 **2** 中における超分子カチオンは、結晶 **1** の超分子カチオンと類似の分子配列を形成していた(図 2(b))。しかしながら、結晶 **1** と異なり結晶 **2** では臭素原子の disorder は見られなかった。アニオン分子の配列は、結晶 **1** では二次元的であったのに対し、結晶 **2** では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン分子が c 軸方向に一次元鎖的な分子配列を形成していた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の末端チオンの硫黄原子と隣接する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の硫黄原子間の距離は 3.38 \AA と、硫黄どうしの van der Waals 半径の和(3.7 \AA)より短く、この部位で硫黄原子を介した分子間相互作用が示唆された。この $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の一次元鎖が a 軸方向に配列することにより、 ab 面に平行なアニオン層を形成していた。当日は結晶 **2** の誘電率および磁化率の温度変化を結晶構造とともに議論する。

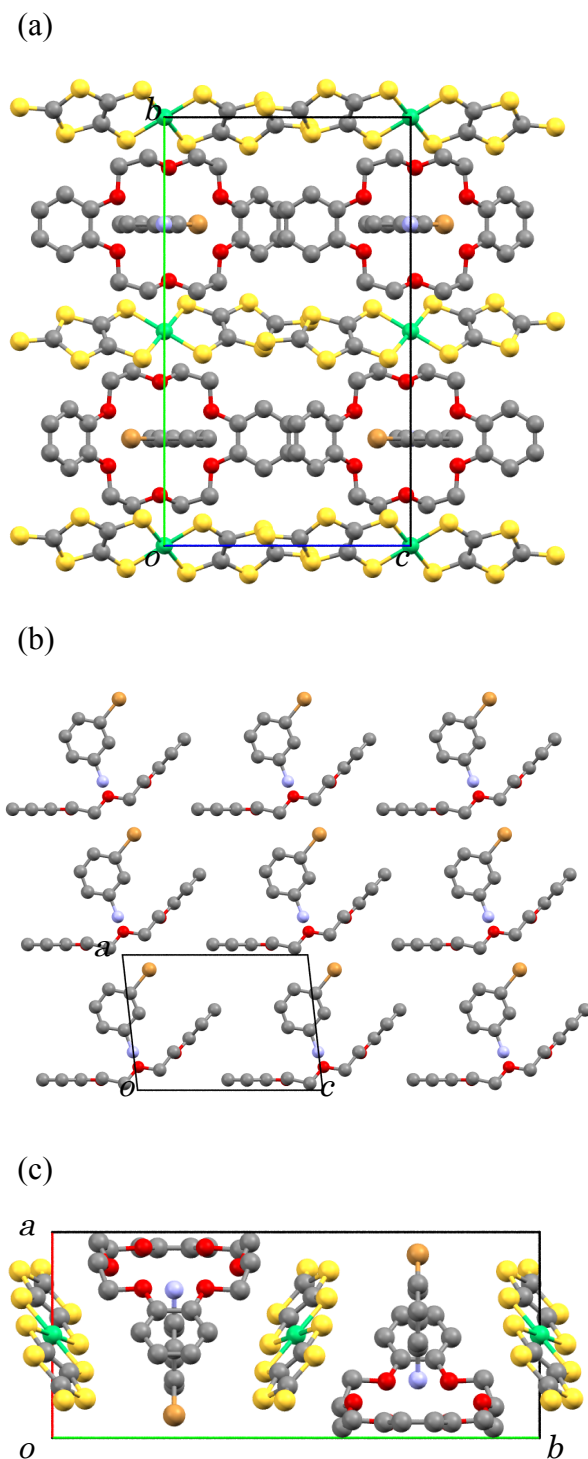


図 2. 結晶 **2** の (a) a 軸方向投影図、(b)カチオン層の分子配列および、(c) c 軸方向投影図

【参考文献】 [1] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura and T. Nakamura *Nature Materials* **2009**, 8, 342.

弱い電荷移動相互作用をもつ分子錯体中の分子運動

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³) 足達俊祐¹, 高橋幸裕^{1,2,3},
長谷川裕之^{2,3}, 原田潤^{1,2,3}, 稲辺保^{1,2,3}

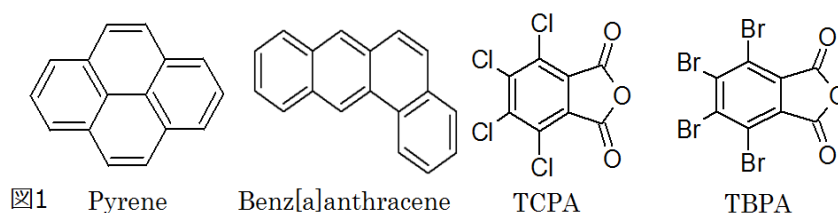
Molecular Motions in Organic Solids with Weak Charge-Transfer Interaction

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng. Hokkaido Univ.¹,
Grad. School of Sci. Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Shunsuke Ashidate¹, Yukihiro Takahashi^{1,2,3},
Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】電荷移動錯体結晶は、電子供与性分子（ドナー）と電子受容性分子（アクセプター）からなる分子性固体であり、これまでにドナーとアクセプターの組み合わせによって様々な機能性物質が開発されてきた分子性材料群であるが、一方これまではある程度電荷移動相互作用の強い系の電子機能に注目した研究が多かった。一方、弱い電荷移動相互作用を持つ組み合わせでは、結晶中で分子運動が起こることが知られており、このような系の結晶では分子ダイナミクスとドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用に起因した様々な機能の発現が期待できる。本研究では、多環式芳香族化合物のドナー分子と無水フタル酸系のアクセプター分子からなる弱い電荷移動相互作用を持つ錯体を合成し、その構造と機能について検討を行った。

【実験】ドナー分子として Pyrene および Benz[a]anthracene、アクセプター分子としてテトラクロロ無



水フタル酸(TCPA) およびテトラブロモ無水フタル酸 (TBPA) を用いた(図 1)。

Pyrene-TCPA 錯体は気相法、pyrene-TBPA 錯体は再結晶法、Benz[a]anthracene-TCPA 錯体は気相法、Benz[a]anthracene-TBPA 錯体は再結晶法によって作製し、それぞれの物質について単結晶 X 線構造解析、DSC 測定、誘電率測定を行った。

【結果・考察】図 2 に、常温における Pyrene-TCPA の結晶構造を示した。図のように本物質は a 軸に沿って分子が face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体であった。更に熱因子から Pyrene と TCPA 共に結晶中で熱的な分子振動が示唆され、Pyrene は 2 つの配向、TCPA は 6 つの配向を取っていることが判明した。もしこれらの配向の disorder が分子

運動に起因するならば温度低下に伴い、分子運動の停止に伴う相転移が存在することが期待される。150 K ~ 330 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ、2 つの 1 次相転移の存在が確認された。これらの相転移は、本物質の分子運動が温度低下に伴い段階的に停止する際に生じていることが、低温 X 線構造解析によって確かめられている。分子運動に起因した相転移が確認されているので、誘電率測定を行ったところ、相転移点での誘電異常が観測された。また Pyrene-TBPA においても同様の分子運動による 2 つの 1 次相転移の存在が確認された。しかし、X 線結晶構造解析によると Pyrene-TCPA と Pyrene-TBPA での分子運動の束縛の様子が異なることから、誘電率測定にも相転移に起因すると考えられる誘電異常が観測されたが、Pyrene-TCPA とは異なる挙動となっている。

次に、図 3 に、常温における

Benz[a]anthracene-TCPA の室温の結晶構造を示した。Benz[a]anthracene、TCPA のいずれも結晶学的に非等価な 2 種類の分子が存在しており、b 軸に沿って、ドナー分子とアクセプター分子が face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体となっていた。TCPA 分子について異常に大きな温度因子が観測されたことから、結晶中で分子面内の回転運動が起きていることが示唆された。一方、ドナーの

Benz[a]anthracene は占有率がほぼ 1 対 1 の 2 つの配向を取っており、アクセプターの TCPA は 3 種類の配向を取っているが、それぞれの TCPA の配向の向きと占有率は異なっていることが判明した。アクセプター分子の運動は Pyrene-TCPA や

Pyrene-TBPA 錯体結晶において起きている運動と同様のものだと考えられ、

Benz[a]anthracene-TCPA においても同様の分子運動とそれに由来する構造の乱れ (disorder) が温度変化することにより相転移が起こることが期待される。そこで、150 K ~ 430 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ、一つの熱異常が観測され、相転移が確認された。しかし、Benz[a]anthracene-TCPA では Pyrene-TCPA および Pyrene-TBPA で確認された誘電異常が確認できなかった。また、Benz[a]anthracene-TBPA でも類似の分子運動が確認されたが、Benz[a]anthracene-TBPA では融点である 440 K ~ 150 K の温度範囲における DSC 測定や、90 K での X 線結晶構造解析では相転移を確認することはできなかった。本講演ではこれら 4 つの錯体の結晶中での分子運動と構造相転移およびその分子運動に起因する誘電応答について議論する。

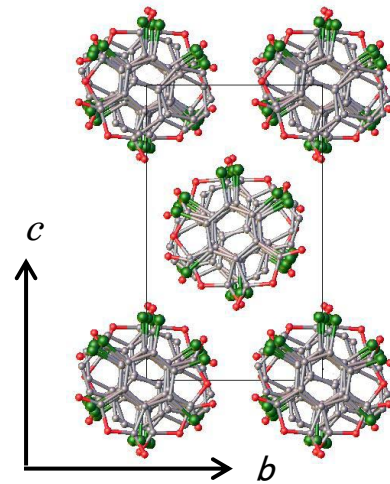


図 2 Pyrene-TCPA

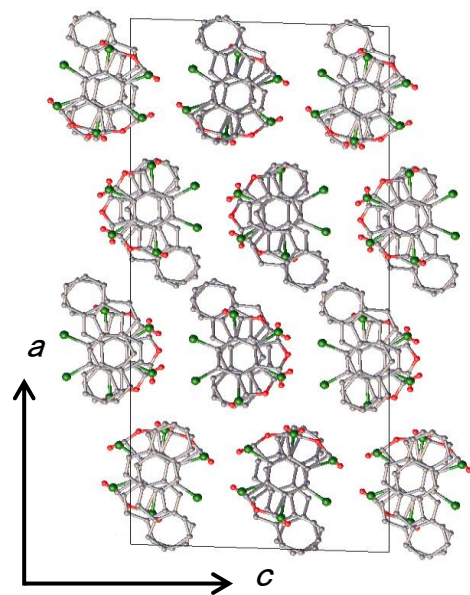


図 3 Benz[a]anthracene-TCPA

固体 NMR によるアルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用の研究

(北大院・総合化学¹、北大院・理²) ○中西 匠¹ 丸田 悟朗² 武田 定²

Solid-state NMR studies of magnetic interaction mediated by alkali metal ion

(Hokkaido Univ.) ○Nakanishi, Takumi¹; Maruta, Goro²; Takeda, Sadamu²

<序論>

プルシアンブルー型物質 $AM[M'(CN)_6]$ (A =アルカリ金属イオン, M 、 M' =遷移金属イオン)は、含まれる金属イオン種の組み合わせにより、電荷移動相転移、光磁性現象など多彩な物性の発現が報告されている興味深い化合物群である。本研究の対象である $AMn[Fe(CN)_6]$ ($A=Rb,Cs$)は、温度変化などにより、高温相 $Fe^{III}(S=1/2) - Mn^{II}(S=5/2) \leftrightarrow$ 低温相 $Fe^{II}(S=0) - Mn^{III}(S=2)$ 間の電荷移動相転移を示すことが、2002年、2006年に大越らによって報告されている。[1][2]

また $RbMn[Fe(CN)_6]$ 、 $CsMn[Fe(CN)_6]$ の低温相はそれぞれ 12K、5K にて強磁性転移を示す事が報告されている。しかし両化合物の低温相において Fe イオンはスピンを持たず、長距離を隔てた $Mn-Mn$ 間のスピンを揃える磁氣的相互作用経路に関して十分な理解はなされていない。これを明らかにするために、我々は $RbMn[Fe(CN)_6]$ の固体高分解能 ^{87}Rb NMR スペクトル測定を行ったところ、 Rb 核上に Mn 不対電子のスピンに由来する電子スピンの誘起されていることを見出した。

そこで本研究では図1のような $Mn-A-Mn$ ($A=Rb,Cs$)という磁氣的相互作用が存在すると考え、種々の条件で $CsMn[Fe(CN)_6]$ を合成し、 ^{133}Cs NMR スペクトル測定を行った。

得られた結果と ^{87}Rb NMR 測定の結果を併せて、プルシアンブルー型物質におけるアルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用について議論する。

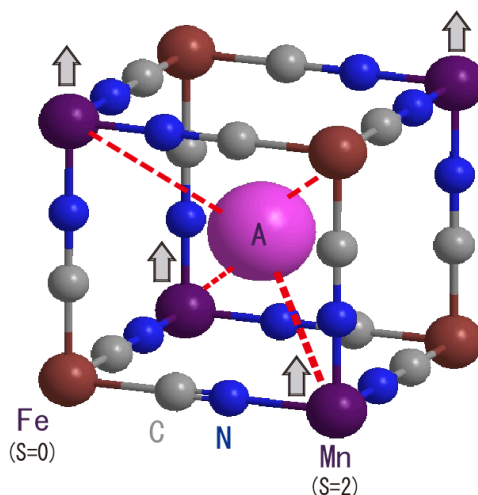


図1 アルカリ金属イオンを介する磁氣的相互作用モデル

<実験>

測定試料 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は沈殿法により合成し、得られた試料の相転移挙動と相転移温度は磁化率測定と DSC 測定により確認した。

^{87}Rb NMR スペクトル測定は、7T の磁場(^{87}Rb の共鳴周波数 98MHz)の下、マジック角回転(MAS)法により 9kHz で粉末試料を回転させ、温度 290K→190K→350K→290K を 10K 刻みで測定した。

^{133}Cs NMR スペクトルは、7T の磁場(^{133}Cs の共鳴周波数 39MHz)の下、静止粉末試料に対して温度範囲 300K→140K→300K 間を 20K 刻みで測定した。

<結果、考察>

$\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ における ^{87}Rb NMR スペクトル測定の結果得られたスペクトルの最大ピーク位置を、高温相、低温相でそれぞれの相における測定温度の逆数に対しプロットしたものを図 2 に示す。

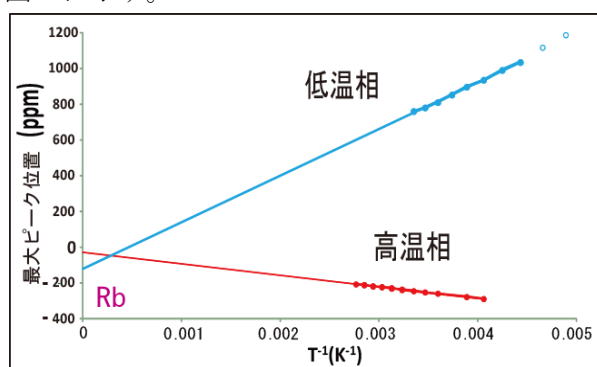


図 2 ^{87}Rb NMR スペクトルのシフトの温度依存性

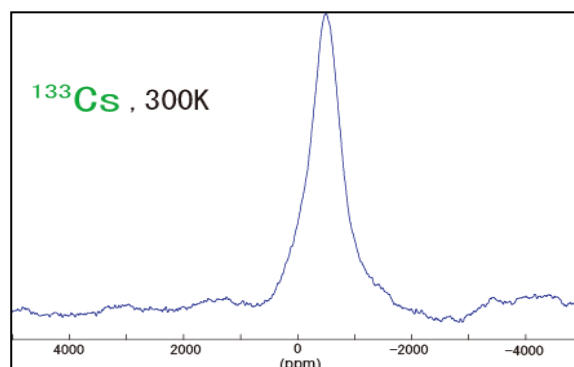


図 3 $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の ^{133}Cs NMR スペクトル

得られた直線の傾きは遷移金属イオンの不対電子により Rb 核上に誘起されている電子スピンの向きを反映しており、低温相では正、高温相では負であることから、低温相では遷移金属イオンの不対電子に対し同方向、高温相では逆方向の電子スピンの向きが誘起されていることが分かる。

$\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の ^{133}Cs NMR スペクトル測定の結果、高温相のスペクトル(図 3)が 300K→240K の温度変化に対して、その最大ピーク位置が -530ppm → -830ppm と低周波数側にシフトする様子が観測された。高温相における ^{133}Cs NMR スペクトルの温度依存性を図 4 に示す。

^{87}Rb の結果と同様に、高温相では遷移金属イオンの不対電子のスピンの向きに対して逆方向の

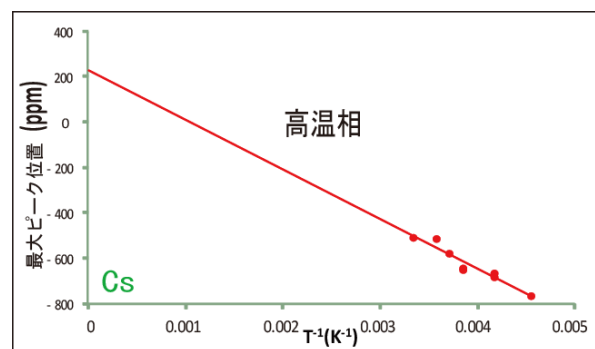


図 4 ^{133}Cs NMR スペクトルのシフトの温度依存性

電子スピンの向きが Cs 核上に誘起されていることが明らかとなった。さらに試料を冷却し低温相にすると、高温相と同じ測定条件では明確なピークは観測されなかった。この結果から、 $\text{CsMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は高温相に比べて低温相側では Cs イオン周りの局所的な対称性が崩れていると考えられる。

[1] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Masayoshi Utsunomiya, Mikiyoshi Mizuno, Masahiko Abe, and Kazuhito Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2423-2425, (2002).

[2] Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Kazuhito Hashimoto, and Shin-ichi Ohkoshi, *Dalton Trans.* 5046-5050, (2006).

溶媒応答によるクロミズムを示すキレート錯体含有

ナフィオン膜の合成と物性

(神戸大院・理) 舟浴佑典、持田智行

Chromic Behavior of Nafion Films Containing Metal-chelate Complexes

(Kobe Univ.) Yusuke Funasako, Tomoyuki Mochida

【序】外部刺激に応答して色変化を示す物質は、センサー用途などへの応用可能性を有する機能性材料として注目されている。近年我々は、銅およびニッケルを含むキレート錯体をカチオンに有するイオン液体を開発した。これらは溶媒蒸気に応答して色調、磁性、熱物性変化を示す機能性液体である¹⁾。この錯体の変色機構は、カチオンの金属中心に対し溶媒分子が配位・脱配位することによって、錯体の配位構造が四配位から六配位と変化することに基づいている²⁾。特に、中心金属がニッケル、溶媒分子がメタノールの場合、温度変化により配位種の平衡が偏るため、蒸気吸収後はサーモクロミズムを示す液体となる。

一方、ナフィオンはスルホン酸基を側鎖に有するフッ素系ポリマーであり、イオン性置換基で囲まれた微小細孔構造のために、高イオン伝導性、酸触媒能を有するといった特徴を持つ。また、細孔中に錯体カチオンを固定化させることで、スピントクロスオーバーなどの機能性を有するフィルムが合成されている³⁾。

そこで本研究ではニッケル系キレート錯体カチオンを含むナフィオン膜を開発し (Scheme 1)、クロミズム特性について評価を行った。本系はサーモクロミズムに加え、バイポクロミズム、ソルバトクロミズムを示す多重応答材料となった。

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

ニッケル錯体含有ナフィオン膜は、ナフィオン膜を NaOH 水溶液で処理した後、目的のカチオンを含むイオン液体のメタノール溶液に一日浸漬させることで得られた。このフィルムは緑色であり、錯体カチオンはメタノールが上下に配位した六配位種として、過剰のメタノール分子と共にフィルム中に存在している。このフィルムは、室温・大気下で放置することで薄茶色へと変化した。これは過剰のメタノールが放出されたことによるものである。ナフィオン浸漬前後のメタノール溶液の紫外可視吸収スペクトルの強度比から、フィルム中のスルホ基のうち 35%程度が錯体カチオンに交換されていることがわかった。

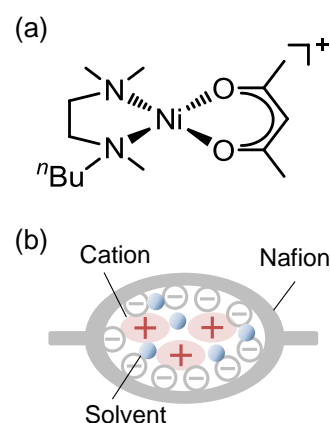


Fig. 1. (a) 本研究で用いたニッケル系キレート錯体の構造. (b) カチオン性錯体含有したナフィオン膜の細孔構造の模式図.

2. サーモクロミズム特性

このフィルムは、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間でサーモクロミズムを示した。Fig. 2 に各温度におけるフィルムの写真を示す。室温で薄茶色のフィルムは、冷却により緑色、加熱により褐色へと変化した。また、この温度域では色調変化は可逆であった。各温度における吸収スペクトル変化から、この色変化はナフィオン中に含まれるニッケル錯体の配位構造変化によるものと結論できる。

このフィルムを $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱すると、フィルム中の全ての溶媒分子が脱離し、より赤色に近い色調に変化した。このフィルムは冷却してもサーモクロミズムは示さなかった。しかし、メタノールや水、DMF、DMSO などの溶媒に浸す、もしくは蒸気に曝すことでフィルムは緑色へと変化した。この色変化は、ナフィオンの細孔が水や極性溶媒に対して膨張し、再び錯体の金属部分に溶媒が配位したためである。また、この乾燥フィルムを数時間大気中に放置すると吸湿し、薄茶色フィルムへと変化した。この状態のフィルムはメタノール脱離前と同様のサーモクロミズムを示した。

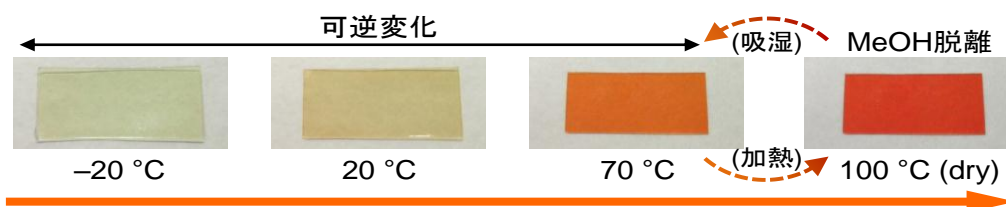


Fig. 2. ニッケル錯体含有ナフィオン膜の色調の温度依存性.

3. 磁気物性

このニッケル錯体は、四配位状態が非磁性、五配位、六配位状態が常磁性であるため、サーモクロミズムの起源である配位種間の平衡の偏りを磁気測定で観測することが可能である。Fig. 3 にメタノール脱離前後におけるフィルムの磁化率の温度依存性を示す。メタノールを含むフィルムでは、冷却によって 350 K ($\chi T = 0.47\text{ emu K mol}^{-1}$) から 250 K ($\chi T = 0.61\text{ emu K mol}^{-1}$) まで χT 値の上昇が見られた。この変化は冷却により常磁性成分である五、六配位種が増加していることに対応しており、サーモクロミズム挙動とも矛盾しない。一方、メタノールが完全に脱離した乾燥フィルムでは、室温付近での磁化率変化は見られなかった。

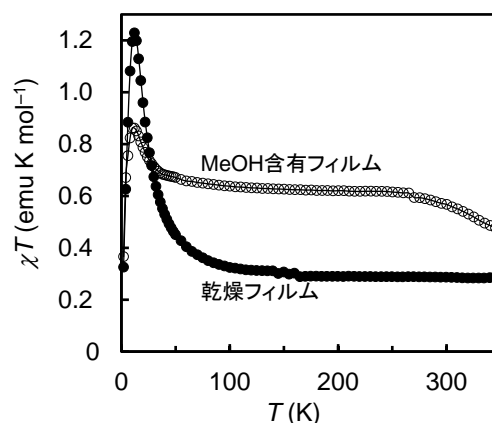


Fig. 3. ニッケル錯体含有ナフィオン膜における磁化率の温度依存性 (○: MeOH 含有フィルム, ●: 乾燥フィルム).

【文献】

- 1) Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Chem. Eur. J.* in press.
- 2) W Linert, Y. Fukuda, A. Camard, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 218, 113–152.
- 3) X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura, T. Hirao, S. Toyazaki, N. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2001**, 70, 2521–2524.

2P-043

分子間二重水素結合鎖を持つ 4-amino-6-oxopyrimidine 結晶の振動分光

(九大院・理¹, 千葉工大・工², 九大・先導研³)

大山 佳寿子¹, 山本 典史², 五島 健太³, 新名主 輝男³, 関谷 博¹

Vibrational spectroscopy of 4-amino-6-oxopyrimidine crystals having intermolecular double hydrogen bond chains

(Fac. of Sci., Kyushu Univ.¹, Chiba Inst. of Tech.², IMCE, Kyushu Univ.³)

Kazuko Oyama¹, Norifumi Yamamoto², Kenta Goto³, Teruo Shinmyozu³, Hiroshi Sekiya¹

【序】水素結合ネットワークを持つ有機結晶においては分子振動に集団的な効果が現れることが期待される。しかし、有機結晶の分子振動の集団効果については殆ど未解明である。本研究では、分子間二重水素結合鎖を有する 4-amino-6-oxopyrimidine 結晶（無水物）と水和物を脱水した結晶（脱水和物結晶）が多形の関係になることを利用し、分子パッキングの違いが分子振動に及ぼす効果について調査した。

【実験】4-amino-6-oxopyrimidine結晶（無水物）とその水和物結晶を再結晶によって作成した。脱水和物の結晶は水和物結晶を30°Cに加熱することによって得た。無水物結晶と脱水和物結晶が多形の関係となっていることをXRD-DSCを用いて確認した。これらの結晶のATR FT-IRスペクトルと顕微ラマンスペクトルの測定を行い、振動パターンの違いについて比較した。単量体と結晶のIRスペクトルのシミュレーションを、それぞれ DFT (B3LYP/6-31++G**) 計算と ab initio MD 計算を用いて行った。

【結果・考察】 図 1 に 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物結晶中の分子間水素結合を示す。Donor である H 原子は Acceptor である N 原子または O 原子と水素結合し、分子間二重水素結合鎖を形成する。また、アミノ基の H 原子と O 原子は、隣接する分子鎖と分子間水素結合を形成する。水和物結晶においては、無水物結晶と同様に、分子間二重水素結合鎖を形成し、さらに隣接する水分子鎖と分子間水素結合を形成する。

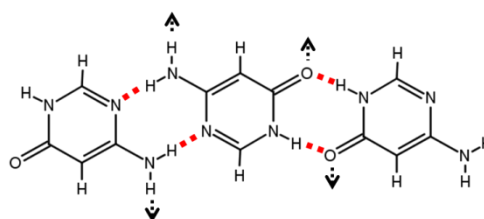


図 1 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物結晶中の分子間水素結合

図 2 に 4-amino-6-oxopyrimidine の無水物、水和物、および脱水和物の結晶の IR スペクトルを示す。水和物結晶の振動バンドは無水物結晶の振動バンドからシフトしている。しかしながら、水和物を脱水した結晶の殆どの振動バンドの位置が無水物の振動バンドと一致しているだけでなく、振動パターンも一致している。また、無水物結晶と脱水和物結晶の低振動領域（50–200 cm^{-1} ）のラマンスペクトルのパターンが殆ど一致している。

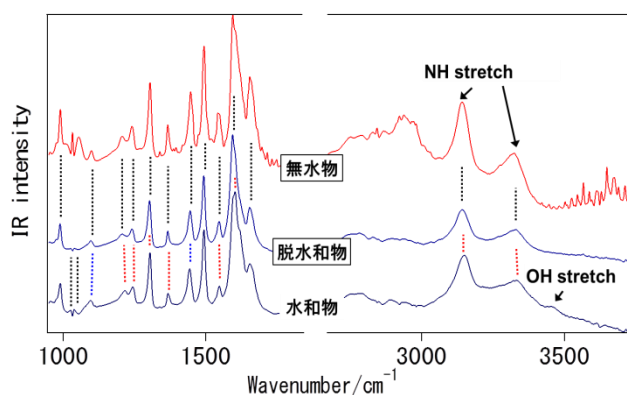


図 2 4-amino-6-oxopyrimidine 無水物、水和物、および脱水和物の結晶の IR スペクトル

図3において無水物結晶のIRスペクトルと ab initio MD 計算によるIRスペクトル, 単量体の DFT 計算によるIRスペクトルを示した. DFT 計算は東京農工大中田研究室で測定された低温 Ar マトリックス (10K) 中のIRスペクトルを再現する. DFT 計算による振動バンドに比べて無水物結晶の振動バンドは全体的にレッドシフトしている. これは, 結晶における分子振動が分子間相互作用の強い影響を受けていることを示している. ab initio MD 計算によるIRスペクトルは骨格振動領域に観測された振動パターンを良く再現しており, 結晶の周期構造が振動パターンを決定していることを示唆している. 一方, 結晶構造が異なるにも拘わらず, 無水物結晶と脱水和物結晶の振動構造が一致することは, 二つの結晶に共通な分子間相互作用が分子振動を支配していることを示している.

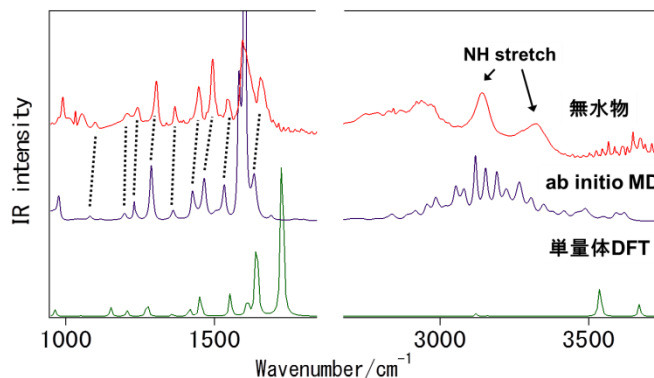


図3 無水物結晶のIRスペクトル及び単量体DFT・ab initio MDによるシミュレーション

図4の無水物結晶と脱水和物結晶の結晶構造からどのような周期構造が分子振動に大きな影響を及ぼしているのかについて考察した. 無水物結晶 ($P2_1/n$) 中の分子間二重水素結合鎖を, それぞれ A 鎖 ($11\bar{2}$), B 鎖 ($\bar{1}12$) と定義する. 水和物結晶 ($P\bar{1}$) 中の分子間二重水素結合鎖を A 鎖 (989), 水分子鎖を W 鎖 (010) と定義する. A-B 鎖, A-W 鎖間はそれぞれ水素結合によって繋がっている. また, 同一方向の分子鎖は π - π スタッキングを形成している. (a)と(c)は, 多形の関係にある. 結晶中における分子間振動は, 主に水素結合と π - π 相互作用による影響を受けると考えられる. (a)と(c)で共通の分子間相互作用は分子間二重水素結合鎖と平行なピリミジン環に働く π - π 相互作用である. 無水物結晶と脱水和物結晶のIRスペクトルが一致することは, A-B 鎖間の水素結合と隣接する π - π スタック間の相互作用の分子振動への影響が小さいことを示している. また, 重水素置換した際のIRスペクトルのシフトから, 分子間二重水素結合が分子の面内振動に大きな影響を与えていることが分かった. したがって, A 鎖あるいは B 鎖の分子間二重水素結合鎖が分子振動を支配していると結論した.

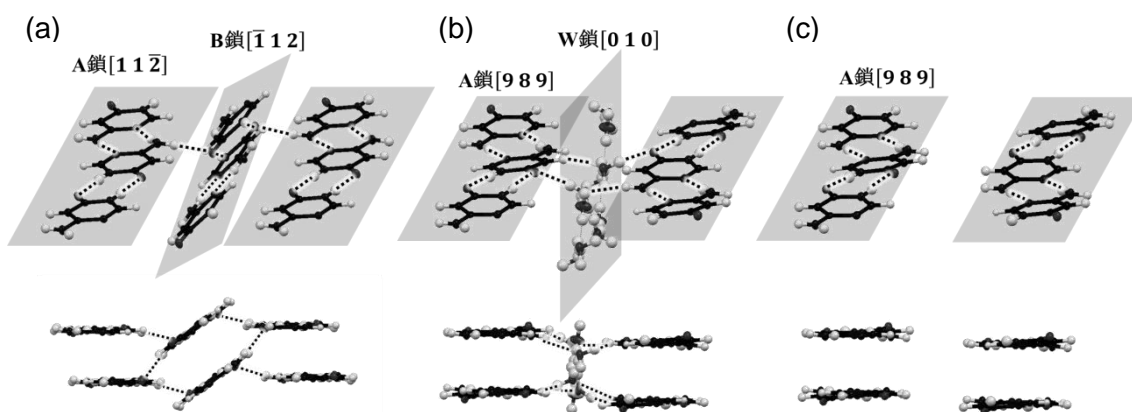


図4 (a)無水物結晶, (b)水和物結晶, (c)脱水和物結晶の周期構造

2P-044 BMDT-TTFで部分分子置換した

κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の誘電特性

山梨大院医工^A, 東北大金研^B, JST-CREST 濱田幸司^A, 米山直樹^A, 井口敏^B, 佐々木孝彦^{B,C}

Dielectric properties of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ partly substituted with BMDT-TTF

Univ. of Yamanashi^A, IMR Tohoku Univ.^B, JST-CREST^C

K. Hamada^A, N. Yoneyama^A, S. Iguchi^B, and T. Sasaki^{B,C}

量子スピン液体的な基底状態を持つモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (BEDT-TTF: ビスエチレンジチオテトラチアフルバレン, ET, 図1)において最近、緩和型の誘電特性が見出され、ドナー分子のダイマー内にスピン自由度と電荷自由度を有することがわかってきた[1]。ETをBMDT-TTF (ビスメチレンジチオテトラチアフルバレン, MT, 図1) のような類似構造分子で部分置換したとき、ET-MT ペアから成るダイマーでは空間対称性が破れてダイマー内分極をピン止めすると予想され、これが電荷自由度にどのような影響をもたらすかは興味深い。そこで置換分子としてMTを0.1–10%添加した結晶を電解育成し、誘電率の測定を行った。

誘電率測定は、LCRメーター(HP4284A)による四端子法での静電容量測定を行い、交流電圧周波数500 Hz–1 MHzで測定を行った。測定には冷凍機クライオスタット((株)ダイキン製)を用い、8–50 Kの温度範囲で測定した。

図2に誘電率の温度依存性を示す。周波数依存したブロードなピークが現れている。報告にあるように誘電率は、curie-weise 型の挙動を示しながら、MTの添加量が増すにつれてピーク温度 T_{\max} は低温側にシフトする。発表では T_{\max} の周波数依存性 (Vogel-Fulcher 則) 等からMTの添加による誘電特性への影響を議論する。

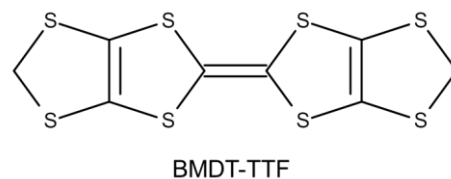
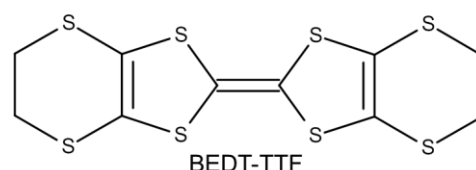


図1 BEDT-TTF及びBMDT-TTFの構造式

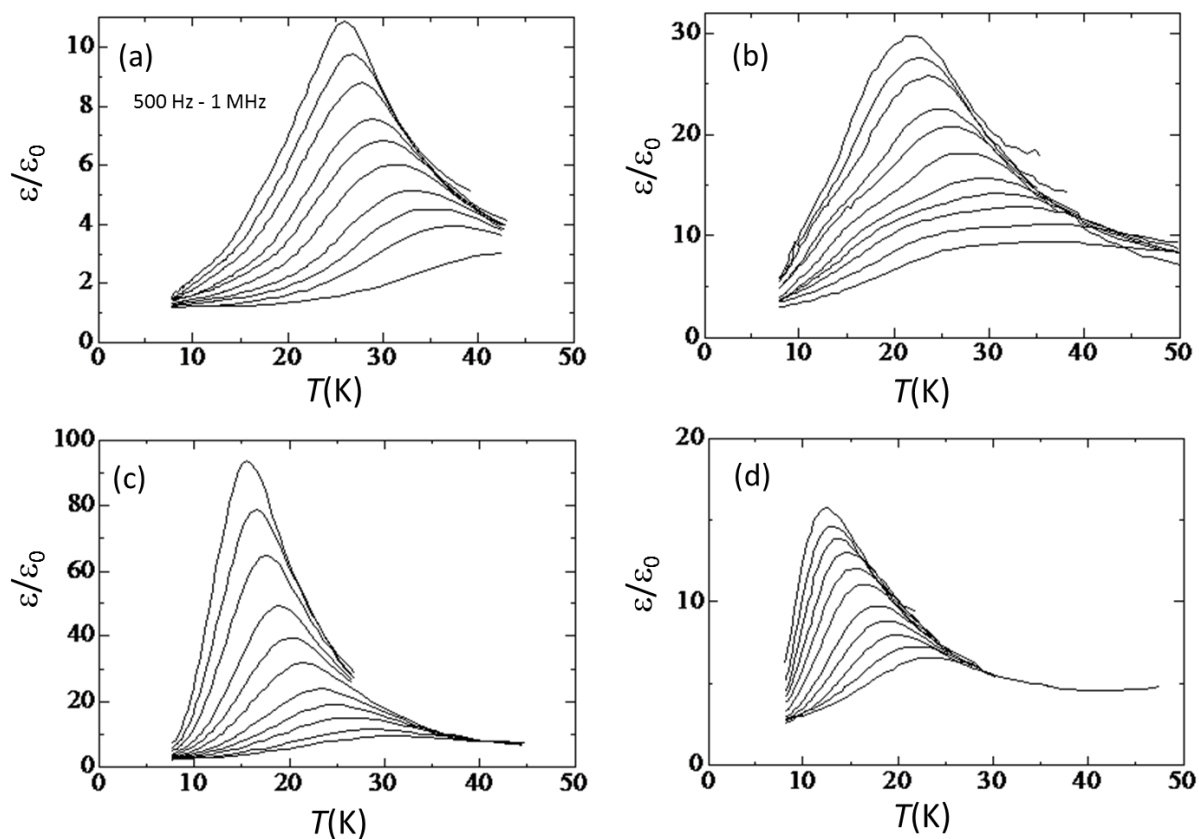


図2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の誘電率の温度依存性
 (a) MT未置換試料
 (b) MT0.5%置換試料
 (c) MT1%置換試料
 (d) MT10%置換試料

[1]M. A-Jawad et al., *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 125119.

2P-045

軸配位 Fe-フタロシアニンを用いた 新規導電体の構築と物性測定

(北大院総化¹・北大院理²・JST-CREST³) 滝田悠介¹・高橋幸裕^{1,2,3}・長谷川裕之^{2,3}・
原田潤^{1,2,3}・稲辺保^{1,2,3}

Preparation and physical properties of novel axially ligated Fe-phthalocyanine conductors

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹; Faculty of Sci., Hokkaido Univ.²;
JST-CREST³)

TAKITA, Yusuke¹; TAKAHASHI, Yukihiro^{1,2,3}; HASEGAWA, Hiroyuki^{2,3};

HARADA, Jun^{1,2,3}; INABE, Tamotsu^{1,2,3}

【序】本研究では特異な磁気輸送特性を持つ材料として軸配位金属フタロシアニン (Pc) 系導電性結晶に着目している (Fig. 1)。この物質は中心金属が異なっても同形の結晶構造を取ることが知られており、局在スピンを持つ Fe(III)の系と、持たない Co(III)の系を比較することによって伝導 π 電子と局在 d スピンの間の相互作用 (π -d 相互作用) によって生じる物性を明確に知ることができる。代表的な 1 次元系部分酸化塩結晶である TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium, M = Co, Fe)は電荷不均化の影響により熱活性型の伝導挙動が現れる。更に、Fe の系においては π -d 相互作用によって発達した電荷不均化状態に外部磁場が作用することで、負の巨大磁気抵抗が発現することが知られているが¹⁾、その発現メカニズムの詳細は未解明である。

近年、Co(III)の系においてアルカリ金属イオンにエタノールが配位した超分子カチオン(Fig. 2)との部分酸化塩結晶 A[Co(Pc)(CN)₂]₂·4EtOH (A = Na and K)が TPP 塩と同形結晶であり、金属的な伝導挙動が現れることが見いだされた。これにより A(EtOH)₄塩では電荷不均化が弱められていることが示唆された。本研究では Fe(III)の系においての同形の結晶を作製し、Co 系と同様に電荷不均化が弱められているかどうかを調べることを目的とした。また、電荷不均化が弱められていた場合、TPP 塩と比較することにより、電荷不均化が磁気輸送特性に与える影響を明確に知ることができると期待される。

【実験】電解結晶成長により A[Fe(Pc)(CN)₂]₂·4EtOH の合成に成功した (Scheme 1)。また、得られた単結晶を X 線構造解析により同定し、比抵抗と磁化率の測定を行った。

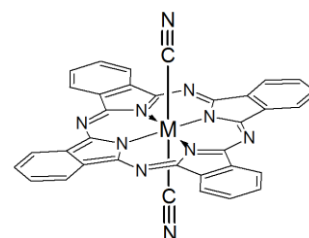


Fig. 1 軸配位金属 Pc の構造

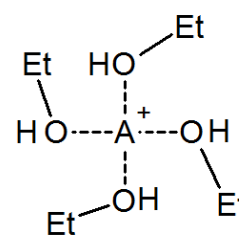
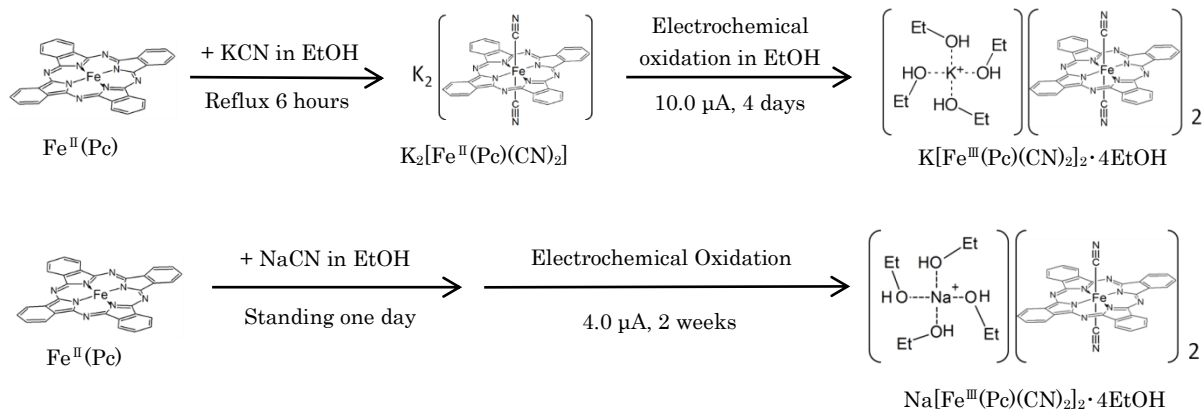


Fig. 2 A(EtOH)₄の構造



Scheme 1 $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の合成

【結果・考察】Co系と同様に $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ は TPP 塩と同形の結晶構造であることが確認できた (Fig. 3)。また、Na 塩の比抵抗測定により 200K 以上で金属的な伝導挙動が現れたことから (Fig. 4)、Co 系と同様に電荷不均化が弱められていることが示唆された。これにより、TPP 塩と $A(EtOH)_4$ 塩は同形結晶でありながら電荷不均化の程度が異なっているため、この 2 つを比較することによって、電荷不均化が磁気輸送特性に与える影響を明確に知ることができると考えられる。

磁化率については、TPP 塩では低温で反強磁性的な相互作用による磁化率異常が観測されることが報告されていたが¹⁾、予備的な測定では、 $A(EtOH)_4$ 塩での磁化率異常は観測されず、電荷不均化が局在 d スピン間の磁気的な相互作用にも影響を及ぼしていることが示唆された。当日は $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の構造、電気物性、磁気物性について詳しく報告する予定である。

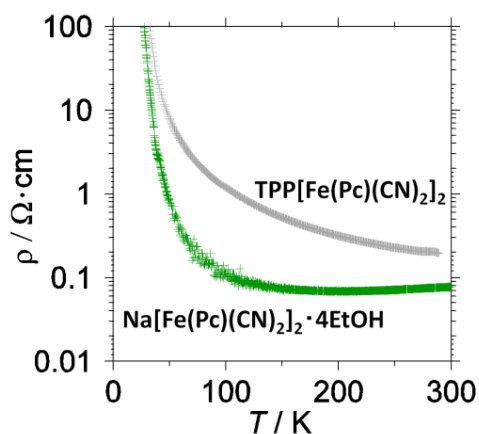


Fig. 4 比抵抗の温度変化

	Fe Na 塩	Fe K 塩	Fe TPP 塩
結晶系	tetragonal		
空間群	$P4_2/n$		
$a / \text{Å}$	21.230	21.393	21.725
$c / \text{Å}$	7.3764	7.3554	7.457
$V / \text{Å}^3$	3519.4	3324.6	3366.1

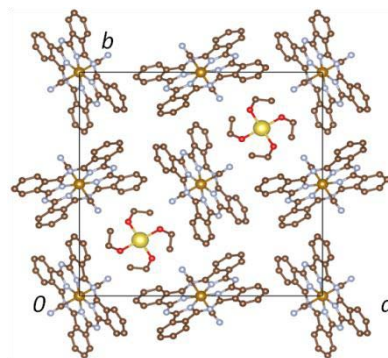


Fig. 3 $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の結晶構造と格子定数

1) N. Hanasaki, et al, Phys. Rev. B, **62**, 5839, (2000).

有機・無機複合立方晶ペロブスカイト: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)
の電子機能と電子構造

(北大院総化¹, 北大院理², JST-CREST³) 大崎 剛¹, 工藤 勇¹,
Giancarlo S. LORENA¹, 長谷川 裕之^{2,3}, 高橋 幸裕^{1,2,3}, 原田 潤^{1,2,3}, 稲辺 保^{1,2,3}

Electronic structure and function of organic-inorganic cubic perovskite:
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

(grad. school of chem. sci. and eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)
Tsuyoshi OSAKI¹, Yu KUDO¹, Giancarlo S. LORENA¹, Hiroyuki HASEGAWA^{2,3}, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2,3}, Jun HARADA^{1,2,3}, Tamotsu INABE^{1,2,3}

ペロブスカイト型化合物は超伝導性、誘電性、磁性等の多岐にわたる性質を有するため、『機能の宝庫』と呼ばれる。これらは構成原子の組み合わせを変えることにより電子構造の制御が比較的容易である。中でも金属ハロゲン化物系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料は無機骨格の構成元素の組み合わせだけでなく、組み合わせる有機分子によっても電子構造や物性を変化させることが可能である。特にヨウ化スズ系ペロブスカイトは無機半導体に匹敵する移動度を持ちながら、可溶性があり加工に有利なため電界効

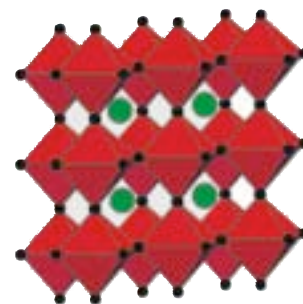


Figure 1. 立方晶ペロブスカイト

果トランジスタや光電変換素子等への応用上重要である。

これまでの研究で、自発的ドーピングにより高伝導性を示すことが知られているSn-I系ペロブスカイトのうち、有機カチオンにフェネチルアンモニウム(PEA)を用いた層状ペロブスカイトではSn原子をPb原子に一部置換することで電子構造を調整でき、また組成領域によっては整流性を示すことが見出されている。これは材料の不均一性、つまり、混晶内に局所的にSnが過剰な部分とPbが過剰な部分が現れることに由来すると考えられている。

本研究ではメチルアンモニウムを有機カチオンとしたヨウ化スズ-ヨウ化鉛[(Pb,Sn)-I]系立方晶ペロブスカイト: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) について合成と組成分析及び物性評価を行い、同様の特異な電子物性が現れるかどうか調べた。

混晶は化学量論比の原料をヨウ化水素酸に溶かし、析出させることで得たが、作製した混晶中のスズと鉛の含有率を正確に調べるため誘導結合高周波プラズマ(ICP)発光分析装置による定量分析を行った。実際の鉛含有率はFigure 2に示すように仕込率(結晶作製時の原料比)よりも低いことが分かったが、同一バッチ内での組成には有意な差異は見られなかったため、同一のバッチであ

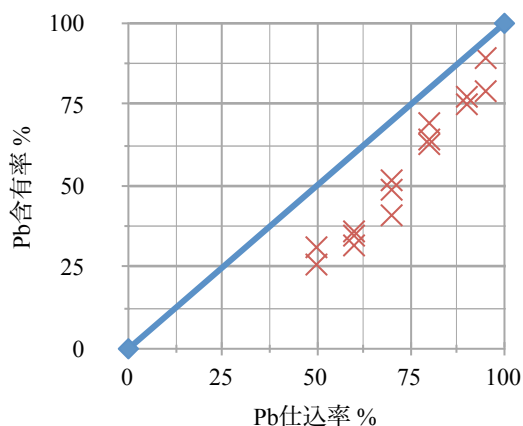


Figure 2. バッチごとのPb含有率のプロット
直線はPb仕込率とPb含有率が一致した場合のもの

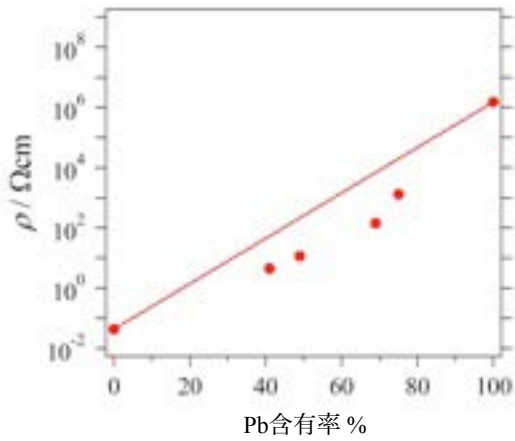


Figure 3. Pb含有率と室温比抵抗

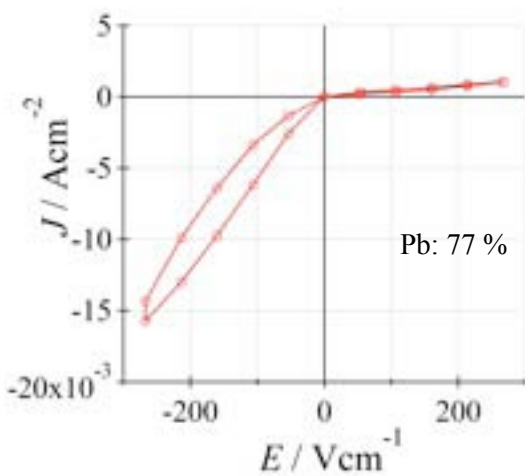


Figure 5. 電流-電圧特性の測定結果

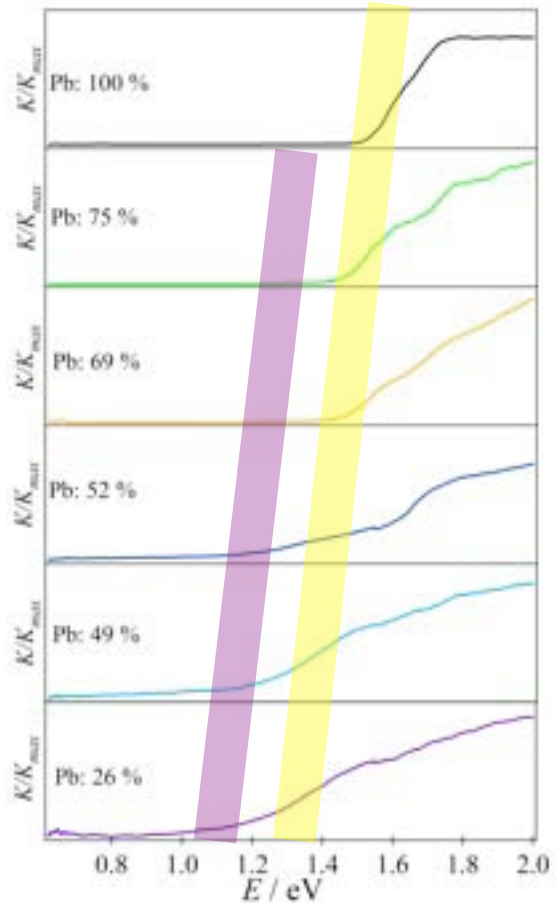


Figure 4. 拡散反射スペクトル
※上からPb含有率の高い順

れば混晶の鉛とスズの含有率を正確に知ることが可能であることが分った。Pb含有率が低くなるのは、ヨウ化水素酸に対するSn-I系とPb-I系の溶解度の違いによるものと考えられる。

組成が明らかになったサンプルについて、比抵抗、拡散反射スペクトル及び電流-電圧特性の測定を行った。Sn100%の結晶は0.4 eVのギャップを持つ半導体のバンド構造であるが、自発的ドーピングにより金属的な導電性を示す。一方、Pb100%の結晶は1.45 eVのより大きなバンドギャップを持ち、 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗を示す。混晶系では、比抵抗値はFigure 3に直線で表すPb含有率に単純に比例した形ではなく、Pb含有率の高い領域から低抵抗化が起きている。このような低抵抗化は層状系でも確認されているが、立方晶系ではPb含有率が高くてもより顕著である。また、拡散反射スペクトルでは、混晶において二種の吸収端が見られた (Figure 4)。これは立方晶ペロブスカイトでも層状ペロブスカイトと同様に、局所的に鉛を多く含む領域とスズを多く含む領域を持った不均一性のある材料であることを示唆している。実際、電流-電圧特性の測定を行ったところ整流性が観測された (Figure 5)。これは鉛が高濃度な領域とスズが高濃度な領域の境界が擬似的な半導体接合となっていると考えれば矛盾なく解釈できる。

本講演ではこれらの結果について詳細に報告する予定である。

非対称な軸配位子をもった鉄フタロシアニンの構造と物性

(熊本大院自然¹, 大阪大院理², 岡山大院理³)濱田 佑美¹, 大石 寛子¹, 松田 真生¹, 花咲 徳亮², 野上 由夫³

Structure and electrical properties of iron phthalocyanines with asymmetric axial ligands

(Kumamoto Univ. ¹, Osaka Univ. ², Okayama Univ. ³)Yumi Hamada¹, Hiroko Oishi¹, Masaki Matsuda¹, Noriaki Hanasaki², Yoshio Nogami³

【序】

金属フタロシアニン (M(Pc)) に軸配位を施した M(Pc)L₂ を用いた分子性導電体について、その基底状態は電荷不均化状態にあることが報告されている¹。本研究では Fe(Pc)L₂ に着目した。この錯体から得られる分子性導電体では、その Pc ユニットが slipped stack する一方で、中心金属 Fe^{III} による d スピン (S=1/2) と Pc 環の伝導性を担う π 電子との間には結晶構造によらない強い π-d 相互作用が存在する。軸配位子 L については Br, Cl, CN のいずれの場合でも巨大な負の磁気抵抗が観測されている²。

この負の磁気抵抗効果には、磁場による電荷不均化の融解が関与していることが示唆されており、本研究では軸配位子を L, L', つまり Pc 平面の上下に対して非対称となるように分子設計をすることで Pc ユニット間に二量化を誘起し、電荷不均化による電気双極子モーメントの誘起と磁場によるその制御を目指している。なお、この系での電荷不均化には、強い π-d 相互作用と高対称性配位子場による縮退 d 軌道が強く関わっていると考えられるが、今回施した分子修飾によってもこれらの主な特徴は保持されると考えている。

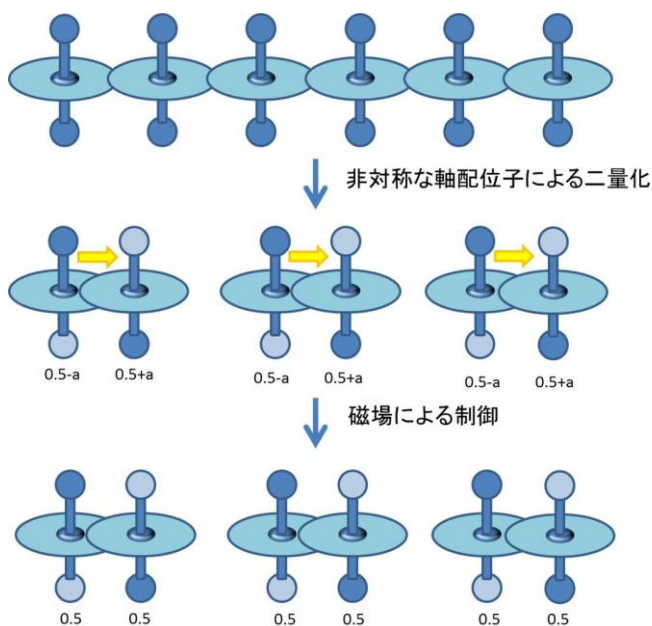


図1. 分子設計による新たな機能性の誘起

現時点で X 線構造解析の結果から Fe(Pc)(CN)Cl と Fe(Pc)ClBr の非対称性ユニットの作製までは確認されている。したがってこれらの良質な単結晶を作製することでその比抵抗測定、及び誘電測定を目指した。

【実験】

Fe(Pc)への非対称な軸配位子の導入のため、(1)CN 架橋した高分子 [PcFeCN]_n をピリジン (Py) で切断して得られる上下に CN と Py 配位子の入った錯体を合成し³、その電気分解によるピリジ

ン配位子とハロゲン配位子の交換及びπ電子系の酸化で得られる錯体の単結晶化、(2) 5 配位 Fe(Pc)Cl 錯体の電気分解による異種軸配位子の導入及びπ電子系の酸化で得られる錯体の単結晶化を温度・電流値・濃度条件を変えつつ行った。電気分解での対となるカチオンとしてテトラフェニルホスホニウムクロライド、及びテトラフェニルホスホニウムブロマイドをそれぞれ用いた。いずれからも良質な単結晶試料が得られつつあり、電気抵抗測定と誘電測定を予定している。当日はそれらの結果についても報告する。

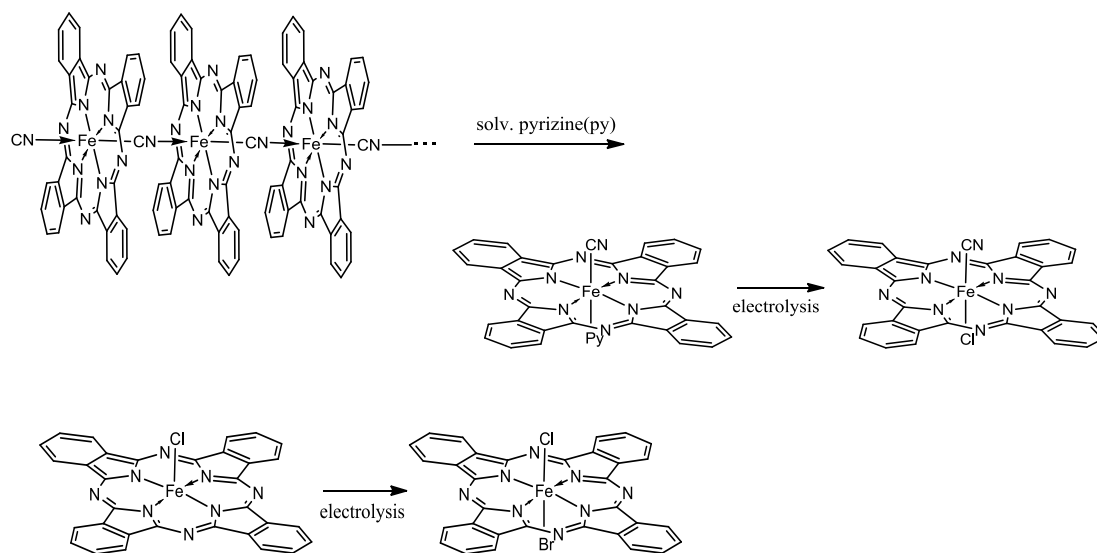


図 2. 分子性導電体の作製(1),(2)

【参考文献】

- 1) T. Inabe, H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5503.
- 2) D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, T. Inabe, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2283.
- 3) M. Hanack and C. Hedtmann-rein, A. Datz, U. Keppeler, X. Munz, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 787.
- 4) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 828.

固体電気化学反応が誘起するプルシアンブルー錯体の磁性変化
(名大院理¹、名大物国センター²、CREST³)

守田 貫太郎¹、山田 哲也^{2,3}、吉川 浩史¹、阿波賀 邦夫^{2,3}

Magnetic properties of Prussian blue analogues
under solid-state electrochemistry

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², CREST³)

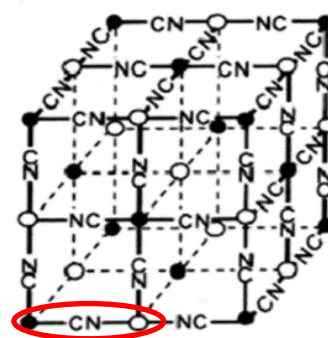
Kantaro Morita¹, Tetsuya Yamada^{2,3}, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

【序】固体電気化学反応は錯体中の金属イオンの価数変化、およびそれに伴うスピン変化を誘起するため、錯体の磁性を自在に変化させるのに有効な手段である。例えば、プルシアンブルー類似体(PBA)はこれまでに光や熱などの外部刺激による磁性変化が数多く報告されてきたが、ごく最近、固体電気化学反応を用いることで、光や熱の場合とは異なる磁性変化が報告されている^[1]。

そこで、本研究では様々なPBAに固体電気化学反応を適用することで酸化還元に伴う磁気特性の変化を追跡することとした。また途中の酸化還元状態の磁気特性を調べるため、反応途中の制御と測定が可能な*in-situ*磁気測定システムを考案した。

ここでは*in-situ*磁気測定システムを用いた3種類のPBA($\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Cu-Fe-PBA), $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (Cu-Co-PBA), $(\text{VO})_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ (VO-Cr-PBA))の固体電気化学反応における磁気特性について述べる。

【実験】3種のPBAは CuCl_2 または VCl_3 と $\text{K}_3[\text{M}_b(\text{CN})_6]$ ($\text{M}_b=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$)を混合することで合成した。なお、VO-Cr-PBAの作製は不活性ガス雰囲気下で行った。次に、図2のような*in-situ*磁気測定システムを立ち上げた。磁気測定装置(SQUID)内での充放電を可能にするため、SQUID内に直接挿入可能な大きさの石英セルを設計し、PBAを正極活物質としたリチウム二次電池を作製した。この電池をSQUIDに挿入し、様々な電圧でのPBAの磁化の温度依存性を測定した。



● ○
Cu-Fe-PBA : Cu(II) - Fe(III)
Cu-Co-PBA : Cu(II) - Co(III)
VO-Cr-PBA : V(IV)O - Cr(III)

図1 プルシアンブルー類似体(PBA)の構造

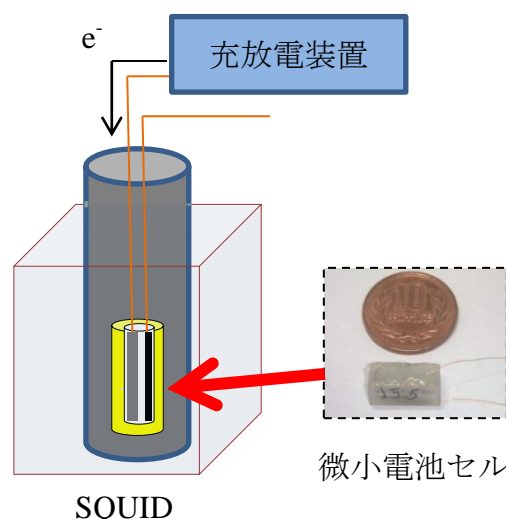


図2 *in-situ*磁気測定システムと電池セル

【結果と考察】まず、Cu-Fe-PBA の磁化の温度依存性を図 3 に示す。これより、3.8 V では強磁性的な挙動を示していたが、電圧を下げるとともに磁化は徐々に減少し、1.8 V ではほぼ常磁性となったことがわかる。これは $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{III}}(\text{S}=1/2)$ であったものが電圧の低下とともに Fe^{III} が還元されて最終的に $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{S}=0)$ となったためと解釈できる。この結果はすでに報告されている Cu-Fe-PBA の *ex-situ* 磁気測定の結果を支持するものであるが^[1]、今回 *in-situ* 磁気測定をすることで中間電位における磁性を測定することに成功し、変化が連続的であることを明らかにした

続いて Cu-Co-PBA について述べる。図 4 は様々な電位における Cu-Co-PBA の磁化の温度依存性であるが、充放電前では常磁性であったものが電圧を下げるとともに磁化が増大していることが分かる。これは $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Co}^{\text{III}}(\text{S}=0)$ が Co^{III} が還元されることで $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Co}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)$ となったためと考えられる。

最後に VO-Cr-PBA の様々な電位での磁化の温度依存性を図 5 に示す。3.9 V から 1.6 V の電圧の低下に伴い磁化の値が減少していった。これは $\text{V}^{\text{IV}}(\text{S}=1/2)\text{-Cr}^{\text{III}}(\text{S}=3/2)$ で総スピン数 3/2 だったものが還元されることで $\text{V}^{\text{II}}(\text{S}=1)\text{-Cr}^{\text{II}}(\text{S}=2)$ で総スピン数 1 になったためと考えられる。1.5 V では転移温度の大幅な上昇が示唆され、現在、確認実験を行っている。

以上のように、固体電気化学反応により PBA における通常では得られない金属ペアの価数の組み合わせを作り出すことで、これまでにない磁性変化を観測できた。現在、ここに挙げた PBA 以外の系においても測定を行っており、当日報告する予定である。

[1] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kudo, H. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikedo, T. Mizokawa, I. Honma, *Angew. Chem. Int.*, **2011**, 50, pp. 1-6

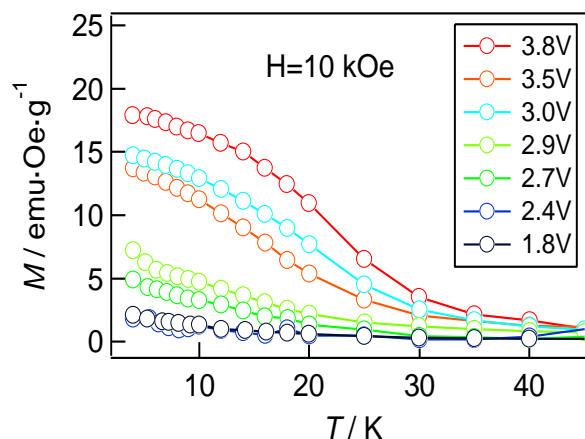


図 3 Cu-Fe-PBA の磁化の温度依存性

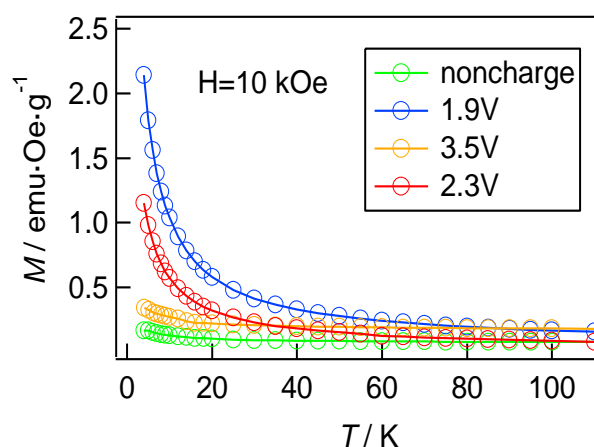


図 4 Cu-Co-PBA の磁化の温度依存性

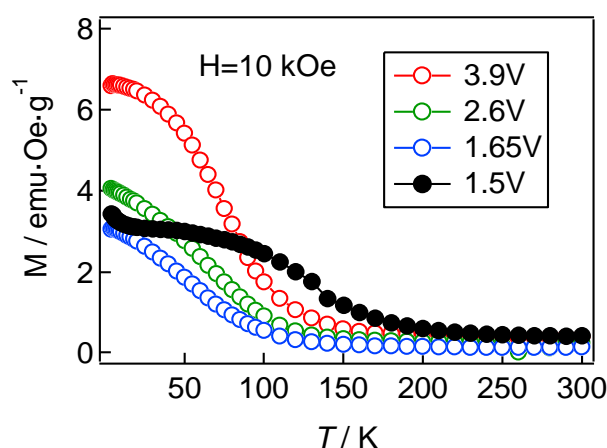
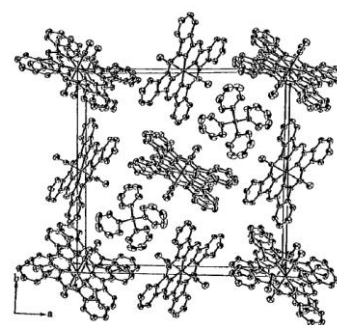


図 5 VO-Cr-PBA の磁化の温度依存性

分子性導電体 $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) の圧力下での電気導電性(熊大院・自然¹, 東大物性研²) 木下頌章¹, 松田真生¹, 松林和幸², 上床美也²Electrical conductivity of molecular conductors $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)
under high pressure.(Kumamoto Univ.¹, Univ. of Tokyo²)Kinoshita Nobuaki¹, Matsuda Masaki¹, Matsubayashi Kazuyuki², Uwatoko Yoshiya²

【諸言】

分子性導電体において、「次元性」がその物性を大きく左右する要因になる。低次元導電体において、低温では電荷密度波 (CDW)、スピン密度波 (SDW) 相の発現により、金属から絶縁体に相転移 (Peierls 転移) を起こし、その電気伝導性が変調する物質は多く存在する。さらに、圧力を印加することで CDW や SDW 相を打ち破り、有機超伝導の発現などの劇的な物性の変調を示す系も多く報告されている。図 1 に $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶構造を示す。

図 1 $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶構造

$\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ (TPP = tetraphenylphosphonium, Pc = phthalocyanine) は伝導バンドが 3/4

満たされているが、その伝導性は常圧下では熱活性的挙動を示す。この化合物において、過去に、ヘリウム温度での X 線回折測定および ESR 測定が行われたが CDW、SDW といった電子状態は確認されていない¹⁾。基底状態に関しては電荷不均化状態が磁気共鳴実験と理論の両面から示唆されている。一方、同形の $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ においては、中心金属が 3d 局在モーメントを持っているため、「 $\pi-d$ 相互作用」が働く。これにより、磁性・導電性双方の性質を兼ね備え、「巨大な負の磁気抵抗効果」が報告されている²⁾。ここでは、これらの分子性導電体の圧力印加による伝導性の変化を報告する。

【実験】

$\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ をアセトニトリル中で電解することで、それぞれ $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の単結晶を作製し、4 端子法で比抵抗を測定した。加圧装置には超高圧まで静水圧を発生させることができるキュービックアンビル高圧装置を使用した。ガスケットにはパイロフェライト、加圧セルにはテフロンセル、圧力媒体にはフロリナート FC70/FC77 を使用した。0 - 8 GPa までの比抵抗の圧力依存とそれぞれ 0, 2, 4, 6, 8 GPa 印加時の比抵抗の温度依存を測定した。

【結果と考察】

図 2 は常温下での $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の実抵抗の圧力依存を示している。共に圧力印加により実抵抗は減少していたが、Fe 体では 4 GPa 程度、Co 体では 5.5 GPa 程度から比抵抗の増加が見られた。同程度の圧力で観測されていることから、二つの分子性導

電体の同形の結晶構造に起因する現象、例えば構造相転移に由来すると考えられる。また、各圧力印加時の実抵抗の温度依存を図3に示す。Fe 体では0, 2, 4, 6, 8 GPa すべてにおいて半導体的挙動を示した。アレニウスプロットからバンドギャップを見積もった結果、2 GPa で最少の値になり、ここから増加し8 GPa では常圧時の倍近い値になった。一方、Co 体では0 GPa において半導体的挙動を示しているが、2, 4 GPa においては100 - 200 K 程度の温度範囲で金属的挙動を示した。しかし、この金属的挙動は6, 8 GPa では一切見られず、すべての温度範囲で半導体挙動を示した。Co 体のバンドギャップも加圧により、低圧領域では減少するものの、高圧領域では加圧することで増加している。通常、圧力を印加することによりギャップは小さくなる。しかし、Fe 体、Co 体双方で高圧下での絶縁化の発達が観測された。このことからこれら同形構造の1次元分子性導電体において、高圧下でのバンド幅の減少、もしくは、相転移が示唆される。また、Fe 体で観測されてない金属相がCo 体で発現したのは、3d 局在モーメントの有無に帰属されると考えられる。この金属相がさらなる圧力印加により消滅していること、および、高温領域でこの金属相が発現しないことから圧力誘起による新たな絶縁相が出現していると考えられる。

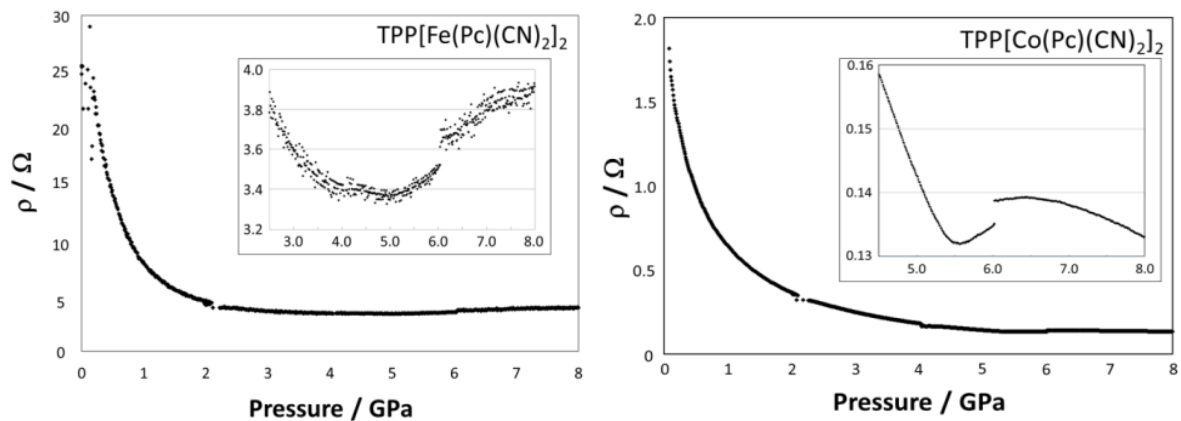


図2 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗の圧力依存

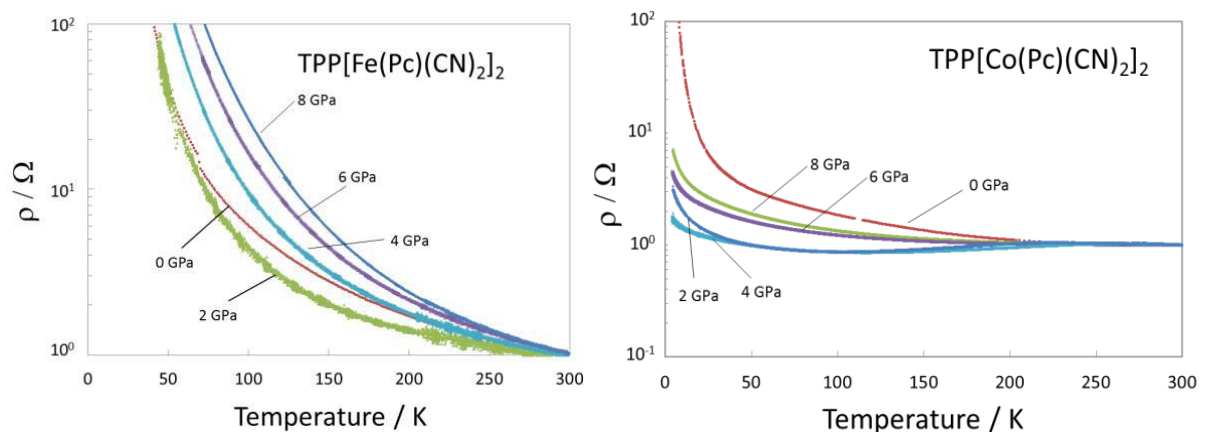


図3 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗の各圧力印加時の温度依存

【参考文献】

- 1) N. Hanasaki, K. Matsuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, J. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 104713.
- 2) N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito and T. Inabe, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5839.

2P-050

プロトン伝導性 PVPA-イミダゾール複合体におけるイミダゾールのダイナミクスの解析

(金沢大院・自然) 岩崎 彩乃, 海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

Analysis of Dynamics of Imidazole in Proton Conductive PVPA-Imidazole Aggregate

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

Ayano Iwasaki, Tsuyoshi Umiyama, Ryutarō Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】

近年、従来の電池の電解液（有機溶媒）に替わる固体電解質として、イミダゾール（Im）を有する様々な高プロトン伝導物質の開発・研究が進められている^[1]。これらの1つとしてポリビニルホスホン酸（PVPA）中にImを取り込んだ物質であるPVPA_xIm（Fig.1）が挙げられる（ここで x は高分子の繰り返しユニットに対するImのモル比を表している）。PVPA_xImでは、 x が大きくなるにつれ電気伝導度が上昇し、 $x=2$ では、400 Kで約 $5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導度を示すことが報告されている^[2]。

PVPA_xImのプロトン伝導メカニズムとして、Imが関与した水素結合を介してプロトン移動が起こり、続いてImの分子運動により水素結合の再配列が起こるといふGrotthuss機構が考えられている。しかしながら、PVPA_xIm中におけるIm分子のどのような運動がプロトン伝導に関与しているかは解明されていない。

そこで本研究では、固体²H NMRを用いてPVPA_xIm中のImの分子運動のモードや速さを解析し、Imの分子運動とプロトン伝導の関係性を考察した。

【実験】

試料は、炭素に結合した水素のみを重水素化したIm-d₃を用い、 $x=1, 2$ としてPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imを調整した。²H NMRの測定は分光器JEOL ECA-300を用いて共鳴周波数45.282 MHzで行った。²H NMRスペクトルの測定には四極子エコー法（QE）を用いた。

【結果・考察】

Fig.2にPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imの²H NMRスペクトルの温度変化を示す。スペクトルはいずれも温度上昇に伴いブロードな線形からシャープな線形に変化した。スペクトルの線形変化から、Im分子の等方回転運動が温度上昇に伴って徐々に速くなっていくことがわかった。また、PVPA 2 ImはPVPA 1 Imより低温で線形変化することから、PVPA 2 Imの方がPVPA 1 ImよりIm分子の運動性が高いことがわかる。

次にPVPA 1 ImおよびPVPA 2 Imの²H NMRスペクトルの面積強度の温度変化を見積もった。なお、Fig.3に示した値はいずれも170 Kのスペクトルの面積強度を1として規格化した値となっている。いずれの試料も170 Kから温度上昇に伴って強度の減少が見られるが、PVPA 1 Imでは

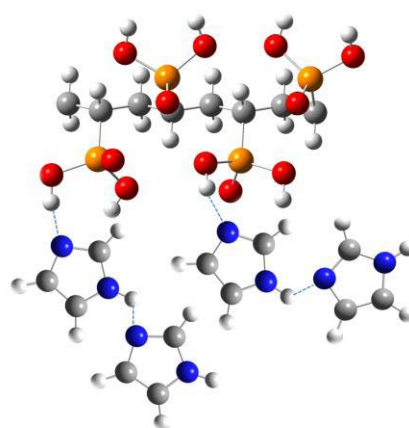


Fig.1 PVPA_xIm

280 K 付近、PVPA 2 Im では 250 K 付近で温度変化の傾きが急激に変化した。この変化は分子運動によるものと考えられる。また、DSC 測定からガラス転移温度 T_g は PVPA 1 Im、PVPA 2 Im でそれぞれ 278 K、237 K と報告されている^[2]。これより、ガラス転移に伴い PVPA x Im 中の Im の分子運動が活発になっていることが分かった。

次に、各温度のスペクトルに対して等方回転運動を仮定したシミュレーション解析を行い、運動の速さ k_{rot} を算出したところ Fig.2 の各スペクトルの右上に示した値を得た。四極子結合定数 e^2qQ/h および非対称パラメータ η は Fig.2 に示した値を用いてシミュレーションを行った。

Fig.4 に示した k_{rot} のアレニウスプロットより、等方回転運動の活性化エネルギー E_a は PVPA 2 Im で 68.4 kJ mol^{-1} と求められた。また、報告されている電気伝導度の温度変化より PVPA 2 Im の活性化エネルギー E_a を見積もると 74.3 kJ mol^{-1} となり、Im 分子の等方回転運動の活性化エネルギー E_a に近い値となった^[2]。従って、PVPA 2 Im におけるプロトン伝導には Im 分子の等方回転運動が関与していると考えられる。また、 x の増加に伴い PVPA x Im における Im 分子の等方回転運動は速くなる。この Im 分子の運動性の向上が PVPA x Im の電気伝導度の上昇に結びついていると考えられる。

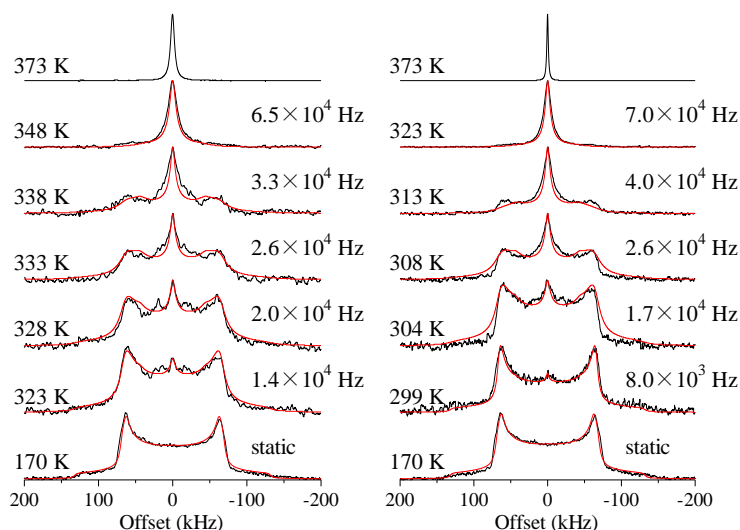


Fig.2 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 1 Im (left) and PVPA 2 Im (right) $e^2qQ/h = 176 \text{ kHz}$ (all) and $\eta = 0.05$ (170 K) or $= 0$ ($> 170 \text{ K}$)

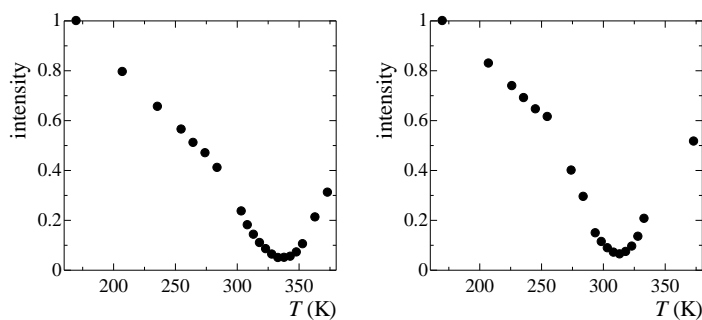


Fig.3 Temperature dependence of ^2H NMR spectral intensity of PVPA 1 Im (left) and PVPA 2 Im (right)

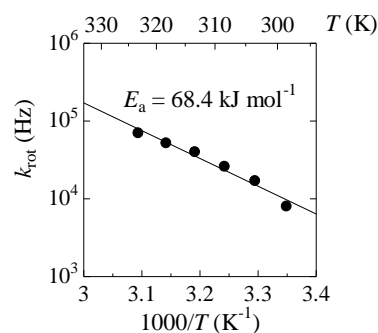


Fig.4 Arrhenius plot of k_{rot} of PVPA 2 Im

【参考文献】

- [1] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, Nature Mater. **8** (2009) 831.
 [2] F. Sevil, A. Bozkurt, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1659.