

4C01

クーロンブロッケード挙動を示す巨大分子レドックスネットワークアレイ
(阪大院理¹、阪大産研²) 平野 義明¹、瀬川 裕司²、川合 知二²、松本 卓也¹

Redox network array of huge molecules exhibiting Coulomb blockade behavior

(Graduate School of Science, Osaka Univ.¹, ISIR Osaka Univ.²)

Yoshiaki Hirano¹, Yuji Segawa², Tomoji Kawai² and Takuya Matsumoto¹

【序】近年、次世代の情報処理・通信を担う多様な新原理デバイス・システムの構築に取り組む研究が活況を呈している。従来の集積回路に使われてきたトランジスタとは異なり、単一電子トンネル(SET)現象で動作する新しい原理のデバイスの実現が重要な研究課題の一つと考えられている。SET 現象で動作するデバイスで集積回路を作ることができれば、従来の集積回路と比較し、低消費電力、動作限界の緩和、発熱の低減により集積回路が機能しなくなるという問題回避が期待できる。

SET の基礎は、クーロンブロッケード(CB)を人工的に作り出したり又は破壊したりして、電子一つ一つのトンネルを人工的に制御することにある。CB 挙動は、数ナノメートルサイズの種々の導電性ナノ構造体で観測されることが良く知られているが、これまでに金属アレー構造から成る 2

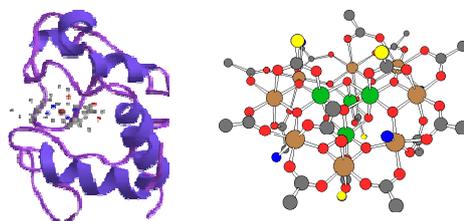


図1 シトクロム *c* (Cyt *c*, 左図)とマンガン 12 核錯体(Mn₁₂, 右図)の構造

種類目の、リソグラフィ技術を利用した 2 次元の金属/絶縁体/金属のトンネル接合アレーであり、二つ目は、金属ナノ粒子を用いた自己組織化薄膜またはネットワークアレーである。

一方、我々は、図 1 に示したシトクロム *c* (Cyt *c*)およびマンガン核錯体(Mn₁₂)のレドックスシステムが CB として振る舞うと予想し、Cyt *c* または Mn₁₂ のレドックスネットワークアレーシステムにおける電気伝導特性に注目している。Cyt *c* と Mn₁₂ は、孤立した酸化・還元中心を持つヘムタンパク質と金属錯体であり、Fe および Mn 原子の酸化・還元に基づく電気伝導が期待できる。今回、Cyt *c*/DNA および Mn₁₂/DNA のネットワーク構造体のシリコン基板への固定、ナノギャップ電極を用いた電流-電圧(*I-V*)測定、電気伝導機構を詳細に検討したので報告する。

【実験】Cyt *c* または Mn₁₂ の水溶液を DNA(poly(dA)-poly(dT)DNA) 溶液と [Cyt *c* または Mn₁₂]:[Phosphate group in DNA]=1:6 の比率で混合した。この混合溶液を SiO₂ 基板上に滴下後、乾燥窒素で余分な溶液を除去・乾燥させて固定化した。図 2 に Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像を示す。ネットワーク構造が観察され、高さが約 2 nm であった。この高さは、Cyt *c*/DNA 複合体の形成を示唆している。この複合体に傾斜蒸着法を用いて、電極間が数十 nm の金電極を取り付けて、Cyt *c* または Mn₁₂ の *I-V* 特性の温度依存性を調べた。

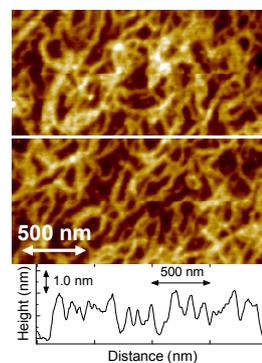


図2 SiO₂基板上に固定した Cyt *c*/DNA 複合体の AFM 像

【結果と考察】図3に10~250 KまでのCyt *c*/DNA複合体の I - V 特性の温度依存性の結果を示す。尚、図3の中に、低温領域(10、50、90 K)のみの結果も挿入した。poly(dA)-poly(dT)DNA を含む DNA にドーピング処理を施さない場合、電流値はフェムトアンペアのオーダーの検出限界を下回った。また、250 Kでの電流値が、1.0 Vのバイアス電圧で約40 nAを示した。これらの結果から、観測した電流は、Cyt *c* ネットワークに由来すると考えられる。

100 K以上の I - V 特性の結果は、ホッピングモデルの一つのフランケル-プール伝導モデルで説明可能であった。また、100~250 Kの温度範囲で、0.05 V時の I - V 特性結果から活性化エネルギー(E_a)を見積もったところ、44.2 meVであった。

ところで、90 K以下の低温領域において、閾値電圧(V_{th})を有する I - V 特性結果が得られた(図3)。この結果は、トンネリング機構に基づく各種のモデルで説明することが出来なかった。我々は、 V_{th} を有する I - V 特性結果を解釈できる唯一のモデルが、低次元クーロンブロッケード(CB)モデル[1]であることを見出した。

CBモデルでは、電流値 I は、 $I=(V/V_{th}-1)^\zeta$ として、電圧値 V 、全体の閾値電圧 V_{th} 、電気伝導経路数を表現する指数 ζ で表示される(図4) [1]。 ζ 値を見積もったところ、 $\zeta=2.5$ となった。この値は、2次元性の伝導パスであることを示唆しており、図2のAFM像で見られたモルフォロジーとも良く対応する。

図5に示したように、10、50、90 Kの実測値は、2DのCBモデルで見事にフッティングされることが分かった。この結果は、90 K以下で、Cyt *c* がCB素子として作用していることを示唆している。尚、Mn₁₂の場合は、1DのCBモデルで類似的に解釈可能であった[2]。金属ナノ粒子を用いた場合、 V_{th} はナノ粒子の静電容量で決まることが知られているが、本研究の新規性は、レドックス分子を用いているため、 V_{th} がレドックスポテンシャルの総和で決定される点にある。

【参考文献】

- [1] A. Zabet-Khosousi and A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* **108**, 4072-4124 (2008).
 [2] Y. Hirano, Y. Segawa, F. Yamada, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai and T. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9895-9899 (2012).

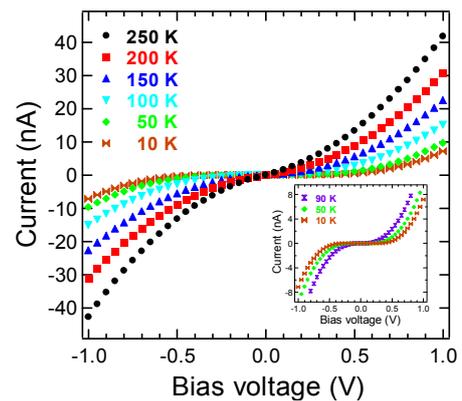


図3 Cyt *c*/DNA 複合体の I - V 特性の温度依存性

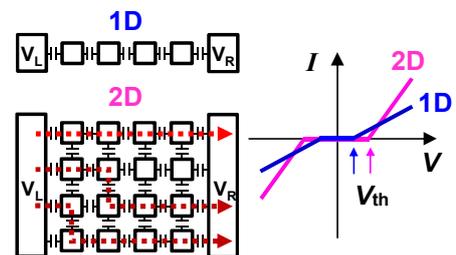


図4 2端子電極に挟まれた1次元(1D)および2次元(2D)クーロンブロッケード(CB)モデルの描像(左図)とモデルに対応する I - V 特性結果の傾向(右図)

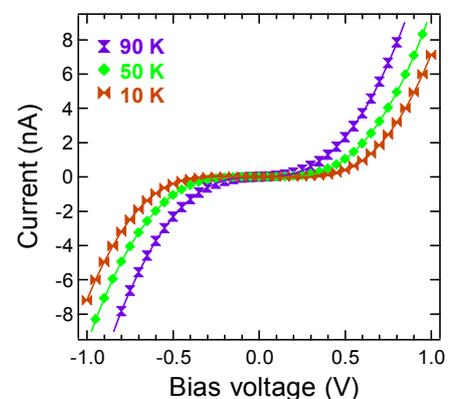


図5 2D CBモデルでフッティングした10~90 Kの I - V 特性結果

レドックス活性を有する分子ネットワークが示す確率共鳴現象

(阪大院理¹, 阪大産研²) 松本 卓也¹, 平野 義明¹, 瀬川 裕司¹, 川合 知二¹

Stochastic resonance in redox-active molecular network

(Graduate School of Science, Osaka Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.²)Takuya Matsumoto¹, Yoshiaki Hirano¹, Yuji Segawa², and Tomoji Kawai²

【序】 ゆらぎを積極的に利用し、生物のように柔軟性に富む動作を行う脳型の情報処理デバイスが求められている。たとえば、微小かつ莫大な数のマイクロ・ナノマシンを用いて、集成的にある目的を達成しようとするれば、これらに直接搭載できる超低消費電力かつ自己組織的に自然に組み上がるニューラルネットワークが必要である。

本研究は、分子の自己組織化を用いて、分子物質でニューラルネットワークを構築しようとする試みである。神経細胞の発火に対応する閾値動作を示す二準位電子系として、安定な酸化還元特性を示す電子伝達タンパク質シトクロム c に着目した (図 1)。シトクロム c は孤立した酸化・還元中心を持つヘムタンパク質である。このような酸化・還元中心のアレイを形成すれば、ナノスケールの回路として働くことが期待できる。

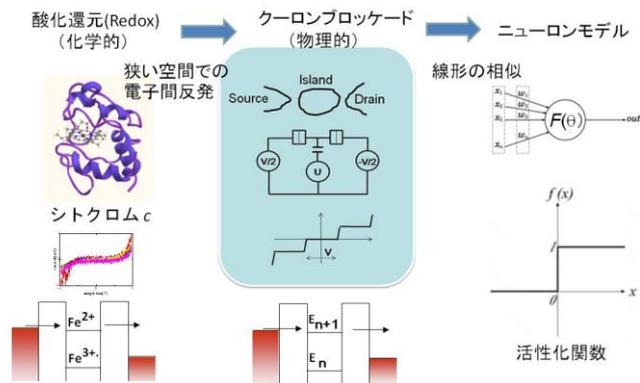


図 1. シトクロム c とニューロンの対応関係

【実験】 シトクロム c は DNA 分子に強く吸着する。そこで、DNA をテンプレートとして用いることにより、シトクロム c のネットワークを形成した。この上に傾斜蒸着法で約 80nm のスリット幅を持つナノギャップ電極を形成した。電極両端にノイズを重ねた微弱信号を加え、その時流れる電流を I/V 変換アンプで検出し、オシロスコープに記録した (図 2)。

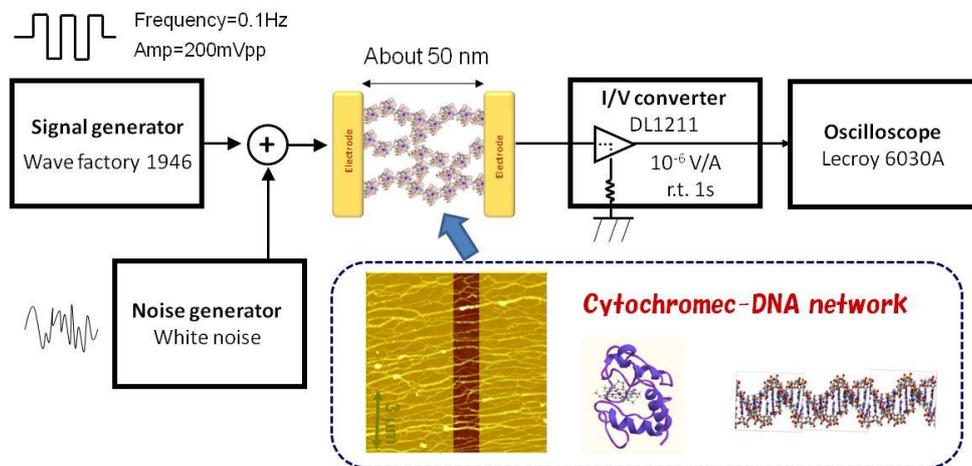


図 2. 実験のセットアップ

【結果と考察】シトクロム c のネットワークが示す電流-電圧特性とその温度変化は、低次元クーロンブロッケードモデルで良く記述できた[1]。低温において、I-V 曲線は明確な閾値を持ち、閾値より低い電位における伝導度は測定限界以下であった。閾値より高い電位においては、インピーダンス測定におけるコール・コールプロットはきれいな半円状の曲線を示し、純抵抗と電極間の静電容量の並列回路で近似できることがわかった。

このシトクロム c ネットワークについて、温度 10K において振幅 0.1V の微弱信号にホワイトノイズを重ね合わせてシトクロム c /DNA ネットワークに入力した結果を図 3 に示した。ノイズを加えないときには、微弱信号の振幅は閾値以下であるので電流は流ない。ノイズの振幅を上げていくと、入力した微弱信号と同期した信号が現れ、その振幅が次第に大きくなった。入力信号と出力電流との関係を定量的に評価するために、相関係数を求めた。その結果、ノイズ振幅の増加とともに相関係数は大きくなるが、ある振幅値で極大となり、ノイズが大きくなり過ぎると相関係数は小さくなることが分かった (図 4)。このことから、ニューラルネットワークの基礎的要件である確率共鳴が起こっていることが明らかになった。また、相関係数の極大値は 0.9 に達していることから、電流のパスは複数あり、経路のばらつきによる平均化が有効に作用していることが推測される。これは、分子による自己組織化構造が回路として働いていることを示唆している。

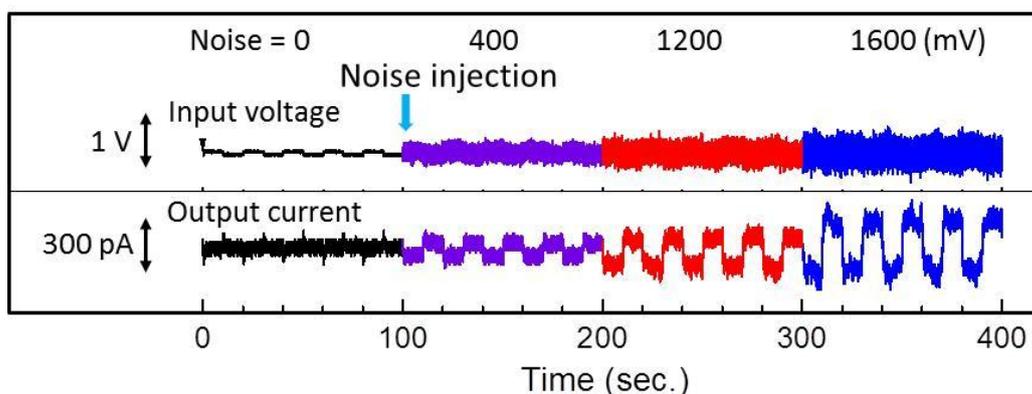


図 3. 入力電圧と出力電流の比較。ノイズの印加により、周期信号が出力される。

[1] Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa[‡], Fumihiko Yamada, Takayoshi Kuroda-Sowa, Tomoji Kawai, Takuya Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 9895–9899 (2012).

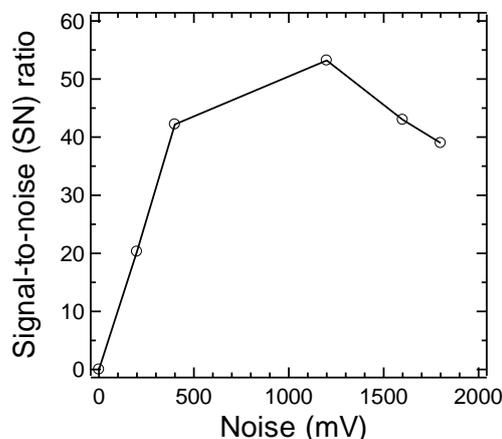


図 4. 相関係数のノイズ振幅依存性

長鎖 dihydrophenazine-TCNQ 錯体のアルキル鎖長による

集合特性と物性の制御

(九大院工¹, 九大 CMS², JST CREST³) 井口弘章¹, 君塚信夫^{1,2,3}

Controlling the Self-Assembly and Physical Properties of Lipophilic

Dihydrophenazine-TCNQ Complexes via Alkyl Chain Length

(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.¹, CMS, Kyushu Univ.², JST CREST³)Hiroaki Iguchi¹, Nobuo Kimizuka^{1,2,3}

【序】

ドナー分子とアクセプター分子の間に働く電荷移動(CT)相互作用は、分子の折り畳み構造^[1]や人工イオンチャンネル^[2]、ナノファイバー^[3,4]の形成をはじめとする超分子構造の構築において極めて重要な役割を果たしてきた。これら従来の CT 相互作用により形成される超分子集合体においては、ドナー分子からアクセプター分子への電荷移動度が小さく、また CT 吸収帯は可視光領域にある。一方、固体化学・固体物理の研究領域においては、テトラチアフルバレン-*p*-クロラニル(TTF-CA)に代表される交互積層型 CT 錯体が研究されており、電荷移動度の大きな CT 錯体の場合には、近赤外領域に CT 吸収帯が現れることが知られている。近年、CT 結晶の近赤外領域の吸収を利用した光電変換^[5]や、イオン性 CT 錯体結晶中の分子変位やコンフォメーション変化に由来する有機強誘電性^[6]に大きな注目が集まっているが、これらの研究はほとんどの場合、単結晶を対象とし、加工性や柔軟性が低い欠点があった。従って、超分子化学的手法を駆使して溶媒に可溶性 CT 錯体を合成し、その溶液中における集合特性・電子状態とそれを塗布した固体の電子状態との関係を明らかにすることは、基礎・応用両面から重要かつ喫緊の課題である。

【実験】

本研究では、分子のコンフォメーション変化によって大きな誘電異常を示すことが知られている CT 錯体、5,10-ジヒドロ-5,10-ジメチルフェナジン-2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(M₂P-Me₂TCNQ)^[7]に着目し、この類縁体として、長鎖アルキル基を有するドナー分子であるジヒドロフェナジン (DHP) 誘導体 DHP_n、(n = 1, 4, 8, 12, Fig. 1)と、強いアクセプターである TCNQ を 1:1 で複合化させた CT 錯体 DHP_n-TCNQ を合成し、その溶液・固体中における自己集合特性と電子状態について検討した。具体的には、DHP_n-TCNQ のトルエン溶液を調整し、UV-Vis-NIR スペクトルを測定した。また、キャスト膜についても同様に測定を行った。さらに、分子配列や電子状態の知見を得るために、キャスト膜の IR スペクトルの測定、DHP1-TCNQ·2MeCN の単結晶合成を行った。

【結果・考察】

DHP12-TCNQ のトルエン溶液の UV-Vis-NIR スペクトルを Fig. 2 に示した。複合化によって新たに 600 nm 付近と 1350 nm 付近に吸収帯が現れた。既知の結晶性 CT 錯体との比較から、これらはそれぞれ CT 錯体中の TCNQ⁻ の分子内遷移(ラジカルとしての吸収)と CT 吸収に帰属された。この吸収強度は高温ほど小さく、また可逆的な温度変化を示したことから、溶液中で中性分子と CT 錯体との間に平衡が存在していることが明らかになった。

この CT 吸収エネルギーは、トルエン溶液中ではほとんどアルキル鎖長に依存しなかった。一方、CT 吸収強度は鎖長に依存し、種々の濃度における CT 吸収の吸光度から求めた会合定数は $K(\text{DHP8-TCNQ}) < K(\text{DHP12-TCNQ}) < K(\text{DHP4-TCNQ})$ となった。

対照的に、キャスト膜の CT 吸収エネルギーは鎖長に依存して変化し、 $h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP8-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP12-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP4-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP1-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{in toluene})$ の順となった(Fig. 3)。即ち、溶液中の会合定数が小さいほど、固体の CT 吸収エネルギーは小さくなること明らかとなった。この原因は以下のように考えられる。

固体 IR スペクトルにおける TCNQ の C≡N 伸縮振動のシフトから、**DHPn-TCNQ** はイオン性 CT 錯体であった。このことは単結晶が得られた **DHP1-TCNQ·2MeCN** の構造解析結果からも裏付けられた。Torrance らの報告^[8]によれば、イオン性 CT 錯体の CT 吸収エネルギーは、

$$h\nu_{\text{CT}}^{\text{Ionic}} = (2\alpha - 1)(e^2/d) - (I - A)$$

で与えられる(α : マーデルング定数、 d : ドナー分子とアクセプター分子間距離、 I : ドナー分子のイオン化エネルギー、 A : アクセプター分子の電子親和力)。ここで、溶液中における会合定数の減少は、キャスト膜における積層分子間距離 d の増加をもたらすものと予想されるが、これは上式において CT エネルギーの減少と対応づけられ、観測結果と一致する。このように、長いアルキル鎖の導入は溶液中での高い溶媒和、固体状態における排除体積効果の増大をもたらし、鎖長に依存して CT 錯体の電子状態を制御可能なことが示された。

【参考文献】

[1] R. S. Lokey and B. L. Iverson, *Nature* **1995**, 375, 303. [2] S. Bhosale, S. Matile, et al. *Science* **2006**, 313, 84. [3] K. V. Rao, S. J. George, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4218. [4] Y. Haketa, H. Maeda, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10079. [5] J. Tsutsumi, T. Hasegawa, et al. *Phys.Rev.Lett.* **2010**, 105, 226601. [6] F. Kagawa, Y. Tokura, et al. *Nature Phys.* **2010**, 6, 169. [7] S. Horiuchi, Y. Tokura, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6757. [8] J. B. Torrance, V. Y. Lee, et al. *Phys.Rev.Lett.* **1981**, 46, 253.

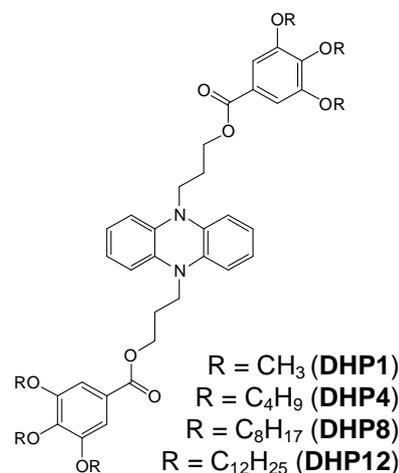


Fig. 1 DHP 誘導体の構造

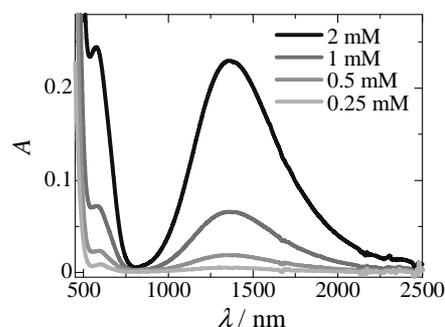


Fig. 2 DHP12-TCNQ のトルエン溶液の吸収スペクトル

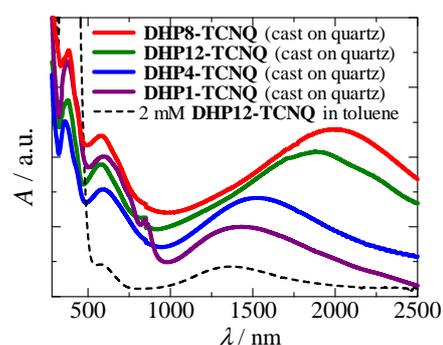


Fig. 3 DHPn-TCNQ のキャスト膜の吸収スペクトル

Anthracene-TCNQ の動的電荷移動相互作用と構造相転移

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

横倉 聖也¹、高橋 幸裕^{2,3}、長谷川 裕之^{2,3}、原田潤²、稲辺 保^{2,3}

Dynamical charge-transfer interaction and structural phase transitions in Anthracene-TCNQ

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

Seiya Yokokura¹, Yukihiro Takahashi^{2,3}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

Anthracene-TCNQ は、ドナーである Anthracene とアクセプターである TCNQ が face-to-face で積層した交互積層型電荷移動錯体であり、常温で $C2/m$ の空間群を有する。この構造から分子間の重なり積分を計算すると、Anthracene の HOMO、TCNQ の LUMO の対称性から、HOMO-LUMO 間で分子軌道の重なりがゼロになると考えられている。しかし、**図 1** に示すように、常温で、Anthracene 分子が大きく熱振動することで動的に電荷移動相互作用が生じ、ゼロトランスファーの状態と電荷移動相互作用のある状態が競合していると考えられる。更に、このような熱運動が低温まで持続することは不可能であり、温度低下に伴い、構造相転移が生じると期待できる。これまでの研究により我々は、145K および 164K における 2 つの 1 次相転移を DSC 測定により確認している (**図 2**)。更に本錯体を半導体層として、Au と Ag のキャリア注入効率の違いから整流特性を得るショットキー型ダイオードを作製したところ、常温と低温で、整流方向が逆転するという非常に興味深い結果が得られた。このことは、本物質の相転移が、熱運動の弱化による単純な構造変化だけではなく、電子構造やバンド構造も大きく変化する複雑な構造相転移で

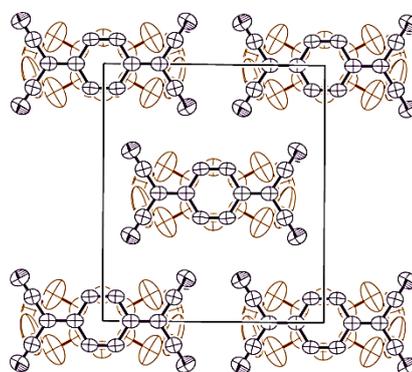


図 1 常温の結晶構造

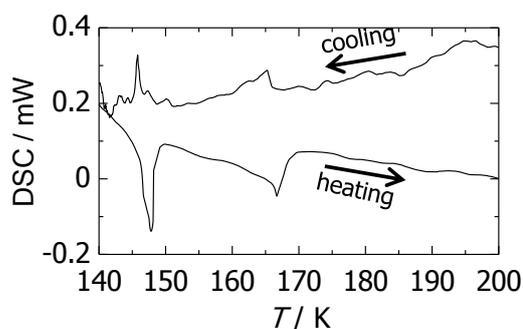


図 2 DSC 測定

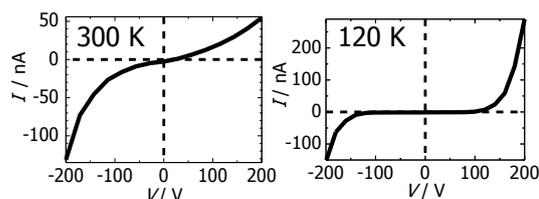


図 3 電流-電圧特性

あることが示唆される。

本研究では、Anthracene-TCNQ の低温での結晶構造、電子構造を詳細に検討し、本物質の構造相転移の描像を明らかにすることを目的としている。

【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Anthracene-TCNQ 単結晶を作製した。得られた結晶を用いて、150 K 及び 120 K で X 線構造回折を行ったところ、2 つの構造相転移が確認された。図 4 に本錯体の構造相転移の描像を模式的に示した。常温では空間群が $C2/m$ であり Anthracene が大きく熱振動している一方、150 K では $P2_1/a$ に転移していた。また、Anthracene 分子の振動の平衡位置の変化と、振動の弱화가認められ、HOMO-LUMO 間の相互作用のある電子構造に転移したことがわかる。続いて、120 K で X 線構造解析を行ったところ、空間群が $P-1$ に転移しており、この温度では Anthracene 分子の振動は止まっていた。また、このセルには分子の重なりが異なる 2 つの非等価なカラムが存在していることがわかった。TCNQ の結合長の geometry から各カラムの電荷移動量を算出したところ、それぞれ 0.38 と 0.66 となっており電荷移動量が大きく異なる TCNQ がそれぞれ独立なカラムを形成し、結晶内に秩序をなして配列していることが明らかとなった。

図 3 に示した整流方向の逆転を考慮すると、常温においては、銀電極のフェルミ準位が伝導帯に整合しており電子の注入効率が高く整流効果が得られているが、120 K では整流方向が逆転、すなわち、金電極からの相対的な電子の注入効率が高くなっていると考えられる。すなわち、120 K ではイオン性の寄与の増大に起因してバンド構造が大きく変化していることが示唆される。このように、非常に弱いドナー分子である Anthracene を用いているにも関わらず、低温で部分的なイオン性の相へと転移していることが示唆された。

本講演では本錯体の特異な転移現象のメカニズムとその描像について詳細に議論する。

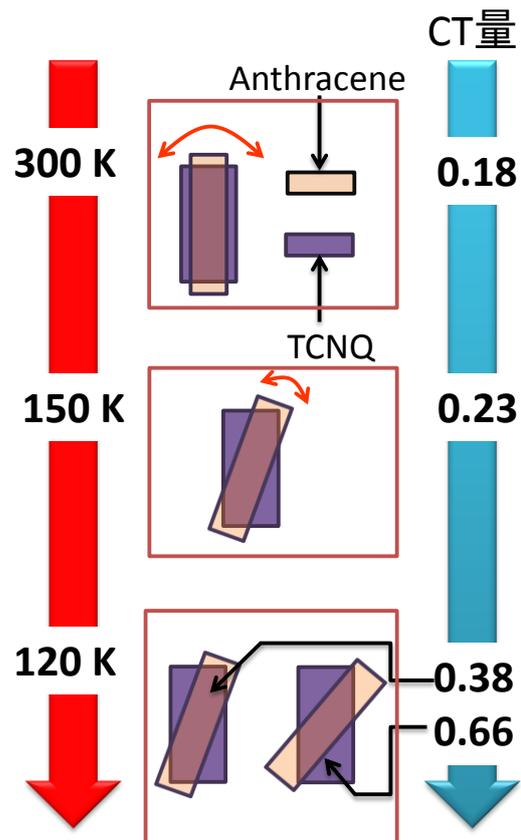


図 4 構造相転移の模式図

分子結晶接触界面へのキャリア注入

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)○高橋 幸裕^{1,3}、横倉 聖也²、中川 裕貴²、三笠 仁裕¹、
長谷川 裕之³、原田 潤¹、稲辺 保^{2,3}

Carrier doping to contact interface of molecular crystals

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)Yukihiro Takahashi^{1,3}, Seiya Yokokura², Yuki Nakagawa², Tomohiro Mikasa¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で混合することで電荷移動錯体 TTF-TCNQ となり、結晶中で部分的に電荷移動した TTF と TCNQ がそれぞれ 1 次元伝導カラムを形成する。その結果、本物質は室温で 300 S cm^{-1} という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされ [1]、基礎科学や産業の分野においても注目を集めている。これまでに我々は、この測定の再現性を確認し、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行ってきた。その結果、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面には、長さ 100~500 nm、幅 20~100 nm の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長していることが AFM 像より明らかとなった (図1左)。しかしながら、図からも明らかのように TCNQ 結晶表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶は、結晶間のネットワークを持たず、この TTF-TCNQ 結晶のみが高伝導化の起源ではないことが示唆された。そこでラマン分光により、この表面をより詳細に解析したところ TCNQ⁻¹ ラジカルの存在が確認され、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と中性 TCNQ 結晶表面に生成した TCNQ⁻¹ によるものであることを明らかにした。[2]

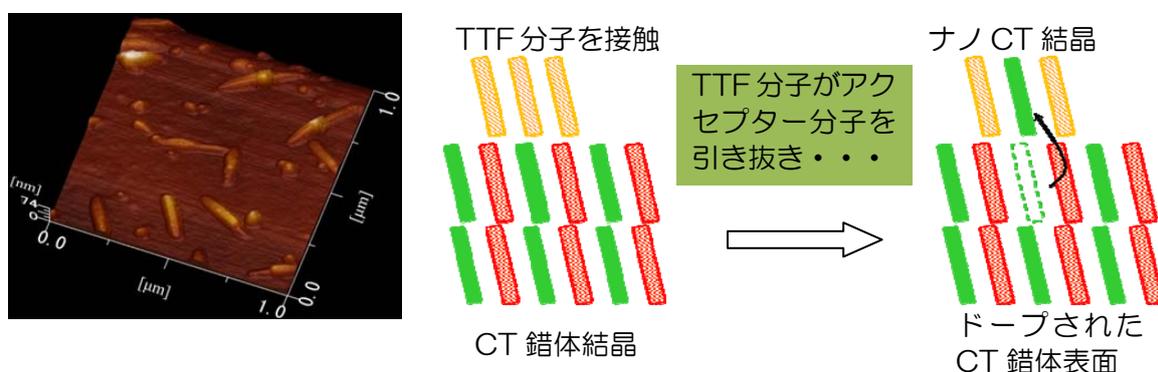


図1 TTF 結晶を接触させた TCNQ 結晶表面 (左) と電荷移動錯体上に TTF 結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図 (右)

我々は、この2つの高伝導化の起源について、各種実験を行なった。まず、ドナー分子と

アクセプター分子からなる電荷移動錯体結晶表面に TTF 分子を接触させることで、その結晶表面に①TTF をドナーとしたナノサイズの電荷移動錯体結晶が得られることが期待できる(図 1 右)。また、このナノ結晶の成長は、TTF 分子の蒸気圧の高さに起因していると考えられる。そのため、蒸気圧の低いフタロシアニンニッケル(NiPc)を用いることで、②キャリア注入のみの界面の伝導特性を観察可能であると考えた。

【実験・考察】

まず①の TTF 分子と接触させ、表面にナノサイズの電荷移動錯体結晶を成長させる試みとして、TCNQ を構成分子とする電荷移動錯体 Anthracene-TCNQ を用いた。本錯体は非常に弱い電荷移動相互作用で錯形成した交互積層型の錯体であり CT ギャップは 1.5 eV、常温で比抵抗が 1 GΩ cm 以上の絶縁体である。本錯体に TTF を接触させたところ、表面の面抵抗は、20 kΩ/sq まで低抵抗化した。ラマン分光と AFM 測定により、接触表面の状態を解析したところ、Anthracene-TCNQ 単結晶上に長さ 20~30 nm の TTF-TCNQ の針状微結晶が並行に成長していることが確認された。更に、このようにして得られた TTF-TCNQ ナノ結晶の電気伝導度の温度依存性は、バルクのものとは異なる挙動を示していた。

次に②のキャリア注入のみの高伝導化を目的とした実験では、ドナー分子として NiPc とアクセプター分子として F₂TCNQ を用いた。両単結晶を常温・常圧にて貼り合せ、その接触界面の面抵抗の温度依存性を測定したところ、200K~300K の温度領域で、温度低下に伴い抵抗も低下する挙動を観測し、TTF と TCNQ とは、異なるドナー・アクセプター結晶の組み合わせにおいても金属的な界面の作製に成功した。これらの高伝導化、および金属的な挙動の起源を観察するために、NiPc と F₂TCNQ の混合粉末をもちいて、赤外分光測定を行った。その結果、TTF と TCNQ の混合粉末では、TCNQ⁻¹に加えて、電荷移動錯体 TTF-TCNQ に由来する TCNQ^{-0.59} のピークも確認されていたのに対し、NiPc と F₂TCNQ の混合粉末中では、F₂TCNQ⁻¹ のみのピークを確認した。つまり、この結果から NiPc と F₂TCNQ 接触界面では、キャリア注入のみが行われていることが示唆されている。本講演では、TTF を接触させた電荷移動錯体結晶表面の電子状態とその輸送特性について、また NiPc と F₂TCNQ の接触界面の電子状態について詳細に議論する。

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).

[2] Y. Takahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

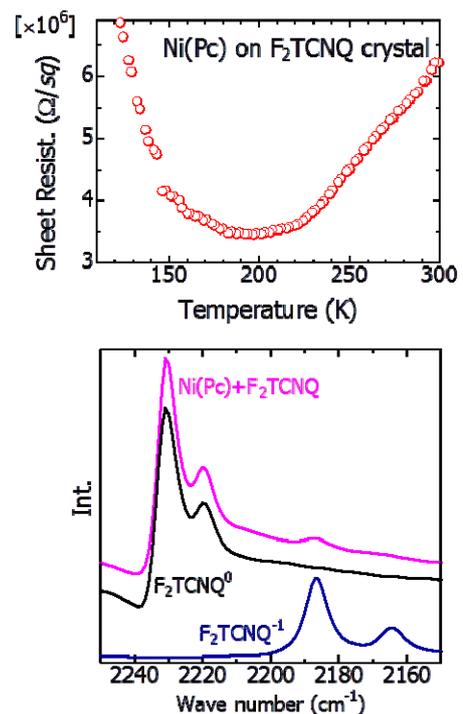


図 2 NiPc と F₂TCNQ 単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性 (上) と混合粉末の IR スペクトル (下)

BEDT-TTF 系新規電荷移動錯体結晶の作製法および物性

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

中川 裕貴¹, 高橋 幸裕^{2,3}, 長谷川 裕之^{2,3}, 原田 潤², 稲辺 保^{2,3}

The synthesis and physical properties of the BEDT-TTF system novel charge transfer complex crystals

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

Yuki Nakagawa¹, Yukihiro Takahashi^{2,3}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

これまでに我々は、電子供与性（ドナー）分子 ET と電子受容性（アクセプター）分子 F₂TCNQ からなる有機 Mott 絶縁体 ET-F₂TCNQ 電荷移動錯体に対し、ドナー分子である TTF を接触させることでその接触界面が 10³ 倍もの高伝導化を示すことを明らかにしてきた。またその表面状態を詳細に調べた結果、TTF の接触により結晶表面において TTF-F₂TCNQ が固相反応により形成され、対となる F₂TCNQ を失った中性の ET が結晶表面に生じたことにより高伝導化が生じていることを明らかにした。これは、TTF がクーロン力により、結晶化した錯体中からアクセプター分子を引き抜き、錯体表面にキャリアを注入していることを示唆しており、我々は、本手法が分子結晶への新しいドーピング技術と成り得ると期待している。そこで、我々は ET-F₂TCNQ の系と同様、TTF 接触を目的とし、イオン性の強い ET 系錯体の構造と物性について研究を行っている。

注目したアクセプター分子は Cl₂TCNQ、DDQ であり、どちらも強いアクセプター分子として知られている。しかし、一般に強ドナー性分子と強アクセプター性分子から成るイオン性錯体は、単結晶の作製が困難であり、本研究の対象物質も単結晶の構造および基礎物性が報告されていないのが現状である。そこで、本研究では、これらの新規電荷移動錯体の結晶成長方法を開発し、基礎物性について詳細に調べた。

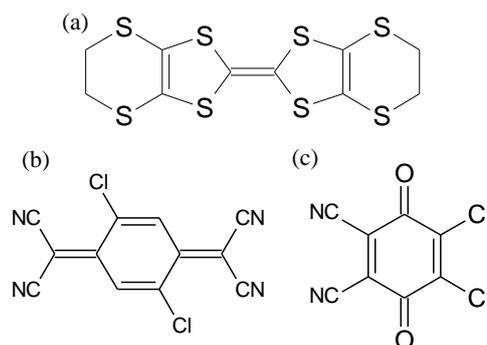


図1 (a) ET 分子 (b) Cl₂TCNQ 分子
(c) DDQ 分子

【実験・考察】

結晶成長は、ドナー溶液の入った 300 mL 二口フラスコとアクセプター溶液の入った 50 mL 滴下ロートを図2のように固定し行った(どちらもクロロホルムの均一溶液)。アクセプター溶液をゆっくり滴下することで、通常の拡散法によって得られるよりも大きな(ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂、(ET)(DDQ)錯体単結晶が得られた。また、DDQ の系

では劣化を防ぐため遮光状態で結晶作成を行った。

(ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂ 錯体は暗緑色針状結晶であり、溶媒のクロロホルムを含む構造をとることが明らかとなった。また、結晶学的に独立な 2 種の ET 分子が確認され、+0.5 価の ET(A)、+1 価の ET(B)が…AABAAB…と π スタックしている Charge order の系であることが明らかとなった。また、ET の side-by-side 方向の S…S 距離が 3.432 Å と短く、分子面方向での π - π 相互作用が強いことが示唆された。また、IR 測定から、-1 価の Cl₂TCNQ のピークが観測された。電気伝導度測定は結晶成長方向に対応する b 軸方向において直流 4 端子法で行い、室温比抵抗は 10^{-2} Ωcm と非常に低く、また 250 K 付近まで金属的な挙動を示し、この高い電気伝導性は 0.5 価の ET 分子の side-by-side 方向に起因するものであることが示唆された。

また、(ET)(DDQ)錯体は褐色の板状晶であり、IR 測定から、-1 価の DDQ のピークが観測されたため、完全電荷移動をしている錯体であることが明らかとなった。電気伝導度測定は結晶成長方向に対応する a 軸方向において直流 2 端子法で行い、室温比抵抗は 10^5 Ωcm であり、熱活性型の温度依存性となった。また、その活性化エネルギーは 0.185 eV であった。

本講演ではこれらの錯体の基礎物性について詳細に報告すると共にこれらの単結晶へ TTF を接触させた接触界面の電気物性についても報告する予定である。

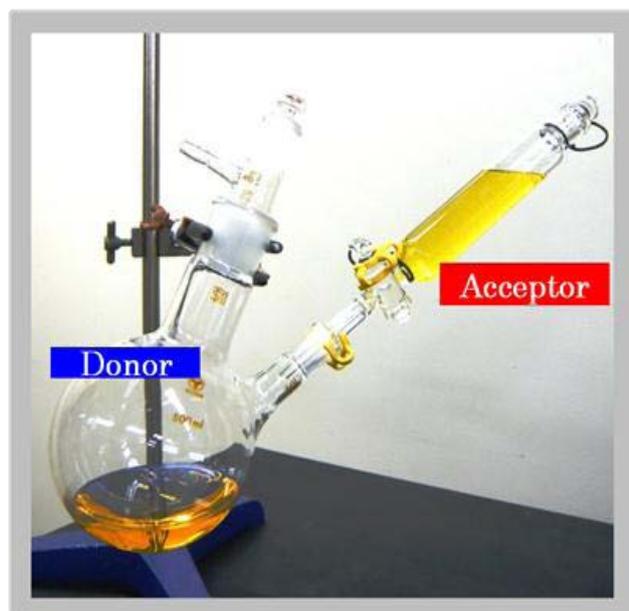


図2 新規結晶成長方法

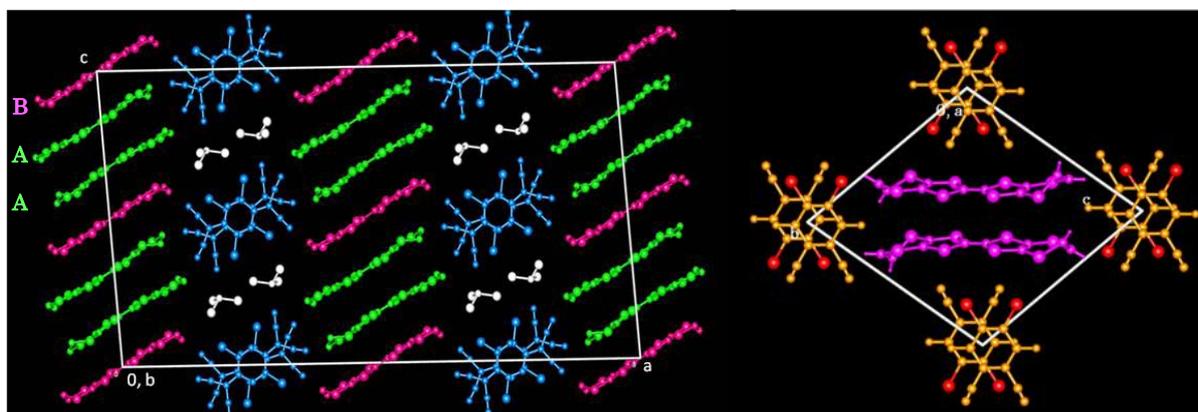


図3 (ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂ 構造 (左)、(ET)(DDQ)構造 (右)

電荷秩序を有する環状チアジラジカル錯体の結晶構造と伝導特性

(名大院理¹, 名大物質国際研², CREST³) 松浦恭平¹, 水津理恵²,
阿波賀邦夫^{2,3}, 仁科靖生¹, 岡崎竜二¹, 寺崎一郎¹

Crystal structures and conducting properties of charge-ordered thiazyl radical complexes

(Graduate School of Science, RCMS and CREST, Nagoya Univ.) Kyohei Matsuura, Rie Suizu,
Kunio Awaga, Yasuo Nishina, Ryuji Okazaki, Ichiro Terasaki

【序】

Naphto(1,2-*d*: 6,5-*d'*)bis(1,2,3)dithiazole (NT, 図1) は TTF と同程度の酸化電位を有し、様々な陰イオンやアクセプター分子と電荷移動錯体を形成する。我々はこれまでに NT と MCl_4^- ($M = Ga, Fe$) との 3:1 塩が結晶中で三次元的な電荷秩序を有していること、またその電流一電圧特性が室温、低電場の温和な条件下においてオームの法則に従わない非線形伝導を示すことを報告してきた[1]。今回、我々は新たに AuI_2^- を対イオンに用いた電荷移動錯体 $NT_5[AuI_2]_4$ を合成し、対イオンが構造や物性に与える影響を調べた。また非線形伝導の原因の一つとして考えられているジュール熱の寄与を見積もるため、電流下でのサンプル温度の上昇を考慮した伝導度測定を行なった。

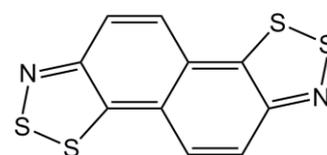
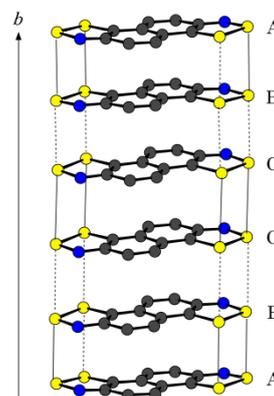


図1 NTの分子構造

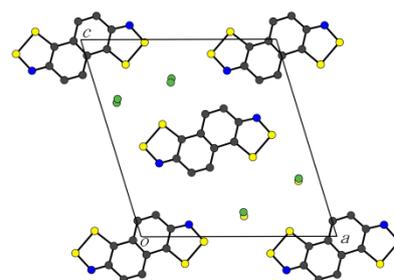
【実験】

NTは既報の方法[2]により合成した。 $NT_5[AuI_2]_4$ は支持電解質として $TBA \cdot AuI_2$ 塩を、溶媒として 1,2-ジクロロエタン:二硫化炭素=1:1 溶媒を用い、電解法により作成した。電流一電圧特性はジュール熱による温度上昇を極力防ぐため、パルス電流(パルス間隔: 500 ms, 印加時間: 50 ms, 遅延時間: 20 ms)を掃引して測定した。一方、サンプル温度を考慮した伝導度測定では、直流電流を印加した状態で、サーモグラフィを用いてサンプル温度を直接測定した。



【結果および考察】

図2に 173 Kにおける X線結晶構造解析の結果を示す。単位格子内には 5つの NT 分子と 4つの AuI_2 分子が存在し、分離積層型の構造を形成していた。NT 分子は π - π 相互作用により、*b* 軸方向に積層しており、図2に示すような S...S 近接を持っていた。また AuI_2 分子も *b* 軸方向へ一次元鎖を形成し、NT の各カラ

図2 $NT_5[AuI_2]_4$ の結晶構造

ムの間に存在し、S-I および S-Au 間で van der Waals 半径の和よりも短い近接が見られた。一般にチアジラジカルの電荷は結晶中の S-S もしくは S-N 結合長から求めることができ、NT の場合は電荷と S-N 結合長の間に負の相関がある[1]。その関係より $\text{NT}_5[\text{AuI}_2]_4$ について各 NT の電荷を求めると図 2 中 A, B, C で示す NT はそれぞれ +0.6, +0.8, +0.9 となり、結晶を通して一次元的な電荷秩序を有していることがわかった。

抵抗率は室温において $\sim 15 \Omega\text{cm}$ と比較的低い値を示し、電荷秩序の存在から予想されるような半導体的な挙動を示した。電流-電圧測定では図 3 に示すように NT_3MCl_4 の場合と同様、室温、低電場 ($T = 296 \text{ K}$, $E_T = 80 \text{ Vcm}^{-1}$) の温和な条件下で負性抵抗が観測された。一方、直流電流下でのサンプル温度測定では電力値に比例した温度上昇が観測されたが、 $J = 70 \text{ Acm}^{-2}$ の際でも温度上昇は 25 K 程度であり、電流印加によるサンプル温度の上昇はそれ程大きくないことがわかった。図 4 に抵抗率の温度依存性を示す。グラフから明らかなように、サンプル温度上昇の寄与を補正した場合においても、サンプルの抵抗率は電流密度に依存し、変化していることがわかる。また、各電流密度において、アレニウスプロットをとり活性化エネルギーを求めると、電流値が大きくなるにつれて活性化エネルギーが減少し、 $J = 50 \text{ Acm}^{-2}$ において元の 50% 以下になった。

以上の結果から NT 錯体の非線形伝導について以下のようなことが示唆される。電流を印加するとジュール熱によりサンプル温度が上昇するため、抵抗率は小さくなる。しかし、サンプル温度の上昇の寄与を補正した後も、抵抗率が電流密度に依存することから、電流印加によって、電子構造自体も変化していることが考えられる。さらに、電流印加によって活性化エネルギーが下がることから、電流印加後の電子状態は相対的にエネルギーギャップが小さな状態であり、そのため低温ほど非線形伝導が顕著になる。当日は圧力下での伝導度測定や磁気測定の結果を示すとともに、 NT_3MCl_4 との比較から、構造と物性の関係について議論する。

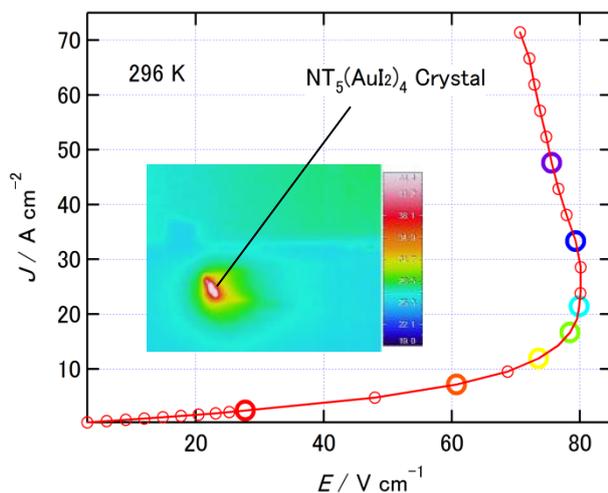


図 3 $\text{NT}_5[\text{AuI}_2]_4$ の電流-電圧特性(太丸はそれぞれ図 4 の電流密度に対応)。Inset は 296 K , 70 Acm^{-2} におけるサーモグラフィ画像

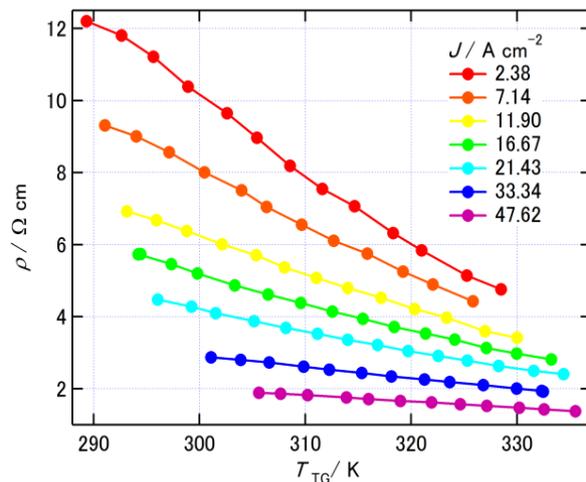


図 4 各電流密度における抵抗率の温度依存性

[1] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4516 (2006).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998).

新規フェノール類を用いた PCET 活性錯体の合成 および電子状態に関する研究

(阪大院理) 磯貝和生, 平尾泰一, 齋藤徹, 松本幸三, 蔵田浩之, 久保孝史

Studies on synthesis and electronic state of PCET complexes based on new phenols

(Osaka Univ.) Kazuki Isogai, Yasukazu Hirao, Toru Saito, Kozo Matsumoto,
Hiroyuki Kurata, Takashi Kubo

【序論】PCET(プロトン共役電子移動)は電子の移動にプロトンの移動が連動する現象であり、生体内での電子伝達経路(光化学 II^[1]など)や水の酸化還元に関与していると考えられている。また一方でキノイドロン錯体に圧力を印加した際に起きる相転移にも PCET が関与している^[2]とされ、分子性導体の機能開拓においても興味深い現象である。

当研究室ではフェノール・フェノキシラジカル間の分子間 PCET に着目し、非常に安定なアリールオキシラジカルを用いて PCET を研究している。これまでに AO ラジカルとそのアルコール体を用いることで PCET 反応の遷移状態と予測された構造^[3]に酷似した水素結合錯体を結晶として単離することに成功した(Figure 1)。水素結合距離が若干長かったものの、磁気秩序を駆動力とした PCET の発現を実験的に確認した。

このように我々は水素結合錯体を結晶として単離し、PCET 活性となる構造、電子状態を調べてきた。本研究では上記の AO ラジカルの系よりも容易に PCET 活性とできるような水素結合錯体を構築すべく、主骨格がベンゾジチオフェンであるアリールオキシラジカル、BDTO ラジカルを設計、合成した(Figure 2)。また、置換基の異なる数種の誘導体を合成し、比較検討した。

【結果と考察】BDTO ラジカル誘導体とそれぞれ対応するアルコール体を混ぜて塩化メチレン・ヘキサンの混合溶媒系から再結晶することで、それぞれの BDTO ラジカル誘導体に対応する水素結合錯体が結晶として得られた。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では AO ラジカルの系と同様なラジカル：アルコール = 1 : 1 の二量体となる水素結合錯体であったが、

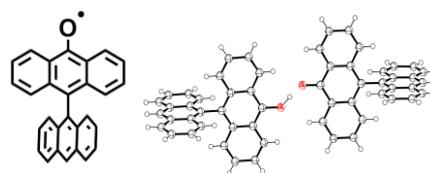


Figure 1. AO ラジカル及び
AO ラジカルの水素結合錯体

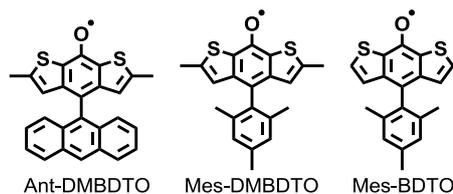


Figure 2. BDTO ラジカル誘導体

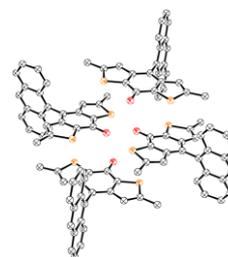


Figure 3. Ant-DMBDTO
ラジカルの水素結合錯体

Ant-DMBDTO の系ではラジカル：アルコール = 1 : 3 の四量体となる水素結合錯体であった (Figure 3)。それぞれの水素結合距離を右に示す。また、磁化率測定から二量体及び四量体間では互いに相互作用をほとんどしていないことがわかった。

	水素結合距離 / Å
Ant-DMBDTO	2.56, 2.87
Mes-DMBDTO	2.83
Mes-BDTO	2.66

水素結合周辺の電子状態を調べるために温度可変 IR 測定を実施した。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では温度を変えても C=O 伸縮の吸収位置に変化は見られなかった。一方で Ant-DMBDTO の系では温度を変えると C=O 伸縮の吸収位置に変化が見られた (Figure 4 上図の点線の四角)。また Ant-DMBDTO の系のみが OH 伸縮にかなりの低エネルギーシフトを示し、さらにサイドバンドを与えた (Figure 4 下図の点線の四角)。

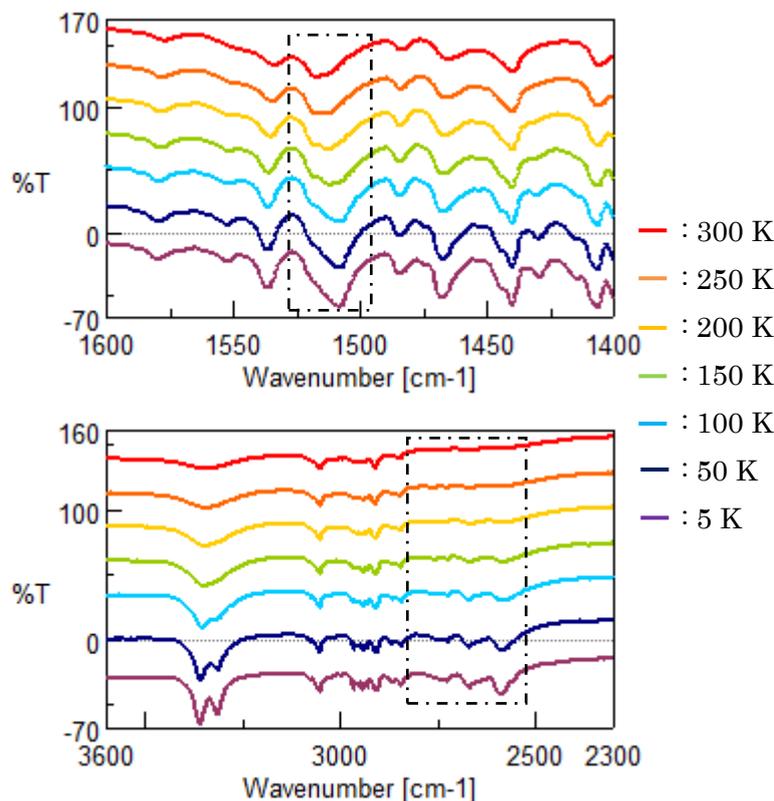


Figure 4. Ant-DMBDTO の系の温度可変 IR

同じく水素結合部の水素原子の位置を知るために 200 K

及び 100 K の X 線回折から得られた差フーリエ図を観察した。Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系では温度によらず、酸素原子間に 2 つの水素原子のピークが見つかった。つまり水素原子がどちらか一方の酸素原子寄りに局在していることがわかった。一方、Ant-DMBDTO の系では温度を下げた時(200 K→100 K)、差電子密度の分布は 2 つのピークから 1 つのピークへと変化し、水素原子が非局在化した可能性が示唆された。

以上の Ant-DMBDTO の系に関する IR スペクトルの変化及び差フーリエ図の結果から、Ant-DMBDTO の系は温度低下に伴い PCET 活性状態へと変化した可能性がある。また Mes-DMBDTO 及び Mes-BDTO の系との比較から、水素結合距離もしくは分子の配置が PCET 活性化のキープポイントであることが推察される。本討論会ではそれぞれの水素結合錯体の構造、磁化率測定、温度可変 IR 測定及び差フーリエ図の結果について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Curtis W. Hoganson and Gerald T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953-1956.
- [2] K. Nakasuji *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1862-1864.
- [3] James M. Mayer *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142-11147.

ハロゲン化スズペロブスカイト化合物の電子物性

(北大院理¹, JST-CREST², 北大院総化³)長谷川裕之^{1,2}、大崎剛³、工藤勇³、Giancarlo S. Lorena³、高橋幸裕^{1,2}、原田潤^{1,2}、稲辺保^{1,2}

Electronic Properties of Tin halide perovskite compounds

(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²)Hiroyuki HASEGAWA^{1,2}, Tsuyoshi, OSAKI¹, Yu KUDO¹, Giancarlo S. LORENA¹, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2}, Jun HARADA^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}

機能の宝庫とも呼ばれるペロブスカイト化合物は、例えば超伝導体や誘電体など、構成元素の置換によって電子構造の制御が容易な化合物である。なかでも金属ハロゲン化物ペロブスカイト (図1) は概ね有機溶媒等に可溶で、デバイス作製等の応用面でも注目されている。これまでに我々は例外的に高伝導性を示すヨウ化スズ系有機・無機ハイブリッドペロブスカイト化合物について自発的ドーピングが高伝導性の起源であることを明らかにし、また、ヨウ化鉛との混晶化では、組成の不均一性に由来すると考えられる整流効果を報告した^{1),2)}。これらの物性の起源となる材料の設計指針の解明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への応用上重要である。

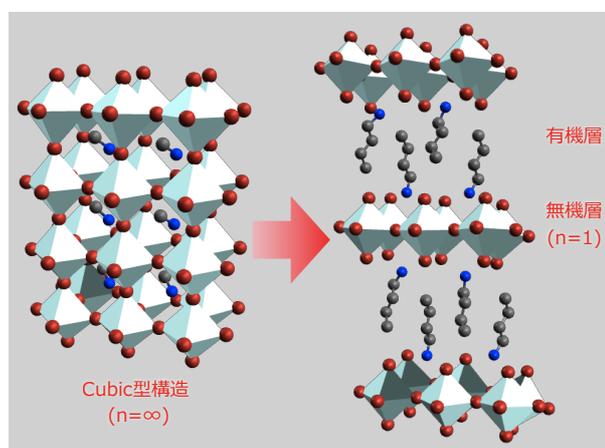


図1: Cubic型および層状ペロブスカイト構造

本研究では、無機層のハロゲン原子の違いによる電子構造への効果を検討するため、ヨウ化スズ系に加え、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。

1. ハロゲン化スズ立方晶ペロブスカイト

対象としたペロブスカイトはメチルアンモニウムハロゲン化スズ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnX}_3$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$))である。これらの材料はエタノール中で加熱溶解後、徐冷することで得た。

これまでのバンド構造の研究では、ヨウ化物系のバンドギャップは0.37 eVであり、臭化物系では1.04 eVであることが報告されている^{1),3)}。しかし、ヨウ化物系は自発的ドーピングにより金属的挙動を示し、一方臭化物系は自発的ドーピングの効果はほとんどなく、室温で $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ と電子構造と矛盾しない電子物性を示す。ヨウ化物系、臭化物系それぞれの結晶構造は同形であるため、結晶構造を維持したまま原子をヨウ素に一部置換することが可能であり、ヨウ素置換量を変化させることでバンドギャップの調節と自発的ドーピングが可能になると期待される。そこで、臭化スズ系にヨウ素の添加を試みたところ、結晶構造解析では混晶でも同一の空間群の結晶が得られ、図2のようにヨウ素の添加によって格子の伸長が見られ

た。拡散反射スペクトル測定（図3）ではヨウ素の置換率の増加によるバンドギャップの縮小が観測された。臭素100%の結晶ではバンドギャップは約1eVと見積もられ、バンド計算の結果と一致している。また、ヨウ素16%ではバンドギャップの減少が見られた。更なるヨウ素の置換によってヨウ化スズ系で見られる自発的ドーピングに由来すると考えられる吸収も現れており、臭化スズと比較し高伝導性が期待される。実際電気伝導度はヨウ素の添加によって比抵抗値が下がる傾向が確認されており、ヨウ素の添加によってヨウ化スズ系に見られる自発的ドーピングが起きているものと考えられ、更なる人為的ドーピングも可能になるかもしれない。

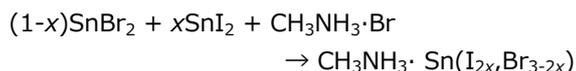
2. ハロゲン化スズ層状ペロブスカイト

前回の報告ではフェネチルアンモニウム（PEA）を有機カチオンとする臭化スズ層状ペロブスカイト材料の合成と構造について報告した。

自発的ドーピングによる高導電性については、立方晶ペロブスカイトにおいてホール効果測定によりキャリア数が見積もられ、電子特性と矛盾ない結果を報告した⁴⁾。今回、立方晶より単結晶が不安定なヨウ化スズ系層状ペロブスカイトにおけるキャリア数見積もりの試みについても報告する予定である。

これらのハロゲン化スズ系有機-無機層状ペロブスカイト材料の開発、及び構造と電子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。



ハロゲン原子に対するヨウ素原子の割合 (2x/3)	0%	16%	33%	50%	100%
a軸長	5.901(1)	5.959(0)	6.092(1)	6.094(1)	6.243(1)

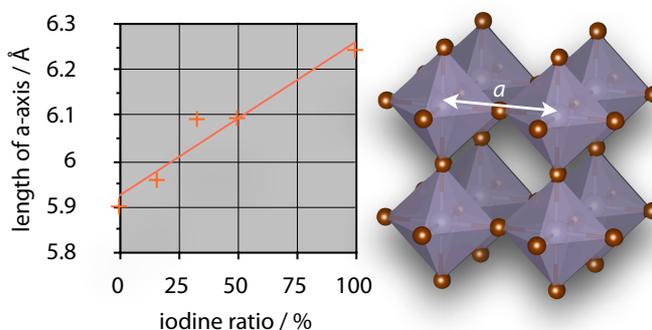


図2：臭化スズ立方晶ペロブスカイトへのヨウ素添加による格子定数の変化

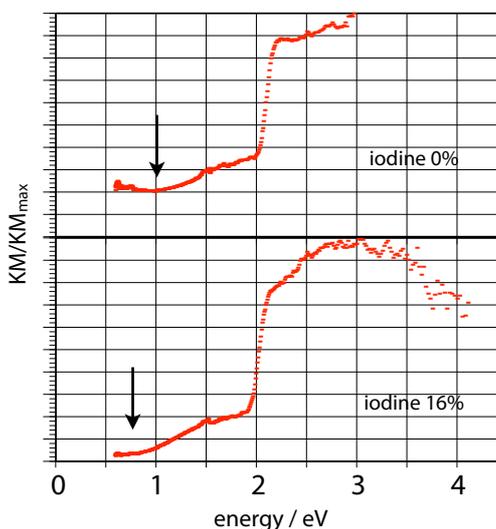


図3：臭化スズ立方晶ペロブスカイトへのヨウ素添加による拡散反射スペクトルの変化

- 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) F. Chiarella, et. al., *Phys. Rev. B.*, 2008, 77, 045129.
- 4) 高橋由香利 分子科学討論会2011 2C02 (2011).