

4C12

# 水素吸蔵配位高分子における吸着水素の構造及び ホスト-ゲスト相互作用評価

(理化学研究所<sup>1</sup>, 九州大院・理<sup>2</sup>, 大阪府立大院・理<sup>3</sup>, 島根大院・総合理工<sup>4</sup>)

小曽根崇<sup>1</sup>, 堀彰宏<sup>1</sup>, 加藤健一<sup>1</sup>, 大場正昭<sup>2</sup>, 久保田佳基<sup>3</sup>, 田中宏志<sup>4</sup>, 高田昌樹<sup>1</sup>

## Investigation of the H<sub>2</sub> Adsorption Sites and the Host-Guest Interplay in H<sub>2</sub> Storage Coordination Polymer

(RIKEN<sup>1</sup>, kyusyu Univ<sup>2</sup>, Osaka Prefecture Univ<sup>3</sup>, Shimane Univ<sup>4</sup>)

Takashi Kosone<sup>1</sup>, Akihiro Hori<sup>1</sup>, Kenichi Kato<sup>1</sup>, Masaaki Ohba<sup>2</sup>, Yoshiki Kubota<sup>3</sup>, Hiroshi Tanaka<sup>4</sup>, Masaki Takata<sup>1</sup>

【緒言】本研究は、構造設計の容易な物質系であるホフマン型配位高分子を研究対象として、水素分子吸着による分子間相互作用の検討を行っている。物理吸着の機能を支配する要因である「ホスト-ゲスト相互作用」を詳細に調べることで、水素分子吸着に適した「ホスト-ゲスト相互作用」を持つホスト構造に関する知

見を得ることを目的とする。微細な分子間相互作用である水素分子吸着には、微細な細孔構造のコントロールが必要である。優れた構造制御が可能なホフマン型配位高分子は細孔構造の精密な設計に適している。前年度は、ホフマン型配位高分子の中でも、対称性の高い細孔空間を有するFe(pz)[Pd(CN)<sub>4</sub>] (**1**) (pz = pyrazine) (図1)について、水素吸着に成功し、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を利用したマキシマムエントロピー法(MEM)による吸着水素の直接観測について報告した。本講演では、MEM 電子密度情報を基にした、静電ポテンシャル可視化法<sup>2</sup>による、原子・分子

間の静電相互作用を直接観測及びガス吸着状態でのラマンスペクトル測定による、細孔内部の吸着水素の状態及びホスト-ゲスト相互作用についての検討を発表する。

【実験】錯体**1**について、水素ガス加圧状態及び、ゲスト分子脱着状態での*in-situ*放射光粉末X線回折測定を行った。実験から得られた回折データについて、プログラムENIGMA<sup>3</sup>を用いてリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 $F_{obs}$ を用いて、MEM解析を行い、結晶格子内の電子密度分布図を得た。この電子密度情報を基にして、電子によるクーロンポテンシャルを導き、さらに原子パラメータとEwald法を用いることで原子核によるクーロンポテンシャルから求めることで空間内の静電ポテンシャルを算出した。

【結果・考察】

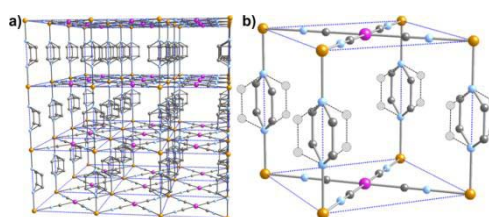


図1 {Fe(Pz)[Pd(CN)<sub>4</sub>] (**1**)の結晶構造<sup>1</sup>

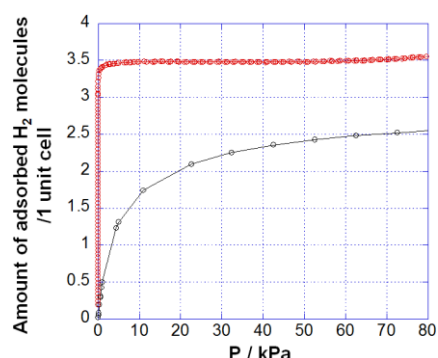


図2 錯体**1**における水素分子の吸着等温線 (red: 20 K, black: 77 K)

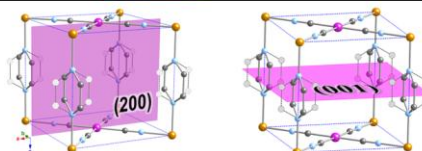
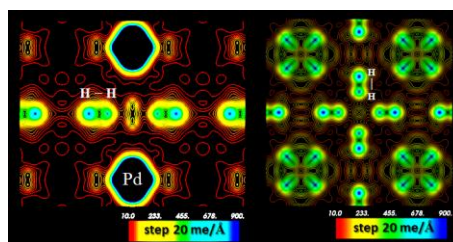


図3 錯体**1**の吸着状態における MEM 電子密度分布図(左図:(200),右図:(001))

20 K及び65 Kにおける水素ガスの等温吸着測定の結果を示す(図2)。20 Kでは特に低圧下で急峻な吸着量の増加が見られた。

水素分子吸着状態におけるMEM電子密度分布図を示す(図3)。等電子密度面から、水素分子の存在が確認できた。電子密度の形から吸着水素分子は細孔内部において、動きが制限された状態で保持されていることが分かる。次に、この吸着水素に由来する電子密度分布の範囲内の総電子数を計算した。結果、Rietveld解析による占有率及び、等温吸着測定の結果と非常に良い一致を示した。

細孔空間内部の状態を、より詳しく知るために、MEM電子密度情報から、静電ポテンシャル解析を行った。脱着状態における静電ポテンシャルを図4に示す。細孔空間内部において、局所的にポテンシャルエネルギーの低い空間が存在していることが分かった。この空間は平面四配位のPd<sup>2+</sup>のアキシアル位のオープンメタルサイト(OMS)によるクーロン力によって生じたものと思われる。

細孔内の吸着水素の状態について、さらに情報を得るために、吸着前後におけるラマンスペクトル測定を行った。結果、吸着状態において、325 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピークが新しく出現した(図5)。この領域には水素ガスの回転スペクトルが存在している。しかしながら、水素の気体状態においては4本の異なる回転スペクトルが存在するのに対して、錯体1では、1本しか観測されなかった。よって、吸着水素は細孔内部において、回転が制限されていることを示唆しているものと思われる、MEMで観測された。また、水素分子の振動モード(4150 cm<sup>-1</sup>付近)が確認できなかった。これは、フレームワークに吸着することによって、対称性が変化したために、ラマン不活性になったためと考えられる。新しく出現したピークが吸着水素のモードによるものかを確認するために、現在、重水素を吸着させてラマンスペクトル測定を行っている。当日、その結果も併せて報告する。

以上から、細孔内部の吸着水素の状態についての情報を得ることに成功した。さらに、脱着状態では、細孔内部に吸着に適した局所的な空間を実験的に可視化することに成功した。しかし、実際に水素を吸着させると、その空間から離れた位置に存在していることも分かった。このことは、OMSサイトの静電相互作用が弱いことを示唆している。

現在、水素吸着状態における静電ポテンシャル解析を行っており、なぜ、脱着状態で存在した安定なサイトに水素が吸着しないのかについて、検討を行っている。考えられる理由の一つとして、現在の吸着位置は立体反発が少なく、かつ吸着量が最大となる充填であるためと思われる。よって、OMSサイトの相互作用をさらに強くし、さらには、細孔内で水素分子同士が相互作用するような(クラスター化)細孔空間が高密度吸蔵に必要なと言える。

#### 参考文献

- [1] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 4767. b) G. Agust, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Snchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 8944.  
 [2] H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata, *Phys. Rev. B.*, **2006**, 74, 172105.  
 [3] H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi, M. Sakata, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 282.

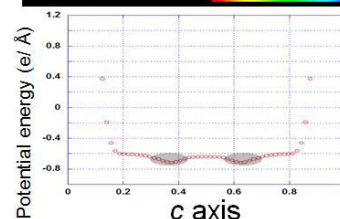
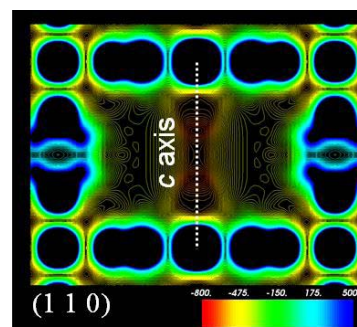


図4 錯体1における(110)面の二次元静電ポテンシャル及びPd-Pd間の一次元プロット

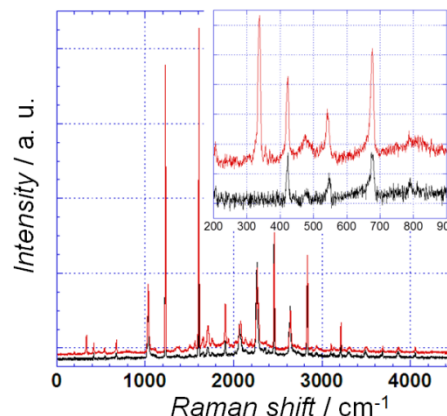


図5 錯体1のラマンスペクトル (red: ガス吸着状態, black: 脱着状態)

## 4C13

### シアノ架橋配位高分子における固体電気化学反応による磁性制御

(産総研<sup>1</sup>・東大院総合<sup>2</sup>) 大久保将史<sup>1</sup>、影澤幸一<sup>1</sup>、水野善文<sup>1</sup>、朝倉大輔<sup>1</sup>、細野英司<sup>1</sup>、工藤徹一<sup>1</sup>、周豪慎<sup>1</sup>、岡澤厚<sup>2</sup>、小島憲道<sup>2</sup>

### Topotactic solid state redox of a magnetic octacyanometallate-bridged coordination polymer

(AIST<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>) Masashi Okubo<sup>1</sup>, Kagesawa Koichi<sup>1</sup>, Yoshifumi Mizuno<sup>1</sup>, Daisuke Asakura<sup>1</sup>, Eiji Hosono<sup>1</sup>, Tetsuichi Kudo<sup>1</sup>, Haoshen Zhou<sup>1</sup>, Atsushi Okazawa<sup>2</sup>, Norimichi Kojima<sup>2</sup>

#### 【序】

近年、集積型錯体における機能性として、光・圧力・ゲスト分子等の外部刺激による磁気特性の制御が盛んに研究されている。これまでに我々は、シアノ基が架橋してペロブスカイト構造を構築するプルシアンブルー類似体をホスト材料とし、リチウムやマグネシウム等の様々なイオンのインターカレーション反応、及び、酸化還元に伴う電子状態変化を利用した磁気特性の制御を行ってきた[1-3]。本研究では、可逆的イオン挿入・脱離が可能なシアノ架橋ホスト構造の新規創出を目指し、プルシアンブルー類似体で使用される $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ ではなく、 $[\text{Mo}^{5+}(\text{CN})_8]^{3-}$ を基本ユニットとして用いたシアノ架橋ホスト構造 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{HCOO})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]_{3/4}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成し、その固体電気化学特性及び、磁気特性制御を行ったので報告する。

#### 【実験】

シアノ架橋ホスト構造 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{HCOO})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]_{3/4}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、水溶液中で $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ と $\text{Mn}^{2+}$ をギ酸存在下で混合し、得られた沈殿物を室温で24時間真空乾燥することで紫色粉末として得た。得られた試料は、元素分析、ICP分析、粉末X線回折、IRスペクトル、SEMにより同定を行った。電気化学特性は3極式ガラスセルで行い、リチウムイオン挿入脱離には $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ を、ナトリウムイオン挿入脱離には $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ を電解液として用いた。参照電極、対電極には金属リチウム、又は、金属ナトリウムを使用し、作用極には、PBA/AB/テフロンを重量比75:20:5で混合、ペースト化したものを使用した。

#### 【結果と考察】

放射光粉末X線回折パターンのリートベルト構造解析により、得られた試料は

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{HCOO})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]_{3/4}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (以下、MnMo-CCP と略す) (正方晶、 $I4/mmm$ 、 $a = 7.5739(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 28.8274(7) \text{ \AA}$ 、 $V = 1653.7(7) \text{ \AA}^3$ ) と同定することができた。図 1 に示すのは、リートベルト構造解析から得られた結晶構造である。Mo と Mn をシアノ基が架橋することで、2次元のイオン拡散チャンネルが構築されていることが分かり、3次元のイオン拡散チャンネルを有するプルシアンブルー類似体と同様に、電気化学的イオン脱離挿入反応を示すことが期待される。

図 2 に示すのは、 $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 、 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$  を電解液として使用した MnMo-CCP の CV 曲線である。いずれの電解液においても可逆的な酸化還元ピークが観測され、プルシアンブルー類似体と同様にイオン脱離挿入反応が生じていることが示唆された。GITT により挿入されたイオン量を調べたところ、組成辺り 0.7 個のリチウムイオン、または、ナトリウムイオンが可逆的に挿入脱離可能であることが分かった。

当日は、Ex-situ XRD パターンによるイオン挿入脱離に伴う構造変化、更には、酸化還元に伴う  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  のスピン状態変化に起因する磁性制御について詳細に議論する。

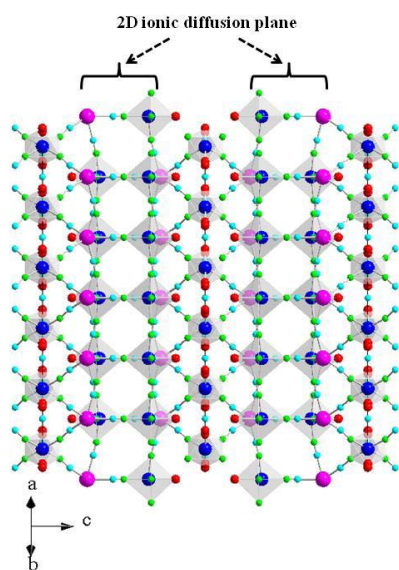


Fig. 1 Crystal structure of  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  based host framework.

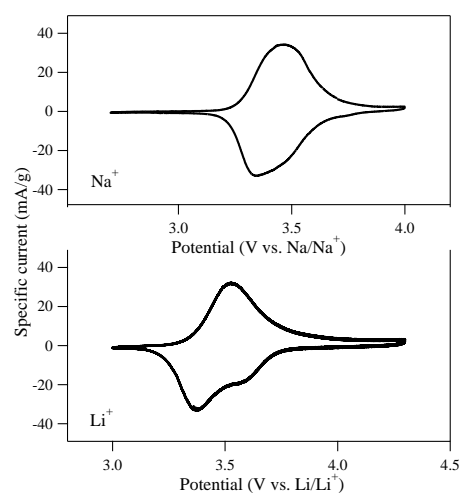


Fig. 2 Cyclic voltammogram of  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  based host framework with  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  electrolyte.

- [1] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) **1**, 2063-2071., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269-6273.
- [2] D. Asakura & M. Okubo *et al.*, *Phys. Rev. B*, (2011) **84**, 045117., *J. Phys. Chem. C*, (2012) **116**, 8364-8369.
- [3] Y. Mizuno & M. Okubo *et al.*, *Electrochim. Acta*, (2012) **63**, 139-145.

## 水素結合性配位高分子における金属イオン置換による 吸着選択性への影響

(九大 I<sup>2</sup>CNER<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) 貞清 正彰<sup>1</sup>, 山田 鉄兵<sup>2</sup>, 北川 宏<sup>2,3</sup>

### Effects of Central Metal Substitutions on Sorption Selectivity in Hydrogen-Bonding Metal–Organic Frameworks

(I<sup>2</sup>CNER Kyushu University<sup>1</sup>, Kyoto University<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) Masaaki Sadakiyo<sup>1</sup>,  
Teppei Yamada<sup>2</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>2,3</sup>

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性に富み、様々な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。我々はこれまでに、水素結合部位として、1,4-ジアンモニウムブタン ( $\text{H}_2\text{dab}$ :  $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\}^{2+}$ ) を導入した配位高分子 ( $\text{H}_2\text{dab}$ )[ $\text{Zn}_2(\text{ox})_3$ ] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**Zn-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{ox}$  = oxalate) の合成に成功し、この配位高分子が、ヒドロキシ基を有するゲスト分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ) に対して、顕著な吸着選択性を示すことを見出した<sup>1</sup>(図 1)。**Zn-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$  は細孔内に水素結合ドナー ( $-\text{NH}_3^+$ ) およびアクセプター ( $\text{ox}^{2-}$ ) 部位を同時に併せ持つ化合物であり、X 線構造解析の結果から、吸着時においてゲスト分子のヒドロキシ基と、これらの水素結合部位との間に複数の水素結合が形成されることが明らかとなっている。さらに、ゲスト吸着時には [ $\text{Zn}_2(\text{ox})_3$ ] $^{2-}$  の平面骨格に歪みが生じることも明らかとなっていることから、水素結合の形成と骨格構造の変化が吸着選択性に寄与していることが示唆された。そこで本研究では、骨格構造の変化に対して重要な因子であると考えられる配位中心金属イオンを置換した、同系構造を有する化合物を合成することにより、それらが吸着選択性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

【実験】中心金属イオンを置換した ( $\text{H}_2\text{dab}$ )[ $\text{M}_2(\text{ox})_3$ ] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**M-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ ) を、**Zn-dab** と同様に、 $\text{MO}$  または  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、および水を原料として、水熱合成法により 130 °C で合成した。得られた試料を用いて、単結晶 X 線構造解析、粉末 X 線回折測定を行った。また、吸着選択性について明らかにするために 298K にて  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MeOH}$ 、 $\text{EtOH}$ 、 $\text{MeCN}$ 、 $\text{MeCHO}$  (288 K)、 $\text{Me}_2\text{CO}$ 、 $\text{Me}_2\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{PrOH}$ 、 $\text{BuOH}$ 、 $\text{N}_2$  (77 K) の吸着等温線測定を行った。

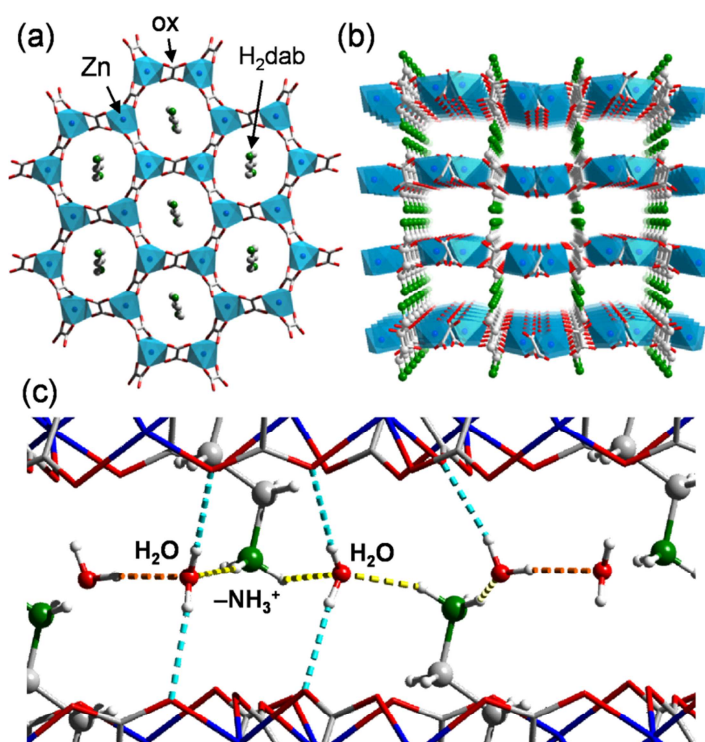


図 1. **Zn-dab** $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造<sup>1</sup> (a) 平面骨格 (b) 積層構造 (c) 層間部分におけるゲスト分子の水素結合

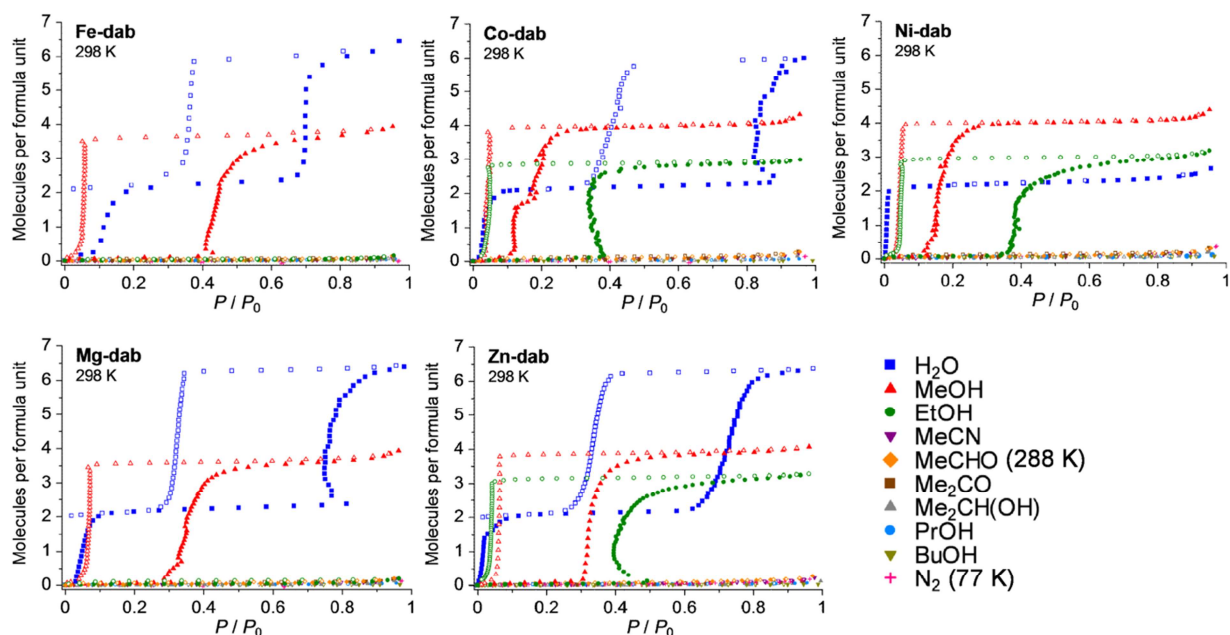


図 2. M-dab (M = Fe, Co, Ni, Mg, Zn<sup>1</sup>)の各吸着質に対する吸着等温線

【結果と考察】Fe-dab·6H<sub>2</sub>O、Mg-dab·6H<sub>2</sub>Oについては単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析を行った。結晶学的パラメータを表 1 に示す。解析の結果、これらの化合物は Zn-dab·6H<sub>2</sub>O とほぼ同一の結晶構造を持ち、[M<sub>2</sub>(ox)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>からなる二次元平面骨格の構造や、層間部分におけるゲスト分子との水素結合の構造にも、大きな変化は見られなかった。また、粉末 X 線回折測定の結果、Co-dab·6H<sub>2</sub>O は Zn-dab·6H<sub>2</sub>O とほぼ同一の構造であることがわかった。Ni 化合物では、六水和物に相当する結晶相は観測されなかったが、二水和物に相当する Ni-dab·2H<sub>2</sub>O は Zn 化合物の Zn-dab·2H<sub>2</sub>O とほぼ同一の構造であることがわかった。吸着等温線測定の結果、Ni-dab、Co-dab は Zn-dab と同様に H<sub>2</sub>O、MeOH、EtOH を多量に吸着することが明らかとなった。また、Ni-dab は H<sub>2</sub>O を最大で 2 分子しか吸着せず、他の化合物と異なり、六水和物が存在しないことがわかった。一方、Mg-dab、Fe-dab は H<sub>2</sub>O、MeOH のみを吸着し、EtOH を吸着しないことから、中心金属イオンの種類が吸着選択性に影響していることが示唆された。ヒドロキシ基を持たない N<sub>2</sub>、MeCN、MeCHO、Me<sub>2</sub>CO についても測定を行った結果、すべての化合物において、これらは吸着されなかったことから、ヒドロキシ基への選択性が保持されていることがわかった。また、ヒドロキシ基を有するゲスト分子で、EtOH 以上の分子径を有する PrOH、Me<sub>2</sub>CH(OH)、BuOH はすべての化合物で吸着されなかったことから、Zn-dab と同様に一定のサイズ依存性も存在することが明らかとなった。当日は詳細な構造と吸着との関連について議論する。

表 1. M-dab·6H<sub>2</sub>O の単結晶 X 線構造解析の結果

Sample	T / K	Spacegroup	a / Å	b / Å	c / Å	β / deg	V / Å <sup>3</sup>	R <sub>1</sub>
Fe-dab·6H <sub>2</sub> O	100	P2 <sub>1</sub> /n	8.2586(9)	15.8638(17)	9.4209(10)	113.1900(10)	1134.5(2)	0.0196
Mg-dab·6H <sub>2</sub> O	113	P2 <sub>1</sub> /n	8.292(2)	15.688(4)	9.380(3)	114.8003(11)	1107.6(5)	0.0613
Zn-dab·6H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	100	P2 <sub>1</sub> /n	8.3007(8)	15.6603(14)	9.3885(9)	114.5920(10)	1109.7(2)	0.0169

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11050–11053.

## 4C15

ピリジンやピリミジンを含む新規ニトロキンドキレート錯体の合成と性質

(電通大院先進理工<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>) 本間 雄太<sup>1</sup>、岡澤 厚<sup>2</sup>、石田 尚行<sup>1</sup>

### Synthesis and Properties of Novel Nitroxide-Coordinated Complexes Involving Pyrimidine or Pyridine

(The University of Electro-Communications<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>) Yuta Homma<sup>1</sup>,

Atsushi Okazawa<sup>2</sup>, Takayuki Ishida<sup>1</sup>

【導入】 我々はこれまでにピリジン部位を含むラジカル配位子 (phpyNO; 図1) を報告しており、銅(II)やニッケル(II)にキレート配位して基底高スピン分子を与えやすいことを明らかにしている。その交換相互作用は室温級にもなる [1]。また、ラジカル-金属間で強磁性的カップリングと反強磁性的カップリングをスイッチする固相-固相相転移物質も見だし、エントロピー駆動型のスピנקロスオーバーに似た現象であることを明らかにした [2]。

また、ピリミジンの4位と6位にニトロキンド部位を有する基底三重項ビラジカルを報告したが [3]、錯形成の試みでは金属イオンと配位子が瞬時にポリマーを形成するため粉末で得られることが多かった。そこで、結晶性をよくするためにピリミジンの4位に *tert*-ブチルニトロキンド、6位に2-ピリジルあるいはフェニル基を導入した、新規な配位子の合成を検討した。

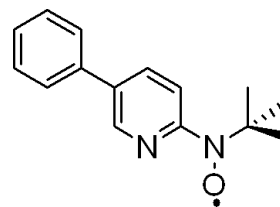


図1 phpyNO の構造式

【実験と結果】 phpyNO を配位させる金属として、いままで Cu(II) ( $S = 1/2$ ) が中心に行われていたので、Ni(II) ( $S = 1$ )での錯体の合成を試みた。その結果、 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  との組み合わせでは強磁性的相互作用を示す錯体を得られた (図2左)。予備的なデータから錯体の構造が金属イオンを中心とした対称性のある構造をしていると考えられる (図2右)。それを加味して三中心直線モデル ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ ) で解析したところ  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$  では  $2J/k_B = 236(10)$  K、 $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  との組み合わせからなる物質では  $2J/k_B = 260(8)$  Kであった。

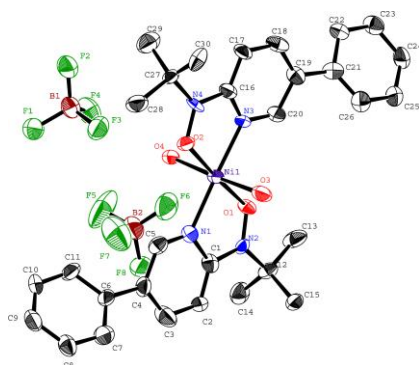
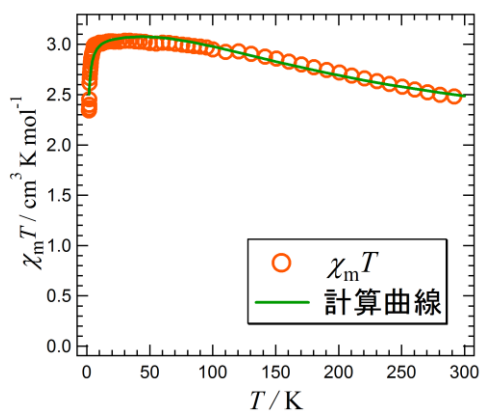


図2  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{BF}_4)_2$  の直流磁気測定 (左) と結晶構造の Ortep 図 (右)

一方で  $\text{NiCl}_2$  との錯体では反強磁性的相互作用を示す錯体  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot \text{Cl}_2]$  が得られた (図 3 左)。これは  $\text{phpyNO}$  がアキシナル-エカトリアルに配位しており、その各々で反強磁性的相互作用を示していると考えられる。表 1 にキレート平面内の二軸捻じれ角および金属イオン-ラジカル間距離を示す。捻じれ角は  $15^\circ$  以上あり、これまでの構造磁性相関 [1,4] に照らし合わせて反強磁性的カップリングが予想される。実際、直流磁気測定の結果 (図 3 右) からどちらのラジカル-ニッケル結合も、強い反強磁性的相互作用をしているものと考えられる。三中心直線モデル ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ ) で解析を試みたところうまくフィッティングできなかった。この原因および他のカウンターアニオンを持つ錯体等の調査も進めていく予定である。

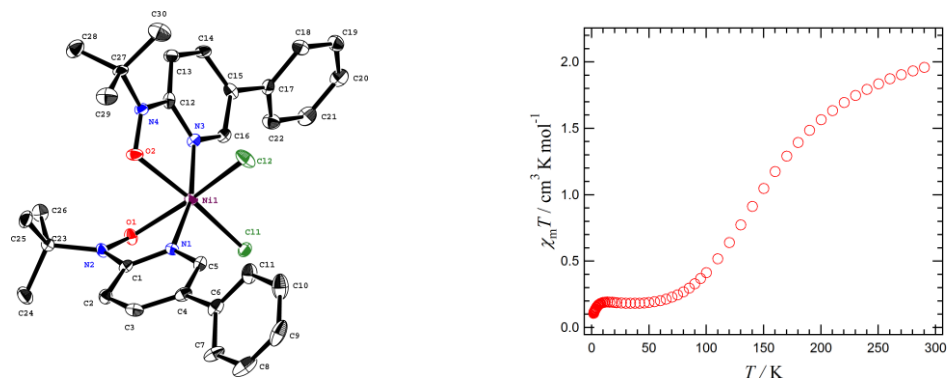


図 3  $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2 \cdot \text{Cl}_2]$  の結晶構造の Ortep 図 (左) と直流磁気測定結果 (右)

表 1. 結晶構造のパラメータ

Torsion Angles	O1-N2-C1-N1: $21.7(4)^\circ$	O2-N4-C12-N3: $15.5(4)^\circ$
Bond lengths (Å)	Ni1-O1: 2.105(3)	Ni1-O2: 2.067(3)

また新規配位子 4-(2-pyridyl)pyrimidine 誘導体の合成については図 4 にある 2 つの経路を検討している。まず 4,6-dichloropyrimidine を  $\text{PBr}_3$  によりブロモ化し、続いて Stille カップリングまたは鈴木カップリングで 4-bromo-6-(2-pyridyl)pyrimidine および 4-bromo-6-phenylpyrimidine を得た。それぞれ収率が 4%、18% であった。別経路として 4,6-dichloropyrimidine を用いて先にカップリングさせ、その後  $\text{PBr}_3$  を用いて塩素原子を臭素原子に置換することを検討中である。

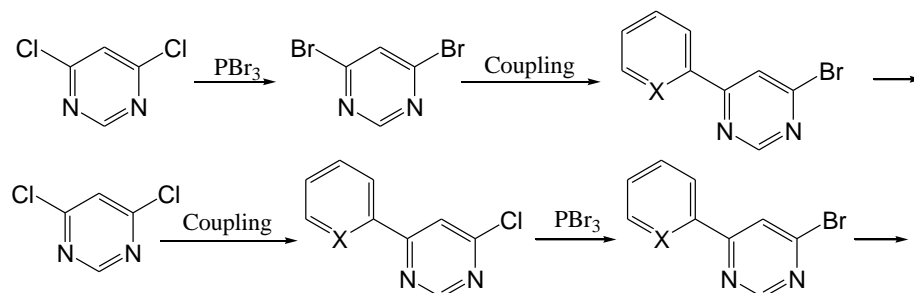


図 4 当初の合成ルート (上) および新しく考案中のルート (下) (X = N, CH)

#### 【参考文献】

- [1] A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859.
- [2] A. Okazawa, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10144.
- [3] 本間雄太, 岡澤 厚, 石田尚行, SEST 2011 第 50 回 電子スピンスイエンズ学会年会 1P-43.
- [4] A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1917.

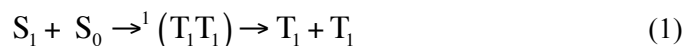


### Theoretical design of open-shell singlet condensed-ring hydrocarbons for singlet fission

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Takuya Minami, Soichi Ito, Masayoshi Nakano

【序】シングレットフィッションは、一つの一重項励起子 ( $S_1$ ) が二つの三重項励起子 ( $T_1$ ) に分裂する、複数の分子間で起こる現象であり、ペンタセンなどの有機結晶中において実験的に観測されている。



この現象を利用することで、太陽電池の理論最大効率の上限を向上できることが示唆されており[1]、近年、有機太陽電池への応用に向けたシングレットフィッションの研究が開始されている[2]。しかし、シングレットフィッションを起こす分子の報告例は少なく、この現象を利用した新規機構有機太陽電池の実現には、理論化学に基づく分子設計が極めて重要な役割を果たすと考えられる。

我々はこれまでの研究において、モデル開殻分子系の量子化学計算に基づき、シングレットフィッションを起こす候補分子の開殻性に基づく設計指針を提案し、弱から中間的な開殻性をもつ一重項ジラジカル分子が有望であることを予測した[3]。また、それに該当する実在分子系として、テリレン等の縮環炭化水素分子系が重要であることを指摘[3]したが、最近、この予測は実験によって実証された[4]。我々の開殻因子に基づく設計理論をより確実に検証するには、これら縮環炭化水素分子系の励起エネルギーを量子化学計算により求め、シングレットフィッションの実現可能性を示すエネルギー適合条件と直接比較することが考えられる。そこで本研究では、以前提案したテリレンを含むオリゴリレン分子系 (図1) に焦点を当て、一重項開殻性や励起エネルギーの計算結果を基に、我々の設計理論の妥当性とこれらの分子系におけるシングレットフィッションの実現可能性を議論する。

【モデルと計算手法】本研究では、ペリレン ( $n=1$ )、テリレン ( $n=2$ )、クアテリレン ( $n=3$ )、ペンタリレン ( $n=4$ ) を考慮する (図1)。シングレットフィッションを起こす分子には、以下の2つのエネルギー適合条件が要求されることが知られている[2]。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (2)$$

$$2E(T_1) - E(T_2) < 0 \quad (3)$$

式(2)はシングレットフィッションにより一重項励起子から二つの三重項励起子への分裂に要求される条件で、式(3)はシングレットフィッション後の阻害反応である  $T_1 + T_1 \rightarrow T_2$  を抑制するための条件である。本研究では、オリゴリレンの励起エネルギー  $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ 、 $E(T_2)$  を量子化学計算により求め、式(2)、(3)との対応を検討する。

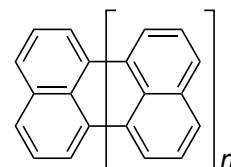


図1. オリゴリレン

励起状態計算には、非経験的に領域分割パラメータを最適化した長距離補正密度汎関数法 (Tuned LC-DFT 法) を用いる [5]。この方法は、最高占有軌道 (HOMO) エネルギーを垂直イオン化ポテンシャルと一致させるよう領域分割パラメータ ( $\mu$ ) を最適化した計算法であり、サイズの異なる共役分子系の低準位励起エネルギーを定量的に算出することに成功している。

分子の一重項開殻性を定量的に評価するために多重ジラジカル因子 ( $y_i$ ) を用いる。本研究では非制限 Hartree-Fock (UHF) 計算から求めた自然軌道の占有数をスピン射影することにより多重ジラジカル因子  $y_i$  ( $y_i = n_i, n_i$ : LUNO+ $i$  の占有数) を求めた [6]。  $y_i$  は 0 から 1 の値を取り、  $y_i \geq y_{i+1}$  である。  $y_0$  をジラジカル性の指標、  $y_1$  をテトララジカル性の指標と見なせる。

**【結果】** 表 1 に励起状態計算の結果を示す。  $S_1$  状態は全て光学許容な励起状態である。表のように、オリゴリレン系は分子サイズ ( $n$ ) の増大につれて開殻性 ( $y_0, y_1$ ) が増大する。どの分子においても、  $y_0 \gg y_1$  を満たしており、オリゴリレン系はジラジカル性が支配的で、テトララジカル性が弱い、一重項ジラジカル分子であることが確認できる。

一般に知られているように、  $\pi$  共役長の増大とともに励起エネルギー ( $E(S_1), E(T_1), E(T_2)$ ) が減少する傾向が見られる。中でも、特に三重項第一励起エネルギー  $E(T_1)$  の減少率が大きい。そのため、  $2E(T_1) - E(S_1)$  と  $2E(T_1) - E(T_2)$  は系のサイズの増大とともに減少する。このように、ジラジカル性の指標 ( $y_0$ ) の増大とともに  $E(T_1)$  が相対的に減少する傾向は、過去の我々のモデル計算の結果 [3] と一致している。

計算結果より、今回検討した系の中でシングレットフィッションのエネルギー適合条件 [式 (2), (3)] を満たす分子は、  $n \geq 2$  以上のテリレン ( $n=2$ )、クアテリレン ( $n=3$ )、ペントリレン ( $n=4$ ) である。ただし、  $2E(T_1) - E(S_1)$  が負の大きな値をもつペントリレンはシングレットフィッションにおけるエネルギー損失が比較的大きく、有機太陽電池への応用には不向きである。従って、弱から中程度のジラジカル性をもつテリレン及びクアテリレンが、エネルギー効率の面からもシングレットフィッション候補分子として有望である。この結果は、過去の我々の分子設計指針 [3] と合致する。当日は、励起エネルギーの実験結果との対応や、過去の過渡吸収分光実験で未解明とされた THF 溶媒中クアテリレンの励起状態ダイナミクス [7] がシングレットフィッションである可能性についても議論する。

表 1. ジラジカル因子<sup>1</sup> ( $y_0, y_1$ ) と励起エネルギー<sup>2</sup> (単位 eV)

	Perylene ( $n=1$ )	Terrylene ( $n=2$ )	Quaterrylene ( $n=3$ )	Pentarylene ( $n=4$ )
$y_0$	0.21	0.37	0.48	0.57
$y_1$	0.02	0.05	0.11	0.17
$E(S_1)$	3.04	2.29	1.88	1.60
$E(T_1)$	1.67	1.10	0.80	0.58
$E(T_2)$	3.17	2.33	1.78	1.41
$2E(T_1) - E(S_1)$	0.31	-0.08	-0.28	-0.44
$2E(T_1) - E(T_2)$	0.17	-0.13	-0.19	-0.25

<sup>1</sup> Occupation numbers of UNO/6-31+G\*

<sup>2</sup> Tuned TD-LC-RBLYP/6-31+G\*

**【参考文献】** [1] M. C. Hanna, A. Nozik, *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006). [2] M. J. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). [3] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). [4] M. R. Wasielewski et al., "Terrylene-based dyes for singlet fission", Singlet Fission Workshop, Colorado, USA, June 17-20, 2012. [5] R. Baer, E. Livshits, U. Salzner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 85 (2010). [6] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, page 727, 1990. [7] Y. H. Meyer, P. Plaza, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 643 (1997).

4C17

## 開殻一重項グラフェンナノフレークの三次非線形光学物性に対する ドナー・アクセプター置換基効果に関する理論的研究

(阪大院基礎工) 米田京平、福田幸太郎、南出秀、中野雅由

### Theoretical study on donor/acceptor substituent effect on third-order nonlinear optical properties of open-shell singlet graphene nanoflakes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda, Shu Minamide, Masayoshi Nakano

【序】近年、特異な電気・磁気特性を示すナノグラフェンが実験理論両面から大きな注目を集め、新たな電子デバイスの基礎物質として幅広い応用が期待されている。特に一次元鎖であるグラフェンナノリボンや有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) は、ジグザグ端上に不対電子が局在化する寄与をもつ開殻一重項状態をとることが理論的に予測されている。一方、近年我々は新規な非線形光学 (NLO) 物質として開殻分子系に着目し、その機構解明やそれに基づく新規物質設計を行ってきた。NLO 物性は将来のエレクトロニクス、フォトニクスにおける非常に重要な基礎物性の 1 つであり、高効率 NLO 物質の創製やその機構解明を目指した研究が数多くなされてきたが、従来対象とされてきた NLO 物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。我々は特に一重項ジラジカル分子系に関して、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率 $\gamma$ が開殻性の指標であるジラジカル因子 ( $y$ ) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系が、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ大きな $\gamma$ 値を有すること、をモデルおよび実在ジラジカル分子系に対する量子化学計算の結果に基づき解明した[1]。

我々はこれまで、新規開殻 NLO 物質系として GNF について研究を進め、いくつかの GNF が一重項開殻状態を持つこと、中間ジラジカル因子を持つ GNF が $\gamma$ の増大を示すことを計算により明らかにした[2]。また GNF はサイズの増大によって、複数のラジカル対からなるマルチラジカル性の発現および、それに伴う $\gamma$ の特異な構造やサイズ依存性が理論的に予測された[3]。これらの結果から、GNF はその幾何構造やサイズにより NLO 物性制御が可能な物質として非常に興味深い対象であると考えられる。また最近我々は、中間ジラジカル分子において外部電場の印加やドナー・アクセプター置換基の導入が非常に大きな $\gamma$ の増大を引き起こすことを理論的に予測した[4]。そこで本研究では中間的な開殻性を持つ 2 種類の GNF (図 1) を対象とし、これらに対するドナー (OH)・アクセプター (CN) 置換基効果を量子化学計算により検討し、ジラジカル因子および $\gamma$ との相関について議論する。

【計算方法】図 1 に各 GNF の構造を示す。各分子は UB3LYP 法により構造最適化を行い、ジラジカル因子および第二超分極率 $\gamma$ の計算は、LC-UBLYP 法にて行う。ジラジカル因子を非占有自然軌道  $LUNO+i$  ( $i=0,1,\dots$ ) の占有数  $n_{LUNO+i}$  と定義し、系のマルチラジカル性を複数のジラジカル因子  $y_i$  に基づき解析する。また $\gamma$ の  $y$  軸方向 (スピン分極方向) テンソル成分 $\gamma_{yyyy}$ を静電場下で算出

された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。全ての計算において、基底関数は 6-31G\*を用いた。

【結果と考察】一重項状態における各分子の  $y_i$  ( $i=0,1$ ) と  $\gamma$  の計算結果を表 1 に示す。主骨格が hexacene の分子 **a1- a3** はそれぞれ中間的な  $y_0$  値および、ほぼ 0 近い  $y_1$  値を示す中間ジラジカル分子である。一方、より大きなサイズの主骨格を持つ分子 **b1-b3** はそれぞれ完全ジラジカル性

( $y_0$ ) と中間ジラジカル性 ( $y_1$ ) が混在したテトララジカル分子であることが示された。いずれの分子においてもドナー・アクセプター基の導入により  $\gamma$  値が増大することが確認された。また同じ置換基導入分子であっても、ジグザグ端の末端部分 ( $X'$ 、 $Y'$ ) に置換基を持つ分子 **a3** の  $\gamma$  が無置換分子 **a1** に比べて 2 倍程度の値を示したのに対し、中央部分 ( $X$ 、 $Y$ ) に置換基を持つ分子 **a2** の  $\gamma$  値は分子 **a1** に比べて 80 倍以上という非常に大きな増大率を示した。また、これら分子系 **a** と対照的に分子系 **b** では、中央部分 ( $W$ 、 $Z$ ) に置換基を持つ分子 **b2** に比べ、末端部分 ( $W'$ 、 $Z'$ ) に置換基を持つ分子 **b3** の方がより大きな  $\gamma$  増大率を持つことが分かった [ $\gamma(\mathbf{b2})/\gamma(\mathbf{b1})=1.3$  v.s.  $\gamma(\mathbf{b3})/\gamma(\mathbf{b1})=1.8$ ]。この特異な置換部位依存性は、開殻性の空間的寄与を表す奇電子密度分布に基づいて説明できることが判明した。詳細は当日報告する。

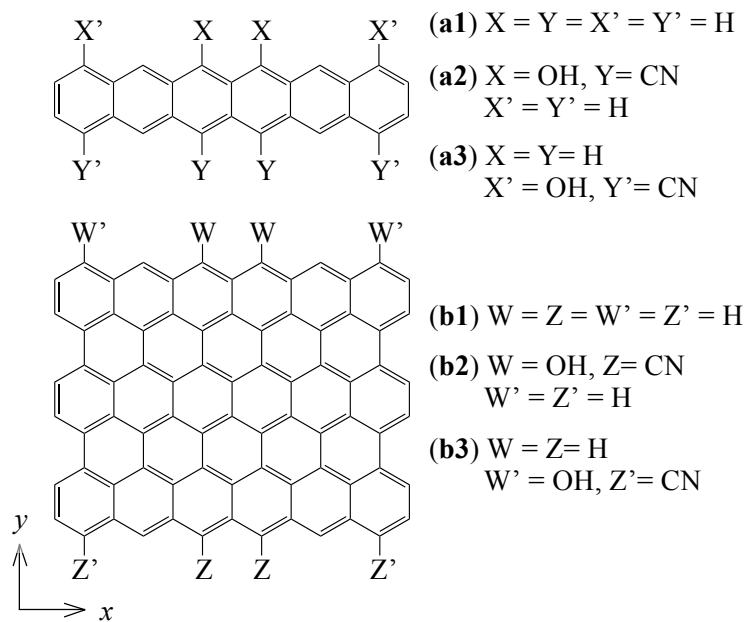


図 1. グラフェンナノフレークの構造

表 1. 各分子のジラジカル因子  $y_i$  [-] と第二超分極率  $\gamma$  [ $\times 10^4$  a.u.]

分子	$y_0$	$y_1$	$\gamma$
<b>a1</b>	0.323	0.054	1.07
<b>a2</b>	0.246	0.035	88.5
<b>a3</b>	0.300	0.049	2.27
<b>b1</b>	0.991	0.465	54.5
<b>b2</b>	0.989	0.447	70.4
<b>b3</b>	0.990	0.468	97.5

【参考文献】 [1] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007). [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **477**, 355 (2009); K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2010). [3] H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **489**, 212 (2011); K. Yoneda et al., *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011). [4] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).

## 4C18

### 有機強誘電体 TTF-CA における巨大な電子分極とその起源

(<sup>1</sup>KEK 物構研 PF/CMRC, <sup>2</sup>産総研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>東大院工, <sup>5</sup>理研)

熊井 玲児<sup>1,2,3</sup>, 小林 賢介<sup>1</sup>, 堀内 佐智雄<sup>2,3</sup>, 賀川 史敬<sup>3,4</sup>, 村上 洋一<sup>1</sup>, 十倉 好紀<sup>2,4,5</sup>

#### Origin of Electronic Ferroelectricity in an Organic Ferroelectric TTF-CA with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement

(<sup>1</sup>PF&CMRC IMSS KEK, <sup>2</sup>AIST, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>5</sup>RIKEN)

Reiji KUMAI<sup>1,2,3</sup>, Kensuke KOBAYASHI<sup>1</sup>, Sachio HORIUCHI<sup>2,3</sup>, Fumitaka KAGAWA<sup>3,4</sup>,

Youichi MURAKAMI<sup>1</sup>, and Yoshinori TOKURA<sup>2,4,5</sup>

【緒言】交互積層型電荷移動錯体 TTF-CA[1]は、典型的な中性-イオン性転移物質であり、高温中性相で TTF と CA の等間隔な一次元積層様式の構造を有するが、低温イオン性相ではドナー(TTF)からアクセプター(CA)への電荷移動を起こすと同時に積層方向に二量化した構造へと一次相転移を示す。相転移近傍で誘電率の発散的な増大が見られ、反転対称をもたない構造( $Pn$ )へ対称性が変化することから、低温では強誘電相であることが知られていた。発見から 30 年以上たつ物質であるが、抵抗値が低いことに基づくリーク電流や絶縁破壊の問題などがあり、電場-分極履歴( $P$ - $E$  ヒステリシス)、あるいは焦電流の測定などが困難であり、強誘電相における分極の値は知られていなかった。低温における分子の価数( $\rho \sim 0.6$ )、及び分子の変位量が小さいことから、点電荷モデルによるイオン分極は小さいと考えられていたが、Berry 位相論に基づく第一原理計算から予測される分極の値が有機物としては比較的大きい  $7 \sim 10 \mu\text{Ccm}^{-1}$  程度であると報告があり[2]、その分極の値や分極発現機構が注目を集めていた。

今回、良質な単結晶の作成及び測定条件の詳細な検討により、TTF-CA における電場-分極履歴の測定に成功し、大きな分極値をもつことを確認するとともに、放射光回折実験によって得られた分子の変位と分極の方向の関係から、この物質における分極は単純な点電荷モデルでは説明できず、巨大な電子分極がその起源であることを明らかにしたので報告する[3]。

【実験】結晶は常法に従い、昇華精製したドナー分子、アクセプター分子を用いた共昇華によって作成した。放射光回折実験は KEK PF におけるビームライン BL-8A で行い、Si 単結晶(111)を用いた二結晶分光器によって単色化した X 線 ( $\lambda = 1.55\text{\AA}$ )を用い、イメージングプレートを用いて撮影した振動写真から回折強度の測定を行った。試料の冷却には、He 吹き付け型冷凍機を用いた。

【結果と考察】低温強誘電相における TTF-CA の電場-分極履歴を図 1 に示す。相転移( $T_c = 81 \text{ K}$ )近傍では結晶の抵抗値が低く、また低温では反転電場が大きくなるため観測が難しくなることから、限られた温度範囲のみで観測が可能であった。低温の結晶構造から予測される点電荷モデルでの分極値は、 $P = 0.3\mu\text{Ccm}^{-1}$  程度であるが、図 1 からわかるようにこの結晶の分

極値は  $P = 7 \mu\text{Ccm}^{-1}$  と、第一原理計算が予言する通り、大きな値を有することが明らかになった。

TTF-CA の示す大きな分極の起源として、イオン対による点電荷から生じるイオン分極に加え、電子の偏りによって生じる分極の寄与が考えられる。第一原理計算では、非磁性の基底状態を有するときには分極の方向がイオン分極の逆向きに生じると予言されており、TTF-CA における分極の方向を決定するために放射光 X 線回折実験を行った。X 線回折において、結晶が反転対称をもたない構造では、異常分散の寄与により Bijvoet 対( $hkl$ と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ )の回折強度に差が生じるため、これを用いて結晶の絶対構造を決定することが可能である。強誘電体の結晶では一般に反転対称がないことから、外部から電場を印加して結晶中の分極の向きを揃えると、電場の方向、すなわち分極の方向と分子の変位の対応関係が明らかになる。TTF-CA 単結晶を用い、転移温度以上で電場を印加しながら冷却を行うことで分極を誘起させ、Bijvoet 対の回折強度 $I(101)$ と $I(\bar{1}0\bar{1})$ の変化を測定した。図 2 に示すように、転移温度以下でこれらの回折強度の差が明確に観測され、また、電場の印加方向を入れ替えることによって強度比が逆転する様子も見られた。観測された回折強度の比は低温の結晶構造から計算される値によく一致しており、結晶全体で単一の分極ドメインになっていることが確認された。いくつかの指数での回折強度の大小関係から分子の変位方向を決定したところ、点電荷モデルから予想される変位とは逆方向である、すなわち正電荷をもつTTF $^{\rho+}$ がプラス極側に、負電荷をもつCA $^{\rho-}$ がマイナス極側へ変位していることが明らかになった。このことは、イオン分極よりも 1 桁以上大きな分極がイオンの変位とは逆方向に生じたことを意味しており、TTF-CA における分極の起源がドナー・アクセプター二量体における電子の偏りとその動的な電子移動によるものであることを示唆している。

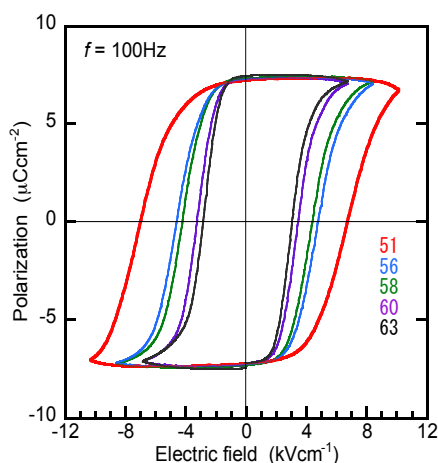


図 1. TTF-CA における電場-分極履歴

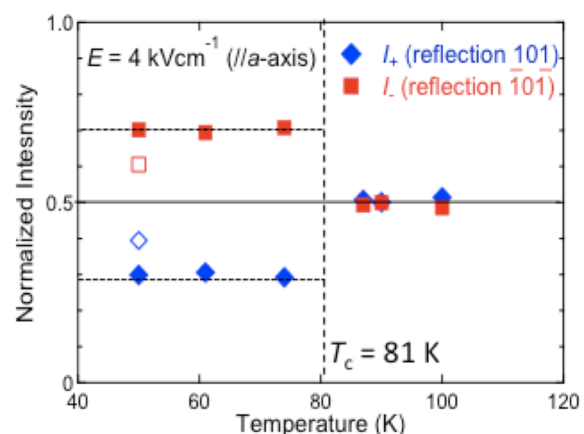


図 2. Bijvoet 対の回折強度比の温度依存性

References [1] J. B. Torrance *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981). [2] G. Giovannetti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 266401 (2009), S. Ishibashi *et al.*, *Physica B*, **405**, S338 (2010). [3] K. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

## 電荷移動錯体 TTF-CA の中性 - イオン性転移における電子状態の観測

(KEK 物構研 PF/CMRC<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、産総研<sup>3</sup>、東大院工<sup>4</sup>、理研<sup>5</sup>)高橋由香利<sup>1,2</sup>、中尾裕則<sup>1,2</sup>、小林賢介<sup>1</sup>、熊井玲児<sup>1,2,3</sup>、山崎裕一<sup>1</sup>、岡本淳<sup>1</sup>、村上洋一<sup>1</sup>、堀内佐智雄<sup>2,3</sup>、石橋章司<sup>2,3</sup>、十倉好紀<sup>3,4,5</sup>

## Study on the electronic state in neutral-ionic transition of charge transfer complex TTF-CA

(KEK IMSS PF/CMRC<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>, Grad. School of Eng., The Univ. of Tokyo<sup>4</sup>, RIKEN<sup>5</sup>)Yukari Takahashi<sup>1,2</sup>, Hironori Nakao<sup>1,2</sup>, Kensuke Kobayashi<sup>1</sup>, Reiji Kumai<sup>1,2,3</sup>, Yuichi Yamasaki<sup>1</sup>, Jun Okamoto<sup>1</sup>, Youichi Murakami<sup>1</sup>, Sachio Horiuchi<sup>2,3</sup>, Shoji Ishibashi<sup>2,3</sup>, Yoshinori Tokura<sup>3,4,5</sup>

強誘電体は、強誘電特性を生かした不揮発性メモリーやキャパシタといったエレクトロニクス材料に加え、圧電素子、アクチュエーター、非線形光学材料など、さまざまなデバイス機能発現の基である。こうした有用な機能を、有機材料を用いて得られれば、軽量でフレキシブルな、印刷プロセスに適合するという特長を活かした新たな応用が期待でき、研究が盛んに行われている。

本研究で対象としたドナー性分子 tetrathiafulvalene (TTF) とアクセプタ性分子 *p*-chloranil (CA) から成る電荷移動錯体 TTF-CA (Fig. 1) は、分子の価数変化に伴う伝導性や光学特性、誘電性など、特異な物性変化を示す物質として注目されている。この物質は、室温では TTF 分子と CA 分子が等間隔で交互に積層し、一次元カラムを形成するが、相転移温度 (81 K) 以下の低温相では、TTF 分子の電荷移動量  $\rho$  が +0.3 から +0.6 のイオン性状態へとジャンプし<sup>[1]</sup>、TTF 分子と CA 分子が二量体を形成するように分子変位が生じる。この中性-イオン性 (NI) 転移に伴い、比誘電率がキュリー則に従って 500 程度に増大し、強誘電体特有の振る舞いが発現する。最近、TTF-CA が有機物としては大きな自発分極 (6-7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を持ち、静電荷の変位方向とは逆向きかつ巨大な自発分極が生じるというこれまでの強誘電体に見られなかった新たな分極発現機構「電子型強誘電性」であることが明らかとなっている<sup>[2]</sup>。

このように TTF-CA では、二量体をなす TTF 分子から CA 分子に向かい顕著な電子移動が生

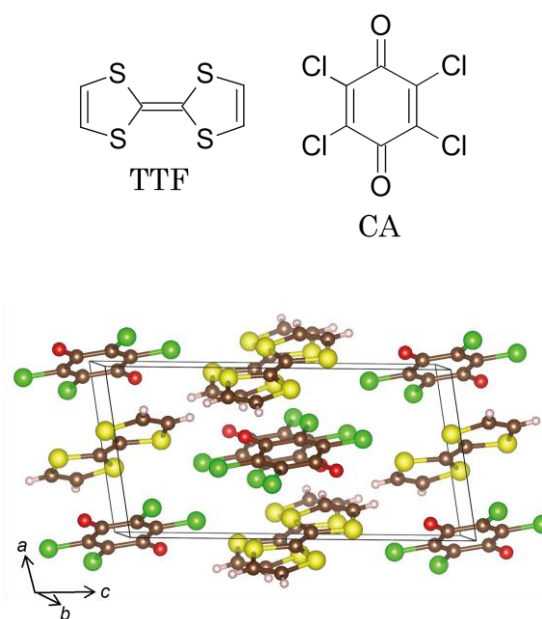


Fig. 1 TTF-CA の結晶構造。

じたことで大きな自発分極が現れている<sup>[1]</sup>ため、この系の分子の電子状態を評価することは分極の起源を解明するために重要であると考えられる。そこで我々は、TTF分子のS K-edgeに注目し、NI転移近傍における分子の電子状態の観測を試みた。以下の実験はすべて単結晶を用いて、PF BL-11Bにて行った。TTF-CAのS K-edgeでの蛍光スペクトルでは、2470 eV付近のピークがNI転移前後で大きく変化しており、低温相で強度が増大していることが示された(Fig. 2 (a))。偏光ベクトルは、分子のスタック方向である結晶のa軸方向と平行になるように測定している。つまり、TTF分子の $\pi$ 軌道に対し垂直方向に偏光が入っているため、このスペクトルはHOMO軌道の遷移を観測していると考えられる。また、温度変化に伴い連続的にピークが変化しているのではなく、NI転移温度付近で急激な変化を示したことから、NI転移に伴う電子状態の変化を直接的に捉えていると言える。さらに、TTFのS K-edgeでの蛍光スペクトルを測定した。TTF-CAの測定と同様に、偏光ベクトルはTTF分子のスタック方向と一致するようにした。Fig. 2 (b)に示されるように、2472 eV付近にピークが観測され、2470 eV付近にはピークは観測されなかった。TTFでは、HOMO軌道にホールは入っていないため、TTF-CAの蛍光スペクトルで観測されたピークはTTF分子のHOMO軌道であると言え、NI転移温度前後のピーク強度の変化は、TTF分子のHOMO軌道にホールが生成している様子を反映していると考えられる。

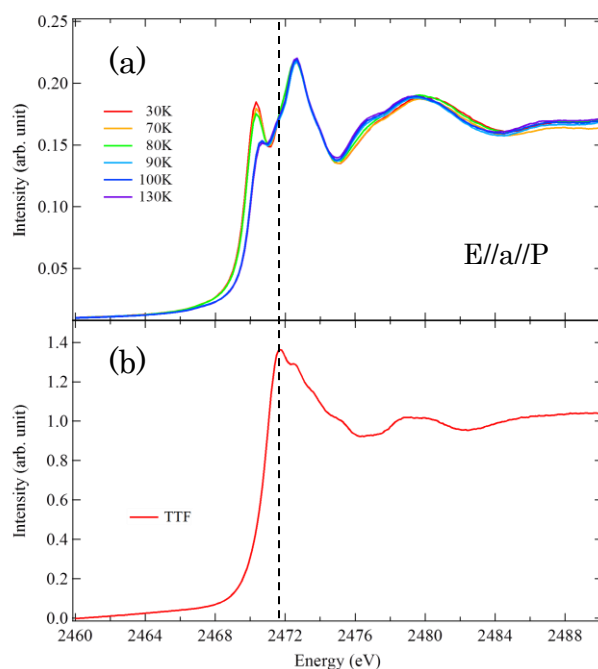


Fig. 2 (a) TTF-CA の S K-edge 蛍光スペクトルの温度依存性。

(b) TTF の S K-edge 蛍光スペクトル。

蛍光スペクトルでは、分子間の平均した電子状態を観測している。一方、共鳴 X 線散乱(RXS)の手法を用いると、NI 転移に伴う対称性の変化に関わる分子の電子状態を敏感に検出することができると期待される。得られた RXS スペクトルでは、禁制となる反射位置(010)において RXS 信号を検出することに成功した。全温度領域で分子の異方性を反映した信号が存在したが、低温側でのみ HOMO 軌道に対応する位置にピークが出現することが見出され、対称性の破れを反映した信号の観測に成功した。

現在、NI 転移や強誘電性発現機構の微視的解明を目指して、蛍光スペクトルの理論的解明を目指しており、併せて報告する予定である。

[1] A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile, and J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).

[2] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).