

1P041

セレンラート保護金クラスターにおける魔法組成の決定およびその起源解明

(東理大院総合化学¹⁾・東大院理²⁾・分子研³⁾)

○藏重亘¹⁾・山添誠司²⁾・兼平圭太¹⁾・山口柁樹¹⁾・信定克幸³⁾・佃達哉²⁾・根岸雄一¹⁾

Selenolate-Protected Gold Cluster: Isolation and Structural Characterization

(Tokyo University of Science • The University of Tokyo • Institute for Molecular Science)

○Wataru Kurashige, Seiji Yamazoe, Keita Kanehira, Masaki Yamaguchi, Katsuyuki Nobusada, Tatsuya Tsukuda, and Yuichi Negishi

【序】

2nm以下のサイズの小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を示すことから、新規機能性ナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金クラスター($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)は高い安定性を有するため、材料として高い可能性を秘めている。近年では、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を原子レベルの精度で精密に合成することが可能となった。これら $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定組成、電子/幾何構造、物理的/化学的性質について、多くの知見が得られてきている。

一方、最近、セレンラートを配位子に用いた Au_{25} クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$) に関する研究¹⁻³⁾より、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ について次の2つのことが明らかにされた；(1) $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同程度、もしくはそれ以上の高い安定性を有する。(2) $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ には、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも、多くの数の異原子をドーブすることが可能である。これらの結果は、セレンラートを配位子に用いると、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ よりもさらに安定な金属クラスターが創製され、なおかつドーブ原子数が多様化することで、金クラスターに多彩な物理的/化学的性質を付与させられることを期待させる。また、配位子にセレンラートを利用すると、金属-配位子間の導電性が向上するため、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の単電子デバイスへの応用における課題点も改善されると期待される。このように、セレンラート保護金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SeR})_m$) は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ にはない特性も併せ持ち、新規機能性ナノ物質として大きな可能性を秘めている。しかしながら、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ については、我々の知る限り、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{18}(\text{SeR})_{14}$ しかこれまでに精密合成の報告例はない。それゆえ、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ については、安定組成や電子/幾何構造などの基本的性質についても、僅かしか情報が得られていない。本研究では、ドデカンセレンラート保護 Au_{38} クラスター ($\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$) を精密に合成することに成功した⁴⁾。生成物の化学組成より、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の安定組成及びその起源について知見が得られた。さらに、生成物の構造評価を行い、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の電子/幾何構造、及び結合様式についても検討を行った。

【実験】

$\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の配位子を $\text{SeC}_{12}\text{H}_{25}$ で置き換えること(配位子交換反応)により合成した。具体的にはまず、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ をアセトンに溶解させ、そこにジドデシルジセレンド ($(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Se})_2$) を加えた後、溶液を常温にて激しく攪拌した。5~6時間後、溶液中には黒緑色の沈殿物が生じた。沈殿物を分離した後、それをエタノールにより数回洗浄した。生成物を、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、¹H 核磁気共鳴分光、熱重量分析、広帯域 X 線微細構造測定、X 線吸収端近傍構造測定、粉末 X 線構造解析、光学吸収分光、電気化学測定、安定性実験などにより評価した⁴⁾。

【生成物の化学組成評価】

図1に、生成物の ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、 $[\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}]^{2+}$ に帰属されるピークのみが観測された。生成物の ¹H 核磁気共鳴スペクトルには、スターティング物質 ($\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$) の配位子 ($\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$) に起因するピークは確認されなかった。生成物の熱重量分析より得られた金属と有機配位子の比率は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ について計算されるそれと良く一致した。これら全ての結果は、本実験にて、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の全ての配位子が $\text{SeC}_{12}\text{H}_{25}$ に置き換わったこと、それにより、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ が高純度で単離されたことを示している。

こうして金属原子数と配位子数を維持し、配位子交換反応が進行したのは、 $\text{Au}_n(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_m$ において、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ が安定組成であるためだと考えられる。実際、生成物が不安定である場合には、配位子交換の際に金属原子数が変化してしまうことが他のグループにより報告されている。我々^{1,2)}及び他のグループによるこれまでの研究より、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の合成では、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SeR})_{14}$ 、及び $\text{Au}_{20}(\text{SeR})_{16}$ が安定に生成することが明らかにされている。今回単離された $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ を含む、これら4つのクラスターは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ における安定クラスターと金属原子数

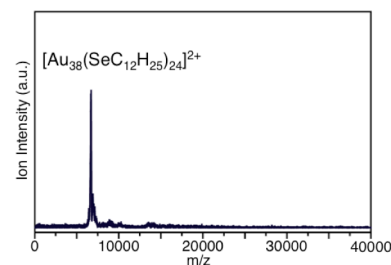


図1 生成物の ESI 質量スペクトル。

及び配位数が一致している。このことは、小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と安定組成が同じであることを示している。また、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定性は幾何構造と価電子総数により支配されていることが明らかにされている。本実験結果は、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ について、次の二つのことも予測している；小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と (1) 類似した幾何構造を有している、(2) 同様なルールにより化学組成から価電子総数が計算される。

【生成物の幾何構造評価】

我々は $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の幾何構造についてさらに理解を深めるため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の Au L₃-edge 広帯域 X 線微細構造 (EXAFS) 測定を行った。図 2(a) に、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び、比較のための $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と Au foil のフーリエ変換 (FT)-EXAFS スペクトルを示す。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいて観測される ~ 1.9 Å 付近のピークは、Au-S 結合に帰属される。 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいては、このピーク位置が ~ 2.0 Å 付近にて観測された。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の結合が伸びている事を示している。Se (1.17 Å) は S (1.04 Å) と比べて原子半径が僅かに大きい。このため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の結合距離が伸びていると解釈される。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS にスペクトルにおいて、2.3~3.1 Å 付近のピーク群は Au-Au 結合に帰属される。こうしたピーク群は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいても比較的類似した位置にて観測された。両者の間では、Au 及び配位子 (Se or S) の配位数も非常に近い値となった。これら全ての結果は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、Au-配位子間結合が伸びてはいるものの、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と基本的には類似した骨格構造を有していることを示している。

一方、我々の $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ に関するこれまでの研究より、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の間では、Au-配位子間の結合様式には変化が生じていることが明らかにされている； $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と比べて、Au-配位子間の電荷移動が減少する¹⁾。こうした結合様式の変化は $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においても同様に生じていることが Au L₃-edge X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定より明らかになった。図 2(b) に、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び、比較のための $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と Au foil のホワイトラインを示す。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の吸収端直後のホワイトラインのピークは、Au foil のそれと比べて、強度が大きく増加している。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au foil と比べて、5d 軌道の電子密度が減少 (d ホール数が増加) していることを示している。Au-S 間では、両元素間の電気陰性度の差に起因して、Au 5d から S 3d へと電荷移動が生じる。それゆえ、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の 5d 電子密度は Au foil のそれよりも低くなる (図 2(b))。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の吸収端直後のホワイトラインのピークは、Au foil のそれと同程度の強度にて観測された (図 2(b))。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au 5d から Se 4d への電荷移動が殆ど生じていないことを示している。Au (電気陰性度 = 2.54) と Se (同 = 2.55) の間では、電気陰性度に殆ど差が無い。このため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au-配位子間にて殆ど電荷移動が生じないものと解釈される。

【まとめ】

本研究では $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ を原子レベルの精度で精密に合成することに初めて成功した。得られた $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ に関する研究より、次のことが明らかになった；(1) 小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と安定組成が一致する。(2) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、Au-配位子間結合が伸びてはいるものの、基本的には $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と類似した骨格構造を有している。(3) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の電荷移動が減少する。また、本要旨では記載しきれなかったが、電子構造及び安定性に関する実験より、(4) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の光学吸収スペクトルでは、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ のそれと比べて、配位子由来の軌道が関与した吸収が大きく変化する。(5) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、溶液中での劣化に対して、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と同程度の安定性を有していることが明らかになった。前述の通り、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ にはない特性も併せ持ち、新規機能性ナノ物質として大きな可能性を秘めている。本研究結果は、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ を基盤とした機能性ナノ物質創製に対して、一つの設計指針になると期待される。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, **2011**, 27, 12289.

[2] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2649.

[3] W. Kurashige, K. Munakata, K. Nobusada, Y. Negishi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5447.

[4] W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda, Y. Negishi, 投稿中.

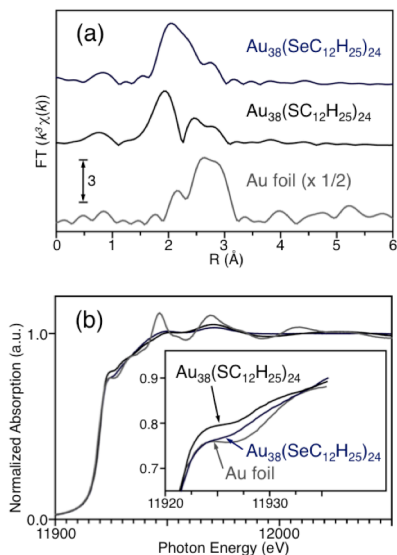


図 2 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び Au foil の (a) Au L₃-edge FT EXAFS スペクトルと (b) XANES スペクトル

カルコゲナート保護 Au₂₅ クラスターの合成・電子構造・物性

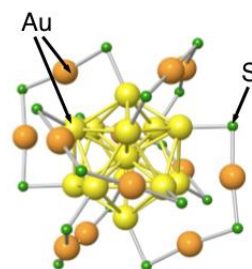
(東理大院総合化学) ○山口 柁樹, 藏重 亘, 根岸 雄一

Synthesis, Electronical Structure, and Physical Property of Chalcogenate Protected Au₂₅ Cluster

(Tokyo University of Science) ○Masaki Yamaguchi, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

【序】

1nm 程度のコアサイズをもつ小さな金クラスターは、バルク金では見られないサイズ特異的な性質を示すことから、次世代の機能性材料として大きな注目を集めている。なかでもチオラート (RS) によって保護された金クラスター (Au:SR) は、最も研究の行われている物質系の一つである。これらのクラスターについては、最近では、Au₂₅(SR)₁₈、Au₃₈(SR)₂₄、Au₁₀₂(SR)₄₄、Au₁₄₄(SR)₆₀などのクラスターを高純度で単離/合成することが可能となり、その構造や物性に関しても深い理解が得られてきている。例えば、Au₂₅(SR)₁₈ は、Au₁₃ コアの周りを6個の[S(R)-Au-S(R)-Au-S(R)]オリゴマーが覆った構造 (Au₁₃[Au₂(SR)₃]₆) であることが明らかにされた (図1)。また、Au₂₅(SR)₁₈ は、フォトルミネッセンスや常磁性など、バルク金ではみられない物性を発現していることが明らかにされている。一方で、配位子にセノラート (RSe) を用いたクラスターについても盛んに研究が行われている。当研究室では、Au₂₅(SR)₁₈ と金原子数及び配位子数が等しい Au₂₅(SeR)₁₈ を合成することに成功し、このクラスターは (1) Au₂₅(SR)₁₈ と同様の幾何構造を有すること、(2) Au₂₅(SR)₁₈ と比べ、金原子と配位子との間での結合がより共有結合的になること、(3) Au₂₅(SR)₁₈ と同程度、もしくはそれ以上の安定性を有すること、を明らかにしてきた [1-3]。このことは、配位子にチオラートではなく他の有機分子を用いることが、配位子がクラスターの安定性や結合様式、物性等に与える影響を調べる上で非常に有効な手段であることを示している。本研究では、こうした知見を元にオクタンチオラート (C₈H₁₇S) とベンゼンテルロラート (PhTe) によって保護された Au₂₅ クラスター (Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} (n=0~12)) を高純度で合成した。Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} は、Au₂₅(SR)₁₈ や Au₂₅(SeR)₁₈ と同じ金属原子数及び配位子数をもつ化合物であり、配位子の変化が Au₂₅ クラスターの基本的性質に与える影響について理解を得る上で、理想的な化合物である。合成された Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} の幾何構造や電子構造についても併せて報告する。

図1. Au₂₅(SR)₁₈ の構造. Au と S のみ示されている。

【実験】

目的のクラスターは配位子交換反応を用いて合成した。まず、前駆体であるオクタンチオラート保護 Au₂₅ クラスター (Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈) を既報の方法により合成した。次に、ジクロロメタン溶液中にて Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈ とジフェニルジテルリド ((TePh)₂) を任意の割合で混合させ常温で一日攪拌し続けた。その後、未反応の (TePh)₂ をメタノールで洗浄を行い目的のクラスターを得た。合成されたクラスターの化学組成をエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、透過型電子顕微鏡観測 (TEM) により決定した。また、粉末 X 線構造解析によりクラスターの幾何構造について調べ、紫外可視吸収分光および微分パルスボルタンメリーによりクラスターの電子構造について評価した。

【結果及び考察】

図2に合成されたクラスターの負イオンモードの ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈ と (TePh)₂ の割合を 1:1.5 (1)、1:4.5 (2)、

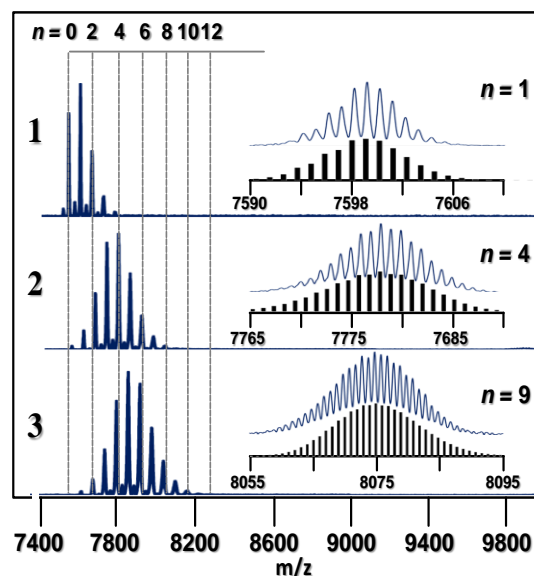


図2. ESI 質量スペクトルと同位体分布。

1:6.5 (3) で調製した全てのサンプルにおいて、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_n(\text{TePh})_{18-n}$ ($n=0\sim 12$) に帰属されるピークのみが観測された。これらのピークの同位体分布も計算により得られるそれらとよく一致した。また、生成物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真においては、1nm 程度 (~ 30 原子) の粒径の粒子のみが観測された。これらの結果は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_n(\text{TePh})_{18-n}$ ($n=0\sim 12$) が高純度で合成されたことを示している。今回の実験では、配位子交換された PhTe の最大数は 12 分子であり、PhTe によってのみ保護された $\text{Au}_{25}(\text{TePh})_{18}$ は観測されなかった。これは、S と Te の原子半径の違いが大きく関係していると考えられる。Te の原子半径は 1.40 Å であり、S の原子半径 (1.02 Å) と比べて非常に大きい。原子半径の大きな Te をもつ TePh が 13 分子以上配位子に置換されると、クラスターのコアが歪み、その結果クラスターが安定に合成されなかったと解釈される。

合成されたクラスターの幾何構造について調べるためにそれぞれのクラスターの粉末 X 線回折パターンを測定した。図 3 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 2、3 の粉末 X 線回折パターンを示す。回折パターンについては、置換される TePh の数が増加するにつれて 40° 付近のピークが連続的に高角度側にシフトしていくことが分かった。このことは、テルロラートが配位子に置換されることでクラスターの幾何構造が変化することを示している。上記記述したように本実験条件では、TePh が 13 分子以上置換されたクラスターは合成されない。こうした結果はテルロラートを置換することでクラスターのコアが歪むという上記解釈を強く支持している。

最後にテルロラートがクラスターの電子構造にどのような影響を与えるのかを調べるために、クラスターの紫外可視吸収スペクトルを測定した。図 4 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 1-3 の紫外可視吸収スペクトルを示す。Aikens らの理論計算により、1.5-2.0 eV の特徴的なピークは、クラスターの HOMO-LUMO ギャップに帰属されることが明らかにされている[4]。今回、置換される TePh の数が増加するにつれて、この領域におけるピークが連続的に低エネルギーシフトしていくことが分かった。このことは、配位子にテルロラートを用いるとクラスターの HOMO-LUMO ギャップが減少することを示している。このことを更に確認するためにクラスターの微分パルスボルタンメトリーを測定した。図 5 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 3 の微分パルスボルタンメトリーを示す。電気化学的手法により求められる $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ の HOMO-LUMO ギャップは 1.64 eV であるのに対し、3 の HOMO-LUMO ギャップは 1.43 eV であることが分かった。これらの結果より、配位子にテルロラートを用いると配位子にチオラートを用いた場合に比べ、クラスターの HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになった。

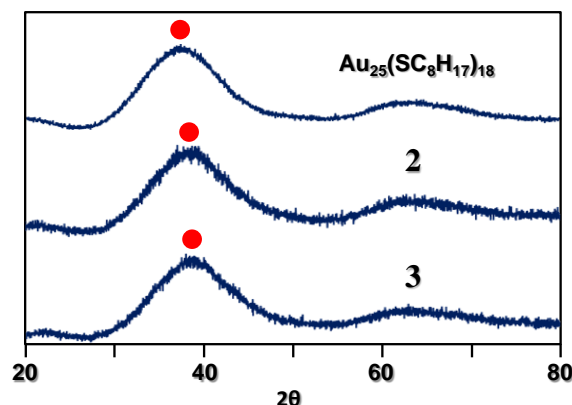


図 3. 粉末 X 線回折パターン。

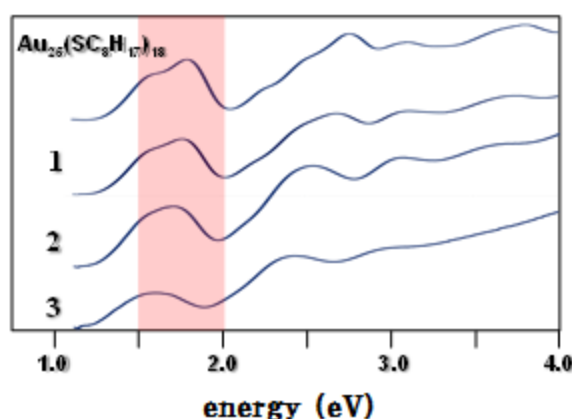


図 4. 紫外可視吸収スペクトル。

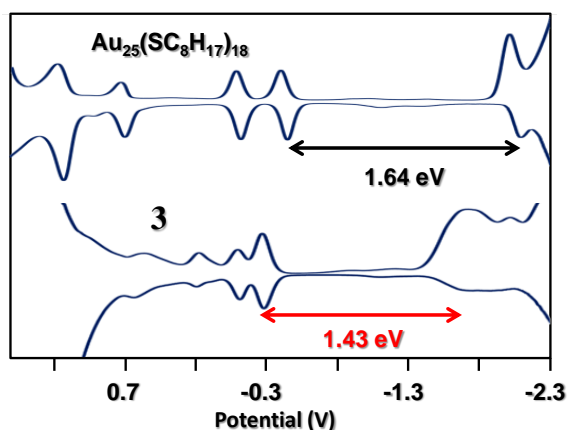


図 5. 微分パルスボルタンメトリー。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige and U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, **2011**, 27, 12289.

[2] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2649.

[3] W. Kurashige, K. Munakata, K. Nobusada and Y. Negishi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5447.

[4] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5883.

体積グレーティングノッチフィルターを利用した低波数領域での
顕微ラマン分光測定

(学習院大・理) ○佐藤光弘、岩田耕一

Low-wavenumber Raman microspectroscopy with volume grating notch filters

(Gakushuin Univ.) ○Mitsuhiro Sato, Koichi Iwata

【序論】巨大分子、ポリマー、結晶、液体などは、分子内と分子間の相互作用をもつ。低波数領域におけるラマンスペクトルは、これらの相互作用および分子構造、ダイナミクス情報を豊富に含む。

格子振動がもつ振動モードを顕微鏡下で観測するため、狭帯域体積ノッチフィルターを用いた低波数顕微ラマン分光計が当研究室で開発され、 20 cm^{-1} まで測定可能と評価された。本研究では、波数顕微ラマン分光計をさらに改良して観測可能な波数領域を拡げた。

酸化チタン(IV)には、3種類の結晶型(ルチル型、アナターズ型およびブルッカイト型)がある。改良したラマン分光計を用いて、この中の2種類(ルチル型とアナターズ型)のラマンスペクトルを低波数領域まで測定した。

【実験】本研究の顕微ラマン分光計は、He-Ne レーザー (NEOARK, NEO-50MS, 632.8 nm, 30 mW)、半波長板、偏光子、顕微鏡 (OLYMPUS 社 IX50, 100 倍, NA=1.3)、共焦点ピンホール (直径 $100\ \mu\text{m}$)、体積グレーティングノッチフィルター、分光器(50 cm, 600 groove / mm)、CCD 検出器 (Andor, DU420-BV)で構成されている(図 1)。顕微鏡において後方散

乱配置を使用している。レイリー散乱光の強度を下げるために3枚の狭帯域体積ノッチフィルター (OptiGrate 社、ONDAX 社) を使用している。本研究では、除去領域の幅が 1.4 cm^{-1} のノッチフィルター2枚と 7 cm^{-1} のノッチフィルター1枚を組み合わせて用いた。He-Ne レーザーからの自然放出線を取り除くために、回折ノッチフィルター (OptiGrate 社) でレーザーを反射して、顕微鏡のバックポートへ入射させた。偏光ラマンスペクトルを測定するために、入射光側に半波長板、散乱光側に偏光子を使用した。透過白色光 (OLYMPUS 社、ハロゲンランプ、100

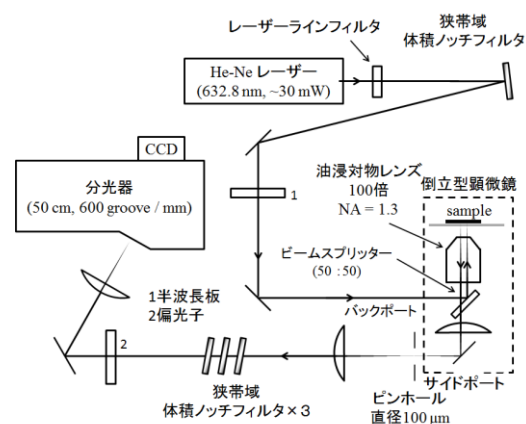


図 1 低波数マルチチャンネル顕微ラマン分光計の光学系。

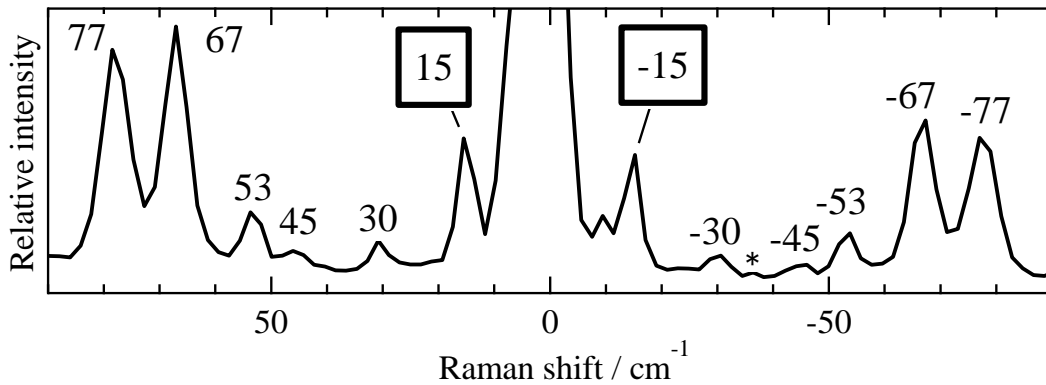


図 2 100 倍対物レンズを用いた顕微ラマン分光計による L-シスチンのラマンスペクトル (露光時間 60 s).

W)を用いて、体積ノッチフィルターのレイリー散乱光除去能を見積もった。

【結果と考察】L-cystine の低波数領域におけるラマンスペクトルは、低波数ラマン分光計の性能評価のためによく用いられる。本研究の顕微ラマン分光計で測定した低波数領域における L-シスチンのラマンスペクトルを図 2 に示す。図の中の正のラマンシフトはストークスラマン散乱光を、負のラマンシフトはアンチストークスラマン散乱光を示す。図の範囲のスペクトルで $\pm 77 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 67 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 45 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ 、および $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ の位置に 12 本のラマンバンドを確認した。顕微ラマン分光計を改良したことでストークス側とアンチストークス側の両方で 15 cm^{-1} のラマンバンドを確認できた。アンチストークス側の 36 cm^{-1} の位置にレーザーの自然放出線(図中の*)が重なった。

酸化チタン(IV)のルチル型結晶(001)

面、(100)面、および(110)面)とアナタース型結晶(JRC-TIO-1、粉状、ペレット)のラマンスペクトルを測定した。アナタース型結晶の低波数ラマンスペクトルを測定した結果を図 3 に示す。

アナタース型ナノ結晶において 10 から 20 cm^{-1} に存在すると報告された振動モードは、現在のところ確認されていない。

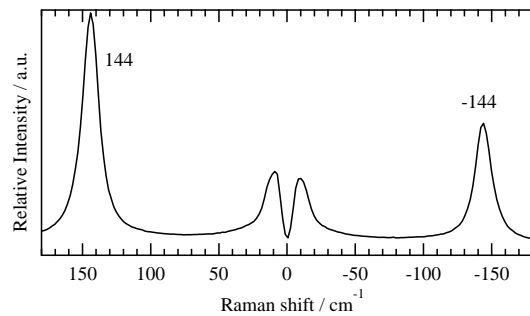


図 3 100 倍対物レンズを用いた顕微ラマン分光計によるアナタース型結晶のラマンスペクトル(露光時間 10 s、積算回数 50 回).

1P044

低温マトリックス法によるエチレンと過酸化水素との光反応に関する研究

(岩手大・工) ○佐々木 優樹, 八代 仁, 鈴木 映一

Matrix isolation study of the photochemical reaction of ethylene with hydrogen peroxide

(Iwate Univ.) ○Yuuki Sasaki, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】近年、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds ; VOC)、特に生物由来のイソプレンなどの不飽和炭化水素がエアロゾル生成の観点から注目されている。そのため、不飽和炭化水素の基礎的な反応メカニズムを研究することは、大気中での反応のシミュレーションモデルを構築する上で意義深いものである。大気中において、不飽和炭化水素は OH ラジカルによって酸化されると考えられているが、酸化剤分子との反応中間体を直接捕捉した例は少なく、基礎化学的にも興味深い。本研究では低温マトリックス法を用い、最も基本的な不飽和炭化水素である C_2H_4 と、酸化剤である H_2O_2 との系における、錯体形成と分子種の拡散を伴う光反応について検討することを目的とする。

【実験および計算】アンプルに過酸化水素尿素錯体を入れて経路途中に接続し、水浴を用いて 300 K に保持し H_2O_2 を発生させた。 C_2H_4 を Ar で 1:400 に希釈し、発生させた H_2O_2 と共に 20–25 K に冷却した CsI 基板に吹き付け、10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。測定後、超高圧水銀灯($\lambda > 200$ nm)を用いて光照射を行なった。その後、所定の温度でアニールを行い、スペクトルの変化を調べた。各化学種の構造最適化と調和振動数計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】 C_2H_4/Ar を H_2O_2 と共に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独ではみられない吸収が複数観測された。図 1 に OH 伸縮振動領域を示す。この他にも、OH 変角振動領域、CH 変角振動領域に単独では現れない吸収が確認された。これらの吸収は、25 K で吹き付けた場合に更に強く表れた。これらは、 $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体に対して行った量子化学計算で得られた振動数との比較により、この錯体によるものと帰属された。

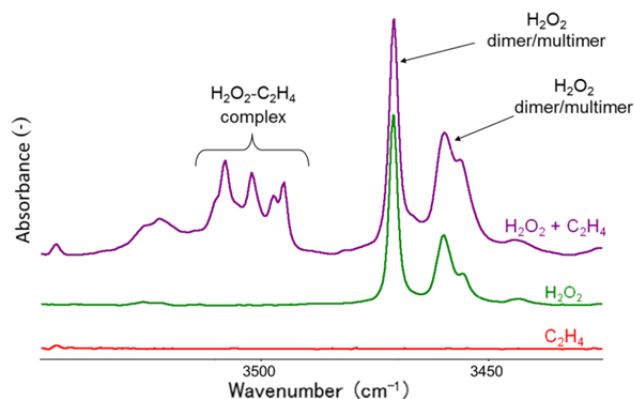


図 1. $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体の FTIR スペクトル

C_2H_4/Ar を H_2O_2 と共に吹き付けたマトリックスに光照射を行なうと、 $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体と考えられる吸収が H_2O_2 の吸収よりも優先的に弱まり、多数の新たな吸収が現れた。このことから、光照射によって $H_2O_2 \cdots C_2H_4$ 錯体がモノマーよりも効率良く反応していることが分かる。現れた吸収の一部は、文献との比較から、OH ラジカル¹⁾、2-ヒドロキシエチルラジカル²⁾、ビニルアルコール³⁾であると帰属することができた。光照射で発生した吸収の波数とそ

表 1. 光照射で現れた吸収の波数とその帰属

Frequencies (cm ⁻¹)	Assignment
815.7	vinyl alcohol
820.4	vinyl alcohol
873.6	2-hydroxyethyl radical
880.2	?
1040.0	2-hydroxyethyl radical
1093.0	?
1123.1	?
1134.7	?
1153.1	?
1172.3	2-hydroxyethyl radical
1725.4	acetaldehyde ?
1730.9	acetaldehyde ?
3553.7	OH radical

においても光照射により新たな吸収が現れたことから、2-ヒドロキシエチルラジカルやビニルアルコールからアセトアルデヒドが生成した可能性がある。しかし、他の振動領域の吸収の同定と帰属はまだ不十分であるため、その生成については現在検討中である。

H₂O₂ + C₂H₄/Ar の系に対し、40 K でアニールすることにより、CH 伸縮振動領域で新たな

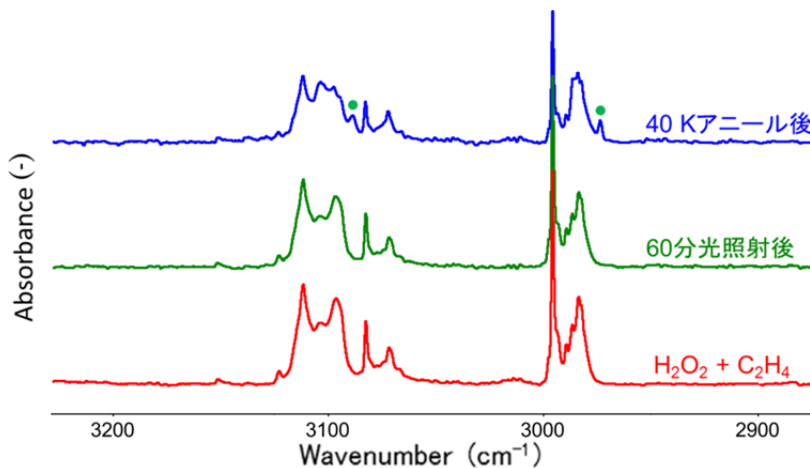


図 2. H₂O₂ + C₂H₄/Ar の FTIR スペクトル

吸収が確認された。そのスペクトルを図 2 に示す。この領域における吸収は光照射のみでは現れず、アニールを行なうことで出現する。また、基板温度を 45 K へ上昇させてから FTIR スペクトルを測定した結果、C₂H₄ モノマーは大きく減少して凝集が進んだが、これらの吸収はシャープなまま成長した。以上の結果より、これらの吸収に対応する化学種は光照射による一次生成物ではなく、マトリックス内での分子種の拡散を伴って生成することが分かる。さらに、現れた吸収の位置が比較的高波数であることから、この条件で生成する化学種は不飽和結合を持っていると予測される。アニールを行うことによって OH ラジカルの吸収が減少していることから、この化学種の生成には OH ラジカルが関わっている可能性がある。上記の予測を踏まえて、現在この吸収の帰属を行うための検討を進めている。

の帰属を表 1 に示す。このうち、OH ラジカルは H₂O₂ が光照射によって分解されることで生じたと考えられる。さらに、生じた OH ラジカルが C₂H₄ と結合することで 2-ヒドロキシエチルラジカル、ビニルアルコールが生成されると推測される。この反応経路は H₂O₂···C₂H₄ 錯体において効率良く起こると予想され、錯体の吸収が優先的に減少していることに対応する。この他、C=O 伸縮振動領域

吸収が確認された。そのスペクトルを図 2 に示す。この領域における吸収は光照射のみでは現れず、アニールを行なうことで出現する。また、基板温度を 45 K へ上昇させてから FTIR スペクトルを測定した結果、C₂H₄ モノマーは大きく減少して凝集が進んだが、これらの吸収はシャープな

¹S. Pehkonen, Spectroscopy and photochemistry of hydrogen peroxide and its complexes in solid rare gases, Ph. D. thesis, University of Helsinki (2008)

²E. J. Feltham, M. J. Almond *et al*, Spectrochimica. Acta. Part. A, **56**, 2589-2603 (2000)

³M. Hawkins, L. Andrews, J. Am. Chem. Soc., **105**, 2523-2530 (1983)

低温マトリックス中におけるイソシアナ酸メチルーヒドロキシルアミン錯体の振動スペクトル

(岩手大・工) ○鈴木 映一, 菊池 真哉, 八代 仁

Vibrational spectra of methyl isocyanate–hydroxylamine complex in a low-temperature matrix

(Iwate Univ.) ○Eiichi Suzuki, Shinnya Kikuchi, Hitoshi Yashiro

【緒言】 イソシアナート (イソシアナ酸エステル) はウレタン結合形成や尿素誘導体合成など工業的にも重要な化合物である。イソシアナート構造 ($-N=C=O$) 中の C 原子は電子不足のためアルコールやアミンによる求核攻撃を受けやすいとされているが、それらの分子錯体や反応中間体を直接捕捉した例は多くない。我々は CH_3NCO と H_2O や NH_3 との分子錯体を低温マトリックス赤外分光法を用いて調べたが、その構造は C 原子への求核攻撃を示唆するものではなかった。イソシアナートへの求核付加において、アルコールやアミンが 2 分子関与する反応機構が提案されているため、本研究では分子内に NH_2 と OH 基を持つ NH_2OH と CH_3NCO との分子錯体を Ar マトリックス中に捕捉し、赤外スペクトルと量子化学計算を用いてその構造について検討した。

【実験および計算】 CH_3NCO は CH_3COCl と NaN_3 から合成し trap-to-trap 法で精製して使用した。 NH_2OH は、合成した $(NH_3OH)_3PO_4$ を真空ライン中で約 $50^\circ C$ に加熱して発生させ、ニードルバルブで流量を調節した Ar と共に $20\text{--}25\text{ K}$ に冷却した CsI 板上へ吹き付けた。同時吹き付けの場合は $1/200\text{--}1/400$ に希釈した CH_3NCO/Ar ガスを用いて同様に行った。その後 10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。各モノマー及び 1:1 分子錯体の構造最適化と調和振動数計算は、岩手大学情報処理センターにおいて Gaussian 09 を用いて行った。Quantum Chemical Atoms In Molecules (QTAIM) 解析には AIMAll プログラムを用いた。

【結果と考察】 CH_3NCO/Ar と NH_2OH を同時に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独でのマトリックススペクトルではみられない新たな吸収が複数観測された。図 1 に O–H 伸縮振動、 $N=C=O$ 非対称伸縮振動および C–N 伸縮振動領域のスペクトルを示す。 NH_2OH モノマーの O–H 伸縮振動の吸収から大きく低波数にシフトした 3562 cm^{-1} に新たな吸収が明確に観測された。 CH_3NCO の C–N 伸縮振動のやや高波数側 866 cm^{-1} には、弱いながらも新たなピークが確認できる。 $N=C=O$ 非対称伸縮振動領域ではモノマーの非常に強い

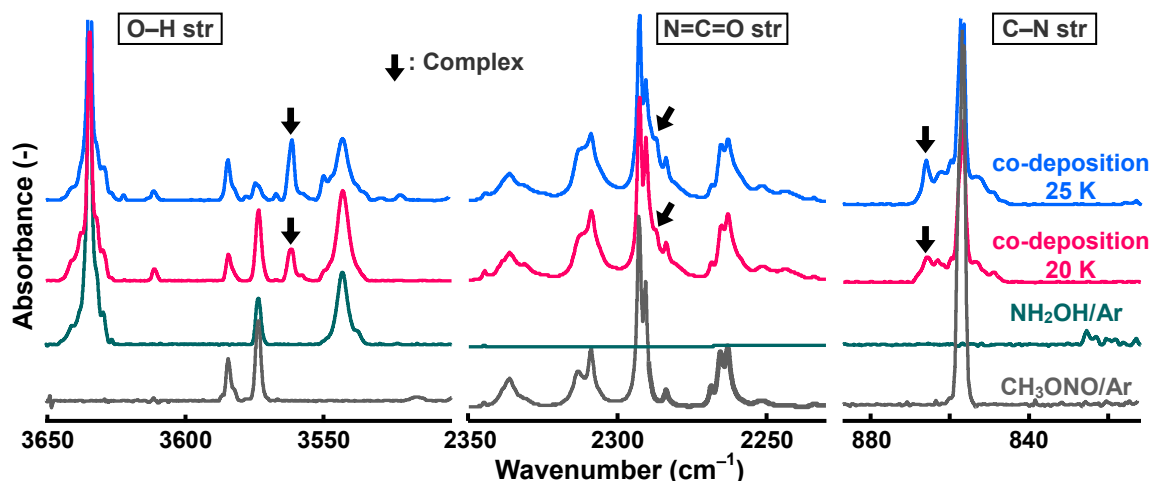


図 1. $CH_3NCO/Ar + NH_2OH$ のマトリックス FTIR スペクトル

吸収のため判別しにくい、同時吹き付け時のスペクトルではやや低波数側の 2287 cm^{-1} に肩として新たな吸収が認められる。これらの吸収は、吹き付け時の基板温度が高い (25 K) とモノマーに対して相対的に強くなり、また、成分の濃度を変えた場合でも同じような強度

表 1. $\text{CH}_3\text{NCO}\cdots\text{NH}_2\text{OH}$ 錯体形成に伴う波数シフト $\Delta\nu$ (cm^{-1})^{*}

Mode	N=C=O asym str	C-N str	OH str	NOH bend	NH ₂ wag	NO str
Exp.	-5.7	+9.1	-73.0	+55.1	+18.7	+4.0
Calcd.**						
OHN-I	-19.1	+2.7	-108.7	+46.7	+7.5	+4.1
OHN-II	-21.4	-2.4	-109.5	+63.6	+18.8	+8.1
OHO-I	-0.8	0.0	-27.1	+8.6	+2.0	+4.2
OHO-II	-2.6	+0.4	-87.8	+58.3	+19.3	+11.6

^{*} $\Delta\nu = \nu(\text{complex}) - \nu(\text{monomer})$

^{**} B3LYP/6-311++G(2d,2p), Scaling factor : 0.9613

比で現れていることから、 CH_3NCO と NH_2OH の 1:1 錯体のものと帰属した。その他の振動領域でも NH_2OH モノマーの吸収の近傍にいくつかの新たな吸収が観測された。O-H 伸縮振動が大きく低波数へシフトしていることから、 NH_2OH の OH 基がプロトン供与体となる水素結合錯体の生成が示唆される。

NH_2OH には NH_2 基と OH 基の向きによって *syn* と *anti* の配座異性体が考えられるが、量子化学計算による両異性体間のエネルギー差はかなり大きく、Ar マトリックス中でのスペクトルには *anti* 体の吸収しかみられない。従って錯体の構造最適化にあたり、 NH_2OH は *anti* 体のみを考慮した。B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) レベルで 1:1 錯体の最適化構造を探索すると、8 種類の局所安定構造が求まった。その中の 4 種類は NH_2OH の NH_2 基がプロトン供与体として CH_3NCO と水素結合するタイプである。調和振動数計算の結果でも錯体形成による OH 伸縮振動のシフトは小さく、Ar マトリックス中での結果とは合致しない。残りの 4 種類は OH 基が CH_3NCO の N または O 原子と水素結合するタイプであり、 NH_2OH の向きによりそれぞれ 2 種類が得られた。それらを OHN-I, OHN-II, OHO-I および OHO-II 型とする。各構造で調和振動数を計算し、モノマーからの波数シフトを観測された振動モードについて比較した結果を表 1 に示す。実測値と比較して、OHN-I, OHN-II 型では N=C=O 非対称伸縮振動および O-H 伸縮振動の低波数シフトがやや大きすぎる。また、OHO-I 型では、O-H 伸縮振動のシフトがかなり小さく、NOH 変角振動や NH_2 縦揺れ振動の波数シフトも実測値との対応が悪い。従って、Ar マトリックス中で生成した $\text{CH}_3\text{NCO}\cdots\text{NH}_2\text{OH}$ 錯体は OHO-II 型であると推定される。その最適化構造を図 2 に示す。

OHO-II 型錯体は C_s 対称の構造であり、エネルギー的にも全ての構造中で最も安定であった。OH \cdots O 間には水素結合相互作用があると考えられるが、QTAIM 解析によると、 NH_2OH の N とメチル基の H との間にも Bond Path (BP) および Bond Critical Point (BCP) が存在する。NH₂ 基の N と N=C=O の C との間の求核的相互作用の有無については、B3LYP/6-311++G(2d,2p) 計算では BCP は存在しなかった。しかし同じ基底系での MP2 や他の DFT 計算では BP と BCP が求まる場合があり、他の手法による解析も含めて、現在詳しく検討している。

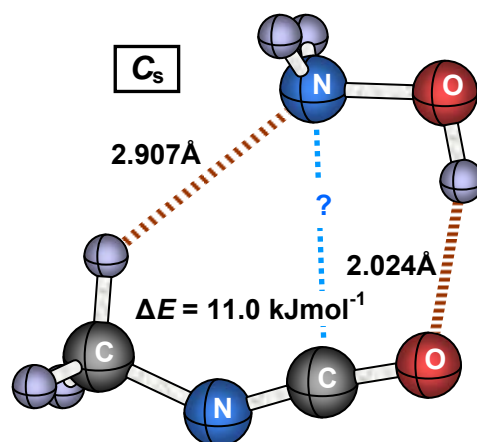


図 2. OHO-II 型錯体の最適化構造 [B3LYP/6-311++G(2d,2p)]

有機・無機複合ペロブスカイトの電子特性と プリンティングエレクトロニクス

(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, ロレーナ ジーヤンカルロ³,
高橋 幸裕^{1,2}, 原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Printing electronics and electronic properties of
organic-inorganic hybrid perovskites

(Hokkaido Univ.¹, JST-CREST²)

Hiroyuki HASEGAWA^{1,2}, Tsuyoshi, OSAKI¹, Giancarlo S. LORENA¹, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2},
Jun HARADA^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}

ペロブスカイト化合物は機能の宝庫とも呼ばれ、超伝導体や誘電体など、構成元素の組み換えによって容易に電子構造の制御が可能な特徴を持つ。なかでも金属ハロゲン化物ペロブスカイトはその有機溶媒への可溶性から、デバイス作製等の応用面でも有利である。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、ホール効果測定によって電子構造がドーピングされた半導体であることを示した^{1),2),3)}。このような物性の起源となる材料の設計指針を解明することは、学術面だけでなく、近年研究開発が盛んな太陽電池や電界効果トランジスタ(FET)等に見られるように、応用上でも重要である。

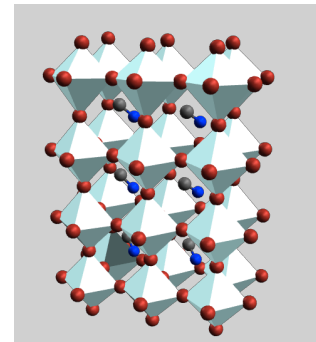


図1：立方晶ペロブスカイト構造

今回、我々はこれらの金属ハロゲン化物ペロブスカイトにおいて、構成成分の置換による電子構造や特性への効果を調べるとともに、溶液プロセスによって実際にデバイスを作製し、FETを中心としたデバイス特性の評価を試みた。

1. ハロゲン置換立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{SnI}_{3x}\text{Br}_{3(1-x)}$

本材料系では、ヨウ化スズ系ペロブスカイト中のヨウ素の臭素への置換による電子構造、電子特性への効果を調べた。また、キャリアドーピングの可能性を検討するため、価数の異なるスズ(IV)原子の導入も試みた。

異なるハロゲン原子の導入は SnBr_2 , SnI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{I}$ を化学量論比で混合することで行った。一方、スズ(IV)原子の導入は SnBr_2 , SnBr_4 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{Br}$ を化学量論比で混合した。いずれも原料の入ったフラスコにエタノールを添加し加熱溶解後、徐冷することでブロック状単結晶を得た。

これまでの研究で臭化物、ヨウ化物ともに明確にバンドギャップを有する半導体であることをバンド構造計算並びに拡散反射スペクトルから確認した^{2),3),4)}。図2に室温比抵抗値のヨウ素含有量依存性を示す。臭素100%の結晶では $10^9 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高い比抵抗値を示し、電子構造と矛盾しない電子物性を示す。ところがヨウ素の割合の増加に伴い比抵抗値は減少し、高伝導化した。先に述べた通り、ヨウ素100%の結晶では自発的ドーピングにより金属

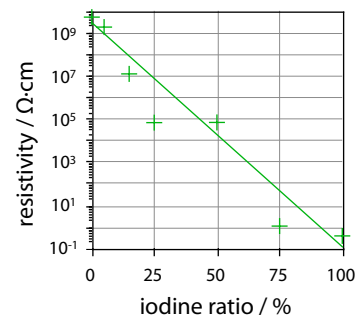


図2：室温比抵抗のヨウ素含有量依存性

的電気伝導挙動を示すことから、ヨウ素含有量の増加とともに自発的キャリアドーピング効果が現れることが示唆される。

一方、スズ(IV)原子の導入は SnBr_4 , SnBr_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Br}$ を化学量論比で混合することで行った。得られたブロック状単結晶の電気伝導度を測定したところ、こちらでも高伝導化することが分かり、臭化スズ系においても化学的にキャリアドーピングが可能であることを見出した。

2. 金属置換立方晶ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$

本材料系では、ヨウ化スズ系ペロブスカイト中のスズの鉛への置換による電子構造、電子特性への効果を調べた。

混晶($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$)はヨウ化水素酸もしくは有機溶媒中で化学量論比の原料を加熱溶解し、徐冷することで得た。Sn-Pb含有率についてはICP原子発光分光法で決定した。

ヨウ化鉛系ペロブスカイトは広いバンドギャップを持つ絶縁体であることが知られている。拡散反射スペクトルからは、今回の立方晶の混晶が以前に報告した層状ペロブスカイトの混晶と同様にSn-richな領域とPb-richな領域を持つ不均一な材料系であることが示唆された。また、室温比抵抗測定ではスズの導入の効果以上に低抵抗化している領域がみられ(図3)。これは拡散反射の結果を支持する結果を得た。

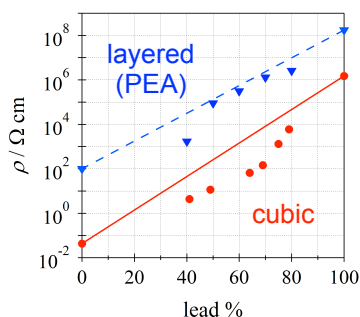


図3：室温比抵抗の鉛含有量依存性比較のため、以前報告した層状ペロブスカイトの結果(青)も示す。

3. マテリアルプリンタによるデバイス作製

今回作製したデバイスは電極も含め、Fujifilm Dimatix製DMP-2831マテリアルプリンタを用い全工程を大気中で行った。電極には金、銀および酸化インジウムスズ(ITO)ナノインクを用い、シリコン基板上に電極パターンを印刷後焼結し、ギャップ部分(50 μm)のみにペロブスカイト溶液を印刷した(図4)。大気中で不安定なヨウ化スズペロブスカイトについては不活性雰囲気下でインクタンクに充填し、印刷後直ちに測定に用いた。

ヨウ化スズペロブスカイトを用いたFETではゲート電圧によって電流値が変調する電界効果が見られ、弱いp型の特性を示した(図5)。先に述べた通り、この材料においては自発的ドーピングによってキャリアが発生しており、このことが電界効果を弱くしている一因と考えられる。

これらのハロゲン化スズ系有機-無機ペロブスカイト材料及び印刷デバイスの電子特性の詳細に加え、ハロゲン化銅ペロブスカイトの開発と物性についても併せて報告する予定である。

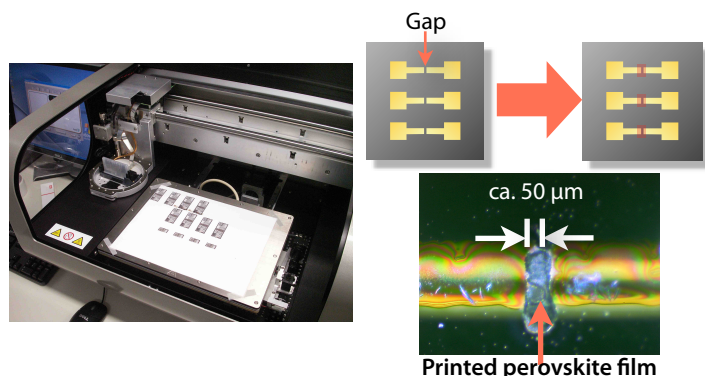


図4：マテリアルプリンタによるペロブスカイト薄膜の作製

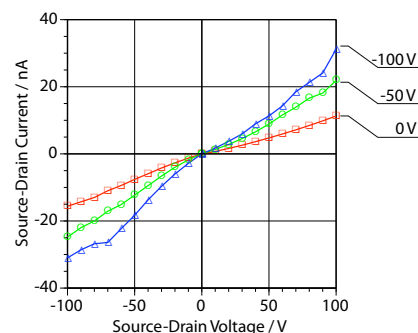


図5：ヨウ化スズペロブスカイトによるプリンティングFETの出力特性

- 1) Yukari Takahashi, R. Obara, Z.-Z. Lin, Yukihiro Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, *Dalton Trans.* 40, 5563 (2011).
- 2) Yukari Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.* 19, 6312 (2007).
- 3) Yukari Takahashi, H. Hasegawa, Yukihiro Takahashi, T. Inabe, *J. Solid State Chem.* 205, 39 (2013).
- 4) 長谷川 裕之, 稲辺 保 他 分子科学討論会2012.

軸配位 Cr-フタロシアニン部分酸化塩の π -d 相互作用と磁気抵抗効果

(北大院総化¹・北大院理²・JST-CREST³・阪大院理⁴) ○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}・神田成慶⁴・花咲徳亮⁴

π -d interaction and magnetoresistance effect in the partially oxidized salt of axially ligated Cr-phthalocyanine

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

JST-CREST³; Grad School of Sci. Osaka Univ.⁴)

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

INABE Tamotsu^{1,2,3}; KANDA Akinori⁴; HANASAKI Noriaki⁴

【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)。代表的な部分酸化塩結晶に TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium)があり、これは電荷不均化状態の伝導 π 電子と Fe (III)の持つ局在 d スピンの中で生じる π -d 相互作用により、負の巨大磁気抵抗が発現することが知られている[1]。本研究では中心金属が Fe (S = 1/2)よりも大きな磁気モーメントを持つ Cr (III) (S = 3/2)に置換された系である TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂を作製し、どのような磁気輸送特性が現れるのかを調べることで、Fe と Cr の混晶系である TPP[Fe_xCr_{1-x}(Pc)(CN)₂]₂の作製も試み、輸送特性にどのような影響を及ぼすかを調べることを目的とした。

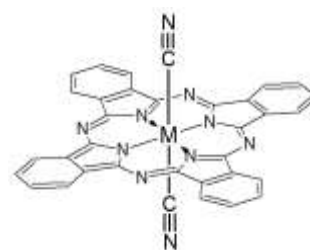


Fig. 1 軸配位金属フタロシアニンの構造

【実験】Cr(Pc)は市販されていないため、フタロニトリルとヘキサカルボニルクロムから合成を行い[2]、これをジシアノ化した後、電解結晶成長を行うことにより TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂の作製に成功した (Scheme 1)。得られた単結晶は X 線構造解析で同定し、比抵抗、磁化率、熱電能、電流電圧特性の測定を行った。磁気抵抗効果は PPMS を使い、0 - 9 T の磁場を印加し、20 - 300 K の温度範囲で測定を行った。

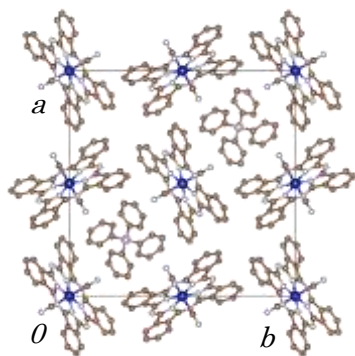
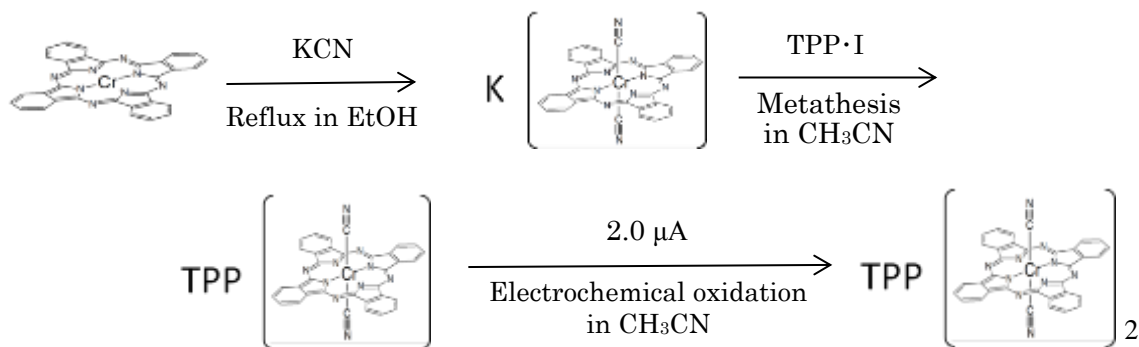


Fig. 2 TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂の結晶構造

【結果・考察】TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂は Fe 系と同形の結晶構造であることが明らかとなった (Fig. 2)。伝導電子間の相互作用の大きさを表すフタロシアニンの HOMO の重なり積分の値も 0.0091 であり、Fe 系の 0.0087 と近い値を示した。



Scheme 1 TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の作製

比抵抗の温度変化は全温度領域において熱活性型の伝導挙動となり (Fig. 3)、伝導 π 電子の電荷不均化状態が示唆されるが、室温比抵抗は Fe 系より若干小さくなっているため、 π -d 相互作用が弱められていると考えられる。

また、TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の磁気抵抗測定では、20 K、9 T において約 20 % の負の磁気抵抗効果が観測された (Fig. 4)。Fe 系では同条件において 70 % 程度の負の磁気抵抗が観測されているため [3]、Cr 系では Fe 系に比べ相対的に小さい磁気抵抗効果が発現することが明らかとなった。また、Fe 系の磁気抵抗効果には大きな異方性があり、磁場を伝導方向 (c 軸) に対して垂直に与えた時にのみ上記のような大きな磁気抵抗効果が観測されるが、Cr 系で

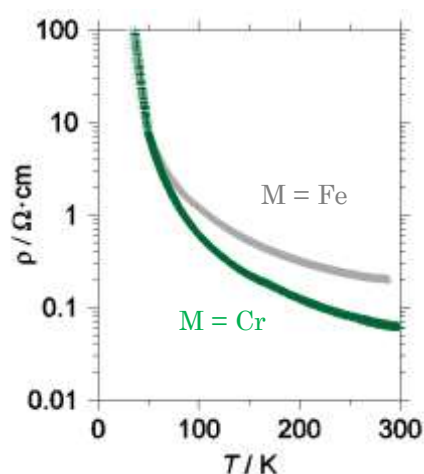


Fig. 3 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗温度変化

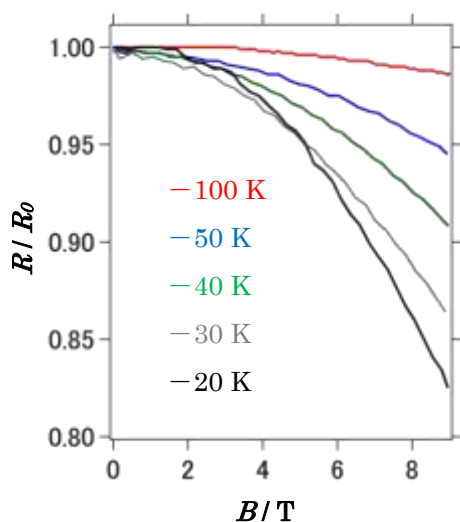


Fig. 4 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の磁気抵抗効果

は Fe 系のような異方性は観測されなかった。この異方性については中心金属の d 電子の配置から予想されるものと矛盾しない結果ではあるが、ESR 測定により詳細に g 値の異方性を調べている。

当日は TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の詳細な物性と、Fe-Cr 系の作製と基礎物性について報告する予定である。

References

- [1] N. Hanasaki, *et al*, Phys. Rev. B, **62**, 5839, (2000).
- [2] E. G. Meloni, *et al*, Inorg. Chem., **6**, 424, (1967).
- [3] N. Hanasaki, *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 033703, (2006).

軸配位コバルトテトラベンゾポルフィリンによる分子性導電体の構築

(熊本大院自然) ○小崎祐太郎, 松田真生

Construction of molecular conductors composed of axially substituted cobalt tetrabenzoporphyrin

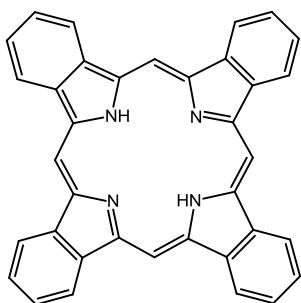
(Kumamoto Univ.) ○Yutaro Kozaki, Masaki Matsuda

【序】フタロシアニン (Pc) は有機太陽電池、有機FETといった有機半導体素子に用いられる有機電子材料として注目を浴びている。Pcは広い π 共役系をもち、多くの金属と錯体をつくることのできる特徴を持つ。以前稲辺らは、金属Pcに軸配位子を導入することでface-to-faceの分子配列をslipped-stackingへと変化させ、多くの分子性導電体の作製に成功した¹⁾。その一つに、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ (TPP = tetraphenylphosphonium, L = CN, Br, Cl) がある。彼らは導入した軸配位子の大きさと、分子間相互作用 (重なり積分) の大きさについての相関と電気物性の変調を報告している²⁾。

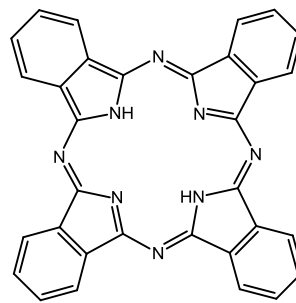
我々は、Pcとよく似た分子であるテトラベンゾポルフィリン (tbp) を中心に研究を進めている。tbpは、Pcと同じく広い π 共役系を持ち、中心に金属および軸配位子を導入することが出来る。

既に我々は、一次元導電体 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ の作製に成功し、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ との比較により、メソ位のNとCHというわずかな分子構造の違いが分子間相互作用と電気物性に大きな変調を与えることを明らかにしている³⁾。

Pc系で見られた軸配位子の変化と物性変調は、tbp系でも起こり得ると考えられ、その変調の様相は電子材料設計の有力な知見となると考えた。そこで我々は $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$ (L = Br, Cl) の作製に着手した。得られた $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ の微結晶を用いてIR測定を行ったところ電荷移動吸収帯が観測された。現在、その電気的物性を測定すべく、様々なプロセスで良質な結晶の作製に取り組んでいる。

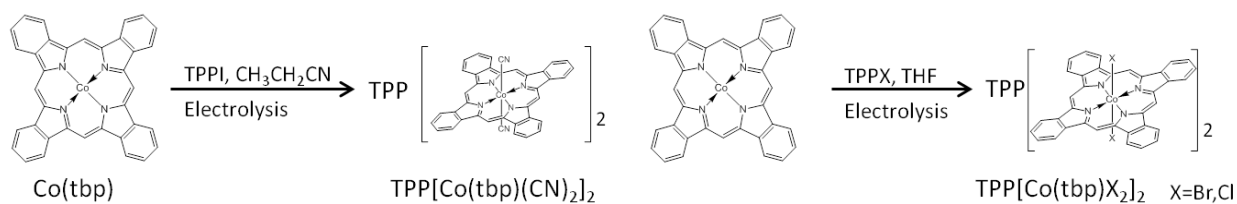


tbp

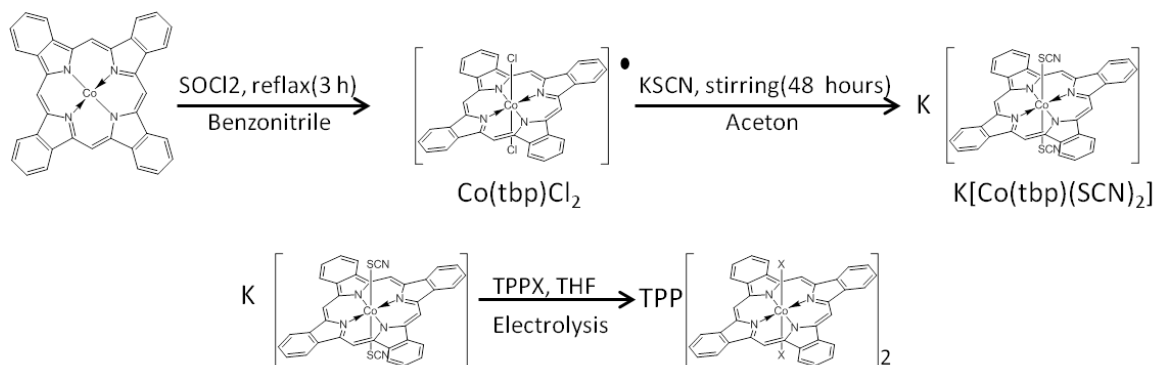


Pc

【実験】前例に倣って $\text{Co}(\text{tbp})$ を合成し³⁾、次に示すワンポット電解 (Scheme 1) や、マルチステップ電解 (Scheme 2) により、導電性結晶作製に取り組んでいる。



Shceme 1



Shceme 2

【結果と考察】軸配位子導入と π 共役系の酸化を同時に行うワンポット電解 (Scheme 1) による $\text{TPP[Co(tbp)(CN)}_2\text{]}_2$ の単結晶作製を再現させることには成功したが、 $\text{TPP[Co(tbp)Br}_2\text{]}_2$ および $\text{TPP[Co(tbp)Cl}_2\text{]}_2$ の良質な単結晶はまだ得られておらず、電気物性の測定や、単結晶 X 線構造解析は行えていない。Pc 系を参考に様々な電解条件での作製を試みたが、ワンポット電解による結晶作製は困難と考えられる。そこで現在は Scheme 2 に示す通り、まず軸配位子を導入した閉殻の塩を作製し、これを出発物とした電気分解による結晶作製に取り組んでいる。このルートについては、Pc 系において導電性結晶の作製が報告されているが、tbp では $\text{K[Co(tbp)(SCN)}_2\text{]}$ の合成が進行していない。Pc と tbp の酸化還元電位の差が、この反応の進行の可否を決めているかもしれないと考え、様々な反応条件を試行している。

【参考文献】

1. T. Inabe, H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503-5533.
2. D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito, T. Inabe, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2283-2288.
3. M. Matsuda, H. Ohishi, M. Tofuku, N. Muramoto, J. Yamaura, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 1257-1259.

1P049

電荷移動錯体単結晶の新規作製法創出～光照射による結晶成長～

(熊大院自然*, 東北大多元研**, 北大院理***) ○西美樹*, 古賀翔子*, 藤嶋美加*, 松田真生*, 星野哲久**, 芥川智行**, 長谷川裕之***

Development of a novel single crystal preparation method for molecular conductors: Crystal growth by photoirradiation

(Kumamoto Univ.*, Tohoku Univ.**, Hokkaido Univ.***)

○Miki Nishi*, Shoko Koga*, Mika Fujishima*, Masaki Matsuda*, Norihisa Hoshino**, Tomoyuki Akutagawa**, Hiroyuki Hasegawa***

【緒言】 従来、電荷移動錯体結晶は混合法や電気分解法によって作製されてきた。混合法ではドナー分子の HOMO の電子がアクセプター分子の LUMO へ移動し、電気分解法ではドナー分子の HOMO を電氣的に引き抜く（またはアクセプター分子の LUMO へ電子を注入する）ことで部分的に満たされたバンドが形成されると導電性電荷移動錯体となる。混合法と同様な電子移動は有機薄膜太陽電池においても重要な役割を担う。ドナー分子が光を吸収して生じた励起子において、電子がアクセプター分子の LUMO へ移動することで電荷分離し、生じたホールと電子が外部回路へ流れ出ることによって光電変換現象が観測される。このとき、ドナーとアクセプターの界面における電荷分離状態では、ドナー分子は 1 電子酸化された、アクセプター分子は 1 電子還元されたラジカル状態になっている。このラジカル状態は上述の電荷移動錯体単結晶が生成する過程において形成されるものと変わらない。

本研究では、光照射下における分子間電子移動によって生成されるラジカルに注目し、電荷移動錯体の新しい結晶作製法の開発を試みた。利用する分子としては、構造が類似し、ともに赤色領域に強い HOMO-LUMO 遷移をもつフタロシアニン (Pc) とテトラベンゾポルフィリン (tbp) に着目した。どちらも大きな π 共役系をもつ環状配位子で、構造の違いは 4 つのピロール環を結ぶメソ位が N のものが Pc、CH のものが tbp である。HOMO, LUMO のエネルギー準位は tbp の方が Pc に比べて高いため、光照射下で tbp がドナー分子、Pc がアクセプター分子として振る舞うことが期待できる。その結果、系内には光照射により 1 電子酸化された状態の tbp が存在し、これが中性分子と適切に組み合わせれば、電気分解法で作製されている導電性電荷移動錯体と同じものが得られると考

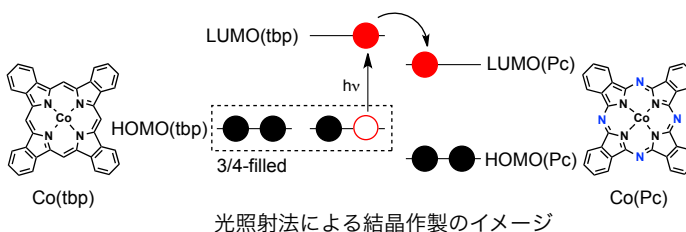
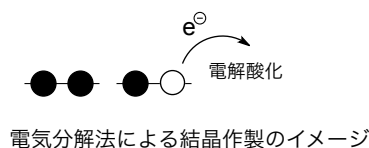


図 1 電解法（上）と光照射法による電荷移動錯体結晶作製法（下）のイメージ。本研究で用いた tbp と Pc の分子構造も示す。

えた。図 1 には Pc と tbp の分子構造とともに、本研究で行なう新規結晶作製法のイメージを示した。

【実験】 TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂] と TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂] (TPP = tetraphenylphosphonium) の 2 種類のアセトニトリル飽和溶液 (1 : 1) を試験管に入れ、自作の光結晶成長セルにおいて蛍光灯等の外部の光や振動を与えない状態で、赤色 LED ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) を当てて結晶作製を行った。約 2 カ月後、光照射チューブの先端から黒色針状結晶を得た。比較のために、同条件で光照射を行わず放置した試料も用意した。

【結果と考察】 図 2 は光照射を行なったセルで得られた黒色針状結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を示している。光照射を行なわなかったセルにおいては、光照射チューブの先端部には何も固体が析出しなかったことから、今回得られた結晶の形成には光照射が必要であることが明らかである。得られた結晶の空間群は $P4_2/n$ で、 c 軸に沿った 1-D regular stack 構造を形成している。この構造は電気分解で得られる 3/4-filled の HOMO バンドを持つ TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ および TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ と同形である。上述の通り、tbp が酸化された TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ が得られたと予想できるが、Pc と tbp の構造の類似性のため、これらを区別することは難しい。これまでの報告により、メソ位が関与する結合長と結合角 (図 2 に示した a, b と α)、および、軸配位子であるシアノ基の結合角 (図 2 に示した β) について、TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ に有意な差が認められている [1]。そこで、今回得られた試料の結合長、結合角を詳細に検証したところ、Pc ではなく tbp を構成成分とする導電体に非常に近い値を示していた。また、拡張ヒュッケル法を用いて算出した HOMO の重なり積分は 7.5×10^{-3} であり、これは電気分解法で作製された TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と完全に一致している (TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ は 8.5×10^{-3})。以上の結果は、我々が tbp を構成成分とする電荷移動錯体 TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ の単結晶を、光照射下電子移動を利用して作製することに成功したことを強く示している。

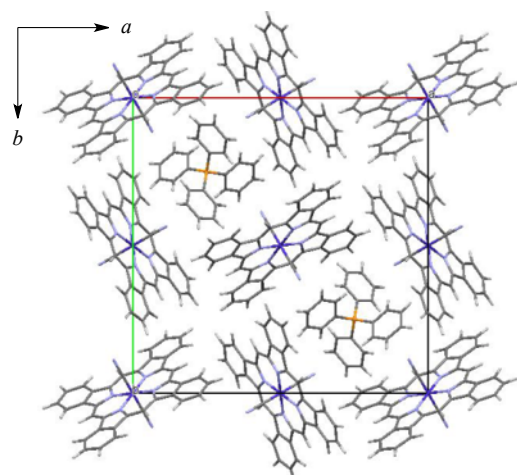


図 2 本研究で得られた試料の結晶構造.

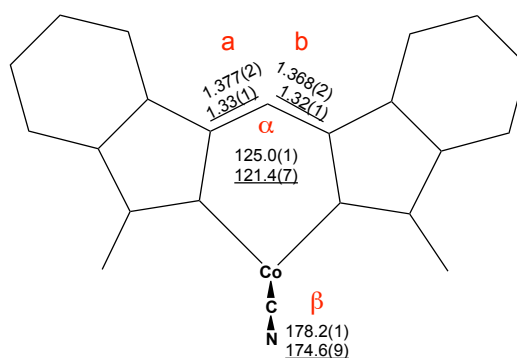


図 3 TPP[Co^{III}(tbp)(CN)₂]₂ と TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ で有意な差が認められる結合長と結合角 [1]. Pc の値には下線を付した。

2成分を混合するだけでは生じない電荷移動錯体単結晶を、光照射によって作製した本結果は、まったく新たな電荷移動錯体作製法を提案するものであり、従来の混合法や電気分解法では得られない新規物質の開発に繋がる可能性を期待させる。

[1] M. Matsuda, H. Ohishi, M. Tofuku, N. Muramoto, and J. Yamaura, *Chem. Lett.*, 2011, 40, 1257.

1P050

単結晶 ELDOR 法による量子ビットモデル分子の電子-核スピン状態評価

(阪市大院理¹, 阪大院理², 阪大院基礎工³, FIRST⁴)

○田中 彩香¹, 佐藤 和信^{1,4}, 吉野 共広¹, 西田 辰介^{2,4}, 中澤 重顕^{1,4}, Robabeh Rahimi¹,
豊田 和男^{1,4}, 塩見 大輔^{1,4}, 森田 靖^{2,4}, 北川 勝浩^{3,4}, 工位 武治^{1,4}

Electron-nuclear spin state of a molecular spin qubit model
as studied by single crystal ELDOR spectroscopy

(¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ⁴FIRST-Quantum Information Processing Project) ○Ayaka Tanaka¹, Kazunobu Sato^{1,4}, Tomohiro Yoshino¹, Shinsuke Nishida^{2,4}, Shigeaki Nakazawa^{1,4}, Robabeh Rahimi¹, Kazuo Toyota^{1,4}, Daisuke Shiomi^{1,4}, Yasushi Morita^{2,4}, Masahiro Kitagawa^{3,4} and Takeji Takui^{1,4}

【序論】我々は、分子スピン量子コンピュータ/量子情報処理技術 (QC/QIP) の開拓を目指し、マイクロ波 (MW) パルスやラジオ波 (RF) パルスによる電子スピン磁気共鳴技術を用いて、分子のスピン量子状態を人為的に制御する (スピン量子状態制御) 研究を進めている。スピン量子ビットを用いる QC/QIP において、操作可能な核種の増加や、それに伴う制御技術の精密化は、開発・改良の余地を多く残している。これまでに、パルス電子-核二重共鳴 (ENDOR) 技術により、安定ラジカルがもつ電子スピン及び核スピンを対象に電子-核スピン系における量子絡み合い状態の生成と検出[1-4]、電子スピン qubit の C-NOT ゲート操作[5]を行ってきた。その中で、核スピンを操作する代わりに電子スピンを MW パルスで操作しても、電子-核スピン系の量子状態変換が実現できることを提案し、実証してきた[3]。分子内の各スピンを量子ビットとして使用するためには、緩和時間内で多くの操作が必要となるため、操作時間の短縮は重要である。高強度の RF パルスを用いたパルス ENDOR 法による核スピンの量子状態制御と比較し、MW パルスを用いた核スピンの状態変換では、高周波数を用いる分だけ変換にかかる時間の大幅な短縮が見込めるため、メリットが大きい。また、MW パルスは高強度パルスであるため、 g_n 因子の小さい核も扱うことができると期待される。今回、2種のマイクロ波周波数を用いるパルス電子-電子二重共鳴 (ELDOR) 法を適用することにより、電子-核スピン状態の MW パルスによる状態制御技術の開発と高速制御を目的として、同位体置換ジフェニルニトロキシド 2 種 (図 1. 分子 1、2) の希釈単結晶を用いた単結晶パルス ELDOR 法による電子-核スピン量子状態の評価法を検討した。

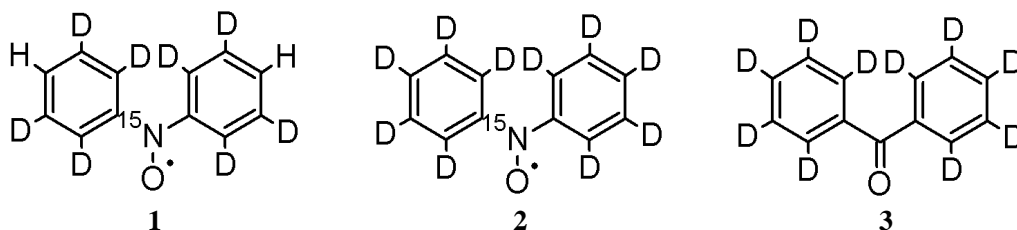


図 1. 同位体標識ジフェニルニトロキシド分子 1, 2 とベンゾフェノン 3

【実験】実験には、窒素同位体及び重水素で部分的に標識化したジフェニルニトロキッド(分子 **1**, **2**)を重水素化ベンゾフェノン単結晶(ホスト分子、**3**)中に希釈した混晶単結晶を育成して用いた。測定には、Bruker BioSpin 社製 Elexsys E580 に、共同開発したコヒーレントデュアルマイクロ波パルス照射システムと高出力マイクロ波増幅アンプを組み込んだ Q バンドパルス ELDOR 分光器を使用した。結晶の角度依存性の測定には 1 軸ゴニオメーターを用いた。試料の温度は、home- designed の Oxford 社製 Optistat SXM クライオスタットを用いて制御した。

【結果と考察】図 2 に、静磁場が結晶の **b** 軸方向と平行な場合に観測された分子 **1** のエコー検出磁場掃引スペクトルと、シグナルが観測された磁場における、 $\pi(\nu_2) - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2 - \pi - \tau_2 - \text{Echo}$ の 3 パルス系列を用いて測定した第 2 マイクロ波周波数 (ν_2) 掃引 ELDOR スペクトルの

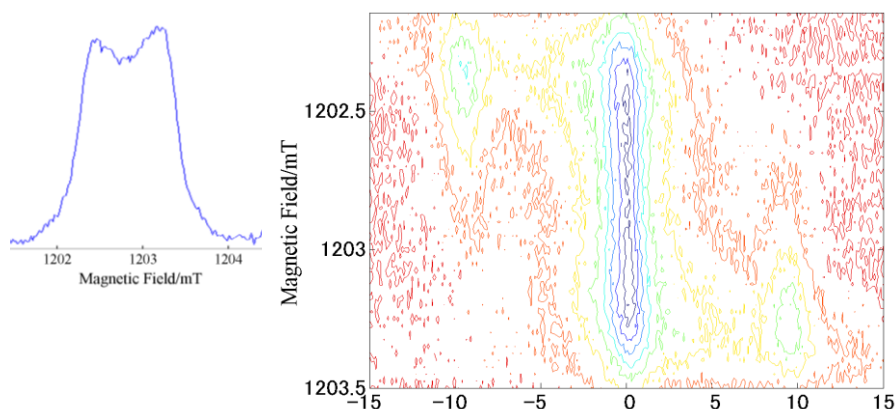


図 2. $B_0 \parallel b$ 軸における分子 **1** のエコー検出磁場掃引スペクトル(左)と 2D-ELDOR-NMR スペクトル(右)

磁場依存性を示した。低磁場側では低周波数側に、高磁場側では高周波数側にシグナルが現れている。これは、各磁場で観測している遷移のエコー強度の変化を、第 2 マイクロ波パルスの周波数依存性として観測しているものであり、近傍の異なる遷移が誘起されることを示している。モニターする遷移、及び第 2 マイクロ波によって誘起され得る遷移を、図 3 に示す。 ^{15}N 核スピンの焦点をあてて観測を行ったが、図 2 の ELDOR 効果の帰属から、H 核スピンによる分裂も観測されたことがわかった。一般に、H 核スピンについては超微細禁制遷移の遷移確率が小さく ELDOR 効果の観測が困難であるため、RF と MW による ENDOR 効果と ELDOR 効果を併用することにより、核スピン選択的なスピン制御が期待される。現在、角度依存性を含めて ELDOR 効果の定量的解析を進めている。発表では、ELDOR 効果と電子-核スピン状態の関係を明らかにし、マイクロ波による電子-核スピン状態の量子状態制御について報告する。

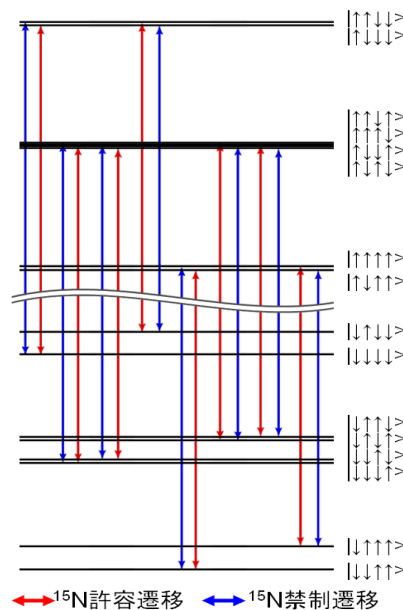


図 3. $B_0 \parallel b$ 軸における分子 **1** のエネルギーダイアグラム $|m_S, m_N, m_H, m_H\rangle$

【文献】

- [1] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui et al., *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, pp.197-204(2005).
- [2] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui et al., *Physica E*, **40**, pp.363-366(2007).
- [3] K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, pp.3739-3754(2009).
- [4] T. Yoshino, K. Sato, T. Takui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, pp.449-453(2011).
- [5] S. Nakazawa, S. Nishida, K. Sato, Y. Morita et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, pp.9860-9864(2013).

1P051

分子デバイス測定に向けた時間分解 ESR 装置の高感度化の試み (2)

(阪市大院理) 松本 貴文・田代 惇・○手木 芳男

Sensitivity improvement of time-resolved ESR apparatus for molecular device measurement (2)

(Osaka City Univ.) Takafumi Matsumoto, Atsushi Tashiro, ○Yoshio Teki

1. 序論

通常の ESR 法では、磁場変調方式を用いて変調をかけて、ロックインアンプを使用して位相敏感検波をすることにより、S/N 比を向上させている。しかしながら、その時間分解能は、 10^{-4} s 程度が装置の限界であった。このため、化学反応中間体や短寿命の励起状態などの過渡的な状態の検出は困難であった。1976 年に Weissmann らによって、磁場変調と位相敏感検波を行わず、代わりに強力なパルスレーザー光励起と ESR の直接検波方式を用いることにより動的電子スピン分極を生じさせ、短寿命のスピン多重項状態を感度良く検出できることが示された[1]。しかしながら、動的電子スピン分極を直接検波する方法は、磁場変調を行う方法に比べて S/N 比が悪く、また、動的電子スピン分極が小さい物質では、信号がノイズに埋もれてしまうという問題があった。今回、分子デバイスや有機スピントロニクスへの展開を視野に入れて、動的電子スピン分極が小さい物質や試料濃度の低い微小試料や薄膜試料でも過渡的な状態の検出が可能となるよう、時定数 1 μ s まで測定可能な高速 DSP ロックインアンプを用いて、時間分解 ESR 装置の高感度化を試みた。

2. 実験

テスト試料として Strong Pitch, Weak Pitch, ナフチリイミドの励起三重項状態、アントラセンとピロメリチミドの電荷移動錯体等を用いて実験した。高速位相敏感検波には 2 位相の高速 DSP ロックインアンプ (Signal Recovery Model 7280) を用い時定数数 μ s で検波後の信号を、YAG レーザー励起を起点とし、高速オシロスコープで時間分解測定した。1 MHz の磁場変調は、ロックインアンプの変調出力を RF アンプで増幅し、自作の変換器でインピーダンス整合をとった後、通常の ESR 共振器の 100 kHz 変調用コイルを利用して ESR 共振器へ導入した。また、ロックインアンプの正弦波の変調出力を TTL 信号に変換し、PIN モジュレータを用いてマイクロ波の 1 MHz の ON/OFF 変調でも高速位相敏感検波測定が可能になるようにも改良した。

3. 結果と考察

1 MHz の磁場変調を用いた、高速位相敏感検波では、従来の直接検波を行う通常の時間分解 ESR と比べて、時間分解能が一桁程度落ちてしまうが、高感度化が可能になることが期待できる。まず、1 MHz の磁場変調がどの程度共振器内に導入できている

かを調べる目的で、ESR の標準サンプルとしてよく用いられる Weak Pitch 用いて ESR 信号を観測して評価したところ約 0.2 G 程度導入できている事が判明した。

テストサンプルとして、アントラセンとピロメリチミド電荷移動錯体の単結晶試料を用いて測定したレーザー励起後約 3 μs 後の光励起三重項状態 [2] における信号強度の絶対値に対応する ESR スペクトルを図 1 に示した。

この時の時定数は S/N 比を上げるため 5 μs に設定した。高速 DSP ロックインアンプを使用する事により 2.5 μs の信号の遅れが見られ

た。また、位相敏感検波の際、通常の時間分解 ESR で信号強度が大きく変化する領域（非平衡状態の電子スピン分極が熱平衡分布へと移行している時間領域）では、信号を十分にロックできない事に由来すると考えられる振動が見られている（図 1 (b)）。現在まだ検討中であるが、10 μs のより長い時間領域でも信号が観測されており、通常の時間分解 ESR では、ノイズに隠れてしまっていた励起状態のスピン副準位間で熱平衡になった状態が検出されている可能性もある。

また、凍結溶媒中におけるナフチリイミドの励起三重項状態を用いて通常の時間分解 ESR と比較したところ、S/N 比の改善が見られたが、この場合にも信号が十分にロックしないという問題も生じた。現在この改善方法を検討中である。今回、装置の改良点と時間分解 ESR の測定の高感度化の結果について発表を行う予定である。

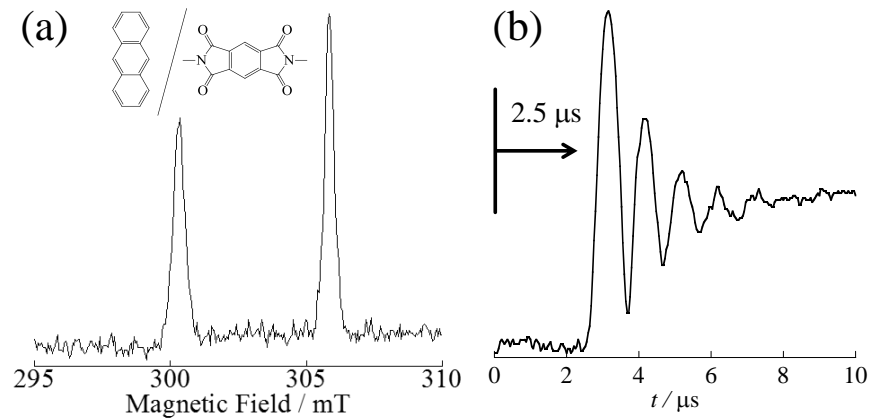


図 1 今回の装置を用いて室温で測定したアントラセン/ピロメリチミド C T 錯体の単結晶試料の光励起三重項状態の ESR スペクトル（低磁場側の 2 本の信号）とその時間変化 (a) ナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波 (532 nm) で励起後約 3 μs 後の光励起三重項状態における信号強度の絶対値に対応する ESR スペクトル、(b) 約 306 mT の信号強度の時間変化

[1] S. S. Kim and S. I. Weissman, *J. Magn. Reson.*, **24**, 167 (1976).

[2] Y. Teki and K. Iimura, *J. Lumin.*, **87-89**, 296 (2000).

1P-052

単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出

(阪大院理)○川上 貴資・木下 啓二・吉村 翔平・北河 康隆・山中 秀介・山口 兆・
奥村 光隆

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for single molecular magnets
(Osaka Univ.) ○ Takashi Kawakami, Keiji Kinoshita, Shohei Yoshimura, Yasutaka
Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura

【序】 「分子磁性」の研究領域でこれまでに創出されてきた一連の物質群は、全て非常に興味深いものである。当然、本講演者を含めた分子軌道法を駆使してアプローチする科学者にとっても興味の尽きないところである。例えば、単分子で巨大なスピンを持つ「単分子磁石」では、分子内磁気異方性によりゼロ磁場でも磁気モーメントが発生し、これは電子のスピンや軌道角運動量が複雑に相関した結果として生じる。これらの物性や発現機構を計算化学にて解析することは、非常に意義深い。

【理論】 磁性を解析するには、相互作用パラメータ(J, t, U 等)が非常に有用であり、本講演者もそれらの第一原理計算による算出に長年携わっており、物性解析に多大な貢献をしていた。本研究では、加えて、相互作用パラメータとして磁気異方性を表す D, E 値などが重要となってくる。ハミルトニアンは $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ であるが、大別するとスピン-スピン (SS) 相互作用とスピン-軌道 (SO) 相互作用に起因する。このうちSS相互作用は有機分子での場合に重要となってくる。一方、金属を持つ分子においては、SO相互作用が支配的である。前者はスピン双極子間の相互作用を記述するハミルトニアンが重要である。後者のSO相互作用は一次の相対論的効果であり、磁気異方性はSO相互作用の二次摂動により表現される。そこで、密度汎関数法(DFT)によって得られる波動関数を用いて二次摂動項を計算すると、その量子化軸依存性から零磁場分裂定数 (ZFS) と主軸が算出できる。

【計算】 井上(広大理)らの「キラル分子磁石」は、配位能を持つキラルな安定有機ラジカルと遷移金属の自己集合組織化により合成され、そのキラリティのため更に非常に興味深い物性を示す。特にキラル分子磁石として $(\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の一次元鎖を取り上げて計算を行うことにした[1](図1)。ここで $\mathbf{1}$ =bis-monodentate bisaminoxyl

radical, hfac=hexafluoroacetylacetonateである。この系では繰り返し単位を基本として取り扱うことができる。この計算値は前回までに報告してきた。この系が興味深いのはこれらが一次元なキラルなスピンネットワークを形成していることである。つまり各部位での磁気容易軸が、互いに相互作用しあいながら全体の磁性構造へと発展していく。これはパラメータ d (Dzyaloshinsky-Moriya相互作用) にも関係してくる。結果の詳細は当日講演する。なお、計算プログラムは、我々のグループの庄司らによるもの(SS項)[2]と武田によるもの(SO項をPK法で)「Q」[3]、及びGaussian09とF. Neeseらによる「ORCA」(PK,CP,QDPT法)を使用した。

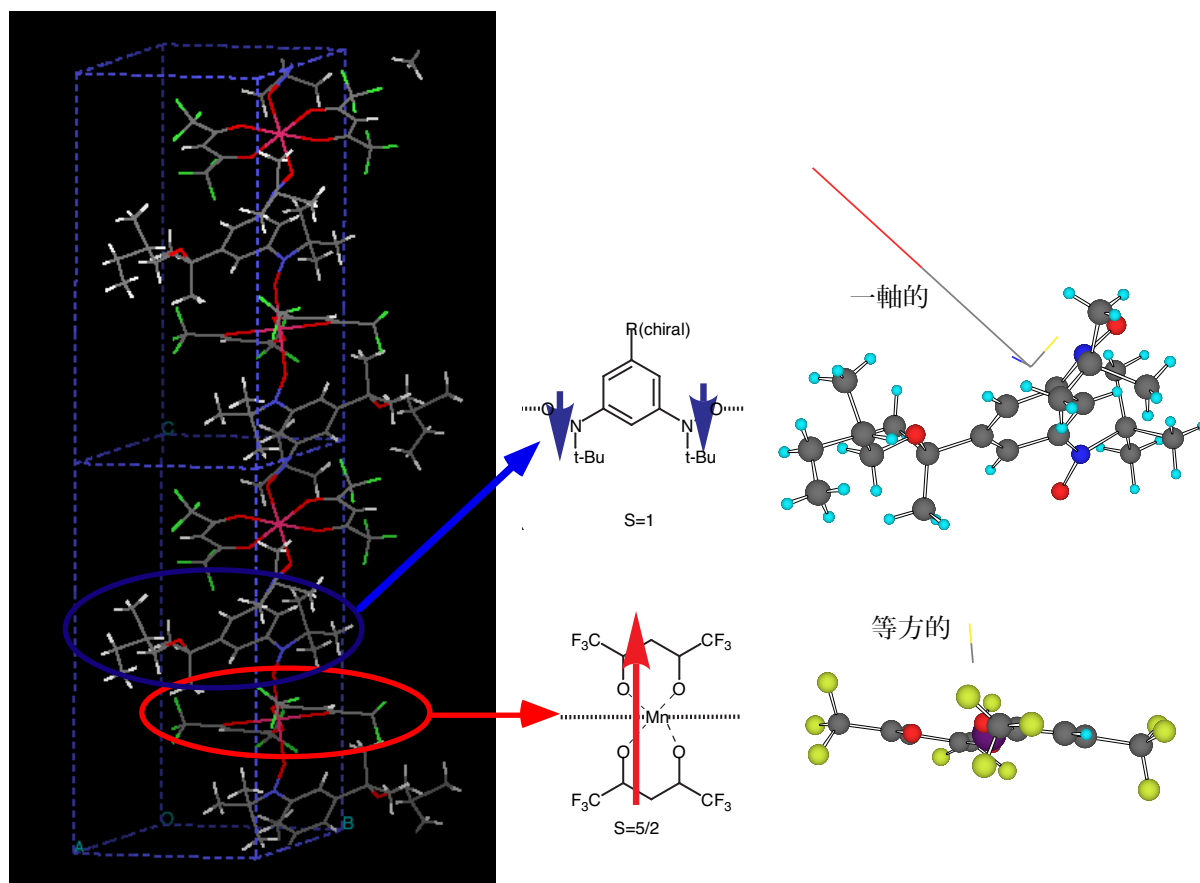


図1 $(1 \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の結晶構造、各部位の分子構造と磁気容易軸

[1] H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999) 1601.

[2] M. Shoji, 博士論文 およびその引用論文

[3] R. Takeda, 博士論文

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **24** (2005) 2238.

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **26** (2007) 2309.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **102** (2005) 80.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (2007) 1328.

結晶系ジアリールエテン誘導体の フェムト秒過渡吸光度イメージング

(阪大院基礎工¹・JST さきがけ²・大阪市大院工³)

○神野 央¹・片山哲郎^{1,2}・小島誠也³・宮坂 博¹

Femtosecond transient absorption imaging of diarylethene derivatives in crystalline phase.

(Osaka Univ.¹, JST/PRESTO², Osaka City Univ.³)

JINNO, Akira¹; KATAYAMA, Tetsuro^{1,2}; KOBATAKE, Seiya³; MIYASAKA, Hiroshi¹

【序】可逆的な光誘起異性化反応であるフォトクロミズムは、基礎的な光化学反応ダイナミクスの観点、またフォトニックデバイス等の応用的な観点からも広く研究がなされている。ジアリールエテン誘導体は、光誘起環開閉反応によるフォトクロミズムを示す化合物であり、高い熱的安定性や繰り返し耐久性などの優れた特性を有している。また、いくつかの誘導体では溶液中のみならず、結晶系でもフォトクロミズムを示すことが見出されている。特に結晶系では、極めて高い閉環反応収率、偏光による二色性の発現などの興味深い現象が見出されており[1]、結晶系を対象とした時間分解分光法による反応挙動の直接測定は、これらの興味深い現象の詳細な機構解明のためにも重要な知見を与える。本研究では、反応初期過程の解明を目的として、過渡吸光度に対する励起光強度依存性、及び励起光の偏光依存性の測定及び、分子環境の影響を知ることを目的とした CCD カメラを用いた、結晶系ジアリールエテン誘導体の過渡吸光度イメージの測定を行った。

【実験】過渡吸光度イメージの測定には、Fig.1 に示した自作の時間-空間顕微過渡吸収測定システムを使用した。光源にはフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー (Solstice, Spectra physics, 1 kHz) を用いた。また励起光は OPA (OPA-800, Spectra physics) を用いて波長変換し、観測光は光学遅延台を通したのち、励起光と同軸の条件で顕微鏡 (Olympus IX71) へと

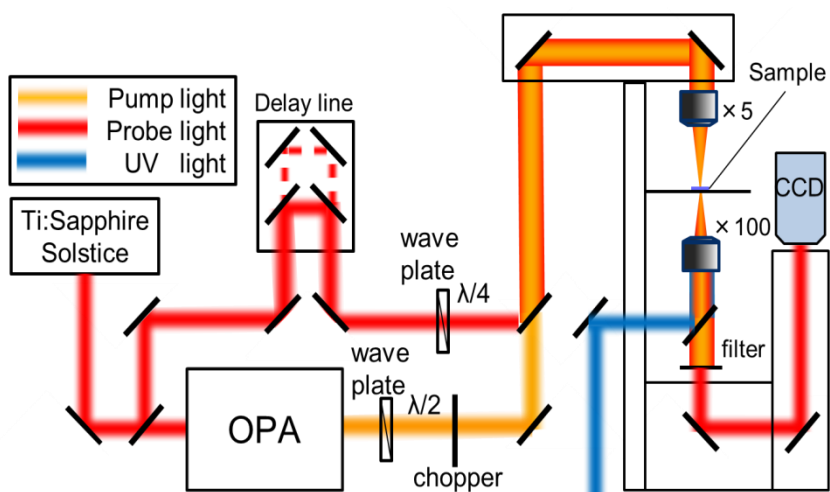


Fig.1 フェムト秒過渡吸光度測定装置のブロックダイアグラム

導いた。また光検出器として CCD カメラを用い、試料全体に励起光と観測光を照射すること

で一度に試料全体の過渡吸光度を測定することが可能である。時間分解能は過渡吸光度の信号の立ち上がりから約 200 fs、空間分解能は 1 μm 以下と見積もられた。また、光検出器として高速マルチチャンネル分光器、APD を用いることで過渡吸収スペクトル、過渡吸光度の励起光強度依存性、励起光強度依存性の測定も合わせて行った。

【結果と考察】測定サンプルには結晶系でもフォトクロミック反応を示すジアリールエテン誘導体 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene を用いた。Fig.2 にその構造とフォトクロミック反応を示す。

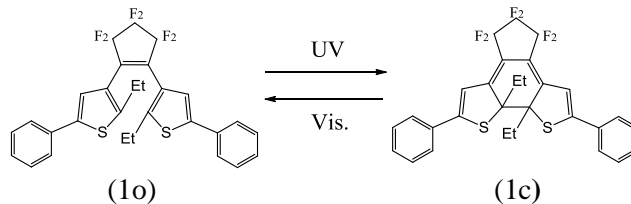


Fig.2. 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene.

構築した顕微過渡吸収スペクトル測定装置を用い、励起光 590 nm によって単結晶中の 1c を励起し、観測光 800 nm で時間変化を観測した。また、観測光 800 nm では 1c の電子励起状態からの正の吸収が観測される。測定に用いたサンプルの透過像と取得した過渡吸光度によるイメージング画像を Fig.3 に示す。観測された過渡吸光度は 10^{-3} スケールと非常に小さいものではあるが、透過像とおおむね一致した画像が得られており、結晶全体の信号の立ち上がりと減衰が観測されている。単結晶の部位によって励起状態の減衰時定数に違いは見られなかったが、結晶の周辺部の信号の立ち上がりの速度が結晶の中心部と比較して遅いということが分かった。(Fig.4 参照)

発表では過渡吸光度に対する励起光強度依存性及び、励起光の偏光依存性結晶の過渡吸収スペクトルと合わせて報告する予定である。

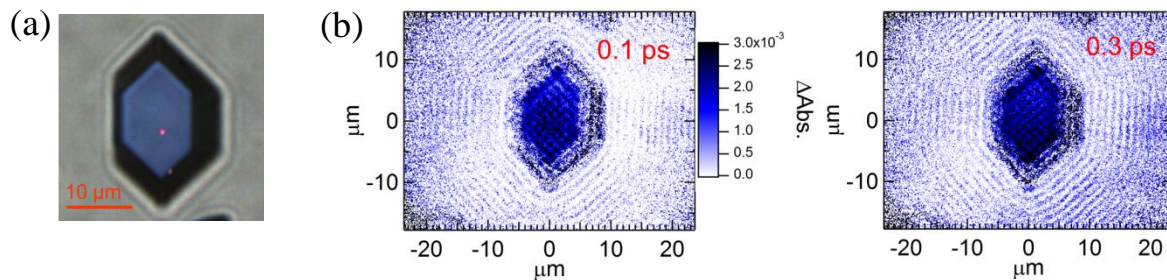


Fig.3. 測定サンプルの透過像(a)、遅延時間 0.1 ps、0.3 ps の過渡吸光度のイメージング(b)

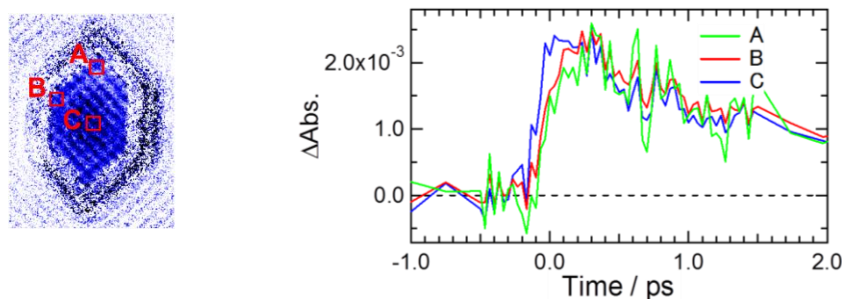


Fig.4. 過渡吸光度の時間変化

[1] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato *J. Am. Chem. Soc.*, 122(20), 4871-4876 (2000).

ずれ応力と光によるジアリールエテン PFCP のクロミズム

(山口東理大院・基礎工¹, 山口東理大・工², 豊田理研³, 室蘭工大・工⁴)
 ○井上 健¹, 井口 眞^{1,2}, 薬師久弥³, 城谷一民⁴

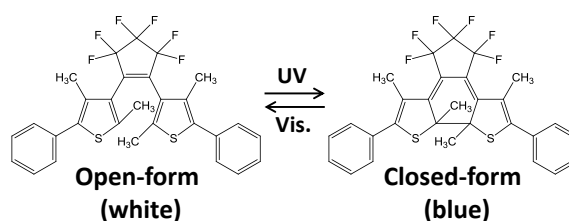
Chromism of Diarylethene PFCP Generated by Shear Stress and Light

(Tokyo Univ. of Sci, Yamaguchi¹, Toyota Phys. Chem. Res. Inst.², Muroran Inst. Tech.³)

○Takeshi Inoue¹, Makoto Inokuchi¹, Kyuya Yakushi², Ichimin Shirotani³

【序】

ジアリールエテン PFCP の開環体の白色結晶は紫外光を照射すると閉環体へと異性化し、青色に着色する。さらに閉環体の青色結晶は可視光によって開環体に戻り退色することが知られている。(scheme 1) 本研究ではジアリールエテン PFCP のずれ応力と、応力下での光照射による色の变化と分子構造の関係をラマン及び赤外スペクトルから考察した。



Scheme 1. Photochromism of diarylethene PFCP

【実験】

静水圧実験はダイヤモンドアンビルセル (DAC) で行い、SUS301 製ガスケット、圧力媒体にフッ素ナートを使用した。圧力はルビー蛍光法により定めた。ずれ応力実験では DAC 型回転式高圧セルを用いて上下のアンビル間で試料を加圧後、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。分光測定には Renishaw 製 Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) 及び日本分光製 FT/IR-4200 (KBr 法及び DAC) を用いた。光照射は朝日分光製 LAX-Cute を使用した。

【結果と考察】

① 応力効果

表 1 に PFCP の可視光を照射した開環体と紫外光を照射した閉環体のずれ応力と静水圧による色の变化及び応力下の光照射についてまとめた。

Table 1. Stress Effects on PFCP

PFCP Ambient pressure	Shear Stress			Hydrostatic pressure				
		Photo-irradiation	Reducing Stress		Photo-irradiation	Reducing Stress		
Open-form white	↔ white (Not change)	Vis	green	violet	↔ yellow	Vis	white	white
		UV	white	white		UV	blue	blue
Closed-form blue	↔ green	Vis	green	violet	↔ white (rev.)	Vis	white	white
		UV	green	violet		UV	blue	blue

ずれ応力と静水圧実験 白色の開環体はずれ応力による明瞭な色の变化は見られないが、青色の開環体は緑色への可逆的な变化を観察した。3 GPa までの静水圧では開環体は色の变化は見られないが、4 GPa 以上で黄色へと変化した。実験後減圧すると白色へと可逆的に戻った。閉環体は 3 GPa で青色が薄くなった。

応力下の光照射実験 ずれ応力及び静水圧下での紫外光及び可視光の照射を行った。ずれ応力では色の変化を示さない開環体に紫外光を照射したが、閉環体へフォトクロミズムは見られなかった。また、緑色に変化した閉環体に可視光を照射すると緑色を保持したままであった。これに対して、3 GPa の静水圧下では開環体、閉環体ともに紫外、可視光による通常のフォトクロミズムが観察された。これらの結果は、ずれ応力がフォトクロミズムを抑制することを示している。また、ずれ応力下の開環体に可視光を照射すると緑色に変化し、実験後応力を抜くと青紫色に変わった。この青紫色は可視光によって退色することから、閉環体への異性化が誘起されたことを示唆している。

② ラマン・赤外スペクトル

ラマンスペクトル 図1に開環体のずれ応力(I)と静水圧(II)を作用させたラマンスペクトルを示す。

常圧の白色結晶のスペクトルには 1633 cm^{-1} にフツ化5員環のバンド A と 1602 cm^{-1} にフェニル環の伸縮振動のバンド B が見られる。ずれ応力を作用させるとバンド A は消失し、B は 15 cm^{-1} 程度高波数にシフトした。これらは可逆的な変化であった。一方、静水圧ではバンド A は 1.1 GPa で 5 cm^{-1} 程度高波数にシフトするが、2.7 GPa では消失した。バンド B は圧力に応じて高波数にシフトした。また、黄色に変化した 4.0 GPa ではバンド B は 15 cm^{-1} 移動し、新たなバンド C (1598 cm^{-1}) が現れた。静水圧によるスペクトルの変化も可逆的であった。

赤外スペクトル 図2に両異性体の常圧及び閉環体の応力下の赤外吸収スペクトルを示す。閉環体のスペクトルには $1530\text{ (a)}, 1485\text{ cm}^{-1}\text{ (b)}$ に開環体にはない特徴的なピークが見られる。これらの吸収ピークは応力下で緑色に変化したとき弱くなった。スペクトルの変化は色の変化と同様に可逆的であった。

本研究では、ずれ応力によるフォトクロミズムの抑制とずれ応力と可視光を複合的に用いた特異なクロミズムを見出した。これらは、分光学的測定から、ずれ応力が異性化に係る部位に作用し、その分子構造を歪めることで、ジアリールエテンのフォトクロミズムの機構が変化しているのではないかと考えている。発表では、高圧力領域の色の観察とスペクトルの測定と合わせてジアリールエテンに対する応力と光の効果について述べる。

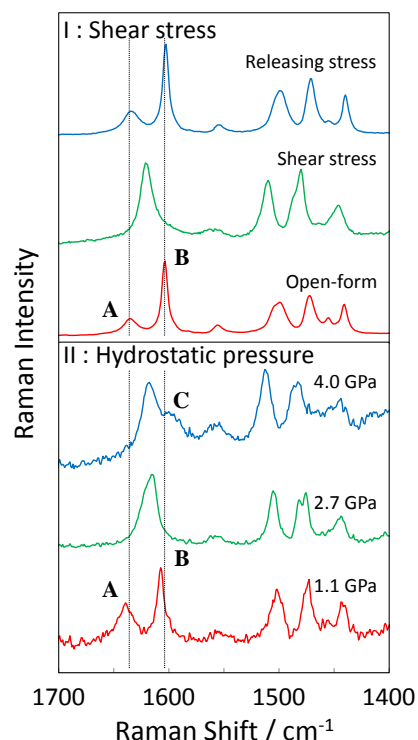


Fig 1. Raman spectra of shear stress(I) and hydrostatic pressure(II) of PFCP.

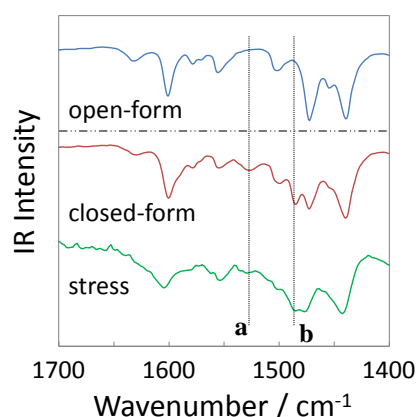


Fig 2. Infrared spectra of PFCP.

本研究は JSPS 科研費 22550130, 25410101 の助成を受けたものです。基準振動解析には東京理科大学高速並列計算機システムを利用した。

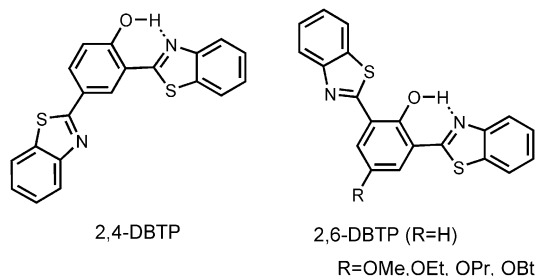
π 系を拡張した ESIPT 色素の蛍光発光制御

(千歳科技大[†], 東北大多元研[‡])

○坂井 賢一[†], 石川 貴明[†], 池田 千織[†], 菊池 毅光[‡], 芥川 智行[‡]

Fluorescence emission control of ESIPT dyes with an extended π -system
(Chitose Inst. of Sci.& Tech.[†], IMRAS, Tohoku Univ.[‡]) ○Ken-ichi Sakai[†], Takaaki Ishikawa[†],
Chiori Ikeda[†], Takemitsu Kikuchi[‡], Tomoyuki Akutagawa[‡]

【序】励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)は、光励起によるエノール型(E^*)からケト型(K^*)へのプロトン互変異性である。ESIPT 経由して蛍光を発する色素(ESIPT 色素)は、その蛍光波長や強度が溶媒やイオンなどの外的要因に影響受けやすく、またプロトン移動に伴う大きなストークスシフトのため、自己吸収を回避できる、濃度消光を起こしにくいなど、蛍光プローブや有機 EL などの固体発光材料として優れた特性をもつ。我々は 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole を基本骨格としてその π 系を拡張した様々な ESIPT 色素を合成し、蛍光特性を評価している。今回、dibenzothiazolyphenol(DBTP)系色素から白色蛍光や赤色蛍光を観測した結果について報告する。



【結果と考察】

◆ 2,4-DBTP の蛍光溶バトクロミズムと白色蛍光薄膜の作製

2,4-DBTP の粉末は強い黄色の蛍光を示す(蛍光極大波長 $\lambda_{em}=570$ nm、蛍光量子収率 $\Phi_f=0.68$)。同様の蛍光はクロロホルム溶液でも観測される($\lambda_{em}=554$ nm, 励起極大波長 $\lambda_{ex}=378$ nm, Stokes シフト $\Delta S=8404$ cm^{-1})。大きな ΔS は ESIPT が起こっていることを示唆しており、よって 570 nm や 554 nm の蛍光バンドは K^* からの遷移に由来すると言える。2,4-DBTP のクロロホルム溶液は 380 nm 以上の可視光領域に吸収を持たず無色

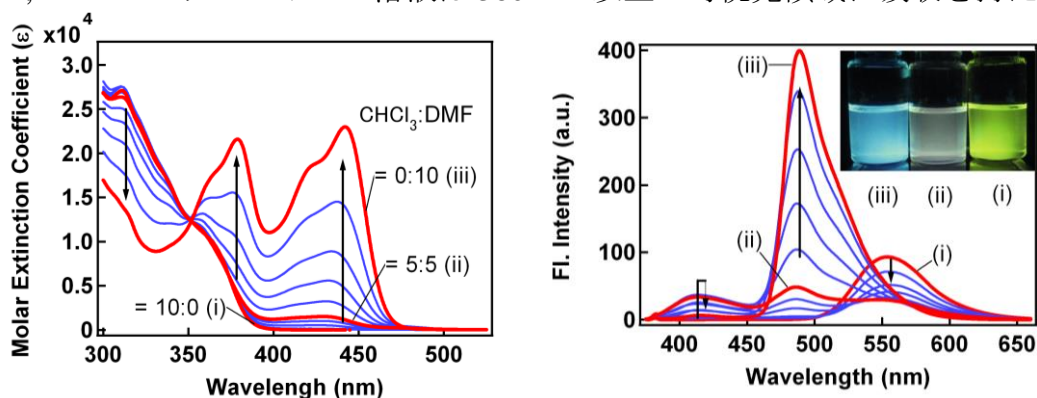


Fig. 1 Absorption (left) and fluorescence (right) spectral changes by changing the $CHCl_3$:DMF (v/v) ratio from 10:0 (i) to 0:10 (iii). The inset is a photograph of 2,4-DBTP solutions prepared in $CHCl_3$ (i), DMF (iii), and $CHCl_3$:DMF=1:1 (ii) under irradiation by a 365 nm ultraviolet lamp.

透明であるが、極性溶媒の DMF 添加により黄色に着色し、吸収スペクトルには 442 nm と 379 nm に新たなバンドが出現する (Fig. 1 左)。それに伴い蛍光スペクトルには、 K^* から黄色蛍光バンドの減少と、青色領域の 410 nm と 485 nm に新たなバンドの出現が確認される (Fig. 1 右)。クロロホルムと DMF の割合がほぼ等しい時、これら 3 つのバンドの強度も等しくなるため、蛍光は白に見える。更に DMF を増やすと 485 nm バンドが優勢になり、蛍光は青へと変わる。このような蛍光のソルバトクロミズムは、2,4-DBTP の K^* , E^* , 及び A^* (フェノール部位のプロトンが脱離したアニオン型) の存在比が溶媒の極性に影響を受けることに起因する。薄膜でも白色蛍光を得るため、A の代替りとなる青色蛍光体にペリレンを用いて、PMMA 薄膜を作製した (Fig. 2)。2,4-DBTP の大きな Stokes シフトによりペリレンとの間でのエネルギー移動は起こらず、高い蛍光量子収率 ($\Phi_f=0.67$) を実現した。

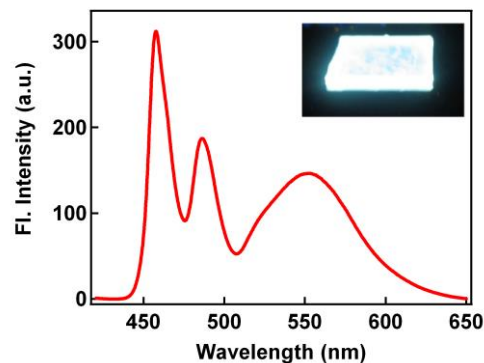


Fig. 2 Fluorescence spectrum of the 2,4-DBTP and perylene co-doped PMMA film, measured by using 365 nm excitation. Inset: photograph under 365 nm ultraviolet irradiation.

◆ 2,6-DBTP のアルコキシ化と固体での高効率赤色蛍光発光

2,6-DBTP では 2,4-DBTP のような白色蛍光は観測されないが、4 位にアルコキシ基を導入すると優れた赤色蛍光特性を示すことが判った。アルコキシ基の長さの違う 4 種類の色素を合成し蛍光特性を調べたところ (Fig. 3, Table 1)、クロロホルム溶液ではどの場合も全く同じ蛍光スペクトル ($\lambda_{em}=619$ nm, $\Delta S=9486$ cm^{-1}) を与えるのに対し、粉末状態では OMe, OEt 体がより長波長側へ、OPr, OBt 体では逆に短波長側へシフトした。パッキング形態の違いが影響していると示唆されるが、実際、単結晶 X 線構造解析結果から、粉末での蛍光の違いは励起子相互作用の違いで説明することが出来る。4 つの中でも、OEt 体は赤色 ($\lambda_{em}=633$ nm) で且つ Φ_f が 0.32 と高い値を示した。一般に優れた固体赤色蛍光材料には、狭い HOMO-LUMO ギャップを得るための大きな π 系と濃度消光を抑制するための嵩高い置換基が必要である。現時点で最も高い Φ_f ($\Phi_f=0.61$, $\lambda_{em}=622$ nm) を示す dithenylbenzothiadiazole 骨格の色素 (Ju Huang, et.al., *Adv. Funct.*

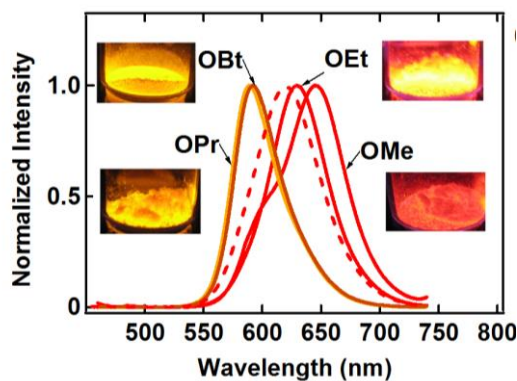


Fig. 3 Fluorescence spectra of alkoxy-modified 2,6-DBTP dyes. A dashed line is the spectrum in $CHCl_3$ solution. They were measured by using 400 nm excitation.

Mater., 2009, **19**, 2978) もそうである。対して、ESIPT 色素の 2,6-DBTP は、分子サイズが小さく、嵩高い置換基がないにもかかわらず高い Φ_f 値を示した。

Table 1. Fluorescence data of alkoxy-modified 2,6-DBTP dyes.

	Fl.	Ex.	Stokes	CIE Coord.		Φ_{Fl}
	λ_{max}	λ_{max}	ΔS	x	y	
OMe	647	452	6668	0.65	0.35	0.17
OEt	633	440	6930	0.64	0.34	0.32
OPr	589	438	5854	0.57	0.41	0.38
OBt	592	423	6749	0.59	0.41	0.44

固体高分解能 ^2H MAS-NMR 法による

コバルト錯体結晶の原子価互変異性挙動の研究

(北大院・総合化学¹, 北大・理², 北大院・理³)

○佐藤 詩乃¹, 金田 恭兵², 丸田 悟朗³, 武田 定³

Valence tautomerism in a cobalt complex investigated by solid-state high-resolution ^2H MAS-NMR

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹
School of Science, Hokkaido Univ.² Faculty of Science, Hokkaido Univ.³)

○Shino Sato¹, Kyohei Kaneda², Goro Maruta³, Sadamu Takeda³

【序】 *o*-benzoquinoneは電子を1個付加するとスピン1/2を持つSemiquinone(SQ)に、さらにもう1個付加するとスピンを持たないCatecholate (Cat)になる。これらがコバルトに配位した錯体のなかには、金属イオンと配位子間で電子の移動がおり、電荷分布やスピン状態の異なる異性体が相互変換する原子価互変異性(Valence Tautomerism:VT)を示すものがある。

VTを示すコバルト錯体 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ ($3,5\text{-DBBQ}=3,5\text{-di-}t\text{-butyl-benzoquinone}$)は温度に応じて3種類の電子状態をとることがわかっている(図1)。この錯体の結晶 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 0.5\text{py}$ (以下「0.5py結晶」)は結晶学的に非等価な2つの分子(分子1と分子2)から成り立つ。分子1は低温でLow Spin、高温でHigh Spinをとり、分子2は低温でも高温でもLow Spinをとる^[1](図2)。

我々は結晶溶媒の量が異なる結晶 $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 2\text{py}$ (以下「2py結晶」)の存在を発見した。同じ結晶に含まれる分子1と分子2でなぜ挙動が異なるのかに我々は注目するとともに、0.5py結晶と2py結晶を比較することで結晶溶媒がVTに与える影響を調べた。

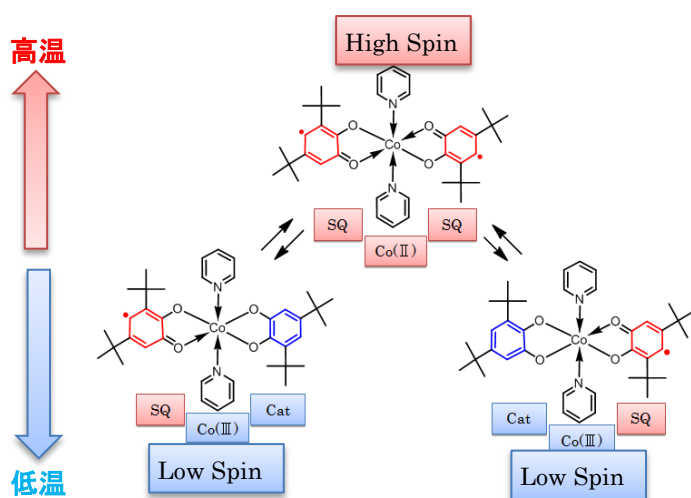


図1. $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ のVT模式図

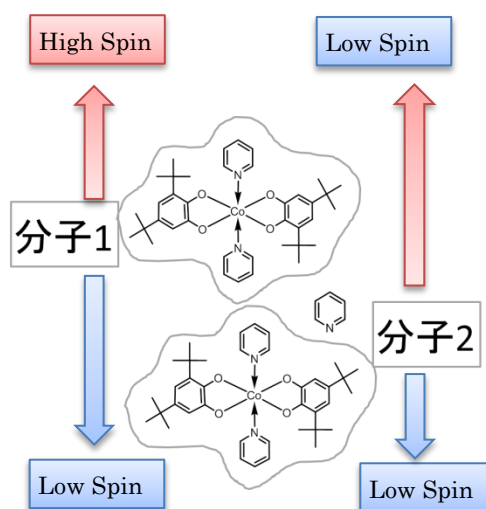


図2. 0.5py結晶における $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$ のVT模式図

【実験】 0.5py 結晶および 2py 結晶の磁化率測定、結晶構造解析、固体高分解能 ^2H MAS-NMR 測定を行った。NMR 測定では *tert*-butyl 基を重水素化した錯体を用いた。結晶溶媒の量を決定するために TG 測定を、結晶構造を決定するために XRD 測定を必要に応じて行った。

【結果と考察】 磁化率測定の結果 (図 3) から、0.5py 結晶は VT を起こしていることが確認できた。一方で、2py 結晶は低温でも高温でも Low Spin をとり、VT を起こさないことがわかった。単結晶 X 線構造解析からは、0.5py 結晶も 2py 結晶も似た構造をもつものの、互いに異なる結晶構造をもつことがわかった。

磁化率および単結晶 X 線構造解析から、2py 結晶は 0.5py 結晶に比べ密な充填構造をとっており、Co イオンはイオン半径の小さい Co(III) で安定するため VT を起こさないのだと考えた。

tert-butyl 基を重水素化した 0.5py 結晶の固体高分解能 ^2H MAS-NMR 測定を行ったところ、図 4 のスペクトルをえた。4 つのピークがあり、これらを分子 1 の 3 位、分子 1 の 5 位、分子 2 の 3 位、分子 2 の 5 位の *tert*-butyl 基だと帰属した。

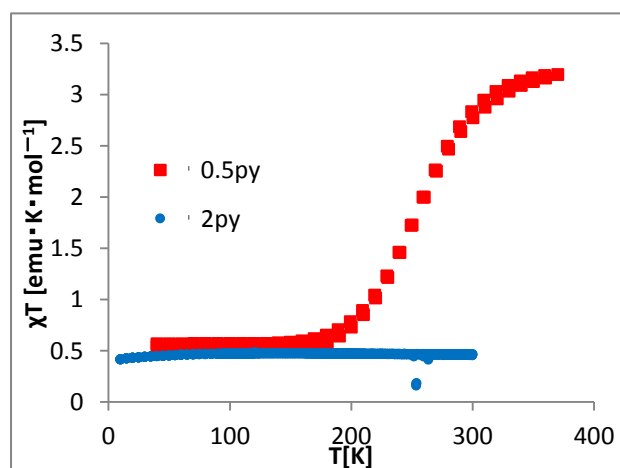


図 3. 磁化率

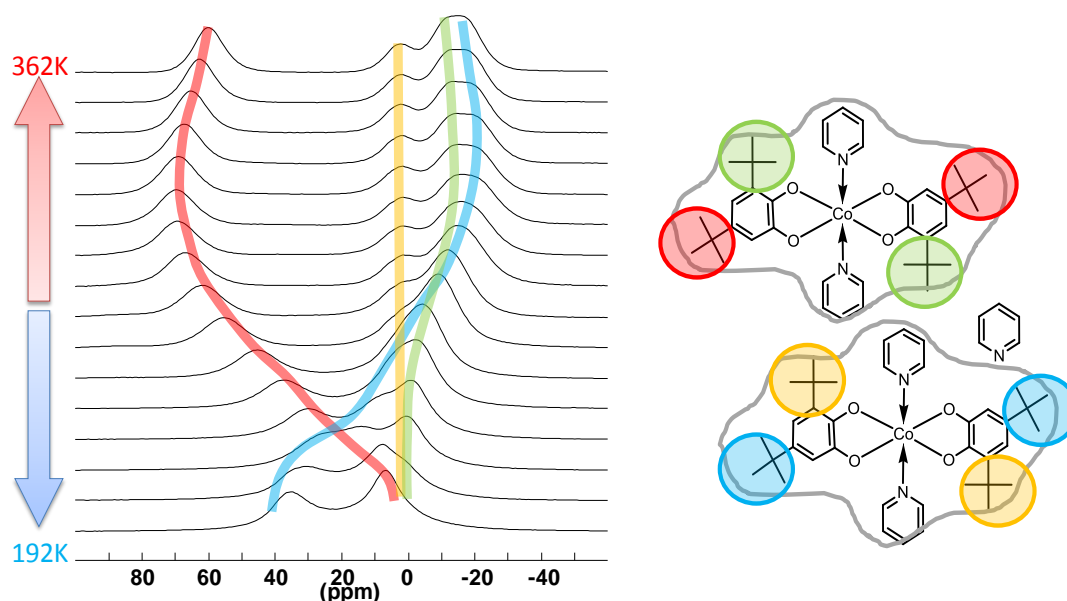


図 4. 0.5py 結晶の固体高分解能 ^2H MAS-NMR スペクトル

[1] Yanyan Mulyana, Giordano Poneti, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray, Brendan F. Abrahams, Lorenzo Sorace and Colette Boskovic Dalton Trans. 2010, **39**, 4757–4767.

1P-057

強誘電体開発を指向した有機イオン結晶の設計： 結晶構造と相転移の相関

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

○下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

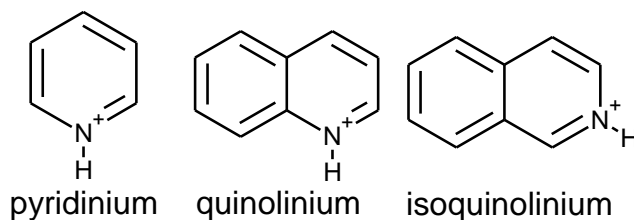
Design of organic ionic crystals for ferroelectrics: Studies on crystal structures and phase transitions

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

○Takafumi Shimojou¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】これまでにピリジン、イミダゾールといった単純な有機アミンと過塩素酸(HClO₄)やテトラフルオロホウ酸(HBF₄)などの酸との中和によって得られる塩の中から強誘電性結晶が数多く見ついている。強誘電性結晶はいずれも相転移により、結晶構造が変化する。有機カチオンとアニオンからなる強誘電性有機イオン結晶では、一般に高温で有機カチオンは対称心上にあり、その配向が乱れているため結晶全体として極性は打ち消されているが、低温では有機カチオンは対称心上になく、その極性が結晶全体の極性として現れている。低温で向きのそろった有機カチオンが外部電場によって向きを変えることで強誘電性が発現される。本研究では、新しい強誘電性結晶の開発をめざし、有機カチオンとしてピリジニウムイオン、キノリウムイオン、イソキノリウムイオン、アニオンとして四塩化タリウムイオン、過レニウム酸イオンからなる結晶を作製し、その構造と相転移の関係を調べた。

【実験】今回、有機アミン由来のカチオンと、塩酸と酸化タリウム(III)から得られる四塩化タリウムイオン、あるいは過レニウム酸イオンとをそれぞれ組み合わせ、イオン結晶を作製した。水、エタノールなどを使って、蒸発法により単結晶を作製し、それぞれの単結晶について X 線結晶構造解析、DSC 測定などを行った。



【結果と考察】四塩化タリウム(III)ピリジニウム(PyH⁺・TlCl₄⁻)の結晶については DSC 測定によって 180 K 付近で相転移することが確認できた(Fig.1)。X 線結晶構造解析から、室温(293 K)では無極性空間群 *Cmcm* であることが分かった(Fig.2)。ピリジニウムイオンの窒素原子は炭素原子と区別できなかつたので、ここでは全て炭素原子で表示している。ピリジニウムイオンは対称心上にあり、その配向が乱れているため、結晶全体の極性は打ち消されて

いる。また、低温(90 K)では格子定数が大きく変化する無極性空間群 $P2_1/c$ となることも分かった。PyH · TiCl₄ の 180 K 付近の相転移は、無極性空間群 $Cmcm$ から無極性空間群 $P2_1/c$ に変化しており、この結晶は強誘電性結晶とはならない。一方、PyH · TiCl₄ とほぼ同じ結晶構造を持つ有機イオン結晶(PyH · ReO₄、PyH · IO₄ など)は空間群 $Cmcm$ から、低温で、極性空間群 $Cmc2_1$ に相転移し、強誘電性が発現することが知られている⁽¹⁾。

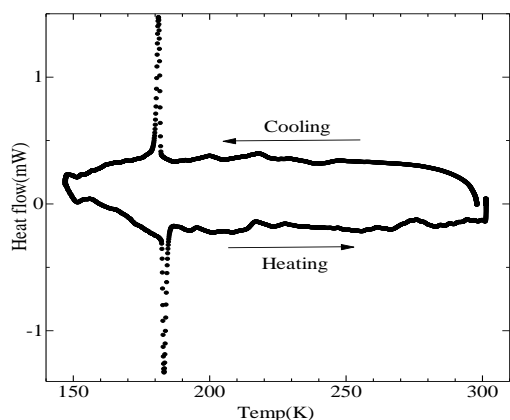


Fig. 1 PyH · TiCl₄ の DSC 曲線

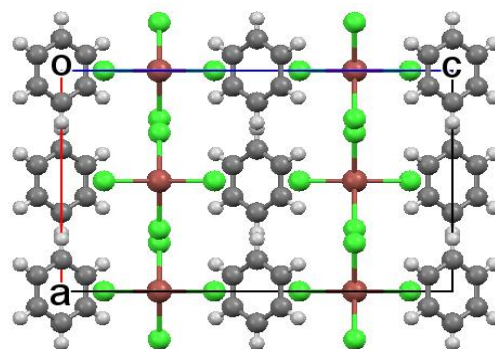


Fig. 2 PyH · TiCl₄ の結晶構造(293 K)

四塩化タリウム(III)イソキノリウムの結晶については DSC 測定において、150 K から 300 K で目立ったピークを確認することが出来なかった。X 線結晶構造解析から、室温(300 K)ではイソキノリウムイオンが乱れており、無極性空間群 $P2_1/m$ であることが分かった(Fig.3)。一方、過レニウム酸キノリウムの結晶については X 線結晶構造解析から、室温(300K)でキノリウムイオンに乱れはなく、極性空間群 $P2_1$ である事が分かった(Fig.4)。しかし、DSC 測定において、300 K から 420 K で目立ったピークを確認することが出来なかった。この二つの結晶はどちらも相転移を確認できなかったが、結晶構造が似ており、極性の有無が異なる。

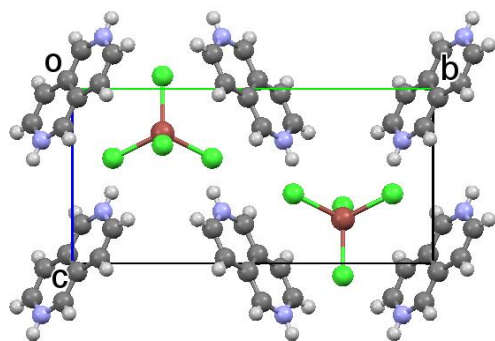


Fig. 3 四塩化タリウム(III)イソキノリウムの結晶構造(300 K)

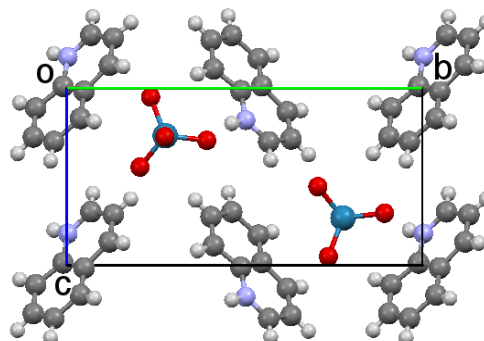


Fig. 4 過レニウム酸キノリウムの結晶構造(300 K)

以上の結果から、似たような結晶構造でありながら、相転移の有無、極性の有無が異なるものがあることが分かった。これらの挙動の違いは、陰イオンに含まれる塩素あるいは酸素に対する有機アミンカチオンの水素結合の強さの違いに起因すると考えた。本講演では、これら結晶の結晶構造を中心に、類似の結晶構造をもつ結晶と比較を行い、水素結合と構造相転移の相関について議論していく。

⁽¹⁾ P. Czarnecki, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 4881 (2000); H. Maluszynska, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 11053 (2001); Z. Pajak, et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 5303 (2002).

極性分子からなる電荷移動錯体結晶の構造と誘電挙動

(北大院・総化¹, 北大院・理²)○佐藤 祥太¹, 原田 潤^{1,2}, 高橋 幸裕^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Structures and dielectric behavior of charge transfer crystals of polar molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,

Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

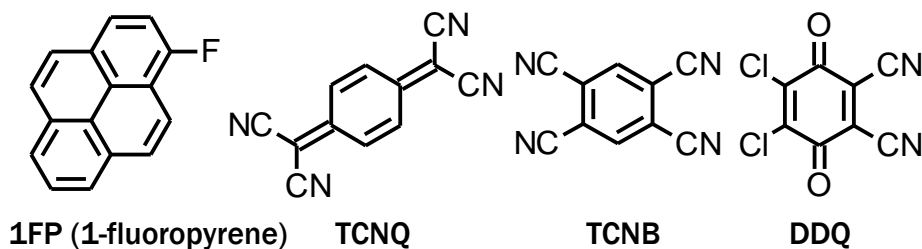
Shota SATO¹, Jun HARADA^{1,2}, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}

【Introduction】 電荷移動錯体は電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプタ)の2成分からなる分子間化合物であり, 分子間には電荷移動(CT)相互作用が働く. これまでに電荷移動錯体結晶(CT 結晶)の構造・物性について様々な観点から興味を持たれ, 数多くの研究がある. ドナーとアクセプタの組み合わせを適切に選ぶことにより, 分子間での CT 相互作用を調節することができる. CT相互作用が弱い系では分子の運動が起こることが知られている. 特に平面構造を持つ化合物である pyrene や naphthalene などをドナーとする交互積層型の CT 結晶では, アクセプタ分子に挟まれたドナー分子が面内回転運動している例が知られている. このように CT 結晶では分子運動が可能な構造を得やすい.

強誘電体は自発的な電気分極を持ち, 分極による双極子モーメントの向きは外部電場の印加によって反転させることができる. そこで, 極性分子を構成要素とした CT 相互作用の弱い CT 結晶を作製すれば, 回転できる極性分子の双極子モーメントが, 結晶全体で打ち消す構造から, 全体で揃う構造への相転移により, 強誘電性を発現させることができないかと着想した. 本研究では, ドナー分子として pyrene にフッ素原子を1つ導入した 1-fluoropyrene (1FP)を用いて CT 結晶を作製した. 双極子モーメントを持つ 1FP は面内回転することにより双極子モーメントの向きが変化するため, その CT 結晶は誘電応答を示すと期待できる.

【Experimental】

1-aminopyrene
を出発物質として,
アミノ基をフッ素
で置換することで
極性ドナー分子



1FP を合成した. ドナー性の強さを調べるため, サイクリックボルタンメトリーで酸化電位を測定した. 酸化電位は phenanthrene よりは低く pyrene よりは高かったため, この中間程度のドナー性があった. アクセプタは3種類用意し, TCNQ, TCNB, DDQを精製したものをを用いた. 1FPと各アクセプタをモル比 1:1 となるよう量り取り溶媒に溶かした. これを徐々に揮発させて CT 結晶:1FP-TCNQ, 1FP-TCNB および 1FP-DDQ を針状結晶として得ることができた. それらの結晶に対して X 線結晶構造解析を行い, 構造を決定した. そして誘電応答を調べるため分子の積層方向と垂直な方向の交流電場下で温度可変誘電率測定を行った.

【Results and Discussion】

室温での X 線結晶構造解析により、いずれも 1FP と各アクセプタ分子が 1 対 1 の比率で組み合わせられた交互積層型の CT 錯体を作っていることがわかった。1FP-TCNQ と 1FP-TCNB はほぼ類似の構造であり、図 1 のように 1FP の配向は乱れており 4 つの配向があった。1FP の pyrene 環の中心は分子の擬似的な対称心となっており、これが結晶学的対称心上にあることにより、1FP の極性は結晶全体で打ち消されていた。またアクセプタには双極子モーメントはないため、これらの結晶は電气的分極を生じない構造で、空間群は無極性の $P2_1/c$ となっていた。90K でも同じ構造で温度変化による相転移はなかった。

一方、双極子モーメントを持つ DDQ をアクセプタに用いた 1FP-DDQ の室温での結晶構造は図 2 に示すように、交互積層型である点は同じであったが、結晶構造中に対称心はなく、空間群 Pn の極性結晶となった。図 3 のように 1FP と DDQ のどちらも配向が乱れており、1FP の pyrene 環の中心および DDQ の quinone 環の中心は分子の擬似的な対称心となっている。これが温度上昇による相転移で結晶学的対称心となるならば、高温相が常誘電相、低温相が強誘電相となる強誘電転移となりうる。高温での構造解析を試みたが、結晶の分解が起こるためまだ成功していない。

作製した 3 種類の結晶について誘電率の温度変化を調べるため結晶の静電容量を温度 15K から 300K の間で測定した。いずれの結晶においても 220K 付近から高温側では、誘電率が温度上昇にともなって、印加する交流電場が低周波であるほど大きく増加していた。結晶構造解析で 1FP の配向がいずれの結晶においても乱れていたことと合わせて考察すると、220K 以上では 1FP がいくつかの配向間で行き来しながら、外部電場に同期して回転することで誘電的に応答しているが、220K 以下では分子運動が外部電場に追従できなくなることで、温度変化に対してほぼ一定の静電容量を持っていると解釈できる。

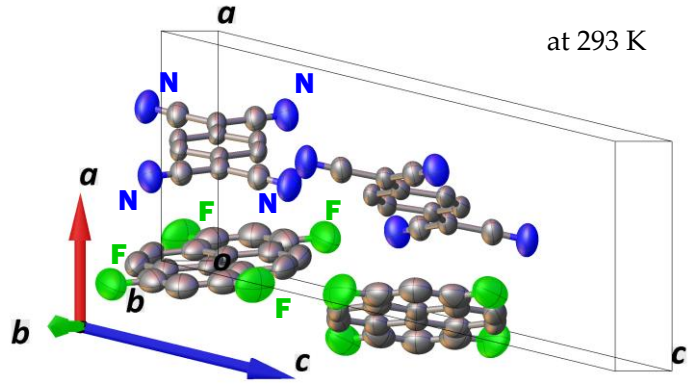


図 1 1FP - TCNQ の結晶構造

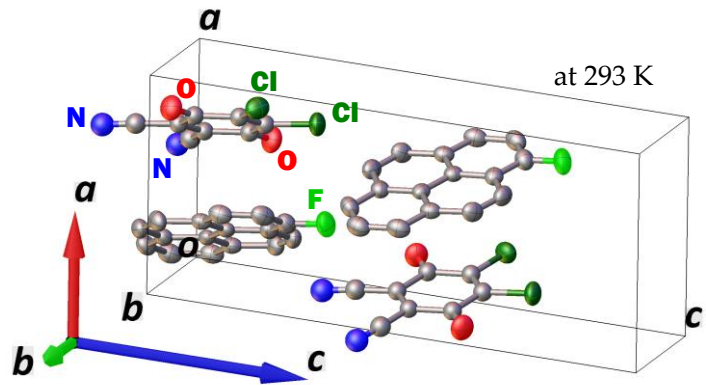


図 2 1FP - DDQ の結晶構造

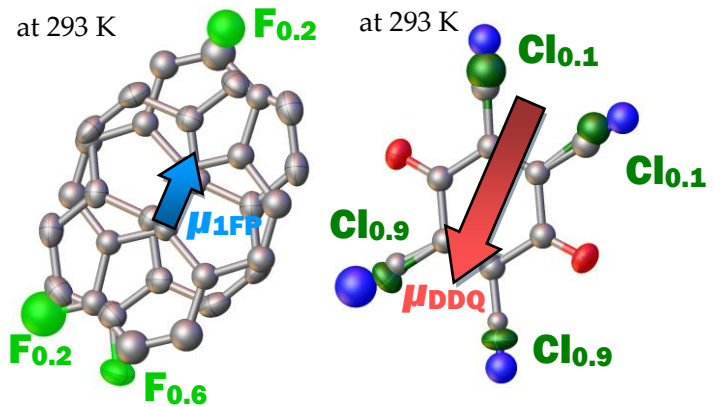


図 3 1FP - DDQ 分子配向の乱れと占有率 (suffix の値)

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

結晶の構造と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○中川翔太¹, 久保和也^{1,2}, 野呂真一郎^{1,2}, 芥川智行³, 中村貴義^{1,2}

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

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³)

○Shota Nakagawa¹, Kazuya Kubo^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【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。また、アンモニウム基の C-N 結合を軸として、カチオン分子の回転運動が可能であり、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可能となり、強誘電性などの発現が期待できる。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、カチオン分子の flip-flop 運動に伴う双極子モーメントの反転により、348 K 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ハロゲンに置き換えた塩 ($m\text{-halogenoanilinium}^+$) (DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (halogeno = Cl (**2**), Br (**3**), I (**4**))を合成し、結晶の構造変化および物性について検討した。

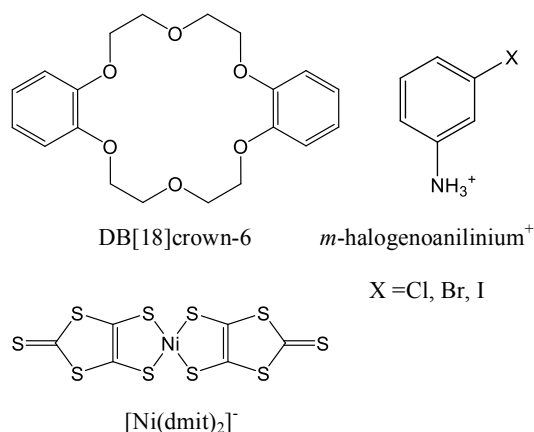


図 1. 結晶 **2**, **3**, **4** の構成分子

【合成】 いずれの結晶も H 型セルを用いて一週間拡散させることにより、黒色板状晶として得た。結晶 **2**~**4** の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】強誘電結晶である結晶 **1** は、晶系が monoclinic、空間群が $C2/c$ であつたのに対し、結晶 **2** は晶系が monoclinic、空間群が $P2_1/m$ であり、ハロゲン置換による構造変化がみられた。結晶 **2** の結晶構造を図 2 に示す。 m -chloroanilinium⁺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 軸方向に積層していた。 m -chloroanilinium⁺の窒素原子と DB[18]crown-6 の酸素原子間の距離は 2.87~3.03 Å であり、これは一般的な N-H...O 距離である 2.87 Å とほぼ一致する。したがって、 m -chloroanilinium⁺ 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。結晶 **1** においては、固体中の分子回転運動の指標となるフッ素原子の disorder がみられたが、結晶 **2** では塩素原子の disorder はみられなかった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン分子は、結晶 **1** では二次元的に配列したのに対し、結晶 **2** では c 軸方向に一次元的な分子配列を形成し、さらに一次元鎖が 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が形成していた。結晶 **2** および **3** の 173 K における結晶パラメータ(表 1)を比較すると、格子定数がほぼ等しく、同形構造であつた。

当日は結晶 **2, 3, 4** の結晶構造の詳細と、誘電応答などの種々の物性について議論する。

【参考文献】 [1] T. Akutagawa et al., *Nature Materials* **2009**, 8, 342.

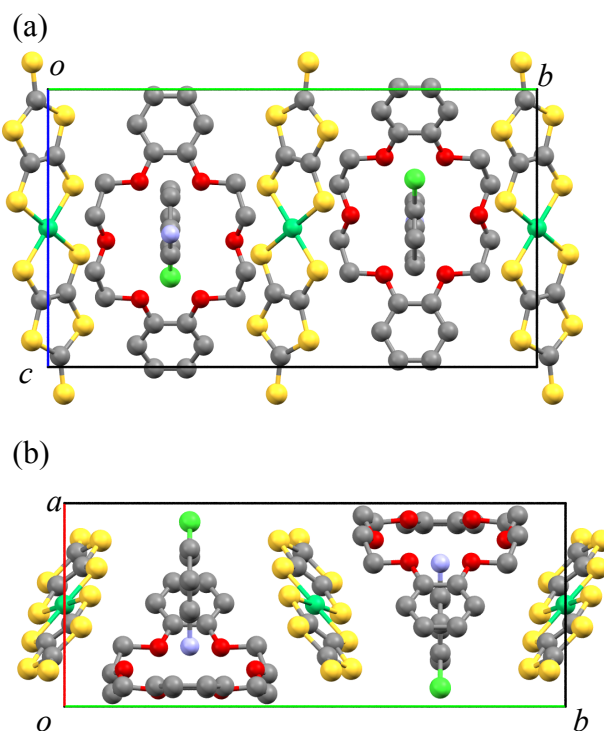


図 2. 結晶 **2** の(a) a 軸方向投影図、(b) c 軸方向投影図

表 1. 結晶パラメータ

Crystal	2	3
Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{ClNNiO}_6\text{S}_{10}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{BrNNiO}_6\text{S}_{10}$
Formula weight	940.35	984.80
Temperature (K)	173	173
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/m$	$P2_1/m$
a (Å)	8.3910(17)	8.5680(4)
b (Å)	20.386(4)	20.1229(8)
c (Å)	11.7325(19)	11.6326(6)
b (°)	99.795(6)	96.021(2)
V (Å ³)	1977.7(6)	1994.5(2)
Z value	2	2
D_{calc} (g/cm ³)	1.579	1.640
R_{int}	0.2203	0.0579
R_1	0.1105	0.0512
wR_2	0.3607	0.1815

1P060

カルバゾール及び 9-メチルカルバゾールと TCNB との錯体の構造

(和歌山大院・システム工¹ 和歌山大・システム工²) ○林 佑企¹、山門 英雄²

Structure of complexes: carbazole-TCNB and 9-methylcarbazole-TCNB

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹ Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.²)

Yuki Hayashi¹ Hideo Yamakado²

[序]

電子供与体と電子受容体から電荷移動錯体ができることがある。

ドナー分子、アクセプター分子の平面性、対称性が良く、さらにはドナーの HOMO のエネルギーが高く、アクセプターの LUMO のエネルギーが低いと電荷移動錯体が出来やすいことが知られている。

そこで今回、分子の平面性、対称性、酸化還元電位を考慮し、カルバゾール(Cz)をドナーとし(図 1 参照)、TCNB(1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン)をアクセプターとして結晶作成をし(サンプルは濃縮法で作成した)、IR、UV-vis、NMR 測定、及び X 線結晶構造解析を行った。また比較物質としてドナーを 9-メチルカルバゾール(MeCz)に変えた錯体についても同様の測定を行った。

[結果と考察]

新規物質である Cz 錯体と MeCz 錯体はどちらも 1:1 の交互積層構造であったが Cz 錯体では Cz が向きのディスオーダーを起こしており(図 2 参照) MeCz 錯体では MeCz がディスオーダーを起こしていないということが分かった。(図 3 参照) Cz は TCNQ(1, 2, 4, 5-テトラシアノキノジメタン)^[1]や TCNE(テトラシアノエチレン)^[2]との結晶構造が既に知られており、どちらも結晶中でカルバゾール環が向きのディスオーダーを生じている。またフェニルカルバゾール(PhCz)と TCNB との錯体の作成も試みたが結晶は出来なかった。これはフェニル基がカルバゾール環に対してねじれているため立体障害が原因だと考えられる。

また、比較物質として新たにジベンゾチオフェン(DBT)と TCNB の結晶を濃縮法で作成し、IR、NMR、X 線結晶構造解析を行った。その結果 1:1 の交互積層構造であり Cz-TCNB 錯体と同様ジベンゾチオフェン環が向きのディスオーダーを起こしていることが分かった。(図 4 参照)

以上の結果より TCNB のような対称性の高い平面分子をアクセプターとして用いた際、ドナー分子が平面であるとスタック間で空間的な規制がないため分子がディスオーダーを起こしやすいと考えられる。

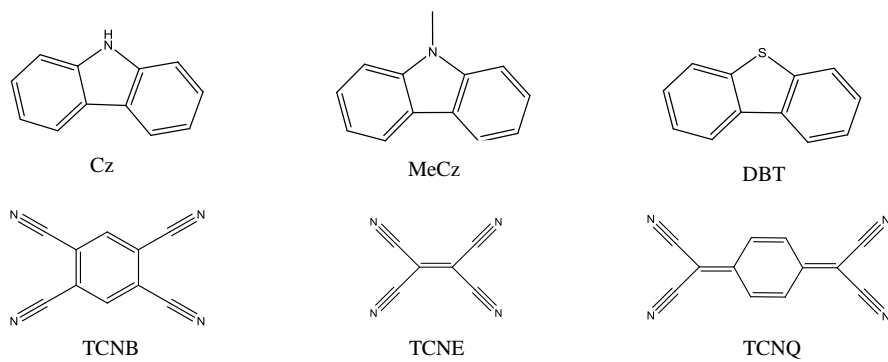


図 1 Cz, MeCz, DBT, TCNB, TCNE, TCNQ の分子構造

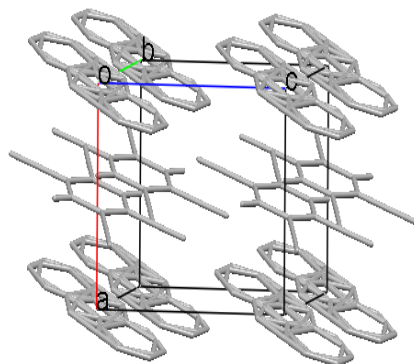


図 2a) Cz-TCNB の結晶構造

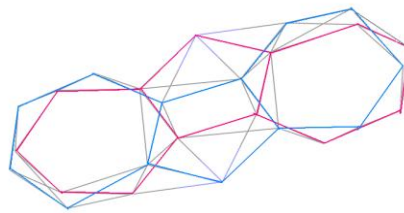


図 2b) Cz-TCNB 中の Cz 分子のディスオーダー

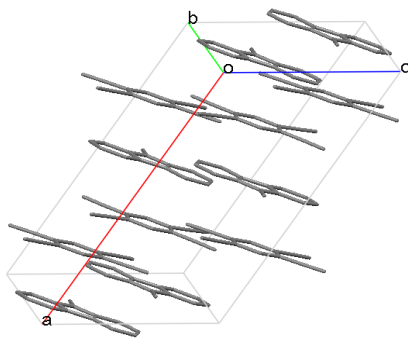


図 3a) MeCz-TCNB の結晶構造

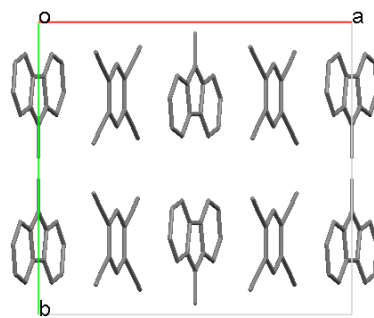


図 3b) MeCz-TCNB の c 軸投影図

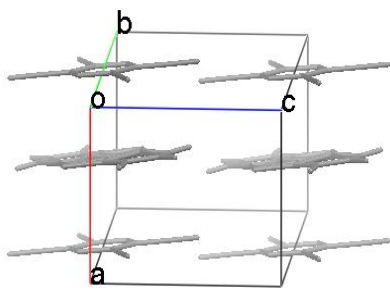


図 4a) DBT-TCNB の結晶構造

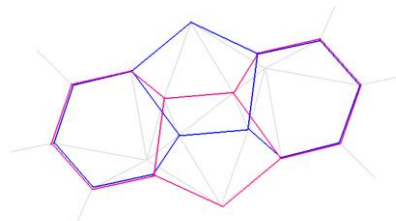


図 4b) DBT-TCNB 中の DBT 分子のディスオーダー

参考文献

[1] Hayao Kobayashi, Bulliten of Chemical Society of Japan, vol.46, 2675-2683(1973)

[2] John Masnovi, Ronald J.Baker, Robert L.R.Towns, Zhenhua Chen J.Org.Chem., Vol.56, 176-179(1991)