

2P041

有機系太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

(城西大学) ○古郡 玲、河野 睦、見附孝一郎、秋田素子

Syntheses and analyses of Pt nanoparticles on the cathode of organic molecules-based solar cells

(Josai Univ.) ○Ryo Furugori, Mutsumi Kawano,
Koichiro Mitsuke, Motoko Akita

【序論】 白金触媒には多くの分子やイオンと結合し化学反応の促進させる働きがあるため、各種電池の電極表面に利用されている。色素増感太陽電池(DSSC)の正極上にも白金ナノ粒子が担持されており、そこで表面酸化還元反応 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ が進行する。通常は、白金を含む有機金属化合物のペーストを導電性ガラス (FTO) に塗布して 400°C で焼成する担持方法が採られている。しかし、DSSC の製造コスト削減やフレキシブル化には不向きである。本研究では高温条件を避ける目的で、白金ナノ粒子をポリオール法で合成し FTO に塗布する方法を開発した。表面積の割合を極力大きくする一方で貴重な白金の消費量を極力減らすためには、粒子径が小さく凝集の少ない白金ナノ粒子触媒を高収率で合成する必要がある。昨年の討論会では塩化白金酸を原料に用いたが、今回はそれに加えてアセチルアセトナート白金を原料とするポリオール合成も試みた。

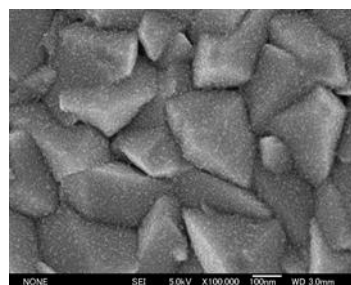


図1. 合成した白金ナノ粒子

【塩化白金酸を用いた白金ナノ粒子の合成実験】 (a)加熱した三口フラスコに塩化白金酸 19.3mM 水溶液とエチレングリコールを注ぐ。(b)混合物を激しく攪拌しながら 90°C で4時間還流冷却する。(c)固形物を濾別し、エバポレーターで濾液から水を除去する。(d)濾液を FTO 基板に塗布して乾燥させ、これを正極とした DSSC を作成する。(e)比較の為、市販の白金ペースト (Solaronix 社製) を FTO 基板に塗布し 400°C で焼成後に DSSC を作成する。(f)電気化学的方法で触媒性能を評価する。

【結果と考察】 種々の還流冷却条件の検討から、凝集を防ぐためには液温と攪拌速度の選定が重要であることが分かった。液温 90°C 以下では原料混合後、約 20 分で溶液が黒変しナノ粒子の生成が開始した。液温 85°C では黒変まで約 45 分を要した。90°C を超えると表面エネルギーの増大によってナノ粒子の凝集が顕著に進行した。逆に、溶液面がオイルバスの油面よりも高いと、冷えたフラスコ壁面での凝集が観測された。ナノ粒子の収率が最大となる温度条件下でも、微

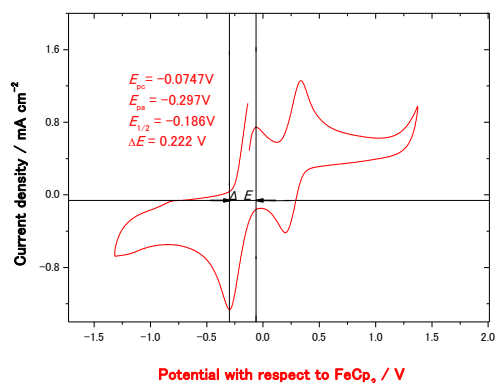


図2. サイクリックボルタモグラフ

粒子の同時生成は避けられない。濾過操作(c)での微粒子の完全な除去は困難である。事実、濾液の透過型電子顕微鏡画像には、平均直径 5nm 以下の白金ナノ粒子と直径 1 μm 以下の凝集体が含まれていた。(d)と(e)で作成した FTO 電極同士の比較を行った。まず走査型電子顕微鏡画像で比べると、有機合成したナノ粒子(図 1)の吸着密度は白金ペースト由来のナノ粒子のそれと比べ明らかに高い。次に、FTO 電極のサイクリックボルタンメトリの結果を図 2 に示す。酸化と還元ピークの電位差を ΔE とすると、有機合成したナノ粒子の方が小さな ΔE を与える。従って、酸化還元反応における触媒活性能が高いと予想される。以上にも拘わらず、DSSC のエネルギー変換効率で比べると、(d)が約 4.0%で(e)が約 4.4%となり、有意な差は見られなかった。

【アセチルアセトナート白金を用いた白金ナノ粒子の合成実験】(g) 三口フラスコ中のエチレングリコール 20mL を窒素でバブリングして脱気させた。(h)窒素雰囲気下で、アセチルアセトナート白金 0.212 mmol を加えて激しく攪拌しながら加熱して還流冷却させた。80 分かけて 147°C まで液温を徐々に上昇させた。(i)放冷後に固形物を濾別し、濾液をエバポレーターにかけてエチレングリコールと濾過時の洗浄剤(エタノール)を除去した。これ以降は(d),(e),(f)の手順と同じである。但し、合成した白金ナノ粒子はスピンコート法で塗布し、120°C で 10 分間加熱して溶媒を蒸発させた。

【結果と考察】エチレングリコールに溶かしたアセチルアセトナート白金は 88.5°C で溶けきり、147.0°C で反応が終了した。120 ~ 145°C の範囲でナノ粒子の成長が進み、溶液が茶色に変色した。放冷開始後約 10 分で溶液が黒変し凝集の進行が見られた。現状ではナノ粒子に加えて、微粒子も多量に存在している。直径が 1 μm 以下の微粒子では濾別操作(i)による除去は困難なので、今後はナノ粒子の割合の増加を目指して、ポリオール法における反応時間・温度、試薬濃度等を最適化させたい。

図 3 に、製作した FTO 電極の走査型電子顕微鏡の画像を示す。FTO の結晶表面に溶媒のエチレングリコールと思われる物質が付着している。また、白金ナノ粒子に加えてその凝集体も生成している。図 1 に比べて白金ナノ粒子の吸着量は明らかに少ない。スピナーの回転数が高すぎて、滴下した大部分の白金ナノ粒子が飛び散ってしまった恐れがある。回転数を落とすか、通常の滴下法で溶媒を取り除く手順を採るべきであろう。

市販の白金触媒を用いた DSSC のエネルギー変換率は 3.859% だったのに対して、アセチルアセトナート白金から合成したナノ粒子を用いた DSSC では 0.538% と低くなった。今後は白金ナノ粒子の塗布法の改善を検討する予定である。

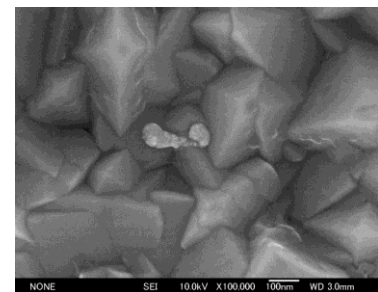


図 3. 白金ナノ粒子と凝集体

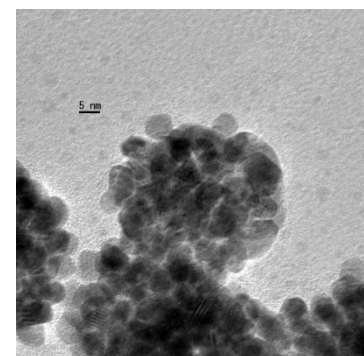


図 4. 白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

銀ナノ粒子を用いた生理活性物質のレーザーイオン化に関する研究

(首都大院理工) ○藤野竜也, 楊 夢瑞

Ionization of biologically active substances using Ag nanoparticles

(Tokyo Metropolitan University) ○Tatsuya Fujino, Yang Mengui

【序】 ナノメートルサイズの金属微粒子は、広い表面積、高い電気または熱伝導率、サイズによる光吸収波長の違いなどの特徴を持つ。このため様々な金属ナノ微粒子が分析化学を含めた分野で利用されてきた。とりわけ銀ナノ微粒子(AgNPs)は紫外光領域において強い吸収を持つため、レーザー脱離イオン化法のマトリクス剤として利用されており、 β カロテンのイオン化などが報告されている¹⁾。ただし銀の低いイオン化効率などの影響から、単純にAgNPsをマトリクス剤として利用しただけでは試料のイオン化は上手くいかず、AgNPsの化学修飾を施すことにより、イオン化効率を上げるといった報告がなされている²⁾。

本発表では、AgNPsをゼオライト表面上に担持させたマトリクスを作成し、これを生理活性物質のレーザーイオン化に応用した。ゼオライトは三次元の網目構造を持つアルミノ珪酸塩であり、ケイ素とアルミの電荷のバランスから、表面上には強いブレンステッド酸性を有する水酸基が存在する。本研究では銀イオンを効果的に生成させるため、ゼオライト表面上のブレンステッド酸点をアンモニウムイオンにより閉鎖した。ゼオライトは光励起後のAgNPsの蒸発、崩壊等を防ぐための効果的な熱浴として用いた。ゼオライト表面上に担持させたAgNPsを用いることで、L-ヒスチジン、尿素、グルコース、コレステロールといった分子をヒト血清中から銀イオン付加体として効率的に検出することができたので報告する³⁾。

【実験】 表面をNH₄⁺イオンにより置換したZSM5ゼオライト(16mg)上にAgNPs(0.48 mg; 3 wt%; 粒径 20~35 nm)を浸透法により担持させたものを、レーザーイオン化質量分析法におけるマトリクス剤として利用した。ヒト血清中にアセトニトリルを体積比 1:2 で混合し 10 分間遠心分離をして、溶存するタンパク質を沈殿させる過により除去した。ろ液を質量分析測定に用いた。質量分析測定は市販のMALDI質量分析装置(waters)を用い、励起波長 337nm、同一点での測定積算回数 100 にて測定を行った。

【結果と考察】 図 1(a)にアンモニア型ゼオライトにAgNPsを担持させたもの(AgNPs-NH₄ZSM5)、(b)にAgNPsだけを励起した際に得られるマスペクトルを示した。(a)では、銀イオン及びそのクラスターイオンが高強度で観測できていることが分かる。銀は安定同位体(¹⁰⁷Ag と ¹⁰⁹Ag)の存在比が約 51:49 であるため、存在比を反映した複数の

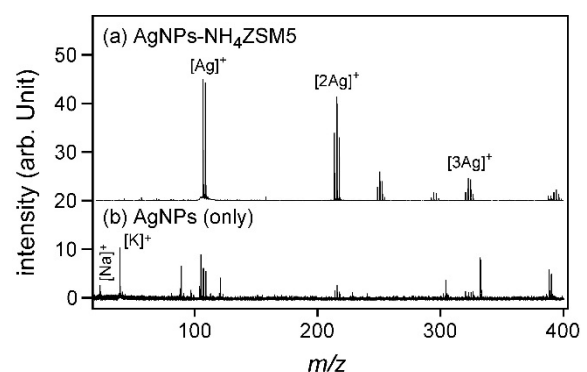


図 1. アンモニア型ゼオライト上に担持させた銀ナノ微粒子(AgNPs-NH₄ZSM5)のマスペクトル

ピークが得られていることが分かる。一方(c)では、銀イオンのピーク強度が極めて低い。このことから、AgNPs をゼオライト表面に担持させることによって、効率的に銀イオンを取り出せることが分かる。これは、AgNPs を光励起することにより生じる余剰振動エネルギーをゼオライト格子振動が引き受けることで、AgNPs の蒸発、崩壊を防げるためであり、光励起後の AgNPs の SEM 写真及び拡散反射スペクトルから確認された。

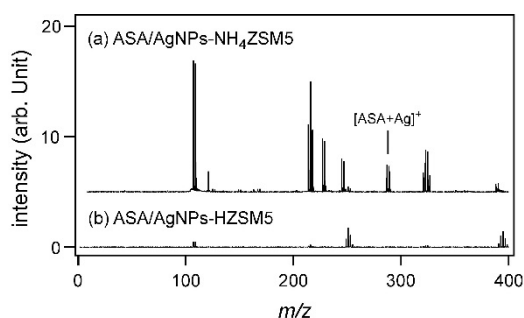


図2. アセチルサリチル酸のマススペクトル

図2(a)に低分子量試料のアセチルサリチル酸(ASA; 5.6 nmol)を AgNPs-NH₄ZSM5 により測定した結果を示した。質量電荷比 287 と 289 に ASA のピークが観測された。ASA は従来の MALDI 法では測定困難な物質の一つとして知られているが、本手法により測定可能であることが分かる。また(b)にゼオライト表面をプロトン置換した後に AgNPs を担持させたものを測定に用いたときの結果を示した。図から分かるように ASA のピークが観測できないだけでなく、銀イオンのピーク強度も激減している。これはゼオライト表面からのカチオン供給が行われてしまい、効率的な銀イオン生成が阻害されたためであると考えられる。

図3にヒト血清に応用した結果について示した。図では、血清中に含まれる尿素、グルコース、コレステロールのピークを示している。特にコレステロールは極性の低い分子であり、従来の MALDI 法での測定は不可能であり、また AgNPs のみを用いた測定でも検出は困難である。図から分かるように、銀イオン付加体として検出できていることが分かる。

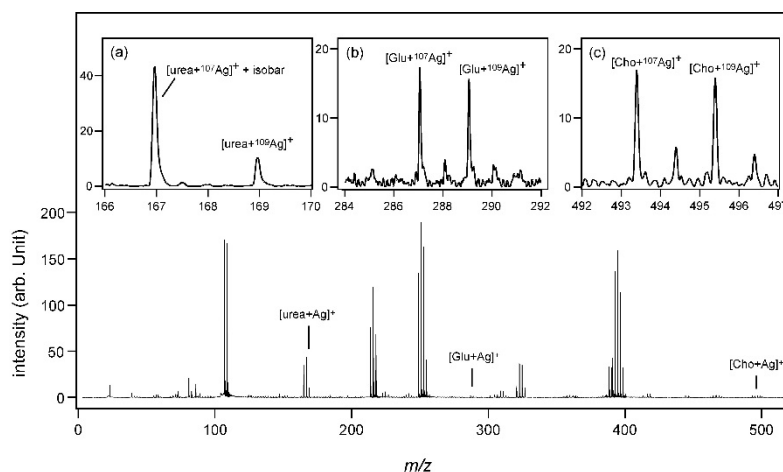


図3. AgNPs-NH₄ZSM5 を用いて測定したヒト血清のマススペクトル

【参考文献】

- 1) S.D. Sherrod, A.J. Diaz, W.K. Russell, P.S. Cremer, D.H. Russell, *Anal. Chem.*, 80 (2008) 6796.
- 2) T. Hayasaka, N. Goto-Inoue, N. Zaima, K. Shrivasa, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, M. Nakamoto, M. Setou, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 21 (2010) 1446. J. Niziol, W. Rode, Z. Zieliński, T. Ruman, *Int. J. Mass Spectrom.*, 335 (2013) 22. H. Yan, N. Xu, W.-Y. Huang, H.-M. Han, S.-J. Xiao, *Int. J. Mass Spectrom.*, 281 (2009) 1.
- 3) M. Yang, T. Fujino, *Chem. Phys. Lett.*, 576 (2013) 61.

チューブ状シアニン J 会合体の近接場顕微分光

(早稲田大) 牧田賢彦, ○井村考平

Near-field optical microscopy of tubular cyanine J-aggregates

¹(Waseda Univ.) Yoshihiko Makita, ○Kohei Imura

【序】 分子集合体の電子状態は、分子間の双極子相互作用により変化するため、集合体内部の分子の相対配向や幾何構造により光学特性が変化する。例えば、平行な二つの双極子相互作用は、エネルギーレベルの安定化を、また反平行な双極子相互作用は、エネルギーレベルの不安定化を誘起する。前者の特性を示す集合体を J 会合体、後者を H 会合体と呼ぶ。J 会合体は、単量体と比べて赤方にシフトしたシャープなバンドが観測されるのが特徴である。この J バンドは、励起エネルギーが複数の分子に広がため、分子エキシトンと呼ばれる状態に相当する。シアニン系色素は、J 会合体の前駆体として用いられる。特に、両親媒性のシアニン色素は、自己集合によりチューブ状の J 会合体を生成することが知られている¹⁾。J 会合体の光学特性は、その幾何構造、また構成分子の相対配向に依存するため、J 会合体の光学特性を分子レベルで詳細に明らかにするためには、高空間分解能での顕微分光測定が有効である。本研究では、シアニン系色素である bis(3-sulfopropyl)-5,5',6,6'-tetrachloro-11'-dioctylbenzimidacarbocyanine (C8S3)を用いてチューブ状の J 会合体を作製し、その蛍光および吸収特性を近接場光学顕微鏡により単一レベルで究明した。

【実験】 C8S3 J 会合体を溶液中に合成し、ガラス基板上に分散させて測定試料とした。試料溶液の分光特性は、吸収スペクトル測定および蛍光スペクトル測定により評価した。試料の顕微分光特性は、自作の開口型近接場光学顕微鏡を用いて評価した。試料は、近接場開口部より光照射し、発光および透過光を試料基板下に設置した対物レンズで集光し分光検出した。透過および蛍光測定には、それぞれキセノンランプおよび cw レーザー (532 nm) を光源として用いた。入射光の偏光特性は、1/2 および 1/4 波長板により制御した。また、試料の偏光特性は、対物レンズ透過後に設置した偏光板を用いて評価した。

【結果及び考察】 図1に C8S3 モノマー溶液 (青線) と J 会合体分散溶液 (赤線) の吸収スペクトルを示す。図から、J 会合体の生成により、吸収ピークが長波長シフトし、バンド幅がシャープになることが分かる。J 会合体の吸収スペクトルには、複数のピーク (580 nm, 589 nm, 590 nm) が観測される。これらの特性は、既報[1]の特徴と一致することから、溶液中に二重壁構造をもつチューブ状 J 会合体が生成していることが分かる。589 nm と 599 nm に観測されるピークは、それぞれ外側と内側のチューブの J バンドに帰属され、チューブの長軸方向に分極するこ

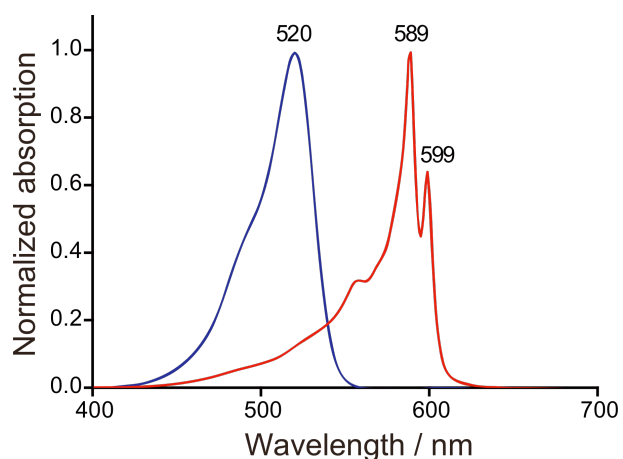


図 1. C8S3 モノマー溶液 (青線) と J 会合体分散溶液 (赤線) の吸収スペクトル。図中の数値は、ピーク波長を示す。

とが分かっている。一方、580 nm 近傍に観測されるピークは、チューブ長軸に直交する方向に分極するJバンドに帰属される。J会合体溶液の蛍光スペクトル(励起波長 532 nm)は、波長 589 nmと 599 nm にピークを示し、それぞれ外側と内側のチューブのJバンドからの発光に帰属される。ガラス基板上に分散した試料の AFM 像測定の結果から、J 会合体の形状がファイバー状でありその直径が約 13 nm であることが分かった。C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像(励起波長 532 nm)を図 2(a)に示す。図中の明部は、蛍光の励起確率が高い部分を示す。図から、AFM 像測定同様、ファイバー状の構造が観測されることが分かる。また、単一のファイバーでは、励起確率がほぼ一定であることが分かる。一方、ファイバーの交差点やバンドルファイバーにおいて、蛍光強度は大きくなることが分かる。図 2(b)に単一 J 会合体の蛍光スペクトルを示す。図中の青線は、分光器の分解能を考慮して得たスペクトルである。これらの

スペクトルは、波長 586 nm, 597 nm にピークを示し、その強度比は約 0.4:1 である。この結果は、溶液試料を用いた測定結果と概ね一致する。このことは、溶液中およびガラス基板上的 J 会合体中の特性が一致することを示唆する。

蛍光の偏光成分を分割して測定した近接場蛍光励起像を図 3(a,b)に示す。図中の矢印は、検出した蛍光の偏光方向を示す。図から、矢印の方向に配向したJ会合体が明瞭に可視化されることが分かる。このことは、J 会合体の蛍光の遷移モーメントがチューブの長軸方向と一致することを示す。この結果は、チューブ状 J 会合体がレンガ状のレイヤがローリングして生成した構造であることと整合する。

J 会合体の蛍光は、光照射により退色する。退色前後の J 会合体の透過スペクトルを比較した結果、光退色により吸収スペクトル上から Jバンドのみが消失することが明らかとなった。したがって、退色前後の差分スペクトルから、単一のチューブ状 J 会合体の吸収スペクトルが得られる。また、局所光照射による退色点の空間的な広がりから、エキシトンの空間的な広がりを推測することができる。これらの詳細については、発表当日議論する。

【参考文献】

1) H. von Berlepsch, et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1701 (2007).

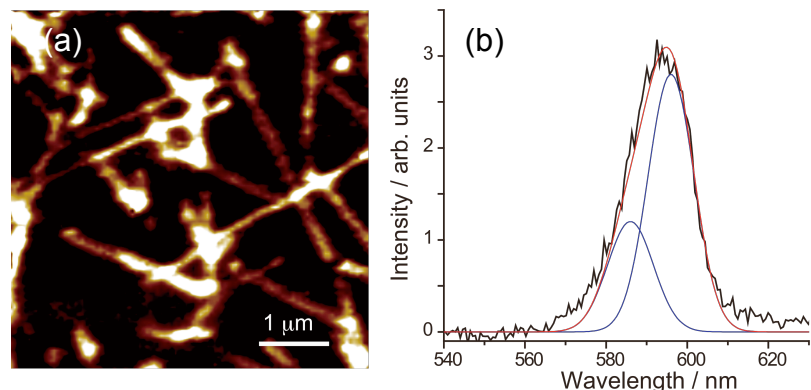


図 2. (a) C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像。励起波長: 532 nm。 (b) 単一 J 会合体の蛍光スペクトル。青線は、スペクトル分解した結果を示す。

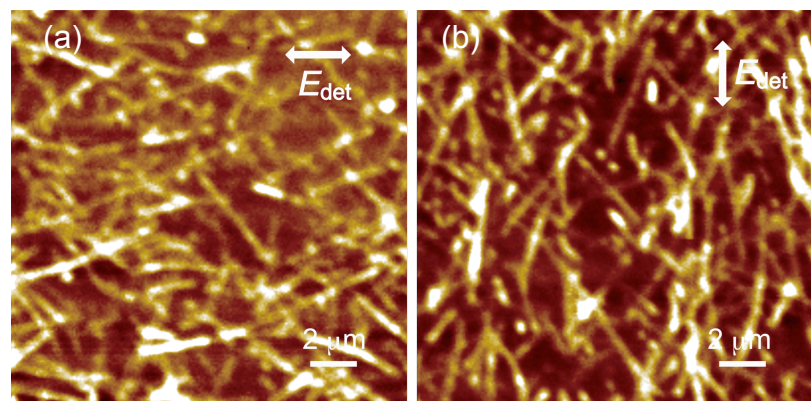


図 3. (a,b) C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像の偏光特性依存性。励起波長: 532 nm。矢印: 検出した蛍光の偏光方向。

2P044

次元圧縮型イメージファイバーを用いた 携帯型ラマンイメージング装置の遠隔測定装置への改良

(埼玉大院理工¹, 青山学院大理工², (株)エス・ティ・ジャパン³)○五十嵐 千尋¹,
坂本 章², 増谷 浩二³, 落合 周吉³, 東山 尚光³

Improvement of portable Raman imaging spectrometer using dimension-compressed imaging fiber for remote measurements

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University¹, College of
Science and Engineering, Aoyama Gakuin University², S. T. Japan Inc.³) ○Chihiro
Igarashi¹, Akira Sakamoto², Koji Masutani³, Shukichi Ochiai³, and Hisamitsu
Higashiyama³

【序】我々のグループは、文化財を測定対象とした携帯型ラマンイメージング装置を共同開発してきた[1, 2]. 試料の採取が困難であり、試料に損傷を与えることが許されない文化財の構成物質を同定する場合、非接触・非破壊で測定可能なラマン分光法は有用な手法となる. 生体試料も文化財と同様に、厳密に非破壊での分析が要求される. 本研究では、医学的な診断などへの将来的な応用を目標として、これまでに開発したラマンイメージング装置の遠隔測定装置への改良を行っている.

【装置】我々のグループが開発した次元圧縮型イメージファイバーを用いたラマンイメージング装置の測定原理を図1に示す[2]. この装置では、ラマン励起レーザー光(波長 785 nm)を集光せず面で照射することにより試料の損傷リスクを減らすことができる. 試料からの180°散乱光を集め、次元圧縮型イメージファイバーの試料側に入力する. 次元圧縮型イメージファイバーは、試料側(入力端)で16×16の2次元配列をとっていた256本のファイバー素線を分光器側(出力端)で1×256の1次元配列に並べ替えたものであり、2次元データを1次元データに圧縮することができる. この1次元配列の各ファイバー素線からの光を専用設計の分散型小型分光器で分光しCCD検出器で検出すると、縦軸がファイバー素線の位置に、横軸がラマンシフトにそれぞれ対応したデータとして検出される. これにより、測定領域面(2 mm×2 mm)の256点からのラマンスペクトルを同時に得ることが可能となる.

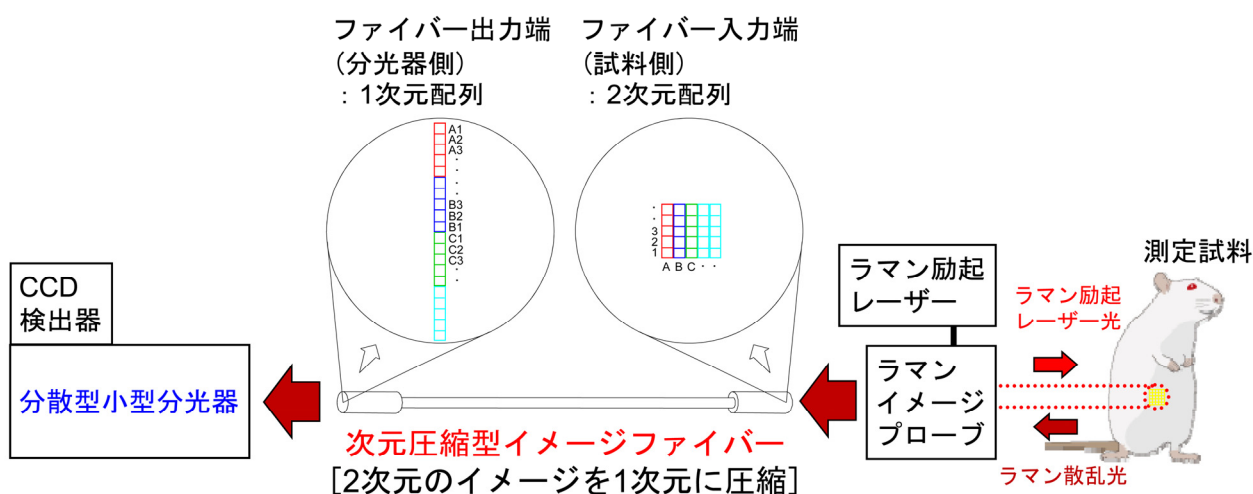


図1 次元圧縮型イメージファイバーを用いたラマンイメージング装置の測定の原理

【遠隔測定装置への改良】図2は、これまでのラマンイメージング装置に、ラマン励起光の照射とラマン散乱光の集光が同時に行える専用プローブヘッドを組み合わせた遠隔測定システムの概略である。半導体レーザーからのラマン励起レーザー光は光ファイバーによりプローブヘッドへ導かれる。このラマン励起レーザー光をプローブヘッドを介して試料に面で照射し、180°散乱光を再びプローブヘッドで集めて、光イメージファイバー（32000(160×200)本の光ファイバー（素線径 25 μm ）のバンドル、4 mm×5 mm）の入力端面に結像させる。結像されたラマンイメージデータは、光イメージファイバーにより2次元情報を保ったまま伝送されるため、光イメージファイバーの出力端面をこれまでのラマンイメージング装置の試料面に設置して測定を行えば、遠隔測定が可能となる。

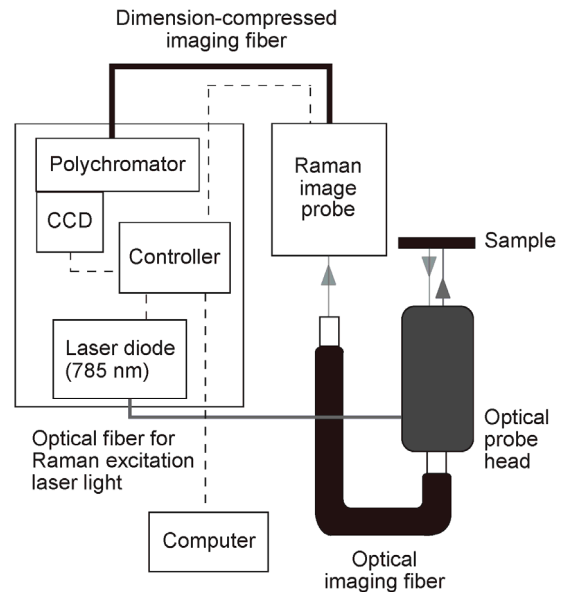


図2 専用プローブヘッドを用いた遠隔ラマンイメージング測定システムの概略

【測定と結果】図3に、文字の書かれたプラスチックカードの測定結果を示す。可視像(図3(a))の赤枠部から得たラマンスペクトルを図3(b)に示す。これは主にポリエチレンテレフタレート(PET)のスペクトルである。図3(b)の1624 cm^{-1} のラマンバンド強度を用いてラマンイメージを作成したところ、図3(c)のようになり、可視像(図3(a))と良く一致した。このことから、専用プローブヘッドで結像した2次元のラマンイメージデータは光イメージファイバーを用いて伝送しても情報が保持され、遠隔測定が可能であることが分かった。遠隔測定における課題として、測定効率の向上が挙げられる。現在の遠隔測定システムの測定効率は、これまでのラマンイメージング装置の測定効率と比較すると約1/15~1/17である。測定効率の低下をもたらす原因として、測定領域に照射するラマン励起レーザー光の拡がり大きいこと、つまりラマン励起レーザー光の出力密度の減少が考えられる。今後は遠隔測定での測定効率向上のため、プローブヘッド内の光学系の改良を行う予定である。

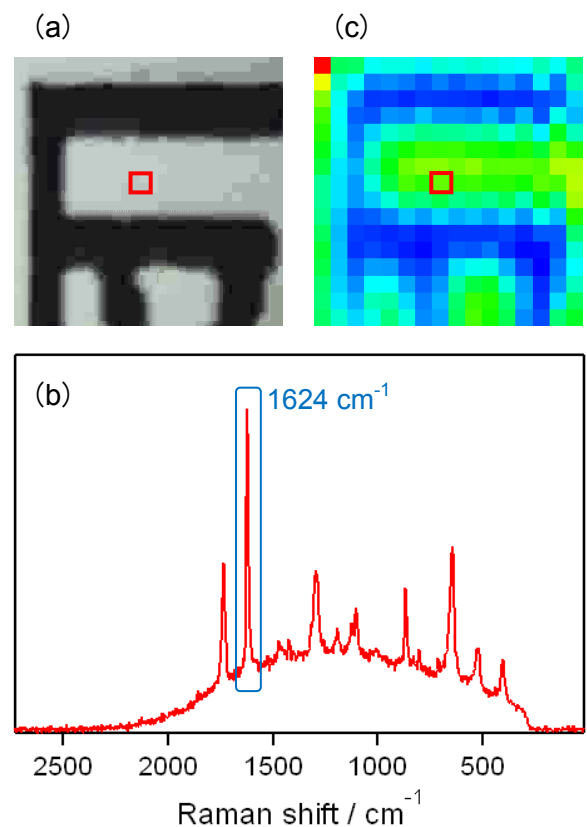


図3 遠隔測定システムによるプラスチックカード(文字部)の(a)可視像, (b) (a)の赤枠部からのラマンスペクトル, (c) 1624 cm^{-1} バンドによるラマンイメージ

【参考文献】[1] A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J. Kimura, E. Koseto-Horyu, M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 787 (2012). [2] A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J. Kimura, E. Koseto-Horyu, M. Tasumi, *AIP Conf. Proc.* **1267**, 311 (2010).

結晶多形を選別した N-(5-methylsalicylidene)aniline の電子スペクトル —結晶構造と分子構造の違いが無輻射遷移過程に与える影響

(九大院・理¹, 広大院・教育²) ○中川原 友弥¹, 古川 一輝¹, 網本 貴一², 関谷 博¹

Polymorphs-selected electronic spectroscopy of N-(5-methylsalicylidene)aniline : Effects of differences in the crystal and molecular structures on the nonradiative processes

(Kyushu Univ.¹, Hiroshima Univ.²), T. Nakagawara¹, K. Furukawa¹, K. Amimoto², H. Sekiya¹

【序論】分子構造の変化が容易な有機分子の結晶を光励起した後の分子構造変化が分子間相互作用によって妨げられる場合には、結晶に特有な分子の挙動が観測されることが期待される。結晶状態で励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT)が生じる N-(5-methylsalicylidene) aniline (5-MSA) には2つの結晶多形が存在し、これらの結晶多形における 5-MSA の分子構造は著しく異なる。 α 形結晶中の 5-MSA のサリチリデン環とアニリン環は平面構造を取るが、 β 形結晶中で 5-MSA は非平面構造を取る (Fig.2)。本研究では α 形結晶と β 形結晶を選別した蛍光分光を行い、結晶多形における分子間相互作用の違いが励起状態ダイナミクスに及ぼす影響について調査を行った。

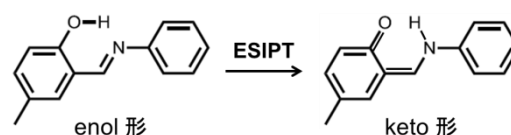


Fig.1 5-MSA の ESIPT

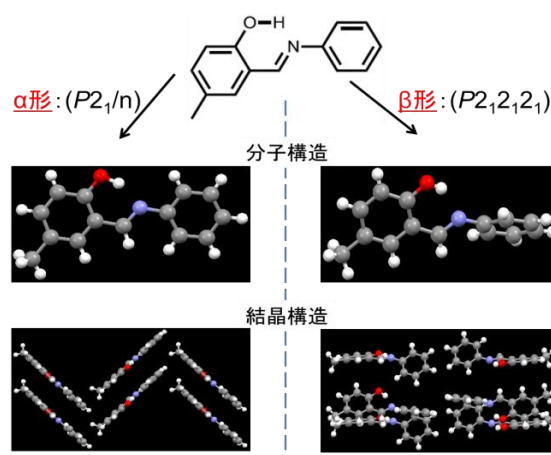


Fig.2 5-MSA の分子構造と結晶構造

【実験】5-MSA の α 形結晶と β 形結晶の蛍光励起 (FE) スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率(ϕ_T)、および蛍光寿命の測定を行った。

【結果・考察】Fig.3 に α 形と β 形の FE スペクトル、蛍光スペクトルの温度変化を示す。 β 形では FE スペクトルに2つのピーク (400 nm, 470 nm) が、蛍光スペクトルには励起波長から著しくレッドシフトしたピークが 550 nm に観測されている。蛍光スペクトルのピークは enol 型の ESIPT によって生成した keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に、FE スペクトルの2つのピークはそれぞれ enol 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移と keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。5-MSA の keto 型の吸収スペクトルは溶液中では観測されない。5-MSA 結晶において keto 型の吸収スペクトルが観測されたことは、分子間相互作用によって S_0 -keto 状態が安定化されていることを示唆している。

α 形のスペクトル中の各ピークの帰属は β 形のスペクトルと比較して行った。 α 形の enol 型の吸収スペクトルには 2 つのピーク (420 nm, 470 nm) が観測されている。これらのピークはエキシトン相互作用により 2 重分裂した状態への遷移による。分裂した 2 つのピークのどちらを励起しても同様な蛍光スペクトルが観測されたことから、エキシトン分裂した状態に励起すると ESIPT により同じ S_1 -keto 状態が生成することが示唆された。

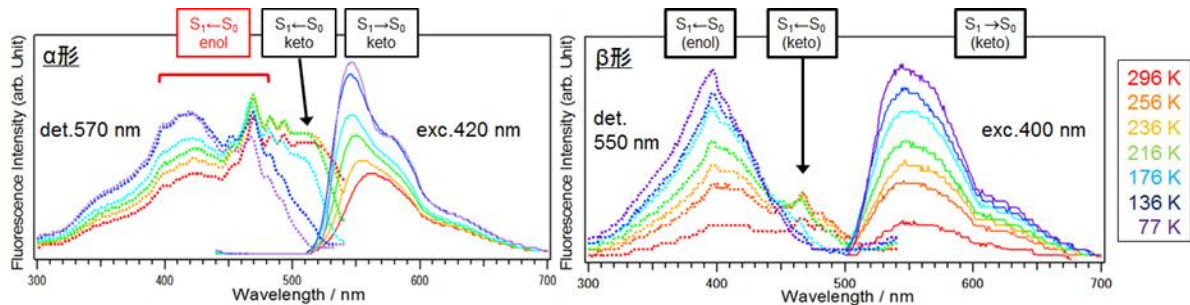


Fig.3 5-MSA 結晶の FE スペクトル, 蛍光スペクトルの温度変化 (左: α 形, 右: β 形)

蛍光量子収率 (ϕ_T) の値は α 形と β 形では著しく異なる。350 nm 励起における室温の ϕ_T 値は、 α 形が 0.18 であるのに対し、 β 形は 0.03 である。また、それぞれの多形において enol 型を励起した場合と keto 型を励起した場合で ϕ_T 値が殆ど一致した。これらの結果は、 α 形、 β 形ともに ESIPT が S_1 -enol 状態から S_0 -enol 状態への失活過程と比べて非常に速いため、 ϕ_T 値の結晶多形による違いは S_1 -keto 状態の無輻射遷移速度の違いによって支配されることを示している。

室温における ϕ_T 値と蛍光寿命 (τ) の値 から、 S_1 -keto 状態の無輻射遷移速度定数 (k_{nr}) を求めたところ、 β 形の k_{nr} 値は α 形の 6 倍であった。77 K では β 形の k_{nr} 値は α 形の 2 倍に変わる。 β 形の k_{nr} 値は 77 K からの温度上昇に伴い急に大きくなるが、 α 形の k_{nr} 値の増加は緩やかであることが分かった。また、室温における 5-MSA の n-ヘキサン溶液の ϕ_T 値は 0.01 以下である。したがって、 k_{nr} 値は、溶液 > β 形 > α 形の順に大きい。

上記の測定結果は以下のように解釈される。cis-trans 異性化反応にはサリチリデン環とアニリン環の間の C—C 結合軸周りのねじれが必要である。 α 形結晶において 5-MSA は分子面がスタックして配列しているため、 S_1 -keto 状態において cis 型から trans 型への構造変化に対してポテンシャル障壁が生じる。一方、 β 形結晶はねじれた構造をしており、小さな構造変化で cis-trans 異性化することができるので、ポテンシャル障壁が低い。溶液中では分子間相互作用が小さいために分子は自由に構造変化を起こすことができる。したがって、 S_1 -keto 状態の β 形の無輻射遷移が α 形より著しく速い原因は、cis-trans 異性化障壁が低いと考えられる。 α 形結晶の光励起に伴う主要なプロセスを Fig.4 にまとめる。本研究から、結晶構造と分子構造の違いが、5-MSA の構造変化とダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

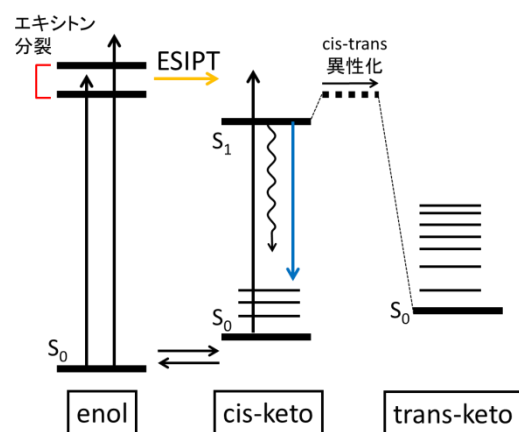


Fig.4 α 形結晶中の 5-MSA のエネルギーダイアグラム

アセトニトリルの固相/固相相転移に伴う環境変化の蛍光プローブ

(九大院理¹, 愛知教育大², 千葉工大工³, 北大電子研⁴)○古川一輝¹, 日野和之², 山本典史³, 中林孝和⁴, 太田信廣⁴, 関谷博¹

Fluorescence probe of a change in the environment with a solid/solid phase transition of acetonitrile

(Kyushu Univ.¹, Aichi of Edu.², Chiba Inst. of Tech.³, Hokkaido Univ.⁴)○Kazuki Furukawa¹, Kazuyuki Hino², Norifumi Yamamoto³, Takakazu Nakabayashi⁴, Nobuhiro Ohta⁴, Hiroshi Sekiya¹

【序】固体中では励起された分子の周囲の分子の再配向が阻害されるため、溶液中とは異なる励起状態ダイナミクスが生じることが期待される。アセトニトリルは 217 K において固相/固相相転移が生じる(図 1)。そこで、アセトニトリル中に 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxy-flavone (DMHF) (図 2) を蛍光プローブとしてドープリ、DMHF の蛍光スペクトルの温度変化の測定を行い、固相/固相相転移に伴う分子間相互作用の変化が、DMHF の分子内電荷移動 (ICT) や励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) にどのような影響を及ぼすかについて調査した。

【実験】キセノンランプを励起光源とし、77-295 K の温度範囲で蛍光分光を行った。また、ピコ秒時間分解測定装置を用いて寿命測定を行った。

【結果と考察】図 3 にアセトニトリル中における DMHF の蛍光スペクトルの温度変化を示す。77 K における蛍光スペクトルには、475 nm と 550 nm に CT 性の強い normal 蛍光 (N*) と tautomer 蛍光 (T*) の 2 つのピークが観測された。N* 蛍光のピークは温度が上昇するにつれて徐々にレッドシフトするが、T* 蛍光のピーク波長は殆ど変化しない。また、77-215 K の温度範囲では温度の上昇に伴って蛍光強度が低下している。しかしながら、215 K から 218 K に昇温すると低温領域で観測されていた二重蛍光が消えて、510-540 nm にピークをもつブロードなバンドが観測された。そこで、220 K において蛍光寿命を測定したところ、検出波長が 510 nm と 570 nm では異なる減

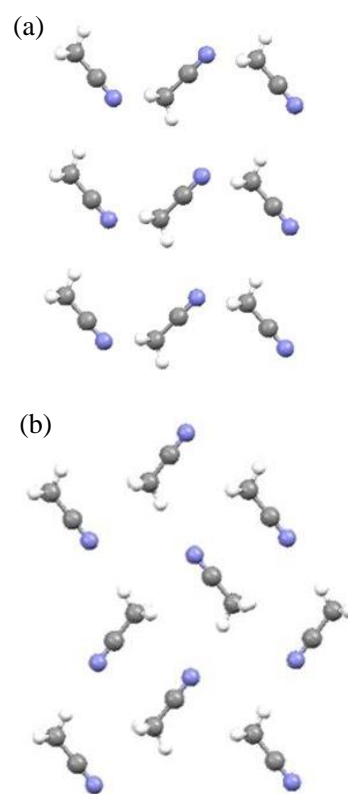


図 1. アセトニトリルの結晶構造. (a)高温相, (b) 低温相 [1].

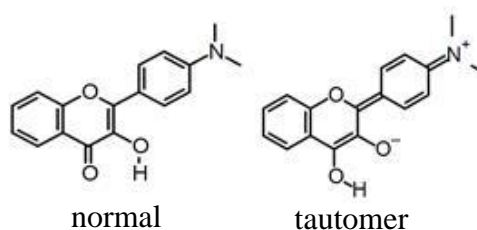


図 2. DMHF の normal 型と tautomer 型の分子構造.

衰曲線が得られた(図4). 570 nm の蛍光を検出した減衰曲線には ESIPT による立ち上がりが観測されたことから, T* 蛍光が含まれている. したがって, 218-220 K における DMHF の蛍光スペクトルにはこのバンドには N* 蛍光と T* 蛍光が重なっていると考えられる. 215 K と 218 K の N* 蛍光に着目すると, 3 K の温度範囲でスペクトルの形状が著しく変化し, ピーク位置が 20-30 nm ブルーシフトしている. また, 570 nm における寿命の温度変化は 215-218 K の間で不連続的な変化を示した. 一方, 230 K における溶液の蛍光スペクトルには, 520 nm と 570 nm に N* 蛍光と T* 蛍光の 2 つのピークが観測された.

蛍光スペクトルと蛍光寿命において観測された不連続的な温度変化は 215 K から 218 K の間に生じている. アセトニトリルの固相/固相相転移は 217 K で生じるので, DMHF の蛍光スペクトルと寿命の変化は, 相転移に伴う環境の違いを敏感に反映している.

固相/固相相転移に伴う N* 蛍光のシフトの理由として, 2 つの可能性が考えられる. (i) アセトニトリル結晶の 220 K より高温では, アセトニトリル分子は一次元的な水素結合鎖に沿った空孔拡散が生じることが示唆されている[2]. 高温相では DMHF 周囲の DMHF 分子近傍に位置するアセトニトリルの配向変化が生じて, 局所的な分子間相互作用が増大するために, N* 状態の安定化が大きくなり, 蛍光がレッドシフトする. (ii) DMHF 分子の幾何構造の変化. 高分子膜中における電場変調分光測定の結果から, DMHF の励起状態の双極子モーメント (μ) は ~15 Debye と測定された. また, 量子化学計算から, 二つの芳香環の C-C 結合及びフェニル基とジメチルアミノ基のねじれ角が増加するにつれて μ が増加することが示された. したがって, 218 K における N* 蛍光のレッドシフトは DMHF のねじれ角が増加するような構造変化が生じ, 逆に 217 K 以下ではアセトニトリルの結晶構造の変化に伴い, 励起状態においてねじれ角が小さくなるような DMHF の構造変化が起こったため, N* 蛍光のブルーシフトが生じる.

【参考文献】 [1] R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Crysta.* **B58** (2002) 1005.

[2] Y. Suzuki, et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 13481.

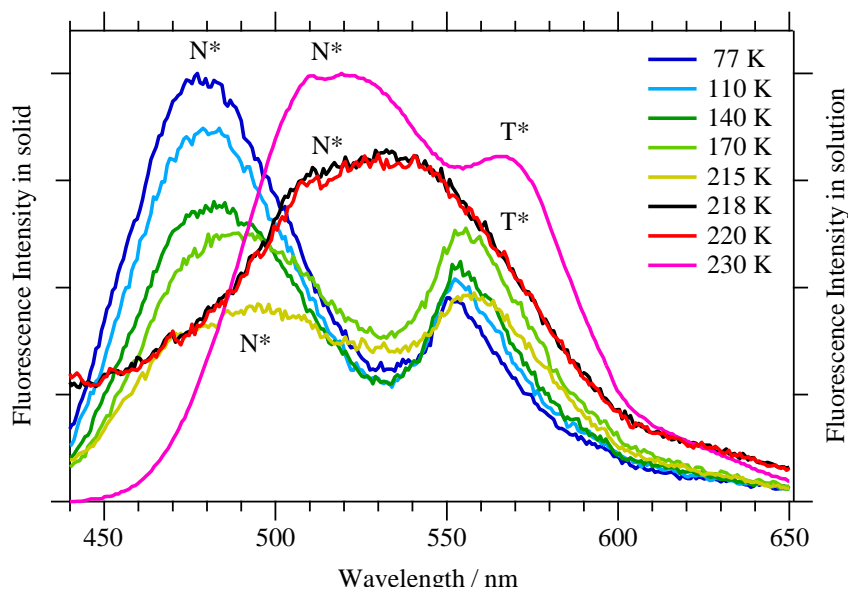


図3. 固体中(77-218 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm) と溶液中(230 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm)における DMHF の蛍光スペクトル (1.0×10^{-5} M)

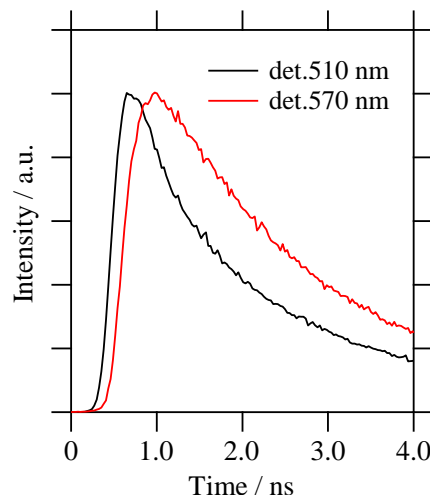


図3. 220 K におけるアセトニトリル中の DMHF の蛍光の時間減衰 ($\lambda_{ex} = 375$ nm, 3.0×10^{-6} M).

ペリレンをドナーとした新規ラジカル塩の構造と物性

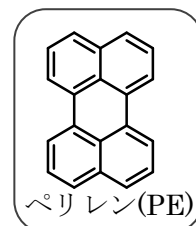
(首都大院・理工) ○高橋 翔 アドナース, 藤田 渉, 兒玉 健, 菊地 耕一

Structure and properties of new perylene radical salts

(Dept. Chem., Tokyo Metropolitan Univ.) ○Sho Adnas Takahashi, Wataru Fujita, Takeshi Kodama, Koichi Kikuchi

近年、カリウムドープされた多環芳香族にて、有機超伝導体でトップクラスの超伝導転移温度 (~33 K) が報告され、多環芳香族を用いた有機伝導体が注目を集めている^{1,2)}。

今回は、転移温度の高い有機超伝導体の開発を目的として、多環芳香族をドナーとした新規ラジカル塩の作成を試みた。電解酸化を工夫し、多様な組み合わせで単結晶作成を試行した結果、ペリレン(PE)をドナーとした新規ラジカル塩である、 $(\text{PE})_2\text{PtCl}_6$ (**1**), $(\text{PE})_3\text{PtCl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (**2**), $(\text{PE})_2\text{Au}_{1.6}\text{Cl}_{4.4}$ (**3**) の 3 種類



の単結晶が得られた。多環芳香族ラジカル塩の単結晶について 2 価のアニオンや線型のアニオンが用いられたものは、今回が初めての報告例となる。

1-3 の結晶学的データを Table 1 にそれぞれ示した。

Table 1. **1-3** の結晶学的データ

	$(\text{PE})_2\text{PtCl}_6$ (1)	$(\text{PE})_3\text{PtCl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ (2)	$(\text{PE})_2\text{Au}_{1.6}\text{Cl}_{4.4}$ (3)
Formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{PtCl}_6$	$\text{C}_{74}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{PtCl}_6$	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Au}_{1.6}\text{Cl}_{4.4}$
Crystal System	<i>Triclinic</i>	<i>Triclinic</i>	<i>Orthorhombic</i>
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	<i>Pnmm</i>
<i>a</i> / Å	7.780(17)	10.495(10)	15.759(8)
<i>b</i> / Å	10.72(2)	10.982(11)	4.094(2)
<i>c</i> / Å	11.01(2)	12.929(13)	11.645(6)
<i>a</i> / °	80.08(3)	79.412(19)	90
<i>b</i> / °	88.44(3)	69.02(2)	90
<i>γ</i> / °	78.55(3)	82.64(2)	90
<i>V</i> / Å ³	886(3)	1365(2)	751.3(7)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>R</i> / %	14.09	12.33	4.69

1 の結晶構造を Fig.1 に示した。**1** における PE の価数は+1 であり、PE の二量化が見られる。従って、ラジカルは閉殻となり、高い電気伝導性を持たないと考えられる。

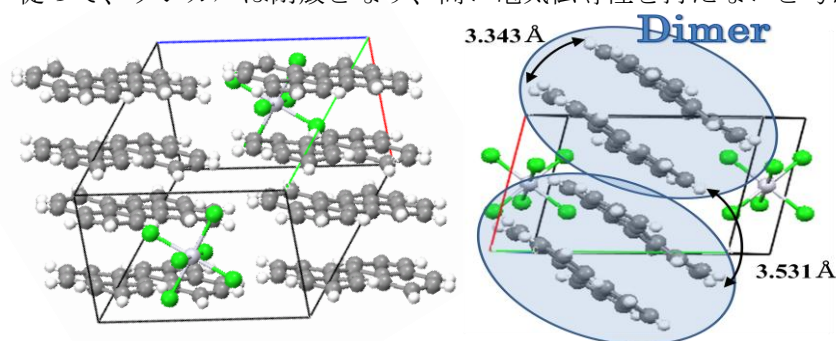


Fig.1 **1** の結晶構造(左側)とその二量化の様子(右側)

2 の結晶構造を Fig.2 に示した。**2** は 2 つの独立な PE 分子を持ち、電解酸化の際に溶媒として用いたベンゾニトリルを含有していた。PE の価数は $+(2/3)$ 価であり、部分酸化されていることがわかる。この結晶構造について、強束縛近似を用いたバンド計算を行った結果、HOMO バンド間に重なりは見られなかった。その理由として、PE 分子の 3 量化によってラジカルが閉殻となったことが考えられる。四端子法にて室温における電気伝導度を測定した結果、 2 S/cm であった。

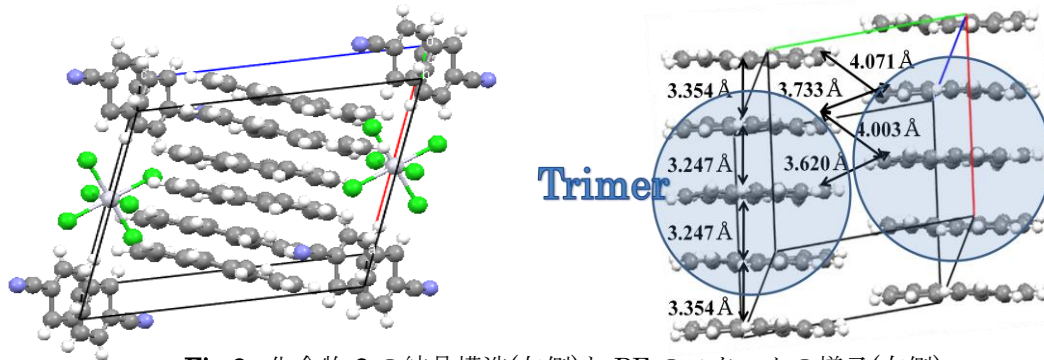


Fig.2. 化合物 **2** の結晶構造(左側)と PE のスタックの様子(右側)

3 の結晶構造を Fig.3 に示した。この物質は b 軸方向に均一な PE のカラムを持つ擬一次元伝導体であった。また、アニオンがディスオーダー・部分占有をしていて、その組成は PE : Au : Cl = 2 : 1.6 : 4.4 であり、元素分析の結果(C, H の重量%)とも矛盾を生じなかった。Au と Cl の比が整数比でない原因として、電解酸化において $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ という酸化過程が生じたことが考えられる。四端子法にて室温における電気伝導度を測定した結果、 $1.2 \times 10^2 \text{ S/cm}$ という高い値を示した。**3** の電気伝導度の温度依存性を調べた結果、50-300 K の範囲について半導体的挙動を示した。さらに、静水圧を 15 kbar まで印加したところ、電気伝導度の上昇は見られたが、温度変化は変わらず半導体的であり、超伝導転移のような挙動は確認されなかった(Fig.4)。**3** の絶縁化の原因としては、アニオンポテンシャルの乱れによるアンダーソン局在が考えられる。

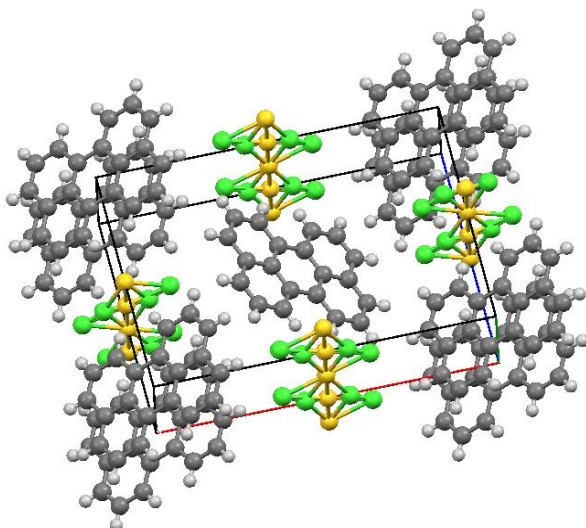


Fig.3. 化合物 **3** の結晶構造

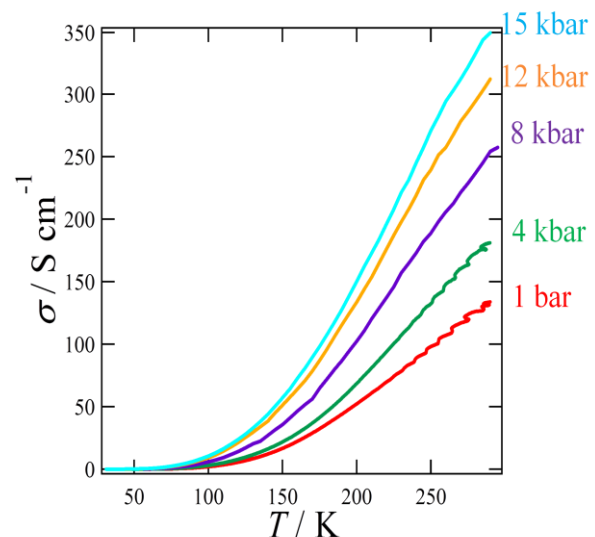


Fig.4 化合物 **3** の電気伝導度の温度依存性

- 1) R. Mitsuhashi, *et al. Nature*, **464**, 76-79 (2010)
- 2) M. Xue, *et al. Scientific reports*, **2**, 389 (2012)

有機結晶接触界面におけるキャリア輸送特性

(北大院・総化¹、北大院・理²、JST-CREST³)

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

Carrier transport properties at the interface of organic crystals

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

Katsuya Takayama¹, Yuki Nakagawa¹,

Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Yukihiko Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で反応し、電荷移動錯体 TTF-TCNQ を与え、室温で 300 S cm^{-1} という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 単結晶を貼り合わせただけの接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされた[1]。これは接触界面における電荷移動に起因すると考えられ、これまでに我々は、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行ってきた。その結果、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長した電荷移動錯体 TTF-TCNQ と中性 TCNQ 結晶表面に電荷注入により生成した TCNQ^{-1} によるものであることを明らかにした[2]。

我々は、これまでに両成分単結晶の接触界面における電荷注入に注目し、接触時に導電性錯体を形成しない組み合わせでの高伝導化を試み、その結果ドナー分子としてニッケルフタロシアニン (Ni(Pc))、アクセプター分子として F_2TCNQ の組み合わせで図 2 に示すような金属的挙動の観測に成功し、その接触界面に $\text{F}_2\text{TCNQ}^{-1}$ が存在する事を見出した。これらの結果から、両成分単結晶の接触界面において、導電性錯体の形成を伴わない電荷注入のみでの高伝導化が可能であることを明らかにした。

本研究では、この電荷注入による高伝導化のメカニズムを明らかにするために、様々な測定を行った。

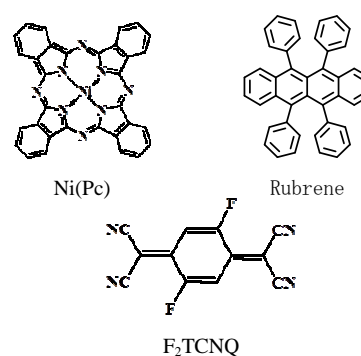


図 1 本研究で用いたドナー分子とアクセプター分子

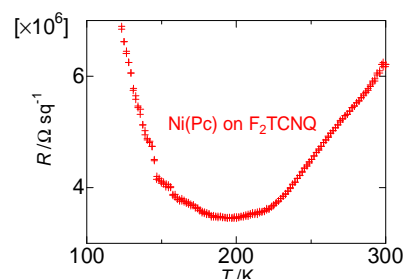


図 2 Ni(Pc)と F_2TCNQ 単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性

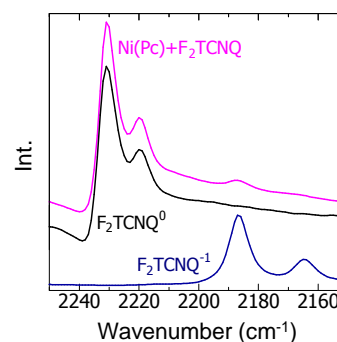


図 3 Ni(Pc)と F_2TCNQ 混合粉末の IR スペクトル (KBr disc)

【実験・考察】

導電性錯体を形成しない組み合わせとして、Ni(Pc)の他にドナー分子として Rubrene を用いて F₂TCNQ との接触界面における伝導挙動を観察した。Ni(Pc)と F₂TCNQ の組み合わせと同様に Rubrene と F₂TCNQ の両分子結晶の接触界面においても図 4 (挿入図) に示すような金属的挙動を観測した。これらの単結晶の張り合わせにより金属化した両分子結晶の接触界面は、互いの結晶を分離すると、再び元の絶縁体へと戻り、接触表面に痕跡が残らないため、単結晶状態での表面の分析は非常に困難である。そこで本研究では、両分子結晶をメノウ乳鉢にて粉碎混合した混合粉末を用いて実験を行った。Rubrene と F₂TCNQ との混合粉末の伝導度測定を行った結果、それぞれの混合前の単成分に比べ高伝導化を示した。また、この混合物の粉末 X 線回折を測定すると、単成分結晶のそれぞれの回折パターンを重ね合せとなっていることを確かめた。これらの結果により、これらの物質の混合物でも単結晶同士の貼り合せと同様の起源の高伝導化が生じていることが示唆された。ここで、Rubrene と F₂TCNQ の混合粉末の IR スペクトルの測定を行った。その結果、F₂TCNQ の 0 価と-1 価のピークのみが観測された (図 4)。上記の結果から、Rubrene と F₂TCNQ の組み合わせにおいても、導電性錯体の形成を伴わない電荷注入のみでの高伝導化が起こっていると考えられる。

また、Ni(Pc)および Rubrene と F₂TCNQ との混合粉末の拡散反射スペクトルの測定を行った。その結果、混合粉末のスペクトルはそれぞれの単成分では観測されなかった-1 価の F₂TCNQ の吸収帯が観測された (図 5, 6)。当日は、混合粉末を用いた ESR、熱電能測定結果に基づき、両成分結晶の接触界面の電子状態およびキャリア輸送機構の詳細について報告する。

参考文献

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, et al., *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).
- [2] Y. Takahashi, et. al., *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

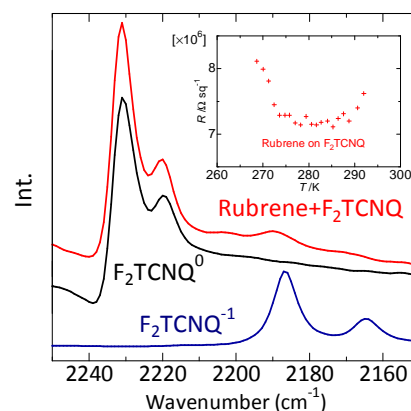


図 4 Rubrene と F₂TCNQ 混合粉末の IR スペクトル (KBr disc)、単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性 (挿入図)

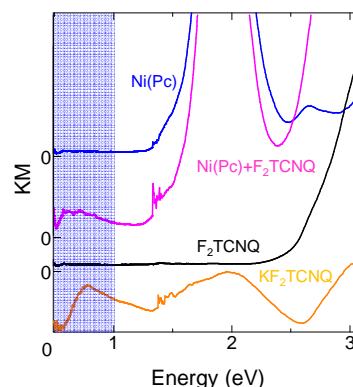


図 5 Ni(Pc)と F₂TCNQ 混合粉末の拡散反射スペクトル (KBr disc)

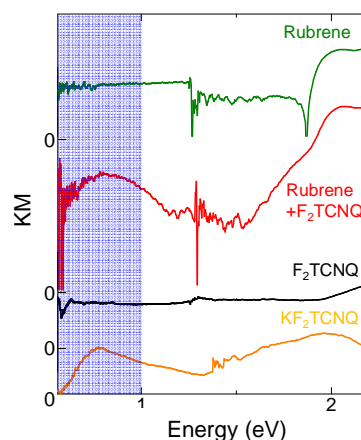


図 6 Rubrene と F₂TCNQ 混合粉末の拡散反射スペクトル (KBr disc)

縮小 π 系ドナーDODHT のハロゲン化物塩の構造と物性

(茨城大・理¹, 筑波大院・数物²) ○西川 浩之¹, 新崎洋一¹, 三ツ元清隆²,
大塩寛樹²

Structures and physical properties of halide salts of reduced π -donor DODHT
(Ibaraki Univ., Univ. of Tsukuba) ○Hiroyuki Nishikawa, Yoichi Shinzaki,
Kiyotaka Mistumoto, Hiroki Oshio

【序】縮小 π 電子系ドナーである DODHT [(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene, 図 1(a)] は, TTF (tetrathiafulvalene) に比べ π 電子系が縮小しているとともに, 非平面構造により分子間相互作用が減少しているため, 電子相関が増大し, 圧力下で超伝導を示すラジカル塩を与える。中でもついでアニオンが八面体型の β'' -(DODHT)₂X (X = PF₆, AsF₆) はともに静水圧化で超伝導を示すが, 常圧では電荷秩序 (CO) 絶縁相に転移する。CO 状態も PF₆ 塩と AsF₆ 塩では異なっており, PF₆ 塩では p-q 方向 (図 1(b)) のストライプ型の CO パターンであるのに対して, AsF₆ 塩は a 方向 (図 1(b)) に電荷が秩序化したのち, 電荷 rich サイトのスピンの 2 量化し, 非磁性状態へと転移する。つまり, AsF₆ 塩では CO とスピンパイエルズ転移が段階的に起きておることが明らかとなっている。このように, DODHT 塩では, アニオンの大きさに依存して物性が変化する。そこで, アニオンサイズが八面体型アニオンより小さな臭化物イオンを対アニオンにするラジカル塩の作製を行い, その構造と常圧における伝導挙動について, 既に報告している[1]。臭化物塩は, これまでの DODHT 塩と同様, β'' -型のドナー配列をしていたが, ドナーとアニオンの組成比は, 従来の塩と異なり, 1 : 0.75 であった [β'' -(DODHT)₂Br_{1.5}]。また, 伝導挙動は 190 K まで金属的で, その後徐々に増加し, 約 100 K 以下で絶縁体化した。この電気抵抗の温度依存性は, PF₆ 塩の約 8 kbar の圧力下における挙動と類似していた。このことから, Br 塩では, アニオンサイズの減少による化学圧の効果が表れていると考えられる。今回, β'' -(DODHT)₂Br_{1.5} の磁化率の測定を行ったので報告する。また, Br 塩よりも大きなハロゲン化物として, ヨウ化物塩の作製を試みた。酸化剤としてヨウ素 I₂ を用いたところ, I₃ 塩が得られた。I₃ 塩の結晶構造を明らかにしたので報告する。

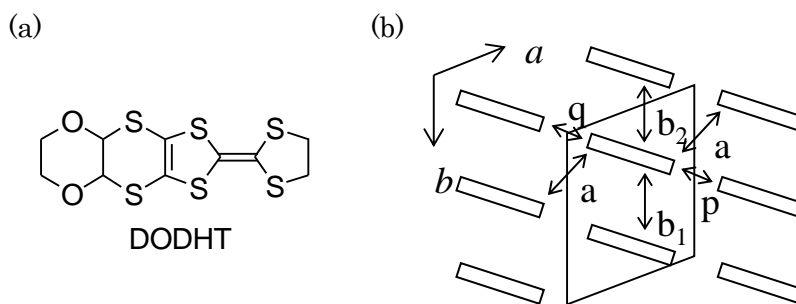


図 1. (a) DODHT の分子構造 (b) β'' -DODHT 塩の分子間相互作用

【実験】 β'' -(DODHT)₂Br_{1.5}

の磁化率の測定は, 定電流電解酸化法によって作製したサンプルを用いた。測定は SQUID を用い, 10000 Oe の磁場下, 2-300 K の温度範囲で行った。反磁性項は, DODHT は実験的に求めた

値を、臭化物イオンはパスカル則によって計算した値を用いて補正した。新規ラジカル塩である I_3 塩は、DODHT とヨウ素 (I_2) を塩化メチレン-エタノールを溶媒に用い、H 型セルで拡散法により作製した。 I_3 塩の結晶構造は、リガク単結晶 X 線構造解析装置 (RASA-7R) を用い、直説法により構造解析を行った。

【結果と考察】(1) β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率 β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率の温度依存性を図 2 に示す。 $\chi_m T$ 値 (図 2, 青) は温度の低下とともに直線的に減少し、パウリ常磁性的な挙動であった。このことは、電気抵抗の温度依存性で 190 K 付近まで金属的挙動が観測されたことと整合している。また、100 K 付近に変曲点が観測された。このことも、約 100 K 以下で絶縁体化したこととつじつまが合っている。磁化率の温度依存性は、室温から 260 K 付近までほぼ変化がなく、その後なだらかに減少し始め、160 K 付近で減少率が変化した。この温度領域は、電気抵抗の温度依存性において抵抗が増加し始める温度であり、電荷が局在し始めていることと対応している。

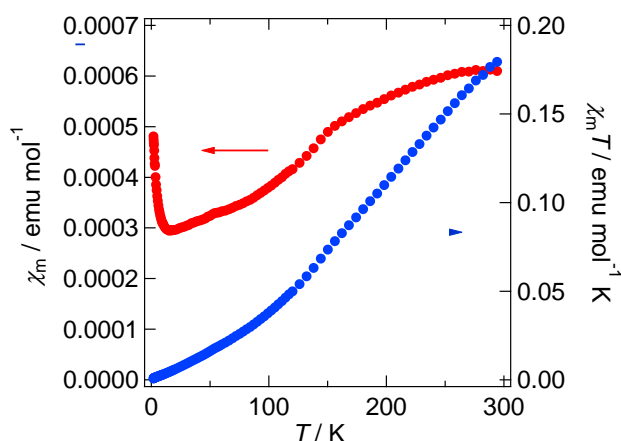


図 2. β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率の温度依存性

(2) (DODHT) I_3 の結晶構造解析 (DODHT) I_3 の晶系と空間群は triclinic, P-1 であった。 $a = 10.098(2)$, $b = 13.731(4)$, $c = 8.309(2)$, $\alpha = 101.38(2)$, $\beta = 101.51(2)$, $\gamma = 104.67(2)$, $V = 1054.1(4)$, $Z = 2$, $R = 7.5$, $wR = 24.5$ 。これまでの DODHT 塩とはドナー配列が異なっており、ドナーとアニオンの組成も 1:1 であった。DODHT 分子は 2 量体を形成しており、その 2 量体が c 軸方向に積層している (図 3(a))。2 量体内および 2 量体間に複数の van der Waals 半径の和 (3.70 Å) よりも短い S...S 接触が存在した。また、積層カラム間は分子長軸方向に分子長の半分だけずれており (図 3(b)), カラム間にも S...S 接触が存在していた。ついアニオンである I_3^- はカラム間の空隙に存在し、これまでの塩と異なり、絶縁相を形成していない。

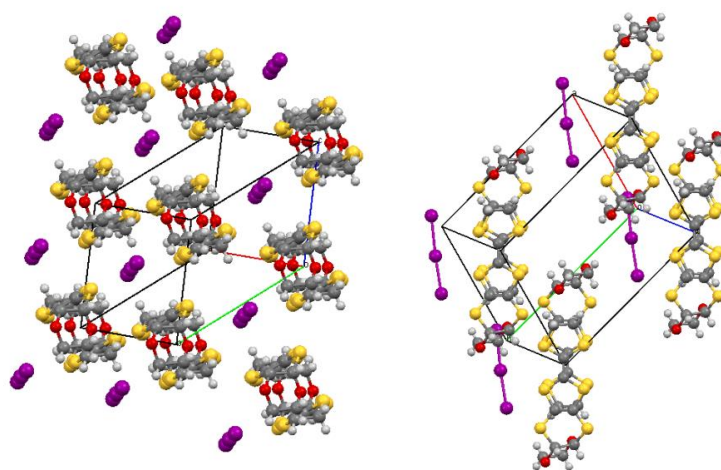


図 2. (DODHT) I_3 の結晶構造: (a) 分子長軸方向, (b) 積層方向

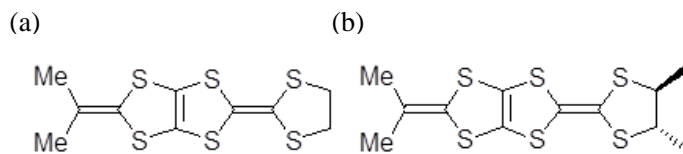
新規(*S,S*)-DM-MeDH-TTP のラジカル塩の合成と物性

(茨城大・理) ○渡邊 健、西川 浩之

Synthesis and properties of new radical salts of (*S,S*)-DM-MeDH-TTP

(Ibaraki Univ.) ○Takeshi Watanabe, Hiroyuki Nishikawa

【序】我々は分子性導体において、超伝導を発現させるための分子設計として、 π 電子系を縮小し、系の電子相関を強めたドナー分子の開発とそのラジカル塩の作製を行っている。これまでに TTF (tetrathiafulvalene) 系の縮小 π 電子系ドナーである DODHT [(1,4-dioxane-2,3-diyl)dithio] dihydrotetrathiafulvalene] において、圧力下で超伝導を示すラジカル塩の開発に成功している。一方、TTP (tetrathiapentalene) 系の縮小 π 電子系ドナーである MeDH-TTP [2-isopropylidene-5-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene, 図 1.(a)] のラジカル塩, $(\text{MeDH-TTP})_2\text{AsF}_6$ は、約 40 K 以下で反強磁性絶縁体へと転移する[1]。その結晶構造は κ -タイプのドナー配列であり、head-to-head 型に重なったダイマー構造を有しているため、反転対称中心を持たない空間群を与える。したがって、この系では強相関電子系と対称性の破れによる内部電場に起因する新しい物性の発現が期待される。しかし、 κ - $(\text{MeDH-TTP})_2\text{AsF}_6$ は双晶を与えやすく、反転中心がない結晶系に基づく物性の詳細な研究に適していない。そこで、反転中心をもたない良質な結晶を得るため、MeDH-TTP の 1,3-dithilane 環に不斉中心を導入した(*S,S*)-DM-MeDH-TTP [(*S,S*)-2-isopropylidene-5-(4,5-dimethyl-1,3-dithiolane-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene, 図 1.(b)] を新たに合成し、電気化学的性質、ならびに AsF_6 塩の電気抵抗の温度依存性については既に報告した[2]。今回、 AsF_6 塩の結晶構造を明らかにするとともに、新規ラジカル塩として PF_6 塩ならびに I_3 塩の作製を行ったので報告する。

図 1. (a) MeDH-TTP, (b) (*S,S*)-DM-MeDH-TTP

【実験】ドナーである(*S,S*)-DM-MeDH-TTP の合成は、以前報告した方法により行った。X 線構造解析は、リガク単結晶 X 線構造解析装置(RASA-7R)により、定電流電解酸化法により得た AsF_6 塩を用い、室温で行った。 PF_6 塩及び I_3 塩は、それぞれ $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$, $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{I}_3$ を支持電解質として用い、0.5 μA の定電流を印加し電解酸化することにより黒色板状結晶として得た。常圧における電気抵抗の温度依存性は、カーボンペーストと金線を用いて直流四端子法により測定した。

【結果と考察】

(1) (*S,S*)-DM-MeDH-TTP) $_2\text{AsF}_6$ の構造

(*S,S*)-DM-MeDH-TTP) $_2\text{AsF}_6$ の構造を図 2 に示す。ドナー分子のトランス位にキラルなメチル

基を2つ導入したことによる影響は小さく、ほぼ平面性を保っていた。晶系及び空間群は、Triclinic $P1$ であった。格子定数は、 $a = 7.9321(15)$ $b = 15.034(2)$ $c = 7.7905(11)$ Å, $\alpha = 97.160(11)$ $\beta = 111.720(12)$ $\gamma = 98.627(13)$ °, $V = 836.8(3)$ Å³, $Z = 1$, $R = 0.0350$, $R_w = 0.0349$ であり、Flack Parameter は $0.08(3)$ であった。単位格子当たり、結晶学的に独立なドナー2分子とアニオン1分子が含まれており、組成比は2:1であった。ドナー分子は head-to-tail タイプに積層した β -型のカラム構造をとっていた。積層カラム内に S \cdots S 相互作用は見られなかった。TTP 部位の面間距離は $d_1 = 3.506$, $d_2 = 3.670$ Å であり、積層カラム内に二量化が見られた(図 2.a)。カラム間での最近接硫黄原子間距離は 3.706 Å であり、硫黄原子間の Van der Waals 半径の和(3.70 Å)を考慮すると、カラム間では非常に小さい(図 2.b)。((S,S)-DM-MeDH-TTP)₂AsF₆ の伝導挙動は半導体的であるが、これはドナーの分子間相互作用が非常に弱いためであると考えられる。

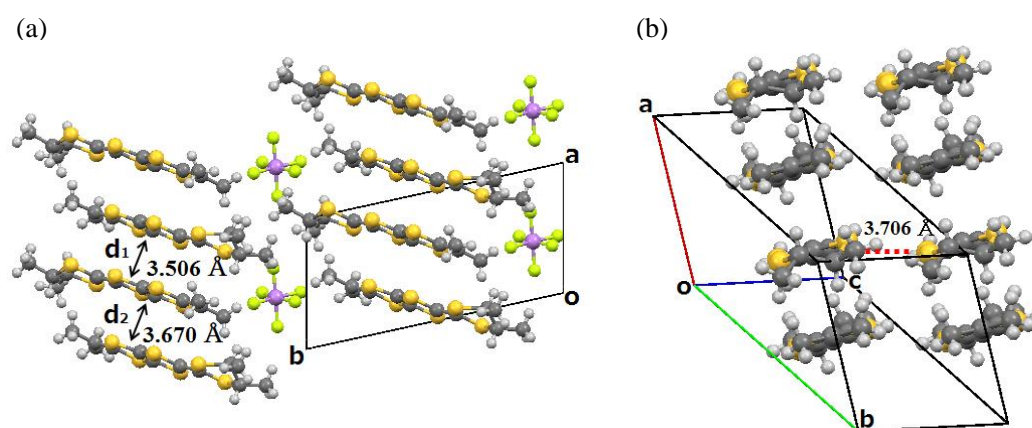


図 2. ((S,S)-DM-MeDH-TTP)₂AsF₆ の結晶構造 (a) c 軸方向, (b) S \cdots S 間距離

(2) PF₆ 塩の伝導挙動

PF₆ 塩の電気抵抗の温度依存性を図 3 に示す。室温での伝導度は $\sigma_{RT} = 1.0$ Scm⁻¹ であり、活性化エネルギーが $E_a = 64$ meV (30 ~ 300 K) の半導体であった。((S,S)-DM-MeDH-TTP)₂AsF₆ と比較すると、AsF₆ 塩では $\sigma_{RT} = 1.7$ Scm⁻¹, $E_a = 50$ meV (40 ~ 300 K) であり、同程度の値であった。これらの伝導挙動の結果から、PF₆ 塩でも AsF₆ 塩と同様のドナー配列をしているものと考えられる。PF₆ 塩の結晶構造解析、ならびに I₃ 塩の物性については、当日報告する予定である。

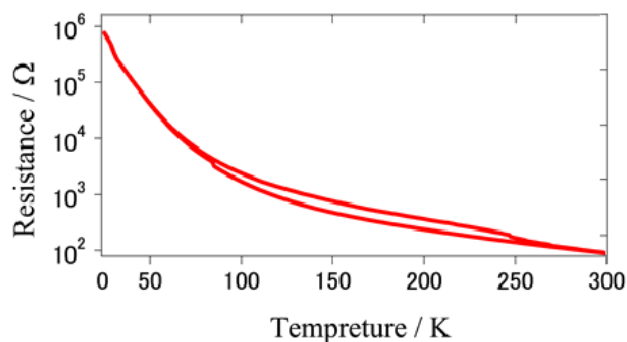


図 3. PF₆ 塩の電気抵抗の温度依存性

References

- [1] H.Nishikawa et al., *Chem Lett.*, **35**, 912, (2006)
- [2] T.Watanabe et al., 日本化学会 第 93 春季年会 2PC-045

(4X-3fluoroanilinium)(crown ether)超分子カチオン(X = F, Cl, Br)
を含む[Ni(dmit)₂]塩の作製と結晶構造
(北大電子研)

○遠藤 大五郎、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義

Synthesis and crystal structures of [Ni(dmit)₂] salts with (4X-3-fluoroanilinium)(crown ether)
supramolecular cations (X = F, Cl, Br)

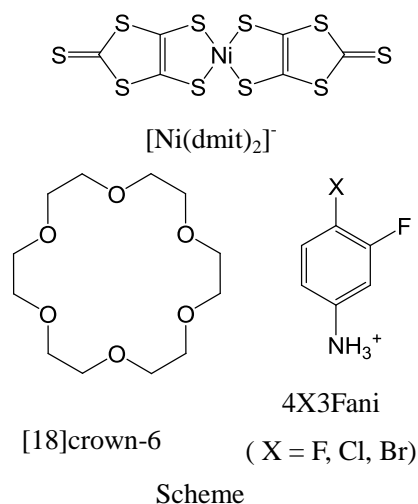
Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University
Daigoro Endo, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura

[Ni(dmit)₂]錯体は固体状態で強磁性や超伝導といった様々な電子物性を示すことが知られている。これらの物性は[Ni(dmit)₂]の電子状態と固相内の分子配列によって支配されており、様々なカウンターカチオンを用いた分子配列制御に関する研究が数多く報告されている¹。我々は金属イオンやアリアルアンモニウムがクラウンエーテルによって包接された超分子カチオンをカウンターカチオンに用いた結晶内における[Ni(dmit)₂]アニオンの配列制御を試みており、これまでにスピンラダーや強磁性などの発現を報告している²。また超分子カチオンは固体内の周辺環境により構成分子の動的自由度を持つことがある。

(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶では超分子カチオン周辺に回転可能な空間があり、*m*-fluoroanilinium の flip-flop 運動による双極子モーメントの変化によって order-disorder 型の強誘電性が発現している³。このことから磁性と強誘電性が共存する系の設計において超分子カチオンの利用は有効な指針であると考えられる。今回 4-halo-3-fluoroanilinium(4X3Fani⁺, X = F, Cl, Br)に着目した。4X3Fani⁺は *m*-fluoroanilinium の分子骨格をベースに 4 位にもハロゲン原子を持つことから、分子内の双極子モーメントの増大を見込むことができる。またハロゲン原子の大きさは F < Cl < Br であり、分子間との相互作用にも影響するため、置換原子による結晶構造の変化も期待できる。[18]crown-6 と 4X3Fani⁺からなる超分子カチオンを含んだ [Ni(dmit)₂]塩を作製し、4 位のハロゲン原子による結晶構造の変化および超分子カチオン周辺の動的環境確保を試みた。

H 型拡散セルを用い 24°C、CH₃CN 溶液中で[18]crown-6 の存在下、4X3FaniBF₄ (X = F, Cl, Br)と (*n*-tetrabutylammonium)[Ni(dmit)₂]のカチオン交換により 1 週間で黒色の単結晶を得た。

図 1 に 173K における結晶 **1** (X=Cl) の結晶構造を示す (*triclinic, P-1*, $a = 8.3625(4)\text{\AA}$, $b = 16.7064(8)\text{\AA}$, $c = 23.1348(9)\text{\AA}$, $\alpha = 98.3744(11)^\circ$, $\beta = 93.1841(11)^\circ$, $\gamma = 90.7712^\circ$, $V = 3191.9\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は (4Cl3Fani)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃ · CH₃CN であり、結晶学的に独立な 1 個の超分子カチオンと [Ni(dmit)₂] 3 分子、結晶溶媒の CH₃CN 1 分子から構成されている。[Ni(dmit)₂]は *a+c* 軸方向へ積層して



Scheme

いる。2種の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 二量体 A,B が存在し、二量体内の Ni-Ni 距離は A で 3.79\AA 、B は 3.78\AA であつた。 $4\text{Cl}_3\text{Fani}^+$ と $[\text{18}]\text{crown-6}$ は NH~O 水素結合により超分子カチオン構造を形成している。N-O 間の平均距離は 2.94\AA であつた。超分子カチオン同士は弱い π - π 相互作用により二量化しており、面間の C-C 距離は 3.57\AA 。この超分子二量体と CH_3CN 2 分子が a 軸方向に沿って交互に並んでいた。 $4\text{Cl}_3\text{Fani}$ 周辺には回転可能な空間は確保されていない。

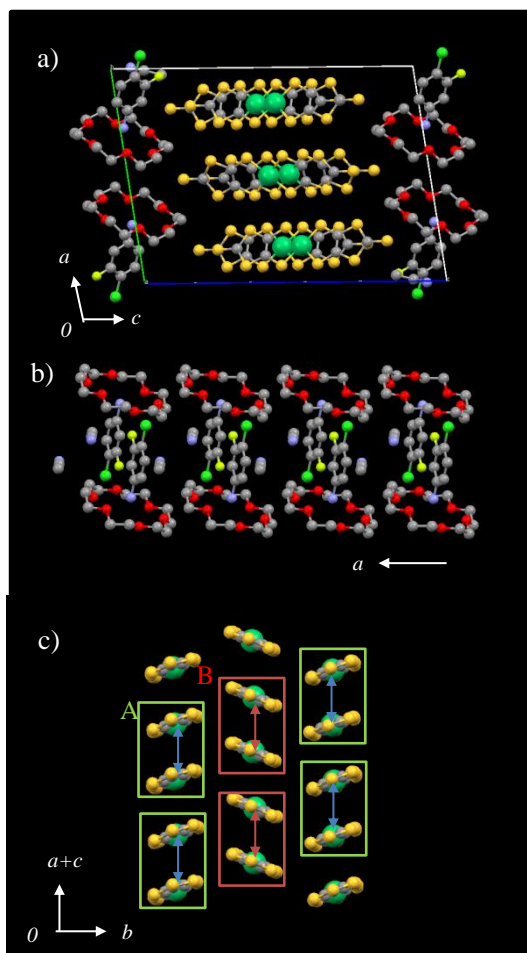


図 1. 結晶 1 の(a)結晶構造、(b)超分子構造
(c) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列

結晶 2 (X=Br) の 173K における結晶構造を図 2 に示す (*triclinic, P-1*, $a = 9.3686(4)\text{\AA}$, $b = 15.1040(8)\text{\AA}$, $c = 22.8520(10)\text{\AA}$, $\alpha = 106.1569(17)^\circ$, $\beta = 94.4984(13)^\circ$, $\gamma = 91.4646(18)^\circ$, $V = 3092.56\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は $(4\text{Br}_3\text{Fani})([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ であり超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の比は 1:3 と結晶 1 と同様だが結晶溶媒を含んでいない。結晶内では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単量体と二量体が混在し、 $a+b$ 軸方向へ積層している。超分子カチオンは NH~O 水素結合によって形成しており N-O 平均距離は 2.87\AA であつた。結晶 1 で見られた超分子カチオン同士の二量化は見られなかった。 $[\text{18}]\text{crown-6}$ の異方性温度因子は大きく、高温での回転が示唆されるが、 $4\text{Br}_3\text{Fani}^+$ 周辺には十分な回転スペースは無かった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と $4\text{Br}_3\text{Fani}^+$ は接近していて S-Br 距離はファンデルワールス半径の和より小さい 3.3\AA であつた。

結晶 2 (X=Br) の 173K における結晶構造を図 2 に示す (*triclinic, P-1*, $a = 9.3686(4)\text{\AA}$, $b = 15.1040(8)\text{\AA}$, $c = 22.8520(10)\text{\AA}$, $\alpha = 106.1569(17)^\circ$, $\beta = 94.4984(13)^\circ$, $\gamma = 91.4646(18)^\circ$, $V = 3092.56\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は $(4\text{Br}_3\text{Fani})([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ であり超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の比は 1:3 と結晶 1 と同様だが結晶溶媒を含んでいない。結晶内では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単量体と二量体が混在し、 $a+b$ 軸方向へ積層している。超分子カチオンは NH~O 水素結合によって形成しており N-O 平均距離は 2.87\AA であつた。結晶 1 で見られた超分子カチオン同士の二量化は見られなかった。 $[\text{18}]\text{crown-6}$ の異方性温度因子は大きく、高温での回転が示唆されるが、 $4\text{Br}_3\text{Fani}^+$ 周辺には十分な回転スペースは無かった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と $4\text{Br}_3\text{Fani}^+$ は接近していて S-Br 距離はファンデルワールス半径の和より小さい 3.3\AA であつた。

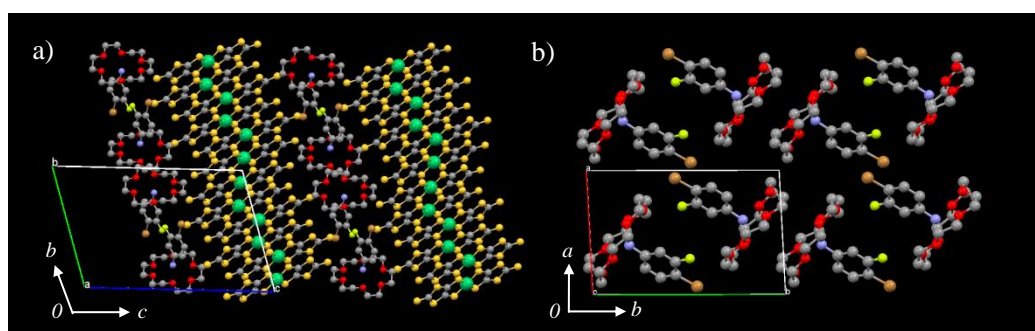


Fig2. 結晶 2 の(a)結晶構造、(b)超分子構造

References

- 1) R. Kato, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 5319-5346.
- 2) S.Nishihara, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, *Chem Comm.* **2002**, *5*, 408-409.
- 3) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 342-347.

2P052

固体高分解能 NMR でみる TEMPOL のスピン密度

(北大院理) ○丸田悟朗, 武田定

Spin Density Distribution of TEMPOL Investigated by Solid-state High-resolution NMR

(Hokkaido Univ.) ○Goro Maruta, Sadamu Takeda

【序】 不対電子を有する物質の物性や機能は、不対電子軌道(SOMO)の形やその軌道エネルギーに強く依存している。とくに物質の電子スピン密度分布は、SOMO の形に敏感であるので、実験的に電子スピン密度分布を決定し、分子軌道計算の結果を相補的に用いることで、その物質の SOMO に関する知見を得ることができる。実験的には、NMR, ESR, ENDOR 測定により超微細結合定数(hfcc)を測定することで物質の電子スピン密度分布を決定できることが知られている。ただし、複雑な分子では信号の帰属に任意性が入る場合があり、信号の帰属に分子軌道計算の結果を援用せざるを得ない場合も多い。図1に示した TEMPOL ラジカルは、代表的なニトロキンドラジカルであり、様々な測定方法により hfcc が求められている。TEMPOL にはアキシアルメチルとエクソリアルメチルの二つの非等価なメチル基があるが、実験的には、一方のメチル水素の hfcc は正の値であり、他方のメチル水素の hfcc は負の値になることが知られている。分子軌道計算の結果によると、アキシアルメチル水素の hfcc が正になることが示唆されている。しかし、いくつかの実験では、エクソリアルメチル水素の hfcc が負であると報告されており、古くからよく知られたラジカルであるにもかかわらず、いまだに決着がついていない。本研究では、固体高分解能 ^1H , ^2H , ^{13}C -NMR スペクトル測定により、結晶状態における TEMPOL の hfcc を精度よく決定することに成功したので、これを報告する。

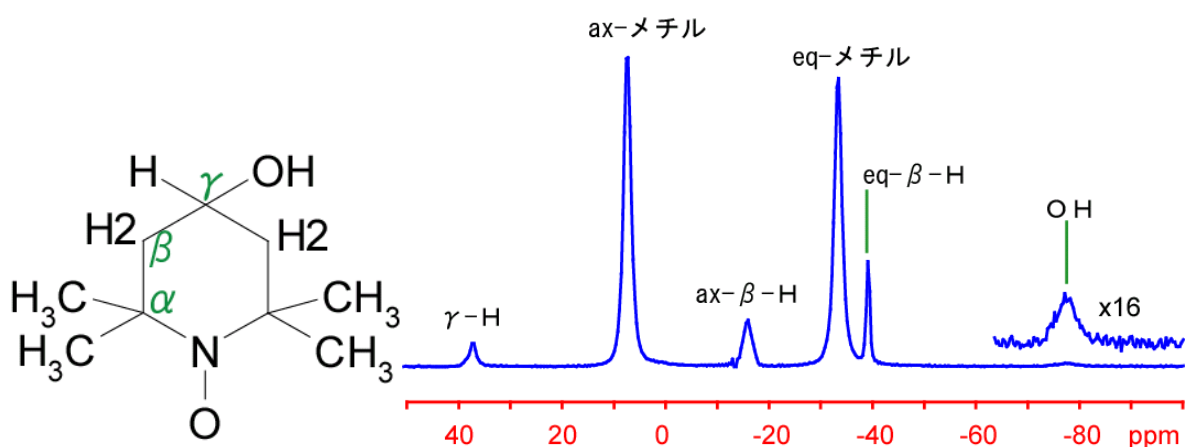


図1 TEMPOL

図2 TEMPOL-d18 の ^2H -MAS-NMR スペクトル

【実験】 310K から 200K の温度範囲で、すべての水素を重水素化した試料 TEMPOL-d18 と部分重水素化した試料 TEMPOL-d17 (98%D: CIL 社製)、TEMPOL-d1 (OH のみ D) の ^1H , ^2H , ^{13}C -MAS-NMR スペクトルを試料回転速度 7-9 kHz で測定した。また、2.5mmMAS プローブを用いて、試料回転速度 20-27 kHz で ^1H , ^{13}C -MAS-NMR スペクトルを測定した。測定磁場は7テスラである。

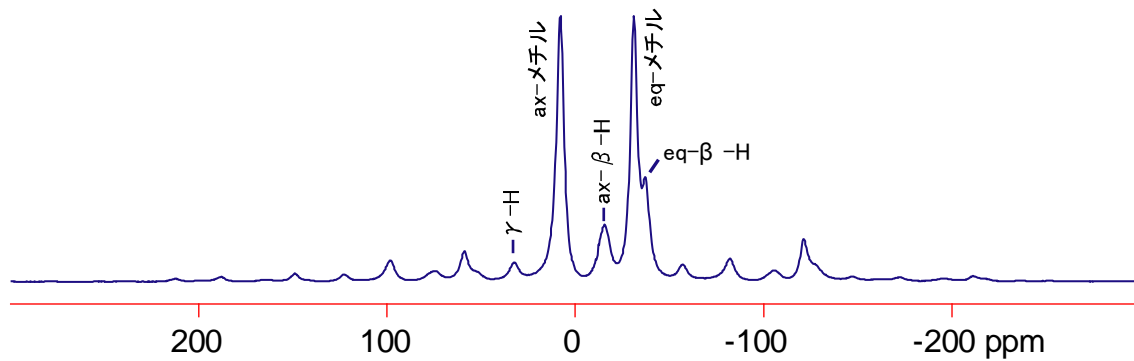


図3 TEMPOL-d1 の ^1H -MAS-NMR スペクトル。試料回転速度は 27 kHz、試料温度は 328K。

【結果】 図2に TEMPOL-d18 の ^2H -MAS-NMR スペクトルを示す。結晶中の等価な水素の数に等しい6本のピークが観測された。部分重水素化した試料のスペクトル、信号の相対強度、 ^1H -MAS-NMR スペクトルで観測されたスピニングサイドバンド系列、を解析することにより、これらの6本のピークを、相補的な理論計算なしで、実験的に帰属することができた。図3に TEMPOL-d1 試料を高速回転したときの ^1H -MAS-NMR スペクトルを示す。スペクトル中心部に OH プロトン以外の5本の等方性ピークが観測されている。等方性ピークに伴うスピニングサイドバンドは、エクソリアルメチルのピークがアキシアルメチルのピークよりも大きな異方性 hfcc を持つことを明瞭に示している。図4には、DFT 計算により求めた hfcc と NMR 測定により求めた hfcc を示した。一分子モデルの DFT 計算では、OH と γ -H の hfcc の再現性がよくない。水素結合している二分子モデルの DFT 計算は、実験値を再現している。このことは、TEMPOL 結晶内では、分子間水素結合を介して隣の分子の電子スピンの、OH と γ -H の上にまで染み出していることを意味している。

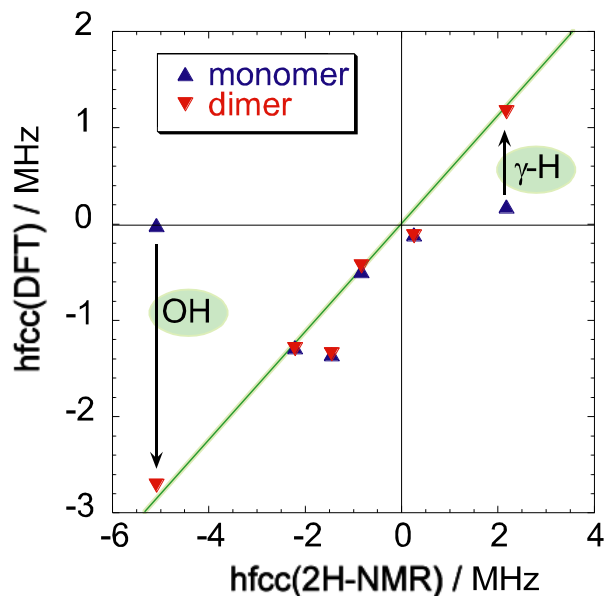


図4 hfcc の計算値と実験値の比較

芳香族置換基を有する Co(II) スピントスオーバー錯体の 光電子スペクトルの温度依存性

(愛媛大学院・理工¹, 熊本大学院・理²) ○高住岳¹, 八木創¹, 宮崎隆文¹, 速水真也², 日野照純¹
Temperature dependence of the photoelectron spectra of Co(II) spin-crossover complexes

having aromatic substituent

(Ehime Univ.¹, Kumamoto Univ.²) ○Gaku Takasumi¹, Hajime Yagi¹, Takafumi Miyazaki¹
Shinya Hayami², Shojun Hino¹

【序】d 電子が 4~7 個の八面体型の遷移金属錯体は、配位子との静電反発によって d 軌道がエネルギー分裂を起こし、Hund 則に従う高スピン状態と Hund 則の破れた低スピン状態の 2 種類の電子配置を取り得る。配位子による d 軌道のエネルギー分裂幅は、熱や光、圧力等により変化し、分裂幅の大小により高スピン状態と低スピン状態間での遷移が起こる。このような性質を持つ錯体をスピントスオーバー錯体といい、スピントスオーバーに伴って遷移金属錯体の磁性や色が変わるため、磁気メモリやディスプレイなどへの応用が期待されている。

Co に terpyridine (以下 terpy) が配位した Co(II) スピントスオーバー錯体 $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ は Co^{2+} が terpy 中の 6 つの N 原子に配位しており、温度によって緩やかに磁化率が変化することが報告されている。この $[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ にフェニル基やナフチル基などの芳香族置換基をつけた $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (Fig. 1) は、置換基によって配位子である N 原子上の電荷が変化するので、磁化率の温度依存性に変化が現れる (Fig. 2)。本研究では、芳香族置換基を有する Co(II) スピントスオーバー錯体 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (X: フェニル基やナフチル基) の電子状態の解明を目的とし、温度を変えて X 線光電子スペクトル (XPS) の測定を行うことで、 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の電子状態の温度による変化を検討した。

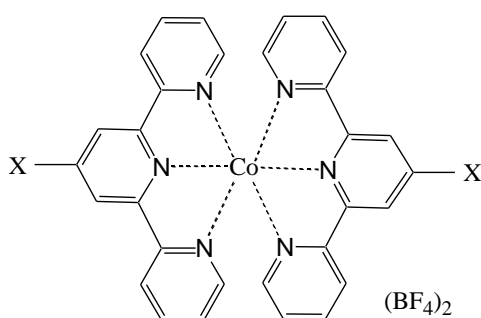


Fig.1 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の構造

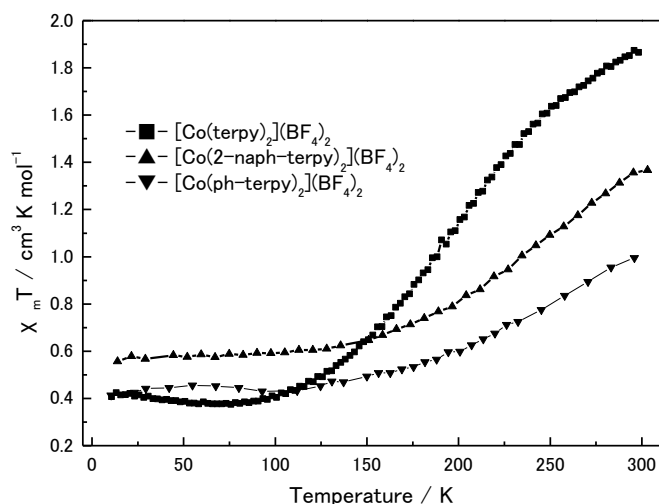


Fig.2 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の磁化率の変化

【実験】 $[\text{Co}(\text{X-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ を大気下で銅基板上に塗布し、超高真空下で $100\sim 110^\circ\text{C}$ 、1 時間アニールを行った後、X 線光電子スペクトル (XPS) の測定を行った。励起光源には $\text{MgK}\alpha$ 線 ($h\nu =$

1253.6eV)とAlK α 線(1486.6eV)を使用し、電子エネルギー分解器はSCIENTA SES 100を用いた。XPS測定は300Kおよび150Kで行った。

【結果と考察】Fig.3に測定温度が300Kと150Kにおける[Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ のCo2pのXPSを示す。Co $^{2+}$ が低スピン状態を取る場合、Co2pはサテライトピークの強度が弱い[1]。[Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ はともに150Kにおけるスペクトルの方がサテライトピークの強度が弱いので、[Co(ph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ 、[Co(2-naph-terpy) $_2$](BF $_4$) $_2$ はともに150Kで低スピン状態をとっていると考えられる。Fig.4にはN1s、Fig.5にはC1sのXPSを示す。C1sのXPSはN原子の α -位炭素由来のピーク(高結合側)とnon- α -位炭素由来(低結合側)のピークから成っている。いずれの錯体でも α -炭素由来のピークは300Kで測定した場合の方が150Kで測定したものより高結合側に観測されることから、300Kでは α -炭素から配位子のN原子に移る電荷の量が150Kよりも多いと考えられる。また、いずれの錯体でも300Kで測定したN1sピークの方が150Kで測定したものより低結合側に現れる。これらのことから高温ではN原子上の電荷が多くなり、N原子のつくる配位子場が大きくなるため、高温では低スピン状態がより支配的となってしまうことが考えられる。しかし、この結果は磁化率の変化と矛盾してしまうため、現在検討中である。

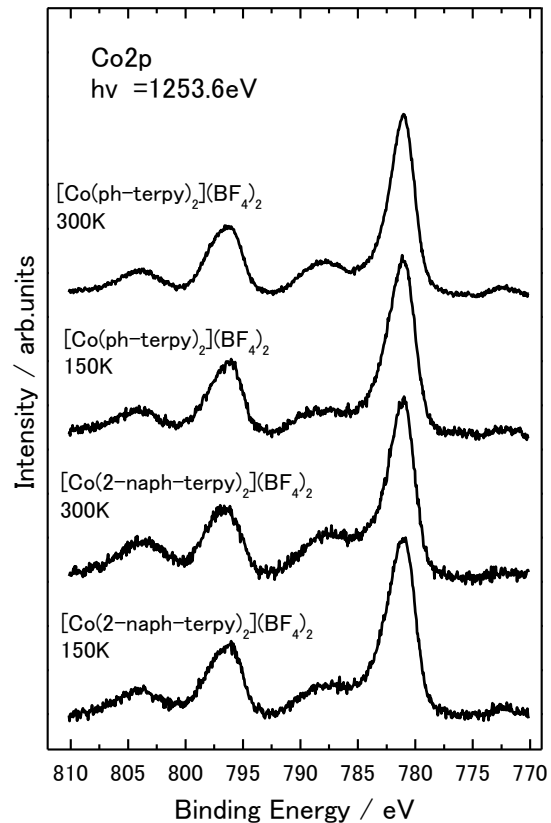


Fig.3 Co2p の XPS

[1] A.E.Bocquet, T.Mizokawa, T.Saitoh, H.Namaname, A.Fujimori Phys.Rev.B 46,3777(1992)

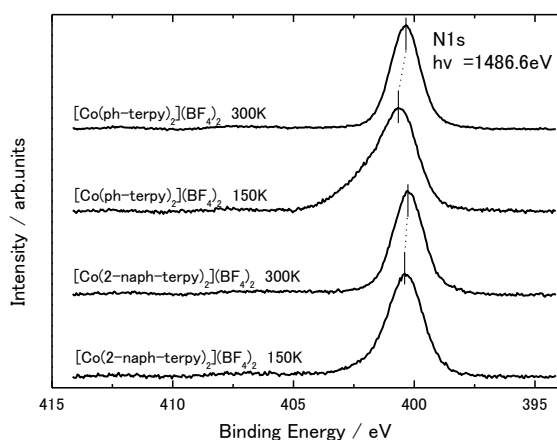


Fig.4 N1s の XPS

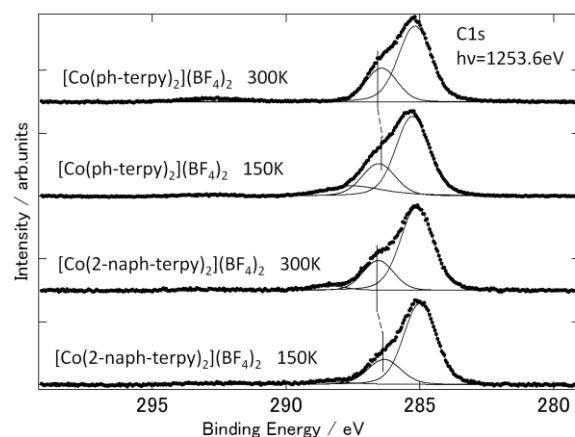


Fig.5 C1s の XPS

2P054

Ab-initio investigations on theoretically predicted perovskite and perovskite-like oxynitrides: novel materials for photocatalysis

(University of Tokyo) Kubo Ayako, George Giacomo, Yamashita Koichi

[Introduction] Visible light-responsive photo catalysts have recently received wide attention since their high potentiality as water splitters. Among all the suggested materials, metal oxynitrides $MTaO_2N$ ($M = Ca, Sr, Ba$) in the perovskite polymorph are reported to be extremely performing in H_2 evolution [1]. Noticeable theoretical results predicting the relevant performances of some of these perovskite and perovskite-like oxynitride structures have been already obtained [2], still necessitating of experimental support.

Here, we investigate the structural, electronic, and optical properties of $MgTaO_2N$, a theoretically predicted performing photo catalyst not yet experimentally synthesized. We also investigate those of $CaTaO_2N$ to validate our calculation by comparing the results to the experimentally known properties.

[Experiment] First-principles calculations were performed within the framework of DFT using the VASP, applying PAW potentials. Effects of interelectronic exchange and correlation to the total energies were treated in the GGA-PBE. All results rely on well-converged structures with respect to the energy-cutoff (500 eV) for the pseudo potential and k point sampling. In all the calculations, cell parameters was allowed to fully relax.

Due to the pure theoretical nature of the material, at first we have optimized perovskite structure of $MgTiO_3$ and $CaTiO_3$. We have also optimized the geikielite polymorph of $MgTiO_3$, which is the most stable structure of $MgTiO_3$. Next, we have substituted Ti with Ta and O with N and finally compared the properties of the two so obtained structures of $MgTaO_2N$.

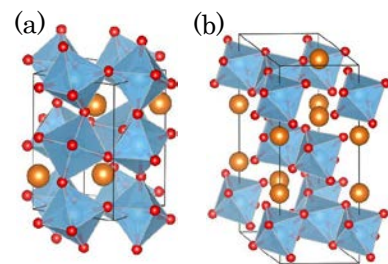


Figure 1 the structures of $MgTiO_3$

(a) Perovskite (b) Geikielite

[Result and Discussion]

I. Favored anion orderings in the perovskite polymorph of $MTaO_2N$ ($M = Mg, Ca$)

We first investigated the stability of trans- $MTaO_2N$ (Fig.2 (a)) and cis- $MTaO_2N$ (Figure 2). Four spatial configurations of cis- TaO_4N_2 octahedra sharing a common axial N are possible: namely, the “0-deg”, “90-deg”, “180-deg”, and “270-deg” configurations (Fig.2 (b) ~ (e))

Table 1 shows the energy of MTaO_2N in five structural models. The cis-type structures are stable compared to the trans-type ones by at least 0.75 eV / FU in CaTaO_2N and 0.27 eV / FU in MgTaO_2N . On the other hand, the energy differences among four configurations of cis-type structures are within 0.01 eV / FU in CaTaO_2N and 0.06 eV / FU in MgTaO_2N . From these results, we can guess that there exists varying cis-type structures in the MTaO_2N crystals.

Table 1 The stabilities of perovskite structures [eV / FU]

M	trans		cis		
	0-deg	90-deg	180-deg	270-deg	
Ca	-43.88	-44.12	-44.13	-44.12	-44.13
Mg	-42.06	-42.27	-42.33	-42.32	-42.27

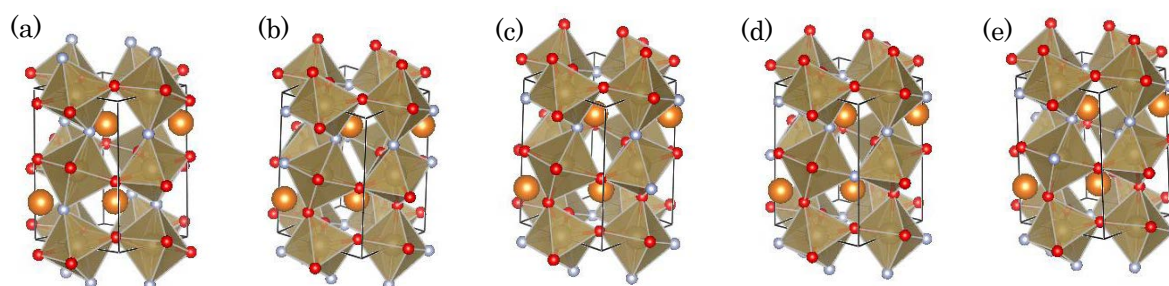


Figure 2 structures of perovskite MgTaO_2N . (a) trans (b) "0-deg" (c) "90-deg" (d) "180-deg" (e) "270-deg" [Orange: Mg atoms; red: O; white: N; Ta atoms @ the octahedral center]

II. Favored anion orderings in the geikielite structure of MgTaO_2N

Second, we investigated the stability of three spatial configurations of geikielite structures of MgTaO_2N , namely "trans", "parallel", and "cis" (Fig.3 (a) ~ (c)). In "trans" structure, there are some N anions which coordinate a Ta ion in trans configuration, while all N anions coordinate in cis configuration in "cis" and "parallel" structures. N anions are put on parallel planes in "parallel", while two N anions line up vertically to the planes in "cis". The most stable one is cis-type consistently with the case of perovskite MTaO_2N .

Table 2 The stabilities of geikielite structures [eV / FU]

M	trans	parallel	cis
Mg	-42.53	-42.53	-42.60

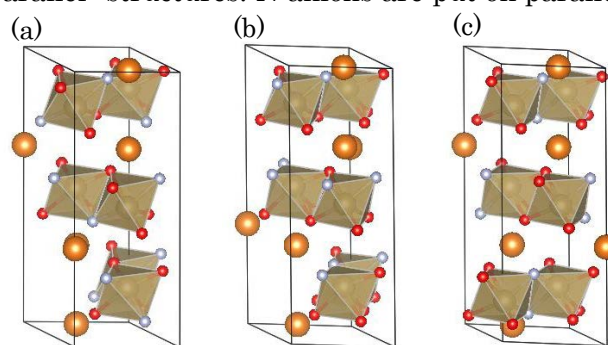


Figure 3 structures of geikielite MgTaO_2N (a) trans (b) parallel (c) cis [same notation as Fig.2]

We will investigate the electronic and optical properties such as band structures using these optimized structures. The results will be shown on the session.

[1] D. Yamasita *et al.*, *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 591

[2] I. E. Castelli *et al.*, *Energy and Environmental Science*, 2012, **5**, 5814

固体インジウムNMRによる In-doped ZnO の局所構造解析

(金沢大学・院・自然) ○大橋 竜太郎、川村 祐史、宮下 智史、井田 朋智、佐藤 渉、水野 元博
(物質・材料研究機構) 丹所 正孝、清水 禎

Local structural analysis of In-doped ZnO by solid-state indium NMR
(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University)

○Ryutaro Ohashi, Yuuji Kawamura, Satoshi Miyashita,
Tomonori Ida, Wataru Sato, Motohiro Mizuno.

(National Institute for Materials Science) Masataka Tansho, Tadashi Shimizu.

【序】

酸化亜鉛(ZnO)は、透明伝導性をもつ内因性の n 型半導体であり、液晶ディスプレイ等の様々な分野での応用が期待されている。ZnO は不純物の存在で電気伝導性が大きく変わるため、不純物の種類・量・導入条件を検討することで、物性を制御することが可能となる。ZnO 結晶は Fig. 1 に示すようなウルツ鉱型の構造を持つことが知られている [1]。また、固体での ^{67}Zn NMR 測定により、Zn 原子核の持つ四極子相互作用定数 (e^2qQ/h) は 2.40 MHz. 非対称パラメータ (η) は 0.0 であることが報告されている [2]。ZnO に不純物をドーピングした半導体のうち、ZnO 中に In を添加した物質 (In-doped ZnO) について、佐藤らにより、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする摂動角相関法 (PAC 法) を用いた研究が報告されている [3]。この研究では、In の濃度が 0.5 at.% 以上の In-doped ZnO では、粉末 X 線回折による測定では 0 at.% の ZnO と差が見られないにも関わらず、PAC 法では ZnO 中の In 周辺が ZnO とは異なる特異的な局所構造を持つと考えられる信号が観測された。そこで本研究では、In-doped ZnO の In 原子周辺の局所構造を解析するため、固体 NMR による解析を行った。

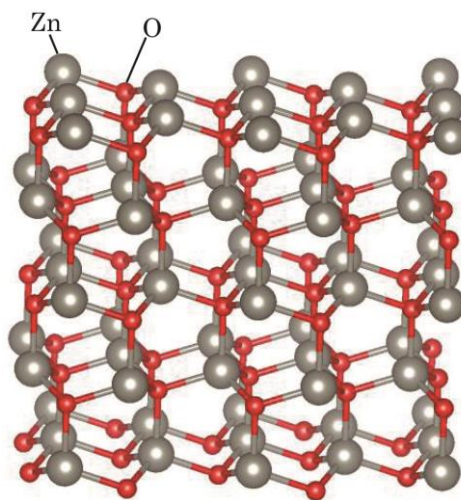


Fig. 1: ZnO の結晶構造

全元素のうち 6 割が半整数スピンを持つ四極子核の同位体を持つため、四極子核 NMR は材料科学における重要な手法の 1 つと成り得る。四極子相互作用は原子核周辺の電場勾配の影響を受けるため、四極子核 NMR は、原子核周辺の局所構造解析に適している。しかし、 ^{115}In は四極子核の中でも特に分解能の悪い原子核であり、固体粉末試料の測定には、かなりの強磁場が必要となる。このため本研究では、21.8 T の強磁場を用いた ^{115}In NMR の測定結果から、ZnO 中の In 原子核周辺の局所構造の解析を行った。

【実験】

1 at.% In-doped ZnO (1%-IZO) の粉末試料を 21.8 T (^1H 929.4 MHz, ^{115}In 203.6 MHz) の磁場中で JNM-ECA930 NMR 分光器を用いて測定した。 ^{115}In は半整数スピン ($I=9/2$) であるため、半整数スピンのための四極子エコー法を用いた [4]。

【結果と考察】

Fig. 2 の実線に、21.8 T で測定された 1%-IZO の NMR スペクトルを示す。佐藤らの PAC 法を用いた先行研究により、試料中のインジウムのうち、約 87% が $V_{zz} = eq = 6.1 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ($e^2qQ/h = 119 \text{ MHz}$), $\eta = 0.1$ の電場勾配テンソルを持つことが報告されている [3]。また、残り約 13% については、詳しいことはまだ分かっていない。この結果に基づき、以下の 2 つの化学的サイトを仮定し、四極子相互作用と化学シフト相互作用を考慮した線形解析を行った。

サイト 1 : 四極子相互作用に関する値を $e^2qQ/h = 119 \text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.1$ と固定、化学シフト相互作用を変数とする。

サイト 2 : 四極子相互作用、化学シフト相互作用をすべて変数とする。

※サイト 1、サイト 2 の信号強度比を 87 : 13 とする。

以上の 2 つの化学的サイトを仮定した計算されたスペクトルを Fig. 2 の破線に示す。この線形は、Fig. 3 に示すような、四極子相互作用と化学シフト相互作用を考慮した粉末線形の和となっている。この計算スペクトルに用いたサイト 2 の四極子相互作用定数は、 $e^2qQ/h = 124 \text{ MHz}$ 、非対称パラメータは $\eta = 0.04$ となり、サイト 1 とは異なる値を示した。このため、ZnO にドーブされたインジウムは、周囲の電場勾配の異なる複数の局所構造を持つことが示唆された。サイト 1 については、PAC 法で観測された電場勾配を持つ、局所構造を持っており、構造の不均一性も小さいと考えられる。また、サイト 2 については、構造の不均一性が大きいため PAC 法では特定の周波数が観測されなかったが、固体 NMR では線形が広幅化されただけで不均一性の影響は小さかったこと、及び線形解析で得られた結果がサイト 2 の不均一な構造の平均構造であることが考えられる。また、サイト 1、サイト 2 のどちらも非対称パラメータが 0.1 以下と小さいことから、1%-IZO の局所構造にドーブの影響による大きな歪みは生じていないことが示唆された。

[1] K. Kihara, et al. Canadian Mineralogist, 1985, **23**, 647.

[2] G. Wu, Chem. Phys. Lett., 1998, **298**, 375.

[3] W. Sato, et al. Phys. Rev. B, 2008, **78**, 045319.

[4] P. R. Bodart, et al. Mol. Phys., 2000, **98**, 1545.

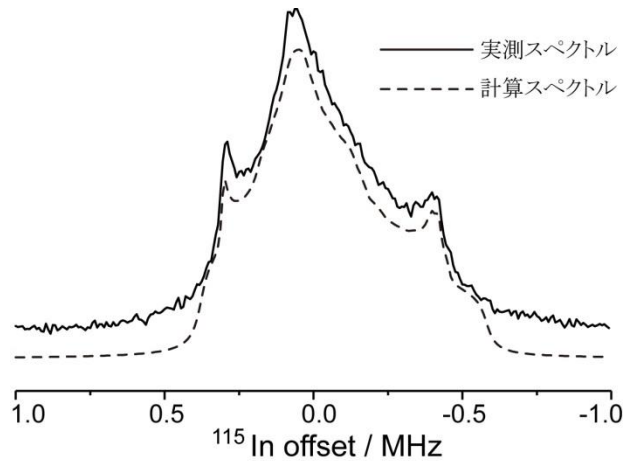


Fig. 2: 21.8 T での In-doped ZnO の ^{115}In 固体 NMR スペクトル

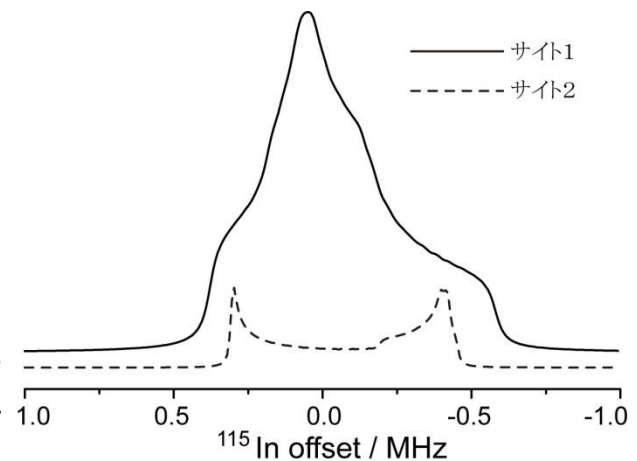


Fig. 3: サイト 1、サイト 2 の 21.8 T での ^{115}In NMR の計算スペクトル

2P056 多環芳香族有機半導体における結晶構造の理論予測

(産総研ナノシステム¹、豊橋技科大²) ○新津 直幸¹、小畑 繁昭^{1,2}、三浦 俊明¹、下位 幸弘¹

Theoretical prediction of the crystal structure in polycyclic aromatic organic semiconductors

(NRI-AIST¹, Toyohashi Univ. Tech.²) ○Naoyuki Niitsu¹, Shigeaki Obata^{1,2}, Toshiaki Miura¹,
Yukihiro Shimoi¹

【序】有機半導体デバイスの機能は、材料分子の性質のみならずその分子間配置に大きく依存する。例えば、電荷輸送性能は隣接分子間の π 電子軌道の重なり方に影響を受けており、分子面同士が向き合う構造が優位である。このため、有機半導体デバイスの設計や性能予測を行う上で、どのような分子間配置を取り得るのかを知ることは大変有用である。有機 FET（電界効果トランジスタ）では単結晶が用いられる場合もあり、結晶構造の理論予測は有機半導体デバイス設計において有効なツールとなることが期待される。

本公演では、有機半導体デバイス材料として知られるペンタセンを含むオリゴアセン系の多環芳香族分子（ナフタレン、アントラセン、ペンタセン）および単環芳香族分子のベンゼンに対して、最近開発された結晶構造予測法[1]を適用した結果を報告する。

【計算手法】結晶構造予測では、初めに多くの分子配置の異なる構造を生成し、それを分子力場で構造最適化することで予測構造を得た。得られた予測構造のうち、エネルギーの低いものを実験で報告された結晶構造と比較することで、評価を行った。

結晶構造予測計算には CONFLEX プログラム[2]を使用し、分子力場には MMFF94 を用いた。

【結果と考察】表 1 は得られた予測構造のうち、最もエネルギーの低い構造とそれに対応する既知の結晶構造の格子定数を比較したものである。すべての分子において、最低エネルギーを持つ予測構造は、実験で報告された結晶構造を再現することがわかった。図 1 は、ペンタセンの予測

表 1. ベンゼンおよびオリゴアセンにおける結晶構造予測で得られた最安定構造と対応する結晶構造の格子定数

	ベンゼン		ナフタレン		アントラセン		ペンタセン	
	計算	実験[3]*	計算	実験[4]*	計算	実験[5]*	計算	実験[6]*
空間群	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	7.34	6.90	8.40	7.78	9.72	9.28	6.05	6.12
<i>b</i> / Å	7.71	7.38	6.14	5.94	6.16	5.99	9.11	8.06
<i>c</i> / Å	9.51	9.52	8.61	8.08	8.97	8.41	13.97	14.93
α / °	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	93.0	97.5
β / °	90.0	90.0	117.9	114.1	105.6	102.5	96.5	100.2
γ / °	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	94.4	94.1

*実験の構造は PLATON プログラム[7]により再定義をしている。

構造と実験で報告された結晶構造を重ねて表示したものである。このときの 30 分子分における平均二乗偏差は 1.165 Å であり、予測構造と実験で得られた結晶構造は良く一致していると言える。

ベンゼンにおいては、圧力や温度に応じて多くの結晶多形を生じることが知られている[8]。本研究では、0 GPa 下の予測構造のうち、1~5 番目にエネルギーの低い構造 (RANK1~5) について、圧力下での構造変化を計算した。図 2 は各構造の圧力に対するエンタルピー変化を示したものである。最安定な構造は 0 GPa から 5 GPa までに RANK1 から RANK2、RANK4 へと入れ替わっており、実験結果を元に作られた相図[8]の特徴をよく反映している。最安定な構造が入れ替わる圧力、すなわち相転移圧力は、RANK1→RANK2 が約 1.7 GPa、RANK2→RANK4 が約 2.2 GPa であり (相図ではそれぞれ対応する値が約 1.5 GPa と約 4.2 GPa)、先行研究[9]と比較し大きく改善された。加えて、RANK1 (*Pbca*) の構造が 3.0 GPa 以上で RANK3 (*Cmca*) の構造に一致し、転移が 2 次相転移であることが示唆される。これらの結果から、本手法が高圧下でも有効であることが裏付けられた。

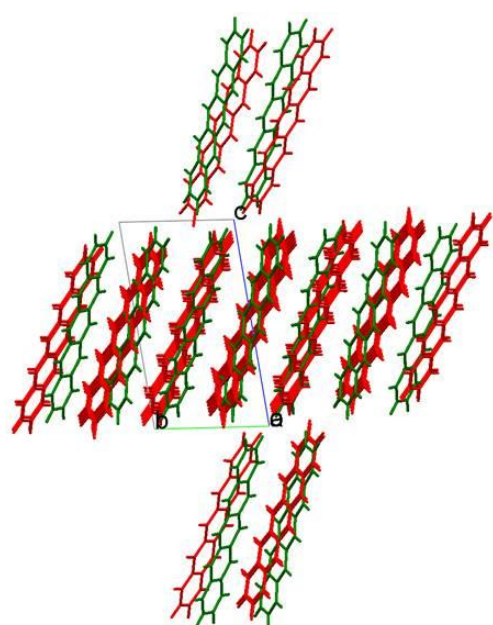


図 1. ペンタセンの結晶構造予測結果と実験で報告された構造の比較
赤：予測構造、緑：実験

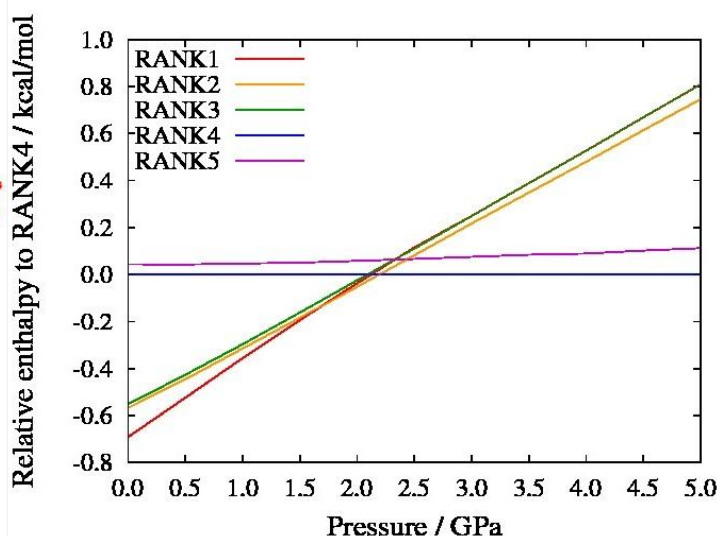


図 2. ベンゼンの安定 5 構造 (0 GPa 下) に対するエンタルピーの圧力依存性

【参考文献】 [1] S. Obata and H. Goto: in preparation.

[2] H. Goto *et al.*, CONFLEX7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.

[3] A. Katrusiak *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3461 (2010).

[4] S. C. Capelli *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11695 (2006).

[5] C. P. Brock and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B46**, 795 (1990).

[6] T. Siegrist *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 2079 (2007).

[7] A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **D65**, 490 (2009).

[8] P. Raiteri *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3769 (2005).

[9] B. P. van Euck *et al.*, *Acta Cryst.* **B54**, 291 (1998).

2P057

蒸着イソプロピルベンゼンガラスの in situ DTA 測定：構造緩和に伴う熱的变化

(学習院大・理) ○早川翼、中尾輝、仲山英之、石井菊次郎

In situ DTA measurement of vapor-deposited isopropylbenzene glasses:
Thermal changes accompanying structural relaxation

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

○Tsubasa Hayakawa, Akira Nakao, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】蒸着分子性ガラスは、蒸着温度 T_d により密度の異なる試料が生成し、昇温時の挙動もしばしば異なる (図 1) [1]。 T_d がガラス転移温度 T_g よりも十分低い場合は低密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は減少する。一方、アルキルベンゼンガラスでは、 T_d が T_g に近い場合は高密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は増加する。これらの構造緩和に伴う熱的变化を調べるために、私たちは DTA シグナルと体積を同時測定できる装置を作成し、すでにエチルベンゼン (EB) を試料とした測定結果を報告した。その結果、高密度ガラスは、体積膨張を伴う構造緩和において吸熱を示した。この結果は、断熱熱量計による測定とほぼ一致した[2]。一方、低密度ガラスでは、DTA 出力に体積収縮に伴う異常な変化が観測されたが、その原因についてはまだわかっていない。今回、同様の測定をイソプロピルベンゼン (IPB) で行った。

【実験】高真空装置内 (約 10^{-7} Pa) に取り付けた DTA ユニットの模式図を図 2 に示す。

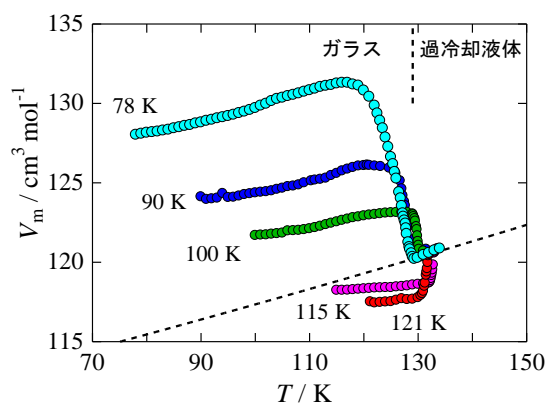


図 1. 異なる T_d で蒸着した IPB の昇温に伴うモル体積の変化.

DTA ユニットは銅ブロックから出来ており、基板には 0.1 mm 厚のコンスタンタン板を用いている。これに 2 本のクロメル線を溶接し、クロメル-コンスタンタン熱電対として使用し、DTA センサーとした。基板温度は、DTA ユニットに差し込んだクロメル-アルメル熱電対を用いて測定した。試料は基板の半分を覆ったマスクによって、基板の片側にしか蒸着しない。蒸着後、DTA ユニット全体を一定速度 (0.94 K/min) で昇温し、試料を蒸着した面と蒸着していない面の温度差を熱起電力として測定した。また同時に、マスク面に蒸着した試料にレーザー光を入射し、反射光の光干渉による強度変化から試料の膜厚を推定した。また、この反射光強度の変化により昇温時の試料の状態変化をモニターした。

【結果】図 3 に、高密度蒸着 IPB 試料 ($T_d=120$ K、膜厚 17 μm) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。反射光強度の変化から、蒸着試料はガラス状態

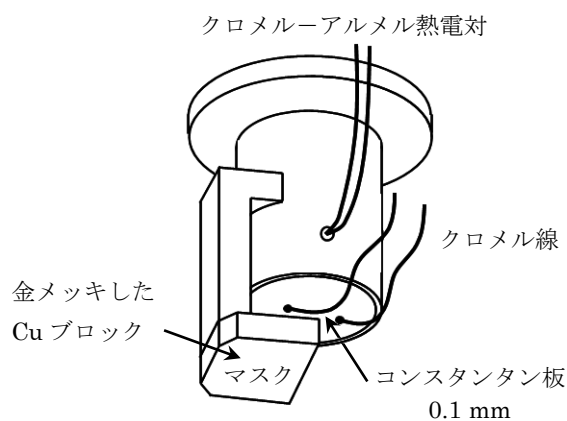


図 2. DTA ユニットの模式図.

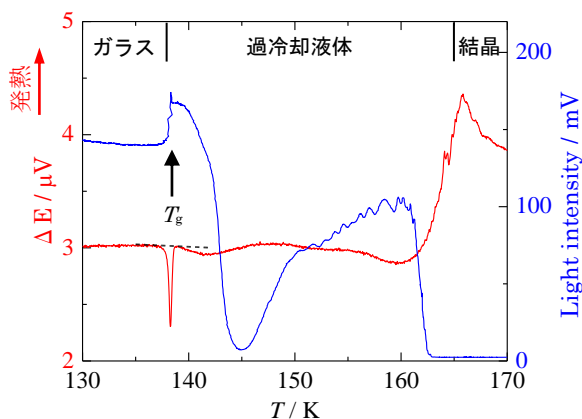


図3. 高密度 IPB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 ($T_a = 120$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$).

から過冷却液体になり、その後結晶化したことがわかった[1]。ガラス転移直前 (約 138 K) の反射光強度の急激な変化は、急激な体積膨張を示している。この変化に伴い熱起電力には鋭い吸熱ピークが観測された。また、過冷却液体状態で一時的に反射光強度の減少が見られた。これは液体構造の不均一による光散乱のためであると考えられる。

図4に、低密度蒸着 IPB 試料 ($T_a = 80$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。この低密度蒸着試料も、ガラス状態から過冷却液体になり、その後結晶化した。また、過冷却液体状態で一時的に反射光強度の減少が見られた。この時、高密度試料とは異なり、熱起電力に明瞭な発熱ピークが観測された。これは以前 EB で観測されたものと同様の、液体-液体緩和による発熱であると考えられる[1,3]。また、体積収縮時 (116 K から 135 K) に熱電対起電力のカーブに、なだらかにくぼみが観測された (図4の赤矢印)。

図5は、ガラス転移点直前で観測された高密度ガラス ($T_a = 120$ K) の吸熱ピーク (青) と低密度ガラス ($T_a = 80$ K) の熱電対起電力のカーブのくぼみ (赤) の面積を膜厚に対してプロットした結果である。高密度ガラスの吸熱ピークは膜厚に比例し、その傾きを融解ピークと比較することで見積もった吸熱量は 1.0 kJ/mol であった。この値は EB の高密度ガラスについ

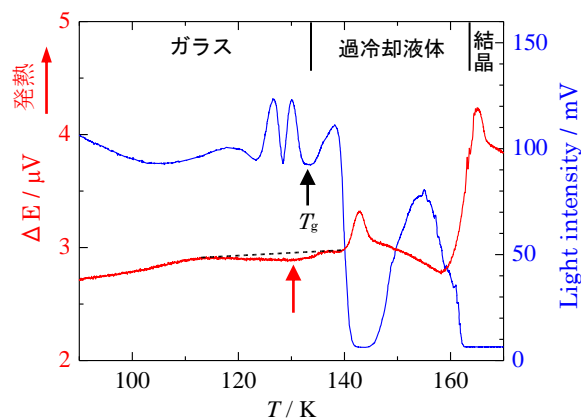


図4. 低密度 IPB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度 (フォトダイオードの出力) の変化 ($T_a = 80$ K, 膜厚 $17 \mu\text{m}$).

て断熱熱量計を用いた測定で観測されている値と比較して妥当な大きさである[2]。このことから IPB の高密度ガラスは EB と同様、エンタルピー的にも通常の液体急冷ガラスより安定であると考えられる。一方、低密度ガラスで観測された熱起電力のくぼみは膜厚と相関がなく、本質的な量が観測されていない。また、吸熱と考えるには値が大きすぎ、断熱熱量計による測定結果とも対応していない。そのため、低密度ガラスの緩和に伴う熱的变化についてはさらなる検証が必要である。

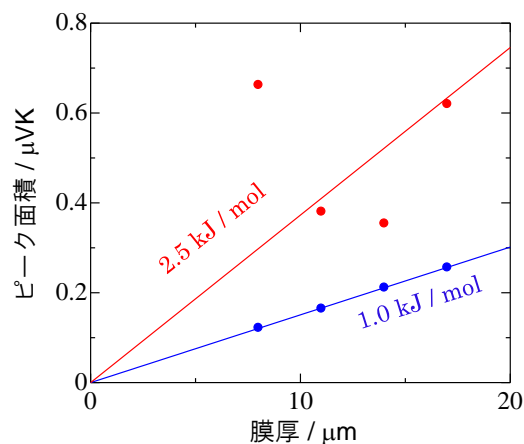


図5. 構造緩和時の吸熱ピーク面積の膜厚依存性。

- [1] K. Ishii et al., Chem. Soc. Jpn. **82** (2009) 1240.
- [2] L. M. Ramos et al., J. Phys. Chem. B, **115** (2011) 14327.
- [3] K. Ishii et al., Chem. Lett. **39** (2010) 958.

2P058

量子化学計算によるアルキルベンゼンガラスの局所安定構造の検討： アルキル基とフェニル基の分子間相互作用

(学習院大・理) ○大森規央、森山遼、仲山英之、石井菊次郎

Locally stable molecular conformations of alkylbenzene glasses studied by quantum chemical calculations :
Intermolecular interactions between alkyl group and phenyl group

(Gakushuin Univ.) ○Kio Omori, Ryo Moriyama, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

1. 序論

低温の金属基板への蒸着により作成したアルキルベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度 T_d に大きく依存することが明らかになっている [1]。これは乱れた構造内での局所的分子配置と関係があると考えられ、こうした微視的な構造を理解することは蒸着アモルファス物質が使われる有機 EL などの実用分野でも重要である。私たちは量子化学計算とラマンスペクトルを用いて、蒸着ガラスの局所安定構造について検討している。今回、化学反応経路自動探索法 GRRM [2] の分子集合体の安定構造探索における有効性を見ることも兼ね、計算コストの小さい分子トルエンに着目した。トルエンの二量体の安定構造を GRRM プログラムで調べ、振動状態を量子化学計算し、実測の蒸着ガラスのラマンスペクトルと比較した。その中でも特にトルエンのメチル基の対称変角振動の振動数に着目し、二量体の安定構造におけるアルキル基とフェニル基の相互作用及び、蒸着ガラス内での局所安定構造について考察する。

2. 量子化学計算

Gaussian 09 搭載の HPC-5000 のワークステーションで、GRRM [2] を使い、計算レベル MP2/6-31G でトルエンの二量体の安定構造を探索した。探索の効率化のため IADDf 法 [3] を使い、トルエンの分子構造を保つため、結合条件探索法で結合距離に制限を設けた。GRRM の計算で得られたいくつかの安定構造について、Gaussian 03 または 09 を使い、計算レベル MP2/6-311++G(d,p) で Counter poise 法による BSSE 補正をして、安定化エネルギーと振動数の計算をした。

3. ラマンスペクトルの測定

真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チェンバー内で低温に保った金属基板 (Au メッキした Cu ブロック) に試料を蒸着し、厚さ約 10 μm のガラス状態の試料膜を作成した。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、Ar⁺レーザー (514.4 nm, 30 mW) の光を用いてラマン測定を行った。測定は蒸着温度 T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った [1]。

4. 結果と考察

GRRM の計算により 23 種の安定なトルエンの二量体構造が得られた。Fig.1 の構造が最も安定で、安定化エネルギーは 21.3 kJ/mol と求まった。Fig. 1 と類似した分子配置は異なる計算法においても二量体の安定構造の一つとして知られている [4,5,6]。Fig. 1 の構造においてフェニル基の面と他方の分子のフェニル基に近いメチル基の H との距離は 2.60 Å と、一般的な CCH₃/ π の平均距離 2.75 \pm 0.10 Å よりも短く [7]、メチル基とフェニル基の相互作用する構造、即ち CH/ π の水素結合が形成されていると考えられる。ただし、ここでは CH 間の距離が単量体よりも 0.0005 Å 小さく、後に述べる CH₃ 対称変角振動が計算結果では高波数側にシフトしていることが注目される。なお、このメチル基とフェニル基の相互作用する構造は、安定な結晶相においても類似した構造が観測されている [8,9]。

Fig. 2 は計算で得られたモノマーと Fig. 1 のダイマー構造のラマンスペクトル、及び $T_d = 78.1$ K 試料の蒸着直後の実測のラマンスペクトルである。フェニル基の面外変角振動(緑矢印)の強度を除けば全体として定性的には一致している。DFT 計算(B3LYP/6-311++G(d,p))ではこの振動のラマン強度は小さかったため、MP2 計算固有の問題ではないかと考えられる。モノマーとダイマーの振動数を比べると $0.5 \text{ cm}^{-1} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ 程度の違いがある振動数がいくつか見られた。その中でもメチル基とフェニル基の相互作用による振動数への影響を調べるために、メチル基の対称変角振動(青矢印)の振動数に着目すると、モノマーは 1421.76 cm^{-1} 、ダイマーは 1422.40 cm^{-1} であった。この振動は実験で測定した蒸着ガラスのラマンスペクトルでは、 1379 cm^{-1} 付近のピークに対応した。測定した 1379 cm^{-1} 付近のピークをガウス関数でフィッティングし、その中心位置を求めた。

Fig. 3 は、そのピークの中心位置を温度に対してプロットしたもので、蒸着温度ごとに異なる色で示した。Fig. 2 に見られるような薄膜試料内での光干渉によるベースラインの波打ちの影響で、中心位置にばらつきがある。光干渉測定により得られた各試料のガラス転移温度 T_g 、構造緩和開始温度 T_r を Fig. 3 中の矢印に示したが、それらの境界での中心位置の変化は明確ではない。 $T_d = 94.7$ K の試料は全体的に高波数に寄っているが、これは前述のベースラインの影響と考えられ、高密度ガラス、低密度ガラス [1] による違い、即ち振動の蒸着温度依存性はないと考える。しかし、いずれの試料も昇温による緩和の進行に伴い、中心位置が徐々に高波数側にシフトしているのが確認できる。このことから、トルエンの蒸着ガラスや過冷却液体が緩和する際には、局所安定構造として形成された CH/π 結合の構造は高密度ガラス、低密度ガラスを問わず、同じ変化をしていると考えられる。

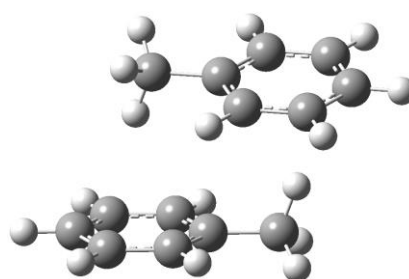


Fig. 1 計算したトルエン二量体の最安定構造

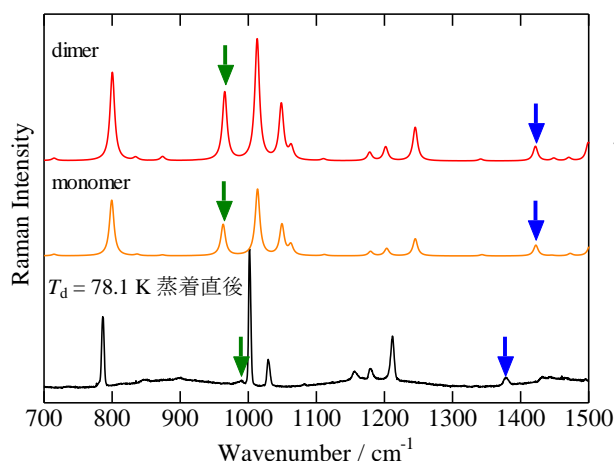


Fig. 2 計算と測定のラマンスペクトル
計算強度は熱励起補正 (78 K) を施した

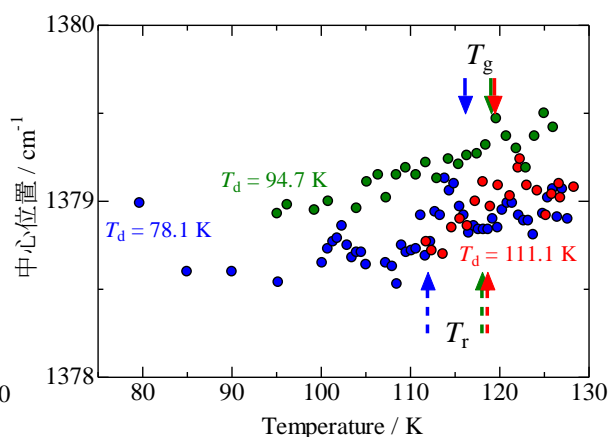


Fig. 3 トルエン蒸着ガラスの CH_3 基の対称変角振動の振動数の蒸着温度及び昇温依存性

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1240. [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5742; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933. [3] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4527. [4] F.L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 2945. [5] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 144323. [6] T.M. Di Palma, A. Bende, A. Borghese, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 17. [7] O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6049. [8] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chem. Phys.* **74** (1977) 68. [9] D. Andre, R. Fourme, *J. Mol. Str.* **81** (1982) 253.

2P059

自作熱量計による κ 型有機超伝導体の精密角度分解比熱測定

(阪大院理) ○今城周作, 福岡脩平, 山下智史, 中澤康浩

Angle-resolved specific heat measurements under in-plane magnetic field of κ -type organic superconductors

(Graduate School of Science, Osaka Univ.) ○Shusaku Imajo, Shuhei Fukuoka, Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa

1. 序論

超伝導状態は抵抗ゼロの完全導体であり、かつマイスナー効果による完全反磁性が出現するため、学術的研究対象以外に応用面からも非常に興味を持たれている。超伝導状態への転移には電子同士が引力により対となる必要があり、多くの超伝導物質はBCS理論によって対形成が理解されている。しかし対形成機構が未解明な超伝導体で、運動量方向で依存したギャップ構造によりギャップが周期対称性を持ち、ゼロとなるノードを持つ異方的超伝導体と呼ばれる物質群が存在し、有機超伝導体も多くの物質が異方的超伝導体に分類される可能性が高い。これら異方的超伝導体の機構解明は超伝導研究の更なる発展に非常に重要と考えられる。有機超伝導体の物性測定は微小脆弱試料の扱いのため技術的に非常に困難ではあるが、結晶性の良さなどから本質的な量子現象の議論には重要な研究分野である。

本研究では、有機超伝導体の超伝導機構の解明を目的として、 κ -(BEDT-TTF)₂X に属する物質系の測定を行った。この物質系では反強磁性相が隣接しているためスピン揺らぎを媒介した超伝導発現による四回対称性が期待される物質系を舞台にし、電子対形成の駆動力に強く影響されるギャップ構造の周期対称性をこうした系統的な測定によって理解するため、測定可能な熱量計の作成および κ 型塩の合成、低エネルギーの励起構造も観測可能な比熱測定を応用した精密角度分解比熱測定を行った。

2. 実験

・装置開発

超伝導ギャップの面内角度依存性の測定には試料の水平性、非常に高い熱容量測定精度が必要であり、従来型の熱量計では測定が不可能なため、試料ステージを水平制御し、バックグラウンドを削減した図1のような角度

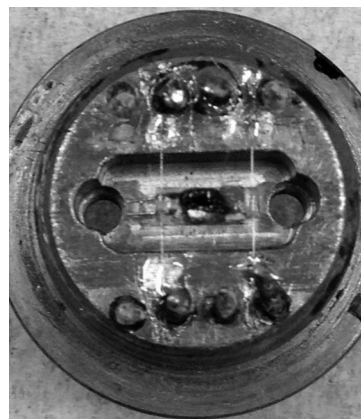


図1. 新型緩和型熱量計

分解比熱測定専用の熱量計の作成を行った。

- ・ 試料合成

対象物質系は電荷移動錯体であり、電解合成によって合成を行った。合成した結晶は X 線構造解析をして結晶同定を行い、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃、 θ -(BEDT-TTF)₂I₃、(BEDT-TTF)Ag₄(CN)₅、 κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂·H₂O などの結晶を得た。

- ・ 角度分解比熱測定

当研究室既設の横磁場 7 T マグネットを使用し、0 T~6 T の範囲において上記熱量計を使って κ -(BEDT-TTF)₂X 系の角度分解比熱測定を行った。

3. 結果および考察

- ・ 装置開発

作成した熱量計を使用し、熱緩和法によって熱容量の測定を行った。熱量計の熱緩和曲線が図 2 である。単緩和であることから、緩和型熱量計として測定できることがわかった。従来型熱量計と比較した結果、バックグラウンドが従来型緩和熱量計より約 50% 小さくなり、一方で磁場の角度に対する不定性が $\pm 2^\circ$ 以内に抑えられたため精度の良い絶対値で角度分解比熱測定が可能なが確認された。

- ・ 角度分解比熱測定

κ 塩の一つ、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の角度分解比熱測定において、図 3 のような比熱の角度依存性が見られた。フェルミ面由来などの大きな二回対称成分が見られたが、対形成の駆動力が反映される角度依存性は、他の寄与による対称成分を差し引いたものが対象物質の電子対波動関数の対称性となる。

当日はこの緩和型熱量計を使用して測定を行った κ 型有機超伝導体の角度依存性について議論する予定である。

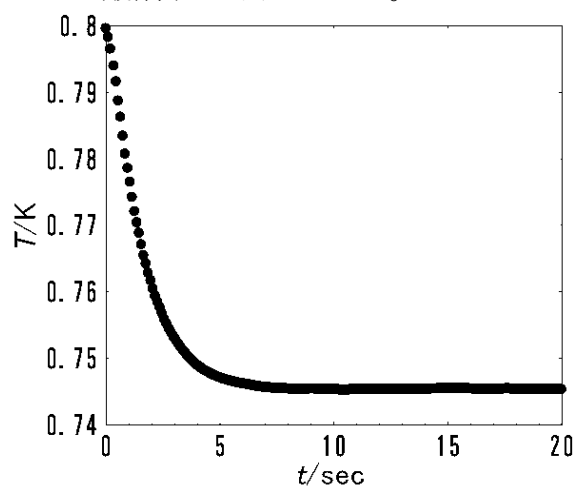


図 2. 1 T 磁場下の新型熱量計の緩和曲線

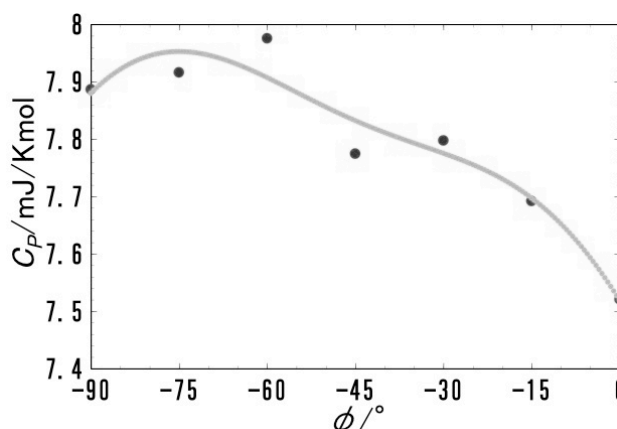


図 3. κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の面内磁場 6 T 下における比熱の角度依存性(実線はフィッティング)

エチレンジオキシ基を有するカテコール縮環型 TTF 誘導体を用いた新規有機伝導体の構造と物性

(東大物性研) ○吉田順哉、上田 颯、加茂博道、森 初果

Structure and Physical Properties of Novel Organic Conductors Based on Catechol-fused TTF Derivative Having an Ethylenedioxy Group

(The University of Tokyo) ○Junya Yoshida, Akira Ueda, Hiromichi Kamo, Hatsumi Mori

【序】プロトンが電荷やスピンと相関して協同的に発現する物性・機能性は、固体物性科学分野を中心として近年注目を集めており、基礎的観点から応用に至るまで幅広く研究されている。我々は特に分子性物質に着目し、プロトンと電子が相関した新奇物性を目指した物質開発をおこなっている [1-5]。分子性物質ではその構成成分である有機分子を化学修飾することにより、分子間相互作用や電子構造の設計・制御が可能であるという利点があり、固体物性における新奇物性や多重機能性の発現が大いに期待される。

最近、我々は図 1 に示すような TTF (テトラチアフルバレン) 骨格にカテコールが直接縮環した電子ドナー分子である $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ を用い、図 2 の様な水素結合により連結された単一分子ユニットのみから構成されるプロトン-電子系有機伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の合成に成功した [2]。興味深いことに、カテコール部位の脱プロトン化により水素結合部は-1 価であり、電荷補償の関係からそれぞれの TTF 部位は+0.5 価の部分酸化状態となっている。伝導度測定の結果、室温伝導度は単一ユニット伝導体としては高く $\sigma_{\text{r.t.}} = 3.5 \text{ S/cm}$ を示した [2]。さらに水素体と重水素体 $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ では異なる基底状態を有することが分かり [4, 5]、水素結合プロトンと伝導電子系に相関関係があることが強く示唆されている。

以上の結果をもとに、我々は **Cat-TTF** 型電子ドナー分子が新奇プロトン-電子相関系の有機伝導体の構成成分として有望であり、種々の化学修飾を施した **Cat-TTF** 誘導体を用いることで多様な分子配列、電子構造を有するプロトン-電子相関系の有機伝導体の開発が可能であると考えた。そこで本研究では、エチレンジチオ基 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$) を固体中で特異な水素結合を形成するエチレンジオキシ基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) に置換した $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ (図 1, $\text{X} = \text{O}$) を用いた新規有機伝導体を作製し、その構造や物性に対するエチレンジオキシ基導入効果について調査した。

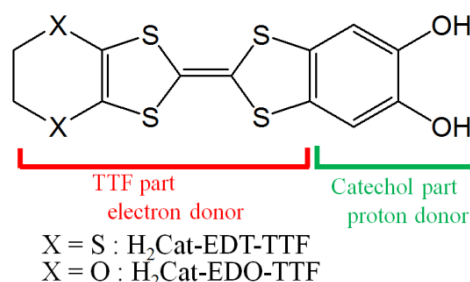


図 1 $\text{H}_2\text{Cat-TTF}$ 分子

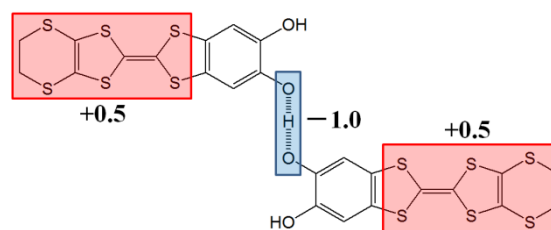


図 2 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ における水素結合ユニット

【実験】文献 [1] をもとに合成した $\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF}$ をクロロベンゼンと少量のエタノールに溶解させ、 Bu_4NCl または Bu_4NBF_4 の存在下で電解酸化することによって新規有機伝体である $(\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{Cl}$ と $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ を得た。単結晶 X 線構造解析および BF_4 塩については伝導度測定を行った。

【結果と考察】X 線構造解析の結果から、Cl 塩は +0.5 価のドナー 2 分子に対してアニオン 1 分子が存在する 2:1 塩であることが分かった。この塩では、図 2 の様なユニット構造はなく、ドナー分子間にはエチレンジオキシ基を有する錯体に特徴的な $[\text{C-H}\cdots\text{O}]$ の相互作用が、またカテコール部位とアニオン間には $[\text{O-H}\cdots\text{Cl}]$ 水素結合が見られた。ドナー分子は等間隔で π 積層しており、 α'' 型のドナー配列をしていることが分かった (図 3)。

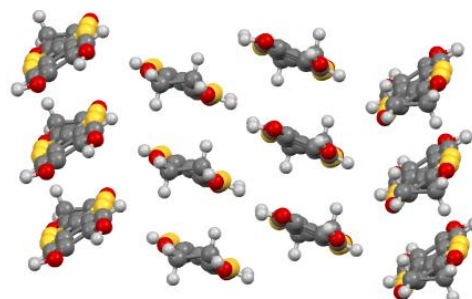


図 3 α'' - $(\text{H}_2\text{Cat-EDO-TTF})_2\text{Cl}$ のドナー配列

一方、 BF_4 塩は図 4 のように結晶学的に等価な Cat-EDO-TTF 部位が水素結合によって繋がれたユニット構造を有していた。水素結合部の $\text{O}\cdots\text{O}$ 間距離は約 2.46 Å と短く、またカテコール部位の結合長から判断して、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ と同様のプロトンが脱離した $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型の強い水素結合が形成されていると考えられる。その一方で $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ がカウンターイオンを含まないのに対して、今回得られた結晶は BF_4^- アニオン 1 分子を含んでいる。従って、電荷補償の関係性から図 4 のようにそれぞれのドナー分子がさらに酸化された +1.0 価であると考えられる。このことは TTF の骨格の中心 $\text{C}=\text{C}$ 結合長からも示唆されている。さらに、ドナー分子は +1.0 価の TTF 誘導体では大変珍しく 1 次元に π 積層した構造をとっていることが分かった。伝導度測定の結果、室温から半導体的な挙動を示し、210 K 付近で 1 次的なヒステリシスを有する相転移が観測された。講演では、この相転移の原因を明らかにするため、低温での X 線構造解析および磁化率測定の検討結果もあわせて報告する予定である。

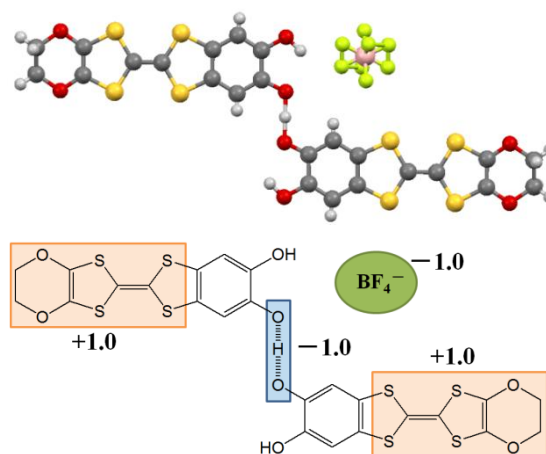


図 4 $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ のユニット構造

【参考文献】

- [1] Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron. Lett.* **2012**, 53, 4385.
- [2] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, 4: 1344.
- [3] Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8673.
- [4] 磯野ら 日本物理学会 28aDF5 (2013).
- [5] 上田ら 第 7 回分子科学討論会 1B17 (2013)