

1P051

テトラアミノ-*p*-ベンゾキノン¹の結晶構造と溶液中における二量化反応

(東北大院・工¹、東北大・多元物質科学研究所²)

○佐藤匡裕¹、武田貴志^{1,2}、星野哲久^{1,2}、芥川智行^{1,2}

Crystal Structure and Dimerization of 2,3,5,6-tetraamino-*p*-benzoquinone

(¹Graduate School of Engineering and ²IMRAM, Tohoku University)

○Masahiro Sato¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】テトラアミノ-*p*-ベンゾキノン (**1**) は合成法が 1963 年に報告され、キノイド構造を有する様々な有機電子材料を合成するための出発原料として用いられてきた。^[1] しかしながら、その結晶構造や物性に関する詳細な調査は皆無である。我々は、化合物 **1** の溶液が溶解からの時間経過に伴って黄色から橙色に濃色変化し、その変化が化合物 **1** の二量化による化合物 **2** の形成と関係していることを見出した。また、化合物 **1** は全ての置換基が水素結合性を有しており、その結晶中における分子間相互作用に興味を持たれる。本研究では、化合物 **1** の水素原子を全てメチル基で置換したテトラキス(ジメチルアミノ)-*p*-ベンゾキノン (**3**) を比較化合物とし、化合物 **1** の結晶構造および溶液中における反応挙動について詳細な検討を行った。

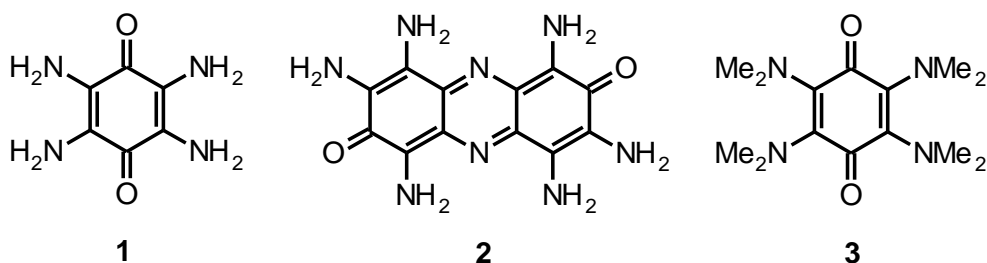


Figure 1 本研究で合成した化合物 **1-3**

【結果】化合物 **1** および **3** は既報に従って合成し、真空昇華法により結晶成長を行った。^{[1][2]} これらの化合物の単結晶 X 線結晶構造解析の結果を Figure 2 に示す。化合物 **1** は結晶中において 3 次元的水素結合ネットワークを形成していた。また、N~O 水素結合距離は 2.955 から 3.073 Å であり、中程度の水素結合の強さであった。さらに、ユニットセルの *a* 軸方向には π 積層構造を形成し、 π -スタック間距離は 3.164 Å と良好な分子間相互作用が確認された。一方、化合物 **3** は、嵩高いジメチルアミノ基の存在のため、有効な π スタックを形成していなかった。

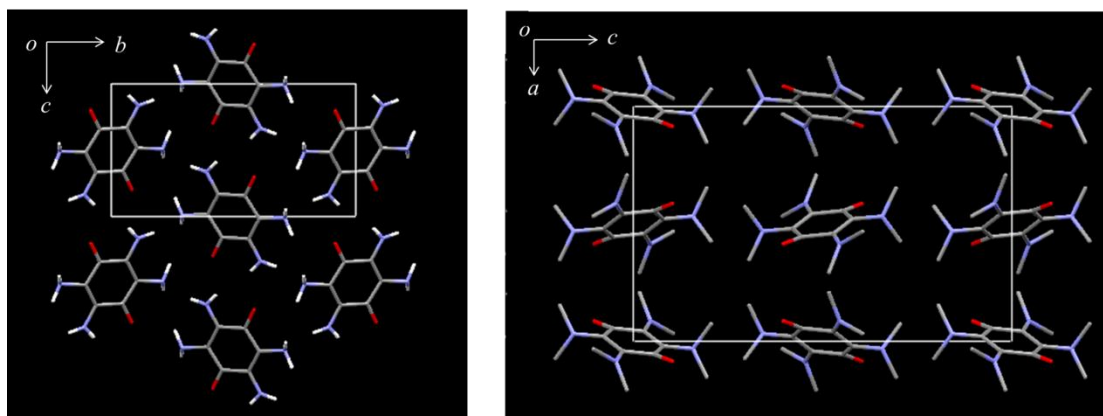


Figure 2 化合物 **1** (左) および化合物 **3** (右) の単結晶 X 線結晶構造解析結果

Figure 3 には、化合物 **1** のアセトニトリル溶液の時間経過に伴う濃色変化および酸または塩基の添加に伴う色調の変化を UV-vis スペクトルで追跡した結果を示す。化合物 **1** の吸収スペクトルは、溶解後 3 時間以上にわたり長波長シフトし続けた。さらに、濃色変化が飽和に達した溶液を乾固させることで得られた固体の質量分析の測定から、化合物 **2** に帰属されるピークが観測された (Calcd. 300.11 Found 300.04)。また、過剰量の酸または塩基を加えることで、吸収スペクトルのさらなる長波長シフトが観察され、アミノ基のプロトン化および脱プロトン化が生じていると示唆される。以上のスペクトル変化は、化合物 **3** では観測されなかった。これら反応で生成している化学種に関する詳細な調査は現在進行中である。

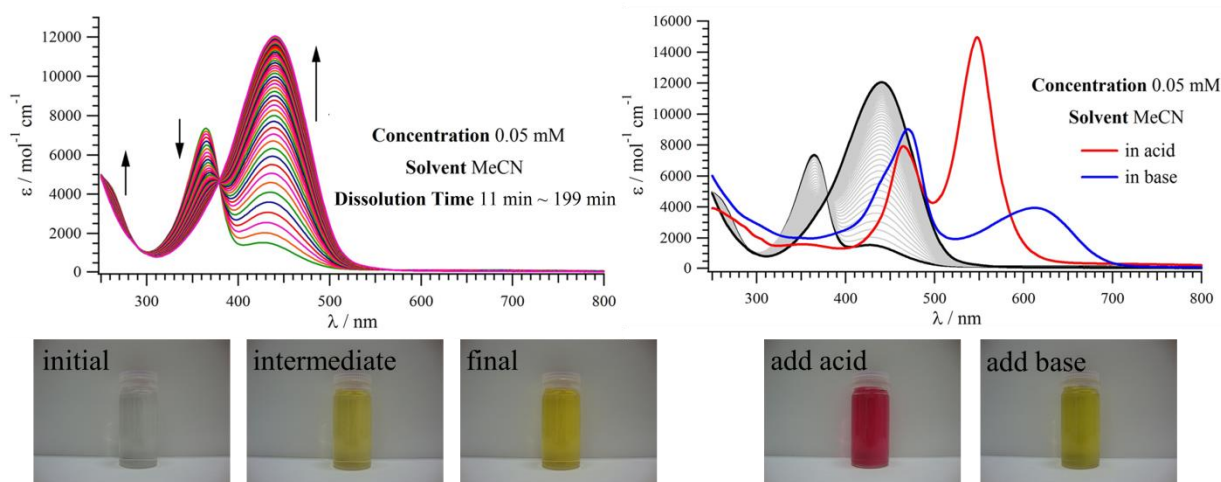


Figure 3 化合物 **1** における UV-vis スペクトルの (a) 経時変化 (b) 酸・塩基添加による変化

【参考文献】

[1] K. Wallenfelse, W. Draben, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, 667, 55

[2] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1180

1P052

シリカゲル細孔内における液晶物質 5CB の熱物性
(日大院・総合基*, 日本大学文理学部**, 大阪大院理***)
○近藤 暢明*, 吉見 岳久*, 名越 篤史***, 杉本 隆之**, 藤森 裕基*

Thermal properties of a liquid crystal, 5CB, confined with mesoporous silica

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*, College of Humanities and Sciences,
Nihon University**, Graduate School of Science, Osaka University***)

○Nobuaki Kondo*, Takehisa Yoshimi*, Atsushi Nagoe***, Takayuki Sugimoto**,
Hiroki Fujimori*

[緒言]

液晶とは位置および配向に三次元分子秩序をもつ結晶とそれらがともに無秩序な液体の中間状態をもち、結晶様の分子配向の秩序、液体様の分子位置の無秩序性を併せ持つため異方性液体とも呼ばれている。液晶相を示す物質は温度変化により液晶相が出現するものをサーモトロピック液晶と呼ぶ。液晶相の出現には分子間の相互作用が密接に関与していることが知られており、液晶相形成機構の解明にはこれらの分子間相互作用を明らかにする必要がある。そこで三次元および一次元チャンネルを有するシリカゲル細孔内に液晶物質を充填することで、Bulk とは異なる環境をつくり、相互作用距離を制限したときに液晶の物性にどのような変化が生ずるのかを明らかにすることを目的として研究を行った。

[実験]

試料はシグマアルドリッチ社製の 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB, 図 1)を用いた。Bulk 状態において結晶相(C)からネマチック相(N)への転移温度 T_{CN} は 296.8 K であり、また等方性液体相(I)への転移温度 T_{NI} は 308.4 K であることが知られている[1]。

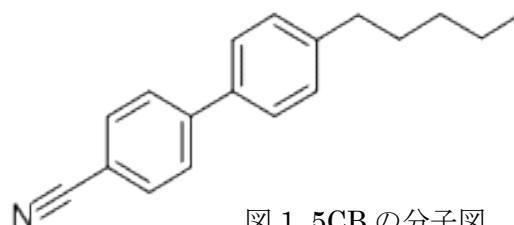


図 1. 5CB の分子図.

三次元チャンネルを有するシリカゲル CARiACT

Q シリーズおよび一次元チャンネルを有するシリカゲル MSU-H, NPM4 の細孔容積に対して 90% 前後の 5CB を滴下し、細孔内に充填したものを試料とした。熱量測定には示差走査熱量測定法 (Differential Scanning Calorimetry: DSC)を用いて、Bulk およびシリカゲル細孔内に 5CB を充填した試料に対して行った。DSC 測定には TA Instruments 社製 DSC 2910 を用いて温度範囲 173~333 K、昇温速度 4 Kmin⁻¹で行った。

[結果・考察]

図 2 および図 3 はそれぞれ三次元および一次元細孔に充填した 5CB の DSC の測定結果を示す。図中の A は C-N 相転移、B は N-I 相転移に伴う吸熱ピークである。図 2 の三次元細孔の測定結果は細孔径が小さくなるとともに、相転移に伴う吸熱ピークが低温側にシフトし、またピークがブロードになった。これは三次元空間内で液晶分子間の相互作用距離が制限されたことによりネマチック相形成に影響を与えたものと考えられる。また一次元細孔では NPM4(細孔径: 4.1 nm)において N-I 相転移が DSC 測定にて観測されなかった。これは NPM4 はシリンダー状の空間を有して

いるため棒状分子の 5CB は細孔に対して垂直に配向することができないためと考えられる。しかしより詳細な理解を得るには不十分であるため、分光学的な実験等が必要であると考えている。

図 4 は三次元および一次元細孔における各転移温度の関係を示す。三次元および一次元細孔において、細孔径が小さくなるにつれ各相転移温度が低下していることが見出された。またその依存性は細孔の次元性にも依存することが見出された。

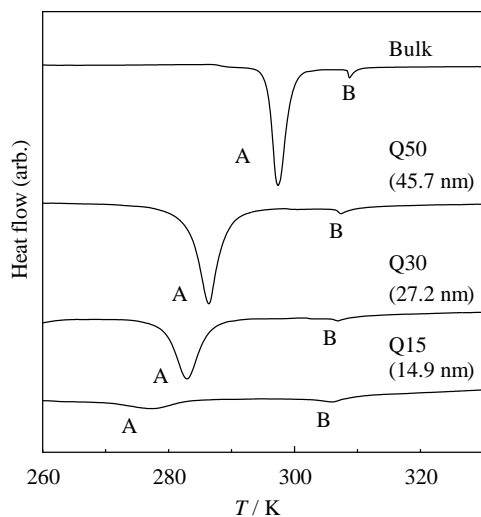


図 2. Bulk および三次元細孔シリカゲルに充填した 5CB の DSC 測定結果.

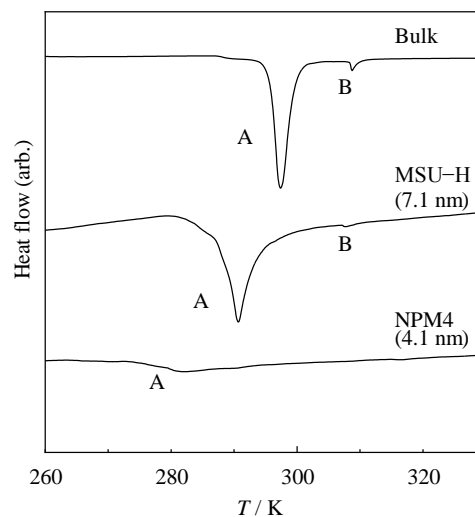


図 3. Bulk および一次元細孔シリカゲルに充填した 5CB の DSC 測定結果.

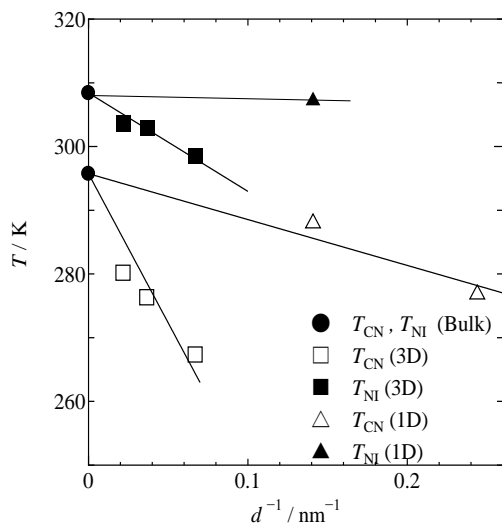


図 4. 細孔径の逆数と各転移温度の依存性.

ジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル酸化還元対を用いた

分子内水素原子移動の発現

(阪大院理) ○寺岡満, 平尾泰一, 西内智彦, 久保孝史

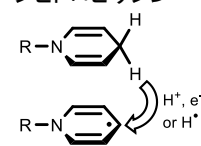
Expression of Intramolecular Hydrogen Atom Transfer in the Dihydropyridine/Pyridinium Radical Redox Couple

(Osaka Univ.) ○Mitsuru Teraoka, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

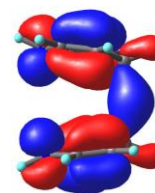
【序論】プロトン共役電子移動 (Proton-Coupled Electron Transfer, PCET) とはプロトン移動と電子移動が連動した反応である^[1]。この PCET は生体内の酸化還元反応に関与しており、例えば NAD⁺はプロトンと電子を受け取り、NADH へと可逆的に変化することでプロトン・電子メディエーターとして働いている。

本研究では NAD⁺/NADH の系に着想を得て、ジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル間における1プロトン1電子つまり水素原子の自己交換反応を利用した水素原子包接化合物の創出を目指した。量子化学計算からジヒドロピリジン/ピリジニウムラジカル間の自己交換反応の遷移状態は両者が向かい合った構造をとり、プロトンと電子が水素原子として移動することが予想された (Figure 1)。そこで両反応基質を分子内のユニットとして向かい合わせになるように適当なスペーサーで固定し、水素原子をサンドイッチできるような構造を提案した。サンドイッチ構造はプロトンスポンジや混合原子価状態にあるカチオンラジカル κ ダイマーなどのようにプロトンの捕獲や不対電子の安定化の際によく用いられる構造であり、近年ではサンドイッチ構造内でのヒドリド移動も報告されている^[2]。そのため実際の系についても分子内 PCET によって水素原子がサンドイッチ構造内で非局在化あるいはホッピングすることを期待している。以上を踏まえて化合物 **1/1'** を設計した。2つのピリジニウムカチオン骨格をベンゼン環のオルト位に導入することでサンドイッチ構造を構築し、**1** の還元体 **1'** で

ジヒドロピリジン

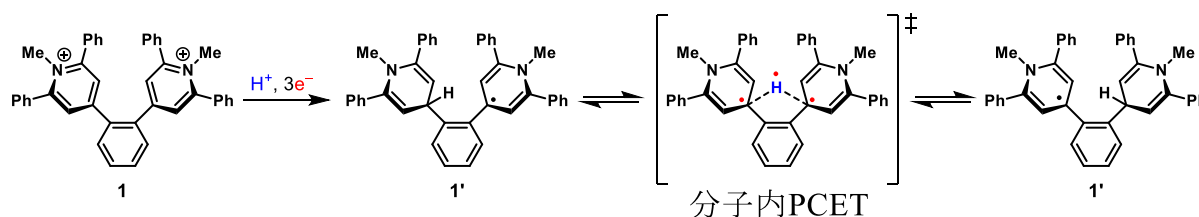


ピリジニウムラジカル



HOMO of T.S.

Figure 1



Scheme 1

は分子内 PCET の発現を期待している (Scheme 1)。また **1'**において水素原子が完全に非局在化、つまり水素原子が向かい合う 2 つのユニットによって共有された場合、水素原子とユニット間の結合は 3 中心 3 電子結合となり、新たな結合様式になると予想しており、その電子状態についても興味を持たれる。

【結果と考察】 **1** を 6 段階、全収率 37% で合成した。アセトニトリル中においてサイクリックボルタンメトリー測定を行い、ハーフユニットに相当する **2** と比較することで **1** の酸化還元挙動を調べた。プロトンが存在しない中性条件下において、**1** は 2 つのピリジニウム骨格がほぼ同時に還元されることでビラジカルへと可逆的に変換され、生じたビラジカルは同様にジアニオンへと還元された。以上の還元挙動から、ジカチオン **1** 及びビラジカルの状態においてユニット間の相互作用はほぼないことが示唆された。一方、プロトン源として TFA を加えた酸性条件下では中性条件下とは異なる挙動を示した (Figure 2)。酸性条件下ではビラジカル種への還元が観測された後、新たに二波に分かれたピークが観測された。この二波に分かれたピークが **2** のカチオンからラジカルへの還元と同じ領域に観測されたことから Scheme 2 に示すような機構で還元されたと考えている。つまり **1** はビラジカルへ還元された後、ユニット間で分子内電子移動が起こると同時に一方のユニットの 2 位または 4 位にプロトンが付加する。この時、2 位にプロトンが付加したものと 4 位に付加したものとでは、対面するもう一方のピリジニウムカチオンユニットに与える影響が異なるはずである。そのためそれぞれの異

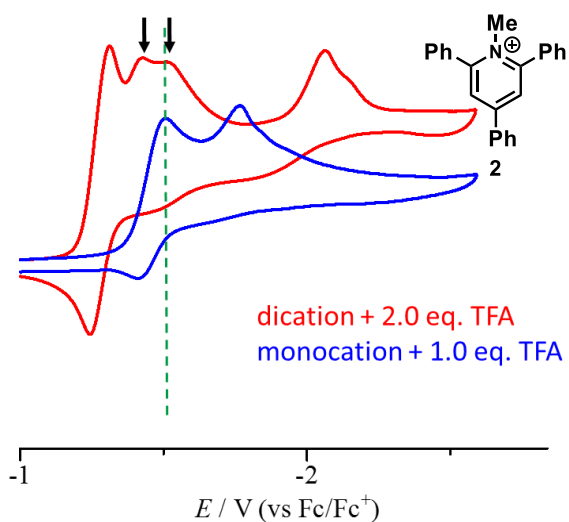
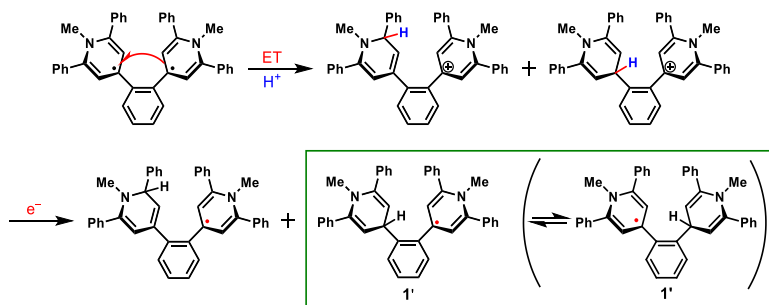


Figure 2 酸性条件下での CV

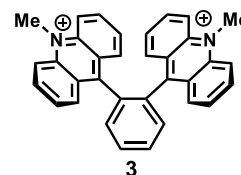
同時に一方のユニットの 2 位または 4 位にプロトンが付加する。この時、2 位にプロトンが付加したものと 4 位に付加したものとでは、対面するもう一方のピリジニウムカチオンユニットに与える影響が異なるはずである。そのためそれぞれの異



Scheme 2

性体由来で還元過程が二波に分かれて観測されたと考えている。ここで 4 位にプロトンが付加した化学種がさらに還元された **1'**では分子内 PCET を発現している可能性がある。

また、より穏やかな条件下での還元が可能になることを期待して、酸化還元中心をピリジンからアクリジンに代えた分子 **3** を新たに設計、合成した。本討論会ではそれぞれの化合物の合成と物性について発表する。



【参考文献】

- [1] J. M. Mayer *et. al.*, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6961
- [2] Suzuki *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12172

1P054

レーザープラズマ誘起 X 線によるピコ秒時間分解軟 X 線吸収分光の検討
(東北大院・理¹、東北大学・理²) 五月女光¹, ○深井隆達², 梶本真司¹, 福村裕史¹

Toward picosecond time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy using laser plasma-induced X-ray

(Tohoku Univ.¹) Hikaru SOTOME¹, ○Takamichi FUKAI¹, Shinji KAJIMOTO¹, Hiroshi FUKUMURA¹

【序】X 線吸収分光は分子の電子状態やその周囲の結合様式を元素選択的に調べることができる手法である。特に 1 keV 以下の軟 X 線領域は、生物学的に重要な炭素、窒素、酸素といった軽元素の K 吸収端や遷移金属の L 吸収端が現れる重要な領域である。パルス X 線を用いた時間分解 X 線吸収分光をこの軟 X 線領域に適用すれば、光化学反応の途中にある分子の電子状態、そしてその時間発展を逐次観察することが可能となる。この種の時間分解測定は放射光施設で行われているが、その時間分解能は現状 100 ps 程度に留まっている。放射光 X 線以外のパルス X 線源として、高強度レーザー光を用い形成したプラズマから放射されるレーザープラズマ誘起 X 線が挙げられる。これまで我々はこの X 線源を使い硬 X 線領域で時間分解測定を展開してきたが[1]、今回検出範囲を軟 X 線領域に拡張し時間分解軟 X 線吸収分光の可能性を検討した。レーザープラズマ誘起 X 線を光源とすることができれば、時間分解能がピコ秒程度に縮まると期待できる。また、硬 X 線領域に比べ物質との吸収断面積が大きいことも軟 X 線領域で実験を行う上で大きな利点である。本発表では、ピコ秒時間分解軟 X 線吸収分光に向けて軟 X 線領域の発光に特化したレーザープラズマ誘起 X 線源の開発と、それを用い測定した定常吸収スペクトルについて報告する。

【実験】図 1 に軟 X 線吸収スペクトル測定のための実験配置を示す。Ti : Sapphire 再生増幅器 (800 nm, 150 fs, 0.8 mJ, 2.5 kHz) の基本波を対物レンズ (Mitsutoyo, M Plan Apo, 20x) を用い、チタン製ノズルから吐出させた水膜表面に集光照射することによりレーザープラズマを生成し X 線を発生させた。これまでの我々の研究から、水や電解質水溶液をターゲットとした X 線発生では、X 線を発生させるパルスより先行して微弱なプレパルスを照射することで X 線強度が増強されることが明らかになっている[2]。

そこで軟 X 線発生の条件として、単一パルス (0.3 mJ) を用いるシングルパルス条件と、発生強度が最大となる 4 ns の遅延をつけたプレパルス (0.06 mJ) とメインパルス (0.3 mJ) を用いるダブルパルス条件の 2 つを検討した。レーザープラズマより等方的に発生する X 線の一部を半導体検出器 (Amptek, X123-SDD) に導きそのスペクトルを取得した。吸収スペクトル測定では、X 線の光路中に薄膜試料を挿入しその透過 X 線のスペクトルを測定した。この際、空気による軟 X 線の吸収を低減するため、X 線の光路をヘリウムガスで満たした。

軟 X 線吸収分光用の試料としてポリビニルアルコール (PVA) 薄膜を用いた。6 mm 径の穴の空

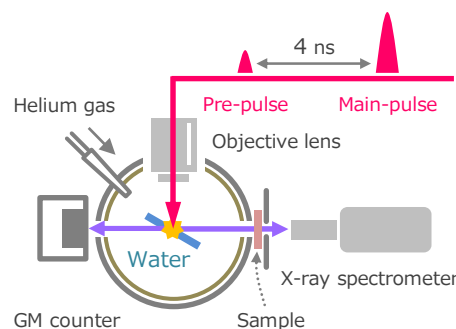


図 1. 軟 X 線吸収スペクトル測定のための実験配置

いたポリエチレンテレフタレートフィルムに 1wt%PVA 水溶液を滴下し穴を覆うように膜を作りそのまま減圧乾燥することにより、表面に支持体のない PVA 薄膜を作製した。光干渉測定からこの PVA 薄膜は厚さ 1-2 μm 程度であることが確認された。また、吸収端を観測するための試料として、塩化ナトリウムを分散させた PVA 水溶液を用い、同様の方法で薄膜試料を作製した。

【結果と考察】まず軟 X 線領域の吸収スペクトルを測定するにあたり、低エネルギーの軟 X 線が発生するような X 線の発生条件を求めた。図 2 に異なる条件下で発生させた X 線発光スペクトルを示す。発光スペクトルの高エネルギー側の指数関数的な傾きはレーザープラズマ中の電子温度のボルツマン分布を反映したものであり、ダブルパルス条件の方がシングルパルス条件より電子温度が高いことが分かる。低エネルギー側に対しこの分布を外挿すると、3 keV 以下の軟 X 線領域ではシングルパルス条件の方が発生強度は高いと予想される。この結果は、総フォトン数はダブルパルス条件の方が高いが、軟 X 線領域に限って言えば電子温度の高いダブルパルス条件よりむしろ電子温度を低く抑えたシングルパルス条件の方が有利であることを意味している。

次にシングルパルス条件下で発生させた X 線を使い、PVA 薄膜中に分散させた塩化ナトリウムの透過率スペクトルを測定した。図 3 に試料有りとなしの透過 X 線のスペクトル及びこれらから導出した透過率スペクトルを示す。試料無しのスペクトルでは 1 keV の低エネルギーまで X 線が発生していることが確認できる。一方、試料有りのスペクトルには 2.8 keV 付近に Cl の K 吸収端が観測された。また、透過率スペクトルは、計算値[3]とよく一致し正しくスペクトルが測定できていることが分かる。現段階ではベリリウム窓のある半導体検出器を用いたスペクトル測定であるため、測定範囲は 1 keV まで、エネルギー分解能は 140 eV 程度に限られているが、今後真空チャンバー内に設置した不等間隔回折格子[4]を用いて数 eV の分解能でスペクトルを取得する予定である。

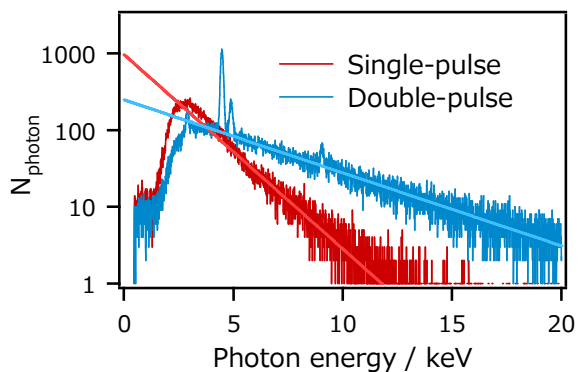


図 2. 水をターゲットとして発生させたレーザープラズマ誘起 X 線の発光スペクトル

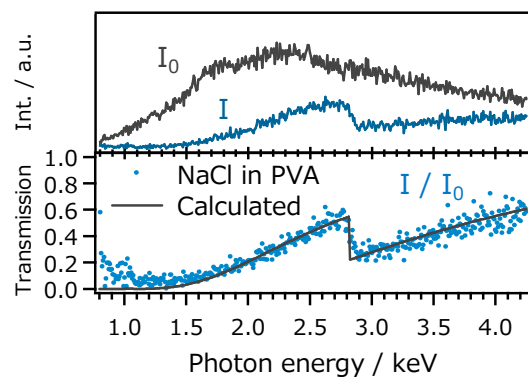


図 3. ポリビニルアルコール薄膜中に分散させた塩化ナトリウムの軟 X 線透過率スペクトル

【参考文献】

- [1] 五月女光, 東遥介, 朝見翔, 梶本真司, 福村裕史, 第 7 回分子科学討論会, 1C15(2013).
- [2] K. Hatanaka, H. Ono, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 064103(2008).
- [3] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**, 181(1993).
- [4] M. Terauchi, H. Takahashi, N. Handa, T. Murano, M. Koike, T. Kawachi, T. Imazono, N. Hasegawa, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa, S. Kuramoto, *Microscopy*, **62**, 391(2013).

光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置の開発と その電荷キャリアダイナミクスへの応用

(神戸大院・理¹, 分子フォト²) ○平岡 翔¹, 太田 薫², 富永 圭介^{1, 2}

Development of the optical pump - terahertz probe spectrometer and its application to the charge carrier dynamics

(¹Graduate School of Science and ²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

○Sho Hiraoka¹, Kaoru Ohta², and Keisuke Tominaga^{1,2}

[序] 半導体中における電荷キャリアの特性を調べる事は光エレクトロニクス等の基礎となりうる。半導体を光で励起することにより電荷キャリアが生成されると、テラヘルツ帯(0.1~10 THz)の幅広い領域に吸収を持つ。そのため、超短パルス光を用いた光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法により、半導体中の電荷キャリアダイナミクスを実時間で追跡することができる。特に、分光学的手法を用いることで、非接触で半導体試料のキャリア密度や移動度を測定することが可能になる。本研究では、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置の開発を行い、電子励起状態での電荷キャリアダイナミクスの観測を試みた。ここでは、高出力フェムト秒パルスにより発生させたエアプラズマを利用し、広帯域テラヘルツ波を発生、検出する装置を開発した。[1] また、いくつかの典型的な試料の測定を行い、高波数領域も含めた電荷キャリアダイナミクスの観測とその結果の解釈を行う事を目指した。[2, 3]

[実験] 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光では、チタンサファイア再生増幅器の出力の基本波または第二高調波により試料を励起し、その後のテラヘルツ帯におけるスペクトルの変化を観測することができる。図1に本研究で開発した装置の模式図を示す。

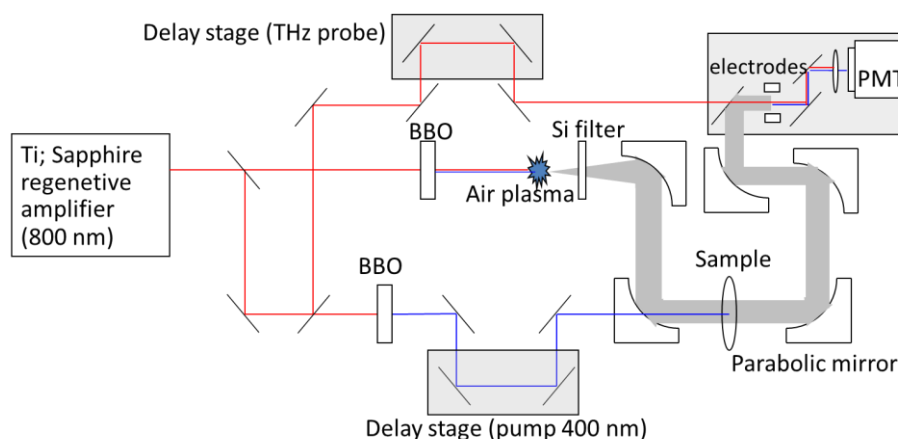


図1. 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光装置模式図

チタンサファイア再生増幅器(中心波長 800 nm、繰り返し 1 kHz)からの出力を三つに分け、ポンプ光、テラヘルツ波の発生、検出用のプローブ光に用いた。プローブ光となるテラヘルツ波は基本波と、BBO結晶を通過させることにより得た第二高調波を空気中で集光し、生成

したエアプラズマ中での非線形相互作用により発生させた。またテラヘルツ波の検出は、試料を透過したテラヘルツ波(E_{THz})と基本波(E_{ω})を電極間に集光させ、空気中で発生する第二高調波を利用した。ここで、外部電極からのバイアス電圧を加えることで、発生する第二高調波は式(1)のように表される。

$$E_{2\omega} \propto \chi^{(3)} E_{\omega} E_{\omega} (E_{THz} + E_{LO}) \quad (1)$$

式(1)から第二高調波の強度は式(2)のように表される。

$$I_{2\omega} \propto (\chi^{(3)})^2 I_{\omega}^2 (E_{THz}^2 + 2E_{THz} E_{LO} + E_{LO}^2) \quad (2)$$

ここで、 E_{LO} は電極からの外部電場、 $\chi^{(3)}$ は三次の非線形感受率である。第二高調波はボックスカー積分器を用いて検出している。外部電圧を+1.5 kV と-1.5 kV とし、500 Hz で変調させることにより式(2)のテラヘルツ波の電場に比例する第二項のみを第二高調波の光強度の検出から得る事ができる。ポンプ光は 250 Hz で変調し、ポンプ-プローブ信号を得た。

試料には、GaAs(100)基板、および典型的な有機半導体ポリマーであるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル ; P3HT)を用いた。P3HT に関しては、クロロホルムに溶解させた後、基板にドロップキャストすることによりフィルム状のサンプルを作製した。

[結果と考察] 図2に窒素雰囲気下で生成・検出を行ったテラヘルツ波の電場のパワースペクトルを示す。図2から約 20 cm^{-1} ~ 300 cm^{-1} 程度までのテラヘルツ波が発生・検出できていることを確認した。

また、試料に GaAs 基板を用いて得た光ポンプ-テラヘルツプローブ信号の結果を図3に示す。ここで ΔE はポンプ光あり、なしの場合のテラヘルツ波の電場の差を表し、ポンプ光とプローブ光の遅延時間 (τ) は 2 ps である。図3からは、プローブ光の遅延時間後期にわたるまで続く振動成分が見られる。これは、約 8 THz 付近に存在する GaAs のフォノン吸収を反映したものと考えられる。

発表では、得られたポンプ-プローブ信号から電気伝導度を求め、P3HT も含めた議論を行う。

[参考文献]

- [1] J. Dai, X. Xie, and X.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 103903 (2006).
- [2] O. Eseturk, J. S. Melinger, and E. J. Heilweil, *J. Appl. Phys.* **103**, 023102 (2008).
- [3] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, *Phys. Rev. B*, **62**, 15764 (2000).

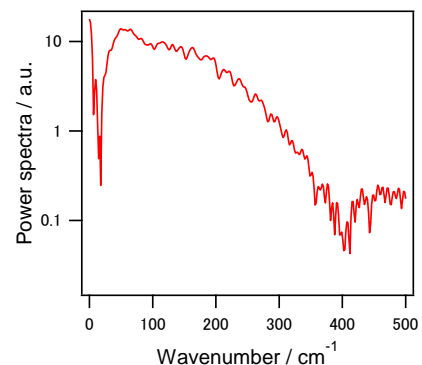


図2. 窒素雰囲気下でのパワースペクトル

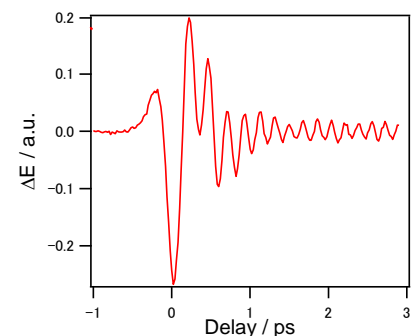


図3. $\tau = 2 \text{ ps}$ での GaAs からの差信号

1P056

MgM₂Cl₈(M=Al,Ga)の合成とその構造およびマグネシウムイオン伝導

(静岡大院、日大*) ○富田 靖正・永田 彩香・森下 誠・小林 健吉郎・山田 康治*

Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of
MgM₂Cl₈ (M = Al, Ga).

(Shizuoka Univ., Nihon Univ*.) ○Yasumasa Tomita, Ayaka Nagata, Makoto Morishita,
Kenkichiro Kobayashi, Koji Yamada*

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性などの特長から、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の小型バッテリーや電気自動車用の大型バッテリーなどに幅広く用いられている。しかし、電解質に発火の可能性があることやリチウムが偏在していることなどのため、安全性や供給面で課題があり、ポストリチウムイオン二次電池の研究が行われている。マグネシウムイオン二次電池は、その電荷担体であるマグネシウムが資源的に豊富であり、負極に金属マグネシウムを用いることが可能であることから、ポストリチウムイオン二次電池として期待されている。一方、二次電池の大型化を考えた場合、安全性の向上は不可欠であり、マグネシウムイオン二次電池においても、現在のリチウムイオン二次電池と同様に、全固体二次電池の開発の必要性が生じてくるものと予想される。これまでに我々が報告したMgAl₂X₈(X=Cl, Br)は、マグネシウムイオン伝導性を示す固体であり、その伝導度は、Xの組成によって変化する。最も伝導性の高い化合物(MgAl₂Br₆Cl₂)では、400 Kにて1.3 × 10⁻⁶ S/cm の値を示すことが明らかとなっている。この値はマグネシウムイオン伝導体としては非常に高い値であるが、全固体二次電池の電解質として応用するには不十分であり、イオン伝導性の向上が望まれる。MgAl₂X₈では、陰イオンであるAlX₈のサイズが大きくなった場合にイオン伝導性の向上が確認されており、同様に、中心金属のAlをGa置換することによってイオン伝導性の向上が期待できる。そこで、本研究では、マグネシウムイオン二次電池の全固体化を志向し、塩化マグネシウムと塩化ガリウムの錯塩の合成を試み、新たな化合物の確認とその結晶構造およびマグネシウムイオン伝導性との関連について評価した。

【実験】試料は、MgCl₂、GaCl₃を原料として用い、それぞれ所定の化学量論比で量りとり、混合後、試験管に封管し、300~350℃、24hの条件で熔融・反応させることによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グローブボックスおよび手製のセルを用いて、アルゴン雰囲気下で取り扱った。得られた試料は、粉末X線回折、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー等により評価し、結晶構造は粉末X線回折パターンのRietveld解析により得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に合成した $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$ 系化合物の室温における XRD パターンを示す。 $\text{MgCl}_2 : \text{GaCl}_3 = 1 : 2$ のパターンでは、原料のピークはほとんどなく、新たなピークのみが確認された。 $1 : 1$ および $1 : 3$ のパターンにおいては、 $1 : 2$ のパターンに加え、 MgCl_2 および GaCl_3 のピークが観測されたことから、合成した組成の中では、 $1 : 2$ (MgGa_2Cl_8) が結晶相として存在することが分かった。 $2 : 1$ のパターンには、 MgCl_2 と $1 : 2$ のピークが大部分であるが、未帰属の新たなピークが観測された。 MgGa_2Cl_8 のパターンを MgAl_2Cl_8 と比較すると、 MgGa_2Cl_8 は僅かに高角度側にシフトしたピークもあったが、全体的にピークシフトが見られず、 Ga に置換したものの、結晶格子の大きさがほとんど変化していないことが明らかとなった。イオン半径は Al より Ga の方が大きく、格子体積の変化がない要因は不明であるが、 $\text{MgAl}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$ ($x = 0 \sim 8$) では、イオン半径からの予想通り、Br 量とともに明確に格子が大きくなっていることから、Al から Ga への置換では、Cl との結合に変化が生じているものと考えられる。

合成した $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$ 系化合物の交流伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。合成した組成の中では、 $1 : 2$ の試料が最も伝導度が高く、室温付近で 10^{-6} S/cm 、 150 K において、 10^{-4} S/cm を超える値を得た。通常、格子体積が大きくなると伝導度も大きくなる傾向があるが、 MgGa_2Cl_8 は、 MgAl_2Cl_8 とほぼ同じ格子体積であるにもかかわらず、伝導度が 2 桁以上増加しており、 GaCl_4 アニオンの大きさや、Ga-Cl 結合、Mg-Cl 結合などの相関があると考えられる。伝導度の値は、過去のマグネシウムイオン伝導体と比較して非常に高い値であった。

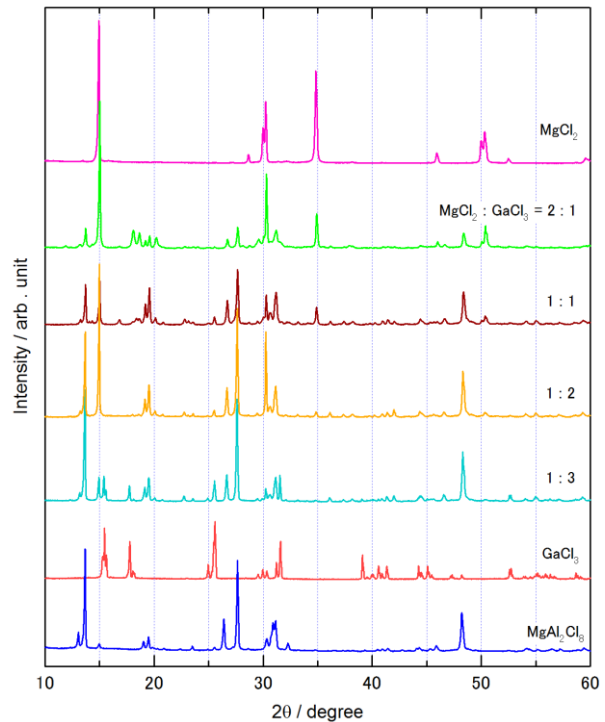


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$ systems_x.

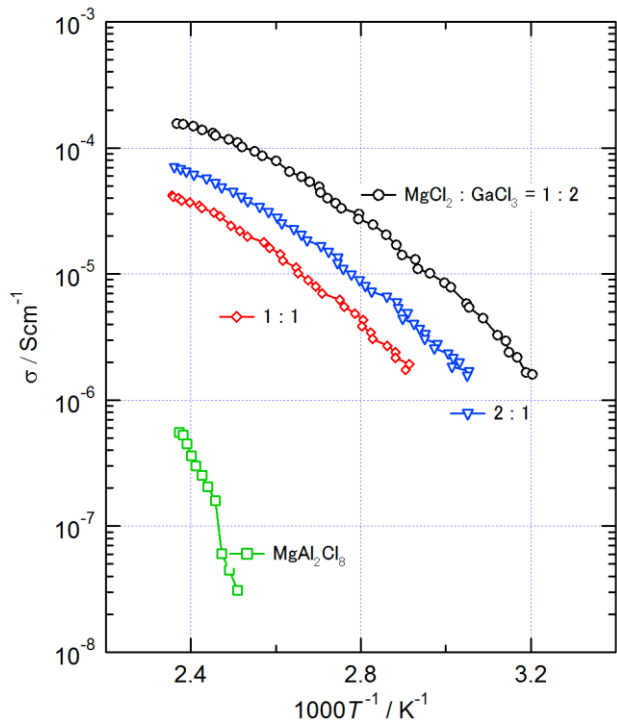


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for $\text{MgAl}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$

1P057

第一原理計算による水素ドーピング SrFeO₂ の金属伝導性の起源の解明

(東大院理¹, JST-CREST², KAST³)

○倉内裕史¹, 神坂英幸^{1,2}, 片山司¹, 近松彰^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2,3}

First-principle calculation on the origin of the metallic conductivity of H-doped SrFeO₂

(School of Science Tokyo Univ.¹, JST-CREST², KAST³)

○Yuji Kurauchi¹, Hideyuki Kamisaka^{1,2}, Tsukasa Katayama¹, Akira Chikamatsu^{1,2},
Tetsuya Hasegawa^{1,2,3}

【序】 近年、固体の低温還元反応が発展しつつあり、新奇物質開発の強力な手法となっている。特に、金属酸化物中に多量の水素を導入し、酸水素化物を得る試みが注目されている。

最近片山らは CaH₂ を用いた低温還元反応により、SrFeO₂ 薄膜中に濃度 0.24 atom / unit cell の水素を導入することに成功した[1]。

SrFeO₂ は Fe 酸化物で無限層構造(図 1)が報告された初めての化合物であり[2]、超伝導母物質の SrCuO₂ との類推からも特異な電気伝導性の発現が期待されている。水素化により SrFeO₂ は絶縁体から金属へと転移するが、SrFeO₂ 結晶中の水素原子の位置や化学的状態を実験的に決定するのは困難であり、金属絶縁体転移を引き起こすメカニズムの詳細は不明となっている。実験データから推測されるキャリア電子濃度は水素濃度の 1/1000 程度であり[1]、ごく一部の水素しか電子放出に寄与していない。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、電子放出に寄与しない大部分の水素の化学的・物理的状態と、ごく微量存在する電子放出中心の特定を目標とした。

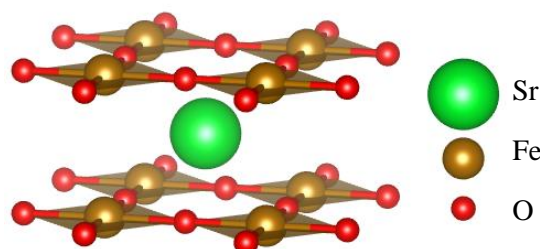


図 1 SrFeO₂ の結晶構造

【計算】 水素化で生じ得る欠陥として、(1) 格子間水素: H_i、(2) O サイト水素: H_o、(3) 酸素空孔: V_o を想定した。まずこれら欠陥の単独での振る舞いを調べるため、SrFeO₂ 単位セルから 2√2×2√2×4 セルを構築し、これに欠陥を一つ導入したモデル(欠陥モデル)で計算を行った。さらに、実験での水素濃度に対応するモデル(実濃度モデル)として、2×2×2 セルに H_i 或いは H_o を二つ導入したセルについても計算を行った。

計算ではソフトウェアパッケージ VASP (Vienna *ab initio* simulation package) を用い、最適構造、電子の状態密度を求めた。汎関数には GGA-PBE を利用した。SrFeO₂ では Fe の d 電子間に強いクーロン相互作用が働くため、オンサイトクーロン相互作用 U (= 4.5 eV) を付加した GGA+U 法を採用した。加えて、水素の電荷を Bader 電荷解析によって見積もった。

【結果と考察】 欠陥モデルの状態密度を計算したところ(図 2)、3 種類全ての欠陥で伝導体に電子が供給されるという結果を得た。格子間水素(H_i)は O-H 結合を形成した位置で最安定

であった。電荷解析は H_i がプロトン、 H_o がヒドリドである事を示唆した(表 1)。

実濃度モデルにおいては、水素原子は FeO_2 層の歪みを最小限抑えた配置(図 3a)で最安定となった。この安定構造では、 H_i は O-H 結合を形成せず FeO_2 層間に位置していた。状態密度(図 3b)より、実濃度においても H_o は伝導体に電子を注入する働きをする一方、安定配置の H_i は欠陥モデルと異なり伝導帯に電子を供給しないことが分かった。電荷解析は、実濃度モデルで層間に位置する H_i が、 H_o と同じくヒドリドである事を示唆した。

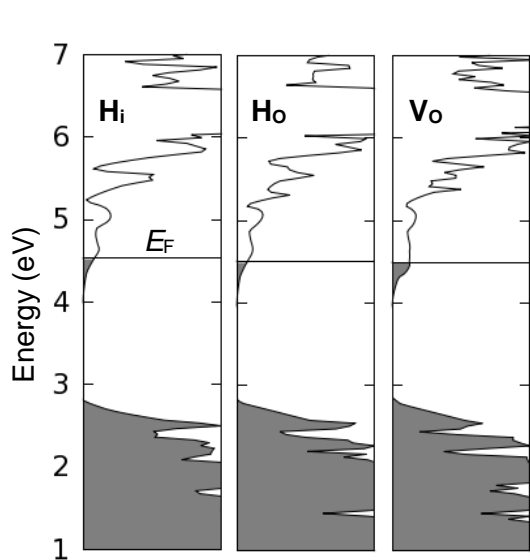


図 2 欠陥モデルの電子状態密度

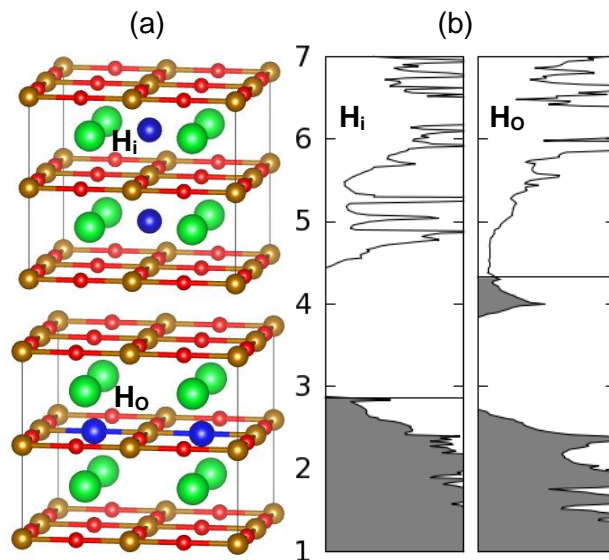


図 3 実濃度モデルにおける
(a) 最安定構造 (b) 電子状態密度

水素化 $SrFeO_2$ におけるこれら H_i , H_o , V_o の寄与を表 1 にまとめた。 H_o , V_o はいずれのモデルにおいても伝導帯に電子を放出しており、電子放出中心になりうると推測される。他方、大部分の H_i は、図 3(a) に示した安定配置を形成して電子放出に寄与せず、単独で存在する場合のみ電子放出中心になり得ると推測される。よって現実の水素化 $SrFeO_2$ に含まれる多くの不活性水素は、安定配置を取った格子間水素と見なすのが妥当であると結論できる。

当日の発表では、 $SrFeO_2$ と CaH_2 との反応を化学熱力学的に解析し、上記計算結果に更なる傍証を与える。

表 1 各モデルにおける H_i , H_o , V_o の寄与

	モデル	価数	電子状態密度への寄与
格子間水素 H_i	欠陥	+1.00	伝導体に電子注入
	実濃度	-0.48	不純物準位の形成・電子注入いずれも無し
O サイト水素 H_o	欠陥	-0.63	伝導体に電子注入
	実濃度	-0.59	同上
酸素空孔 V_o	欠陥	-	同上

[1] T. Katayama, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys., **47**, 135304 (2014)

[2] Y. Tsujimoto *et al.*, Nature, **450**, 1062 (2007).

1P058

PEDOT:PSS 膜の反射率測定

(兵庫県立大院・物質理¹、高輝度光科学研究センター²)

○西岡友輔¹、田島裕之¹、佐藤井一¹、池本夕佳²、森脇太郎²、木下豊彦²

Reflectance spectrum measurement for PEDOT:PSS films

(University of Hyogo¹; Japan Synchrotron Radiation Research Institute²)

○Yusuke Nishioka¹, Hiroyuki Tajima¹, Seiichi Sato¹, Yuka ikemoto²,
Taro Moriwaki², Toyohiko Kinoshita²

【序論】

PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) は様々な有機デバイスの電極やホール輸送層として広く利用されている。しかし、PEDOT:PSS 膜は吸湿性でありその特性が素子の性能に大きく関わるので、薄膜状態での物性を、分光測定を用いて調べようと考えた。一般に行われている測定方法・

解析法として例えばエリプソメトリーがあるが、広範囲の入射角で測定する必要があり試料面積がある程度大きくなければならない。また、試料が3次元的に等方であることも必要な条件である。バルク試料では反射率から Kramers-Kronig 変換を用いて光学定数を求めることができるが、薄膜試料においては基板からの反射光の影響を受けるためこれできない。このように、薄膜における分光測定・解析の手法を確立することが求められる。薄膜の分光測定が可能であれば、薄膜を用いたデバイスでの測定や、高濃度でドーブされた Si 基板から薄膜への電荷注入の観測といった応用も期待できる。本研究では分光測定を用いて薄膜の物性評価の方法を確立することを目的とし、その第1段階として、可視領域、近・中赤外領域、遠赤外領域を異なる装置で測定することで、より広い領域の反射スペクトルを得ることを目指した。

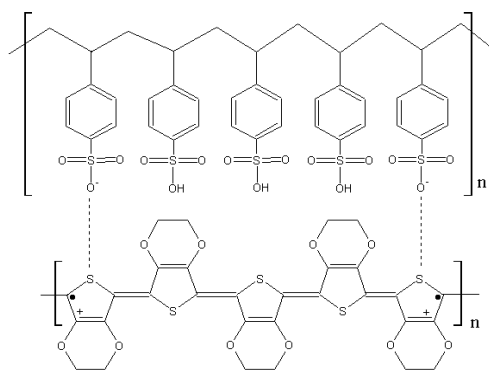


Fig. 1 PEDOT:PSS の構造

【実験】

PEDOT:PSS 水溶液 (Clevios P VP.Al 4083) を高抵抗 Si 基板 (1000Ωs 以上) 上に垂らし、スピコート法で膜を作製した。製膜後、溶媒を飛ばすために 105°C のホットプレートの上

に 15 分置いた。導電性が高い太陽電池用の PEDOT:PSS 水溶液 (Clevios HTL Solar) についても同様に膜を作製し、合わせて 2 つの試料を用意した。膜厚を AFM (Atomic Force Microscope) で測定したところ、Clevios P VP.Al 4083 で約 30nm、Clevios HTL Solar で約 55nm であった。

可視顕微分光・赤外顕微分光を用いて反射率の測定を行った。赤外領域について、近赤外～中赤外領域では検出器に MCT を使い測定した。遠赤外領域では検出器にシリコンボロメータを使い、放射光を用いて測定した。

【結果・考察】

Fig.2 に Si 基板の反射スペクトルを示す。250 cm^{-1} ～30000 cm^{-1} のデータであるが、250 cm^{-1} ～650 cm^{-1} は検出器にシリコンボロメータを用いたデータ、650 cm^{-1} ～4600 cm^{-1} は検出器に MCT を用いたデータ、4600 cm^{-1} ～30000 cm^{-1} は可視顕微分光で測定したデータである。

試料と基板の反射率の比を Fig.3 に示す。試料の反射率を R_{samp} 、Si 基板の反射率を R_{Si} としている。このデータについても、Fig.2 の場合と同様にしてデータを繋げている。3 つの条件で測定しているのもので、それぞれ入射角が違う可能性がある。しかし、これら 3 つのデータはほぼ繋がっていると見ることができ、この実験において入射角の違いについては考慮せずに解析を行うことができると考えている。特に、遠赤外領域では自由電子による吸収を観測できることが期待できる。今後、以上に加えて定量的な解析が必要であり、講演では解析結果を発表する予定である。

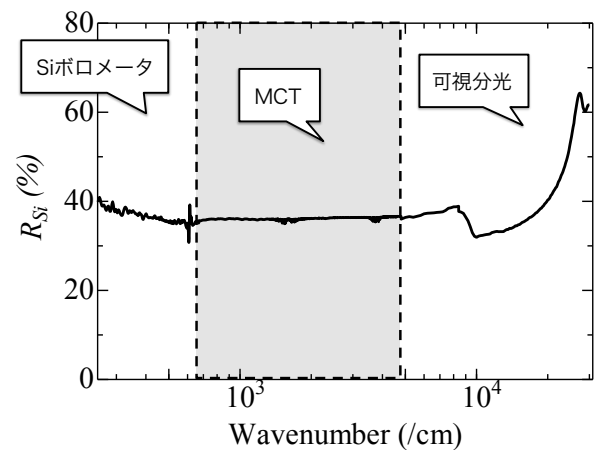


Fig. 2 Si 基板の反射スペクトル

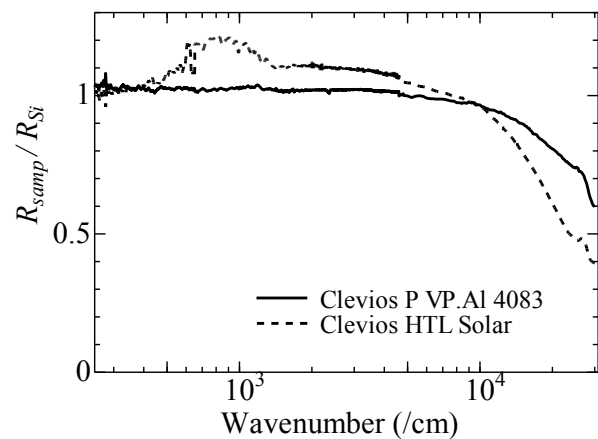


Fig. 3 試料と基板からの反射率の比

ジベンゾピロロピロールを用いた電荷移動錯体の構造と物性

(東工大院理工) ○藤末 智夏, 角屋 智史, 東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

Structure and physical properties of charge-transfer salts using dibenzopyrrolopyrrole

(Tokyo Institute of Technology) ○Chika Fujisue, Tomofumi Kadoya, Toshiki Higashino,

Tadashi Kawamoto, and Takehiko Mori

【序】 これまでに、当研究室では優れたトランジスタ材料である BTBT (benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene 図 1) を用いた電荷移動錯体(BTBT)₂PF₆ が高伝導、金属的伝導性を示すことを報告してきた[1]。このような半導体材料に由来する電荷移動錯体を研究する背景として、同一の有機分子がトランジスタ動作をし、かつ室温において高伝導な電荷移動錯体を形成することで作製できるセルフコンタクト有機トランジスタの開発がある[2]。そこで、BTBT と似た骨格をもちトランジスタ特性を示すことが報告されている [3]、DBPP (dibenzopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole) を用いて電荷移動錯体の開発を試みた。DBPP の酸化電位は $E_{\text{HOMO}} = 5.0 \text{ eV}$ なので、この分子は BTBT ($E_{\text{HOMO}} = 5.7 \text{ eV}$) よりも強いドナー性を示すことが分かる。また、この分子は酸化することで IDID (indolo[3,2-*b*]indole) のような弱いアクセプター ($E_{\text{LUMO}} = 4.0 \text{ eV}$) にもなる[4]。DBPP は PF₆ などの無機アニオンを用いて電界結晶成長を試したが、電荷移動錯体を得ることはできなかった。しかしながら、拡散法においてアクセプターにそれぞれ DMTCNQ (dimethyltetracyanoquinodimethane 図 1) と DMDCNQI (dimethyldicyanoquinonediimine 図 1) を用いて(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)を作成できた。構造解析の結果、どちらも交互積層構造を持つことが分かった。近年、交互積層型の電荷移動錯体は理論計算において、すると電子とホールの両方がキャリアとなるアンバイポーラートランジスタ特性を示す可能性が指摘されている[5]。実際、交互積層型構造をもつ電荷移動錯体の単結晶トランジスタにおいてアンバイポーラー特性が実現されている [6]。本研究では、電荷移動錯体(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)の薄膜トランジスタを作製し、その FET 特性を評価したので報告する。

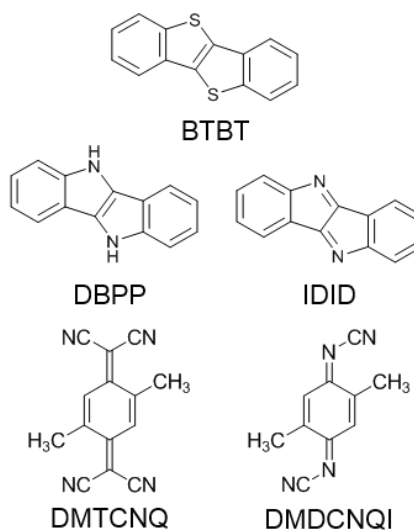


図1 分子構造

【実験】 ドナー分子 DBPP とアクセプター分子 IDID を既知の方法を用いて合成した[3,4]。IDID は安定性に欠け、トランジスタにも電荷移動錯体にも適応できなかった。H セルの 2 つの底にそれぞれ DBPP を 30 mg と DMTCNQ または DMDCNQI を 30 mg 入れ、溶媒としてアセトニトリルをゆっくりと滴下し、1 日間ほど放置したところ、それぞれ黒色針状結晶(DBPP)(DMTCNQ)と(DBPP)(DMDCNQI)を得た。X 線四軸型回折計を用いて室温の結晶構造解析を行った。SiO₂ 基板にアンバイポーラー特性の実現のために重要だと考えられるテトラテトラコンタン(TTC)を 20 nm 蒸着した。その後、活性層に(DBPP)(DMTCNQ) または(DBPP)(DMDCNQI)、電極として電荷移動錯体(TTF)(TCNQ) [(tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane)]を蒸着し、電極と活性層ともに電荷移動錯体で構成された有機薄膜トランジスタを作成し、FET 特性を調べた。

【結果と考察】 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造を図2に示す。構造は三斜晶系、 $P-1$ 、 $a = 6.899(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.655(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.670(5) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 70.09(5)$ 、 $\beta = 69.22(5)$ 、 $\gamma = 69.33(7)$ 、 $V = 489.5(7) \text{ \AA}^3$ 、 $Z = 1$ であり、結晶学的に独立な分子は DBPP 0.5分子と DMDCNQI 0.5分子、単位胞は DBPP 1分子と DMDCNQI 1分子から成る。分子は a 軸方向に平行にドナーとアクセプターが1分子ずつ交互にスタックしている交互積層型構造であることが分かった。

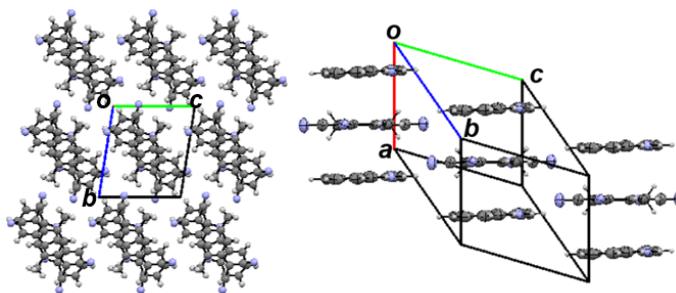


図2 (DBPP)(DMDCNQI)の結晶構造

XRD測定の結果から算出した格子面間隔 d は 8.78 \AA となった。この d 値は(DBPP)(DMDCNQI)の単位格子の b 軸と良い一致を示している。したがって、活性層は ac 面を基板と平行にして層状に成長していることが推測できる。FET 特性評価の結果(図3, 4)より、この電荷移動錯体は電子とホールの両方がキャリアとして機能するアンバイポーラー特性を示すことが分かった。ホールと電子の移動度はそれぞれ $\mu_e = 6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\mu_h = 6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。更に、このデバイスは、大気下でも安定に動作することが分かった。そこで、作成したトランジスタを放置し、数日おきに伝達特性を測定することによって、ホールと電子それぞれの移動度の時間依存性を評価した。結果として、ホールよりも、電子の移動度の方が時間経過とともに劣化しやすい、すなわち、トラップが増加しやすいことが分かった(図5)。また、時間が経過するにつれて閾値電圧が右側にシフトしていることが分かった。このことから、ホールよりも電子輸送に関するトラップが増加しやすいということが示唆できる。

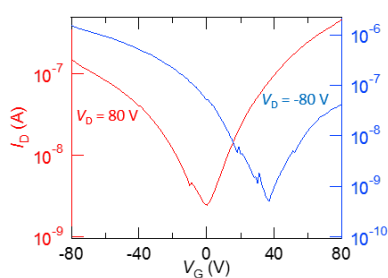


図3 伝達特性

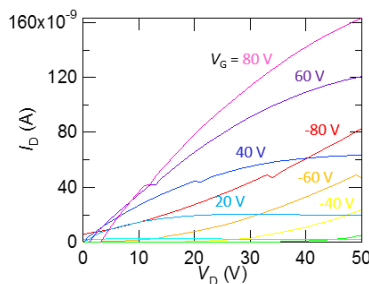


図4 出力特性(n-type)

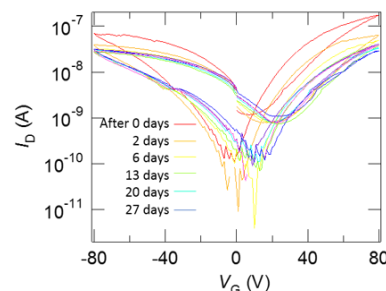


図5 FET特性の時間依存性

【文献】

- [1] T. Kadoya, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17818 (2013).
- [2] (a) S. Tamura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 063305 (2013). (b) S. Tamura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 023301 (2014). (c) T. Kadoya, et al., *submitted*.
- [3] L. Qui, et al., *Chem. Commun.*, **48**, 12225 (2012)
- [4] S. Hünig, et al., *Liebigs Ann. Chem.*, 1090 (1976)
- [5] L. Zhu, et al., *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 14150 (2014).
- [6] Y. Takahashi, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073504 (2006).

ペリレン単結晶を用いた電界効果型トランジスタ

(兵庫県立大院・物質理) ○有馬 駿介, 佐藤 井一, 田島 裕之

Field effect transistors using perylene single crystals

(University of Hyogo) ○Shunsuke Arima, Seiichi Sato, Hiroyuki Tajima

【序論】有機薄膜トランジスタは、エレクトロニクスへの応用という観点から盛んに研究されているが、一方で、半導体・絶縁体物質への物理的キャリア注入という観点からも興味深い存在である。また、有機半導体デバイスの多くは真空蒸着法やフォトリソグラフィ法といった手法で電極が作製されてきた。本研究では、微笑単結晶を用いたトランジスタにおける容易な電極作製手法としてグラファイトペーストとマニピレータを用いた機械的な電極形成を試みた。また、ペリレン単結晶を用いた薄膜電界制御型トランジスタを作製し、電流電圧特性を調べた。

【実験】ペリレン粉末はトルエン溶液に飽和するまで溶解させた。熱酸化膜処理した高濃度ドーピングシリコン基板上に、このペリレン飽和溶液を滴下し、溶媒の自然蒸発による再結晶法により、ペリレン単結晶を基板上で成長させた。この単結晶上にソースおよびドレイン電極をグラファイトペーストで形成した (Fig.2)。得られた結晶はいずれも薄く平坦であった。作製した結晶の形態はレーザー顕微鏡を用いて評価した。測定試料は窒素充填したセルに封じ、ドレイン電流、ゲートリーク電流を、デジタルエレクトロメーターを用いて室温で同時測定した。

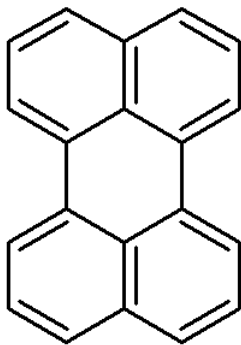


Fig.1 ペリレンの分子構造式

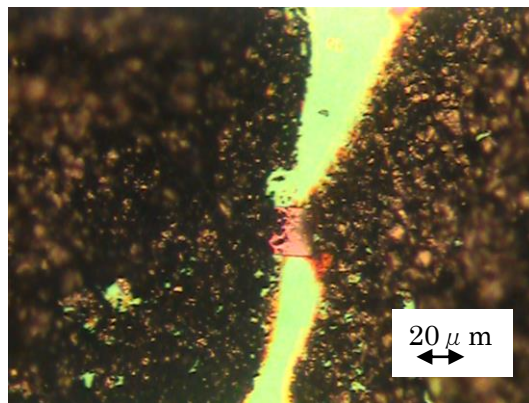


Fig.2 グラファイトペースト電極を取り付けたペリレン単結晶

【結果】 Fig.3～5にはゲート電圧を印加して測定したドレイン電流のドレイン電圧依存性を示す。図からわかるように電流電圧特性には大きな試料依存性が観測された。Fig.3に示した試料では飽和する挙動がみられないのに対して、Fig.4に示した試料では飽和の挙動がみられる。またFig.5ではドレイン電流が電圧上昇時と下降時で大きく挙動が異なる。これは、時間の経過による電流値の減少に影響していると考えられる。この時間経過による電流減少は接合界面でのトラップにキャリアが蓄積しているためだと考えられる。また、線形領域の電流電圧特性から移動度を見積もると、Fig.3～5の試料の移動度はそれぞれ、 $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、 $5.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、 $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。Fig.4の飽和領域での移動度は $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ であった。Fig.6にはFig.5の試料に光を照射したときの、光強度によるドレイン電流の変化を示している。初期段階にみられるドレイン電流の減少は上で述べたようにトラップへのキャリアの蓄積によると考えられる。この影響のため正確な測定が困難になっているが、光照射によるキャリア数の増加によりドレイン電流が増していることがわかる。

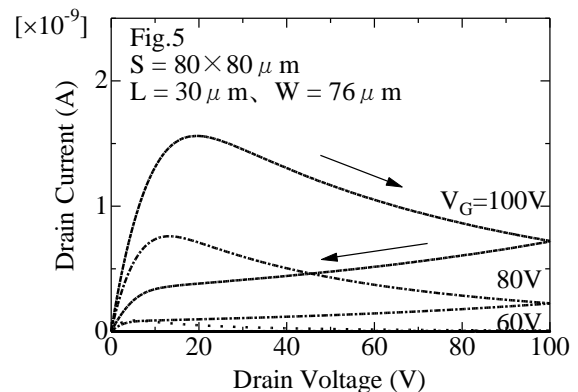
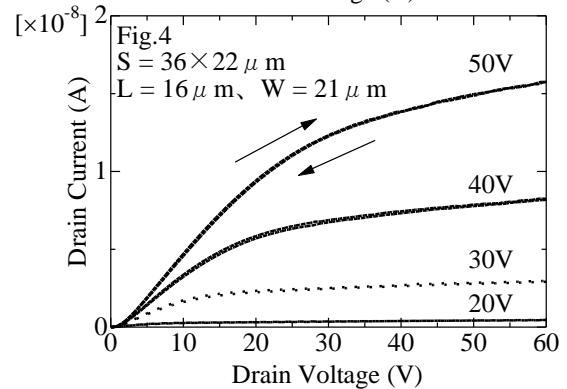
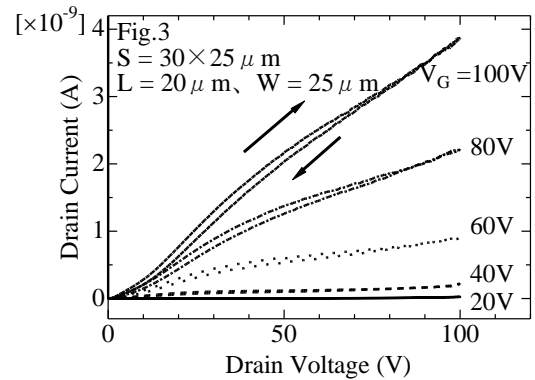


Fig.3,4,5 ペリレン単結晶 FET の電流電圧特性

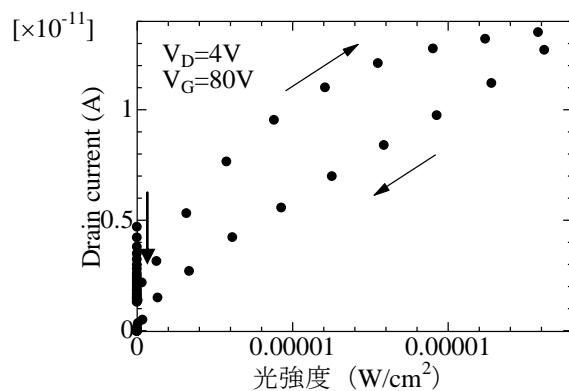


Fig.6 Fig.5 のペリレン単結晶 FET についての光強度変化