

Ni-dmit 錯体の高い光伝導の光応答機構

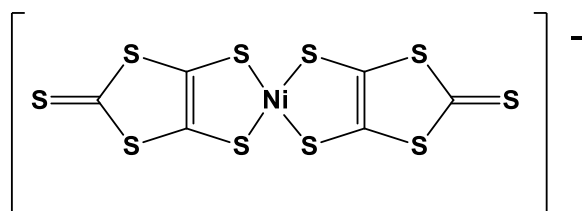
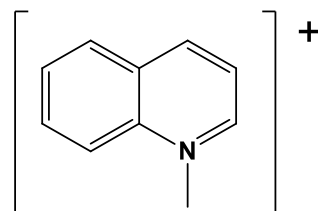
(愛媛大・院理工) ○長山直樹、小原敬士、山本 貴、内藤俊雄

Mechanism of Large Photoconductivity of Ni-dmit Complexes

(Ehime Univ.) ○Naoki Nagayama, Keishi Ohara, Takashi Yamamoto,
Toshio Naito

[序論]

我々は光による分子性結晶の伝導性と磁性の制御を試みている。特に、安定なラジカルイオンになるジチオレン錯体と感光性を有する芳香族アミン誘導体とからなる電荷移動錯体に注目している。それらの系の中でも図 1 と図 2 で示した $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ($\text{NMQ} = N\text{-methyl quinolinium}$, $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato}$) は、紫外線 (375 nm) に選択的に応答し、電流値が未照射のときに比べて 880 倍 (200 K) 増大することを報告した[1]。また、電流値が光強度に対して三次関数的に増大することも報告した[1]。ある特定の波長に選択的に応答することや、光強度に対して三次関数的に電流値が増大することは従来の光伝導体にはない特徴である。そのため、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光伝導メカニズムは興味深い。今回は、光を照射した部分と端子間の距離を変えて光伝導度の測定を行い、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光伝導メカニズムについて考察した。

図 1. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 図 2. NMQ^+

[結果と議論]

電気伝導度の測定は直流二端子法で一定電圧 (10 V) を掛けて行った。その際、図 3 で示したように結晶上の電極間の距離 (L) は結晶の大きさや金ペーストの付け方によって任意の値に調節した。この際、未照射の段階で (L) を変えても、活性化エネルギー E_a (≈ 0.28 eV) と比抵抗 ($\approx 2 \times 10^5 \Omega \text{cm}$, RT) は変わらないことを確認した。その距離 (L) と照射した光の直径 ($2r$) の差 ($L - 2r \equiv d$) を変えたところ、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光電流の値が変化した。

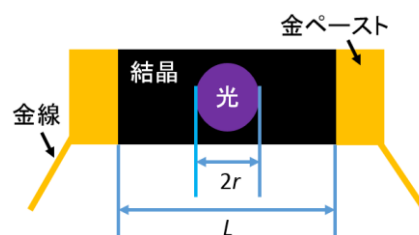


図 3. 測定サンプルの模式図

次に、 d を変化させ、それぞれの値での光強度 (I_0) 依存性を測定した (図 4)。その結果、光電流 (I_{ph}) の値は (式 1) に従って増大していくことがわかった。ここで I_{dark} は暗電流である。

$$\frac{I_{ph}}{I_{dark}} = aI_0^2 + bI_0 + c \cdots \text{(式 1)}$$

定数項 c は $d (=L-2r)$ の値に無関係に、ほぼ正確に 1.0 となった。これは得られた実験結果と (式 1) を仮定した解析によって、暗電流と光電流の切り分けが矛盾なくされていることを意味する (後の図 5 も参照)。さらに、(式 1) の係数の d に対する依存性を調べた (図 5)。その結果、 I_0 に関し高次の係数ほど、 d に大きく依存することが判明した。1 つの関数で統一的に説明できることから、 d の値に関係なく光伝導のメカニズムは共通であると示唆される。 d の値によって観測される光電流が変化した理由は、 d の値が大きい場合、光で生じたキャリアが電極に到達するまでに緩和してしまうためと考えられる。そこで、照射時と未照射時の電流値の比 (I_{ph}/I_{dark}) を d に対してプロットした (図 6)。これに対して以下の (式 2) のような指数関数を仮定したところ、うまくフィットできた。

$$\frac{I_{ph}}{I_{dark}} = y_0 + A \exp\left(\frac{-d}{\tau}\right) \cdots \text{(式 2)}$$

(y_0 : offset, A : Amplitude, τ : I_{ph}/I_{dark} の値が $1/e$ 倍に減衰する距離 [mm])
 d の増加とともに指数関数的に光電流が減衰していることがわかる。

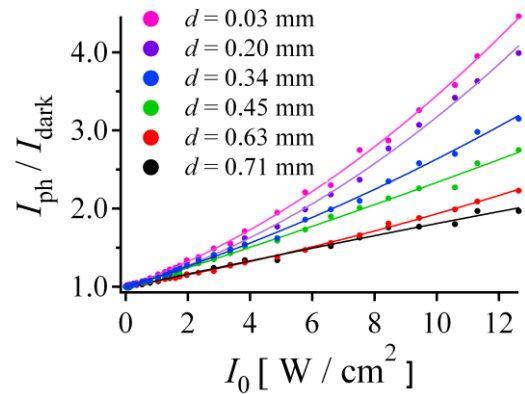


図 4. 光電流の光強度依存性
 プロット: 実測値, 実線: 近似曲線 (式 1)
 (298 K, 光の波長: 375 ± 5 nm)

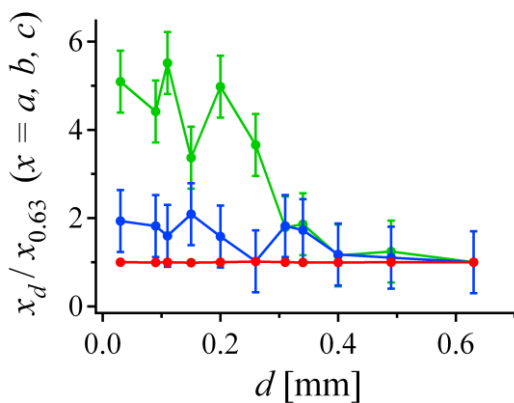


図 5. (式 1) の係数と d の関係
 縦軸は係数 x ($x = a, b, c$) を $d = 0.63$ mm のときの x で規格化した値
 (緑: a , 青: b , 赤: c)

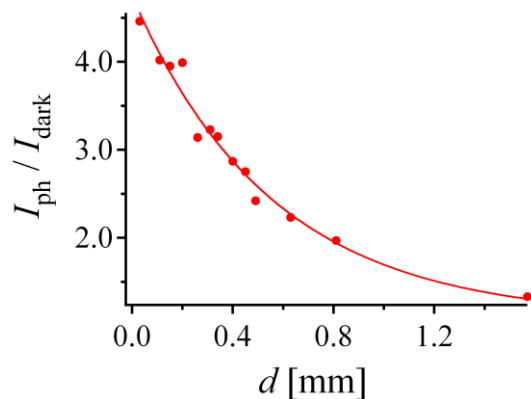


図 6. 光応答と d の関係
 プロット: 実測値
 実線: (式 2) に基づく近似曲線
 (298 K, 光強度: 12.6 W/cm²)
 ($y_0 = 1.08, A = 3.65, \tau = 0.56$ mm)

[結論]

d の値に関係なく、光電流の光強度依存性は (式 1) に従うことがわかった。そして (式 1) の係数 a, b は d に対して異なる依存性を示した。今後、温度を変えて同様の実験を行い、光伝導のメカニズムについてさらに議論していく予定である。

[参考文献]

- [1] T. Naito, N. Nagayama et al., Eur. J. Inorg. Chem., DOI: 10.1002/ejic.201402035(2014).

極性アクセプタ分子からなる電荷移動錯体結晶の 構造相転移と誘電応答

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

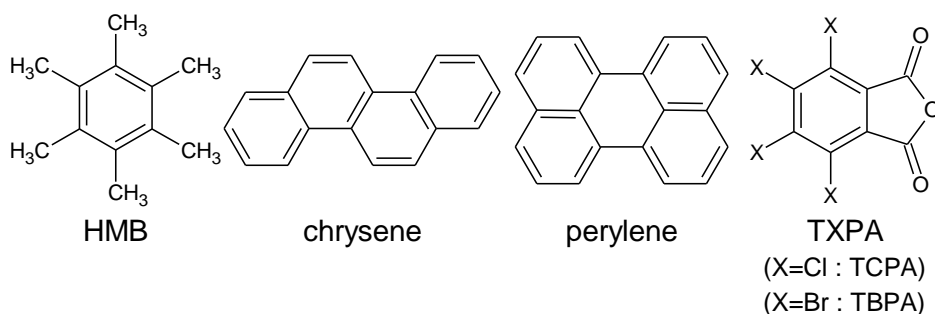
○大谷将基¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Structural phase transitions and dielectric response of charge-transfer complex crystals of polar acceptor molecules

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

○Masaki Ohtani¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序論】 電荷移動錯体 (CT 錯体) とは, 電子供与体 (ドナー) から電子受容体 (アクセプタ) への電荷移動を伴ってできる分子間化合物である. その中でも, π 共役系有機分子で構成される CT 錯体結晶については, 構造, 物性について多くの研究が行われている. 特に, 平面構造をもつ分子を用いた交互積層型構造の結晶では, 積層面内で分子が回転運動する例が数多く知られている. 私たちはこれまで, 回転運動する分子として極性分子であるテトラハロ無水フタル酸 (TXPA) に注目して研究を行ってきた. TXPA は多くのドナー分子と CT 錯体を形成するアクセプタ分子である. 平面構造をもつため交互積層型の CT 錯体結晶中で面内回転することが予想される. つまり, TXPA を含む CT 錯体結晶は TXPA の運動に伴う極性方向の変化によって, 交流電場に対して誘電応答を示すことが期待できる. 本研究では, TXPA を用いた CT 錯体結晶を作製し, 相転移に伴う構造と誘電的性質の変化について検討した.



【実験】 ドナー分子として, hexamethylbenzene (HMB), chrysene, perylene を用い, アクセプタ分子であるテトラクロロ無水フタル酸 (TCPA) およびテトラブromo無水フタル酸 (TBPA) と溶液中で錯形成させ, 再結晶法により HMB-TCPA, HMB-TBPA, chrysene-TCPA, perylene-TBPA の結晶を得た. それぞれの結晶について単結晶 X 線構造解析, DSC 測定, 誘電率測定を行った.

【結果と考察】 X線構造解析の結果より、いずれの結晶も交互積層型の構造を持つことがわかった。また、160–400 Kの温度範囲でのDSC測定によって、perylene-TBPAは268 Kに相転移点をもつことがわかった。

高温相である300 Kでのperylene-TBPAの構造（空間群 $P\bar{1}$ ）では、単位格子あたりにperyleneおよびTBPAが1分子ずつ存在し、両方の分子が結晶学的な対称心の上に位置していた（図1）。TBPAは乱れのある構造として観測され、180°反転した2つの配向を1:1の割合でとることで結晶学的な対称性を保っていた。一方、低温相である90 Kでの構造では、peryleneおよびTBPAは単位格子あたり2分子ずつ存在し、peryleneのみが対称心上に存在していた（図2）。TBPAの配向の乱れはなくなり、定まった配向を持つことがわかった。TBPAは結晶中で交互に逆向きの配向をとることで、結晶全体としては極性をもたない空間群 $P\bar{1}$ として観測された。

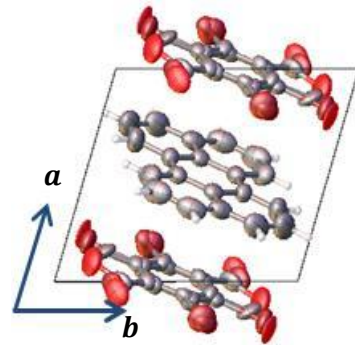


図1 perylene-TBPA (300 K) の結晶構造

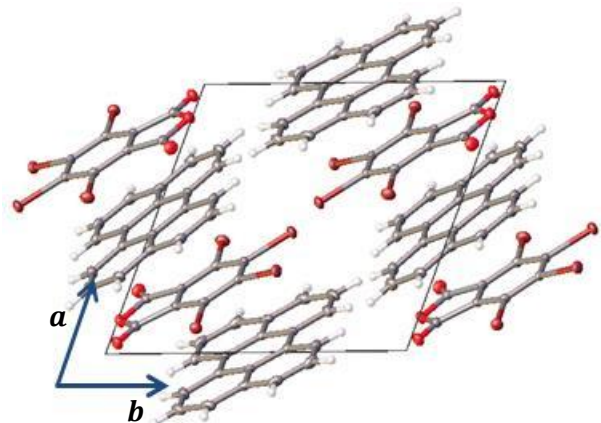


図2 perylene-TBPA (90 K) の結晶構造

chrysene-TCPAの結晶には、300 Kにおいて、TCPAにperylene-TBPA中のTBPAと同様の配向の乱れが観測された。また、HMB-TCPA、HMB-TBPAの結晶には、300 K、90 KともにTXPAに乱れは観測されなかった。

さらに、HMB-TBPA、chrysene-TCPA、perylene-TBPAの単結晶について積層軸と垂直な方向の誘電率の温度変化を測定した。構造に乱れの見られなかったHMB-TBPAには温度による変化は観測されなかった。一方でTXPAに乱れが観測されたchrysene-TCPA、perylene-TBPAでは、周波数に依存した変化を示すことがわかり、perylene-TBPAには相転移に対応する不連続な変化が観測された（図3）。これらの結果は、結晶中のTXPAの面内回転によって誘電応答が生じたことを示している。また、誘電率の虚数部には極大となる温度が存在した。極大となる周波数は極性分子の運動の速さと相関があることが知られている。perylene-TBPAについては室温付近（293 K）で100 kHzのプロットが極大となるため、この結晶における室温でのTBPAの回転運動の速度は100 kHz程度であることがわかった。

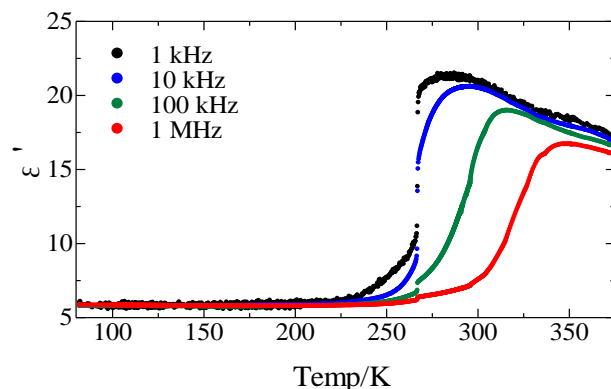


図3 perylene-TBPAの誘電率（実数部）

配位高分子におけるイミダゾリウム系カチオンの伝導機構の解析

(京大院・工¹, JST-さきがけ², 京大 iCeMS³)○荻原 直希¹, 堀毛 悟史^{1,2}, 犬飼 宗弘³, 北川 進^{1,3}Ion conductive mechanism of imidazolium cation
in coordination frameworks

(1 Kyoto Univ., Grad. Eng.; 2 JST-PRESTO; 3 Kyoto Univ., WPI-iCeMS)

○Naoki OGIWARA¹, Satoshi HORIKE^{1,2}, Munehiro INUKAI³, Susumu
KITAGAWA^{1,3}

【序】

金属イオンと架橋配位子から自己集合的に組み上がる配位高分子 (Coordination Polymer, CP または Metal-Organic Framework, MOF) は多彩な構造を取り、設計性に優れた結晶性の固体材料である。これらの結晶構造をうまく制御し、イオン伝導サイトを内包させることにより、新たな固体イオン伝導体を合成することができる。

これまでに我々のグループでは CP の結晶構造中に、イミダゾリウム系カチオン一種であるプロトン化されたイミダゾール¹やベンズイミダゾール²を取り込むことにより、120 °C 以上の温度領域、無加湿で働くプロトン伝導体を合成している³。これらの伝導機構についてイミダゾールを内包する CP を例として考えると、結晶構造中でイミダゾールが回転運動を行い、それに伴いプロトン伝導を行う (Figure 1)。これにより高いイオン伝導性を実現している。このように固体中でのプロトン伝導挙動は深く研究されており、プロトンキャリアの運動性と配置を工夫すればプロトン伝導性を示すことがわかっている。その一方で、よりサイズの大きなイオンを CP 中で流した例はほぼなく、その伝導挙動は未だよくわかっていない。

そこで本研究ではイオン液体を用いたソルボサーマル合成により、CP 構造中にサイズの大きなイミダゾリウム系カチオンを入れ込むことによって、このイミダゾリウム系カチオンが固体中でどう振る舞うか、その伝導機構の解析を行った。

【実験】

HSO_4^- をアニオン種に有するイミダゾリウム系イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ($[\text{HSO}_4][\text{EMIm}]$) と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を DMF 中 60 °C で加熱することにより、配位高分子 $[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$ (**1**) の結晶を得た。**1** の X 線、固体 NMR、TG/DSC、電子顕微鏡、誘電測定を行うことにより、構

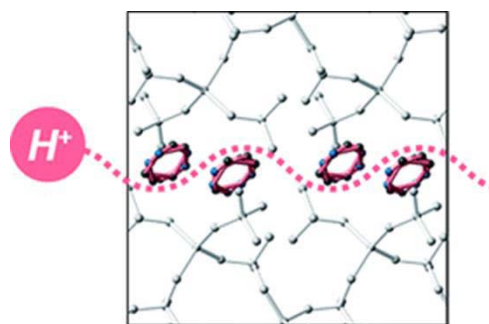


Figure 1 プロトン化されたイミダゾールを内包する CP の伝導機構。

造の同定、安定性、伝導特性の評価を行った。

【結果と考察】

-40 °C における X 線構造解析により、**1** は Zn^{2+} と SO_4^{2-} によるアニオン性一次元鎖構造を形成し、EMIm⁺がその周りに密に配置された構造であった(Figure 2a)。また **1** は TG、DSC より 270 °C まで結晶構造が変化なく安定であることが確認された。交流インピーダンス法により窒素雰囲気下、**1** の伝導度を測定したところ、240 °C にて $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度であった。伝導機構を解明するため 160 °C において単結晶 X 線構造解析を行ったところ大きなディスオーダーは見られず、平均構造としての変化は確認されなかった(Figure 2b,c)。一方、¹H MAS NMR 測定により 170 °C において高い運動性を有する EMIm⁺ が観察されたことから(Figure 2d)、結晶中に EMIm⁺ の点欠陥が相当量存在し、欠陥近傍の一部の EMIm⁺ が高い運動性を有することによって伝導が発現していることが示唆される。また伝導を担う欠陥量の制御によってイオン伝導度の向上が確認されており、この機構の詳細も合わせて報告する。

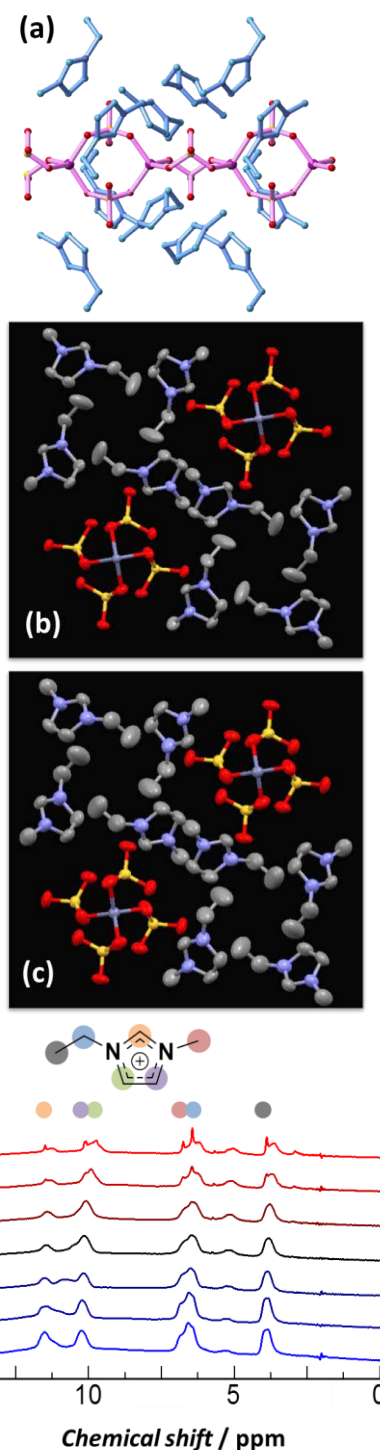


Figure 2 (a) a 軸から見た **1** の結晶構造。(b) -40 °C, (C) 160 °C における **1** の結晶構造。(d) **1** の ¹H MAS NMR の温度依存性。

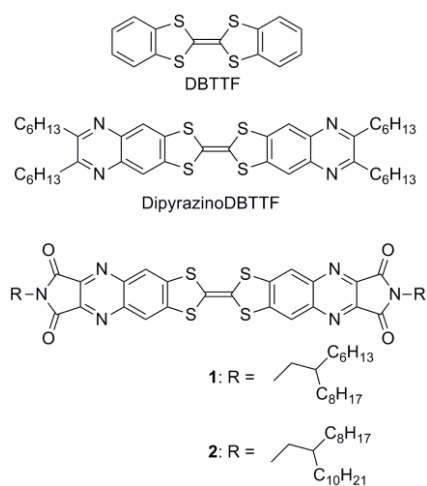
【引用文献】

- 1) Horike, Umeyama, Inukai, Itakura, Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7612.
- 2) Umeyama, Horike, Inukai, Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11345.
- 3) Horike, Umeyama, Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376.

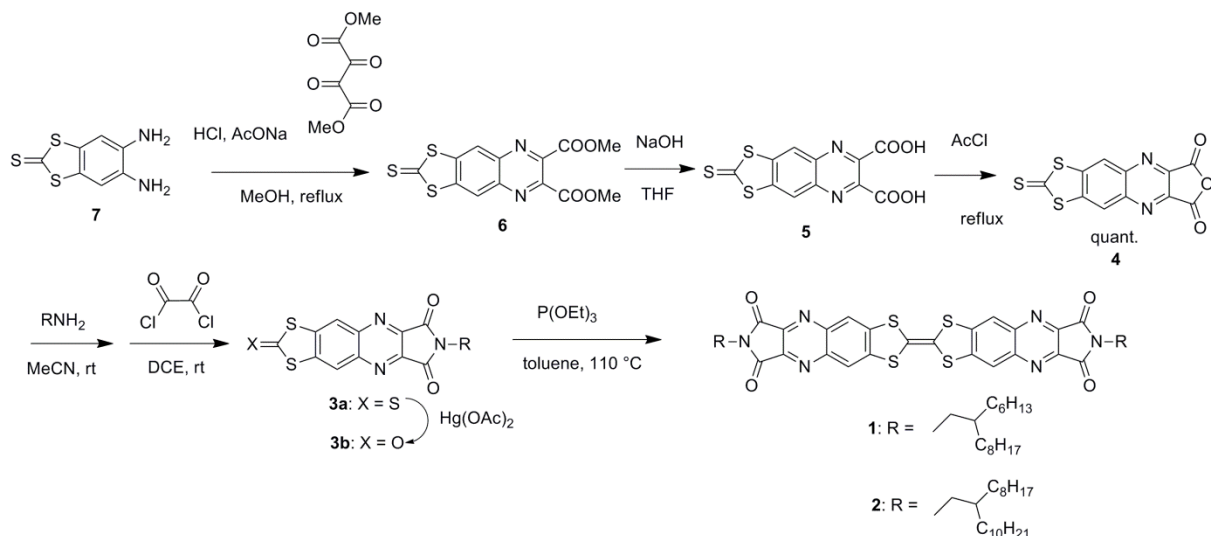
キノキサリンジイミド骨格を縮合したジベンゾ TTF アクセプターの 合成と BHJ 型太陽電池への応用

(東工大院理工) ○芦沢実、長谷川司、鴻巣裕一、日吉淳也、川内進、松本英俊
(Tokyo Institute of Technology) ○Minoru Ashizawa, Tsukasa Hasegawa, Yuichi Konosu,
Jun-ya Hiyoshi, Susumu Kawauchi, Hidetoshi Matsumoto

【序】ジベンゾテトラチアフルバレン(DBTTF)は、有機電界効果トランジスタの活性層として p 型特性を示すことが報告されている[1]。また DBTTF のベンゼン環をピラジン環で置換した TTF 誘導体や、ハロゲン原子を導入した TTF 誘導体は p 型及び n 型特性を示す[2]。我々は拡張されたパイ電子系に由来する自己組織化と電子デバイス応用を念頭に置き、ピラジン環を縮環した p 型の DipyrazinoDBTTF を合成し、その電子構造と結晶構造について明らかにしてきた[3]。今回 p 型から n 型への極性転換を目指し、DBTTF にキノキサリンイミド骨格を縮合した **1** 及び **2** を合成した。これらの新規 TTF 誘導体の基礎物性を明らかにし、バルクヘテロジヤンクション型太陽電池のアクセプター分子として応用したので報告する。



【結果と考察】**1** 及び **2** の合成を Scheme 1 に示す。出発物質のジアミノ体 **7** を塩酸塩とした後、ピラジン縮環したジエステル体 **6** を得た。このジエステル体 **6** をアルカリで処理してジカルボン酸 **5** とした。この後、酸無水物 **4** を経てアルキルアミンと反応させ、オキサリルクロリドで処理して、鍵となる中間体であるイミド体 **3** を合成した。チオケトン体 **3a** をケトン体 **3b** に変換した後、トルエン、トリエチルホスファイト中、カップリング反応を行うことで目的化合物 **1** 及び **2** を合成した。直鎖アルキルを導入したイミド体 **3** を合成したが、カップリング反応を行った後の



Scheme 1. Synthesis of **1** and **2**.

生成物の溶解性が乏しく精製が困難であった。一方分岐アルキル鎖を持つ **1** 及び **2** は種々の有機溶媒に可溶で、溶液プロセスによる製膜が可能である。

合成した **1** と **2**、また比較として DipyrazinoDBTTF の酸化還元特性と光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も TTF 骨格に由来する可逆的な 2 段階の酸化波を示した。DipyrazinoDBTTF に対して、イミド骨格を持つ **1** と **2** の第一酸化電位の値は約 0.4V 高電位側へシフトし、Fc/Fc⁺の半波電位を基準としてオンセット値から見積もった **1** と **2** の HOMO 値は約 0.3V 低いことがわかった。また **1** と **2** は不可逆な 1 段階の還元波を示した。これらの結果は、電子吸引性のイミド骨格の導入によって HOMO 値及び LUMO 値はともに低下することを示唆している。さらに DipyrazinoDBTTF と比べて、紫外可視吸収における吸収極大波長は大きく長波長領域へシフト (約 120 nm) することがわかった。最大吸収端から見積もられるエネルギーギャップは、DipyrazinoDBTTF が 2.48 eV であるのに対して **1** と **2** が約 1.90 eV であり、イミド骨格の導入による **1** と **2** の狭バンドギャップ化が示された。

Table 1. 酸化還元^a及び光学特性^b

Compound	$E_{ox1}^{1/2}$ (V)	$E_{ox2}^{1/2}$ (V)	E_{red1} (V)	E_{HOMO} (V)	E_{LUMO} (eV)	$E_{g,CV}$ (eV)	λ_{abs} (nm)	$E_{g,op}$ (eV)
DipyrazinoDBTTF	0.52	0.96	-0.96	-5.00			432	2.48
1	0.91	1.18	-1.15	-5.27	-3.59	1.68	552	1.88
2	0.93	1.19	-1.09	-5.28	-3.57	1.71	549	1.89

^aVersus Ag/AgNO₃ in CH₂Cl₂ with 0.1 M n-Bu₄NPF₆, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs⁻¹, where Fc/Fc⁺ redox couple is 0.25 V. ^bMeasured in 10⁻⁵ CHCl₃ solution, $E_{g, opt}$ was estimated from the absorption band edge.

バルクヘテロジャンクション型の太陽電池のアクセプター分子には、一般的にフラーレン誘導体が用いられる。我々は **1** と **2** の比較的低い LUMO 値と塗布法からの分子の自己組織化に着目し、**1** と **2** をバルクヘテロジャンクション型太陽電池のアクセプター分子に用いた素子を作成した。ドナー分子にポリチオフェン(P3HT)を用いてその特性を調べたところ、**1** を用いた素子は変換効率 0.1% ($V_{oc} = 0.46$, $J_{sc} = 0.53$ mA/cm², FF = 0.42) を示した。素子作成条件の検討を行い、分子構造と薄膜物性との相関について報告する予定である。

References

- [1] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 012110.
- [2] Naraso, J. Nishida, D. Kumai, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9598.
- [3] Crystal data for DipyrazinoDBTTF: C₄₂H₅₆N₄S₄, Mw = 745.17, monoclinic, space group P2₁/c, $a = 19.248(9)$, $b = 5.406(3)$, $c = 20.195(10)$ Å, $\beta = 95.833(14)^\circ$, $V = 2090.6(17)$ Å³, $Z = 2$, 5278 reflections used. $R = 0.0724$, $R_w = 0.0820$.

2,6-ジアミノピリジンおよび2-アミノピリミジンと

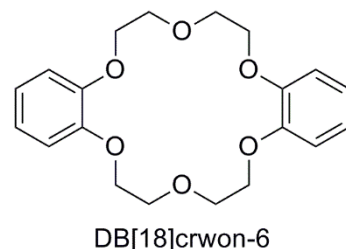
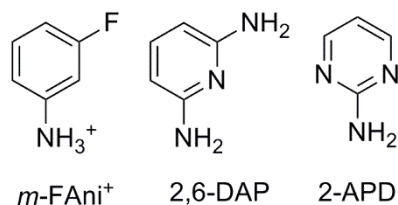
クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオン結晶の誘電応答

(北大電子研¹・北大院環境科学²・東北大多元研³) ○久保和也^{1,2}・劉尊奇¹・
山田晃弘²・野呂真一郎^{1,2}・芥川智行³・中村貴義^{1,2}

Structure and Dielectric Properties of Supramolecular Cation Crystals Composed of 2,6-Diaminopyridine or 2-Aminopyrimidine and a Crown-Ether Derivative

(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University¹; Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University²; Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³) KUBO, Kazuya^{1,2}; LIU, Zun-qi¹; YAMADA, Akihiro²; NORO, Shin-ichiro^{1,2}; AKUTAGAWA, Tomoyuki³; NAKAMURA, Takayoshi^{1,2}

【背景】我々は、(*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6) (*m*-FAni⁺ = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) 超分子ローター構造の flip-flop 運動による、秩序-無秩序型の分子性強誘電体の開発に成功した[1]。一方、分子内に複数のプロトン受容部位をもつ分子を用いても、結晶内での分子内あるいは分子間のプロトン移動に基づく強誘電性発現が可能である。例えば、diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)のモノプロトン化体結晶では、隣接 DABCO 分子間でプロトン移動が起こり、その結果 306K にピークを持つ大きな誘電応答を示す[2]。プロトン受容部位を複数有する超分子カチオンローター構造を用いることで、複数の極性反転機構をもつ分子性強誘電体を作製できる可能性がある。本研究では、ローター分子として 3 カ所のプロトン受容部位をもつ 2,6-ジアミノピリジン (2,6-DAP) および 2-アミノピリミジン (2-APD)に着



目し、それぞれのモノプロトン化体と DB[18]crown-6 からなる超分子カチオン結晶 (2,6-DAP-H⁺)₂(DB[18]-crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂(acetone) (1) および (2-APD-H⁺)(DB[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂](acetone) (2)を合成し、これらの構造と誘電性について検討した。**【結果と考察】**結晶 1 と 2 の 300K における a 軸方向からみた結晶構造を図 1 に示す。結晶 1 と 2 の晶系および空間群はそれぞれ、triclinic, *P*-1 および monoclinic, *P*2₁/*c* である。結晶 1 の非対称単位には、2-APD-H⁺の 1 分子および 0.5 分子が二つ、[Ni(dmit)₂]₂の 1 分子および 0.5 分子が二つ、DB[18]crown-6 が 2 分子、アセトン 1 分子が存在した。また、結晶 2 は、結晶学的に独立な 1 分子の 2-APD-H⁺、2

分子の DB[18]crown-6、1 分子の [Ni(dmit)₂]、およびアセトン 1 分子から構築されていた。結晶 **1** と **2** とともに、カチオン層とアニオン層が交互に積層しており、その積層方向は、それぞれ $b+c$ 軸および c 軸方向であった。

結晶 **1** のカチオン層内では、2-APD-H⁺ と DB[18]crown-6 が $b-c$ 軸方向に交互に積層し一次元的なカラム構造を形成していた。カラム内では、2-APD-H⁺ が V 字型および逆 V 字型の DB[18]crown-6 にそれぞれ包接された 2 種類の超分子カチオン A と B が形成していた。超分子カチオン A および B における最短の N_{amine}-H \cdots O 距離はそれぞれ 2.97 Å および 3.02 Å であった。従って、2 カ所のアンモニウム基いずれにおいても水素結合が形成可能である。超分子カチオン B では、2-APD-H⁺ のアンモニウム基にディスオーダーが見られた。

結晶 **2** のカチオン層は、1 分子の 2-APD-H⁺ が N-H \cdots O 間の水素結合を介して 2 分子の V 字型 DB[18]crown-6 に包接された超分子カチオン (2-APD-H⁺)(DB[18]crown-6)₂ から形成されていた。最短の N_{aromatic}-H \cdots O および N_{amine}-H \cdots O 距離は 2.88 Å および 2.96 Å であり、いずれにおいても水素結合の形成が示唆された。

結晶 **1**、**2** におけるカチオンの分子運動を見積もるため、restricted Hartree-Fock 法による回転ポテンシャル計算を行ったところ、結晶 **1** のカチオン B について、面内回転運動および振り子運動の可能性が示唆された。結晶 **1** の a 軸方向での誘電率温度依存性測定では、150 K から 300 K にかけて周波数依存性を伴う顕著な誘電率の上昇が見られた。さらに 150 K から 250 K 付近の領域では、誘電率の温度依存性に肩が観察された。これらの応答は、それぞれ分子回転およびプロトン移動に起因している可能性がある。一方、結晶 **2** では、誘電率に温度依存性はほとんど見られなかった。

【参考文献】

- [1] T. Akutagawa *et al.*, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 342.
 [2] T. Akutagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 291.

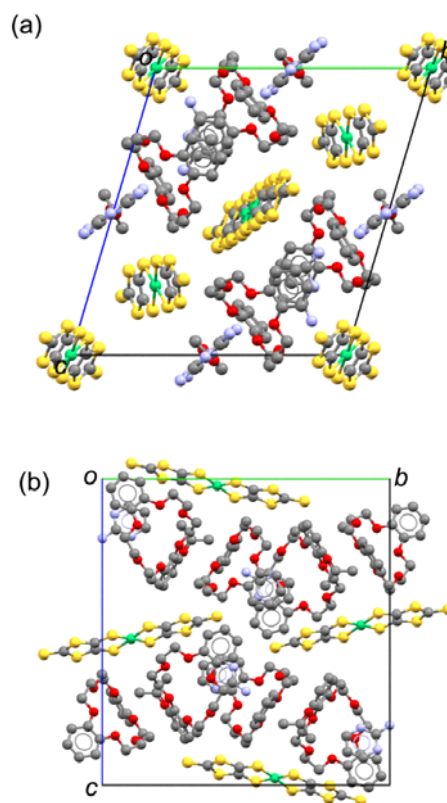


図 1 結晶 (a) **1**、(b) **2** の 300K における a 軸方向から見た結晶構造。

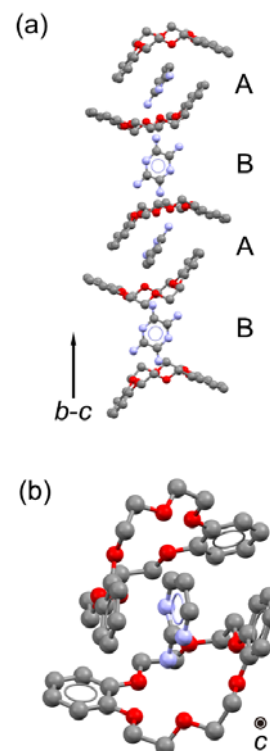


図 2 結晶 (a) **1**、(b) **2** の超分子カチオン構造

シクロデキストリンに包接されたスピロピラン分子の
異性化と相互作用の分光学的研究

(東農工大院・農, 東農工大院・連農) ○和田智将, 高柳正夫, 吉村季織

Photochromism and intermolecular interaction of spiropyran
included in cyclodextrin

(Graduate School of Agriculture · TUAT, UGSAS · TUAT)

○Tomomasa Wada, Masao Takayanagi, Norio Yoshimura

【序】スピロピランの SP-1 (1,3,3-Trimethyl-indolino-6'-nitro benzopyrylospiran, Fig. 1) と SP-99 (1,3,3-Tri-methylindolino benzopyrylospiran) は, いずれもフォトクロミズムを示す無色の化合物である。どちらも溶液中で紫外光照射によりフォトメロシアニン (それぞれ PMC-1, Fig. 1 または PMC-99) へと異性化し発色する。生成した PMC は, 暗所で熱的あるいは可視光照射により SP に戻る。PMC-99 の熱的な戻りの反応は, PMC-1 に比べて著しく早い。

溶液中の PMC はソルバトクロミズムを示し, 溶媒の種類 (極性と水素結合能) によって吸収極大波長 (λ_{\max}) が変化する。PMC-1 の λ_{\max} の溶媒依存性については, すでに報告されている [1]。また暗所で熱的に SP に戻る速さにも溶媒依存性があることが見出されている [1]。本研究ではまず, SP-1 を環径の異なる 3 種の CD (α -, β -, γ -CD) に包接させ, 紫外光照射によって CD 内で生成した PMC-1 の λ_{\max} とその熱的減衰速度を測定した。また PMC-99 の λ_{\max} を, 種々の溶媒中および β -および γ -CD に包接させた錯体中で測定した。さらに包接錯体中の PMC-99 の熱的減衰速度を測定した。これらの測定で得られた結果から, SP や PMC と CD の相互作用を検討した。

【実験】SP-1 と SP-99 (いずれも東京化成製) 及び α -, β -, γ -CD (いずれもシクロケム製) のすべては入手したまま用いた。各 CD の水溶液 (0.01 mol/L) 50 mL に SP-1 または SP-99 のメタノール溶液 (0.001 mol/L) 5 mL を加え, 超音波 (120 W) で 60 分間処理した。ただし, SP-99/ α -CD 錯体の合成は行っていない。沈殿として得られた包接化合物を吸引濾過し, 105 °C の恒温乾燥機中で 12 時間乾燥させた。この包接化合物に波長 365 nm, 強度 1274 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外光 (アズワン, SLUV-6) を照射して, CD 中の SP を PMC に変化させた。発色した包接化合物の拡散反射スペクトルを, 紫外可視近赤外分光計 (JASCO, V-750) により測定した。次に, 紫外線照射により生成した PMC-1/各 CD 包接錯体 (40-70 °C を 5 °C 刻み) と PMC-99/ β -CD 包接錯体 (30-50 °C を 5 °C 刻み) の吸収強度を固定波長で繰り返し測定することにより, 熱的減衰を観測した。温度調節器 (ペルチェ素子, 熱電対および調節器 CHINO, DB500 により自作) により試料の温度を様々に変化させ, それぞれの温度での減衰速度を測定した。最後に, 様々溶媒に SP-99 を溶かした溶液 (0.0001 mol/L) を調整した。減衰が早い溶液中の PMC-99 の λ_{\max} を正確に測定するために, 光路に沿った方向から紫外光を照射しながら可視吸収スペクトルを測定した。スペクトルのノイズを消去し λ_{\max} を求めるため, 得られたスペクトルは各点の前後 20 点を 2 次関数でフィッティングした。

【結果と考察】SP-1/各 CD 包接錯体及び, SP-99/ β -CD 包接錯体のいずれもフォトクロミズム (紫外光照射による発色及び可視光照射による脱色) を示した。また紫外光照射により発色した錯体の熱的な減衰 (暗所放置による脱色) も確認された。

PMC/CD 錯体と種々の溶媒中の PMC の λ_{\max} を Table 1 に示す。溶液中の PMC-1 の λ_{\max} は溶

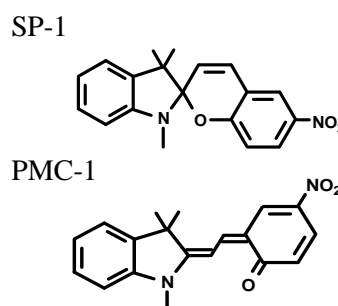


Fig. 1 Molecular formulas of spiropyran (SP-1) and photo-merocyanine (PMC-1)

媒との相互作用により変化し、溶媒の極性あるいは水素結合能が強くなるほど短波長側へシフトし、エタノール、アセトニトリル、アセトン、四塩化炭素中でそれぞれ 545, 558, 567, 610 nm であると報告されている[1]. α -, β -, γ -CD 錯体中での PMC-1 の λ_{\max} はそれぞれ 535, 596, 564 nm で観測された. これらの比較から CD 中の PMC-1 が感じる極性の大きさは α -CD 中で最大であり, γ -CD 中, β -CD 中の順に小さくなっていると考えられる.

PMC-99 の溶液中での λ_{\max} はエタノール, アセトニトリル, アセトン中でそれぞれ 550, 559, 564 nm となり, PMC-1 と類似の傾向を示した. PMC-99 についても, λ_{\max} が溶媒の極性あるいは水素結合能が強くなるほど短波長側へシフトすることがわかった. また β -, γ -CD 中での PMC-99 の λ_{\max} は, それぞれ 583 と 564 nm に観測された. 以上のことから, PMC-1 のときと同様に CD 中の PMC-99 が感じる極性の大きさは γ -CD 中より β -CD 中の方が小さいことがわかった.

PMC から SP への熱的な戻りの反応の速度の温度依存性を測定し, アレニウスプロット (Fig. 2) の傾きから反応障壁の高さを求めた. SP-1 包接錯体で見ると, PMC-1 \rightarrow SP-1 の反応障壁の高さは α -, β -, γ -CD の順に小さくなることがわかった. 溶液の場合, 反応障壁の高さは PMC の λ_{\max} と相関があり, λ_{\max} が短波長側へシフトすると障壁が高くなる. しかし今回の測定では障壁の高さは PMC-1 が感じる極性の大きさの大小関係とは一致せず, CD 環の径の大きさと相関した. すなわち CD 環が小さいほど PMC-1 \rightarrow SP-1 の反応障壁が高くなった. CD 中の熱的な反応が受ける効果は, 極性あるいは水素結合能ではなくて, 主に立体障害果であることがわかった.

Table 2 に, アレニウスプロットから見積もった SP-1 の α -, β -, γ -CD 包接錯体と SP-99 の β -CD 包接錯体の反応障壁を示す. SP-1/ β -CD 包接錯体と SP-99/ β -CD 包接錯体の反応障壁を比べてみると, SP-99 > SP-1 となった. 溶液中では SP-99 は減衰が非常に速い分子であるにもかかわらず, 包接されたときの障壁の高さは SP-99 の方が高くなった. この原因として, より小さい分子である SP-99 が β -CD により深く包接され, より大きな立体障害を受けていることが考えられる. 量子化学計算により錯体の構造を求め, 検討をする計画である.

[1] 柏村翔, 東京農工大学農学府修士論文, 2009.

Table 1 λ_{\max} of PMC in various solvents and cyclodextrins

spiropyran	solvent or host	λ_{\max}/nm
SP-1	Methanol	527
	Ethanol	545
	Acetonitrile	558
	Acetone	567
	Tetrachloromethane	610
	Cyclohexane	579,610
	α -CD	535
SP-99	β -CD	596
	γ -CD	564
	Methanol	552
	Ethanol	550
	Acetonitrile	559
	Acetone	564
	β -CD	583
γ -CD	564	

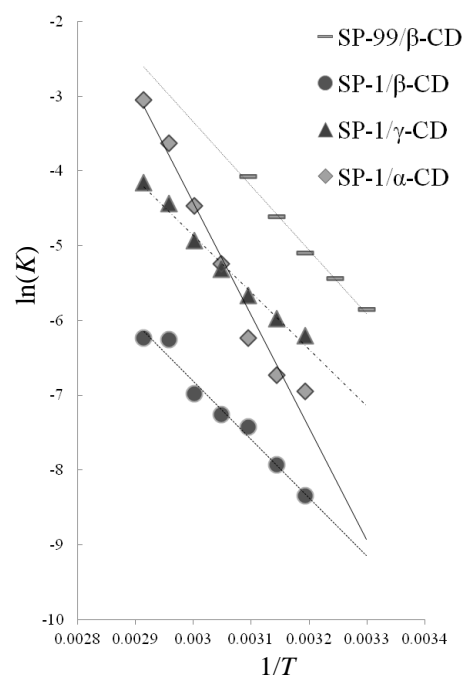


Fig. 2 Arrhenius plots for the reverse reaction of PMC

Table 2 Estimated barrier heights of reverse reaction of PMC

inclusion complexes	barrier height/J
SP-99/ β -CD	0.71×10^5
SP-1/ β -CD	0.65×10^5
SP-1/ γ -CD	0.63×10^5
SP-1/ α -CD	1.3×10^5

分子動力学計算による熱電変換材料の熱物性評価

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 伊藤 光洋, 橋爪 拓也,
松原 亮介, 中村 雅一

Evaluation of thermal physical properties for thermoelectric materials by molecular dynamics method

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Ryo Abe, Fumiya Fujiwara, Mitsuhiro Ito, Takuya Hashizume,
Ryosuke Matsubara, Masakazu Nakamura

【序】温度差から起電力を取り出す熱電変換が近年再び注目されている。スマートウォッチなどのウェアラブルデバイスの開発が急速に進み、熱電変換による自立電源の実現に期待が集まっている。熱電変換特性は無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ で評価され、ゼーベック係数 α や熱伝導率 κ などの熱物性は重要な指標だが、材料物性相関に関する理解は十分に進んでいるとは言い難い。

これまでの研究から、いくつかの化合物で特異な熱電変換特性の兆候が見られている[1]。中でも高純度フラーレン C_{60} は 100 mV/K を超える大きなゼーベック係数を示すことがわかってきており、金属錯体やドーパントとの共蒸着膜で約 1 mV/K の値が報告されていることとは対照的である[2]。 C_{60} はほぼ完全な球体分子であり、高い対称性を反映して面心立方構造の結晶構造をとる。結晶状態にもかかわらず分子は回転運動をしており、その回転モードが約 260 K で格子定数の変化を伴って相転移することが、実験と計算の両面から確認されている[3,4]。高温相では自由回転をするのに対し、低温相では分子配向に対して秩序化し、ラチェット的な回転モードに変化するとされている。この回転運動の変化と特異な熱電変換特性との関係性を調べるため、分子動力学 (MD) 計算を用いて相転移前後での熱物性を評価と比較を行った。

【手法】計算には分子動力学計算ソフトウェア Gromacs 4.6 を用いた。力場には OPLS-AA を使い、計算セルには周期境界条件を課した。原子電荷は分子の対称性から無いものとした。系の温度制御には Nosé-Hoover 熱浴を用い、圧力制御は Parrinello-Rahman 法により 1 気圧に設定した。構造最適化した C_{60} を 100 分子含むランダム構造を NPT 計算により凝集させ、結晶構造を構築した (図 1)。各温度で NPT 計算を 1 ns 行い、NVE 計算 0.2 ns により回転運動エネルギーと回転の自己相関関数の解析を行った。その後、Gromacs 4.5 を用いて再び NVE 計算を行い、原子間力分布解析 (Force Distribution Analysis) により各原子間の相互作用 F_{ij} を概算した。各原子の座標 r_{ij} および速度 v_i から各原子における局所的な熱流束 j_{ij} を算出し、Green-Kubo 公式を基にした次式を用いて熱伝導率を算出した。ここで j_{ij} の第 1 項は通常のゼーベック測定では取り出せない対流項であり、ここでは第 2 項の伝導項についてのみ考慮した。

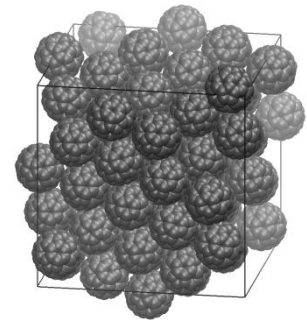


図 1 計算セル。

$$\kappa(t) = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \left[\sum_{i < j} \mathbf{j}_{ij}(0) \cdot \mathbf{j}_{ij}(t) \right] dt \quad \mathbf{j}_{ij} = \frac{1}{V} \left[\mathbf{v}_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \mathbf{r}_{ij} \{ \mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j) \} \right]$$

【結果と考察】 今回の計算条件では、270 K と 285 K との間で回転運動の相転移が確認できた。図 2(a)に NVE 計算における回転の自己相関関数を示す。270 K 以下では自己相関関数の減衰が抑制され回転運動が制限されているのに対し、285 K 以上では自己相関関数が急激に減衰し回転運動が顕著に表れる。相転移点前後では密度も変化しており (図 2(b))、格子定数の変化に対応すると考えられる。一方、回転運動エネルギーは相転移点前後で有意な差は見られず (図 2(b))、運動エネルギーの増大によって相転移が引き起こされているわけではないと推測される。

図 3(a)に熱流束の自己相関関数を示す。温度が異なるにもかかわらず、いずれも類似した減衰が確認でき、10 fs 程度で素早く収束に向かった。一方、熱伝導率は 300 K 以降で明瞭に低下しており (図 3(b))、実験結果の傾向と符合した[4]。これは図 2 で見られた相転移と同じ温度域であり、分子運動を基にした熱流束が相転移の一因を担っていると考えられる。すなわち単純な回転運動ではなく原子間に働く相互作用 F_{ij} によって、相転移と熱伝導率の変化が引き起こされることが示唆された。当日は詳細な解析と、他の熱物性などの報告も併せて行う。

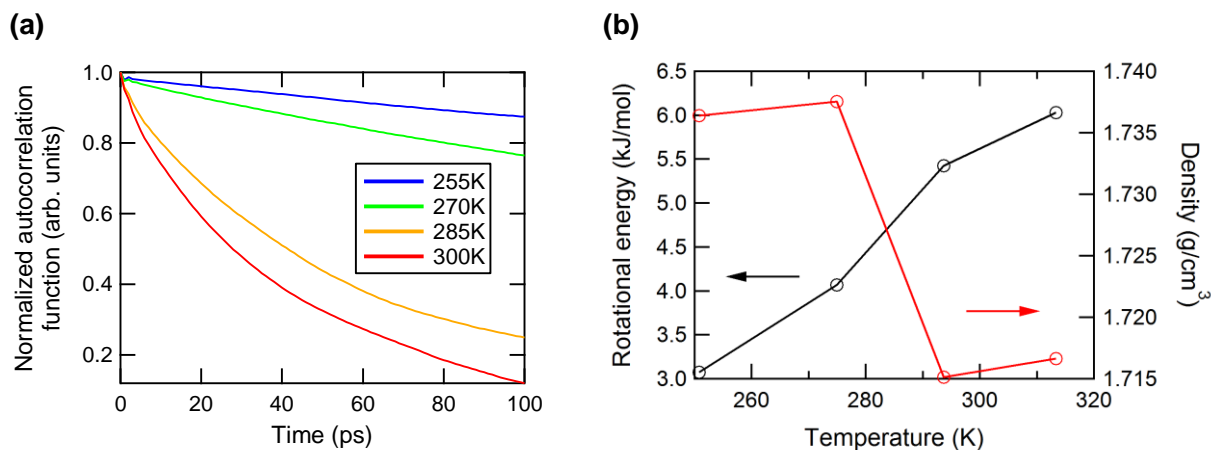


図 2 NVE 計算における(a)回転の自己相関関数と(b)回転運動エネルギーと密度の温度依存性.

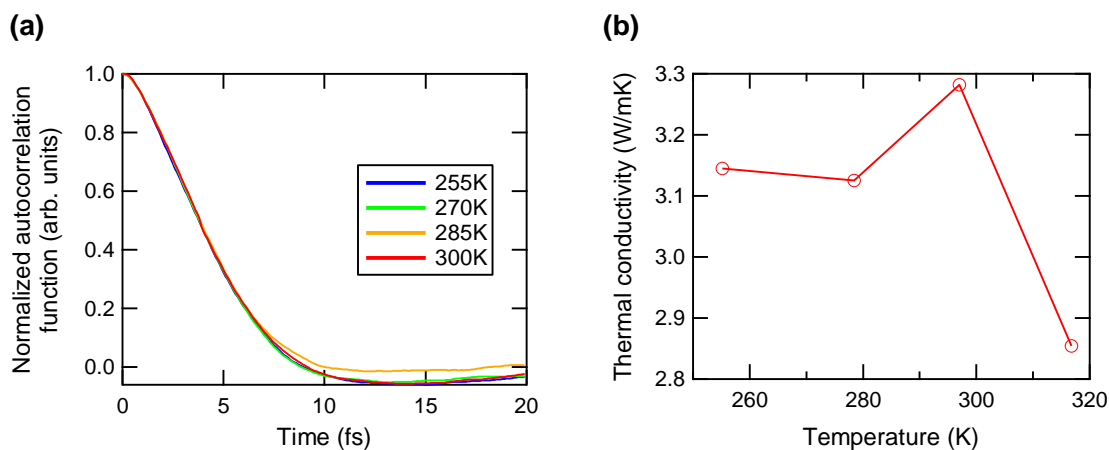


図 3 原子間力分布解析を用いた(a)熱流束の自己相関関数と(b)熱伝導率の温度依存性.

【参考文献】

- [1] 阿部竜ら, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月), 10p-E6-7.
- [2] a) T. Menke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 093304. b) A. Barbot *et al.*, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2785.
- [3] a) P. A. Heiney *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2911. b) W. I. F. David *et al.* *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 219.
- [4] Y. Kita *et al.* *J. Comput. Chem. Jpn.* **2010**, *9*, 55. [5] N. H. Tea *et al.*, *Appl. Phys. A* **1993**, *56*, 219.

Cu-CO₃系スピンラダーCu(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆の磁性

(広島大院理¹・広島大IAMR²) ○西原 禎文^{1,2}, 張 笑¹, 中野 佑紀¹, マリュニナ
クセニヤ¹, 井上 克也^{1,2}

Magnetic Properties of Molecular Spin Ladder, Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆

(¹Department of Chemistry, Hiroshima University; ²Institute for Advanced Materials
Research, Hiroshima University) Sadafumi NISHIHARA,^{1,2} Xiao ZHANG,¹ Yuki
NAKANO,¹ Kseniya MARYUNINA,¹ Katsuya INOUE^{1,2}

【序論】

$S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性スピンラダーは、一次元反強磁性鎖を複数本並べることで構成される。スピンラダーはその足の数によって物性が大きく異なる。例えば、奇数鎖のスピンラダーは一次元 Heisenberg 反強磁性鎖に近い物性を有しているが、偶数鎖スピンラダーはその物性が高温超伝導体の母体と類似しており、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に指摘されている^[1-3]。このことから、スピンラダーに多くの注目が集まり、精力的に研究されるようになった。実際、無機・有機スピンラダーに通して唯一 Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ に Ca をドーピングした系において、高圧下で超伝導転移を示すことが報告されている^[4]。この系は Cu-O-Cu によってラダー骨格が形成されており、高温超伝導体とスピンラダーを繋ぐ重要な化合物であるとされている。しかし、このような骨格をもつスピンラダーは現在までに3種類しか報告されていない。加えて、その一つである LaCuO_{2.5}系では、キャリアドーピングに成功しているが、高圧下でも超伝導相は出現しなかった^[5]。この理由として、ラダー間に弱い相互作用の存在があるためと考えられている^[6]。このような背景から、本研究では磁氣的に孤立し、かつ Cu-O 系のスピンラダーが重要であると考え、その作製を目指した。その結果、Cu²⁺ ($S = 1/2$) と CO₃²⁻ からなるスピンラダー構造を有する化合物 Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆ (**1**) が得られたので、その構造と磁性について報告する^[7]。

【実験】

化合物 **1** は、CuCO₃・Cu(OH)₂ と Cu(ClO₄)₂・6H₂O をアンモニア水とエタノールの混合溶液に溶解させ、室温で蒸発させることで青色単結晶として得た。また、結晶構造及びその物性を評価するため、単結晶 X 線構造解析と磁気測定を行った。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析によって得られた化合物 **1** の結晶構造を図 1 に示す。図 1a のラダー構造は二つの Cu²⁺ と一つの

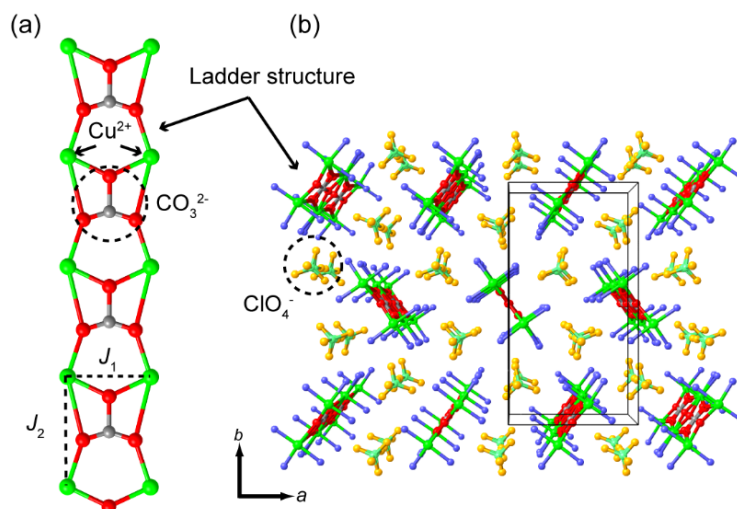


図 1 化合物 **1** の (a) ラダー構造 ; (b) c 軸投影図.

CO₃²⁻が交互に配列することで構成されており、ラダーラングとレッグが Cu-O-Cu によって形成されていた。ラダー内には結晶学的に独立な銅イオンが1種類のみ存在していた。この構造から予測される磁気交換相互作用はラング方向 (J_1)とレッグ方向 (J_2)のみであると示唆された。また、図 1b に示すように、ラダー間にはカウンターイオン ClO₄⁻が存在しているため、化合物 **1** 内のラダー構造は磁氣的に孤立していることが期待された。

化合物 **1** の磁化率温度依存性 (χ_m-T) を図 2 に示す。磁化率曲線は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近でピークを示した後、指数関数的に減少していることが明らかになった。このことから、化合物 **1** 内では反強磁性的な相互作用の存在が示唆された。この χ_m-T 曲線を Isolated Spin Ladder Model^[8]でフィッティングした結果、良く再現され、この時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用 (J_1/k_B) は-364 K、ラダーのレッグ方向に相当する磁気交換相互作用 (J_2/k_B) は-27.4 K と見積もられた。このことから、化合物 **1** は磁氣的に孤立したスピンのラダーであることが示唆された。

当日は、得られた化合物 **1** の詳細な構造を述べ、得られた磁気物性との相関について詳しく説明する。

【参考文献】

1. E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino, *Phys. Rev. B* 1992, **45**, 5744.
2. T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, *Europhys. Lett.* 1993, **23**, 445.
3. E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* 1996, **271**, 618.
4. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996, **65**, 2764.
5. Z. Hiroi, M. Takano, *Nature* 1995, **377**, 41.
6. M. Troyer, M. E. Zhitomirsky, K. Ueda, *Phys. Rev. B* 1997, **55**, 6117.
7. X. Zhang, S. Nishihara, Y. Nakano, E. Yoshida, C. Kato, X. -M. Ren, K. Y. Maryunina, K. Inoue, *Dalton Trans.*, accepted.
8. D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. V. Mahajan, L. L. Miller, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter; Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 2000; 1-63, arXiv:con-mat/0001147.

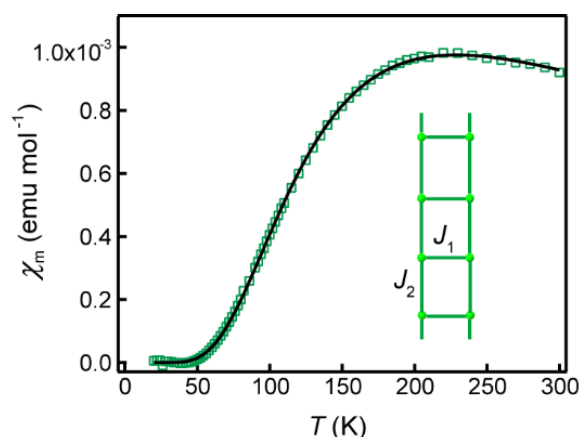


図 2 化合物 **1** の磁化率の温度依存性曲線およびフィッティング曲線，挿入図：スピンラダーの模式図。

アセトニトリルの固相/固相相転移に伴う

分子間相互作用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, 東北大院薬⁴, 北大電子研⁵)
 ○古川一輝¹, 日野和之², 山本典史³, 中林孝和⁴, 太田信廣⁵, 関谷博¹

Fluorescence probe of intermolecular interactions accompanying with solid/solid phase transition of acetonitrile

(Kyushu Univ.¹, Aichi Univ. of Edu.², Chiba Inst. of Tech.³, Tohoku Univ.⁴, Hokkaido Univ.⁵)

○Kazuki Furukawa¹, Kazuyuki Hino², Norifumi Yamamoto³, Takakazu Nakabayashi⁴,
 Nobuhiro Ohta⁵, Hiroshi Sekiya¹

【序論】溶液中では溶媒分子が運動しているために、溶媒分子の分子配向について平均化された溶質分子の電子スペクトルが観測される。一方、固体中に溶質分子をドーピングした場合、励起された溶質分子の周囲の溶媒分子の再配向が阻害されるために、溶液中とは異なる励起状態ダイナミクスや電子スペクトルが観測されることが期待される。そこで、本研究ではアセトニトリル結晶中に 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxy-flavone (DMHF) (図 1) をドーピングして、DMHF の蛍光スペクトルの温度変化の測定を行った。図 2 に示すように、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。これを利用して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。

【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。230 K における溶液の蛍光スペクトルには、520 nm と 570 nm に normal (N*) 蛍光と tautomer (T*) 蛍光の 2 つのピークが観測された。77 K における蛍光スペクトルには、470 nm と 550 nm に CT 性の強い N* 蛍光と T* 蛍光の 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

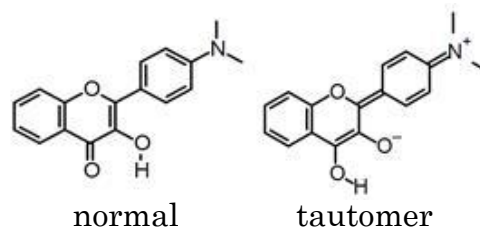


図 1. DMHF の normal 型と tautomer 型の分子構造.

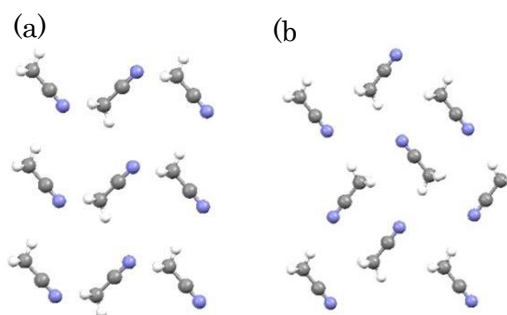


図 2. アセトニトリルの結晶構造.
 (a)高温相, (b) 低温相 [1].

温すると低温領域で観測されていた二重蛍光が消えて、530 nm を中心にブロードなバンドが観測された。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 ~30 nm レッドシフトしている。

図4に蛍光励起スペクトルを示す。215 K から 218 K の間に蛍光ピークがレッドシフトしたのに対して、Normal 構造

由来の吸収ピークは~10 nm のブルーシフトを示した。蛍光スペクトル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。

高温相における N* 状態の安定化には、N* 状態の構造緩和に加えて、N* 状態と溶媒分子の双極子-双極子相互作用の寄与が大きいと考えられる。アセトニトリル結晶の高温相では、格子定数が大きくなるので、DMHF とアセトニトリルの平均分子間距離が長くなる。したがって、分子間相互作用は弱くなると予測される。ところが、N* 状態の安定化が顕著に増大している。その理由として、高温相では双極子-双極子相互作用が大きくなるような DMHF の配向が可能となるためと考えられる。高分子膜中における電場変調分光測定の結果から、DMHF の S₁ 状態の双極子モーメント(μ)は~15 Debye と測定された。S₁ 状態の双極子モーメントが 13.9 Debye と見積もられている Coumarin153 をアセトニトリル結晶中にドーブした場合においても、高温相において S₁ 状態が安定化する結果が得られている。

以上の結果から、アセトニトリル結晶の固相相転移に伴う DMHF の構造緩和と周囲のアセトニトリル分子との双極子-双極子相互作用が変化することで、励起状態において双極子モーメントが大きい DMHF の N* 状態の安定化に大きな影響を及ぼすことが分かった。

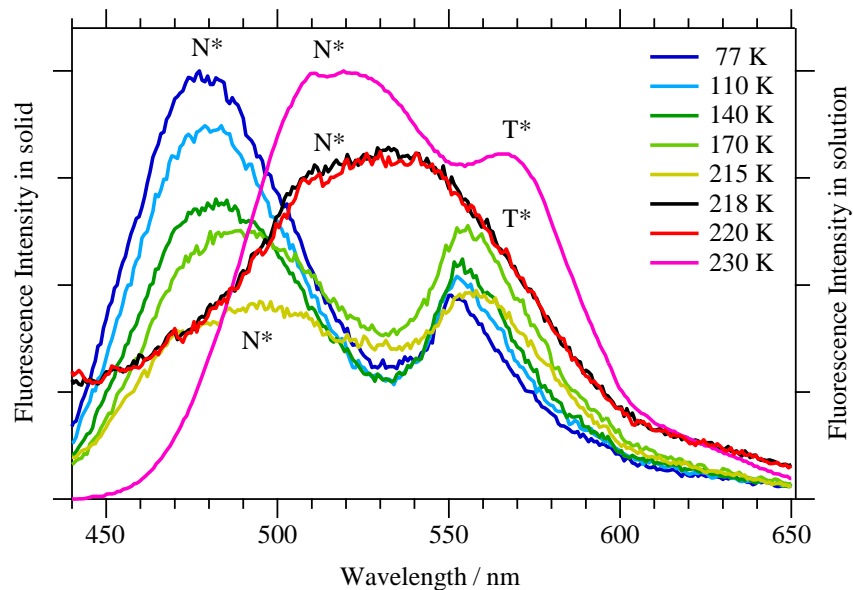


図 3. 固体中(77–218 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm) と溶液中(230 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm)における DMHF の蛍光スペクトル (1.0×10^{-5} M)

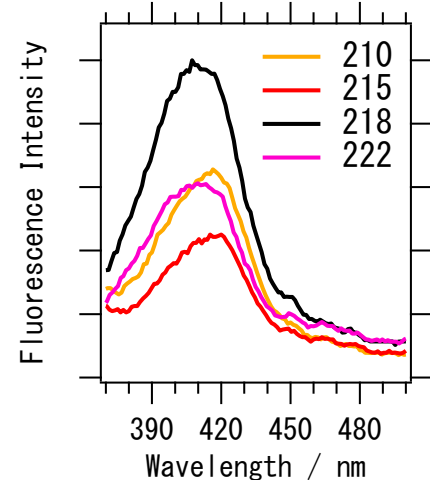


図 4. 固体中(210–222 K, $\lambda_{det} = 560$ nm)における DMHF の蛍光励起スペクトル

bpp で架橋された分子性スピラダー

 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ の磁性

(広島大院理¹・広島大 IAMR²) ○張 笑¹, 西原 禎文^{1,2}, 中野 佑紀¹, マリュニナ クセニヤ¹, 井上 克也^{1,2}

Magnetic properties of bpp-bridged molecular spin ladder

 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

(¹Department of Chemistry, Hiroshima University; ²Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University) Xiao ZHANG,¹ Sadafumi NISHIHARA,^{1,2} Yuki NAKANO,¹ Kseniya MARYUNINA,¹ Katsuya INOUE^{1,2}

【序論】高温超伝導体は超伝導現象の他にも多くの特異な物性が発現するため、盛んに研究されている。それらの構造的共通点として、銅と酸素からなる Cu-O_2 の二次元シートを有している点が挙げられる。最近になって、スピンを一次元に並べて構成される一次元 Heisenberg 反強磁性鎖を一本ずつ増やして Cu-O_2 二次元シートを作製したとき、その中間相での特異な物性出現が理論的に指摘された。これが、スピラダーと呼ばれる物質群である。スピラダーはその足の数によって物性が大きく異なり、例えば、奇数鎖のスピラダーは一次元 Heisenberg 反強磁性鎖に近い物性を有する一方、偶数鎖のスピラダーは二次元 Cu-O_2 シート類似の物性をもつことが指摘された。さらに、偶数鎖のスピラダーにキャリアドーピングを行なうことで、超伝導相が出現することも理論的に予測された^[1-3]。この様な背景から、スピラダーに多くの関心が集まり、精力的に研究されるようになった。実際、無機スピラダー物質である $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に Ca をドーピングした系において、高圧下で超伝導転移を示すことが報告されている^[4]。本研究では、 Cu^{2+} ($S=1/2$) と CO_3^{2-} からなる Cu-O 系分子性スピラダー

化合物 $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_4(\text{bpp})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpp} = 1,3\text{-bis(4-pyridyl)propane}$) (**1**) の合成に成功したので、その構造と物性について報告する^[5]。

【実験】化合物 **1** は、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ と bpp をアンモニア水溶液に溶解させ、室温で蒸発させることで青色単結晶として得た。詳細な構造及び物性を調査するため、単結晶 X 線構

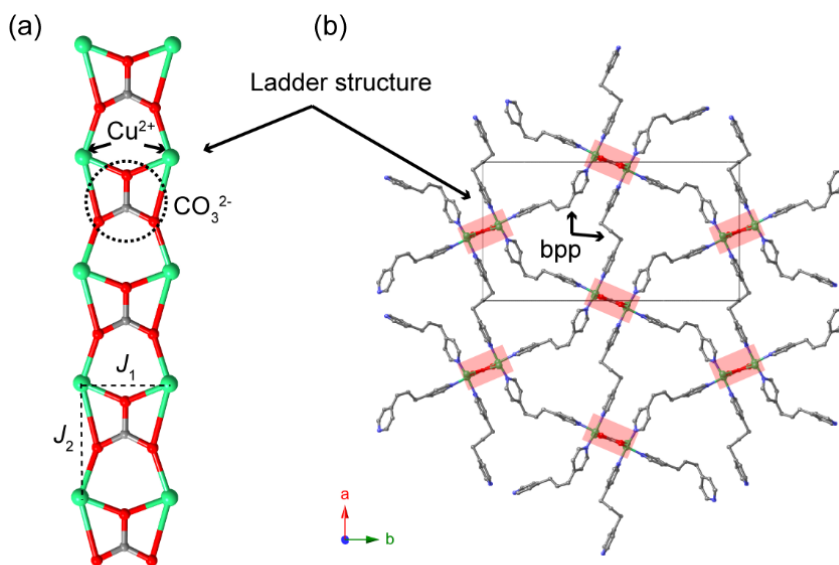


図 1 化合物 **1** の (a) ラダー構造； (b) c 軸投影図。

造解析と磁気測定を行った。また、キャリアドーピングによる超伝導相の有無を確認するため、金属カリウムおよびヨウ素を用いてラダー構造へのドーピングを行った。

【結果と考察】 図 1 左図に化合物 **1** 内のラダー構造を示す。ラダー構造は、二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} が交互に配列することで構成されており、ラダーラングとレッグが Cu-O-Cu によって形成されている (図 1a)。また、図 1b に示したように、ラダー間には架橋配位子 **bpp** が存在しているため、隣接しているラダー間が十分離れていることが明らかになった。このことから、化合物 **1** 内のラダー構造は磁氣的に孤立していることが期待された。

この化合物の磁化率温度依存性 (χ_m - T) を図 2 に示す。磁化率曲線は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近でピークを示した後、指数関数的に減少した。このことから、化合物 **1** 塩内では反強磁性的な磁気交換相互作用が支配的であることが明らかになった。この χ_m - T 曲線を Isolated Spin Ladder Model を用いて再現したところ良い一致を示し、その時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用 (J_1/k_B) は -366 K、ラダーのレッグ方向に相当する磁気交換相互作用 (J_2/k_B) は -11.5 K と見積もられた。この結果、化合物 **1** は磁氣的に孤立した (ラダー間に磁気交換相互作用の無い) スピンラダーであることが示唆された。

次いで、我々は得られた化合物 **1** へのキャリアドーピングを試みた。具体的には、電極を貼った試料を真空封入し、電気抵抗を測定しながら試料を金属カリウム蒸気にさらした。また、常圧でヨウ素蒸気にさらす実験も行った。

当日は、化合物 **1** の構造と磁性について詳細に発表するほか、キャリアドーピングの結果について報告する。

【参考文献】

1. E. Dagotto, J. Riera, D. Scalapino, *Phys. Rev. B* 1992, **45**, 5744.
2. T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, *Europhys. Lett.* 1993, **23**, 445.
3. E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* 1996, **271**, 618.
4. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996, **65**, 2764.
5. X. Zhang, S. Nishihara, Y. Nakano, K. Y. Maryunina, K. Inoue. *Chem. Lett.*, accepted.

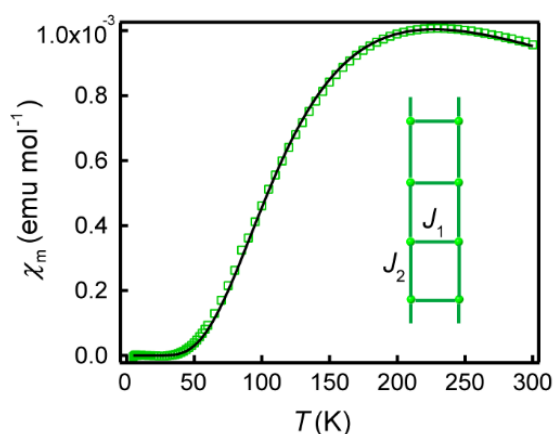


図 2 化合物 **1** の磁化率の温度依存性曲線およびフィッティング曲線, 挿入図: スピンラダーの模式図.