

1P041

ナノチャンネル中に陽イオンを持つ高分子型錯体の合成とプロトン伝導

(北海道大学) ○昆野 郁, 丸田 悟朗, 景山 義之, 武田 定

Synthesis of porous complexes and their proton conductivity

(Hokkaido Univ) ○Kaoru Konno, Goro Maruta, Yoshiyuki Kageyama, Takeda Sadamu

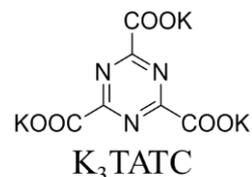
【序】

プロトンを選択的に輸送する物質のことをプロトン伝導物質と呼ぶ。プロトン伝導物質は燃料電池の材料などとして注目を集めている。プロトン伝導物質にも様々なものがあるが、その一つにナノチャンネルを持つ高分子型錯体がある。

Y(BTC)錯体 (BTC = Benzene-1,3,5-tricarboxylate)はナノチャンネルを持っていることが報告されている。BTCがナノチャンネルの壁になっている。

当研究室ではこのY(BTC)錯体のプロトン伝導性について研究を行った。その結果、この錯体はプロトン伝導性を持ち、ナノチャンネル中の水分子の数が多いほどプロトン伝導性も高いということがわかった。

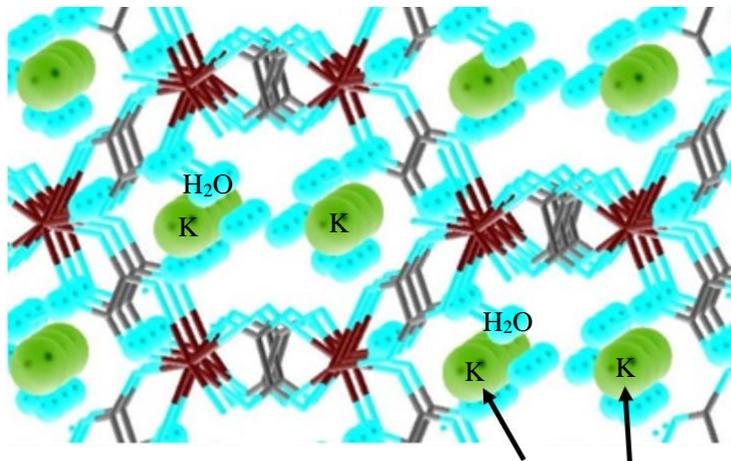
そこでBTCをより親水性の高い配位子であるTATC(=1,3,5-triazine-2,4,6-tricarboxylate)にすることでナノチャンネルの壁の親水性が高くなりナノチャンネル中の水分子の数が増える、つまりプロトン伝導性が高くなると考えた。



【実験と結果】

TATCのカリウム塩を水とDMFの混合溶媒に溶かし、硝酸イットリウム水溶液と混合した。すると無色の結晶が生成した。そこで元素分析と単結晶X線解析を行った。

その結果、イットリウムイオンとシュウ酸イオンを基本骨格に持つ錯体ができ上がった。これはTATCが加水分解してシュウ酸イオンとアンモニウムイオンが生成したからである。図1に示すように、この錯体はナノチャンネル中に陽イオンとディスオーダーした水分子を持っている。



単結晶X線解析に用いた結晶ではナノチャンネル中の陽イオンはほぼすべてK⁺だった。しかし粉末試料の元素分析の結果からK⁺とNH₄⁺が混在しているとわかった。粉末X線解析を行った結果、K⁺とNH₄⁺が混在していてもK⁺のみの単結晶と同様の構造をしていることがわかった。

図1 K[Y(ox)₂]·4H₂Oの構造 ナノチャンネル中の陽イオン

K⁺とNH₄⁺の割合は一定ではなく、合成したロットごとに違いが見られた。2つの粉末試料について元素分析の結果から推定される組成は①K⁺:NH₄⁺ ≒ 0.7:0.3、②K⁺:NH₄⁺ ≒ 0.3:0.7のようにK⁺とNH₄⁺の割合に大きな違いがあった。

この2つの試料について粉末ペレットを作製し、交流インピーダンス測定を行った。図2は①(NH₄)_{0.3}を40°Cで相対湿度を変化させながら測定したものである。湿度を上げるとインピーダンスが減少することがわかる。これは結晶中でプロトン伝導が起きているからである。②(NH₄)_{0.7}についても同様の結果が得られた。①(NH₄)_{0.3}と②(NH₄)_{0.7}の伝導率を比較すると②(NH₄)_{0.7}の方が高い伝導率であった。

また相対湿度80~90%において温度を変化させながら交流インピーダンスを測定し伝導率を求めた。この伝導率をアレニウスプロットし、活性化エネルギーを求めた。①(NH₄)_{0.3}は72kJ/mol、②(NH₄)_{0.7}は55kJ/molであった(図3)。

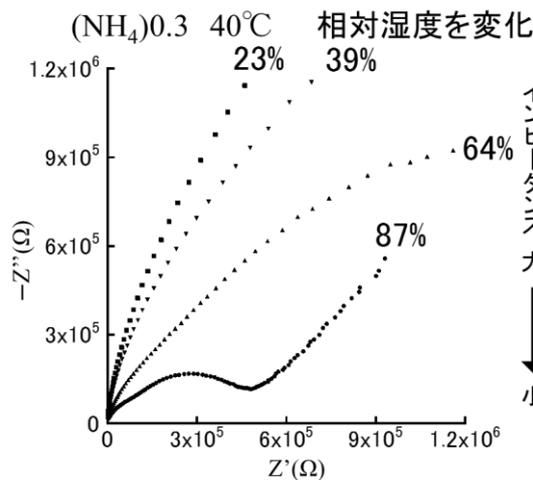


図2 交流インピーダンスの湿度依存性

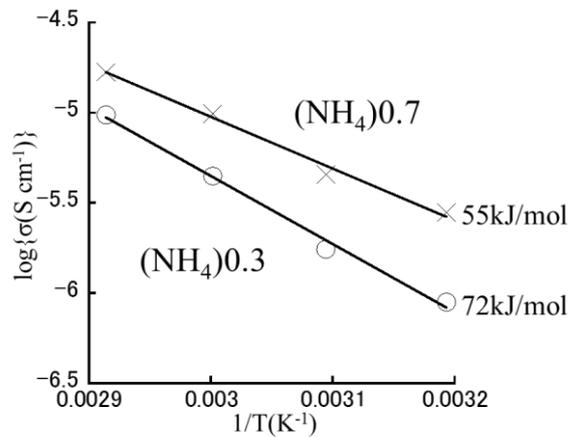


図3 アレニウスプロット

NH₄⁺の割合が高いほど伝導度が高いという結果が得られた。そこで純粋なNH₄塩の合成を試みた。濃硝酸に硝酸イットリウムとシュウ酸を溶かし、攪拌しながらアンモニア水をゆっくり加えた。すると無色の粉末が得られた。元素分析の結果、NH₄[Y(ox)₂]・0.3NH₄NO₃という組成式だと推定された。粉末X線解析の結果、図1のカリウム塩の回折パターンとは一致しなかったが、この試料についても交流インピーダンス測定を行った(図4)。

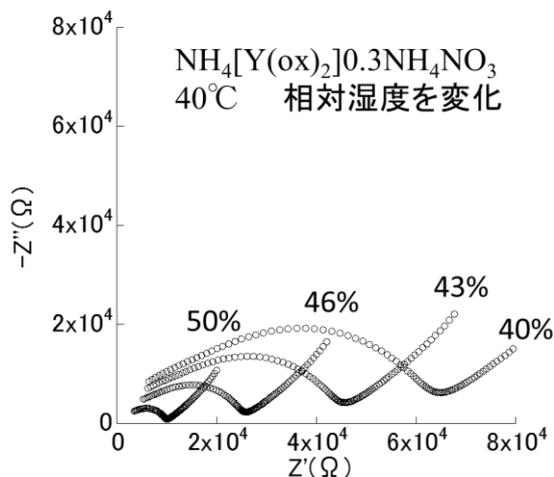


図4 交流インピーダンスの湿度依存性 NH₄塩

湿度を上げるとインピーダンスが減少した。そのためこの試料でもプロトン伝導が起きていると考えられる。40°Cでの伝導度は(NH₄)_{0.3}と(NH₄)_{0.7}が相対湿度80~90%でそれぞれ8.9×10⁻⁷, 2.8×10⁻⁶ S/cmであったが、NH₄塩では40°C、湿度50%で2.7×10⁻⁴ S/cmと高い伝導性を示した。

【結論と考察】

ナノチャンネル中の陽イオンはNH₄⁺の割合が高いほど伝導度が高く活性化エネルギーは小さい。これはプロトン伝導に寄与するキャリア濃度の違いによると思われる。

1P042

ジホスホン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導 (金沢大学, 物質化学)

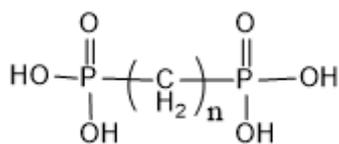
○ 畝 亮太, 不破 寛規, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

Proton Conductivity in Imidazolium Diphosphonate Crystal (Material chemistry of Kanazawa University)

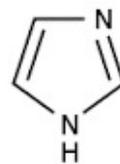
○ Ryota Une, Hiroki Fuwa, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

近年、燃料電池の電解質材料として固体の高プロトン伝導体が注目を集めており、イミダゾールを含む多様な固体高プロトン伝導物質についての研究が行われている。イミダゾールとジカルボン酸から成るジカルボン酸イミダゾリウム結晶は、比較的高いプロトン伝導性を示すことが知られている [1,2]。これらの結晶のプロトン伝導には、イミダゾールとジカルボン酸との水素結合が重要な役割を果たしていると考えられる。このような高プロトン伝導性は、ジホスホン酸とイミダゾールから成る結晶においても期待できる。そこで本研究では、ジホスホン酸イミダゾリウム結晶を調製し、プロトン伝導性と内部構造を調べた。



ジホスホン酸



イミダゾール

【実験】

試料はジホスホン酸(DPA)とイミダゾール(Im)をモル比 1:2 で混合したものを加熱融解させ、白色粉末を得た。DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システムを用いた。また、イミダゾールの炭素と結合した水素を重水素化した試料を用いて ²H NMR の測定を行った。²H NMR の測定には JEOL ECA300 を用い、共鳴周波数は 45.282MHz でスペクトルは四極子エコー(QE)法によって得た。

【結果・考察】

DSC 測定

Fig.1 に炭素数 8 のジホスホン酸イミダゾリウム結晶試料の昇温時の試料の DSC 測定結果を示す。357K と 408K に熱異常が観測された。357K の熱異常はこの温度に固相間の相転移が存在することを示唆している。また 408K の熱異常は融解によるものである。

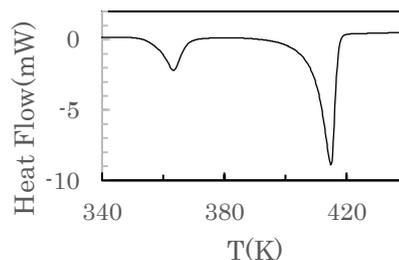


Fig.1 n=8 試料の DSC 測定結果

Fig.2 に炭素数 10 のジホスホン酸イミダゾリウム結晶の昇温時の試料の DSC 測定結果を示す。258K,282K,362K,396K で熱異常が観測され、396K の熱異常は融解によるもので他の 3 つの熱異常は固相間相転移によるものである。

他の炭素数の異なる試料について DSC 測定を行ったところ、どの試料も融解の熱異常の前に固相間の相転移の熱異常が 1 つ以上みられた。

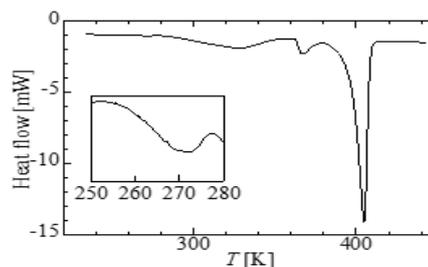


Fig.2 n=10 試料の DSC 測定結果

電気伝導率測定

Fig.3 に炭素数 8 の試料の電気伝導率(σ)の温度依存性を示す。室温からの昇温過程では、DSC 測定において熱異常が観測された 357K 付近で電気伝導率が急激に増大し、383K で最大値 $1.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ の高い伝導性を示した。この電気伝導率の大幅な上昇は固相間相転移と関係していると考えられる。これは、別の炭素数の試料でもこの傾向がみられた。伝導度は、高温側でどの試料も 10^{-4}S/cm 前後の高い伝導性を示した。

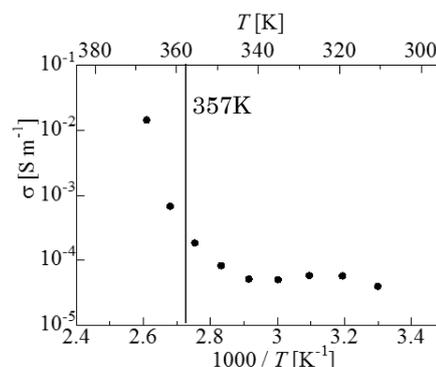


Fig.3 n=8 試料の電気伝導率の温度依存性

NMR 測定

炭素数 10 の試料の電気伝導度の温度変化を Fig.4 に示す。電気伝導度は T_{c3} 付近で温度変化の傾きが増加し、393 K で最大値 $1.2 \times 10^{-2} \text{S m}^{-1}$ を示した。 ^{13}C NMR 測定および ^{31}P NMR 測定からは、ホスホン酸基と Im 間で相互作用(水素結合)をしていることが確認された。Fig.5 に炭素数 10 の試料の d_3 試料の ^2H NMR 測定結果を示す。各固相間相転移が起こることで、イミダゾールの運動モードが変化することが分かった(Fig.6)。イミダゾール分子の 180° フリップ運動および面内回転運動がプロトン伝導性に大きく寄与していると考えられる。

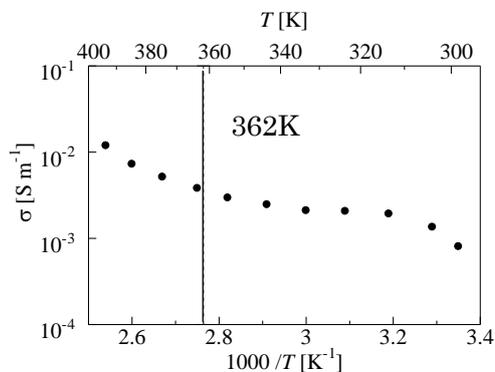


Fig.4 n=10 試料の電気伝導度の温度変化

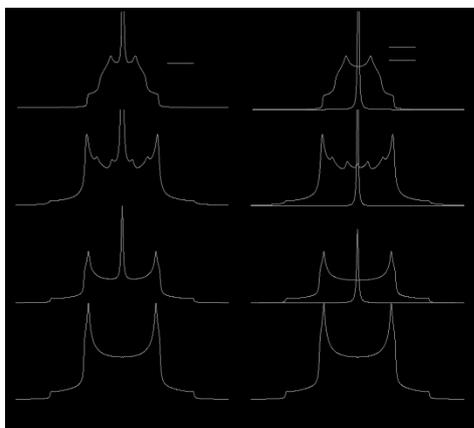


Fig.5 n=10 の d_3 試料の ^2H NMR

スペクトルの温度変化

| | | | |
|----|------------------------------------|------------------------------|----------------------|
| 静止 | 静止 等方回転運動 | 180° フリップ運動 等方回転運動 | 面内回転運動 等方回転運動 |
| | $222 \text{ K} \Rightarrow T_{c1}$ | $\Rightarrow T_{c2}$ | $\Rightarrow T_{c3}$ |

Fig.6 Im の運動モードの変化

【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk and E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24** (2006) 245-252.
- [2] J. Garbarczyk and K. Pogorzelec-Glaser, *Z. Kristallogr. NCS*, **218** (2003) 567-568.

1P043

金属酸化物超伝導体の電気化学的物性制御に関する研究

(¹ 関西学院大院理工・² 名大院理) ○清水 剛志¹・阿波賀 邦夫²・吉川 浩史¹

Electrochemical Control of Metal Oxide Superconductor

(¹ Department of Science and Technology, Kansai Gakuin University, ² Department of Chemistry, Nagoya University) ○Takeshi Shimizu¹, Kunio Awaga², Hirofumi Yoshikawa¹

【序】固体電気化学反応は、作用電極上の活物質と対電極との電位差を駆動力として活物質へのイオンの挿入/脱離と電子の授受を伴う反応であり、活物質に遷移金属イオンが存在する場合、その価数やスピン状態を自在に制御できることから、活物質の物性を様々に変化させることができる。これまでに、我々のグループでは、代表的な強磁性金属酸化物であるマグネタイト(Fe_3O_4)の磁性を、固体電気化学反応により連続的に変化させることに成功した^[1]。図1は、電圧範囲 2.9-0V における Fe_3O_4 の電気化学磁性であるが、放電過程において、 Fe_3O_4 が Fe イオンの価数やスピン数変化だけではなく、逆スピネル型構造($\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$)から岩塩型構造($\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$)、最終的には $\alpha\text{-Fe}$ まで大きく構造を変化させながら磁性も変化することが分かった。また、この系では、逆スピネル型構造を保つ電圧範囲で、室温磁気スイッチングにも成功した。

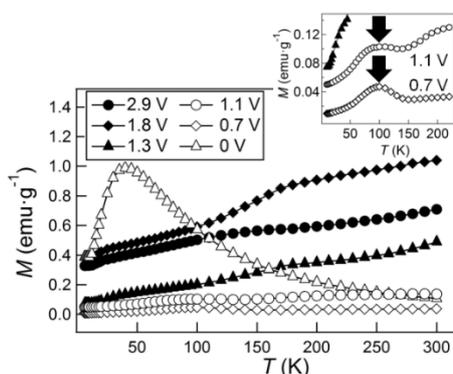


図1 電圧範囲 2.9-1.0 V における Fe_3O_4 の電気化学的磁性変化

このように、金属酸化物の電気化学的物性制御が可能であることから、本研究では、磁性以外の電気化学物性制御を目的に、金属酸化物超伝導体である YBCO (組成式: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 図2(左))と LTO (組成式: LiTi_2O_4 , 図2(右))を対象に、固体電気化学反応による超伝導状態の制御を検討するとともに、様々な物理化学計測による機能解明を試みた。

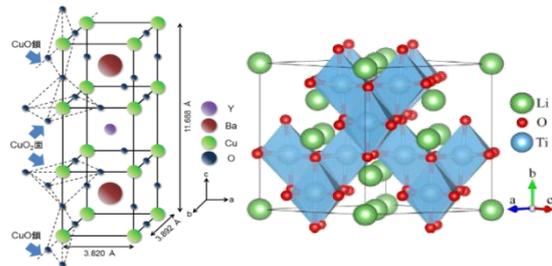


図2 YBCO (左) と LTO の結晶構造(右)

【固体電気化学-磁気測定による超伝導転移の測定】超伝導体は、超伝導転移温度 T_c 以下で物質内部に磁束が侵入できない完全反磁性を示すため(マイスナー効果)、磁化率の温度依存性を測定することでその超伝導転移温度を知ることができる。本研究では、電気化学反応による超伝導状態変化の *in situ* 観測を試みるため、次のような *in situ* 電気化学-磁気測定システムを開発した。図3に示すように、磁気測定装置(SQUID)に挿入可能な石英セル($15 \times 7 \times 5 \text{ mm}^3$)を用いて、活物質である超伝導体とカーボンブラック(CB)、結着剤(PVDF)からなる混合物を正極とするリチウム二次電池を作製し、これを充放電装置と接続して室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで SQUID 内に挿入し、100 Oe の磁場下で磁化率の温度依存性を昇温過程で測定した。

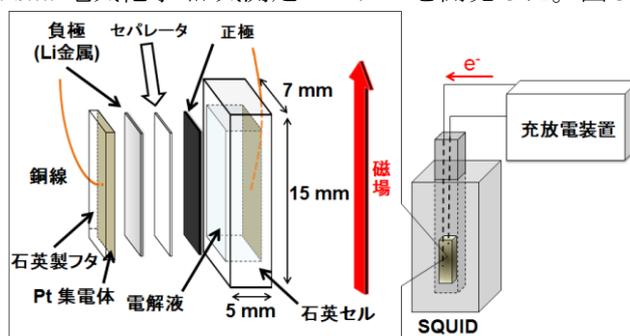


図3 *In situ* 固体電気化学-磁気測定システム

【YBCO の電気化学的超伝導制御に関する研究】YBCO はペロブスカイト型構造を有し、 Cu^{2+} を

含む CuO_2 面が存在する。 CuO_2 面へのホールドーピング (CuO_2 面の酸化)によって 92 K 以下で超伝導を示すことから、電気化学的に CuO_2 面上の酸化状態を調節し、YBCO の超伝導制御を試みた。図 4 は、上記のシステムを用いて測定した各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性であり、充放電前では、92 K 以下で超伝導転移に由来する大きな反磁性磁化率の減少が観測された。この放電過程において、磁化率の減少が始まる温度(超伝導転移温度)はほぼ変化しないものの、反磁性磁化率の値は徐々に減少し、最終的に 0.95 V では、全温度領域にわたってほぼ 0 の値を示し、超伝導転移を示さなくなった。一方で、0.9 V まで放電したのち 3.5 V まで充電しても超伝導は消失したままであり、不可逆な変化であることが分かった。

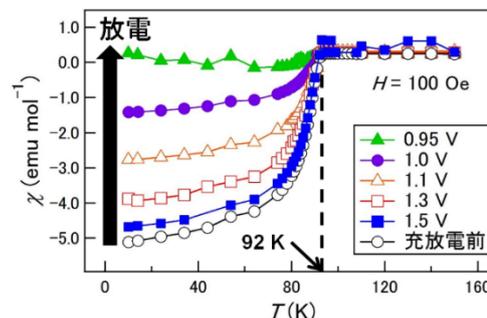


図 4 放電過程での各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性

この過程について、*ex-situ* 粉末 X 線回折および Cu K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った結果、放電過程において、1.3 V 以下で Cu^{2+} から Cu^+ への価数変化に伴い、YBCO の構造が変化することを確認した。一方で、1.0 V まで放電した後 4.2 V まで充電しても、 Cu^+ から Cu^{2+} への価数変化は不完全であり、YBCO の構造も充放電前には戻らなかった。これらの結果から、電気化学反応を利用して、YBCO の超伝導状態を段階的に消失させることができることが分かった。

【LTO の電気化学的超伝導状態制御に関する研究】

LTO はスピネル構造を有し、1:1 の割合で Ti^{3+} と Ti^{4+} を含む。LTO では、フェルミ面上の電子がクーパー対を形成することで、11.5 K 以下において超伝導が発現する。ここでは、電気化学反応による Ti イオンの酸化還元により、電気化学的な LTO の超伝導制御を試みた。まず、YBCO と同様に、LTO を正極活物質とした電池の *in situ* 固体電気化学-磁気測定を行った。通常、LTO の超伝導転移は 11.5 K 以下で観測されるが、LTO を正極活物質とする電池を作製しただけで、極低温における超伝導フラクションが 100 分の 1 程度になることが分かった。これは、電池の自己放電によって起きた現象であると考えられ、LTO の超伝導状態が電気化学的に非常に不安定であることを示唆する。なお、この電池を充放電し、様々な電圧を調整したが、LTO の超伝導が回復することはなかった。

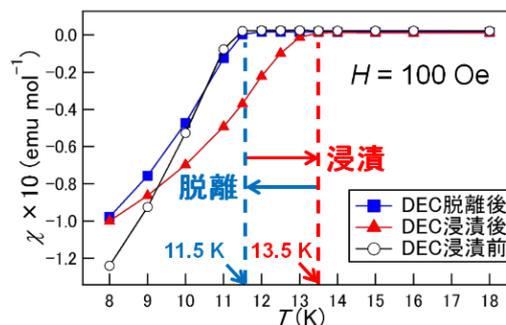


図 5 電解液浸漬による LTO の超伝導転移温度変化の可逆性

そこで、LTO 正極を電解液溶媒ジエチルカーボネート(DEC)に浸漬することで、LTO の超伝導状態がどのように変化するかを検討した。その結果、DEC 浸漬により、 T_c が 11.5 K から 13.5 K へと可逆的に変化した(図 5)。この要因について、粉末 X 線回折測定および Ti K-edge XAFS 分析を行ったところ、Ti イオンの価数変化を伴わず、 TiO_4 層間が広がったためであることが分かった。このような構造変化は TiO_4 層と DEC 間の静電引力によるものであり、それに伴うバンドギャップの拡大により、LTO の T_c が上昇したと思われる。YBCO についても、同様の実験を行ったが、 T_c (92 K)および構造は不変であった。以上より、DEC 浸漬による T_c の可逆的变化は、超伝導の発現機構の違いによる LTO に固有の現象であると考えられた。

【まとめ】YBCO および LTO の超伝導状態は固体電気化学ドーピングにきわめて敏感であることが分かった。LTO については、極性溶媒 DEC に浸漬することで超伝導転移温度 T_c が上昇するという新しい現象を見出した。

DFT 計算を用いた有機熱電変換材料における振電相互作用の評価

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 阿部 竜, 藤原 史弥, 中川 真理雄, 中村 雅一

DFT study of vibronic coupling in organic thermoelectric materials

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Ryo Abe, Fumiya Fujiwara, Mario Nakagawa,

Masakazu Nakamura

【序】環境中の排熱から電気を取り出す熱電変換素子は、エネルギーハーベスティング用途の独立電源などへの応用から近年再び脚光が集まっている。スマートウォッチなどの次世代ウェアラブルデバイスの電源を確保するためにはフレキシブル性が求められ、この点から有機材料が有望視されている。熱電変換材料の特性は無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (ここでゼーベック係数 α 、導電率 σ 、熱伝導率 κ 、絶対温度 T) で評価され、寄与の大きいゼーベック係数 α は特に重要である。

これまでの研究から、いくつかの有機低分子材料で特異な熱電変換特性を示す兆候が見られている[1]。中にはゼーベック係数 α が 100 mV/K を超えるものもあり、典型的な導電性高分子材料などが 100 μ V/K 程度であることと比べると、およそ 1000 倍もの値を示す。このように巨大ゼーベック効果は非常に期待の持てる現象であるものの、その発現機構については未だ不明な点が多く、早期の機構解明が望まれる。これまでに、示差走査熱量測定 (DSC) ではゼーベック測定温度域において明瞭な構造変化が観測できないことや、ゼーベック係数と導電率の活性化エネルギーとの間に相関関係が見られていることから[2]、分子内でのごく微小な構造変化に起因する伝導様式の変化が、巨大ゼーベック効果発現の一つの原因になっていることが示唆される。本研究では、巨大ゼーベック効果を示す分子群のもつ分子振動に着目し、量子化学計算を用いた振電相互作用 (電子-フォノンカップリング) の評価を行った。

【手法】 Gaussian 09 を用いて、電荷中性状態と荷電状態 (+1 または -1) の分子構造をそれぞれ構造最適化し、中性状態と荷電状態における各原子の平衡位置のずれから、各基準振動モードの Huang-Rhys 因子 (S) を算出した。さらに、 S をエネルギーの次元に換算し、全ての振動モードに関する S の総和から再配列エネルギー (reorganization energy, λ) を見積もった。計算は、B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行い、基準振動解析には DUSHIN code [3]を用いた。計算対象として、これまでにゼーベック測定が行われている pentacene、dinaphthothienothiophene (DNNT)、benzoporphyrin (BP)、perylene diimide (PDI) およびそれらのアルキル置換体を選択した。

【結果と考察】 計算を行ったそれぞれ

の分子について、その電子 (λ_e) および正孔 (λ_h) に関する再配列エネルギーは、いずれも電子に関する再配列エネルギーの方が大きな値を示したが、分子骨格の違い

表 1. 軌道準位と再配列エネルギー

| Compound | HOMO (eV) | LUMO (eV) | λ_h (meV) | λ_e (meV) |
|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|
| Pentacene | -4.61 | -2.40 | 94 | 132 |
| DNNT | -5.19 | -1.82 | 132 | 205 |
| BP | -4.70 | -2.28 | 54 | 158 |
| PDI | -6.11 | -3.58 | 152 | 246 |

による有意な差は見られなかった（表 1）。すなわち、再配列エネルギーから見た導電性の優位性についてはいずれの分子も大差ないと言える。一方で、基準振動解析を行ったところ、巨大ゼーベック効果が観測されている **Pentacene**、**BP**、**DNTT** では、共通して低波数域に全対称性の分子面内基準振動モードが観測された（図 1）。巨大ゼーベック効果が実験的に観測されていない **PDI** ではこのような特徴的な基準振動モードは現れなかったことから、巨大ゼーベック効果の発現と特定の基準振動モードの存在についての関連性が疑われる。

また、アルキル置換体では、無置換体と比べて再配列エネルギーの有意な増加は認められず、低波数域にアルキル鎖に由来する基準振動モードが出現した。上記で観測された特徴的な基準振動モードと類似の低波数域の基準振動モードであることから、側鎖導入によって巨大ゼーベック効果を誘起できる可能性が示唆された。

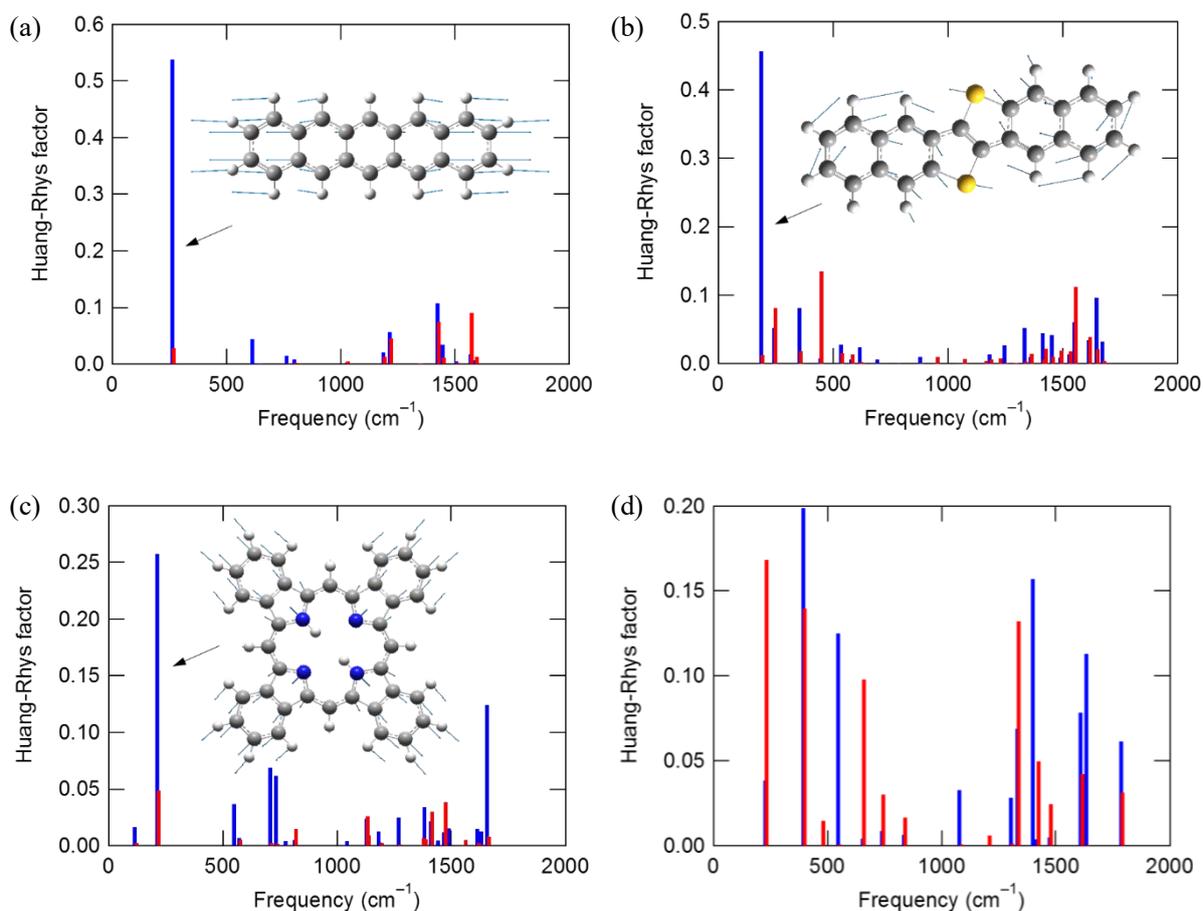


図 1 (a) **Pentacene**, (b) **DNTT**, (c) **BP**, (d) **PDI** の Huang-Rhys 因子の基準振動モード依存性（赤は正、青は負に荷電時の変化を表し、見やすくするために x 軸を若干ずらして描画してある）および代表的な基準振動モード。

【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, 20p-E6-7 (2014).
- [2] 藤原史弥ら, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-PB8-16 (2015).
- [3] J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9103.

微量熱伝導率測定装置の開発と θ 系有機導体の輸送能測定

(阪大院理) ○野本哲也, 山下智史, 坪広樹, 中澤康浩

Thermal conductivity measurement for θ -type organic conductor. (Graduate School of Science, Osaka University)

○Tetsuya Nomoto, Satoshi Yamashita,

Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

[序論]

(BEDT-TTF)₂X系の物質は、その結晶形やカウンターアニオンXの種類によって様々な物性を発現することが知られている。特に、 α 型、 θ 型、 β' 型と呼ばれる物質群は、バンド構造からは金属的であることが期待されるにもかかわらず、電子間の強いクーロン反発によって電荷秩序現象が起こり、絶縁体へと転移する。電荷秩序の融解が原因とされる非線形伝導^[1]や、電荷秩序相近傍の電荷揺らぎの強い系での超伝導相の発現など、電荷秩序に関係した興味深い現象は多数報告されており、その発現機構の解明が望まれている。

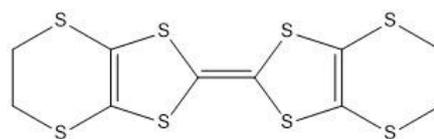


Figure 1 BEDT-TTF 分子

電荷秩序形成のダイナミクスを理解する上で、電荷と格子の関係について興味を持たれている。電荷秩序や電荷ガラスの形成によって、フォノンに対してどのような影響があるのかは完全に解明されていない。本研究では、フォノンの状態を反映した物理量である熱伝導率の測定を目的とし、新しい装置の開発と性能評価、及び有機導体の測定を行った。

[装置開発]

今回、定常法の原理に基づいた熱伝導率測定装置の開発を行った。Figure2にその概略図を示す。

測定用セルは、熱伝導率の低い細線(コンスタンタン)で吊り下げられた温度計と加熱用のチップヒーターからなる高温部と、無酸素銅で出来た低温部から構成されており、測定試料を両者に熱的接触させた時に形成される温度勾配から熱伝導率を算出

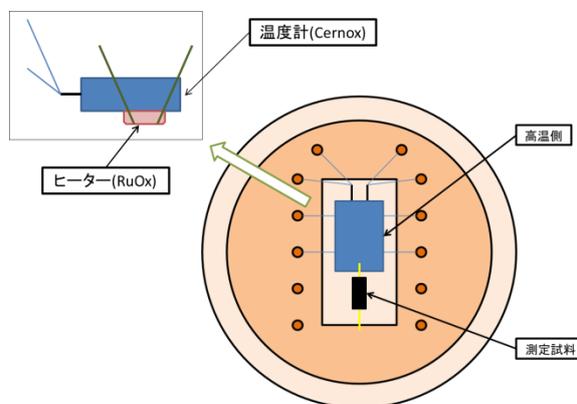


Figure 2 測定装置概略図

する。実際には、試料に金線を取り付け、金線を高温・低温部と熱接触させている。この時、有機導体の熱伝導率は一般に金と比べて非常に小さいので、金線に形成される温度勾配は、試料の金線間に形成される温度勾配と比べて非常に小さいとして無視できることとする。

本装置の特徴としては、①微小な結晶に対しても測定可能である(形状的な制約が少ない)、②熱源と温度計が一体化しているので、多結晶を用いた熱伝導率測定が可能である、③配線を増やすことで Seebeck 効果測定などに転用することが可能である、などがある。

[実験]

電荷秩序形成に伴う熱伝導率の変化を調べるため、電荷秩序系の物質である θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄(以下、 θ -CsZn)の熱伝導率の測定を行った。単結晶は電解法によって合成し、X線構造解析によって構造決定を行った。測定に用いた結晶の大きさは長さ 1.12mm、断面積 0.28×0.24mm²であった。結晶を乗せて測定した結果から、結晶を乗せずに測ったブランク測定の結果を差し引きして熱伝導率の値を算出した。

[結果と考察]

Figure 3 に 2K から 60K までの熱伝導率の温度変化を示す。20K 付近で熱伝導率が大きく減少する挙動が観測された。この物質では、20K 付近で電荷秩序形成が原因と思われる金属-絶縁体転移が起こり、電気伝導度が急激に悪くなることが報告されている^[2]。今回の結果は、電荷秩序の形成により熱のキャリアである遍歴電子が局在化することによって、熱伝導が小さくなったとして解釈できる。

当日は、 θ -CsZn の低温での熱伝導率変化について、より詳細な議論を行う予定である。

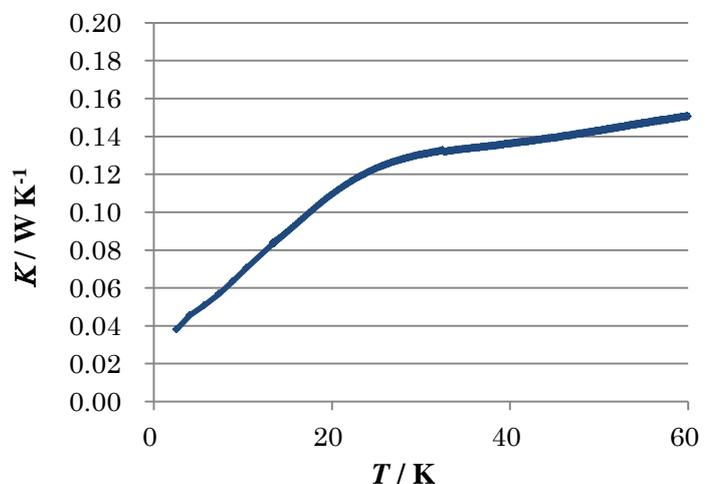


Figure 3 熱伝導率の温度依存性

[参考文献]

- [1] F. Sawano, et al. Nature, vol 437, 522-524(2005)
- [2] H. Mori et al., Phys. Rev.B57, 12023(1998)

電荷移動錯体 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)の低温磁気状態

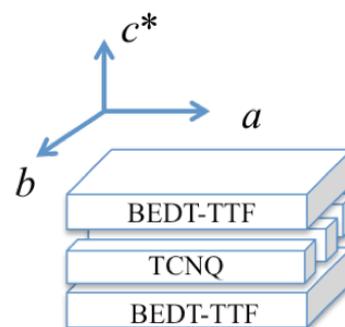
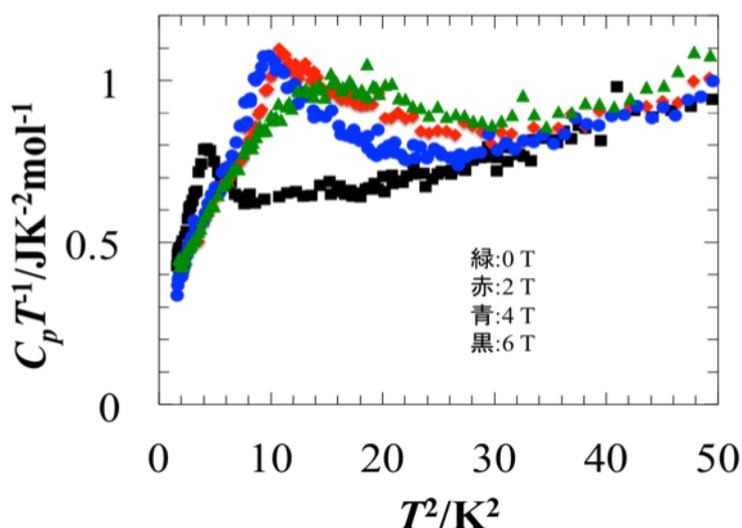
(阪大院理)○森安啓介, 今城周作, 山下智史, 坪広樹, 中澤康浩

Magnetic structure of β' -(BEDT-TTF)(TCNQ) at low temperature

○Keisuke Moriyasu, Shusaku Imajo,

Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

[序論] 分離積層構造の電荷移動塩 β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)は、図.1 の模式図のように BEDT-TTF 分子が 2 次元シート構造、TCNQ 分子が 1 次元のカラム構造を取る物質である。ドナー分子が二量化した β' 型構造の分子性導体は、電子相関が強い場合に反強磁性モット絶縁体となることが知られている。実際にこの物質では、ドナー層が 20K で反強磁性転移することが確認されている[1]。一方、通常の有機導体とは異なり、本物質は TCNQ によるアニオン層にも π 電子が存在し、3 K でダイマー化した TCNQ のスピンの反強磁性秩序も観測されている[1]。BEDT-TTF 層と TCNQ 層にある π 電子間の相互作用が示唆されているが[2]、面内・面間異方性、秩序形成などに関する詳細は未解明である。本研究では、低温の詳しい磁気構造を知るために低温、磁場下で熱容量測定を行った。

図1. β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)の模式図図2. β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)多結晶278 μg の熱容量

て得られた磁気転移のエントロピーは約 $3.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、スピン 1/2 の自由度から得られるエントロピー $R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の約 60% に相当するため、この転移はバ

[実験] 熱緩和法による熱容量測定を行った。単結晶 13 個(全質量 278 μg)を用いた測定では BEDT-TTF 層に垂直($\parallel c^*$)に磁場を印加し、単結晶 1 個 70.4 μg を用いた実験では TCNQ 分子の積層方向($\parallel a$) に磁場を印加して測定を行った。

[結果] 多結晶の測定結果を図 2 に示す。ゼロ磁場で 4 K 付近に TCNQ 層の磁気秩序に由来するブロードなピークが見られた。格子熱容量を差し引い

ルク的な転移であると考えられる。また、磁場によってピークが低温にシフトしていることから、この転移が反強磁性転移であることを支持する結果となった。しかし、磁場印加によって熱異常がシャープになることから、一般的な反強磁性体とは異なる可能性が考えられる。この特殊な磁気構造の詳細を調べるために、単結晶の測定では

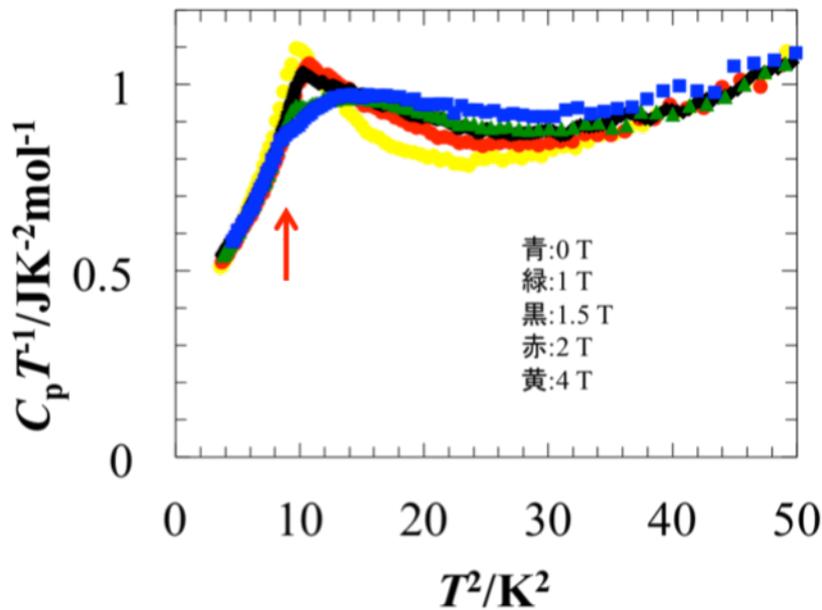


図3. β' -(BEDT-TTF)(TCNQ)単結晶(70.4 μg)の熱容量

細かく磁場を変化させて測定を行った。

a 軸方向に磁場を印加した結果が図3となるが、多結晶の結果と同様に、ピーク形状はシャープに変化している。しかし、0.1 Tにおいてもそれぞれ 2.86, 3.06 K に kink (図3. 矢印) が見られる。この熱異常の磁場変化は、2 T までピークが磁場によって高温にシフトし、以降の高磁場では低温へシフトしていることが分かった。

これは、磁場印加に伴い

転移が抑制される一般的な反強磁性とは異なっており、磁場によって磁気構造が変化している可能性も考えられる。当日は、BEDT-TTF 層の反強磁性との相互作用などを考慮した上で、この物質における特殊な磁気構造を議論する。

[参考文献]

- [1] Y. Iwasa, et al. *Phys. Rev B* 49 (1994): 3580.
- [2] Y. Eto, et al. *Phys. Rev B* 80 (2009): 174506.

有機伝導体におけるノンストライプ電荷整列

(東工大物質理工学院) ○森 健彦

Non stripe charge order in organic conductors

(Tokyo Institute of Technology) ○Takehiko Mori

【序】有機伝導体では、二量化した κ 相ではモット絶縁体相に隣接して超伝導が現れ、ユニフォームな θ 相などでは電荷整列が起こることが「標準モデル」として知られてきた。最近二量化した β - (meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆ でも電荷整列相が出現し異常金属相が現れることが明らかとなった。そこで今回は拡張ハバードモデルの原子極限での検討を行い、 β 相でも θ 相と同じような電荷整列の相図が予想されることを報告した[1]。 β 相だけでなく β' 相や κ 相でも同様の相図が成り立ち、 κ 相で報告されている強誘電的異常はストライプ電荷整列として理解できる[2]。これらの相では二量体内とその他のトランスファー t の比は 2.6 程度と大きい、分子間クーロン斥力の比 V_0/V は 1.7 程度と比較的小さいため、ダイマーモット系としての性質を保ったまま、電荷整列を考えるとときには三角格子と近似することができ、 θ 相で重要であった 3 倍周期のノンストライプ相が出現して異常金属相が現れたり、金属・半導体転移が 1 次転移になったりする可能性がある[2]。 κ 相の鹿野田相図は、電荷整列相図のなかの金属相に第 3 のパラメータ U/t を導入することによって埋め込まれる形となる。今回は β'' 相について検討する。

【結果と考察】 β'' 相の代表として β''_{42} -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄(H₂O) と β''_{41} -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄ の構造を模式的に図 1 に示す[3]。これらの相の分子間相互作用はまったく同じようなパターンをもっている。分子重心間の距離 R は $\varphi \sim 60^\circ$ の擬スタック (c) 方向で小さく(表 1)、 R の逆数で決まるクーロン相互作用 V が大きくなる。 β''_{42} 相では $c1$ - $c2$ - $c1$ - $c3$ の 4 倍周期のうち $c2$ と $c3$ の D が大きく、実質 $c1$ の V のみが大きい二量体構造になる。ここで β''_{42} 、 β''_{41} の下付記号は 4 量体のなかに分子長軸方向スリッ D の大きい相互作用がいくつあるかを表している[4]。 $c1$ のみを V_0 とみなし、他はすべて等

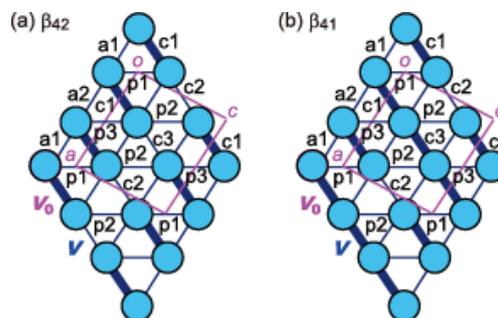


図 1. β'' -(BEDT-TTF)₂Pd(CN)₄(H₂O) と H₂O 無し相の分子配列。太線が V_0 に相当。

| | β''_{42} -(BEDT-TTF) ₂ Pd(CN) ₄ (H ₂ O) | | | | | β''_{41} -(BEDT-TTF) ₂ Pd(CN) ₄ | | | | |
|----|--|---------------|---------|---------|---------|---|---------------|---------|---------|---------|
| | t (meV) | φ (°) | D (Å) | R (Å) | V_0/V | t (meV) | φ (°) | D (Å) | R (Å) | V_0/V |
| c1 | 31 | 61 | 0.1 | 4.28 | 1.41 | 43 | 63 | 0.2 | 4.34 | 1.42 |
| c2 | 46 | 63 | 3.3 | 5.35 | 1.13 | 38 | 63 | 3.6 | 5.63 | 1.09 |
| c3 | 59 | 60 | 1.5 | 5.28 | 1.14 | 65 | 60 | 0.3 | 4.29 | 1.43 |
| a1 | 151 | 38 | 1.7 | 5.82 | 1.04 | 112 | 36 | 1.7 | 5.73 | 1.07 |
| a2 | 141 | 38 | 1.7 | 5.71 | 1.06 | 164 | 35 | 1.4 | 5.72 | 1.07 |
| p1 | 88 | 7 | 1.5 | 6.69 | 0.90 | 89 | 6 | 1.5 | 6.59 | 0.93 |
| p2 | 97 | 2 | 1.6 | 6.68 | 0.90 | 93 | 6 | 1.9 | 6.71 | 0.92 |
| p3 | 93 | 3 | 1.5 | 6.54 | 0.93 | -89 | 3 | 1.6 | 6.73 | 0.91 |

しい V と近似すると、 β''_{42} 相のパターンは V_0 と V の比が 1:5 の β 相と同じになり、電荷整列の相図は β 相と等しくなる[2]。一方 β''_{41} 相では c_2 の D のみが大きく、擬スタック方向に四量体構造となる(図 1)。 β''_{41} 相では V_0 と V の比が $3:9 = 1.5:4.5$ となり 1:5 の β 相と 2:4 の θ 相の中間となる。このとき図 2 のように β 相と θ 相の中間の相図が得られる。 V_0/V の値は θ 塩では 1.2 程度、 β 塩や κ 塩では 1.7 程度であるのに対して、 β'' 塩では 1.4 程度と中間的な値となっている。これらの塩は 70 K 付近で金属・半導体転移を示すが、 H_2O を含む β''_{42} 相のみが高圧下で超伝導を示す。 β''_{41} -(BEDT-TTF) $_2$ ClO $_4$ TCE $_{0.5}$ に至っては低温まで金属的であるにもかかわらず超伝導は見られないので、超伝導の出現のためには $V_0:V = 1:5$ の場合が有利であると考えられる。1/4-フィルドの場合には二量体構造が超伝導の出現に有利であることはたびたび指摘されている[5]。このほか超伝導になる β''_{21x1} -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ CF $_2$ SO $_3$ も二量体構造をもつが、最も基本的な β''_{21} -(BEDT-TTF) $_2$ AuBr $_2$ は超伝導を示さない。また超伝導になる β''_{32} -(BEDT-TTF) $_2$ Cl $_2$ (H $_2$ O) $_2$ でも三量体ではなく二量体が孤立している。各方向のストライプのなかでは、 V の最も小さい p ($\varphi \sim 0^\circ$) 方向に電荷の並んだストライプ(p)が V_{av} の係数が最も小さく、最も安定になりそうである(表 2)。

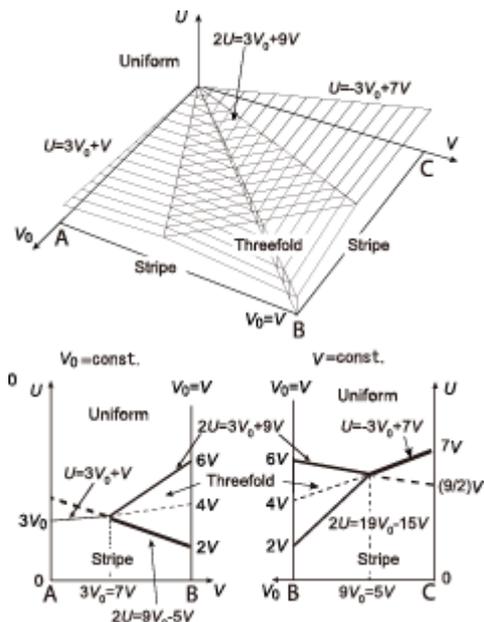


図 2. β''_{41} 相の相図

| 表 2 | V Energy | H_2O 有 | H_2O 無 |
|------------|---|------------------------------|------------------------------|
| Uniform | $\frac{U}{8} + \frac{2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3} + 2V_{a1} + 2V_{a2} + V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3}}{8}$ | $\frac{U}{8} + 1.62V_{av}$ | $\frac{U}{8} + 1.67V_{av}$ |
| 3CO | $\frac{3U}{16} + \frac{3(2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3} + 2V_{a1} + 2V_{a2} + V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3})}{32}$ | $\frac{3U}{16} + 1.21V_{av}$ | $\frac{3U}{16} + 1.25V_{av}$ |
| Stripe (c) | $\frac{U}{4} + \frac{2V_{c1} + V_{c2} + V_{c3}}{4}$ | $\frac{U}{4} + 1.27V_{av}$ | $\frac{U}{4} + 1.34V_{av}$ |
| Stripe (a) | $\frac{U}{4} + \frac{2V_{a1} + 2V_{a2}}{4}$ | $\frac{U}{4} + 1.05V_{av}$ | $\frac{U}{4} + 1.07V_{av}$ |
| Stripe (p) | $\frac{U}{4} + \frac{V_{p1} + 2V_{p2} + V_{p3}}{4}$ | $\frac{U}{4} + 0.91V_{av}$ | $\frac{U}{4} + 0.92V_{av}$ |

[1] 森, 分子科学会 2015 (東工大) 2P036; 日本物理学会年次大会 2016 (東北学院大) 20pAs13.

[2] T. Mori, *Phys. Rev. B* **93**, 245104 (2016).

[3] T. Mori, *Solid State Commun.* **82**, 177 (1992).

[4] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2509 (1998).

[5] T. Kimura, *Phys. Rev. B* **69**, 054501 (2004).

分子性導体 β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_xにおけるゼーベック係数のバンドフィリング依存性

(東工大院理工^A, 東大物性研^B) °清田 泰裕^A, 川本 正^A, 森 初果^B, 森 健彦^A

Band filling dependence of Thermopower in alloyed molecular conductors β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_x

(Tokyo Institute of Technology^A, The Univ. of Tokyo^B)

°Yasuhrio Kiyota^A, Tadashi Kawamoto^A, Hatsumi Mori^B and Takehiko Mori^A

【序】 近年有機物を用いた熱電材料が盛んに研究されているが、我々は最近有機トランジスタ材料として高い移動度を示す[1]benzothieno[2,3-*b*]benzothiophene(BTBT)を用いた分子性導体(BTBT)₂XF₆(X=P, As, Sb, Ta)がその高い伝導度のために熱電材料として高い性能を示すことを見出し[1]、分子性導体の熱電応用の可能性を示唆した。熱電材料の性能を示す指標であるパワーファクターPFは電気伝導度 σ とゼーベック係数 S の2乗の積 $PF = \sigma S^2$ で表され、ある一定のキャリア数で極大の値を取ることが分かっている(図1(a))。一部の有機半導体においてドーピングやトランジスタ構造を用いたキャリア注入によってこのことが確かめられている[2]。

表題物質 β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_xは2価のアニオンであるCoCl₄²⁻と1価のアニオンであるGaCl₄⁻を持つ分子性導体である[3]。1/3のドナー分子は2+の電荷を持ってアニオン層に含まれ、残りのドナー分子で*a*軸方向に β' 構造の伝導カラムを形成している(図1(b, c))。図1(c)の*a*₁のトランスファーが*a*₂に比べて2倍程度大きいため、伝導層のドナー分子が1+の電荷を持つ同型の母物質 β' -(ET)₃(MnCl₄)₂では二量化によりバンド絶縁体となる(図1(d))。1価のGaCl₄の割合を増やして行くことによって伝導層のドナー分子の電荷は1+から徐々に減少し、フェルミレベルは上部バンドを上昇してゆく。今回我々は、本物質において抵抗率とゼーベック係数のバンドフィリング依存性の測定を行った。また強結合近似を用いて求められたバンド構造からゼーベック係数の温度依存性を計算し、実験結果との比較検討を行った。

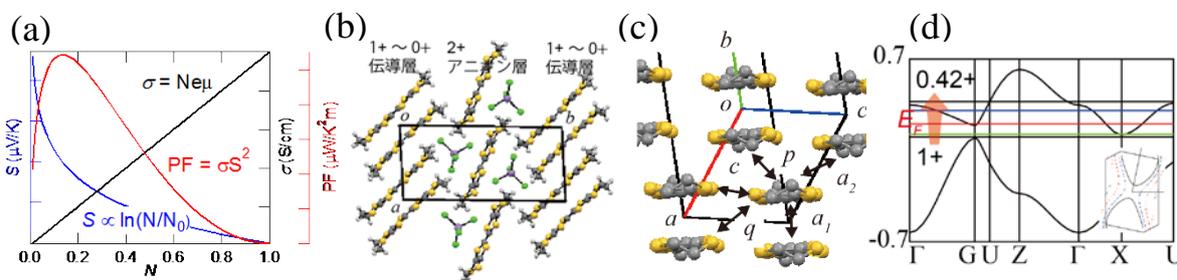


図1(a) 従来理論における各熱電材料特性のキャリア数依存性. (b) *ab*面から見た結晶構造. (c) 分子長軸方向から見た結晶構造. (d)伝導層のバンド構造とフェルミ面.

【結果と考察】 今回我々は母物質として β' -(ET)₃(MnCl₄)₂の他、*x*が1.18(0.42+)、0.80(0.60+)、0.38(0.81+)、0.04(0.98+)の混晶サンプルについて測定を行った。括弧内はドナー電荷である。これらの値はEPMAにてCoとGaの比率から求めた。母物質は、室温で0.7 S/cmとバンド絶縁体でありながら比較的大きな伝導性を持ち、ゼーベック係数の温度依存性は温度に反比例する半導体的な振る舞いを示した(図2a))。混晶サンプルの抵抗率は、0.81+では70 K付近まで金属的な

振る舞いを示し、ほかのサンプルは温度が下がるにつれて抵抗は上昇するものの、比較的平坦な温度依存性を示した(図 2(b))。ゼーベック係数の温度依存性はいずれも 150 K 付近で極小となり、室温から 150 K 付近までは正の傾きで減少し、それ以降は負の傾きで 0 に向かう振る舞いを示した(図 3(a)マーカー)。これは低温領域では GaCl_4 を混合していったことによる電子ドーピング、高温領域ではバンド全体を大局的に見たホールドーピングと考えると説明される。

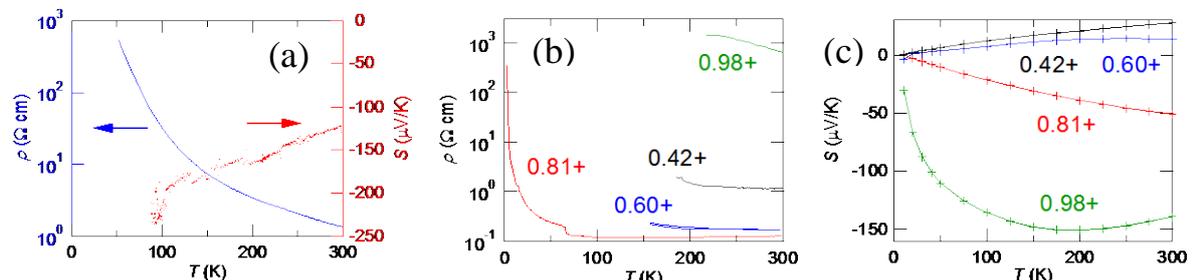


図 2(a) 母物質の抵抗率とゼーベック係数の温度依存性. (b) 混晶サンプルの抵抗率の温度依存性. (c) 図 1(d) のバンド構造から計算したゼーベック係数の温度依存性

結晶構造に基づくバンド計算から求めたトランスファーの値を用いて計算したゼーベック係数の温度依存性を図 2(c)に示す。ドナー電荷の減少とともに全体にプラス方向にシフトすることが再現されている。さらにトランスファーの値を変化させて、ゼーベック係数の温度依存性が実験結果と一致するように計算した結果が図 3(a)の実線である。このときのフェルミ面は図 3(b)のように結晶構造に基づくバンド構造(図 1(d))よりも半金属性が強くなる。フィッティングしたトランスファー a_1 、 a_2 の値はドナー電荷量が多くなるにつれて上昇するが(図 3(c))、これは大きなアニオンの GaCl_4 がより小さな CoCl_4^{2-} に置き換わることによって、体積が小さくなり重なりが大きくなった化学圧力効果によるものと考えられる。ゼーベック係数のバンドフィリング依存性は従来理論に従いドナー電荷が大きいほど大きな値を示すが、伝導度においても化学圧力効果が支配的となり、ドナー電荷が大きいほど高い値を示す(図 4)。このためパワーファクターは母物質で最も高く、 $1.1 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ 程度の値を示した。

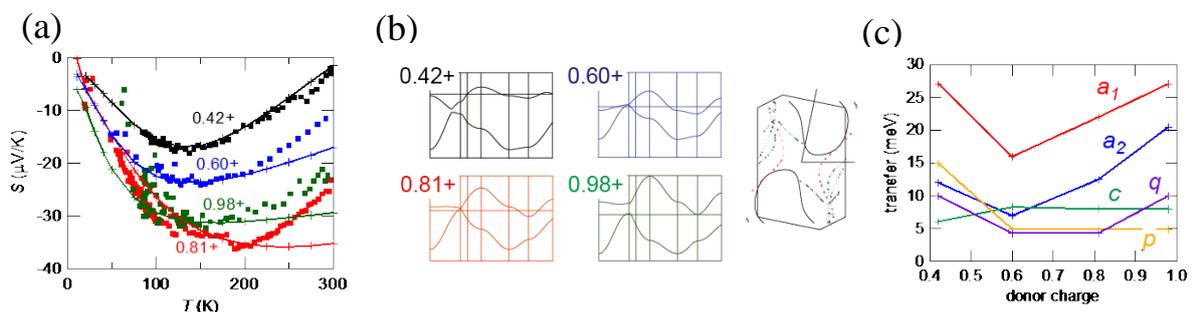


図 3(a) ゼーベック係数の実験値(マーカー)と計算値(実線). (b) フィッティングしたバンド構造とフェルミ面. (c) フィッティングしたトランスファーのバンドフィリング依存性

- [1] Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(11), 3920(2016).
- [2] O. Bubnova *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 429(2011).
- [3] H. Mori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1251(2002).
- [4] T. Mori and H. Inokuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3674(1988).

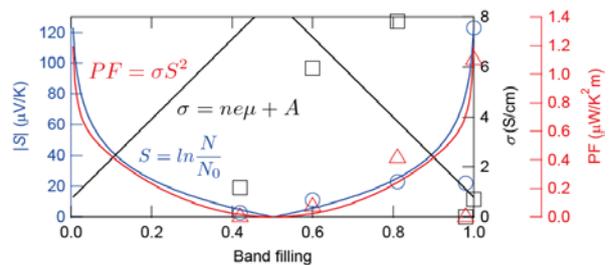


図 4 各熱電材料特性のバンドフィリング依存性。室温の伝導度(□)、ゼーベック係数(○)、パワーファクター(△)。実線は式に従った理論値。

1P049

 β'' -型 ET 塩における一軸性圧縮実験(愛媛大院理工¹, 阪大院理²) ○沖井優一¹, 山本貴¹, 内藤俊雄¹, 小西健介¹,
 塚広樹², 中澤康浩²**Uniaxial pressure effects on β'' -type ET salts**(Ehime Univ.¹, Osaka Univ.²) ○Yuichi Okii¹, Takashi Yamamoto¹, Toshio Naito¹,
 Kensuke Konishi¹, Hiroki Akutsu², Yasuhiro Nakazawa²**【序論】**

κ -型 ET 塩に代表される二次元系分子性導体の超伝導相は、温度-圧力相図中で「反強磁性相と金属相の中間に位置する」という立場から長らく研究されてきた。一方、 β'' -型 ET 塩の超伝導相が反強磁性相に隣接する積極的証拠は得られていない。しかも、「金属的挙動から超伝導」へ転移するのではなく「半導体的挙動から超伝導」へ転移する。この観点から、 β'' -型 ET 塩における超伝導現象は従前のモデルには適合しない。

我々はこの超伝導現象を、磁気的自由度（磁気ゆらぎ）の観点だけではなく、電荷自由度（電荷ゆらぎ）にも着目して研究している。ここでの電荷自由度とは、繰り返し単位における中性的分子とイオンの分子の並び方の任意性により定義され、ET 分子間の「最近接クーロン斥力 V 」と「移動積分 t 」により支配されている[1]。超伝導機構を研究するには、特定方向の V や t を選択的に増減させながら物性測定する手法が有効である。そこで、特定方向の分子間距離を縮める一軸性圧縮実験を行っている。

過去に報告した β'' -(ET)₄[M(CN)₄] \cdot H₂O [M = Pd, Pt] の実験結果に引き続き[2]、本討論会では、電荷不均一性を示す常圧超伝導体である β'' -(ET)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] \cdot C₆H₅NO₂ [3]に一軸性圧縮を適用して、電気抵抗を測定した結果を報告する。

【実験】

圧縮方向の決定： Fig.1 で示したように、アニオン層 (= 絶縁層) で隔てられた二つの ET 層 (= 伝導層) の積層軸 (S-direction) は、 a 軸に対してそれぞれ $\pm 34^\circ$ の関係にある (Solid Crossing Structure)。つまり、 V や t の作用する方向である S-, D-, H-direction と、結晶学的に独立な軸 (a 軸と b 軸) が異なっている。 a 軸圧縮では、主に S-direction と D-direction に対して圧縮することになる。 b 軸圧縮では、主に H-direction を圧縮することになる[4]。

電解法により得られた単結晶の形状と結晶軸の対応を、X 線構造解析により決定した。結晶の形状は三角柱に近い (厳密には台形柱である)。三角形である底面の各辺が約 0.1 mm、高さが約 1 mm 程度の単結晶を測定に用いた。三角柱の一つの側面が ab 面であり、その面の長さ方向が a 軸であり、幅方向が b 軸である。

電気抵抗測定： まず、常圧における電気抵抗の温度依存性を直流四端子法により測定した ($2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$, 1 K/min)。一軸性圧縮実験には、常圧で測定した単結晶のみを用いた。 a 軸圧縮と b 軸圧縮を同時に比較するため、二つの単結晶を互いに垂直な関係になるよ

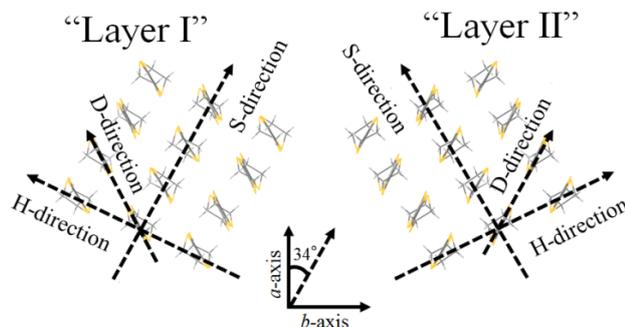


Fig.1: β'' -(ET)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] \cdot C₆H₅NO₂ のアニオン層で隔てられた二次元伝導層

うにエポキシ樹脂中に封入した。封入した樹脂をピストンシリンダー型圧力セルに挿入し、油圧プレス機で圧縮した ($4 \text{ kbar} \leq P \leq 8 \text{ kbar}$)。圧縮後、10 時間以上静置してから、常圧と同じ条件で電気抵抗の温度依存性を測定した。

【結果】

常圧での測定結果を Fig.2 に示す。同一バッチ中の 6 個の結晶を測定した結果、抵抗極小が $T_{\min} \approx 12 \text{ K}$ 、超伝導転移温度が $T_c \approx 4.5 \text{ K}$ であった。この結果は、文献値 ($T_{\min} \approx 160 \text{ K}$ 、 $T_c \approx 7.5 \text{ K}$ [3]) とは異なる。しかし、半導体的な温度依存性から超伝導へ転移する挙動は共通している。今回観測された挙動は、結晶溶媒である $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ を、より小さな $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ に置換した結晶の挙動に近い[3]。

一軸性圧縮下での測定結果を Fig.3 に示す。 a 軸・ b 軸圧縮ともに、低温における半導体的挙動（電気抵抗の増大）が常圧よりも促進された。従って、いずれの方向でも電荷不均一状態が促進されることが分かった。興味深いことに、 b 軸圧縮では、半導体的挙動が促進されると同時に、超伝導転移温度以下の電気抵抗がノイズレベルまで減少した。 a 軸圧縮では、ノイズレベルまでの抵抗減少は見られなかったものの、半導体的挙動が最も促進された 4 kbar での抵抗減少が最も著しい。このことから、表題物質の超伝導転移には、電荷の不均一性の寄与が不可欠であることが示唆される。

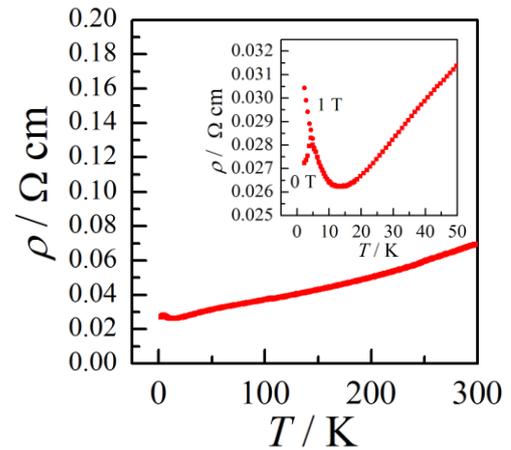


Fig.2: 常圧における電気抵抗率の温度依存性

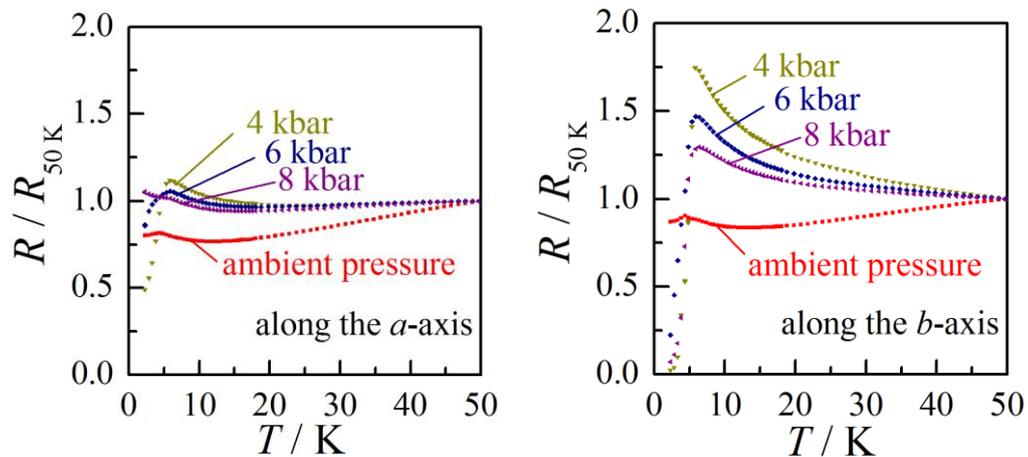


Fig.3: 一軸性圧縮下における電気抵抗の温度依存性

<< References >>

- [1] T. Yamamoto, *et. al.*, *Physical Review B*. **77** (2008) 205120
- [2] 沖井優一, 山本貴, 他, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 2PA-040
- [3] H. Akutsu, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12430-12431
- [4] T. Yamamoto, *et. al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083906 (2008)

κ - (ET)₂Cu[N(CN)₂]I の複雑な超伝導挙動

(愛媛大院・理工) ○中村祐介, 山本貴, 内藤俊雄, 小西健介

Properties of the superconducting transition of

κ - (ET)₂Cu[N(CN)₂]I

(Ehime Univ.) ○Yusuke Nakamura, Takashi Yamamoto, Toshio Naito,
Kensuke Konishi

【序論】

κ -型 ET 塩は有機超伝導体やスピン液体としてよく研究されてきた分子性結晶である。 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Cl,Br) はそれぞれ反強磁性絶縁体、常圧超伝導体として知られている。一方、X=I の伝導挙動に関しては長らく統一の見解がないままである^{[1],[2]}。

ところで、X=Cl の物質は反強磁性絶縁体である κ -型だけでなく、常圧超伝導体である κ' -型、常圧金属である κ'' -型が多形として存在し、互いの格子定数が極めて近い^{[3],[4]}。また、X=Cl の κ -型に極めて弱い 0.3 kbar の圧力を印加すると超伝導体になる^{[5],[6]}。一方、X=Br は単結晶を急冷すると、分光学的応答の異なる 2 種類の区画が現れる^[7]。したがって、X=I の伝導性も多形や相分離の観点から見直す必要性がある。

2015 年度分子科学討論会では、X=I の電気抵抗測定で、結晶ごとの電気抵抗の挙動が違ったものの、どの結晶でも共通して磁場応答が確認されたことを報告した。また、磁化率測定でも、完全反磁性が観測されたことを報告した。

今回、転移温度以下の抵抗の挙動（極値や変曲点など）の検討と、転移の次数や各相の安定性を調べるために冷却速度依存性の検討を行った。また、常圧でノイズレベルまで抵抗が減少した結晶を見つけたので報告する。

【実験】

2015 年度分子科学討論会で報告した結晶作製法で作製した結晶を用いて、カンタムデザイン社製の PPMS で電気抵抗測定を行った。冷却速度は 300–18 K では 1.5 K/min、18–2 K では 1.0 K/min であった。また、磁場は 18–2 K の間で最大 9 T まで印加した。次に、冷却速度依存性を検討するため、上述とは違う冷却速度で測定を行った。

【結果】

まず、単結晶(a)~(c)の電気抵抗の測定結果を Fig.1 に示す。縦軸は抵抗率 $\rho / \Omega \cdot \text{cm}$ 、横軸は温度（温度の逆数）である。単結晶(c)はグリース中で弱い圧力 (~0.2 kbar) を印加した抵抗率である。ゼロ磁場における低温領域に注目すると、単結晶(a)~(c)は 8 K 付近から抵抗減少が始まるだけでなく、6 K 付近からも抵抗減少が観測されている。

磁場を印加すると、どの結晶でも抵抗率が上昇しており、単結晶(a)~(c)に見られる 6 K 付

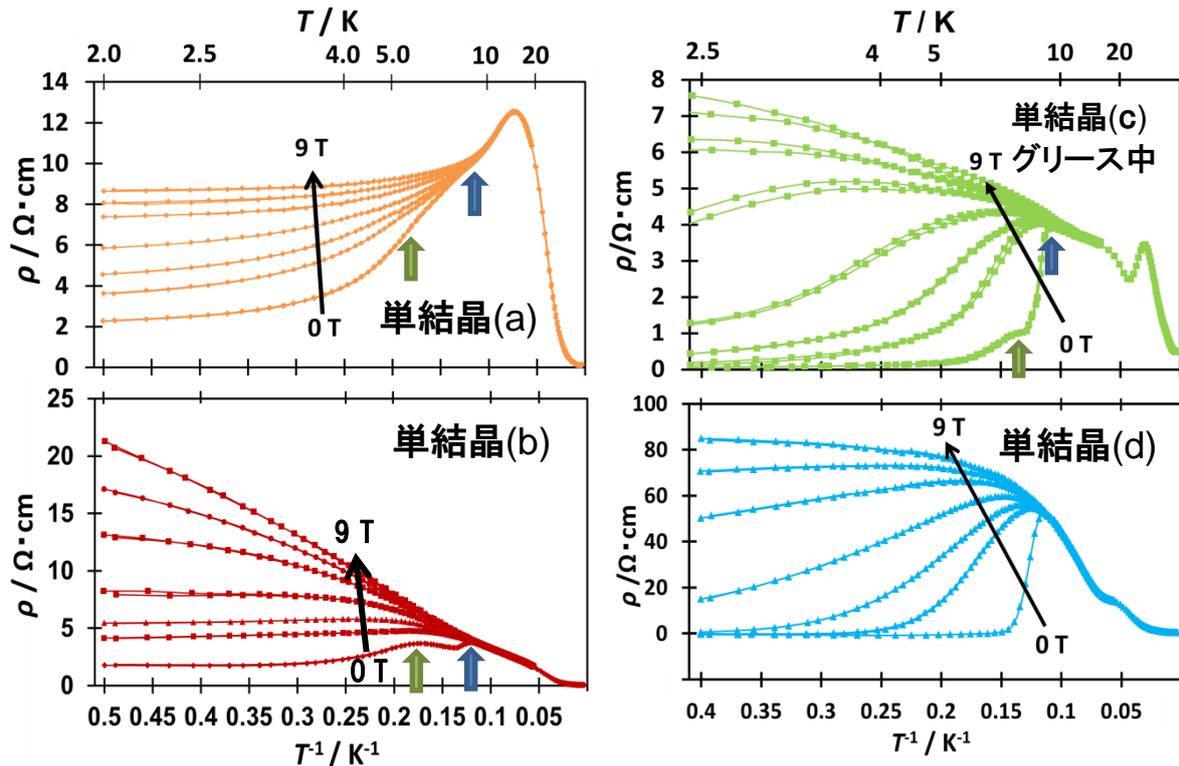


Fig.1: 磁場中での抵抗率の温度依存性(横軸は上下共に揃えてある)

近の抵抗挙動の変化は消えているように見える。これらのことから、 $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ と $T_{SC2}^{\text{onset}} = 6 \text{ K}$ で超伝導転移が 2 回生じている可能性がある。

また、単結晶(d)の電気抵抗の測定結果も Fig.1 に示してある。常圧で抵抗がノイズレベルまで減少している結晶が発見された。超伝導転移温度 $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ であり、以前報告した磁化率での転移温度とほぼ同じである。

ここで、ノイズレベルまで抵抗が減少している単結晶(c)と(d)に注目する。単結晶(c)では $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ の変化が主となっており、単結晶(d)では $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ の変化のみが観測される。しかも、 $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ の変化は絶縁体-超伝導転移であり、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ のような金属-超伝導転移とは異なる機構であることが示唆される。

次に、冷却速度依存性を調べるため、 $18\text{--}2 \text{ K}$ で最大 15 K/min 、または $30\text{--}2 \text{ K}$ で最大 20 K/min の急冷を行い、昇温 (1 K/min) での電気抵抗をそれぞれ測定した。しかしながら、どちらの測定でも急冷による抵抗率の変化は見受けられなかった。つまり、「 $T_{SC1}^{\text{onset}} = 8 \text{ K}$ での超伝導転移に寄与する常伝導相」と「 $T_{SC2}^{\text{onset}} = 6 \text{ K}$ での超伝導転移に寄与する常伝導相」の相分離はより高い温度で起こっている可能性がある。

【参考文献】

- [1] U. Geiser, *et al.*, *Physica C*, Vol.174, 475 (1991).
- [2] M. A. Tanatar, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.62, No.23, 561 (2000).
- [3] V. N. Zverev, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.74, 104504 (2006).
- [4] N. D. Kushch, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, Vol.182, 617 (2009).
- [5] J. M. Williams, *et al.*, *Inorg. Chem.*, Vol.29, 3272 (1990).
- [6] H. Kobayashi, *et al.*, *Chem. Lett.*, Vol.20, 1997 (1991).
- [7] N. Yoneyama, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.72, 214519 (2005).

1P051

有機導体(BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂の低温下の特異な誘電挙動

(東工芸大工¹, 分子研²) ○狩野航平¹, 売市幹大², 比江島俊浩¹

Anomalous dielectric response in the organic conductor (BEDT-TTF)₃(ReO₄)₂

(Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic Univ.¹,

Institute of Molecular Science²)

○Kohei Karino¹, Mikio Uruichi², Toshihiro Hiejima¹

【1. 緒言】

有機導体 BEDT-TTF ReO₄には組成と配列の異なる様々な多系が存在し、そのそれぞれに多彩な電子物性が報告されている。例えば BEDT-TTF(以降 ET と略記する)分子と一価のアニオン ReO₄の組成比が 2 : 1 の塩では、81 K でアニオンの秩序化に伴う金属-絶縁体転移を示すが、圧力を印加すると T_c = 2 K (P_c = 4 kbar)で超電導相を発現することが報告されている。一方、組成が 3 : 2 の塩では ET 分子の配列の異なる三種類の結晶系(α、β、γ)がそれぞれに多様な電子物性を示すことが知られているが、試料合成の困難さと多系の存在から電気抵抗の温度依存性以外に系統的な研究がほとんど行われていない[1]。ET-ReO₄の 3 : 2 塩を中心に低温下の電荷秩序相のダイナミズムを検証するため、本研究では 100K 近傍で金属-絶縁体転移を示すα型について 100-300 K の温度域の複素誘電率の測定を行った。

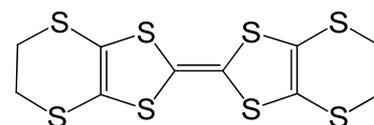


Fig.1 Molecular structure of ET

【2. 実験・測定】

電解セルの陽極側に TBAREO₄の 0.1281 g と蒸留したトリクロロエタンを 5 ml 加え、Ar 雰囲気下 60 °C に設定したオイルバスで溶解した。その後、ET を 0.0100 g とトリクロロエタンを計 10 ml 加え 60 °C で 24 時間攪拌した。その後、白金電極を付け、30 °C に設定したインキュベーター内で、定電流電解法によって目的の(ET)₃(ReO₄)₂を作成した。単一バッチの電解セルの中にはα、β、γの三種類の結晶が混在していることから、赤外反射測定から結晶系の分別を行った。

顕微赤外反射測定は Nicolet Continuum FT-IR Microscope を備えた Thermoelectron 社製 Nicolet4700 FT-IR により測定を行った。積算回数は 256 回、分解能は 4、波長範囲は 650~7000cm⁻¹とした。ラマンスペクトルの温度依存性は、分子科学研究所に所有の Renishaw Ramanscope System-1000 と顕微装置 OLYMPAS U-PMTVC を用いて後方散乱法から測定を行った。励起光源には 120μW の Kr レーザー(568.2nm)を直径 10mm に集光して試料に照射した。試料の冷却には連続フロー型ヘリウムクライオスタット (CF1104s, Oxford instruments)を用いた。誘電率測定には Agilent 社製 E4980A Precision Meter を使い、試料の冷却には 4.2K クライオスタット(JHCS-HK-4.2-006, 日本サーマルエンジニアリング (株) 社製)を用いた。

【3. 結果と考察】

α型のラマンスペクトルの温度依存性をFigure 3に示す。室温近傍ではET分子の環C=C 結合の対称伸縮振動 (a_gv2 モード) に帰属されるシグナルが1470 cm⁻¹に観測された。a_gv2 モ

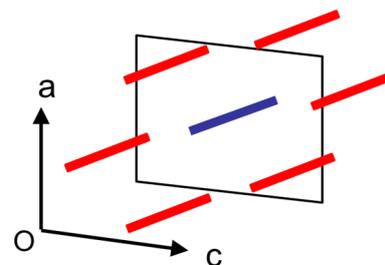


Fig. 2 Schematic structure of the α-(ET)₃(ReO₄)₂, consisting of ET cationic molecules.

ードの振動数はET分子の電荷量 (ρ) と直線関係にあることが知られている。 $a_g v_2$ モードから見積もった ρ は、約0.8と見積もられた。試料の温度を下げると、250K で1484 cm^{-1} 近傍に新しいシグナル が観測され始め、徐々にそのピーク強度を増大させた。さらに温度を下げると、50 Kで $a_g v_2$ モードのシグナルが1470 cm^{-1} と1532 cm^{-1} に大きく分裂して観測された。 α -型の結晶構造は、本来単位格子内に異なる2つのサイトを有している (Fig.2)。50 K以下のラマンスペクトルで観測された2本の $a_g v_2$ モードの出現は、単位格子に含まれる異なる2つのサイトの電荷に不均一化 ($\rho=0.3$ と0.8) が生じていることを示している。

Figure 4 に α -型の抵抗率の温度・周波数依存性を示す。 α -型の抵抗率は周波数にあまり依存することなく、温度の低下に伴って一度抵抗値の減少を示した後、250K近傍から単調に増加する傾向が観測された。この結果は、ラマンスペクトルにみられた $a_g v_2$ モードの分裂を開始する温度と良い相関を示しているが、直流抵抗の温度依存性が 100K 近傍で金属・絶縁体転移を示した結果とは矛盾する結果となっている。

α -型の誘電率の温度・周波数依存性を Figure 5 に示す。 α -型の誘電率(ϵ')は、1.45 MHz 以下の周波数域では 253K の温度域で一度誘電率の極大を迎えた後、温度の低下に伴って連続的な減少を示している。それに対して高周波数域では 253 K で一度極小を迎えた後に一度誘電率の上昇を示し、約 200 K で非常にブロードな極大を示して減少する結果が得られた。今回の実験では、200K 以下の温度域で周波数の違いによる誘電率の大きな差は観測されなかった。発表当日は、赤外反射スペクトルの温度依存性に併せて α -型の誘電率の電場依存性についても報告する。

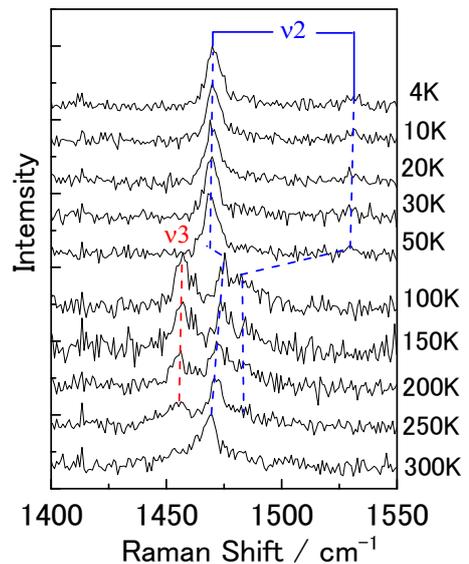


Fig. 3 Temperature dependence of Raman spectra for α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

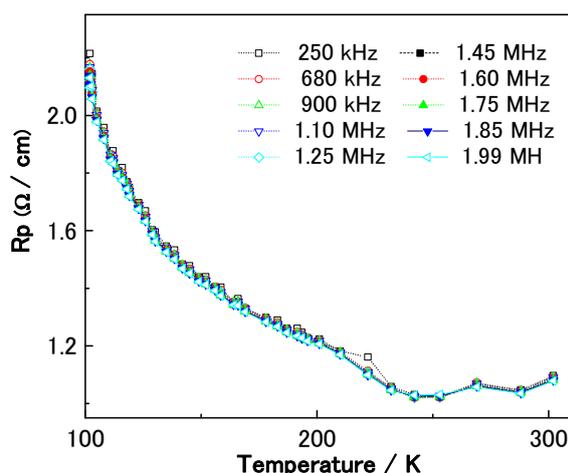


Fig. 4 Temperature dependence of ac resistivity of α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

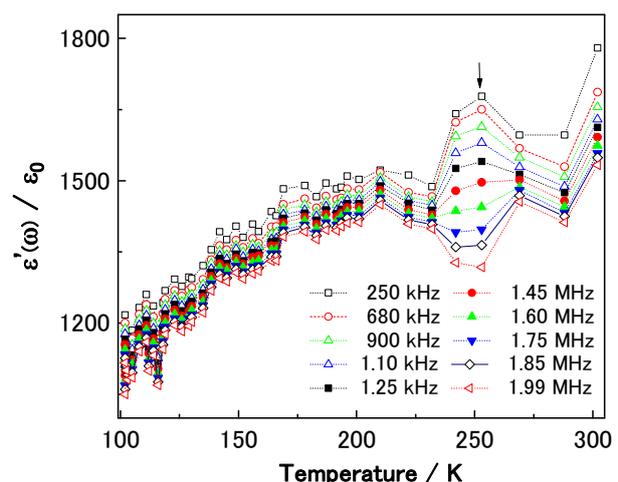


Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant [$\epsilon'(\omega)/\epsilon_0$] of α -(ET) $_3$ (ReO $_4$) $_2$.

【参考文献】

[1] S. S. P. Parkin et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**. 119. 375-385

1P052

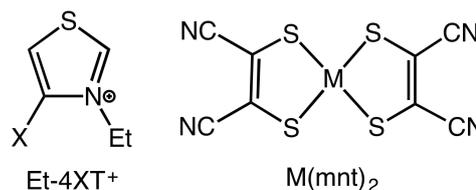
σ -hole 結合に基づいた金属ジチオレンアニオンラジカル塩の
分子配列制御

(東大院理) ○大出 千恵、草本 哲郎、西原 寛

Control of molecular arrangement based on σ -hole bonds
in metalladithiolene anion radical salts

(The Univ. of Tokyo) ○Chie Ohde, Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara

【序】金属ジチオレン錯体は、結晶中における分子の配列に依存して様々な電気・磁氣的性質を発現することが知られており、超分子相互作用の導入による構造制御・新構造創出は、新奇物性の発現のために有効な手法の一つである。近年、高い方向性を備えた超分子相互作用で



ある σ -hole 結合を導入することで分子性固体の精密な構造制御を目指す試みが行われてきた。¹ 中でも、硫黄の σ -hole は多点での結合が可能であるなどの特徴を有するが、機能性分子性固体に導入された例は非常に少ない。

草本らはethyl-4-bromothiazolium (Et-4BrT) カチオンの硫黄原子と臭素原子上の σ ホールを利用して Bilayer 系と呼ばれる結晶構造を持った Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩を合成し、その構造が巨大磁気抵抗などの特異な物性の発現に寄与することを明らかにした。² また当研究室ではシアノ基を有するジチオレン錯体である Pt(mnt)₂ アニオンと Et-4BrT カチオンからなる錯体 (Et-4BrT)₂[Pt(mnt)₂]₃ を合成し、硫黄の σ -hole 結合を利用した超分子ネットワーク構造の構築と、それに基づく物性の相関を明らかにしてきた。

本発表では(Et-4BrT)₂[Pt(mnt)₂]₃ における金属ジチオレン錯体の中心金属やカチオン上のハロゲン元素を変化させた化合物を新たに合成し、超分子相互作用の変化に基づく結晶構造及び物性への影響を検討したのでこれを報告する。

【結果と考察】(Et-4XT)BF₄ (X = Br, I)を支持電解質とし、室温で(^tBu₄N)[Pt(mnt)₂]を電解酸化することで、(Et-4XT)₂[Pt(mnt)₂]₃ (**1**; X = Br, **2**; X = I)が黒色ブロック状結晶として得られた。室温における単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。単位格子中に Pt(mnt)₂ アニオン一と半分子、Et-4XT カチオン一分子が含まれ、アニオンは積層構造を形成し、カチオンはアニオン層間に位置していた。**1** と **2** の両者において Pt(mnt)₂ のアニオン上のシアノ基の非共有電子対とカチオンの硫黄原子との間に静電的な σ ホール結合が形成されていたことが明らかとなった(図 1 (a), (b)、赤色点線)。一方で、**1** と **2** の結晶構造において、アニオンの積層構造に違いがみられた(図 1(c), (d))。結晶構造と重なり積分の値から、**1** ではアニオン B-B 間の二量化が示唆されるのに対し、**2** ではアニオン B'-A'-B'の三量化が示唆された。この積層構造の違いは結晶中の Et-4XT カチオンの配列の違いに基づいていた。**2** においては、臭素より強いハロゲン結合を示すヨウ素が、より多くの窒素と結合を形成するように配向しており、カチオンの持つハロゲン結合の性質が結晶中の分子配列に影響を及ぼすことが予想された。一方で、硫黄の σ -hole 結合に基づく超分子構造(図 1 に示される、紙面に平行な方向のアニオン-カチオン分子配列)には大きな差異は見られず、この結果は超分子構造の高い剛直性を示唆している。結晶構造の温度依存性を調べた結果、**1** が 160 K 付近でアニオンの積層方向への移動を伴う構造相転移を示す一方、**2** は構造相転移を示さなかった。

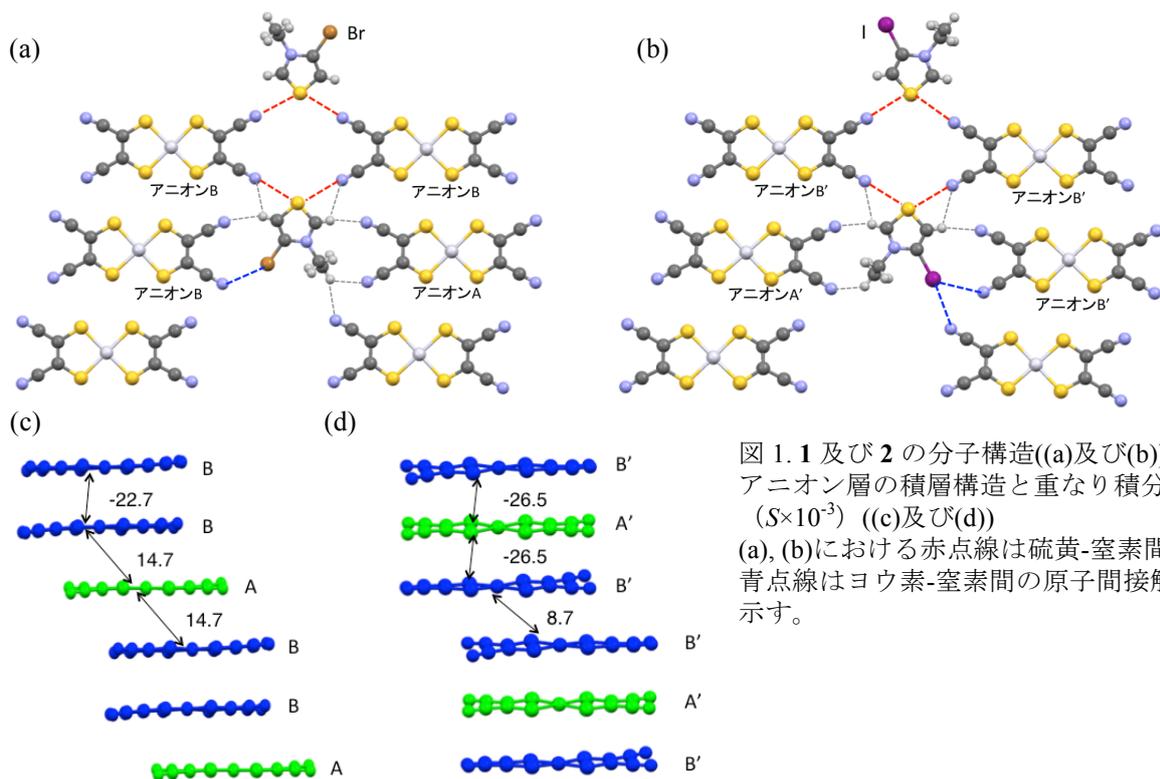


図 1. 1 及び 2 の分子構造((a)及び(b))と、アニオン層の積層構造と重なり積分値 ($S \times 10^{-3}$) ((c)及び(d)) (a), (b)における赤点線は硫黄-窒素間の、青点線はヨウ素-窒素間の原子間接触を示す。

1, 2 ではアニオン 3 分子中に 2 つの $S = 1/2$ スピンが存在すると考えられる。磁化率 (χ_M) の温度依存性を調べたところ、1 において温度低下に伴い χ_M は減少し、特に構造相転移温度付近で急激に減少した後、低温相では非磁性的な挙動を示した。二量体モデルによる解析の結果、スピンの間に働く反強磁性的な相互作用 (J) が構造相転移に伴い変化することが明らかとなった。2 においても温度低下に伴い χ_M は減少し、260 K 付近で急峻に減少する挙動が見られた。

また、(Et-4IT)BF₄ を支持電解質として (ⁿBu₄N)[Ni(mnt)₂] を電解酸化したところ、(Et-4IT)[Ni(mnt)₂]₂ (3) が黒色板状結晶として得られた。113 K における単結晶構造解析の結果を図 2 に示す。単位格子中では結晶学的に独立な二つの Ni(mnt)₂ アニオンがそれぞれ独立した層を形成して、Bilayer 構造を構築していた。各層内でアニオンは二量体を形成し、κ型の配列をとっていることが明らかとなった。結晶中においてカチオンの硫黄原子及びヨウ素のσ-hole と、アニオン状の CN 基の N との間の原子間接触が観測されており、これらの超分子相互作用が特異な結晶構造の構築に寄与していると考えられる。予備的ではあるが、熱容量測定において γ がゼロでない有限の値に漸近するような結果が得られている。

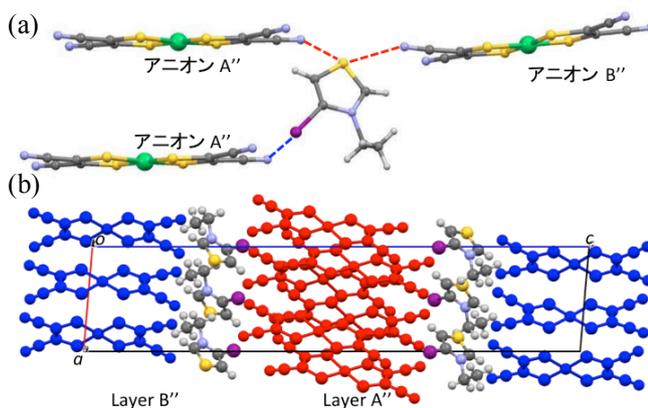


図 2. 3 の(a)分子構造及び(b)結晶構造。赤点線は硫黄-窒素間の、青点線はヨウ素-窒素間の原子間接触を示す。

【参考文献】

[1] T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 159
 [2] T. Kusamoto, H. M. Yamashita, R. Kato, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4533–4541

1P053

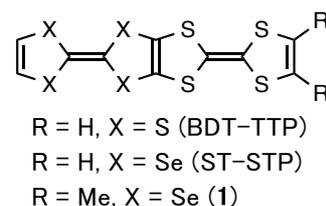
分子内電荷秩序状態を目指した新規 ST-STP 系導体の合成、構造と物性
(愛媛大院理工¹, 愛媛大学電池材料開発研究ユニット²) ○木下 直哉¹, 片山 翔伍¹,
岡 優佑¹, 白旗 崇^{1,2}, 御崎 洋二^{1,2}

Synthesis, structures, and properties of molecular conductors based on new ST-STP donors aiming at intramolecular charge-order state.

(Graduate School of Science and Engineering, Ehime University¹, Research Unit for Power Generation and Storage Materials, Ehime University²)

○Naoya Kinoshita¹, Shogo Katayama¹, Yusuke Oka¹, Takashi Shirahata^{1,2}, Yohji Misaki^{1,2}

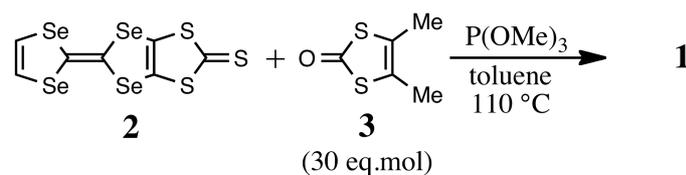
【序】近年、電荷秩序と超伝導が隣接する物質が報告されている。例えば(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X = PF₆ [1], AsF₆ [2])は4.3 K、4.0–3.8 kbarにおいて超伝導転移し、常圧の絶縁状態では電荷が分子間で一方の分子上に偏った電荷秩序を示す [3]。しかし電荷秩序と超伝導との関係性についての知見は少ない。当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化した構造を持つBDT-TTPやその誘導体を合成しており、



様々なCT錯体やラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行ってきた。その中で、異なる酸化還元能を持つTTF骨格とTSF骨格を融合させた構造を持つST-STPでは、より強いドナー性を示すTTF骨格側に正電荷が偏ると期待される。実際にドナー : アニオン = 1 : 1 のReO₄塩においてTTF骨格側に正電荷が分布した分子内電荷秩序を観測している [4]。この1 : 1 塩は低い伝導性を示す半導体である。一方、2 : 1 塩では金属的挙動を示したが、X線結晶構造解析においてドナー分子の配向性の乱れが生じており、明確な分子内電荷秩序は観測できていない。本研究では、2 : 1 塩において分子内電荷秩序が達成されることを期待して、TTF骨格側に電子供与性のメチル基を導入したST-STP誘導体**1**を設計した。本発表では新規ドナー**1**の合成、電解酸化法により得られた**1**のラジカルカチオン塩のX線結晶構造解析、バンド計算、伝導度測定の結果について報告する。

【結果と考察】合成は Scheme に従って
行い、チオン体 **2** とケトン体 **3** を亜リン酸
トリメチルによりクロスカップリングさせる
ことにより **1** を 9.2% の収率で得た。電解
酸化法によりラジカルカチオン塩の作製

Scheme



を検討したところ、PF₆、AsF₆、
SbF₆ を対イオンとする塩が黒
色針状結晶として得られた。**1**
の PF₆、AsF₆、SbF₆ 塩の X 線
結晶構造解析を行った。Table
1 に(**1**)₂XF₆ (X = P, As, Sb) の
結晶学データを示す。これら
の塩は互いに同型であり、ド
ナー : アニオン比はいずれも
2 : 1 である。

(**1**)₂PF₆ の結晶構造を Fig. 1
に示す。ドナー分子はほぼ平

Table 1. (**1**)₂XF₆ (X = P, As, Sb) の結晶学データ (273 K)

| Compound | (1) ₂ PF ₆ | (1) ₂ AsF ₆ | (1) ₂ SbF ₆ |
|---------------------------|---|--|--|
| Crystal system | triclinic | triclinic | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 (#2) | <i>P</i> -1 (#2) | <i>P</i> -1 (#2) |
| <i>a</i> / Å | 7.731(6) | 7.730(4) | 7.718(4) |
| <i>b</i> / Å | 17.983(12) | 18.026(7) | 18.165(14) |
| <i>c</i> / Å | 6.667(5) | 6.673(3) | 6.658(4) |
| <i>α</i> / ° | 100.82(3) | 100.63(4) | 100.08(5) |
| <i>β</i> / ° | 93.74(3) | 93.65(4) | 93.96(4) |
| <i>γ</i> / ° | 97.68(3) | 97.75(4) | 97.02(5) |
| <i>V</i> / Å ³ | 898.3(11) | 901.7(7) | 908.2(10) |
| <i>R</i> ; <i>wR</i> | 0.0810; 0.2268 | 0.0397; 0.1020 | 0.1973; 0.5750 |

面であり、head-to-tail様式で a 軸方向にカラムを形成しており、このカラムが c 軸に沿って配列している。これらの塩はいずれも β 型のドナー分子配列を示す(Fig. 2a)。

(1)₂PF₆において、積層方向の重なり様式 $a1$, $a2$ は分子長軸方向のずれがそれぞれ 1.53 Å, 1.59 Å であり(Fig. 2b)、

面間距離がそれぞれ 3.49 Å, 3.58 Å であった(Fig. 1b)。したがって、幾何学的にはほぼ均一に積層していると考えられる。また、HOMO の重なり積分値は $a1 = 29.0 \times 10^{-3}$, $a2 = 26.5 \times 10^{-3}$ であり、電子的にもほぼ均一に積層していることが明らかとなった。

Fig. 3 に X 線結晶構造解析の結果に基づいて計算した **1** の HOMO を示す。(1)₂PF₆ におけるドナー分子の HOMO は TTF 骨格側に偏っている。従って、TTF

骨格側に電荷が偏り、分子内で電荷の不均化が起こっている可能性が示唆される。Fig. 4 に(1)₂PF₆ のバンド構造とフェルミ面を示す。(1)₂XF₆ (X = P, As, Sb)はいずれも湾曲したフェルミ面を持ち、擬一次元的な電子系であると考えられる。

(1)₂XF₆ (X = P, As, Sb) の抵抗率の温度依存性を Fig. 5 に示す。PF₆, AsF₆, SbF₆ 塩の室温伝導度は 320–540 S cm⁻¹ と高い値を示した。いずれの塩も室温から金属的な挙動を示し、PF₆, AsF₆ については抵抗の飛びがあるものの 7 K まで金属的な挙動が保持された。一方、SbF₆ 塩は 160 K 付近で抵抗の飛びを観測した後に抵抗測定が出来なくなった。SbF₆ 塩については 160 K 以下での X 線構造解析を検討しており、これらの詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Kimura et al., *Chem. Commun.* **2004**, 2454.
- [2] S. Kimura et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1456.
- [3] H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051003.
- [4] M. Ashizawa et al., *Chem. Lett.* **2010**, 39, 1093.

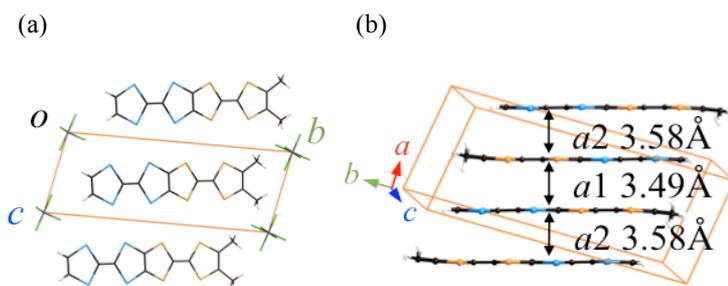


Fig. 1. (1)₂PF₆ の結晶構造とドナー分子の積層様式

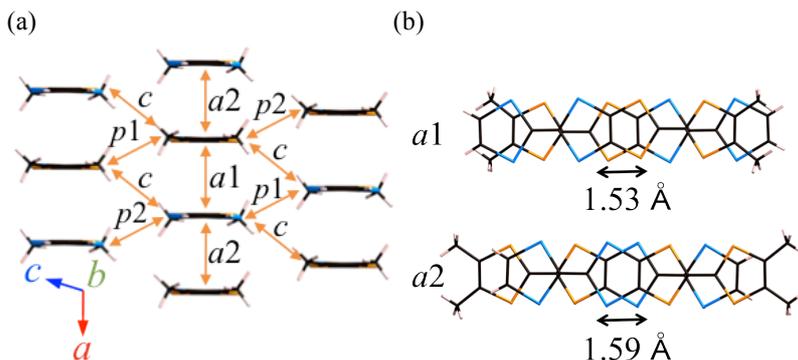


Fig. 2. (a) (1)₂PF₆ におけるドナー分子配列および (b) $a1$, $a2$ の重なり様式

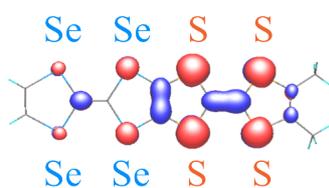


Fig. 3. (1)₂PF₆ における **1** の HOMO (Top view)

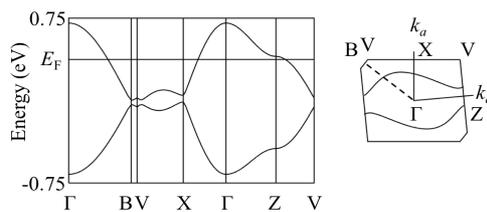


Fig. 4. (1)₂PF₆ のバンド構造とフェルミ面

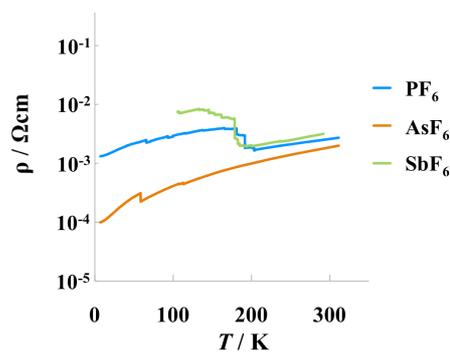


Fig. 5. (1)₂XF₆ (X = P, As, Sb) の抵抗の温度依存性 (降温過程)

1P054

カテコール縮環型TTFを基盤とした水素結合型の新規電荷移動錯体の合成と構造、物性

(東大物性研¹、KEK物構研PF/CMRC²)

○土居諒平¹、上田 顕¹、熊井玲児²、村上洋一²、森 初果¹

Synthesis, structures, and physical properties of hydrogen-bonded novel charge transfer complexes based on catechol-fused TTF

(ISSP, The University of Tokyo¹, KEK PF/CMRC²)

○Ryohei Doi¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

【序】近年我々は、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた種々の電子ドナー分子を用いた新規有機伝導体の開発研究を行っている [1-7]。これまでに、エチレンジチオ (EDT) 基を有する誘導体 H₂Cat-EDT-TTF を用いて、ドナー分子が水素結合によって連結されたユニット型純有機伝導体 [2]や、電荷移動塩 [1]を合成し、水素結合と π 電子の相関に由来する電子物性・現象を見いだしてきた。

これらの研究をさらに発展させるため、続いて我々は、H₂Cat-EDT-TTF と水素結合能を有する電子アクセプター分子との電荷移動錯体に着目した。これまでに、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F₄TCNQ) との 1:1 錯体 (H₂Cat-EDT-TTF)(F₄TCNQ) の合成に成功し、その構造・物性を調査した (図 1) [7]。この錯体は、+1 価の H₂Cat-EDT-TTF⁺ と -1 価の F₄TCNQ⁻ からなる完全電荷移動錯体であるにも関わらず、分離積層型のカラム構造を形成していた。ドナー・アクセプター間には図 1b に示すような水素結合 (O-H...N) が存在し、狙い通り電子移動と水素結合を共存させることができた。

これらの結果を基に、水素結合系電子アクセプターとの電荷移動錯体のさらなる探索を行ったところ、今回新たにアニル酸の一種であるクロラニル酸 (H₂ca) との錯体の合成に成功した (図 2)。アニル酸は、電子アクセプター分子として働くと同時に、プロトンドナー性・アクセプター性も有しており、電子およびプロトンの授受に伴って多様な酸化還元状態をとり興味深い。本発表では、得られた新規電荷移動錯体(H₂Cat-EDT-TTF)₄ca·2acetone の結晶構造および物性について報告する。

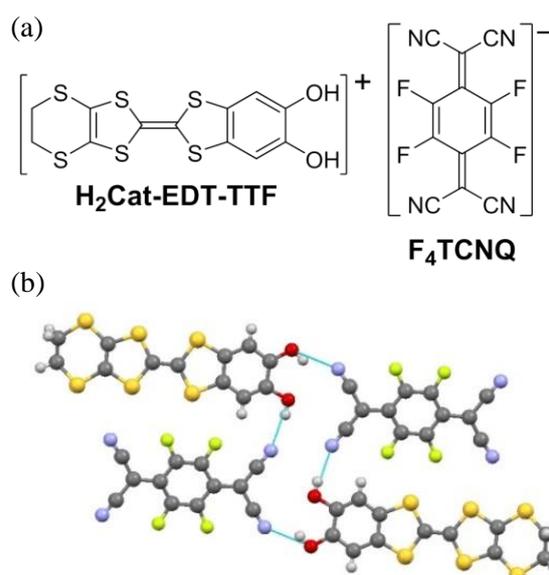


図 1. (H₂Cat-EDT-TTF)(F₄TCNQ)の
(a) 化学構造と (b) 水素結合様式

【結果と考察】新規電荷移動錯体は、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [1]とクロラニル酸 (H_2ca) をアセトン中で液液拡散させることで茶色板状結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ とジ脱プロトン化したクロラニル酸ジアニオン (ca^{2-})、そ

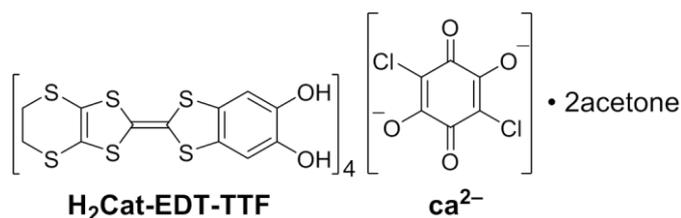


図 2. 今回合成した電荷移動錯体

して溶媒のアセトンを 4:1:2 の比で含んでおり、組成式は $(\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF})_4\text{ca} \cdot 2\text{acetone}$ であることが分かった。ドナー分子は 2 分子独立であり、これら 2 分子で +1 価となる。結合長の解析から、これらの分子は大きく電荷不均化しており、charge rich な分子 (青色) は +0.88 価、charge poor な分子 (赤色) は +0.12 価であることが分かった (図 3)。また、図 3a に示すように、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ 分子と ca^{2-} の間には複数の水素結合 ($\text{O-H}\cdots\text{O}$, 2.75 ~ 2.94 Å) (図 3a 点線) が存在し、特に charge rich なドナー分子と ca^{2-} がより強く連結されていた。従って、ドナー・アクセプター分子間において電子移動と水素結合が共存していることが明らかになった。伝導層内においては、図 3b に示したように、同一価数のドナー分子間で head-to-tail 型の二量体が形成され、 κ 型に積層していた。伝導度測定を行ったところ、室温抵抗率は $\rho_{\text{rt}} \sim 3.2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ と高く、半導体的挙動を示した。この結果は、伝導層内での電荷秩序化を反映しているものと考えられる。現在、 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ を用いて、アニル酸の一種であるブロマニル酸との電荷移動錯体の合成に取り組んでおり、発表ではその構造と物性についても報告する予定である。

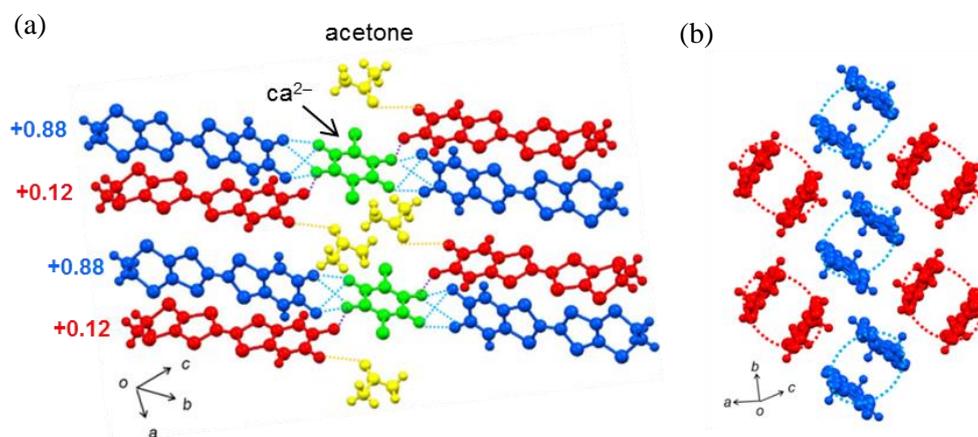


図 3. $(\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF})_4\text{ca} \cdot 2\text{acetone}$ の結晶構造
(a) 水素結合様式 (b) 積層構造

【参考文献】

[1] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385. [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184. [4] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201. [5] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 55, 15557-15560. [6] Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15020. [7] 土居ら, 日本化学会第 96 春季年会 (2016), 2PA-029

安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体のカチオンラジカル塩を用いた磁性伝導体の開発

(大阪府立大院・理) ○堀切 一樹, 藤原 秀紀

Development of new magnetic conductors using cation radical salts of TTF derivatives containing a stable organic radical

(Grad. School of Sci., Osaka Pref. Univ.) ○HORIKIRI, Kazuki; FUJIWARA, Hideki

【序】テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体は各種アニオン分子とカチオンラジカル塩を形成し、金属や超伝導などの良好な伝導挙動を示す。中でも磁性遷移金属アニオンを用いた塩では、TTF 部位上の π 伝導電子と遷移金属の磁性スピンの共存し、両者の間に π -d 相互作用と呼ばれる磁氣的相互作用が存在した場合、特異な物性が表れることが知られている。しかしながら、これまでのカチオンラジカル塩の場合では、 π 電子と d スピンが異なる分子上に存在しており、強い π -d 相互作用を発現するのは困難であった。

そこで当研究室では、伝導電子と磁性スピンを同一分子上に存在させることで、より強い相互作用を発現させることを目標に研究を行ってきた。その中で、我々は磁性部位として安定有機ラジカルを用いた磁性伝導体に着目した。そして磁性遷移金属アニオンとのカチオンラジカル塩を形成することにより、TTF 部位の π 伝導電子、安定有機ラジカルの局在スピン、アニオン分子上の d 局在スピンという三種のスピンの共存することによる特異な伝導・磁気物性の発現を目指した。今回、EDT-TTF と 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-yloxy radical とをビニレンスパーサーを用いて結合させた分子 **1**¹⁾を用い、 MCl_4^- ($M = Fe, Ga$) とのカチオンラジカル塩を作製し、その構造と各種物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】ドナー分子 **1** と TEA $\cdot MCl_4$ ($M = Fe, Ga$) を DCE / EtOH (1 : 9) 混合溶媒に溶解させ、室温下にて 0.4 μA の定電流を流すことで電解酸化を行った。その結果、1 : 1 組成のカチオンラジカル塩(**1**)(MCl_4^-) (Fe 塩 : $M = Fe$, Ga 塩 : $M = Ga$) が得られた。これらの結晶に対し、単結晶 X 線構造解析を行った。Fe 塩, Ga 塩は同型であり、結晶系は monoclinic、空間群は $P2_1/n$ であった。どちらの場合もドナーとアニオンは 1 : 1 塩を形成しており、TTF は完全な 1 電子酸化状態にある。図 1 に示すように MCl_4^- アニオンはドナー分子の横に位置し、Cl-S 間には 3.34 Å (Fe 塩) 3.37 Å (Ga 塩) の短い接触がみられる。

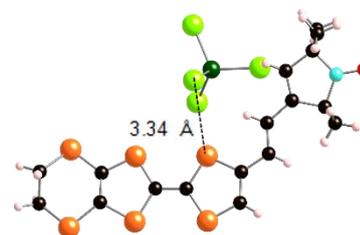
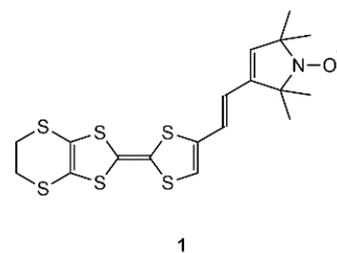


図 1. Fe 塩の分子構造

| Crystal System | Fe塩 | Ga塩 |
|-------------------------|---|---|
| monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| Lattice Parameters | $a = 7.222(4)$ Å $b = 20.155(9)$ Å $c = 18.918(9)$ Å $\beta = 95.804(7)^\circ$ $V = 2735(3)$ Å ³ | $a = 7.217(4)$ Å $b = 20.140(9)$ Å $c = 18.898(9)$ Å $\beta = 95.825(7)^\circ$ $V = 2738(3)$ Å ³ |
| Space Group | $P2_1/n$ (#14) | $P2_1/n$ (#14) |
| Z value | 4 | 4 |
| D_{calc} | 1.594 g / cm ³ | 1.626 g / cm ³ |
| F_{000} | 1332.00 | 1352.00 |
| μ (MoK α) | 14.124 cm ⁻¹ | 18.657 cm ⁻¹ |
| R ($>2.00\sigma(I)$) | 0.1488 | 0.1664 |
| wR ($>2.00\sigma(I)$) | 0.0555 | 0.1550 |

図2にFe塩の結晶構造を示す。Cl-S (TTF), Cl-O (NO radical), S (TTF)-O (NO radical)間の最短距離はそれぞれFe塩の場合は3.34, 4.07, 2.97 Å、Ga塩の場合は3.37, 4.07, 2.97 Åであり、結晶全体にわたる分子間相互作用の発現が期待される。図3に示すように結晶中において、これらの塩のドナー分子はa軸方向に一次的に積層している。TTF部位の硫黄原子間の最短距離はFe塩の場合、 $a_1 = 3.43$, $a_2 = 3.98$ Å、Ga塩の場合、 $a_1 = 3.43$, $a_2 = 3.99$ Å、拡張ヒュッケル法により求めたドナー分子間の重なり積分は、Fe塩の場合 $a_1 = 43.7$, $a_2 = 0.0549$ ($\times 10^{-3}$)、Ga塩の場合 $a_1 = 41.9$, $a_2 = 0.598$ ($\times 10^{-3}$)であった。これらの重なり積分値から、TTF部位は非常に強く二量化していることが分かった。

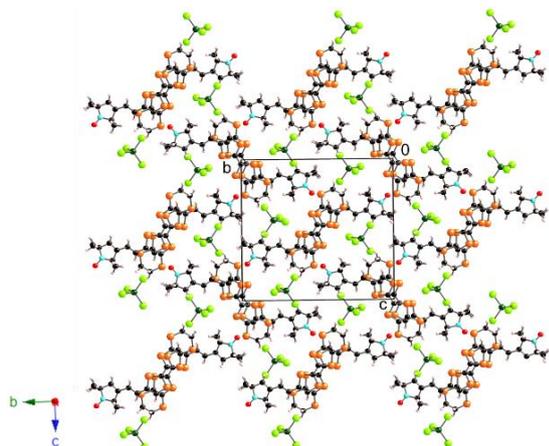


図2. Fe塩の結晶構造

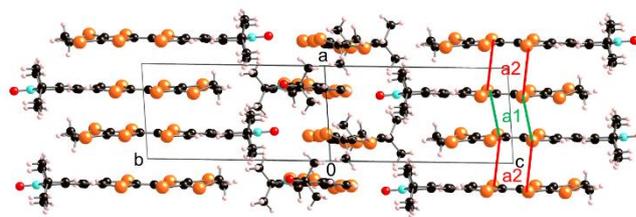


図3. Fe塩におけるドナー分子の積層構造

これらの単結晶について、磁化率の温度依存性を測定した。測定は1.9 K~300 Kまで、10000 Oeの磁場を印加して行った。Ga塩において、室温付近から低温まで $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ 程度の χT 値を示した。そのため、室温近傍ですらTTF部位上の π 電子は強く二量化したシングレット状態を形成していることが分かった。一方、NOラジカル間の相互作用はほとんど見られなかった。

次に、Fe塩について磁化率の温度依存性を測定した。その χT 値の温度依存性を図4に示す。室温付近では χT 値は $4.61 \text{ emu K mol}^{-1}$ を示し、高スピン状態の Fe^{3+} のdスピンとNOラジカルのスピンを合わせた値 $4.75 \text{ emu K mol}^{-1}$ とほぼ一致している。キュリーワイスフィッティングからは低温部で -2.3 K 程度の反強磁性相互作用の存在を示している。結晶中で、 FeCl_4^- アニオン間に短い接触は存在していないため、 π 電子ダイマーやNOラジカルを介しての反強磁性的な相互作用が生み出されていると考えられる。

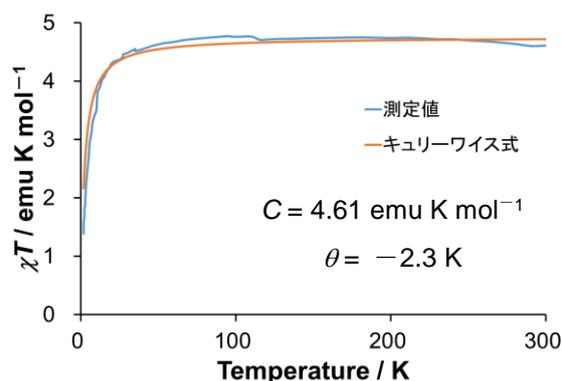


図4. Fe塩の χT 値の温度依存性

1P056

安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体の光誘起磁気特性

(¹新潟大院自, ²新潟大機器分析セ, ³阪府大院理)

○阿部 匡矩¹・古川 貢^{1,2}・堀切 一樹³・藤原 秀紀³

Photoinduced magnetic properties of TTF derivatives
including a stable organic radical

(¹ Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ.; ² Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.

³ Grad. School of Sci., Osaka Prefecture Univ.)

○Masanori Abe¹, Ko Furukawa^{1,2}, Kazuki Horikiri³, Hideki Fujiwara³,

【序論】

TTF に蛍光分子を連結した系では、光誘起伝導性を示すことが知られており、我々は、機能発現時に TTF 部位から蛍光部位への電子移動した電荷分離状態が形成されることを時間分解 ESR 法により明らかにしてきた^[1]。一方、TTF に有機ラジカルを連結した系は、電荷分離による光誘起伝導性に由来する伝導電子と有機ラジカルに由来する局在電子を併せ持つ物質系と期待することができ、伝導性と磁性を光により制御可能な系として捉えることができる。現在までに、ニトロキシドラジカルと TTF を連結した物質群 **1**, **2**, **3**(図 1)が開発され、結晶構造および光誘起伝導性を示すことが明らかにされている^[2]。しかしながら、光誘起磁気特性、および、光誘起伝導性メカニズムは未解明である。そこで、光誘起伝導性・磁気特性のメカニズム解明、並びに光による機能制御を目的に、TTF 分子単体、**1**, **2**, **3** の粉末試料およびトルエン容器試料の時間分解電子スピン共鳴(TR-ESR)スペクトルを測定し、光照射時のスピンドYNAMIXを調べた。

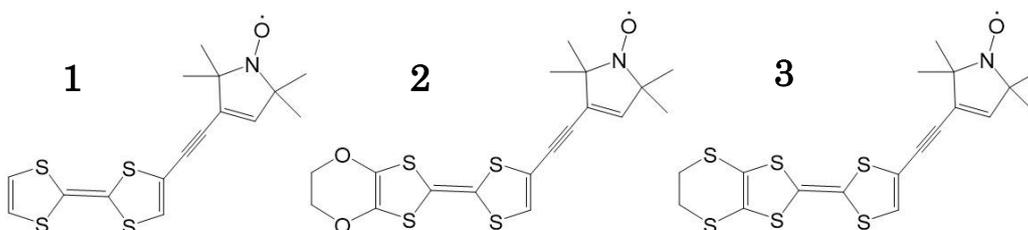


図 1 TTF 誘導体 **1**, **2**, **3** の分子構造.

【実験】

TTF 単体、**1**, **2**, **3** の粉末試料をそれぞれ石英試料管に入れ、ヘリウムガス置換の後に封管した。トルエン溶液試料については、1 mM のトルエン溶液 60 μ L を石英試料管に入れ、真空ラインを用いて凍結脱気後に封管した。TR-ESR は Bruker E680 スペクトロメーターと、Spectra Physics MOPO パルス Nd:YAG レーザーとを Stanford DG535 パルスジェネレーターにて同期させて測定した。測定温度は、OXFORD CF935 ヘリウムフロー型クライオスタットにて 10–80 K の温度領域で制御した。また TR-ESR 測定では、TTF 部分の π - π^* 遷移に対応する 355 nm を励起して測定した。

【結果・考察】

図 1 に、分子 **1** の粉末試料の 2 次元 TR-ESR スペクトルを示した。縦軸はレーザー照射後の時間、横軸は磁場、TR-ESR 信号強度を色で表した。図 1 では、レーザー照射後の、TR-ESR の信

号強度の変化を見ることができ、信号強度が 0 より大きい Absorption の信号を赤で、信号強度が 0 より小さい Emission の信号を青で示した。光照射前から Absorption 信号は存在しており、また Emission の信号は光照射後に確認できる。図 2 に、レーザー照射後 0.5 ms の磁場挿引 TR-ESR スペクトルを示した。得られたスペクトルは、340 mT 付近の鋭い Absorption の信号と、335 mT 付近の線幅の広い Emission の信号の 2 種類の信号の和で再現されることが明らかになった。また同様の測定を TTF のみで行ったところ、信号を得ることができなかった。このことから、得られた信号は TTF のみの信号ではなく、TTF 誘導体 **1, 2, 3** に帰属することができる。得られた信号のうち Absorption 信号は光照射前から観測されている信号であることから、ニトロキシドラジカル由来の信号であると帰属した。一方、Emission 信号については、光励起後のみ観測された。つまり Emission 信号は、TTF 部位への光照射後に、TTF 部位からラジカル部位への電子移動により形成される電荷分離状態に由来する信号と帰属できる。次に電荷分離状態の起源を解明するために、分子間相互作用のない溶液試料で、分子 **1, 2, 3** の TR-ESR 測定を行った。その結果、単分子状態では TR-ESR 信号は何も観測することができなかった。次に、溶液試料の試料管中の溶媒を蒸発させた粉末試料の TR-ESR 測定を行った。その結果を図 3 に示した。345 mT 付近に Emission 信号が得られた。この信号は光照射前には観測されておらず、Emission 信号であることから、粉末試料で観測された電荷分離に由来する Emission 信号と同定することができる。つまり、これらの結果は、この系における電荷分離状態は、分子内電子移動により形成されるのではなく、分子間電子移動により電荷分離を形成することを示す実験的な証拠と言える。**2, 3** についても、**1** と同様の Absorption 信号と Emission 信号が観測されており、当日は電荷分子状態の形成の詳細なメカニズム、および、**1, 2, 3** の違いについての詳細を議論する予定である。

[1] H.Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1765-1770.

[2] 堀切一樹「安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体を用いた多機能性物質の開発」大阪府立大学 2015 年度卒論

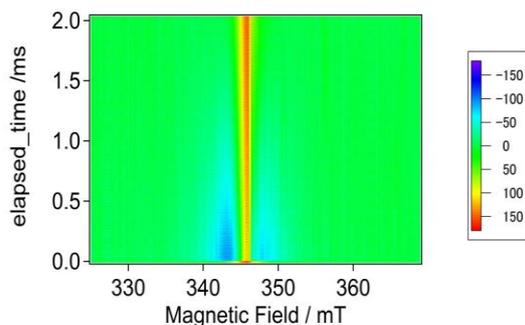


図 1. 10 K における分子 **1** の TR-ESR スペクトル。

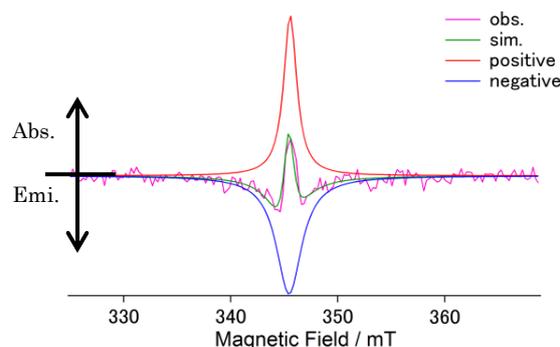


図 2. 10 K におけるレーザー照射 0.5 ms 後の分子 **1** の磁場挿引 TR-ESR スペクトル。

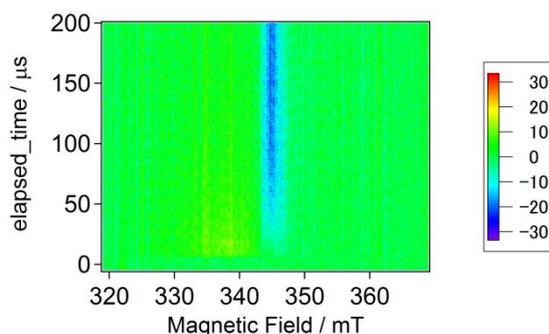


図 3. 10 K における固体様にした分子 **2** の TR-ESR スペクトル。

3 回対称性ドナー分子を用いた電荷移動錯体の合成と物性評価

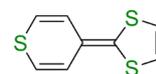
(京大院・理¹, 京大・環安保², 分子研³) ○中野 義明¹, 大江 佳毅^{1,2}, 石川 学¹,
矢持 秀起¹, 売市 幹大³

Synthesis and characterization of charge transfer complex based on C₃-symmetric donor molecule

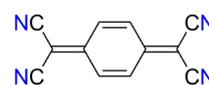
(Dept. of Chem., Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.¹, Agcy. for Health, Safe. Environ., Kyoto Univ.,²
Inst. Mol. Sci.³) ○Yoshiaki Nakano¹, Yoshiki Oe¹, Manabu Ishikawa^{1,2}, Hideki Yamochi¹, Mikio Uruichi³

【序】 対称性の高い分子は軌道が縮退しており、分子の価数によっては Hund 則により高スピン状態が形成される。また、軌道の縮退はフェルミ準位近傍の状態密度の増大やキャリアの局在化・非局在化を決めるモットの基準の緩和に寄与することが期待される。さらに対称性の高い分子は、分子の価数によっては縮退した電子状態をとるが、ヤーン・テラー効果により対称性が低下し、縮退の解けたより安定な状態をとろうとする。したがって、高対称性分子の特性を活用することにより、特異な物性発現が期待される。

本研究では、有機エレクトロニクス材料として利用されている benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene (BTT) [1]を中心骨格とし、3 か所のチオフェン環の α 位に 3 枚の羽根のように TPDT 分子 [2]を導入した C₃ 対称性ドナー分子 **1** (Scheme 1) を新規に設計・合成した。分子 **1** の電荷移動錯体において、分子 **1** が+1 価、または+2 価で C₃ 対称性が保たれたままであるならば、3 枚の TPDT 部位の電荷は均一である。しかしながら、ヤーン・テラー効果により分子の対称性が低下すれば、分子内で電荷が不均化し、分子内の電荷不均化が結晶全体の相転移を誘起するような系の実現が期待される。今回は、分子 **1** と TCNQ の電荷移動錯体を作製し、その物性評価を行った。

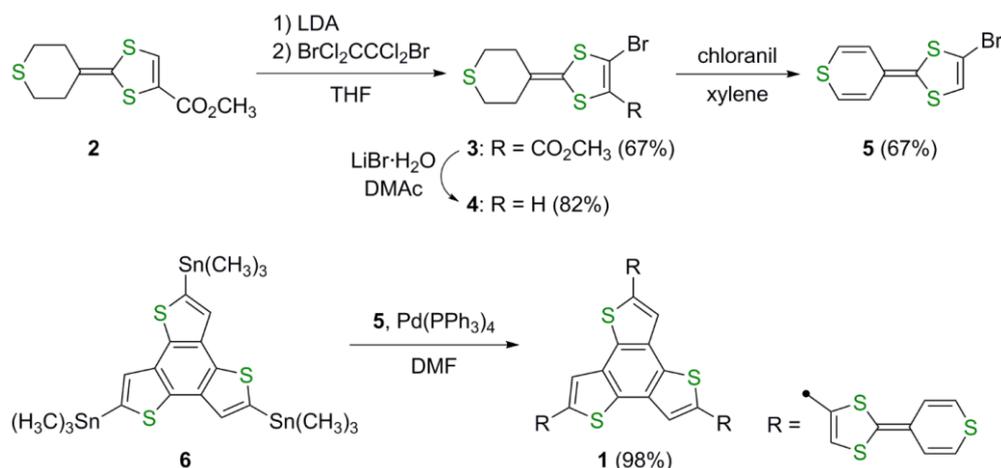


TPDT



TCNQ

【結果と考察】 分子 **1** は、Scheme 1 にしたがって合成した。2-(4-thiacyclohexylidene)-4,5-bis(methoxy



Scheme 1. 分子 **1** の合成経路

carbonyl)-1,3-dithiole [2]を脱メキシカルボニル化した分子 **2** を LDA でリチオ化した後、1,2-ジブromo-1,1,2,2-テトラクロロエタンを反応させることにより、分子 **3** を得た。分子 **3** を臭化リチウムで脱メキシカルボニル化することにより、分子 **4** を得た。分子 **4** をクロラニルで脱水素化することにより分子 **5** を得た。次に、パラジウム触媒を用いた Stille カップリング反応により分子 **5** と **6** から目的の分子 **1** を得た。

分子 **1** と TCNQ との電荷移動錯体 (C1~C4) は、少量のアセトニトリルを加えながら、分子 **1**:TCNQ = 1:0.5 (C1)、1:1 (C2)、1:2 (C3)、1:3 (C4) の仕込み比でメノウ乳鉢を用いて混合磨砕することによって黒色粉末として得た。また、分子 **1**:TCNQ = 1:1.5 の仕込み比で、少量のアセトニトリルを加えながら混合磨砕した後、アセトニトリルで洗浄することにより黒色粉末を得た (Cw)。試料 Cw について元素分析を行ったところ、分子 **1**:TCNQ = 1:0.9 と見積もられた。

試料 C1~C4 のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。TCNQ の C=C、C≡N 伸縮モードは、TCNQ⁰ では 1450、2225 cm⁻¹ 付近に、TCNQ⁻ では、1390、2210 cm⁻¹ 付近に観測される [3]。したがって、励起波長が 488、532 nm の場合には TCNQ⁰ の C=C 伸縮、および TCNQ⁰、TCNQ⁻ の C≡N 伸縮が観測されており、785 nm の場合には TCNQ⁻ の C=C 伸縮のみが観測されていると考えられる。試料 C1 から C4 へと TCNQ の仕込み比が増えていくにつれ、785 nm で観測される TCNQ⁻ の C=C 伸縮モードの強度比にほとんど変化がない一方で、488、532 nm で観測される TCNQ⁰ の 1450、2225 cm⁻¹ 付近のバンドの強度が増大することは、分子 **1** に対して 1 当量以上加えられた TCNQ⁰ は還元されないことを示している。このことは、TCNQ との反応では、分子 **1** は +2 価まで酸化されず、+1 価近傍になっていることを意味する。また、試料 Cw の赤外スペクトルで TCNQ⁰ の C≡N 伸縮にバンドが消失することや試料 Cw の元素分析の結果を考えると、試料 Cw は、アセトニトリルによる洗浄により過剰量の TCNQ⁰ が取り除かれ、ほぼ (**1**⁺)(TCNQ⁻) とみなせる電荷移動錯体となっていると考えられる。

試料 Cw、C1、C4 の加圧成型試料について 2 端子法により電気伝導度の測定を行ったところ、室温抵抗率 (ρ_{RT})、活性化エネルギー (E_a) が、それぞれ、 $\rho_{RT} = 2.4, 6.2, 5.2 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 、 $E_a = 0.29, 0.29, 0.30 \text{ eV}$ の半導体であった。試料 Cw の磁化率を測定したところ、室温磁化率 $\chi_{300K} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ と大きな値が観測され、その温度依存性はキュリーの成分と定数項の和からなる局在系の磁性を示した。当日は、密度汎関数法による理論的解析も含めて議論する予定である。

[1] T. Kashiki *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 4061. [2] D. J. Sandman *et al.*, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 421.
[3] a) M. Mahajan *et al.*, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 4440; b) M. S. Khatkale *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 1851.

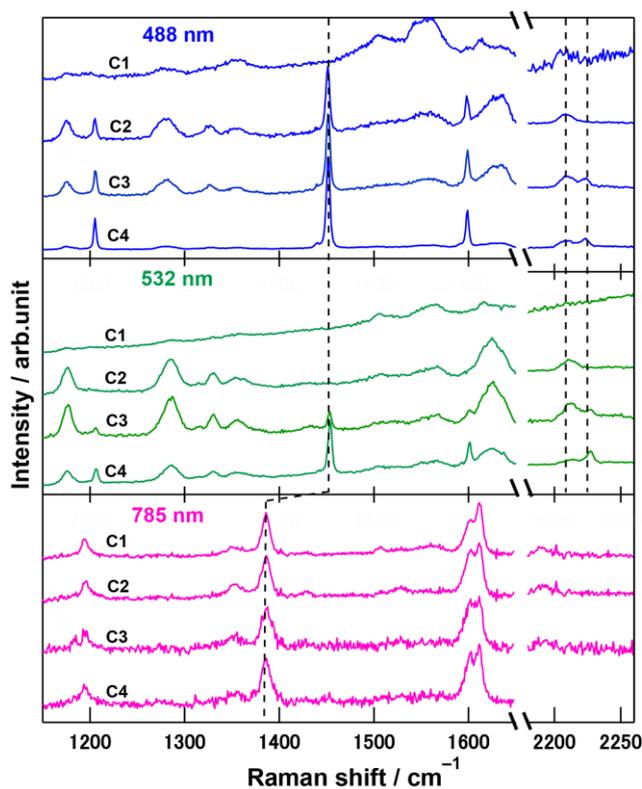


Figure 1. 試料 C1~C4 の 488、532、785 nm の励起光で測定したラマンスペクトル

新規電子受容性配位子の合成と錯形成の検討

(神戸大院理) ○平野真理, 高橋一志

Development of novel electron-accepting ligands and their complexes

(Kobe Univ.) ○Masatoshi Hirano, Kazuyuki Takahashi

【序】

近年、多孔性で空孔内部の化学的修飾が可能な物質として metal-organic frameworks (MOFs)が注目されている。MOFs は空孔の大きさや化学的性質により分子の特異的な吸着が可能であるため、分子ふるいや触媒としての応用が研究されている [1,2]。本研究では MOFs の構成要素である配位子に酸化還元能を付与することで、酸化還元活性な分子に応答するセンサーに応用可能な MOFs を開発することを目的とした。そこで高い電子受容能を持つ化合物としてキノイド骨格を有する化合物に注目し、錯体の構造を制御するため配位能を持つピリジンまたはピラジンを導入した新規配位子を設計し合成を行った (Fig. 1)。本発表では配位子の合成と酸化還元電位の評価および錯形成の検討について報告する。

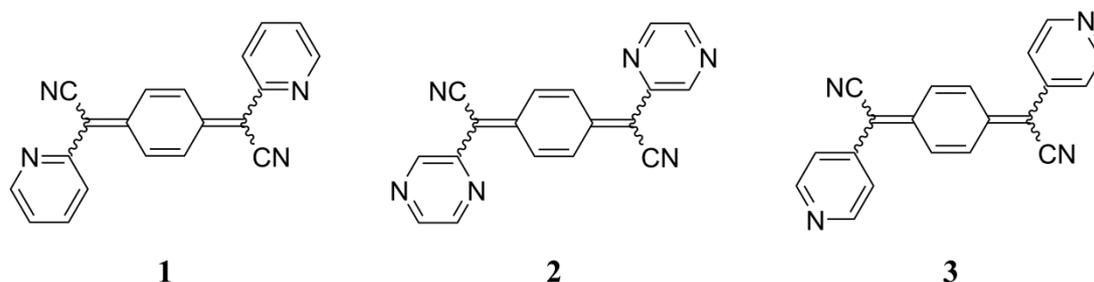


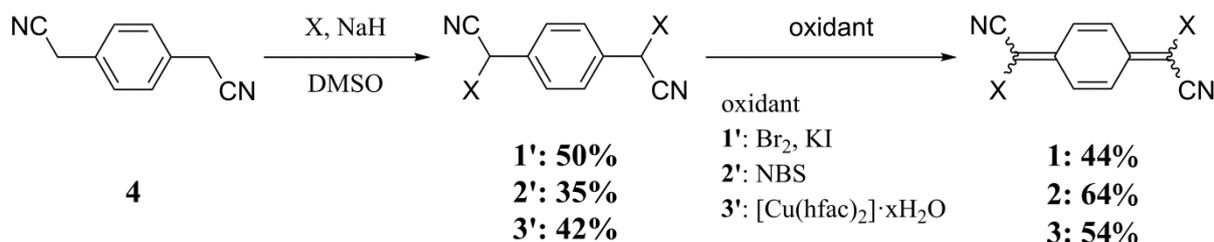
Fig. 1 Molecular structures of electron-accepting ligands

【実験】

配位子 **1-3** は 1,4-フェニレンジアセトニトリルにクロロピリジンまたはクロロピラジンを求核置換反応により導入し、酸化することにより合成した (Scheme 1)。サイクリックボルタンメトリー (溶媒: アセトニトリル、支持電解質: ヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム、掃引速度: 0.1 V/sec)を用いて電子受容能の評価を行った。また、単結晶 X線構造解析は Bruker APEXII Ultra を用いて行った。

【結果と考察】

配位子合成の結果を Scheme 1 に示す。配位子 **1** については文献 [3]を参考に合成した。**2'**の酸化反応は文献の条件ではポリマー化が示唆されたため NBS により合成した。**3'**の酸化反応について様々な酸化剤による酸化反応を検討したが、目的物は得られずシアノ基がカルボニル基に変化した化合物のみ観測された。一方、[Cu(hfac)₂] \cdot xH₂O と混合したところ、目的物が収率 54%で得られた。この酸化反応は配位子 **3'**に特異的な反応であるため、現在反応機構について検討中である。



Scheme 1. Synthesis of electron-accepting ligands

配位子 **1–3** および参照物質である tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の還元電位を Table 2 に示す。配位子 **1, 2** に比べ配位子 **3** の還元電位が低い理由として、配位子 **1, 2** は平面性が高く LUMO の軌道が非局在化するのに対し、配位子 **3** はキノイド部位とピリジン間が大きくねじれているために還元電位が低くなったと考えられる。また配位子 **1, 2** および TCNQ について、ピリジン、ピラジン、シアノ基の順に電子求引性が高くなるために配位子 **1**、配位子 **2**、TCNQ の順に還元電位が高くなったと考えられる。

化合物 **1'–3'** について [Mn(hfac)₂]₂·xH₂O との錯形成を検討した。化合物 **1'** と [Mn(hfac)₂]₂·xH₂O をアセトニトリル中で混合したところ、淡黄色ブロック状結晶が得られた。273 K で単結晶 X 線構造解析を行ったところ、晶系は単斜晶、空間群は P2₁/n であり、格子定数は $a = 3.8811(14)$, $b = 6.813(3)$, $c = 29.161(11)$ Å, $\beta = 93.269^\circ$, $V = 769.819$ Å³, $R_1 = 5.12$ であった。結晶構造中には Mn 錯体は含まれずさらに配位子 **3'** ではなく、配位子 **3** がアンチ配座のみで一次元カラム構造を形成していた (Fig. 2)。面間距離は 3.39 Å と π - π 相互作用が見られ、錯体の伝導パス形成の可能性を示唆していた。

配位子 **1–3** について CuI と混合することにより錯形成能の有無を検討した。配位子 **1** について錯体は生成しなかったが、配位子 **2, 3** において黒色粉末が得られた。本発表では他の金属との錯形成の検討について報告する予定である。

Table 2. Redox potentials (V vs. Fc/Fc⁺)

| 配位子 | $E^1_{1/2}$ (V) | $E^2_{1/2}$ (V) |
|----------|-----------------|-----------------|
| 1 | -0.89 | – |
| 2 | -0.74 | – |
| 3 | -1.21 | – |
| TCNQ | -0.48 | -0.75 |

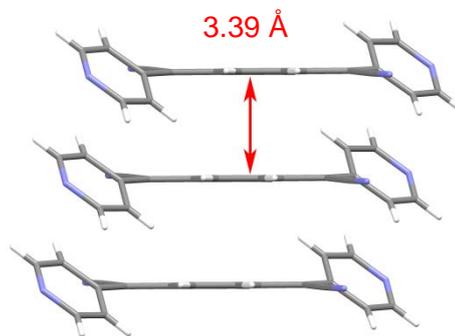


Fig. 2 Crystal structure of **anti-3**

[1] M. Yaghi et. al., *Science*, **2012**, 336, 1018–1023.

[2] P. Li et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2142–2145.

[3] H. E. Katz et. al., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5318–5324.

1P059

Molecular Structure at the Hydrophilic TiO₂/Water Interface Studied by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN¹; Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics²)

○MYALITSIN, Anton¹; NIHONYANAGI, Satoshi^{1,2}; TAHARA, Tahei^{1,2}

[Introduction] Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most important materials in heterogeneous photocatalysis.

In particular, TiO₂ is widely used in water splitting and hydrogen production. Since the discovery of the Honda-Fujishima effect in 1972 [1], a lot of effort was invested to understand the reaction pathways of water splitting at the TiO₂ surface and identify the reaction intermediates with conventional spectroscopic methods [2]. However, those methods cannot distinguish whether a species is located near the TiO₂ surface or in the bulk water. In contrast, heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation (HD-VSFG) is an interface-selective technique, which allows us to determine the complex second order non-linear polarizability $\chi^{(2)}$. The imaginary part of the $\chi^{(2)}$ spectrum ($\text{Im}\chi^{(2)}$) provides rich information about the hydrogen bond structure and orientation of the interfacial water molecules. Even though HD-VSFG has been used in a large variety of air/water studies [2], its application to the solid/liquid interface has been achieved only very recently [3]. In this study, we present a method to obtain complex $\chi^{(2)}$ spectra from the TiO₂/water interface for the first time under various conditions.

[Experiment] The TiO₂ film was grown on a fused silica substrate by atomic layer deposition (ALD), which allows precise control of the film growth. The thickness of the TiO₂ film was 2.7 nm, as determined by ellipsometry. The surface roughness was estimated to be 0.3 nm by AFM. To study the water structure at the TiO₂/water interface, we used HD-VSFG spectroscopy (Figure 1a). In this experiment, we used isotopically diluted water (HOD-D₂O) to suppress inter- and intramolecular vibrational coupling (Figure 2b). The non-resonant signal from the TiO₂/D₂O interface was used as a reference.

[Results and Discussion] Figure 2 shows $\text{Im}\chi^{(2)}$ of the TiO₂/HOD-D₂O interface for pH 10.3, 5.8 and 3.3. At high pH, where TiO₂ is partially negatively charged, water molecules orient with the hydrogen atoms pointing towards the TiO₂ surface (“H-up” orientation). This can be explained by the alignment of water molecules with the negative electric field, as well as the

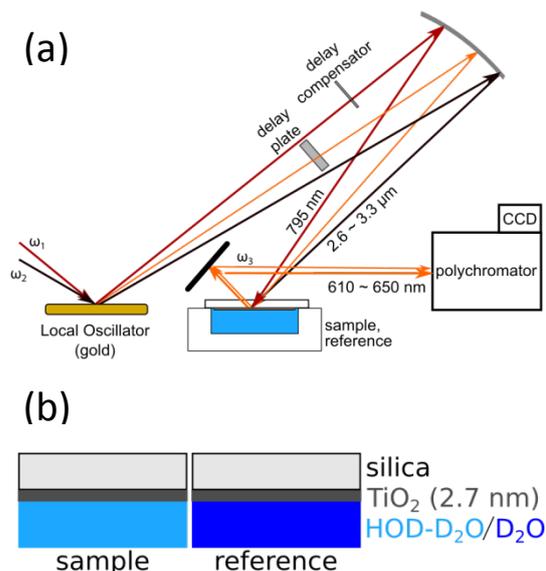


Figure 1: (a) Schematic of the VSFG setup for the buried interface. (b) Schematic of the sample and the reference used.

formation of hydrogen bonds to the oxygen atoms of the TiO_2 . By changing the pH from basic to acidic, we observed a gradual decrease of the positive OH stretch band. Below the isoelectric point of TiO_2 , a negative band appears in the low frequency region, as the TiO_2 surface becomes positively charged. However, a small positive band seems to remain in the high frequency region, which suggests that some water molecules remain H-up oriented, by forming hydrogen bonds to the oxygen atoms of the TiO_2 , similar to our previous observation at the silica/water interface [3].

In this presentation we will also discuss HD-VSFG spectra, which were recorded *in situ* during illumination of the TiO_2 film with UV light.

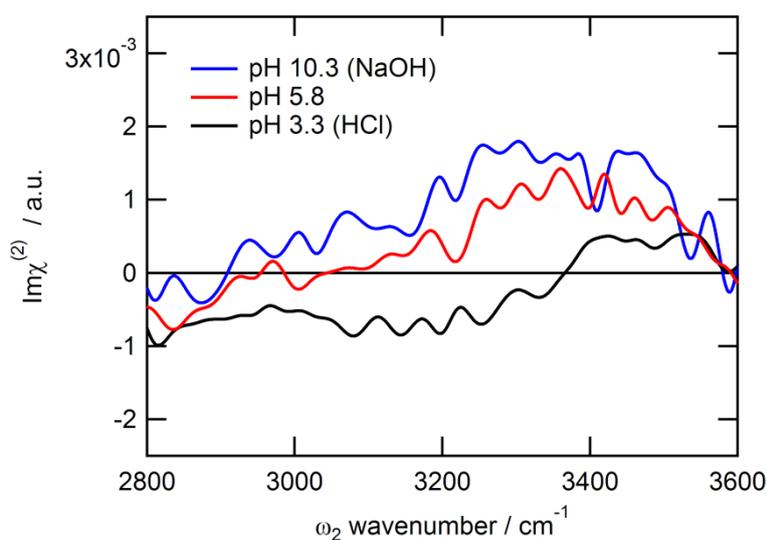


Figure 2: Imaginary part of the $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ spectrum of the $\text{TiO}_2/\text{HOD-D}_2\text{O}$ interface at different pH. The spectra were normalized by $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ of the $\text{TiO}_2/\text{D}_2\text{O}$ interface. The sum-frequency $\omega_1 + \omega_2$, visible ω_1 , and IR ω_2 lights were S-, S-, and P-polarized, respectively.

[References]:

- [1] Fujishima, A.; Honda, K., Nature, **1972**, 238, 37-38.
- [2] Henderson, M. A., Surf. Sci. Rep., **2011**, 66 (6-7), 185.
- [2] Nihonyanagi, S.; Mondal, J.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., Ann. Rev. Phys. Chem., **2013**, 64, 579.
- [3] Myalitsin, A.; Urashima, S.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T.; J. Phys. Chem. C, 2016, 5, 9357.

1P060

帯電したシリカ/水溶液界面のヘテロダイン検出振動和周波発生分光： ヘルムホルツ層内部の水構造

(理研・田原分子分光¹, 理研・光量子工学領域²) ○浦島周平¹, 二本柳聡史^{1,2}, 田原太平^{1,2}

Vibrational signature of water molecules at charged silica/aqueous interface revealed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy: water structure inside the Helmholtz layer

(Molecular spectroscopy lab., RIKEN¹, Ultrafast spectroscopy research team, RAP²)

○Shu-hei Urashima¹, Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Tahei Tahara^{1,2}

【序】 荷電界面において溶液側に生じる電気二重層は、イオンが界面に最近接したヘルムホルツ層(HL)と、界面から離れるにつれイオン濃度が指数関数的に減少していくグイ-チャップマン層(GCL)とで構成されている。これら電気二重層内に存在する水分子は、界面の影響によりバルクとは異なる配向や水素結合を持つと考えられる。水の構造や水素結合強度の解析には振動スペクトル測定が有効であるが、通常の分光測定では圧倒的に多く存在するバルク分子が検出されてしまうため、界面分子由来の信号を分離することは困難である。

このような界面分子の構造を解析する手段として、当研究室で開発したヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法は有力な手法の一つである[1]。HD-VSFG 分光法は界面選択的な振動分光法であり、バルクの吸収スペクトルに相当する非線形感受率の虚部 $[\text{Im} \chi^{(2)}]$ を実験的に決定できる。従来は空気/水界面のような“露出した”界面にしか適用できなかったが、最近我々はこの分光法を透明な固液界面へと適用することに成功した[2]。ただし和周波発生分光法には、界面が帯電している場合に、実質的に最表面領域とみなせる HL だけでなく、より界面から離れた GCL も観測にかかってしまうという問題がある。特に溶液のイオン強度が低い場合、GCL は 10 nm 以上の厚みを持ち得るため、得られるスペクトルは GCL の寄与が支配的になる場合がある。この問題に対して、Wen らは電気二重層理論に基づいて界面の電荷密度と GCL 中の静電ポテンシャルを計算することによって、脂肪酸/水溶液界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルを HL 成分と GCL 成分に分離する手法を提案した[3]。しかし彼らの手法では、電気二重層を正しく記述できる物理モデルが不可欠であり、また界面の電荷密度といったパラメータを正確に決定しなければならない。

本研究では、GCL の厚みが溶液のイオン強度に依存することを利用して、HL の寄与と GCL の寄与とをモデルフリーに、実験的に分離することに成功した。また、これによって負に帯電したシリカ/水溶液界面における水構造を明らかにすることができたので報告する。

【実験】 本研究ではシリカ/水溶液界面の GCL の厚みを変化させるため、濃度 0, 90, 320, 1000 mM の塩化ナトリウム水溶液について測定を行った。ただしシリカ表面の電荷密度を一定に保つため、水酸化ナトリウムを用いてこれら溶液の pH を 11.7 に調整した。また、全ての溶液は同位体希釈水($\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O} = 1:8:16$)により作成した。以上の溶液と赤外グレード溶融石英基板の界面に対し、既報の通り HD-VSFG 測定を行った[2]。

【結果と考察】 図 1 は、各 NaCl 濃度における $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルである。得られたスペクトルはイオン強度によらず全領域に渡って正に現れているが、これは界面の水分子が水素原子をシリカ側

に向けて配向していることを示している[2]。塩化ナトリウムによりイオン強度を変化させると、高波数側($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$)の強度は濃度増加に伴って減少するのに対し、低波数側($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)の強度はほとんど変化しない。このことは、イオン強度の増大によって GCL の厚みが減少していく様子であると理解でき、塩濃度に依存する高波数側が GCL、一定のスペクトルを示す低波数側が HL の水に由来することを示唆する。またイオン強度 1M では実効的に GCL が存在しないとみなせるため、これを HL 由来のスペクトルに帰属できる。

以上のスペクトル変化をより定量的に議論する為、NaCl 濃度 0~320 mM のスペクトルから 1 M のスペクトルを差し引いたものを図 2 に示す。図 2(b)の規格化されたスペクトルから明らかなように、これらの差スペクトルにはピークシフトや形状の変化が見られず、図 1 の一連のスペクトルは単なる 2 成分の線形結合として表現できることがわかる。このことから、これらの差スペクトルは GCL 中の水に由来する振動スペクトルであると結論した。またこの結果から、本実験の濃度範囲において、NaCl は HL 及び GCL に存在する水の水素結合構造を変化させないことが示唆される。

差スペクトルの形状に着目すると、これはバルク HOD の IR スペクトルとよく一致する。このことは GCL 中の水がバルクとほとんど同じ水素結合構造を保持していることを示唆し、軽水 (H_2O) を用いた Wen らの結果[3]とも矛盾しない。これは、GCL 中の水は界面(シリカ)ではなく水分子同士で水素結合を形成するためであると考えられる。

HL 由来に帰属された 1 M のスペクトル (図 1) は、強いピークが GCL のスペクトルよりも低波数シフトしている。このことは HL 中の水がシリカと強く水素結合していることを示しており、負電荷をもった O との直接の相互作用の結果であると考えられる。

【文献】

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 204704.
 [2] A. Myalitsin, S. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9357.
 [3] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**, 016101.

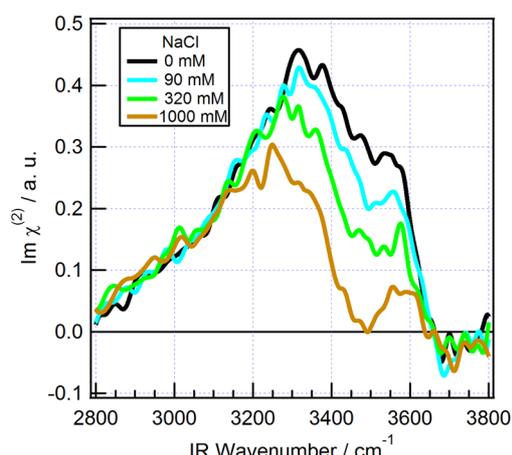


図 1. pH 11.7 におけるシリカ/NaCl 水溶液界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトル.

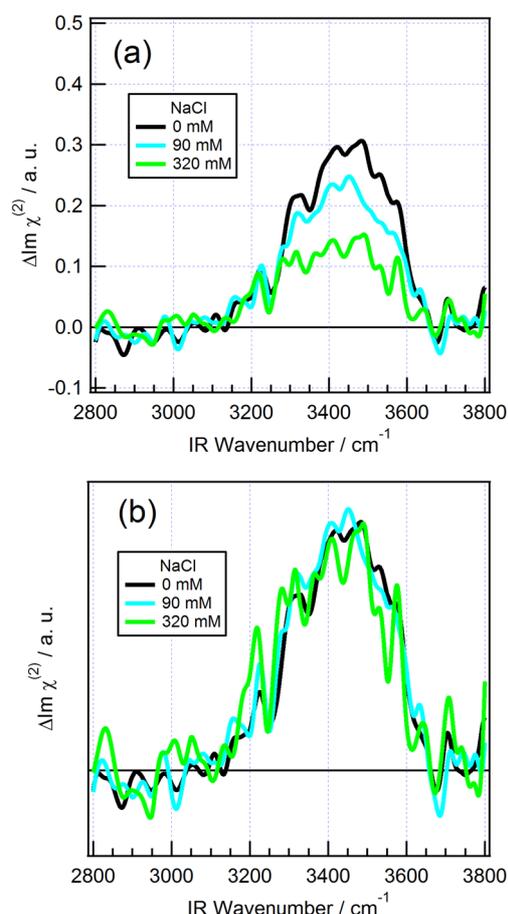


図 2. (a) 1 M の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルに対する差スペクトル. 強度で規格化したものを (b) に示す.