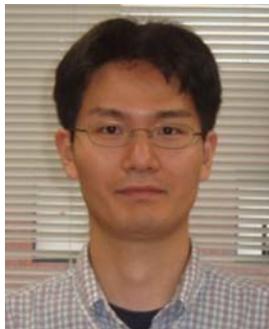


## 分子性機能材料の開発

分子性材料分科 中野 義明



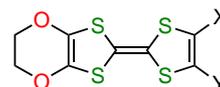
中野 義明 (なかの よしあき)

昭和 52 年生. 平成 12 年京都大学工学部工業化学科卒業. 平成 17 年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了, 京都大学博士(工学), 学位論文「有機多重スピン系の電子物性に関する研究」. 同年 4 月, 京都大学低温物質科学研究センター教務補佐員, 同年 7 月, 同研究センター講師 (研究機関研究員), 同年 10 月, 同研究センター研究員 (学術支援), 同年 12 月, 同研究センター講師 (研究機関研究員). 平成 20 年 4 月, 同研究センター研究員 (研究機関), 同年 7 月, 京都大学物質-細胞統合システム拠点研究員 (科学研究). 平成 21 年 4 月より同研究センター助教. 平成 28 年 4 月 理学研究科化学専攻助教へ配置換え (現職).

分子性物質を研究対象とし, 機能性物質の開拓と解析を行っている. 導電性, 磁性, 相転移現象等の機能性発現機構を解明することにより, その根底にある一般原理を見出し, 新たな分子性機能材料を開拓するための普遍的な設計指針を導出することを目指している.

**(1) (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>における陰イオンサイズ及び同位体効果:** (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は, 分子変形を伴った特異な 1 次の金属-絶縁体転移を示す. また, 超高速・高効率の光誘起相転移が報告されており, この転移における強い電子-格子(振電)相互作用の影響が指摘されている.

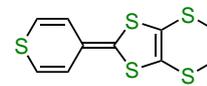
分子振動と転移との関係を明らかにするため, 部分重水素化した(EDO-TTF-*d*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As)を作製した. 重水素体では転移温度が 2~3 K 上昇することが分かった. また, (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)を作製し, 陰イオンの効果について検討した. 陰イオンのサイズが大きくなるほど(PF<sub>6</sub> < AsF<sub>6</sub> < SbF<sub>6</sub>), 転移温度が低下し, ヒステリシス幅が増大することを明らかにした.



EDO-TTF: X = Y = H  
EDO-TTF-*d*<sub>2</sub>: X = Y = D  
MeEDO-TTF: X = CH<sub>3</sub>, Y = H

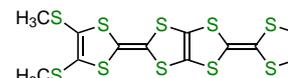
**(2) (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>における室温相転移:** (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶多形の中で黒色板状晶は 303 K 付近で半導体-半導体転移を起こす. 構造と組成からは高温相, 低温相ともに金属的挙動を示すと予想され, また, 高温相は金属的挙動を示す(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>)と同形であった. 半導体的挙動の起源を明らかにするために短いタイムスケールで成分分子の状態を観測できる振動分光測定を行い, 高温相では電荷の不均化があるものの, 電荷が揺らいだ状態にあり, 低温相では, 電荷が局在化した状態にあることを明らかにした.

**(3) TP-EDTT の陽イオンラジカル塩の構造と物性:** TP-EDTT を用いて(TP-EDTT)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, (TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, (TP-EDTT)GaCl<sub>4</sub>, (TP-EDTT)ReO<sub>4</sub> を作製した. 各錯体中での TP-EDTT 分子の結合長を解析し, PF<sub>6</sub> 塩において 3 種類の異なる電荷を有する分子が存在することを明らかにした. 半導体的挙動を示す SbF<sub>6</sub> 塩についてラマンスペクトルの測定を行い, 極低温まで電荷の不均化がなく, ダイマーモット状態にあることを示した. また, 錯体中において TP-EDTT 分子が多方向性の分子間相互作用を示すことを見出した.



TP-EDTT

**(4)  $\theta$ -(BTM-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>における電荷不均化:**  $\theta$ -(BTM-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> は半導体的挙動を示すものの, 結晶構造を基にしたバンド計算からは 2 次元金属特有のフェルミ面が算出された. ラマン分光法により, 室温から電荷不均化が生じており, 温度低下に伴い電荷の揺らぎが抑制されることが分かった.



BTM-TTP

### **Publications**

1. Isotope effect on metal–insulator transition of  $(\text{EDO-TTF})_2\text{XF}_6$  ( $X = \text{P, As}$ ) with multi-instability of metallic state, Y. Nakano, K. Balodis, H. Yamochi, G. Saito, M. Uruichi, K. Yakushi, *Solid State Sci.*, **10**(12), 1780-1785 (2008)
2. Room-Temperature First-Order Phase Transition in a Charge-Disproportionated Molecular Conductor  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$ , X.F. Shao, Y. Nakano, M. Sakata, H. Yamochi, Y. Yoshida, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Murata, A. Otsuka, G. Saito, S. Koshihara, K. Tanaka, *Chem. Mater.*, **20**(24), 7551-7562 (2008)
3. Anion size and isotope effects in  $(\text{EDO-TTF})_2\text{XF}_6$ , Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, M. Uruichi, K. Yakushi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **148**, 012007/1-4 (2009)
4. Charge ordering state of mixed-valence  $(\text{TP-EDTT})_3(\text{PF}_6)_2$ , Y. Nakano, M. Takahashi, M. Sakata, H. Yamochi, G. Saito, K. Tanaka, *Synth. Met.*, **159**(21-22), 2381-2383 (2009)
5. Synthesis, crystal structure, and physical property of radical cation salt of 2-(thiopyran-4-ylidene)-4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole (TP-EDTT):  $(\text{TP-EDTT})_2\text{SbF}_6$ , Y. Nakano, T. Nishi, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Yamochi, *Physica B*, **405**(11S), S49-S54 (2010)
6. Charge disproportionation in a semiconducting  $\theta$ -type salt of BTM-TTP, Y. Nakano, Y. Misaki, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Yamochi, *Physica B*, **405**(11S), S198-S201 (2010)