

-系機能性有機材料（導電体、超伝導体など）の開発

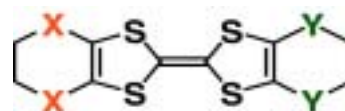
齊藤 軍治

齊藤 軍治（さいとうぐんじ）

昭和 20 年生。昭和 47 年北海道大学理学研究科博士課程修了，昭和 48-53 年アメリカ、カナダで博士研究員，昭和 54 年分子科学研究所助手及び昭和 59 年東京大学物性研究所助教授を経て，平成元年京都大学理学部化学科教授，平成 6 年より現職。井上學術賞・仁科記念賞・日本表面科学論文賞，客員教授 Rennes I 大学（フランス）1998・2002・2003，ISSP-国際会議議長（平成元年），第 4 回 ISCOM 国際会議議長（平成 13 年），一貫してエキゾチックな機能を示す系分子性化合物の開発を展開している。



(1) スピン液体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ : κ -(ET)₂X 塩は ET 二量体をユニット ($S = 1/2$) として異方的なスピン三角格子を形成し、その異方性は物質によって異なることが知られている。本研究では、ほぼ等方的な三角格子構造を持つためにスピンのフラストレーションが非常に強く、わずかな加圧によって超伝導性を示す Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の常圧下での基底状態について検討した。静磁化率測定から、この塩は 1.9 K まで $S = 1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性三角格子モデル ($J \sim 250$ K) に従うことがわかった。また、¹H NMR 測定でも 32 mK まで磁気秩序は観測されず(図 1)、量子スピン液体状態が超伝導相に隣接して実現していることを確認した。また、 κ -(ET)₂X 塩における構造異方性と電子物性の関係を調べるために、Cu₂(CN)₃ 塩の一軸性歪み下での伝導度測定を行なった。伝導面内の b 軸、 c 軸どちらの方向の一軸性歪みによっても超伝導が誘起され、低圧領域では超伝導転移温度 (T_c) が上昇した。これらの結果は、スピンのフラストレーションの抑制と T_c の上昇に相関があることを示唆している。



TTF 系分子の構造

ET : X = Y = S

BO : X = Y = O

EOET : X = S, Y = O

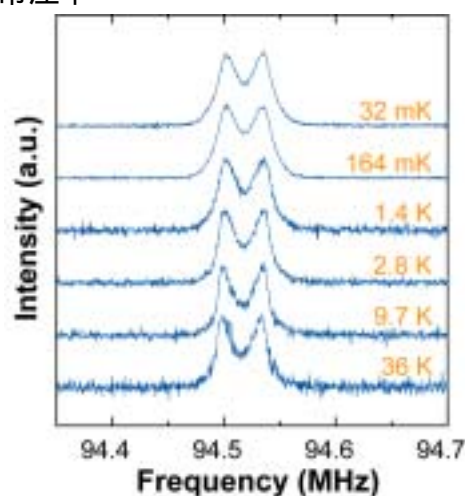


図 1 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ 塩の ¹H NMR スペクトルの温度変化

(2) 低対称ドナー分子 EOET:ET と BO のハイブリッド型ドナー分子 EDOEDT-TTF(以下 EOET)を用いて、36 種類のドナー(D)-アクセプター(A)型電荷移動(CT)錯体を作製した。CT 吸収エネルギーを、EOET とアクセプター分子の第一酸化還元電位の差に対してプロットすると、作製した DA 錯体を以下の 5 種類に分別することができた(図

2) : (A) 分離積層型構造をもつ部分 CT 錯体(17 種類)、(B) 交互積層型構造をもつ部分 CT 錯体(7 種類)、(C) クラスレート錯体(5 種類)、(D) 中性 CT 錯体(5 種類)、(E) 完全イオン性 CT 錯体(2 種類)。BO 錯体と同様に、強い自己凝集能による錯体(A)の広範囲にわたる分布が確認され、ET 分子と同様に、多様な結晶構造を与えるドナー分子であることが明らかになった。また、9 K 以下で反強磁性秩序を示す陽イオンラジカル塩 α -(EOET)₂AuBr₂ を得た。

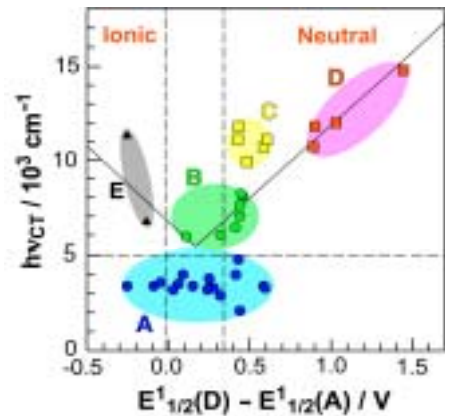


図2 DA型EOET錯体の第一酸化還元電位の差とCT吸収帯の関係図

(3) フラーレン二量体を含むイオン性錯体: フラーレン陰イオン C_{60}^- と C_{70}^- が二量体化したイオン性錯体 $Cp^*_2Cr \cdot C_{60} \cdot (PhCl_2)_2$ ならびに $CTV \cdot (Cs)_2 \cdot (C_{70})_2 \cdot (DMF)_7 \cdot (PhH)_{0.75}$ を作製した(Cp^*_2Cr : デカメチルクロモセン、CTV: シクロトリヴェラトリレン)。結晶構造解析の結果から、 $(C_{60}^-)_2$ および $(C_{70}^-)_2$ はともに単結合を介した二量体であることがわかった(図3)。各二量体はそれぞれ約 200 K、約 360 K で単量体へと可逆的に転移し、転移温度は単結合距離の違い(それぞれ 1.597(7) Å、1.584(9) Å)を反映している。また、二量体から単量体への転移に伴い、反磁性から常磁性へと変化するところを見出した。

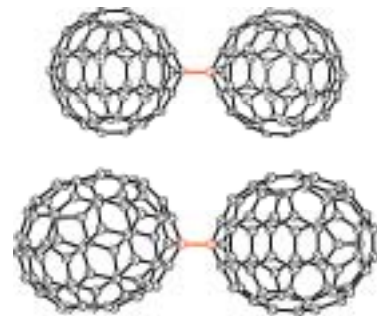


図3 $(C_{60}^-)_2$ および $(C_{70}^-)_2$ 二量体の分子構造

(4) インドリンと各種 TCNQ を用いた分子内電荷移動化合物: 結合で結ばれた分子内電荷移動化合物は、非線形光学材料、整流素子、伝導体、磁性体等の分野において研究されている。我々は、インドリンと各種 TCNQ のストークエナミン反応により、一連のドナー(D) - 共役系() - アクセプター(A)分子内電荷移動化合物を得た(図4)。Dはインドリン部分、Aはトリシアノキノジメタン部分であり、TCNQ誘導体 R-TCNQ (R= F₄, CF₃, F₂, F, H, Me, (MeO)₂, (EtO)₂) を用いることにより、 $D^{\delta+} - \pi - A^{\delta-}$ の分子内イオン化量は

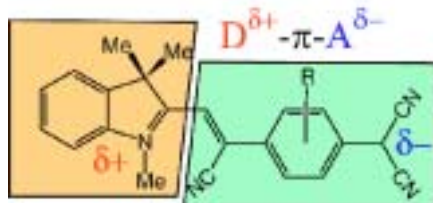


図4 $D^{\delta+} - \pi - A^{\delta-}$ 分子の化学構造式

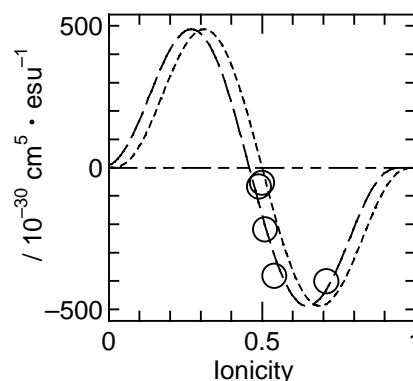


図5 イオン化量 と第一分子超分極率(β)の相関

置換基 R の電子吸引または供与性に応じて変化する。一般に分子内電荷移動化合物において σ を見積もるのは困難であるが、本研究ではソルバトクロミズム効果を用いて、 σ を定量的に見積もることができた。また、分子軌道計算により求めた第一分子超分極率(σ)が、 σ を用いた点電荷モデルにより予想される値とよく一致することを見出した(図 5)。TCNQ 側の置換基の違いによって σ が連続的に変化するの、化学的手法による光学的性質の制御につながる。

(5) **ピリミド環が縮合した TTF 系中性ベタインラジカル分子**：単成分高伝導体の設計指針の導出を目的としてベタインラジカル分子を研究している。TTF 誘導体にピリミド環が縮合した中性ベタインラジカル分子が Neilands らにより開発され(図 6)、分子 1 の室温伝導度は 10^{-1} Scm^{-1} に達している。本研究では、TTF 部分の片側にエチレンジオキシ基の付いた分子 2 を作製し、これらの導電性、磁性、光学スペクトルを比較した。分子 2 のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩の結晶構造から、ピリミド環間の水素結合によるベタイン二量体の 2 次元状ネットワークが観測された。KBr ペレットを用いた UV-Vis-NIR 吸収スペクトルの比較により、ピリミド環のない同系分子と比べて、有効オンサイトクーロン反発 U_{eff} がおよそ半分に減少している。これにより、ベタイン構造が分子内分極を増大させ、 U_{eff} の減少と導電性の向上に効果的であることがわかった。分子 2 の室温伝導度は $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ と分子 1 に比べて低く、ベタインラジカル二量体の二量体化がキャリア消失の起因である。

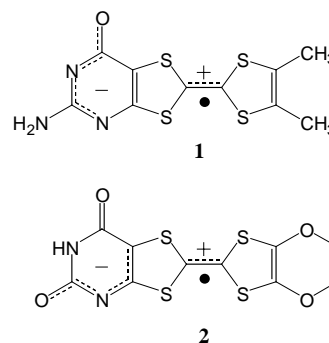


図 6 導電性ベタイン分子の化学構造式

(6) **(EDO-TTF)₂PF₆ における新規な型の金属-絶縁体転移**

(EDO-TTF)₂PF₆ は、室温では擬 1 次元的なフェルミ面を有する金属的錯体である。280K で絶縁体に転移し、伝導度が 10^{-5} の桁で減少した。この金属から絶縁体への転移に伴い、ヒステリシスを伴う常磁性から反磁性への転移、平面状から弓状への EDO-TTF 分子の変形、PF₆⁻ 分子の配向秩序化、[0, +1, 0, +1] 型への電荷整列を同時に観測した(図 7)。この転移において、分子変形による結晶および電子構造の変化に伴い、パイエルズ転移、電荷整列、アニオン秩序化が協奏的に起こるのを観測した。この転移は新しい型の金属-絶縁体転移である。分子構造の変化が、特異的な相転移を高温で誘起していることは、このような相転移の探索に分子の柔軟性が設計指針となることを示す。

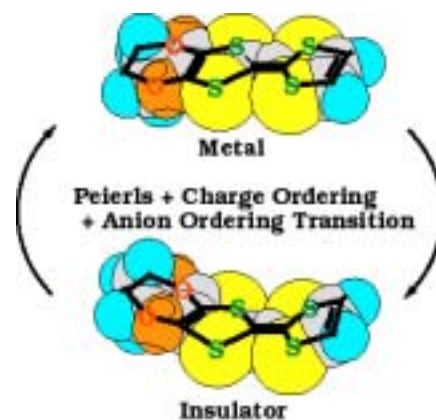


図 7 (EDO-TTF)₂PF₆ における転移に伴う EDO-TTF 分子の分子変形

国際学会等

1. G. Saito, "Single component betainic conductor", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2002), 2002.6.29-7.5, Shanghai, China (Invited)
2. G. Saito, "Superconductivity, spin-liquid-state, two-leg spin-ladder and Mott insulator realized by the interplay between spin-frustration and electron-correlation effects in cation radical salts κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ and α' -(EOET)₂Cu[N(CN)₂]Br", NEDO, 2002.10.26-10.30, Rennes, France (Invited)
3. G. Saito, "Design of Organic (Super)conductors and Study of Their Physical Properties", The structures and physical properties of (EDO-TTF)2X", NATO Advanced Study Institute: Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, 2003.4.29-5.11, Corfu, Greece (Invited)
4. G. Saito, M. Shiinoki, C-H Chong, K. Nishimura, K. Balodis, "Preparation and properties of mesoscopic zwitterionic intramolecular charge transfer compounds", The fifth international symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets, 2003.9.21-26, Port-Bourgenay, France (Invited)

論文発表等

1. "Complex formation of ethylenedioxyethylenedithiotetrathiafulvalene (EDOEDT-TTF:EOET) and its self-assembling ability", G. Saito, H. Sakaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1640-1649 (2002)
2. "Magnetic field and temperature phase diagram of the pressurized organic superconductor - (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br in the field parallel to the conducting plane", S. Kamiya, Y. Shimojo, M. A. Tanatar, T. Ishiguro, H. Yamochi, G. Saito, *Phys. Rev. B*, **65**, 134510-1 – 164510-6 (2002)
3. "Synthesis and Crystal Structure of Ionic Multicomponent Complex: {[Cr^I(PhH)₂]⁺}₂[Co^{II}TTP(C₆₀(CN)₂)]₂[C₆₀(CN)₂]⁻•3(*o*-C₆H₄Cl₂) Containing C₆₀(CN)₂⁻ Radical Anion and π -Bonded Diamagnetic Co^{II}TTP(C₆₀(CN)₂)⁻ Anion", D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124(26)**, 7648-7649(2002)
4. "The Reversible Formation of a Single-Bonded (C₆₀)₂ Dimer in Ionic Charge Transfer Complex: Cp^{*}₂Cr/C₆₀(C₆H₄Cl₂)₂. The Molecular Structure of (C₆₀)₂", D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124(29)**, 8520-8521(2002)
5. "Tuning of Critical Temperature in an ET Organic Superconductor", G. Saito, K. Ookubo, O. Drozdova, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **380**, 23-27 (2002)
6. "A Novel Metal-insulator Phase Transition Observed in (EDO-TTF)₂PF₆", A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **12(9)**, 2600-2602 (2002)
7. "First Radical Cation Salt of Paramagnetic Transition Metal Complex Containing TTF as Ligand, [Cu(hfac)₂(TTF-py)₂](PF₆) • 2CH₂Cl₂(hfac=Hexafluoroacetylacetonate and TTF-py=4-(2-Tetrathiafulvalenyl-ethenyl)pyridine)", F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.*, **42**, 1791-1793(2003)
8. "Ionicity of Intramolecular Charge-Transfer Molecule D⁺-A⁻ Based on 1,3,3-Trimethyl-2-methyleneindoline and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)", G. Saito, C-H. Chong, M. Makihara, A. Otsuka, H. Yamochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125(5)**, 1134-1135(2003)
9. "Formation of Single-bonded(C₆₀)₂ and (C₇₀)₂ Dimers in Crystalline Ionic Complexes of Fullerenes", D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **125(33)**, 10074-10083(2003)
10. "Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice", Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91(10)**, 107001-1-107001-4(2003)
11. "有機導電体の化学", 斉藤軍治, 丸善 (2003)