



芥川 智行

北海道大学 電子科学研究所

プロフィール：北海道大学電子科学研究所 助手。1989年 北海道大学理学部卒業。1991年 同大学大学院理学研究科博士前期課程修了。1995年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程中退。同年、北海道大学電子科学研究所助手、現在に至る。学位：博士（理学）。専門分野：物性化学・有機電子材料。趣味：子供との公園巡り・スキー・旅行

## 動的イオン場を介した電子物性制御

### 要旨

電荷移動錯体を用いた分子集合体の導電性・超伝導性・磁性機能に関する研究は、有機化学的手法を用いた物質開発から、大きな進展を遂げている。本研究では、電荷移動錯体中に、“動的イオン場”と呼ぶ、超分子化学的アプローチから設計された機能性ユニットを組み込む事で、新しい電子物性制御系を開発する事を目的としている。生体内におけるイオンやプロトンの運動（動的イオン）は、情報伝達やエネルギー生産にとって必要不可欠な輸送現象である。この様に、生体内では容易に実現されている動的イオン場であるが、我々が設計可能な有機材料の中で実現する事は、極めて困難であり分子設計指針も明らかではない。本研究では、単結晶からナノスケールの電荷移動型の分子集合体までを研究対象として、イオン輸送・イオン認識が可能な“動的イオン場”をキーワードとした構造・電子物性制御系について報告する。

導電性錯体中の動的イオン場：電荷移動錯体中に構築する動的イオン場をとして、1) イオンチャンネル、2) プロトンチャンネル、3) 動的水素結合鎖を導入した新規錯体を作製し、伝導性・磁性・誘電性に関する研究を試みた。

- 1) 図-1は、本研究で開発したイオンチャンネルを含む高伝導性錯体 ( $\sim 20 \text{ Scm}^{-1}$  at 300 K) の結晶構造である。電子伝導カラムとクラウンエーテル分子の積層から形成されるイオンチャンネル構造が、結晶中で共存している。チャンネル内のイオンの運動自由度に依存して、伝導性・磁性が大きく変化する事が明らかとなった。
- 2) プロトンチャンネルを有する新規TCNQ錯体の開発に成功した。錯体の電子及びプロトン伝導度は、室温でそれぞれ10と $0.01 \text{ Scm}^{-1}$ であり、結晶系におけるプロトン伝導度としては、極めて高い値が実現された。プロトン伝導度の消失に伴うプロトン副格子の融解が、錯体の電子物性と相関を有し、電子-プロトンカップリングが実現された。
- 3) 電荷移動錯体中でデザインした水素結合内のプロトンの動的な性質を利用して、分子性強誘電体の開発を行った。プロトンの運動自由度と強誘電相転移が密接に相関している事を見いだした。結晶中における動的イオン（プロトン）は、導電性錯体の形成する電子系とイオン-電子カップリングによる相関を有し、新規な物性制御系として考える事が可能であった。

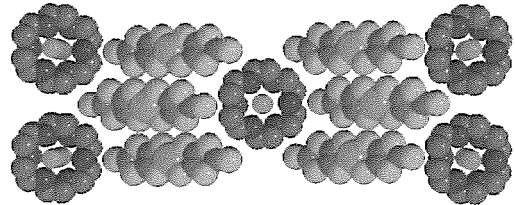


図-1

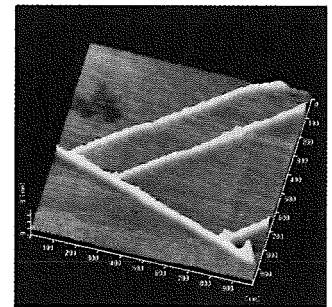


図-2

イオン-電子認識型単分子膜：動的イオン場を有する錯体系をナノスケールの分子超薄膜に加工して、分子エレクトロニクス材料の開発を目指した基礎研究を試みた。イオン-電子認識型の両親媒性分子であるマクロサイクリックTTF分子を合成し、ラングミュアー・ブロッジエット(LB)法を用いる事で、ナノサイズの厚みを持つ単分子膜をマイカ基板上に作製した。図-2は、電荷移動錯体LB膜のマイカ基板上のドメイン構造である。 $2 \times 50 \times 1000 \text{ nm}^3$ 程度のサイズを有する分子ナノワイヤ構造がネットワーク状に結合される事で、多彩なドメイン構造が観測された。これは、マクロサイクリックTTF分子が形成する電荷移動錯体が、気-液界面でイオン認識を行い、さらにマイカ基板上でのイオン交換を介して、LB膜ドメインがワイヤ状に配列した結果と考えられる。気-液界面でのイオン認識がナノ構造の構築・配列に重要な役割を果たす事が明らかとなった。電荷移動相互作用とイオン認識の両者が加味された分子系を用いる事で、特異なナノワイヤ構造の構築・配列が可能になった。

本研究では、単結晶からナノサイズの薄膜系に至るまで、イオン認識とイオン輸送が可能な“動的イオン場”を電荷移動相互作用と共存させる事で、新規な電子物性制御系のモデル化合物を提示してきた。“動的イオン場”の構築においては、超分子化学・生体系が作動原理や手法を提示し、電子物性に関しては、電荷移動相互作用を基礎とする有機伝導体が適用可能である。この様な構造・物性制御系をダウンサイジングするに辺り、界面化学の手法が適用できる事が示された。

## 研究成果

### 発表論文

1. Crystal Structures and Optical Properties of Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Trisannulated Macrocycle, T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, C. A. Christensen, J. Lau, J. Becher, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2737 (1999).
2. [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Salts with Supramolecular Cation Structure, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 297 (2000).
3. One-dimensional Antiferromagnetic Chain in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salts of [K<sup>+</sup> or Rb<sup>+</sup> (4,13-diaza-18-crown-6)] Supramolecular Cation, N. Takamatsu, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **39**, 870-871 (2000).
4. Tuning of Intramolecular  $\pi$ - $\pi$  Overlap Mode of Tetrathiafulvalene Bisannulated Macrocycles in the Open-shell Electronic State, T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, C. A. Christensen, J. Becher, *Chem Lett*, 132 (2000).
5. M<sup>+</sup>(12-crown-4) Supramolecular Cations (M<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) within Ni(dmit)<sub>2</sub> Molecular Conductor, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, *Inorg. Chem.* **39**, 2645 (2000).
6. Co<sup>2+</sup>(15-crown-5) magnetic supramolecular cation in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>  $\pi$ -spin system, T. Akutagawa, S. Nishihara, N. Takamatsu, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, *J. Phys. Chem. Sect. B*, **104**, 5871 (2000).
7. Diversity in the  $\pi$ -spin arrangement of [Ni(dmit)<sub>2</sub>] anions in divalent Ca<sup>2+</sup>(crown ether) supramolecular cation salts, T. Akutagawa, N. Takamatsu, K. Shitagami, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2118 (2001).
8. Ionic channel structures in (M<sup>+</sup>), (18-crown-6) [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> molecular conductors, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, *Chem. Eur. J.*, in the press (2001).