

超分子相互作用を用いたBilayer系分子性導体の開発

草本哲郎¹, 大島勇吾¹, 山下智史², 山本浩史³, 田嶋尚也⁴, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 阪大・理², 分子研³, 東邦大・理⁴

分子性固体の電子物性は、結晶内の分子配列・配向に大きく依存する。逆に、分子配列・配向を制御することができれば、電子物性の理解・制御へとつながる。この観点から、我々は、ハロゲン結合や水素結合のような超分子相互作用を用いて、これまでにない結晶構造を有する分子性導体を得て、その電気・磁気物性を検討してきた。特に、金属ジチオレン錯体 Ni(dmit)_2 ($\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate}$) のアニオンラジカルと Alkyl-dihalopyridinium カチオンとの間の超分子相互作用によって、Bilayer 系分子性導体が形成されることを見出した[1, 2]。Bilayer 系とは、結晶が2種類の非等価な分子 (Ni(dmit)_2) 層を含み、各々の層内における分子配列・配向が異なるため、各分子層が全く異なる電子物性（例えば、金属性と絶縁性）を示し、なおかつ2つの分子層の間の相互作用によって特異な物性（例えば、近藤効果）が生じる系を指す。 $(\text{Me-3,5-DIP})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ は、二次元遍歴電子系を形成する分子層とモット (Mott) 絶縁化に由来する局在スピンを有する分子層を同一結晶内に有し、一種類の π ラジカル (Ni(dmit)_2 アニオンラジカル) が二つの異なった物性（金属伝導性と局在スピン磁性）を示すユニークな分子性導体である。また、 $(\text{Et-2,5-DBrP})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ では、結晶内に存在する二種類のアニオン層が共にモット (Mott) 絶縁状態にある。一方、Et-2,5-DBrP カチオンの2位の臭素原子をヨウ素原子に置換した $(\text{Et-2I-5BrP})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ も、Et-2,5-DBrP 塩と同様の Bilayer 構造を有するが、両塩の低温における磁気挙動は大きく異なる。これらの塩では、電子スピン間に有効な（反強磁性的）相互作用が働いているものの、極低温 (< 1 K) においても磁氣的長距離秩序が発達しない。さらに、層間の交換相互作用は、対カチオンによって大きく影響される。これは、Bilayer 系の特長の一つであり、このような Bilayer 系独自の性質の解明、およびそれに基づく新奇な物性の開拓を目指している。

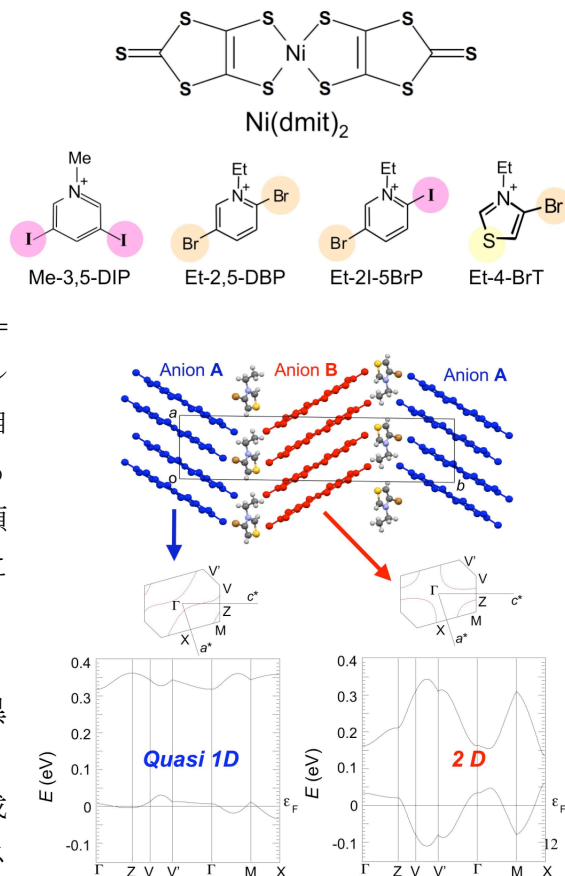


図1. $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ の結晶構造とバンド構造。

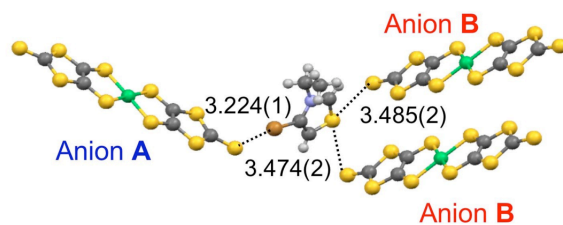


図2. $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$ におけるカチオン…アニオン超分子相互作用。

我々は、Alkyl-dihalopyridinium カチオンよりも分子サイズの小さい Alkyl-4-halothiazolium カチオンである Et-4BrT を対カチオンとして用いたアニオンラジカル塩の構造と物性を検討した[3]。(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の結晶内では、結晶学的に独立な二つの Ni(dmit)₂ アニオン (A および B) がカチオン層をはさんでそれぞれ独立した層を形成しており、この塩が Bilayer 系を構築していることが明らかとなった(図1)。結晶中ではカチオン上の臭素原子とアニオンの硫黄原子との間のハロゲン結合のみならず、カチオンの硫黄原子とアニオンの硫黄原子間にも短い原子間接触が見られ、これらの超分子相互作用が Bilayer 構造の形成に寄与していると考えられる(図2)。バンド計算および電気・磁気特性測定の結果、この塩は両層共にモット絶縁状態にある Bilayer モット絶縁体であることがわかった。Layer A は狭い伝導バンドを持ち、電子構造は擬一次元的である。面内のスピンは約 30K 以下で強磁性的短距離秩序を示す(図3)。これは、分子性モット絶縁体で(弱強磁性等ではない)強磁性相互作用が出現し、しかも無機の強磁性モット絶縁体で良く見られる超交換相互作用ではなく、スピン分極による強磁性発現の最初の例である。一方、Layer B は、二次元的な伝導バンドを持ち、約 60K 以下で面内のスピンの反強磁性的短距離秩序が発達する。このように、この物質は、各層内でのスピン間相互作用が、分子配列の違いによって、一方は反強磁性的、他方は強磁性的であるデュアル機能 π 電子系と言える。さらに、磁気抵抗測定の結果、1GPa の圧力下、4K において大きな負の磁気抵抗(-75 % at 7T)を示すことがわかった(図4)。

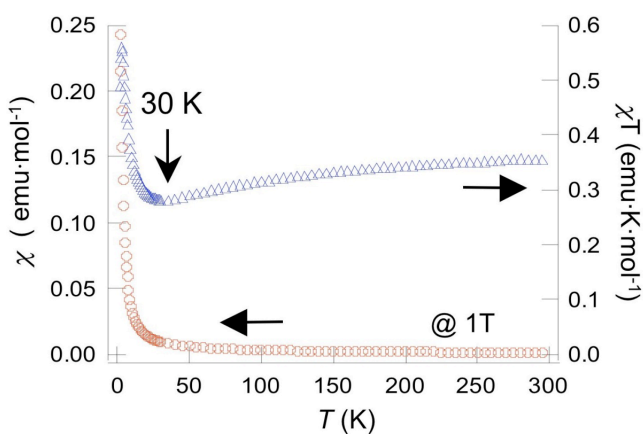


図3. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の磁化率 (χ) および χT の温度依存性。

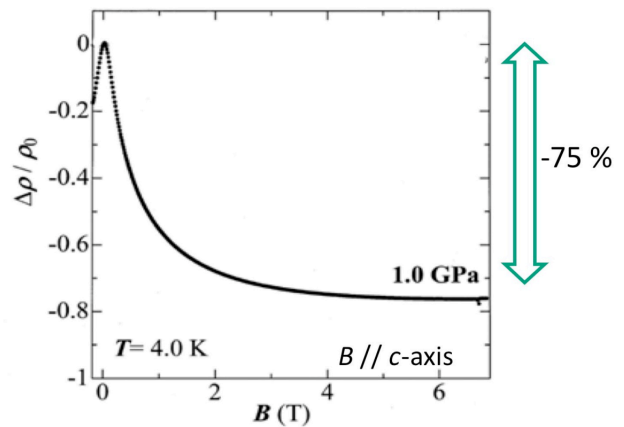


図4. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の磁気抵抗。

【参考文献】

- [1] Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Tajima, A. Nakao, H. Cui, and R. Kato, *CrystEngComm*, in press. [2] T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11645. [3] T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato, *Inorg. Chem.*, in press.

超高压印加による単一成分分子性結晶の金属化

崔亨波¹, 圓谷貴夫^{1,2}, 宮崎剛², 岡野好則³, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 物材機構², 分子研³

ジチオレン金属錯体は分子性導体の構成分子として基礎物質であり、今まで多くの金属、超伝導が発見されている。これらの分子性導体の大部分は二種類の成分からなり、電気を流す部分はジチオレン金属錯体が担っている。また、ジチオレン金属錯体は、HOMOとLUMOのエネルギー差が小さいため、配位子を適切に化学修飾することにより、一種類の分子からなる単一成分分子性金属を得ることが可能である。約10年前に、日本の研究者により常圧で金属状態を示す $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ (tmdt = trimethylene tetrathiafulvalenedithiolate) が発見され注目を集めるようになった[1]。しかし、tmdtのように長い配位子をもつジチオレン金属錯体系単一成分分子性金属は大型単結晶作製が非常に難しく、物性研究が制限されている。一方、小さい配位子を有する中性ジチオレン金属錯体は、伝導性は悪いが比較的大きな単結晶を得やすい。分子性結晶の格子は柔らかいので、絶縁性結晶への超高压印加は、単一成分分子性金属探索の非常に有効な手段である。最近、我々はダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた四端子電気抵抗測定技術確立し[2]、30万気圧までの超高压下における輸送現象研究が可能となった。そこで、新規単一成分分子性結晶である $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ (ddt = 1,4-dithiin-2,3-dithiolate) と、半導体として知られている基本物質 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione -4,5-dithiolate) の単結晶を作製し、25GPaまでの電気抵抗率測定を行い、超高压下でのバンド計算と比較することによりこれらの物質の金属化について検討した。

$[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単結晶は、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N})_2[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ と $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ を各々室温においてアセトン中でヨウ素酸化することによって作成した。高压下での電気抵抗率の測定は、DACを用い、ガasketはSUS301、圧力媒体としてDaphne Oil 7373、10mmの金線と金ペイントを用いて四端子を配線して直流法で行った(図1)。圧力は室温ルビー蛍光の R_1 ラインを測定することにより決定した。また、サンプルをアルミナとアラルダイトの混合物を用いて薄い膜を作ることにより、固化した圧力媒体からサンプルを守ることができた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の室温電気伝導度は $6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり、常圧では半導体であり活性化エネルギーは0.14 eVである。8.3GPaでは活性化エネルギーが1meVまで小さくなり、16GPaでは金属領域が現れ、40Kまで金属状態を保った(図2)。これは、超高压下でバンド幅が広がり、HOMOバンドとLUMOバンドとが重なることにより金属状態が実現したと考えられる。また、第一原理DFT法と強結合近似法の二種類の計算方法によって得た高压下のバンド構造は、16GPaで三次元フェルミ面の存在を示し、この金属状態の

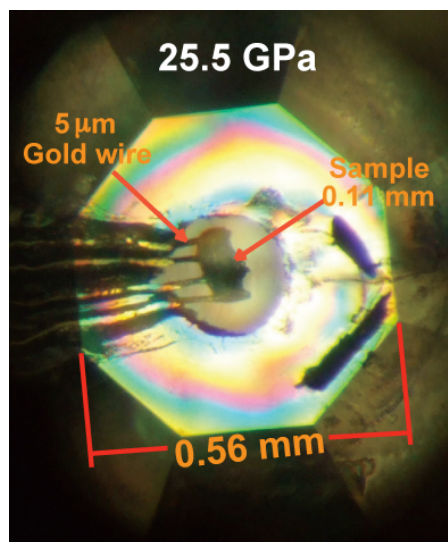


図1. DAC中のサンプルの顕微鏡写真

出現が理論的にも支持された。第一原理法による理論的静水圧下での計算結果とよく一致することは、我々の測定が非常に静水圧性の高い条件で行われたことを示唆している。ただし、得られたフェルミ面は非常に小さいため、金属状態を低い温度まで保つことが難しくなり、低温で電気抵抗率が上昇したと考えている。

単一成分分子性結晶 $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ は新規物質であり、結晶学的データは、monoclinic, $P2_1/n$, $a=6.701(2)$, $b=11.317(4)$, $c=17.331(6)$ Å, $\beta=95.427(5)^\circ$, $V=1308$ Å³である。結晶内では $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ 分子が強く二量化しており、二量体が b 軸方向に積層し、 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距離は3.0798 Åである。ジチオレン錯体系分子性伝導体の一種である $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ では $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距離が3.736 Åである。このように強い二量体を形成しているため、結晶内ではHOMOバンドとLUMOバンドの交叉が起こる。この状態に高い圧力を印加すると2つのバンドのバンド幅が広がり、両者が重なることによって新しい金属状態が実現すると考えられる。 $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ は常圧では半導体で、室温電気伝導度は、 4×10^{-3} S cm⁻¹である。電気抵抗率は加圧とともに著しく減少し、9GPaでは常圧に比べ4桁ほど小さくなり、温度変化が非常に小さい半導体である。さらに11GPaでは金属になり、25Kまで金属状態を保つ(図3)。

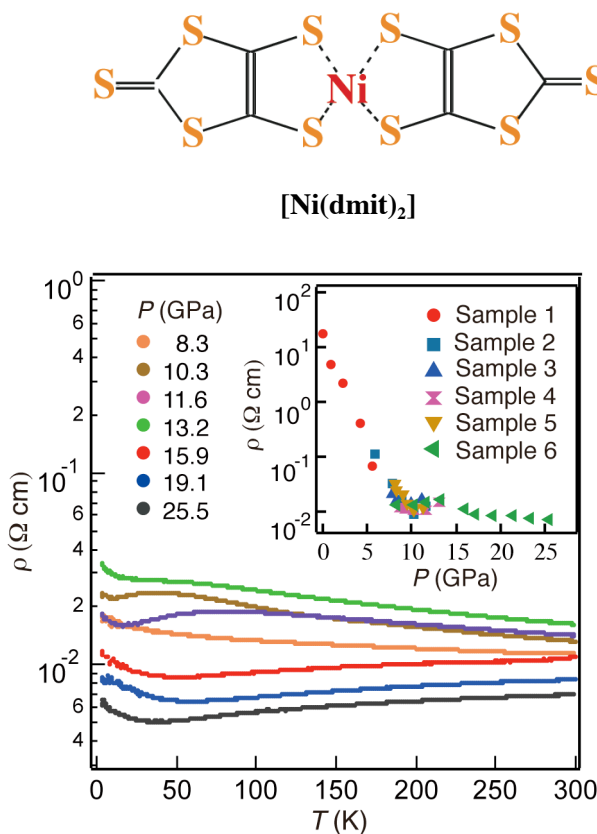


図 2. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の分子構造および超高压下電気抵抗率の温度依存性

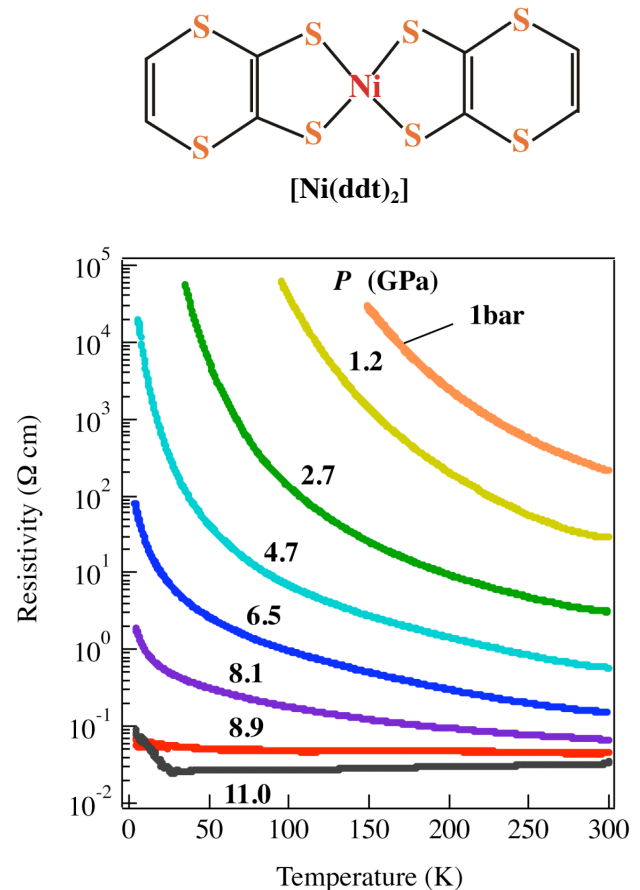


図 3. $[\text{Ni}(\text{ddt})_2]$ の分子構造および超高压下電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* **2001**, 291, 285.
- [2] H. Cui, J. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6358.

静電ポテンシャル可視化によるMOFの水素吸蔵細孔の設計

小曽根崇¹, 西堀英治², 高田昌樹¹

理研・高田構造科学¹, 理研 RSC-リガク連携センター²

燃料としての水素エネルギーの利用に対する関心が年々、高まってきている。この有用なエネルギー源である水素を、高密度かつ安全な貯蔵を可能とし、少ない外部エネルギーによって、「吸蔵・放出」過程が実現出来る貯蔵材料の開発が求められている。実用的な材料開発には、水素吸蔵に適した細孔空間の形状と、そのための物質設計のプロトコルが不可欠であり、そのためには吸着メカニズムを分子レベルで理解する必要がある。水素分子は無極性であるため、吸着には、ホスト空間側の静電場に依存するため、細孔空間内部全体を静電場レベルで議論することが重要である。このような背景のもと、放射光X線を利用したマキシмумエントロピー法(MEM)による電子密度分布解析による吸着水素の観測及び、静電ポテンシャル可視化法による、細孔空間内部の静電相互作用の直接観測を進めている。構造制御の可能なホフマン型配位高分子錯体を対象として、吸着構造のメカニズムに迫る。今回、ホフマン型配位高分子の中でも、対称性の高い細孔空間を有する $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pyrazine, M = Ni, Pd, Pt) (図1)¹について着目し、研究を行った。錯体 $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (**1**)について、77 K及び20 Kにおける水素分子の等温吸着測定を行い、吸着挙動を確認した。次に、水素吸着状態及び、脱着状態での放射光粉末X線回折測定を行い、得られた回折データについてリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 F_{obs} を用いてMEM解析することで、結晶格子内の電子密度分布図を得た。この電子密度情報を基に、空間内の静電ポテンシャルを算出した。²

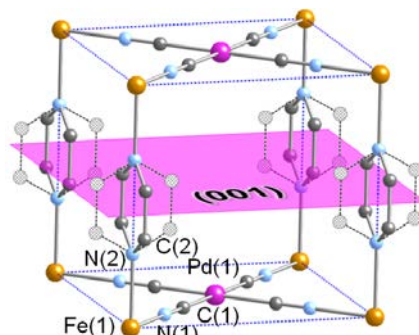


図1 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (**1**) の結晶構造

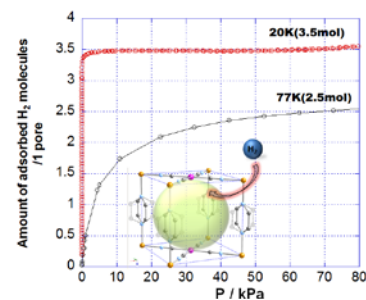


図2 化合物**1**の等温吸着測定

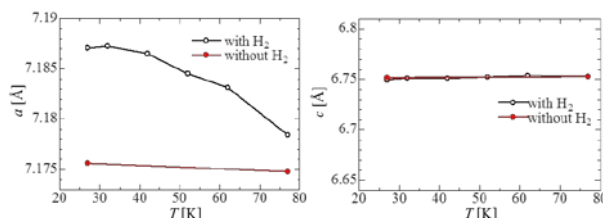


図3 化合物**1**のRietveld解析による格子定数の精密化

錯体**1**の等温吸着曲線を図2に示す。20 K及び77 Kのどちらも低圧から急激な吸着量の増加が観測された。80 KPaにおける単位格子一個あたりの吸着量は77 Kで約2.55分子(1.49 wt %)、20 Kで約3.55分子(2.07 wt %)であった。温度を変化させたX線回折パターンを比較すると、低温になるにつれて、吸着状態での格子定数の明確な拡張(a,b軸方向にのみ異方的に拡張している)が確認された(図3)。MEM解析によって得られた電子密度分布情報から、細孔空間内の水素分子位置の特定に成功した(図4、5)。このMEM電子密度情報を用いた静電ポテンシャル解析結果を図6に示す。脱着状態の細孔空間内部において、 Pd^{2+} 間つまり細孔中心のポテンシャルエネルギーが低くなっていることが確認できた。また、65 Kに対して35 Kではポテンシャルミニマムのエネルギーが高くなっていることを確認した。このようなポテンシャルの低い空間が存在して

いるが、35 Kにおける水素吸着の位置は (001)面上の対角方向に広がっているのが確認できた(図4)。これは立体障害が少ない位置かつ、水素の充填率が効果的なパッキングが、この吸着位置であることが考えられる。

本研究から得られた重要な知見は以下の二点である。

1) 35 K での対角方向の吸着サイトの分子間距離は約 3.59 Å

であった。このことは、吸着した水素分子が温度の低下に伴い固体水素の分子間ネットワーク(分子間距離: 約 3.7 Å)³に類似した配置へと変化することを示している。これは吸着量の増大に対応しており、細孔中心の最安定な吸着構造のポテンシャルエネルギーに打ち勝つことを示している。

2) 温度の低下に伴う吸着量の増大に対して、結晶格子が拡張する。この格子の拡張は固体水素に類似した分子間距離を実現するために起きていると考えられる。

このことから、水素分子を安定に細密充填させるには、固体水素に近い格子構造を目標に設計することが重要である。言い換えるなら、細密充填構造相のポテンシャルエネルギー障壁を下げるためと言える。ホフマン型配位高分子は各種金属イオンに置換しても、イオン半径の違いに由来する格子定数の変化のみで同形構造を体系的に開発できる。この細孔空間の相互作用可視化手法は吸着サイトの予測と配位空間の構造設計に対する指針を得るための新しいアプローチと言える。

本研究は、九州大学の大場正昭教授等との共同研究である。

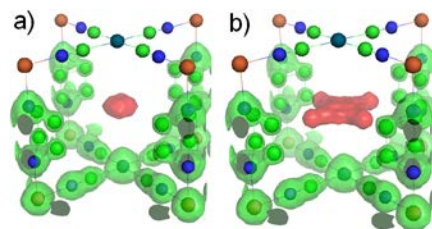


図4 吸着状態における等電子密度面 (0.20 e/Å³) a) 65 K, b) 35 K

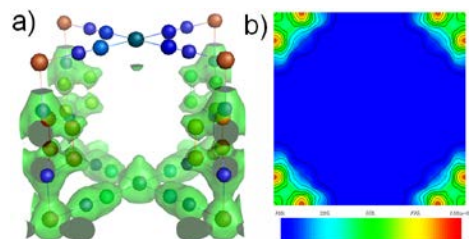


図5 a) 脱着状態(65 K)における等電子密度面 (0.20 e/Å³)
b) (001)面の電子密度分布図 (0.1 ~ 10.0 e/Å³まで表示)

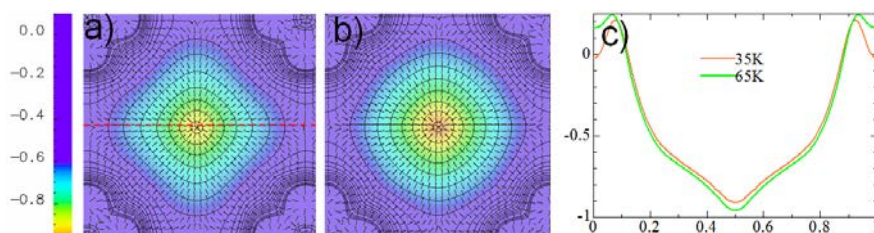


図6 脱着状態における(001)面の静電ポテンシャル図(-0.9 ~ 0.0 e/Å まで表示)
a) 35 K、b) 65 K、c) ポテンシャルエネルギーの一次元プロット(赤点線上)

参考文献

- 1) a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, (2009), **48**, 4767. b) G. Agust, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Snchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, (2009), **48**, 8944.
- 2) Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* (2006), **74**, 172105.
- 3) Mao, H.K.; Jephcoat, A.P.; Hemley, R.J.; Finger, L.W.; Zha, C.S.; Hazen, R.M.; Cox, D.E., *Science*, (1988) **239** 1131.

Molecular Electronic Polarization Visualization in Bi_2SiO_5

—Protocol for Ferroelectric Properties—

Younghun Kim, Jungeun Kim, Masaki Takata

Structural Materials Science Laboratory, RIKEN SPring-8 Center

For design of novel functional materials, it is essential to understand not only their atomic level but also electron level structures. Our research target is Bi_2SiO_5 (BSO), which has been considered as one of good candidates of lead-free ferroelectric materials. This material has a Aurivillius-type structure with the parallel layer of silicate layers $(\text{SiO}_3)^{2-}$ sandwiched by the bismuth oxide layers $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ as shown in Figure 1.^{1,2} In this system, the structural flexibility of the silicate layer can be regarded as a key factor of emergence of ferroelectric properties. In fact, a large electronic polarization along c -axis has been predicted by the DFT calculation. However, due to the crystal facet it is very difficult to measure the electric susceptibility along b and c -axis. In this study, we have visualized the ionic polarization for each layer and demonstrated how we estimate a contribution of the electronic polarization to the macroscopic polarization using the charge density and electrostatic potential³ obtained by analyzing synchrotron powder diffraction data with Maximum Entropy Method (MEM).

By the precise structural analysis, it was found that BSO has a structural distortion induced by the structural phase transition from the orthorhombic ($Cmcm$; No. 63) to the monoclinic structure (Cc ; No. 9) with cooling. Using the observed intensities estimated by Rietveld refinements, the MEM charge electron density and the electrostatic potential results were obtained. Figure 2 shows the electrostatic potential colored on an isoelectron density in the ferroelectric and paraelectric phase. This figure shows that a potential difference between cation and anion at 300 K is enhanced compared with that at 773 K. These results correspond to the ionic polarization within each molecule. The significantly enhanced ionic polarization of each layer is indicative of the ferroelectricity of bulk BSO material.

Figure 3 shows two-dimensional electrostatic potential maps with their electric field. The electrostatic potential counter lines and electric field direction at 773 K for both layers are symmetrical. On the other hand, the distributions at 300 K are asymmetrical reflecting the crystal symmetry. Here we try to evaluate the electric susceptibility for each molecule to each direction a , b and c -axis. To calculate this, we composed the total

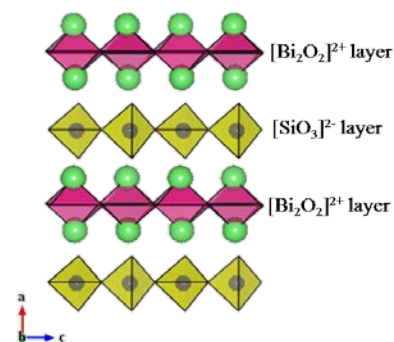


Fig. 1 Crystal structure of Bi_2SiO_5 .

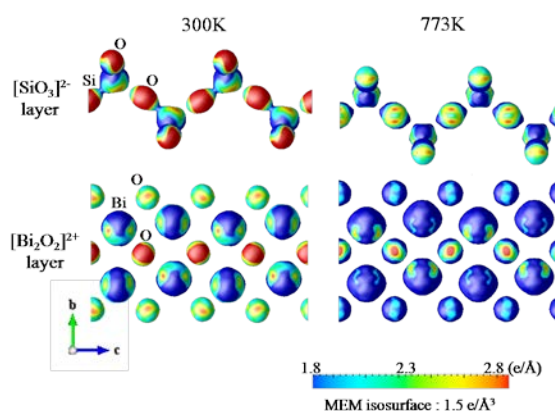


Fig. 2 3-dimensional electrostatic potential distribution for visualization of polarization. It was colored from 1.8 $\text{e}/\text{\AA}$ to 2.8 $\text{e}/\text{\AA}$ on 1.5 $\text{e}/\text{\AA}^3$ isosurface of charge density along bc plane having large polarization.

contribution into the nucleus charge and electron charge, which were calculated based on the atomic position and electron density, respectively. Note that total electron density was redistributed to each ion by the potential local minimum. As a result, the ferroelectric polarization of the silicate (bismuth oxide) layer were -8.5 (9.2), 0.0 (0.0) and -72.5 (52.6) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ along a , b and c -axis, respectively. In addition, the total ferroelectric polarization is originated from the c -axis; they were 0.7 , 0.0 and 19.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ along a , b and c -axis, respectively. It seems that the polarization effect cancels each other out, but we have found the silicate layer plays a key role for ferroelectric polarization.

By using both the electron density and electrostatic potential maps, we demonstrated that the macroscopic polarization can be decomposed into electronic polarization. We believe that this approach is very useful for designing of expected functional materials such as rare metal free ferroelectric material.

This research was conducted in collaboration with Prof. Mitsuru Itoh (Tokyo Institute of Technology) *et al.*

References

- [1] Park, B. H.; Kang, B. S.; Bu, S. D.; Noh, T. W.; Lee, J.; Jo, W. *Nature* **1999**, 401, 682.
- [2] Irie, H.; Miyayama, M.; Kudo, T. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4089.
- [3] Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 172105.

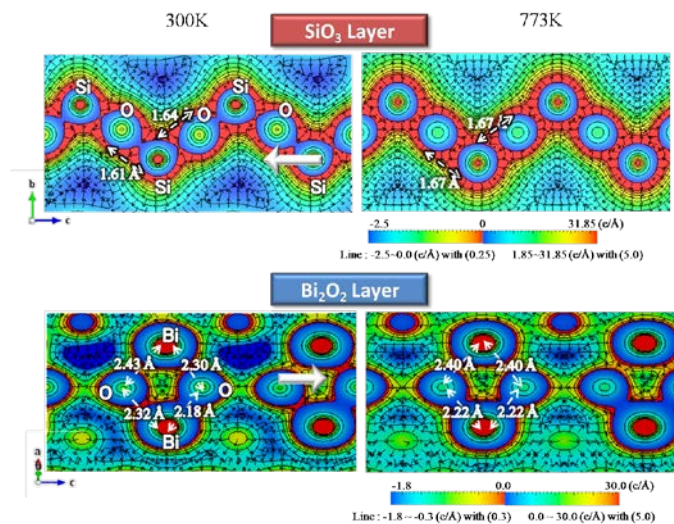


Fig. 3 2-dimensional electrostatic potential map with electric vectors at each layer. The range of electrostatic potential value is from -2.15 $\text{e}/\text{\AA}$ to 21.85 $\text{e}/\text{\AA}$ for the silicate layer and from -2.00 $\text{e}/\text{\AA}$ to 20.00 $\text{e}/\text{\AA}$ for the bismuth oxide layer, respectively. The black arrows indicate electric vectors and they are evaluated from the minus gradient of the electrostatic potential at each point.