

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750118

研究課題名(和文)非対称型金属錯体を用いた常圧下ゼロギャップ物質の開発

研究課題名(英文)Development of zero-gap materials based on unsymmetrical metal complexes under ambient pressure

研究代表者

久保 和也(Kubo, Kazuya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90391937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンのようなゼロギャップ物質は、新たな電子材料開発を目的として、精力的に研究されている。しかし、グラフェンを構築するための薄膜制御が難しく、物性評価法も難しい。また、単結晶などのバルク結晶では、圧力下における有機伝導体のみが、ゼロギャップ物質になることが知られている。ゼロギャップ物質は、ディラックコーンと呼ばれる特殊なバンド構造を持つ。そこで、本研究課題では、ディラックコーン型バンド構造に近い電子状態をもつ非対称型金属錯体からなる単結晶を用いて、X線構造解析や、種々の物性測定から、当該物質の電子状態を詳細に考察し、常圧下バルク物質によるゼロギャップ物質開発に必要な重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Zero-gap materials such as a graphene are intensively studied because of their potentials for development of new electric devices. However, synthesis and physical measurements of the thin film of graphene are difficult. The zero gap material based on the bulk compound is realized by applying pressure to an organic conductor. Dirac cone type electronic states are observed in the zero-gap materials. In this work, the electronic state of the organic conductor crystals based on unsymmetrical metal-dithiolene complexes, exhibiting the Dirac cone like electronic state were investigated by crystal structures and their physical properties.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：機能性材料 有機電子材料

1. 研究開始当初の背景

2005年に単原子層グラファイト(グラフェン)がゼロギャップ物質となることが、初めて報告された。バルクの物質では、圧力下で α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ がゼロギャップ物質となることを、田嶋らが2006年に報告している。ゼロギャップ物質では、ディラックコーンと呼ばれる、二つの円錐が頂点で接するようなバンド構造を持つ。さらにフェルミエネルギーが、そのバンドの接点と同じになっている。鈴村らは、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の圧力下での結晶構造を元に、このバンド構造を見出した。ゼロギャップ物質ではフェルミ点を形成することにより、質量ゼロのディラック-フェルミ粒子の発生が可能になり、温度変化に依存しない電気抵抗など、特異な物性の発現が可能となる。

従来の半導体とは異なり、ゼロギャップ物質では、電子は室温でもエネルギーバリアを越えることなく移動することができる。たとえば、グラフェンをデバイスの素子として用いた場合、電子は熱を発生することもなく、シリコン基板素子のように、速度や寸法を制限している原子との衝突無しに、あたかも真空中を移動する光子のように振舞うことが可能となる。ゼロギャップ物質は、次世代の高速、小型かつ安価なデバイス作成への可能性を秘めた物質である。しかし、グラフェンは炭素の単原子膜であるため、その伝導機構解明に必要な物性測定が行うことができない場合が多い。また、合成における膜圧制御も難しい。バルク物質である、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ も、圧力下でゼロギャップ状態を再現させなくてはならず、測定自体に大きな困難が生じる。このような潜在的な問題を抱えるため、実用化も難しい。

2. 研究の目的

ゼロギャップ物質構築のためには、(1)ディラックコーン型に近いバンド構造を有

する化合物の探索、および(2)フェルミエネルギーを調整するために自由に酸化数を変化させられることが重要であると考えられる。そこで本研究では、構成分子が様々な酸化数を取ることが可能であることや、配位子の修飾により分子構造の設計が容易であることなど、種々の利点を有する非対称型金属錯体のラジカルカチオン塩に着目した。申請者の先行研究として、この非対称型金属錯体を用いて分子性導体を構築すれば、ディラックコーン型に近いバンド構造が現れることが分かっていた。さらに、配位子と金属イオンの組合せにより酸化状態を変化させることができる。言い換えると、分子構造および結晶構造に大きな変化を起こすことなく、結晶中の全電子数を容易に制御できるため、結晶中でのフェルミレベルの変化を容易に起こすことができる。

このような非対称型金属錯体を用いて、(1)常圧下でディラックコーンタイプのバンド構造を実現する化合物を作ること、(2)構成分子の酸化数を変化させ、常圧下でフェルミ点を持つゼロギャップ化合物を合成すること、(3)合成したゼロギャップ化合物に対し種々の物性測定を行うことを研究目的とした。

3. 研究の方法

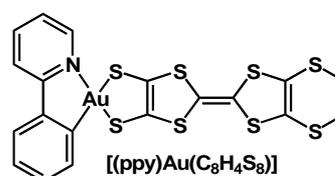


図1 非対称型金属錯体

先行研究により得られた2:1塩である[(ppy)Au(C₈H₄S₈)] $_2$ [PF₆] $_2$ が、ディラックコーン型に近い電子状態を持つことに着目し、配位子と金属イオンの組み合わせによる酸化還元電位が変化することを用いて、様々なラジカルカチオン塩の合成を試みた。[(ppy)Au(C₈H₄S₈)] $_2$ [PF₆] $_2$ のフェルミエネ

ルギーを基に考えると、ゼロギャップ状態となるには、非対称型金属錯体の形式電化が + 1 となるような 1:1 塩が最も有効であると予想できた。そこで、1:1 のラジカルカチオン塩である [(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄], をモデル系として、研究を進めた。

4. 研究成果

電解結晶には、白金原料錯体 0.02 mmol、支持電解質には (Bu₄N)X 0.1 mmol (X = BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻, SbF₆⁻, I₃⁻, IBr₂⁻, I₂Br⁻, ICl₂⁻, I₂Cl⁻, AuCl₂⁻, AuBr₂⁻, ClO₄⁻) を各種溶媒 (ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ベンゾニトリル) 15 ml に溶解した溶液を用いた。これらの溶液を、電流値 0.1 μA から 0.1 μA ごとに 0.5 μA、温度を 10 から 30 まで 5 おきに変化させ、結晶成長時間を二週間として結晶成長の傾向を検討した。しかしながら、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄] 結晶以外、物性測定に適した結晶を得ることができなかった。合成の結論として、この白金錯体は、上述の [(ppy)Au(C₈H₄S₈)] 錯体とは異なり、特異的に BF₄ 塩のみを形成する傾向が非常に強いことが明らかとなった。そこで本研究では、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄] について、構造および物性を詳細に検討した。

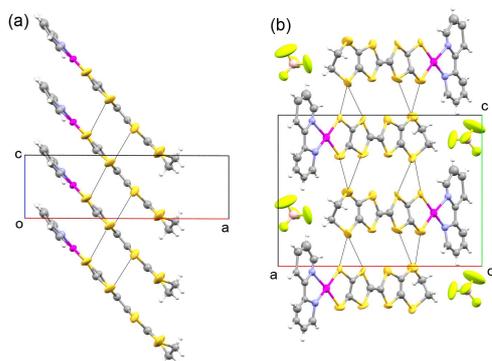


図 2 [(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄] の結晶構造。実線はファンデルワールス半径の和よりも小さい硫黄原子どうしの相互作用を示す。

図 2 に、この白金錯体の結晶構造を示す。

結晶の空間群は、P2₁ で、結晶学的に独立な白金錯体一分子が c 軸方向に Head-to-Head の向きに積層し、一次元的なカラムを形成していた。このカラム内およびカラム間には硫黄原子を介した分子間相互作用が存在した。BF₄⁻ アニオンは、このカチオンの隙間を埋めるような形で結晶中に存在する。この分子配列は、空間群は異なるものの、モデル系とした [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂ [PF₆] とほぼ同じであり、非対称型金属錯体を用いることにより、当初の目論見通りの構造が得られることが分かった。

表 1 ドナー分子の HOMO どうしの重なり積分

$S (\times 10^{-3})$	
C1	-16.6
b1	1.34
b2	-0.45
b3	-0.55
b4	1.29

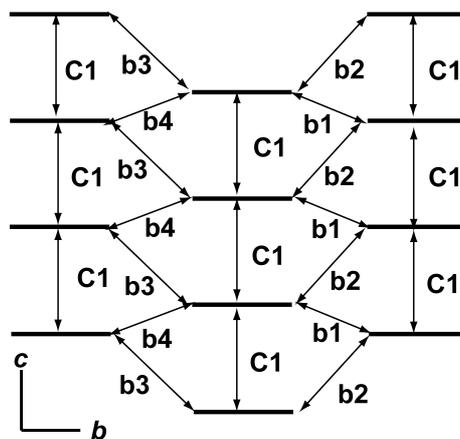


表 1 に、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄] 結晶における白金錯体の分子配列を模式的に示し、それらの重なり積分の大きさを示した。表 1 の相互作用 c1、つまりカラムの積層方向の重なり積分が、他の方向に比べて非常に強くなっていた。この結果は、一次元性が強い [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂ [PF₆] の重なり積

分の計算結果と類似していた。

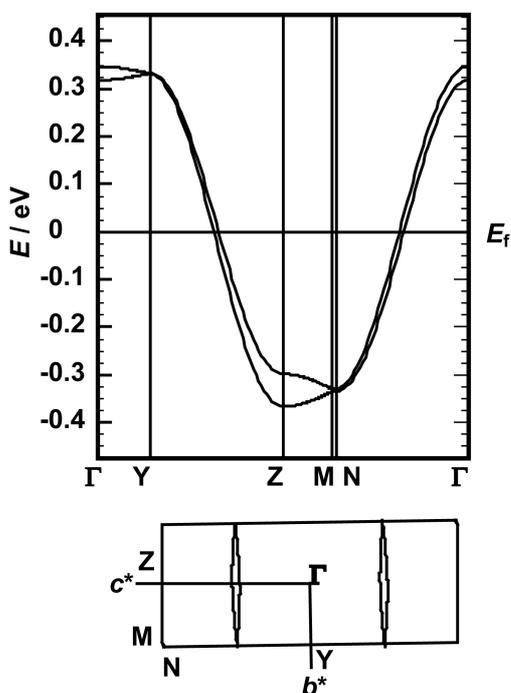


図 11 [(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]
のバンド構造

しかも、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]のバンド構造は [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]と類似した点があることも分かった。強束縛電子モデルを用いて計算した [(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]のバンド構造を図 2 に示す。[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]は、狭いフェルミ面を持つため残念ながらゼロギャップ物質ではないことが示唆された。[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]のバンド構造をより詳細に見てみると、面白いことが分かった。図 11 に示したバンド構造は、白金錯体の HOMO どうしの重なりから形成されるバンドである。ディラックコーン型のバンドを形成する可能性があるかどうかを検討するためには、フェルミエネルギーの位置から HOMO より一つ下の準位の軌道 HOMO-1 から形成されるバンドを見る必要がある。HOMO バンドと HOMO-1 バンド間のギャップは約 0.2 eV とかなり大きくなったものの、バンドの構造は非常に対称性がよく、HOMO バンドと HOMO-1 バ

ンドが上下反転したバンド構造をとっていることが分かった。言い換えると、Z 点近傍で両者の頂点どうしが向き合ったバンド構造を形成している。バンド構造の面から判断すると、このバンドギャップさえ埋めることができれば、両者の間でポイントコンタクトが起こりやすくなり、ゼロギャップ物質創成の可能性が非常に高いことが明らかになった。今後も検討は必要であるが、ゼロギャップ物質の開発において非対称型金属錯体は非常に有用な構成分子であることが示唆された。

[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]の電気伝導度は、室温での抵抗率が $\rho_{rt} = 0.03 \text{ cm}$ で、活性化エネルギーが $E_a = 0.05 \text{ eV}$ の半導体的挙動を示した。圧力下 (1.6 GPa) でも同様の測定を行ったが、伝導挙動に大きな変化はなかった ($\rho_{rt} = 0.02 \text{ cm}$; $E_a = 0.04 \text{ eV}$)。この塩のバンド構造において、フェルミ面が現れるにもかかわらず、電気伝導度の温度変化が半導体的挙動を示し、圧力下でもその挙動がほとんど変化しないことから、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]は非常に強い強相関電子系を形成していることが示唆された。[(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]も、強相関電子系であったが圧力によって容易に金属になる。よって、[(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]の基底状態は金属 - 絶縁体近傍に位置する強相関電子系と結論付けられる。しかし、[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄] は [(ppy)Au(C₈H₄S₈)]₂[PF₆]と類似構造を有するにもかかわらず電子状態が大きく変化する結果となり、様々な電子状態を実現できる系として非常に興味深い知見を得ることができた。

本研究では、当初予定していた塩の合成が予想外に困難であることが分かったため、既存の塩の電子状態を調べることにより、分子性物質によるゼロギャップ物質創成の可能性を探った。当該物質は、ゼロギャップ物質ではなかったものの、その電子状態

を考察することにより、非対称型金属錯体が分子性ゼロギャップ物質開発に有用な分子であることを証明できた。
[(bpy)Pt(C₈H₄S₈)] [BF₄]⁻のバンド構造から、ゼロギャップ物質を形成するためには、さらにフェルミエネルギーを下げる必要がある。今後は、得られた知見を基に、常圧下バルク物質によるゼロギャップ物質の開発を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. Design of Crystalline Spaces for Molecular Rotations in Crystals
Zun-qi Liu, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura
Crystal Growth & Design, 査読有, **2014**, *14*, 537-543.
2. Crystal Structure and Physical Property of Dithiolene Complex Crystal with Adamantane Supramolecular Rotator
Yin-Nan Yan, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura
Bulletin of Chemical Society of Japan, 査読有, **2013**, *87*, 417-419.
3. Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids
Heng-Yun Ye, Yi Zhang, Shin-ichiro Noro, Kazuya Kubo, Masashi Yoshitake, Zun-Qi Liu, Hong-Ling Cai, Da-Wei Fu, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Ren-Gen Xiong, Takayoshi Nakamura
Scientific Reports, **2013**, 査読有, *3*, 2249 [6 pages].
4. Crystal Structure of a Supramolecular Cation Salt (adamantylammonium)⁺₂(benzo[18]crown-6)₂⁻ [Pd(dmit)₂]²⁻(acetone)₂
Kazuya Kubo, Yin-Nan Yan, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 査読有, *404*, 206-209.
5. (3-Fluoro-4-methoxyanilinium)⁺ ([18]Crown-6) Supramolecular Cation Salt of Ferromagnetic [Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]⁻
Toru Endo, Kazuya Kubo, Masashi Yoshitake, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, *Chem. Lett.*, 査読有, **2013**, *42*, 137-139.

6. Molecular motion in pyridazinium/crown ether supramolecular cation salts of a nickel dithiolene complex
Zun-Qi Liu, Kazuya Kubo, Li Lin, Norihisa Hoshino, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, *Dalton trans.*, 査読有, **2013**, *42*, 2930-2939.

[学会発表](計 18 件)

1. 複数の水素結合部位を有する超分子カチオン結晶の構造と物性
山田 晃弘・久保 和也・星野 哲久・芥川 智行・野呂 真一郎・中村 貴義
日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋
2. trans-anti-trans-dicyclohexano[18]crown-6/4-aminopyridinium 超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]結晶の構造と誘電性
渡辺 大樹、久保 和也、星野 哲久、芥川 智行、野呂 真一郎、中村 貴義
日本化学会第94春季年会、2014年3月29日、名古屋
3. Crystal structure and physical properties of (4-aminopyridinium)(crown ether derivative) supramolecular cations in [Ni(dmit)₂] salts
Ohshima Yu, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi
The Sixth Hokkaido-Southeast University Bilateral Symposium on Material Science、2014年3月26日、札幌
4. 結晶内分子回転により誘起される誘電応答に対する置換基効果
中川翔太・久保和也・野呂真一郎・芥川智行・中村貴義
日本化学会北海道支部会 2014年冬季研究発表会、2014年1月28日、札幌
5. (4-aminopyridinium)(クラウンエーテル誘導体)超分子カチオンを有する[Ni(dmit)₂]塩の結晶構造と誘電性
大島雄、久保和也、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義
化学系学協会北海道支部 2014年冬季研究発表会、2014年1月28日、札幌
6. Crystal structure and physical properties of (4-aminopyridinium)(crown ether derivative) supramolecular cations in [Ni(dmit)₂] salts
Ohshima Yu, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi
4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日、韓国
7. 超分子ローターを有する強磁性 MnCr(oxalate) 3 錯体結晶の構造と誘電物性
吉竹理、久保和也、杉原寛之、鈴木康孝、川俣純、芥川智行、野呂真一郎、中村貴義
錯体化学第63回討論会、2013年11月2日、沖縄
8. アニリニウム/クラウンエーテル誘導体

超分子カチオンとジチオレン錯体 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^n$ ($0 < n < 1$) から構築される新規金属錯体結晶の構造と物性評価
久保和也、大島 雄、渡辺大樹、山田晃弘、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義
錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日、沖縄

9. Structure and Dielectric Properties of Protonated DABCO/ $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^+$ Crystals
Miyahara Masaki, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki and Nakamura Takayoshi

International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、2013年9月30日、仙台

10. Structure and Adsorption Properties of Two-Dimensional Copper(II) Complexes with Methanesulfonate Anions

Ishibashi Hidenori, Noro Shin-ichiro, Kubo Kazuya, Nakamura Takayoshi

International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、2013年9月30日、仙台

11.

(naphthalene-1-aminium)(dibenzo[18]crown-6) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶の構造と物性

巖寅男、芥川智行、久保和也、野呂真一郎、中村貴義

第7回分子科学討論会、2013年9月27日、京都

12.

(*m*-halogenoanilinium⁺)(dibenzo[18]crown-6) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶の構造と物性

中川翔太、久保和也、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義

第7回分子科学討論会、2013年9月24日、京都

13. Naphthalene-1-aminium - crown ether supramolecular cations in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ salts

Yan Yin-Nan, Akutagawa Tomoyuki, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Nakamura Takayoshi

11th International Conference on Materials Chemistry (MC11)、2013年7月8日、イギリス

14. Supramolecular cations of (4-aminopyridinium)(dicyclohexano[18]crown-6) in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ salt

Ohshima Yu, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi

11th International Conference on Materials Chemistry (MC11)、2013年7月8日、イギリス

15. Structures and Physical Properties of Supramolecular Cation Salts (*m*-bromoanilinium⁺)(crown ether derivative) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^+$

Nakagawa Shota, Kubo Kazuya, Noro Shin-ichiro, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi

11th International Conference on Materials Chemistry (MC11)、2013年7月8日、イギリス

16. 有機アンモニウム系カチオン/クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオンをもつ $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^n$ ($0 < n < 2$)アニオン塩の構造と物性

久保和也、巖寅男、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義

日本化学会第93春季年会、2013年3月25日・滋賀

17. 非対称金属ジチオレン錯体 $[(\text{ppy} \text{ or } \text{bpy})\text{M}(\text{dithiolene})]_n$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Au}; n = 0 \text{ or } -1$)による分子性導体構築とその物性評価

久保和也、川相義高、加藤礼三、野呂真一郎、中村貴義

錯体化学会第62回討論会、2012年9月22日、富山

18.

(adamantylammonium)₂(benzo[18]crown-6)₂ $[\text{Pd}(\text{dmit})_2](\text{acetone})_2$ の構造と物性

久保和也、巖寅男、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義

第6回分子科学討論会、2012年9月18日、東京

〔図書〕(計 1 件)

1. Conducting Single-Molecule Magnets
Kazuya Kubo, Hiroki Hiraga, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita
Handbook of Multifunctional Molecular Materials; Pan Stanford Publishing, 2013, Chapter 2, 61-103 (全 289 ページ).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://org-com.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 和也 (KUBO, Kazuya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90391937