

氏名 岡庭香

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第11号

学位授与の日付 平成4年 3月16日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 水素-電子結合系における物性に関する研究

論文審査委員 主査教授 薬師久彌
教授 中村宏樹
教授 久司佳彦
助教授 三谷忠興
助教授 山下正廣(名古屋大学)

論文内容の要旨

固体物性における水素結合の重要性はこれまでに様々なところで議論されてきたが、その研究は静的な性質に関するものが多く、動的な性質に関しては未解決の問題が多く残されていた。本研究論文は、水素結合中の水素（プロトン）の静的な問題ばかりでなく動的、さらには電子との相互作用によって誘起される新たな性質について、実験的立場から検討すること、および水素結合を利用した固体物性の制御、新しい機能性をもつ分子システムの基礎的知見を得ることを目的としている。以下に本論文の構成にしたがって要点をまとめる。

第1章は序論として水素結合のこれまでの研究について述べてある。水素結合はHugginsにより1920年頃に導入された分子間力に関する概念である。初期の理論では、静電的な相互作用のみが水素結合に寄与しているとされていたが、1950年代にMullikenにより水素結合が2分子間の電子移動にも寄与している可能性が指摘され、後にこのことは実験的に確認された。このような背景をもとに、水素結合している2つの分子は電荷移動（CT）錯体と全く同じ思想のものであると議論されている。また水素結合に関する赤外振動スペクトルは、水素結合を $X-H\cdots Y$ と書いたときに $X-H$ の振動と $X\cdots Y$ の振動が結合したものとして議論されている。この解析は気相と液相ではある程度の定性的な解釈を与えているが、固体内における強い水素結合に関してはほとんど成功していない。

このような状況のもとで、三谷らはキンヒドロロン結晶において赤外分光法により水素結合と系の電子状態が極めて強く関係し合っていることを見出した。この事実は水素結合を用いて固体の電子状態を制御しうる可能性があることを示唆している。この考え方に基づいてこれまでにいくつかの物性開拓がなされているが、本研究はこれらの研究に続くものである。

第2章にはあとの章で度々参照される1次元物質の一般的性質に関する既成の理論の概略を述べている。

第3章では擬1次元ハロゲン架橋金属錯体における赤外振動スペクトルの解析により、この物質に特有な混合原子価状態が、鎖間の水素結合に強く影響されていることを明らかにしている。この物質群は1次元のモデル物質として幅広く理論、実験両面から研究されているが、これまでの研究では系の物性が1次元鎖上の金属、架橋ハロゲンの変位によってのみ決定されているという立場から、水素結合や配位子の効果は考慮に入れられていなかった。鳥海らはある一連の錯体に関して、混合原子価状態の位相が隣り合う鎖間で一致していることをX線構造解析によって明らかにした。このことは鎖間に水素結合を介した電子的な相互作用が存在していることを実証している。

これら鎖間に秩序のある錯体について極低温での水素振動スペクトルを見ると、NHと帰属される2つのピークが著しく先鋭化し、そのピークは鎖軸と垂直な方向に強く偏向していることが分かった(Hvバンド)。このNH振動に関して赤外活性な振動モードは2種類あり、一つは鎖軸に平行、一つは垂直な方向の偏光依存性をもつ。鎖軸に垂直な偏光の場合、水素が光の電場によって振動させられると、配位子の窒素原子の上に電荷のゆらぎが誘起され、大きな双極子モーメントをもった振動子が生じる。窒素原子は金属と配位結合しているため、Hvバンドの波数は金属の原子価数に強く依存することになる。これまでにX線構造解析とXPSから架橋ハロゲンのずれと混合原子価状態の間に線形の関係が示されている。同様の比較をHvバンドの分裂の大きさと架橋ハロゲンのずれに対してみると、やはり線形の関係が得られ、Hvバンドの分裂が確かに混合原子価状態を表していることを見出した。

第4章ではカラム間に水素結合をもつ分離積層型CT錯体、1,6-ジアミノピレン(DAP)-TCNQについて考察している。この物質は室温での電気伝導度が高い(10 S/cm)にもかかわらず、その活性化エネルギーが大きい(0.24 eV)という極めて特異的な電気伝導性を示す。また、このように常温での伝導性が高い割には電気伝導度の異方性が小さく積層軸方向と水素結合方向は1桁しか伝導度が変わらないという特徴をもつ。赤外のCN振動、X線構造解析によるとDAP-TCNQの電荷移動量 ρ は1に非常に近いと考えられる。また粉末の電子吸収スペクトルを見ると、1 eV付近にCT遷移に帰属される吸収がみられ、電子相関が

重要なMott-Hubbard的な描像でとらえることができる。またDAP-TCNQの室温における電気伝導度はK-TCNQのそれと比べてみると、7桁以上も大きい値を示す。このことはDAP-TCNQがintrinsicなキャリアーをもっているためと考えられ、DAP-TCNQの ρ は1に非常に近いが1より僅かに小さいことが推定される。赤外の偏光反射スペクトルの測定から1次元格子系が二量体化していく傾向が観測された。また偏光反射スペクトルによれば、DAP-TCNQでは上で述べたCT励起と帰属される1 eV付近のバンドの低エネルギー側に二つの電子的な遷移と考えられるバンドが観測された。このような低エネルギーのバンドはK-TCNQには見られないものである。すなわちこの二つのバンドはHubbardギャップの間に生じたミッドギャップ状態の存在を示唆している。DAP-TCNQのように電子相関の強い1次元系で、このようなミッドギャップ状態が見られたということはこれまでに例がなく、また非常に興味深いことである。

DAP-TCNQの特異的な ρ は、電子の非局在性が水素結合によりカラム間にも生じていることに起因すると推察される。同時にこの水素結合の効果は、電気伝導の異方性が小さいことの原因となっている可能性が高い。

第5章では中性分子性結晶DTPP(1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4]-pyrrole)を研究対象とし、水素結合が光伝導性に対してどのような効果をもたらすかということ議論している。この物質は分子内にドナー性部分とアクセプター性部分をもっており、結晶では積層軸方向(c軸)にCT相互作用、それと垂直方向(b軸)には水素結合がN-H \cdots Sの形で存在する。また分子面はb軸に対してほぼ垂直に積層している。偏光反射スペクトルは、c軸に強く偏向した分子内遷移と考えられる構造が見られる。この構造とは別にc, b軸に平行な偏光に対し、近赤外領域に弱い構造が観測される。また光伝導のスペクトルを見ると、それぞれの照射光の偏光に対し、反射スペクトルに弱い構造が存在する低いエネルギー領域から非常に効率のよい光伝導が観測される。このことから、偏光反射スペクトルで見られた低エネルギーの弱い構造は分子間のCT励起である可能性が高い。また積層軸のみならず水素結合の方向(c軸)にも同程度の大きさの光電流が観測され、これには水素結合の寄与が大きいと考えられる。また光電流の電場強度依存性から、水素結合の動的挙動に起因す

るCT励起子の自動イオン化が起こっている可能性が指摘されている。

第6章では本研究で得られた成果を総括している。水素結合は基本的には分子間引力、電子系との静電的な相互作用、電荷移動相互作用に分けられるが、これらから誘起される効果は非常に多彩である。このように水素結合を用いた新しい物性の開拓は大いなる可能性に満ちている。本研究論文はその可能性の一部を示したに過ぎないが、これからの展開の上で非常に重要な効果を具体的に示した点に意義があると思われる。

論文の審査結果の要旨

岡庭香君の学位論文は6つの章から成り立っている。第1章で水素結合研究の簡単な歴史、第2章で1次元電子系の概説、第3章でハロゲン架橋金属錯体における水素結合の役割、第4章でジアミノピレン-TCNQ錯体における水素結合の役割、第5章でDTPP結晶の光伝導と水素結合、第6章でこれら3つの物質に共通する電子系と連動した水素結合を形成している水素の運動の重要性について解説している。

ハロゲン架橋金属錯体では水素結合を形成しているアミノ基の伸縮振動が混合原子価状態 (M^{2+} と M^{4+}) に応じて分裂していること、またその事を利用すると混合原子価状態を判定する事ができることを明らかにした。この性質を利用して $[Ni(chxn)_2Br]Br_2$ ではすべてのニッケル原子が Ni^{3+} になっていることを明らかにした。またこのバンドを利用して混合原子価状態にあるPdやPtでも高圧をかけると単一の原子価 ($3+$) に近づいていくことを明らかにした。

DAP (ジアミノピレン) - TCNQ錯体は分離積層構造をとる電荷移動塩であり、DAPからTCNQへの電荷移動量はほぼ100%であるにもかかわらず、比較的高い電気伝導度を持っている。この物質について偏光反射スペクトル、磁化率、電気伝導度の電場依存性の測定を行い、電荷移動量が100%から僅かにずれていることを明らかにした。またこのような性質がDAPとTCNQの間の水素結合を介した電荷移動と関連していることを提唱した。

水素結合を持つ β 型DTPP単結晶の偏光反射スペクトルに分子間の電荷移動吸収帯を見だし、光伝導と発光スペクトルの実験から励起子状態から電流担体が形成される過程を水素結合と関連づけて議論した。

以上のように岡庭香君の研究は水素結合と電荷移動が関連し合った3つの物質について水素結合の電子系に与える役割を実験的に明らかにしており、数物科学研究科機能分子科学専攻の博士論文としての内容を十分に備えていると判断した。