

広 告

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)
π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」
領域番号2601(平成26~30年度)



π造形科学 NEWS Vol. 37

電気伝導の究極を追う

分子科学研究所 山根宏之 博士



山根宏之 博士

——山根さんのこれまでのご経歴は？

山根 学生時代は実験室光源や低エネルギー電子線を用いて、機能性有機分子の薄膜・界面の電子状態に関する研究を行ってきました。分子科学研究所に着任してからは、極端紫外光研究施設(UVSOR)から発生される高輝度な紫外線や軟X線を利用した有機薄膜・界面の構造-電子状態相関の研究を行っています。

——現在手がけている研究テーマは？

山根 現在、研究対象として注目しているのは、分子と金属原子が2次元ネットワークを構成している薄膜の電子状態です。角度分解光電子分光(ARPES)という方法を用いて研究を進めています。

——ARPESとはどのようなものですか？

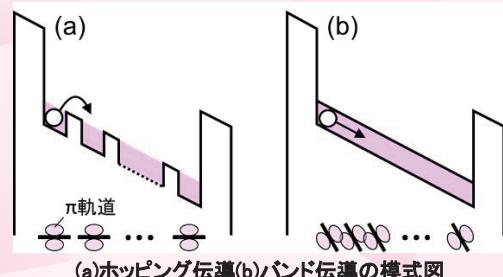
山根 アインシュタインの代表的な成果の一つ「光電効果」を利用した手法です。紫外線やX線などの光によって物質から叩き出された電子のエネルギーや運動量を調べることで、物質に電子がどのように詰まっているかを調べることができます。その情報から電子の取り出し易さや動き易さを明らかにすることができます。物質の本来の電気伝導物性を評価することができます。



ARPES装置のある分子研UVSOR施設

——たとえばどのようなことがわかりますか？

山根 分子集合体の電気伝導には分子骨格に緩く結合した π 軌道が中心的な役割を果たします。分子間で π 軌道が重なっていない場合、電荷は分子間の π 軌道を飛び移るように移動します。これをホッピング伝導と呼びます。一方、分子間での π 軌道が周期的にしっかりと重なっている場合、電荷は π 軌道で出来た帯の中を動くことが出来るようになります。これをバンド伝導と呼びます。たとえばフタロシアニン結晶膜においては、この両者が混在していることを明らかにできました(*Phys. Rev. Lett.* 111, 086602)。



(a)ホッピング伝導(b)バンド伝導の模式図

——今後の研究の方向性などお願いいたします。

山根 先ほど述べた研究と並行して、新しい光電子計測技術の開発にも取り組んでいます。光電子はあらゆる方向に放出されますが、これまで特定の範囲の電子しか計測できませんでした。現在、全方位に放出された電子を一括計測する方法論の開発を進めています。全方位に放出された光電子強度の空間分布をフーリエ変換することで、分子軌道を可視化することが可能になると考えています。

——今後、π造形領域で共同研究してみたいことは？

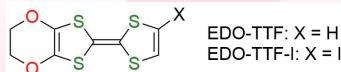
山根 これまで誰でも買える分子で誰も見たことの無い電子物性を探索するという信念で研究を進めてきました。今回、せっかくπ造形領域に参画させて頂いたので、π造形領域ならではの分子を使わせてもらい、分子配向・配列制御とその電子状態測定をしてみたいです。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして
 π 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。
<http://pi-figuration.jp>

熱電材料をデザインする 中野義明 博士(京都大学)

——中野さんの現在の研究テーマは？

中野 現在手がけている研究は、有機熱電材料の開拓研究です。現在は、EDO-TTFという化合物の誘導体の他、低分子系有機半導体材料を用いて研究を進めています。



——他のTTF系化合物と比べ、どのような特性がありますか？

中野 EDO-TTF系導電体の中で最も研究されているのは、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ という陽イオンラジカル塩です。この塩は、279 Kでヒステリシスを伴った金属－絶縁体転移を示すのですが、その際にEDO-TTF分子の際立った分子変形を伴いながら、パインエルス転移、電荷秩序化、陰イオンの秩序化という3つの相転移機構が同時に発現するという特徴があります。また、東工大腰原先生らのグループによる光誘起相転移の研究が、この物質を一躍有名にしたと思います。

——熱電材料への応用展開を目指しているとのことですね。

中野 優れた熱電材料としては、電子にとって結晶のように規則正しい電気を通しやすい物質でありながら、熱伝導の担い手であるフォノン（格子振動）にとってはガラスのように乱れた熱を通しにくい物質が理想です。そこで、高導電性の有機半導体材料を用いて多孔質構造を構築し、その細孔の中に振動する成分を入れたり、構造的乱れを導入することで、熱伝導率を低減させればよいのではと考えています。

——どのような手法を用いていますか？

中野 EDO-TTFのような電子供与性分子にヨウ素原子を導入（EDO-TTF-I）し、そのヨウ素結合を用いて分子配列を強制的に決めてしまうことを考えています。ハロゲン結合は水素結合に比べ、ハロゲン原子上の電荷分布の異方性のために指向性が強いという特徴があります。ハロゲン結合の中で最も強い相互作用を示すヨウ素結合を利用し、前述の多孔質構造を構築す

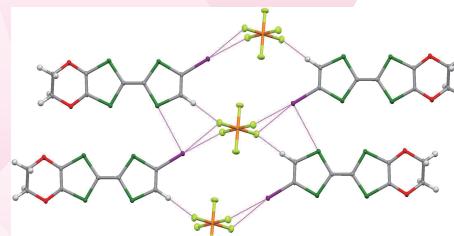


分子性材料研究室のみなさん

ることを目指しています。これにより、熱電材料として理想的な多孔性 π 電子システムを開発できるのではないかと期待しています。

——現状はいかがでしょうか？

中野 例えば、 $(\text{EDO-TTF-I})_2\text{PF}_6$ 分子を用いて、様々な陰イオン(PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , NO_3^- , $\text{C}_3(\text{CN})_5^-$, Cl^-)との陽イオンラジカル塩を作製したところ、ヨウ素を介した分子間相互作用が観測され、全て同じような分子配列になっています。また ClO_4^- 塩では相転移現象が観測されており、これについて今後A03班の橋本さんと共同研究を行うことを予定しています。



$(\text{EDO-TTF-I})_2\text{PF}_6$ における短距離接触の様子

——今後の方向性は？

中野 自分が思い描いた多孔性 π 電子システムが、熱電材料として本当に理想的なのかどうか検証するために、まずは物質開拓と、昨年からA03班の小島さんと進めている熱電特性の計測技術の確立に注力したいと思います。

——今後、 π 造形領域でやってみたいことなどありますか？

中野 EDO-TTF-I系導電体や、現在合成中の多孔性 π 電子システムの無次元性能指數ZTを実測したいです。また、ゼーベック係数や熱伝導率を理論的に解析し、なぜ性能が良い（悪い）のか、どうすれば性能を向上させられるかという点を、共同研究を通して明らかにしたいです。先日の領域会議で早速声をかけていただけましたし、領域内で活発な共同研究を推進できると感じています。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>