

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料 〔令和4（2022）年度 中間評価用〕

令和4年3月31日現在

研究期間：2020～2024
課題番号：20H05621
研究課題名：分子性強等方性構造の化学構築と機能開拓

研究代表者氏名（ローマ字）：阿波賀 邦夫 (AWAGA Kunio)
所属研究機関・部局・職：名古屋大学・理学研究科・教授
研究者番号：10202772

研究の概要（4行以内）：

本研究は、幾何学において「強等方性」と定義された構造トポロジを、立体共役系分子や有機金属構造体（MOF）共有結合構造体（COF）を用いて合理的に合成し、そこに期待される特異なバンド構造を実証するとともに、Dirac Cone や Flat Band の起因する電子機能や、電子とイオン輸送の協奏する固体電気化学機能を開拓する。

研究分野：機能物性化学、薄膜および表面界面物性、エネルギー関連化学

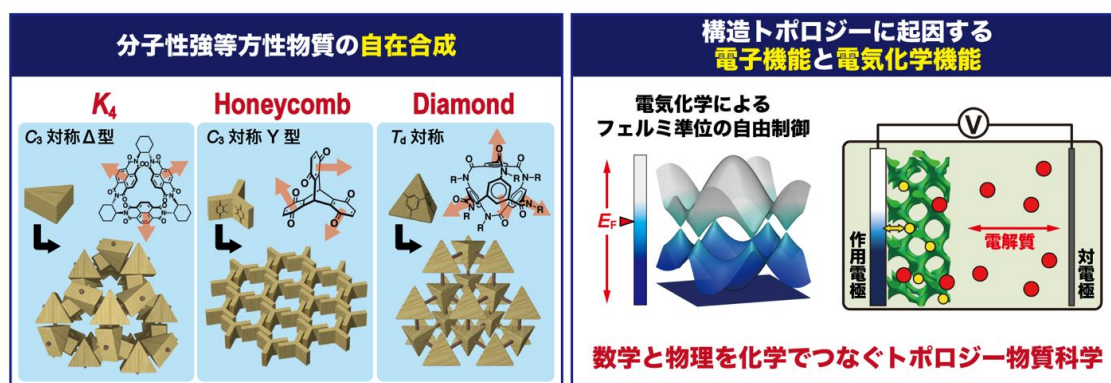
キーワード：強等方性構造、幾何学的トポロジ、バンドフィリング制御、蓄電デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、グラフ理論によって炭素の新しい同素体「 K_4 炭素」が提案された。この K_4 炭素は、炭素同素体としてよく知られているダイヤモンド、グラフェンとともに、幾何学において「強等方性」と呼ばれる性質をもっている。これらは、その構造トポロジを反映した極めて特異なバンド構造を有しており、もしそのフェルミ準位を自由制御できれば、Dirac 電子系を人工構築できる。しかしながら、これを炭素同素体で実現することは不可能に近い。そこで我々は、炭素同素体の結晶構造、つまり強等方性格子をもつ分子結晶でつくる着想を得た。このような分子性強等方格子には、炭素同素体にはない巨大内部空間や Flat Band、酸化還元能などの電子機能が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、分子性強等方構造の合理的な構築を達成した上で、電気化学的バンドフィリング制御法を確立し、強等方性トポロジに起因する多彩な電子・スピン機能を引き出し、電子とイオン輸送の協奏する固体電気化学機能を開拓する。



3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の「つくる」「ひきだす」「てらす」の3戦略を立てた。

1. 【つくる】分子性強等方性物質の自在合成

炭素同素体の素構造は、 sp^2 あるいは sp^3 炭素のような C_3 あるいは T_d 対称性をもつ。そこでこの対称性を取り入れた分子によって合理的に構築する。

2. 【ひきだす】電気化学的バンドフィリング制御

分子性強等方性物質のバンド構造は、Dirac cone や Flat Band のような特異なバンド分散を必然的に有する。これらの実験的証拠を得た後、分子性強等方性物質がもつ酸化還元能と巨大内部空間を利用して、固体電気化学反応によるフェルミ準位の自在制御を試みる。

3. 【てらす】Operando 計測システム

我々が実装する、X線吸収スペクトル測定や粉末X線回折、SQUID磁気測定における、固体電気化学反応下の Operando 計測によって、足元を照らしながら研究を進める。

4. これまでの成果

立体共役分子においては、 C_3 対称分子であるトリプチセン誘導体を中心に合成を進めたが、その結晶や単分子膜において、期待通りの Honeycomb 構造を次々と得ることができた。たとえば、フェナジン部位をもつトリプチセン誘導体 Trip-Phz 結晶中では、分子性 Honeycomb 格子とともに、これを貫く直径約 1 nm の 1次元チャンネルの形成が見られた。このアクセプター性をもつナノチャンネルは、ドナーゲスト分子と「可逆電荷移動吸着」とでも呼ぶべき現象を起こすが、チャンネル内壁にむき出しになった電子系や、分子性 Honeycomb 構造に由来する Flat Band の存在が原因として考えられる。

また本研究では、導電性を有する二次元 Honeycomb MOF である $Cu_3(HHTP)_2$ を作製し、極低温物性を行った。この系においては、配位子は Honeycomb 格子をつくる一方、 Cu^{2+} イオン ($S=1/2$) は、その Line Graph である Kagome 格子を形成するため、Spin Frustration が期待される。極低温での磁化率ならびに比熱測定によって、Gap-less Spin Liquid 状態が基底状態であることが結論されたが、MOF においてこの量子状態が観測されたのは、恐らくこれが初めてのことである。

上記で説明したように、Honeycomb 格子の Line Graph が Kagome 格子であり、全く同様に、Diamond 格子の Line Graph が Pyrochlore 格子である。Pyrochlore スピンの Spin Frustration からの類推で、Diamond 格子に許されない構造変化として Bond Frustration を提唱した。さらに、Diamond ネットワーク構造をもつ有機ラジカル結晶の相転移を、この新概念で説明できることを示した。

さらに本研究では、Li イオン電池の正極活物質として知られ、またその中で Mn イオンが Pyrochlore 格子を形成する $LiMn_2O_4$ を対象として、固体電気化学 Redox 制御によって、 $Li_xMn_2O_4$ ($0.07 < x < 0.93$) なる系を連続作製に成功した。強い Spin Frustration が想定される $Li_{0.93}Mn_2O_4$ などでは Spin Glass 基底状態、一方この効果が弱い $Li_{0.07}Mn_2O_4$ などでは長距離反強磁性秩序、そして中間相の $Li_{0.5}Mn_2O_4$ では、18 K で Non-colinear 反強磁性秩序を発見した。

5. 今後の計画

以下の3方法による、分子性強等方性構造の自在合成を継続する。(i) 立体 π 共役分子：研究期間の前半は、Y 型 C_3 対称分子の合成が主だったが、この系の拡張をもとにしてレドックス活性をさらに高めるとともに、 T_d 型 C_3 対称分子や T_d 対称分子の合成に着手する。(ii) MOF/COF：Honeycomb 構造をもつ既存の MOF や COF の場合、電子平面が Honeycomb 平面と平行であるため、面間相互作用が無視できず、Honeycomb 構造の特性が消されてしまう可能性がある。そこで本研究では、トリプチセン骨格をもつ配位子から MOF や COF 合成を試み、良好な 2次元性を確保して、Honeycomb 格子本来の特性を引き出す。金属基板上にの Honeycomb 単分子膜については、STS 測定によってそのバンド構造を検証する。

上記によって合成した系について、それぞれの特性に合わせてさまざまな電子物性測定を実行する。研究期間の前半において確立した固体電気化学 Band Filling 制御の手法を Honeycomb MOF にさらに適用し、金属イオンと配位子の段階的なレドックス変化によって、Kagome スピン系から Honeycomb スピン系への連続変化を実現する。これによって Line Graph 物性とでも呼ぶべき特性を引き出す。

分子性強等方性物性に発現する Dirac Cone や Flat Band などの特異な電子バンドを実験的に直接観測するため、スピン分解 ARPES (SARPES 計測システムを完成させ、Band Filling 制御の効果を調べる。

合成した分子性強等方性物質について、スーパーキャパシタや 2次電池の電極材料として応用する。強等方性物質内の周期的巨大ナノ空孔の効果や、Dirac Cone や Flat Band の存在が、蓄電機能にどのように関わるのかを結論する。さらに、無機塩を COF に包摂させた系の発泡熱分解によって、巨大比表面積をもつヘテロ原子ドーパ炭素材料を作製し、これをキャパシタや触媒担持電極として発展させる。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Rie Suizu and *[Kunio Awaga](#), "Line graph theory reveals hidden spin frustration and bond frustration in molecular crystals with strong isotropy", *J. Mater. Chem. C*, **10**, 1196-1203 (2021).
2. Ryo Ushiroguchi, Yoshiaki Shuku, Rie Suizu, and *[Kunio Awaga](#), "Variable Host-Guest Charge-Transfer Interactions in 1D Channels Formed in a Molecule-Based Honeycomb Lattice of Phenazine Analogue of Triptycene", *Cryst. Growth Des.*, **20**, 7593-7597 (2020).
3. Yuki Misumi, *[Akira Yamaguchi](#), *[Zhongyue Zhang](#), Taku Matsushita, Nobuo Wada, [Masahisa Tsuchiizu](#), and *[Kunio Awaga](#), "Quantum Spin Liquid State in a Two-Dimensional Semiconductive Metal-Organic Framework", *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 16513-16547 (2020).

7. ホームページ等

https://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/bunshi-sei-kyo_tohosei_kozo/