

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 24 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	f 電子系有機分子の物質科学
研究機関・ 部局・職名	独立行政法人物質・材料研究機構・先端的共通技術部門高分子材料ユニット有機材料グループ・主幹研究員
氏名	小林 由佳

1. 当該年度の研究目的

前年度までに、新規なキャリア発生方法に基づく塩橋型有機物のドーピング現象の起源が塩橋に含まれるプロトン欠陥であることを明らかにしており、この電子系の学術的な理解を深めると共に、機能を精密に評価するために、本系の単結晶合成の達成が今年度最大の目標であった。さらに、単結晶試料を用いての電気伝導性、熱起電力や磁化率、光伝導度などの基礎物性値を明らかにし、また、構造、電子状態などの同定を厳密に行い、物性発現のメカニズムを解明することを目的とした。

2. 研究の実施状況

結晶化条件を詳細に検討することにより、いくつかのドーピング固体の単結晶を得ることに成功した。そのうち、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリン塩単結晶について、X線構造解析、電気特性評価を行った。この塩は室温で0.1 S/cmの伝導度と活性化エネルギーは0.11 eVの半導体である。光学バンドギャップはGaAsとほぼ同じである。この半導体単結晶の電場応答をDC、AC電場について検討したところ、AC電場下においては4Kにおいても 10^{-4} S/cmの高い伝導度を示す極めて特異な電場応答を示した。(Dalton Trans. 2013, 42,3821) また、この物質は、基板上に薄膜化すると透明性が極めて高く、200–3000 cm^{-1} の間で透過率は80%を超えており、すでに透明電極としての実用レベルに達している。(特願2012–232451) 更に、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリン塩単結晶において、室温で最大0.2%の負性磁気抵抗効果(MR)が確認された。MRは低温で増大する。これは、電極からのスピントロニクス材料となる可能性がある。これが達成されれば、世界初の有機スピントロニクス材料の誕生となる極めて重要な発見に至った。(Solid State Commun, in press, 特願2011–207231, 実施例追加)

バンド計算から、TTF系の価電子バンドの幅はかなり狭く、重いホールが伝導性を低下していることが示唆されたため、バンド分散を増大することにより、伝導性を向上させるための新規ドナー分子を設計、合成した。(Tetrahedron Lett. 2012, 53, 3277) このドナー分子を用いたアンモニウム塩は、室温で6.3 S/cmの高い伝導性を示し、また、低温においても室温と同程度の高い伝導性を保持しており、固体NMR測定から、金属伝導が達成されていることが明らかとなっている(in preparation)。これは、塩橋型分子スピン系が有機物で金属性を獲得する、Mulliken, 白川らに次ぐ第三番目の原理となることを証明する最初の例である。さらに、同系は薄膜化することにより、極めて高い透明性を獲得するため、有機透明電極としての具体的な活路が期待される(in preparation)。(特願2012–227532)

塩橋型分子スピン系の熱に対する応答性を確認するために、テトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩粉末結晶を加圧成形によりペレット化したサンプルについて熱電応答を調べたところ、室温で260 $\mu\text{V/K}$ という実用レベルに到達する高いゼーベック係数を示した。詳細な検討の結果、分子スピンによる熱電応答に加えて、イオンキャリアによる熱電効果(Soret effect)が併発し、温度勾配の中で相殺されることなく、共に電位差を増大する方向に働くため、結果的に材料の熱電応答を大幅に増大させることが分かった。一般に電子系の熱起電力はHeikesの公式で表現され、高い伝導度と高い熱電能の両立は困難であるが、それに反して本実験結果及び第一原理計算は、高い伝導度と高い熱電能が両立し得る新しい関係式を提案し、今後の熱電材料設計における有力な設計指針を打ち立てるに至った。(J. Mater. Chem. A, 2013, 1,5089)

様式19 別紙1

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 5 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件</p> <ul style="list-style-type: none"> Room-temperature proton transport and its effect on thermopower in a solid ionic semiconductor, TTF₂COONH₄. Y. Kobayashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Kino, Y. Jin, T. Hibino, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa, H. Yoshikawa, T. Terauchi, S. Sumi, <i>J. Mater. Chem. A</i>. 2013, 1,5089-5096. Ionic semiconductor: DC and AC conductivity of anilinium tetrathiafulvalene-2-carboxylate. Y. Kobayashi, S. Sumi, T. Terauchi, D. Hashizume, <i>Dalton Trans.</i> 2013, 42, 3821-3826. Protonic defect induced carrier doping in TTF₂COO-NH₄⁺: Tunable doping level by solvent. T. Terauchi, Y. Kobayashi, H. Iwai, A. Tanaka, <i>Syn. Met.</i> 2012, 162, 531-535. Synthesis of bis-fused tetrathiafulvalene with mono- and dicarboxylic acids. T. Terauchi, Y. Kobayashi, Y. Misaki, <i>Tetrahedron Letters</i>. 2012, 53,3277-3280. <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ul style="list-style-type: none"> Negative magnetoresistance in organic ionic semiconductor TTF₂COONH₃Ph. Y. Kobayashi, S. Sumi, T. Terauchi, H. Iwai. <i>Solid State Commun</i>, 2013, in press.
<p>会議発表 計 5 件</p>	<p>専門家向け 計 4 件</p> <ul style="list-style-type: none"> 招待講演 2013/3/24 <u>Y. Kobayashi</u>, Asia International Symposium 立命館大学くさつキャンパス “Thermopower of proton-hole mixed conductors” 受賞講演 2013/3/22 <u>小林由佳</u>、日本化学会第 93 回春季年会 立命館大学くさつキャンパス 「塩橋結合に起源する有機電子物性」 日本化学会第 93 回春季年会 2013/3/23 立命館大学くさつキャンパス 中村敏和・古川貢・寺内毅・<u>小林由佳</u>・御崎洋二 self-dope 型有機導体 TTF₂COO, TTPCOO 系の磁気共鳴研究 招待講演 2012/10/23 ICEAN-2012, Brisbane <u>Y. Kobayashi</u>, T. Terauchi, H. Kino, T. Kobayashi, E. Nishibori, H. Sawa “Hole Doping by Protonic Defects in Tetrathiafulvalene (TTF) Conductors: Effect of Mobile Dopant” <p>一般向け 計 1 件</p> <ul style="list-style-type: none"> NIMS 一般公開サイエンスカフェ 2012/4/18 ポスターおよび実演発表
<p>図書 計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況 計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.nims.go.jp/personal/ykobayashi/index.html</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>平成24年4月18日に開催された NIMS 一般公開のメインロビー内に NEXT プログラムを紹介するサイエンスカフェを開き、展示、実演による説明を行った。また、開催後のアンケートにより、「研究の内容が分かり易かった」などのコメントを得た。</p>

様式19 別紙1

新聞・一般雑誌等掲載 計3件	化学工業日報 2013.3.18 [女性化学者奨励賞“夢物語”の実現にまい進] 科学新聞 2013.3.22 [日本化学会「第93春季年会」最先端研究成果発表や講演] 化学と工業 3月号 2013.3.1 P210 [女性化学者奨励賞:有機塩橋物質の電子機能に関する研究]
その他	

4. その他特記事項

日本化学会第一回女性化学者奨励賞受賞

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	127,000,000	89,400,000	18,800,000	18,800,000	0
間接経費	38,100,000	26,820,000	5,640,000	5,640,000	0
合計	165,100,000	116,220,000	24,440,000	24,440,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	2,948,106	18,800,000	0	21,748,106	21,621,060	127,046	0
間接経費	0	5,640,000	0	5,640,000	5,640,000	0	0
合計	2,948,106	24,440,000	0	27,388,106	27,261,060	127,046	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	5,019,642	簡易偏光セット、実体顕微鏡、試薬、液体ヘリウム等
旅費	154,740	研究成果発表(日本化学会春季年会参加)旅費等
謝金・人件費等	15,831,297	人件費(ポスドク研究員、研究業務員、事務業務員)
その他	615,381	学会参加費、有機元素分析等
直接経費計	21,621,060	
間接経費計	5,640,000	
合計	27,261,060	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
				0		
				0		
				0		