

導電性有機材料における新規機能の開発

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻

斎藤 軍治

吉田 幸大

1. 低次元有機金属の探索：TTF・TCNQ系

電子供与分子（ドナー分子，D）と電子受容分子（アクセプター分子，A）から成る電荷移動錯体（式1， δ ：電荷移動量）が金属的伝導を示すためには，1973年に開発された最初の有機金属TTF $^{\delta+}$ ・TCNQ $^{\delta-}$ （図1， $\delta=0.59$ ）¹⁾に代表されるように，主に以下に示す2つの要請を満たすことが必要である。

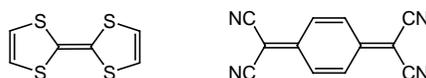
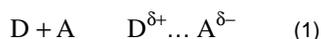


図1 TTF（左）およびTCNQ（右）分子

1つは結晶構造からの要請である。結晶中で伝導経路を形成するためには，ドナー（またはアクセプター）分子が均一な分離積層構造を構築しなければならない。分子の π 軌道間の重なりが伝導経路となり，伝導電子の移動が可能になる。次に，経路を流れる電子を発生させなければならない。そのため，結晶の電子状態からの要請として，部分的な電荷移動量（部分イオン性）が必要となる。TTFおよびその誘導体（図2 A-L）と，TCNQおよびその誘導体（図2 a-u）から成る電荷移動錯体のうち，上記2つの要請を満たすものは一般的に金属的伝導を示す（図2 ●，○）。

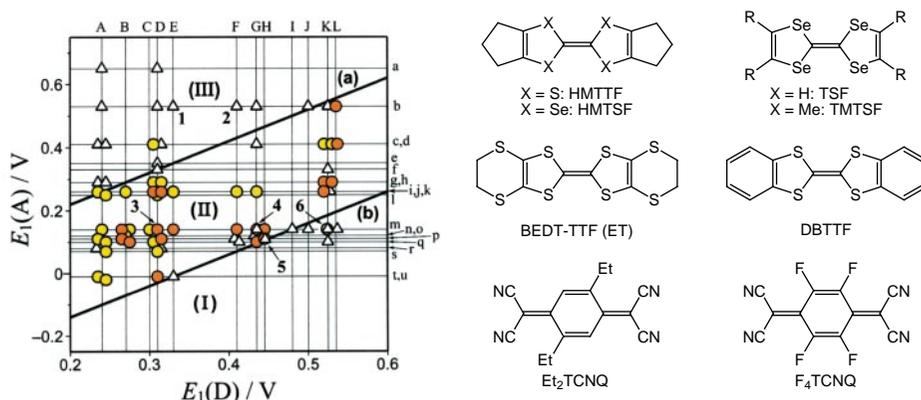


図2 (左)TTF•TCNQ系電荷移動錯体におけるイオン性および導電性探索図²⁾ A-L: TTF系ドナー分子, a-u: TCNQ系アクセプター分子, ●: 金属錯体, ●: 良導の半導体, ○: 半導体, 1: HMTTF•F₄TCNQ, 2: HMTSF•F₄TCNQ, 3: TTF•TCNQ, 4: TMTSF•TCNQ, 5: TSF•Et₂TCNQ, 6: BEDT-TTF(ET)•TCNQ (右) 錯体1-6に含まれるドナーおよびアクセプター分子

図2の横軸は、イオン化電位($I(D)$)の目安であるドナー分子の酸化電位 $E_1(D)$ を示す。 $E_1(D)$ が小さい(左側の)分子ほどドナー性は強い。一方、縦軸はアクセプター分子の還元電位 $E_1(A)$ で、電子親和力($E(A)$)の目安であり、 $E_1(A)$ が大きい(上側の)分子ほどアクセプター性は強い。したがって、イオン結晶を与えるDAの組み合わせ領域(III, $\delta = 1$)は左上に、中性結晶を与える組み合わせ領域(I, $\delta < \delta_c$, δ_c : 臨界電荷移動量)は右下に位置し、その中間にTTF•TCNQ(3)のような金属錯体を与える領域(II, $1 > \delta \geq \delta_c$)が現れる²⁾。境界線a, bは、錯体結晶の格子エネルギーをイオン性 δ の関数として表したMcConnell-Hoffman-Metzgerモデル³⁾から得られるイオン性錯体($\delta \geq 0.5$)ならびに中性錯体($\delta \leq 0.5$)の境界条件(式2, これは図2において $E_1(A) = E_1(D) - M'$ に対応する)に、結晶中での電子の遍歴性や分子サイズによるマーデルングエネルギー M の違いを加味したもので、例えばTTF•TCNQ系では δ_c はほぼ0.5である。

$$I(D) - E(A) = M \quad (2)$$

これまで、境界線bの下にある領域Iから非線形光学材料が⁴⁾、境界線aの上にある領域IIIからはモット絶縁体(1: HMTTF•F₄TCNQ, 2: HMTSF•F₄TCNQ)が見出されている。

この導電体の探索図は、著者の一人(斎藤)がTTF•TCNQの発見者であるFerrarisとともに1980年に提案したダイアグラム²⁾であるが、その原型は、斎藤の恩師である松永義夫が1969年に、*p*-フェニレンジアミン(図3)系を含む一連の錯体においてイオン性と分子サイズの相関を議論するために作成した図にある⁴⁾。*p*-フェニレンジアミン系やベンジジン(図3)系ドナー分子を用いた場合は、中性とイオン性の境界領域で高い導電性を示す錯体が見つかったが、金属錯体は得られなかった⁵⁾。ドナーとアクセプター分子が別々に積層した分離積層構造ではなく、両分子が交互に積層した交互積層構造をとることが原因だと考えられる。

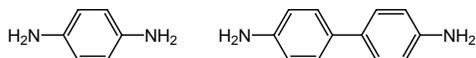


図3 *p*-フェニレンジアミン(左)およびベンジジン(右)分子

2. 低次元金属から二次元金属への展開

Wudl, 鈴木, 矢持らにより開発された BEDO-TTF(BO) 分子 (図 4)⁶⁾ をドナーとした場合の, 同様の導電体探索図を 図 5 に示す⁷⁾. この図において, 横軸 $\Delta E(\text{DA})$ は $E_1(\text{D}) - E_1(\text{A})$ に対応しており, イオン性の高い DA の組み合わせは左側に位置する。縦軸は可視から近赤外領域に現れる電荷移動吸収帯のエネルギー $h\nu_{\text{CT}}$ である。交互積層構造を形成する錯体において, 基底状態が中性の場合は式 3 で, イオン性の場合は式 4 で表すことができる (C : 一対の DA 間のクーロン相互作用, α : マーデルング定数)。このとき, 中性錯体とイオン性錯体の境界は式 5 となり, 式 2 と等価の境界条件を示す。

$$h\nu_{\text{CT}}^{\text{N}} = I(\text{D}) - E(\text{A}) - C \quad (3)$$

$$h\nu_{\text{CT}}^{\text{I}} = -I(\text{D}) + E(\text{A}) + (2\alpha - 1)C \quad (4)$$

$$I(\text{D}) - E(\text{A}) = \alpha C \quad (5)$$

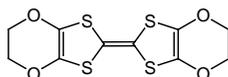


図 4 BEDO-TTF(BO) 分子

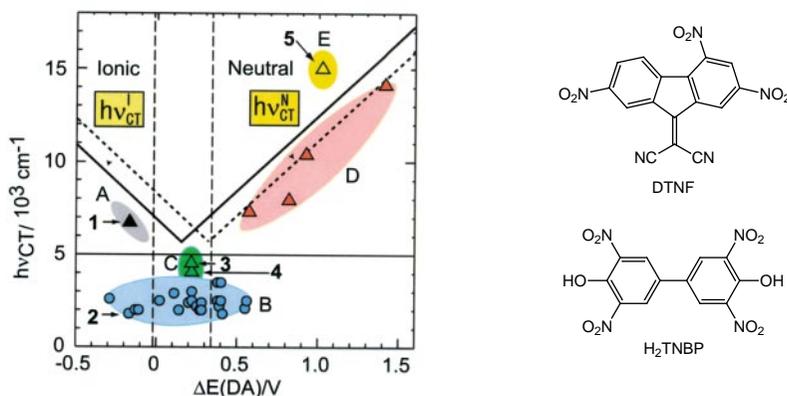


図 5 (左) BO 錯体におけるイオン性および導電性探索図⁷⁾ : 金属錯体, : 半導体, 1: F_4TCNQ 錯体 (1:1), 2: F_4TCNQ 錯体 (9:5:4(THF)), 3: TCNQ 錯体, 4: DTNF 錯体, 5: H_2TNBP 錯体 (右) DTNF ならびに H_2TNBP 分子

V 字の右側 (式 3) 近傍に中性錯体が, 左側 (式 4) 近傍にイオン性錯体が位置し, V 字の頂点近傍では外的刺激 (熱, 圧力, 光, 電場など) により中性からイオン性に変化する中性 - イオン性相転移 (互变的錯体異性現象の一つ) を示す錯体や, 作成条件の違い (溶液濃度, 溶媒の種類, 冷却速度など) により結晶構造や物性の異なる複数種の錯体を与える系 (単变的錯体異性現象, 多系現象) が得られる。一方, 高い導電性を示す錯体は低エネルギー領域に電荷移動吸収帯を示し, 目安として $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図中の水平線) 以下に吸収ピークを持つ。

この吸収帯は金属バンド内での電子遷移によるもので、赤外領域まで電子吸収が延びている。図中の (a) は金属錯体を、(b) は半導体を示す。また、赤色は中性錯体、黄色 (5) は電荷移動錯体というよりは包埋化合物に近い。錯体 1 は F_4TCNQ をアクセプターとする完全イオン性の絶縁体 (組成 1:1) である。一方、錯体 2 は同じく F_4TCNQ との錯体であるが、組成は溶媒 THF を含む 9:5 で、 F_4TCNQ が完全にイオン化しており、BO 分子は +5/9 価の金属錯体である。錯体 3, 4 を含め多くの錯体が高い導電性や金属性を示し、それらは図 2 における境界線 a,b (図 5 では縦破線) を越え、広範囲に広がっている。左破線より左側の錯体が金属挙動を示すのは、完全にイオン化したアクセプター分子の含量が BO 分子に比べ低いいため、BO 分子が部分電荷移動状態をとることによる。また、右破線より右側で金属錯体が得られるのは、低次元金属 TTF・TCNQ 系よりも BO 錯体の次元性が高く (2 次元)、その結果、 δ_c がより低い値まで許されるためである ($\delta_c \geq 0.3$)。

BO 分子が次元性の高い金属錯体を与えるのは、face-to-face 方向における CH...O 水素結合 (図 6 a 赤破線) のために分離積層構造を形成する能力が高いこと、また電子密度の高い TTF 骨格内の硫黄原子による side-by-side 方向の分子間 S...S 原子接触 (図 6 b 赤破線) のために移動積分が増大することによる。このように、ドナーまたはアクセプター分子が部分電荷移動状態にある 2 次元分離積層構造をとりやすく、移動積分の大きく安定な金属状態を与える場合、その分子は強い自己凝集能を持つと定義する。BO 金属錯体では、低次元金属で見られる金属 - 絶縁体転移 (パイエルス不安定、スピン密度波 (SDW) や電荷秩序状態の発生による) は抑制され、無秩序な環境にも安定な金属相を持つ。この性質を利用することにより、金属性を示す Langmuir-Blodgett (LB) 膜⁸⁾ や透明な高分子分散膜⁹⁾ を得ることができる。しかしながら、金属相の高い安定性のために、絶縁相のみならず超伝導相発現も抑制される。

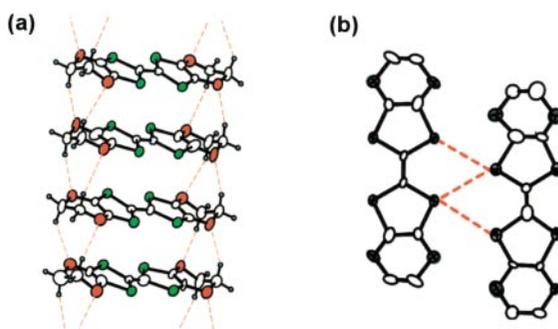


図 6 BO 分子の代表的な積層様式 (a)における赤破線は CH...O 水素結合を、(b)における赤破線は分子間 S...S 原子接触を示す

図 2, 5 のようなイオン性および導電性探索図は、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB)¹⁰⁾、1,4,6,8-テトラキス (ジメチルアミノ)ピレン (TDAP)¹¹⁾、ET¹²⁾、EOET¹³⁾、HMTTeF¹⁴⁾、BEDO-DBTTF¹⁵⁾、 C_{60} ¹⁶⁾、 $C_{60}(CN)_2$ ¹⁷⁾ 錯体に適用することができ、これまで多数の金属、モット絶縁体、中性 - イオン性相転移系を与えてきた (分子構造については図 7 参照)。

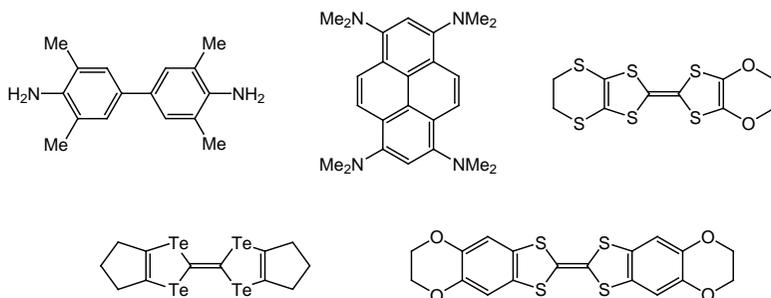


図7 (左上から) 3,3',5,5'-TMB, TDAP, EOET, HMTTeF, BEDO-DBTTF分子

3. 超伝導体への展開

図2の境界線b近傍に、単变的錯体異性現象を示す錯体4-6がある。4 (TMTSF・TCNQ) ならびに5 (TSF・Et₂TCNQ)は、作成条件を変えることによって赤色の交互積層型絶縁体(4では δ 0.2¹⁸⁾)もしくは黒色の分離積層型金属(4では δ 0.6¹⁹⁾)を与えることが知られている。一方、6 (ET・TCNQ)は中性の絶縁体(交互積層型, δ 0.2)²⁰⁾の他に、高導電性の部分電荷移動錯体(後に, δ 0.5の分離積層型金属錯体と判明)^{20b-d, 21)}を与える。錯体4, 5は領域II内にあるが、6はより中性に近い領域Iに位置する。これは、6を形成するドナーまたはアクセプター分子が前節で述べた自己凝集能を持つことを示している。6のアクセプター分子はTCNQであるから、ドナー分子であるET(図2)が自己凝集能を有していると推測し、ET陽イオンラジカル塩の開発研究を開始した。

低次元金属に特有の開いたフェルミ面を持つTMTSF(図2)系超伝導体は、1980年にBechgaard, Jeromeらによりすでに開発されていた²²⁾。それらの多くは、常圧下では12-15 KでSDWの発生による金属-絶縁体転移を示すが、加圧下では絶縁体化が抑制され、約1 Kで超伝導転移する。最近我々が見出したTMTSF系新規超伝導体については5節で述べる。常圧下で超伝導性を示す唯一のTMTSF塩は(TMTSF)₂ClO₄で、臨界温度(T_c)は1.4 Kである²³⁾。低次元金属相の不安定性を抑制するためには、閉じたフェルミ面を持つ2次元導体の開発が有効である。ET分子はTTF骨格の外側にさらに硫黄を含む6員環を持つことから、分子間の硫黄...硫黄原子接触、ならびに結晶電子状態の次元性向上が期待できる。事実、低温まで金属性を保つ最初の2次元錯体(ET)₂ClO₄(1,1,2-trichloroethane)_{0.5}が得られ(1982年)²⁴⁾、ET系2次元導体-超伝導体の開発研究が始動した。

ET錯体では、ET分子の構造的自由度(中性状態では折れ曲がっているが、陽イオン化すると末端エチレン基を除いて平坦になる)、結晶中におけるET分子の多彩な配向、均衡したface-to-face方向とside-by-side方向の分子間相互作用、比較的小さな移動積分と大きなオンサイトクーロン反発、ET分子...陰イオン分子間の多様な相互作用があいまって、これまで50種以上の超伝導体(T_c の最高値は、常圧では κ -(d₈-ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂]の12.3 K²⁵⁾、加圧下では β' -(ET)₂ICl₂の13.4 K (8.2 GPa)²⁶⁾)や、多くのモット絶縁体(低温でスピンパイエルス状態、反強磁性体、スピン液体となるものもある)、パイエルス転移により絶縁体化する金属塩、電荷秩序により金属-絶縁体転移を示すもの、低温まで金属状態が保たれているものなど、多様な電子状態が実現している。これは、錯体中に多種多様な分子間相互作用があるものの、突出している要素がないために、わずかな環境の変化が結晶構造や電子物性に大きく影響することによる。紙面の都合上、ET系有機超伝導体の化学と物理に関する詳細は、最近書かれた解説²⁷⁾を参考していただきたい。次節では、上記の物質開発から派生した、有機分子の特徴を生かした有機材料についていくつか記述する。

4. 微小刺激での迅速・巨大応答系の探索

図8にTTF分子を出発点としたTTF系ドナー分子の化学修飾法,ならびに期待される自己凝集能(次元性)を示す²⁸⁾。自己凝集能を高めるためには,硫黄 セレン テルルといった重原子置換法と,TTF母格の外縁にアルキルカルコゲン骨格を付加する修飾法があり,次元性増加を目指す後者の手法は我々によって開拓されたものである。2節で述べたBO分子は図8中の分子のなかでは最も安定な2次元金属を与える。その自己凝集能を弱めると,EOET錯体¹³⁾やET錯体²⁷⁾のように次第に金属状態が不安定になり,金属-絶縁体や金属-超伝導体などの相転移が誘起される。

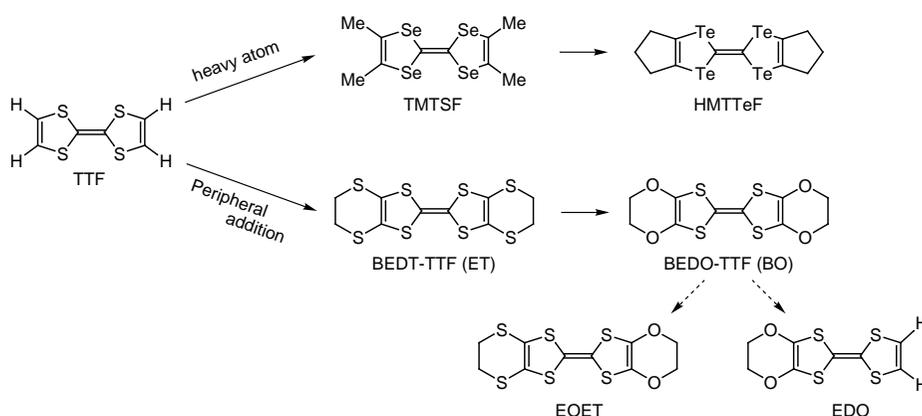


図8 次元性向上(→)および抑制(---)を目指したTTF系分子の化学修飾

この節の主役はEDO分子である。EDO分子は図2とほぼ同じ酸化還元領域で部分電荷移動錯体を与え,EDO分子の自己凝集能がTTF分子と同程度であることを示す²⁹⁾。その結果,陽イオンラジカル塩 $(EDO)_2X$ ($X = PF_6, AsF_6, SbF_6$)はTMTSF塩のような擬1次元金属である³⁰⁾。金属相ではEDO分子は+0.5価の平坦な分子構造をとり,拡張ヒュッケル法を用いたバンド構造計算より得られたフェルミ面は, k_x 方向に開き k_y 方向に膨んだ1次元電子状態を示し(図9),矢印で示すベクトル(ネスティングベクトル)に相当した格子変形による金属-絶縁体転移が生じると予測される。実際, $(EDO)_2X$ はかなり高い温度(240-280 K)で金属-絶縁体転移を示す。この転移は一次転移で,金属相でのパウリ常磁性が温度履歴を伴って消失する(図10)。PF₆塩の絶縁相における結晶構造を図11に示す。転移温度以下でネスティングベクトルに相当した格子変形が発生しており,パイエルズ転移の性格を持つ。また,全て+0.5価であったEDO分子は,青色で示す平坦な+1価の分子と黄色で示す屈曲した中性分子に電荷分離し,分離積層カラム方向に[0,0,+1,+1]の電荷秩序状態が現れる^{31,32)}。金属相で無秩序回転していたPF₆陰イオンは,絶縁相ではほぼ回転凍結する。このように, $(EDO)_2PF_6$ の金属-絶縁体転移は,パイエルズ転移・電荷秩序転移・陰イオンの無秩序-秩序転移,さらにEDO分子の分子変形を併せ持つ特異な転移である。

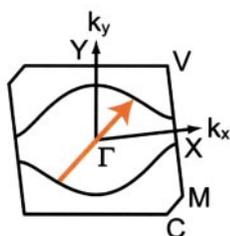


図9 (EDO)₂PF₆のフェルミ面³⁰⁾
赤矢印はネスティングベクトルを表す

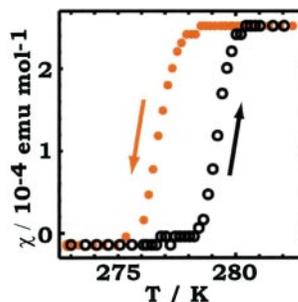


図10 (EDO)₂PF₆の静磁化率の温度変化³⁰⁾
：昇温過程，：降温過程

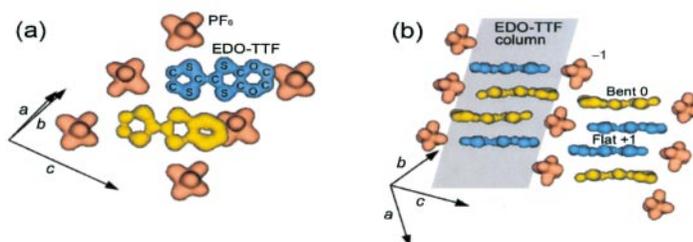


図11 (a)積層方向ならびに(b)分子短軸方向から見た(EDO)₂PF₆の絶縁相の結晶構造³²⁾

金属相では、プラズマ振動による反射が $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以下に見られる(図12)³¹⁾。この反射は絶縁相では消失し、 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と $11.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に新たな反射が現れる。結晶に 0.12 ps のパルスレーザーを照射(ポンプ光 1.55 eV)したときの反射率変化 ($\Delta R/R$) の温度変化を図13aに示す³³⁾。金属 - 絶縁体転移に伴い 1.7 eV での反射率変化は正からゼロに大きく減少し、1.4 eV では負からゼロへと変化する。1.38 eV と 1.70 eV をプローブ光として時間分解を行った結果が図13bである。絶縁相へレーザー照射すると、0.2 ~ 1 ps 以内で絶縁体 - 金属転移が起こり、1光子により 540 ~ 1500 個のEDO分子が [0,0,+1,+1] の電荷秩序状態から +0.5 価の金属状態に変化する。励起光強度を変えることで、レーザー誘起金属相の寿命を 1 ps ~ 100 μs の範囲で制御できる。この現象は、反射率や電気抵抗 (10^5 の変化) で検出できる超迅速(テラヘルツ, ps の桁)光制御による室温近傍での絶縁体 - 金属スイッチングであり、多分子の雪崩的变化(ドミノ現象)が起きていることは錯体の電子状態と格子変形が強く結びついていることを示している。

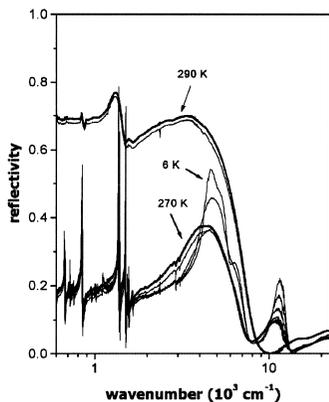


図 12
(EDO)₂PF₆ の反射スペクトルの温度変化³¹⁾

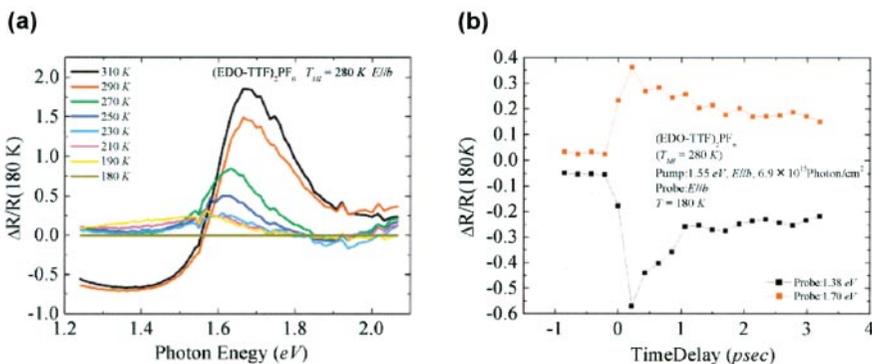


図 13 (EDO)₂PF₆ の (a) 反射率変化の温度依存性と (b) 1.38 eV () と 1.70 eV () での反射率変化の時間変化³³⁾

以上のようなスイッチング現象はいくつかの錯体で観測されている。図 2 に示した TTF・TCNQ 系物質探索図を TTF・*p*-キノン系に適用すると、V 字の谷底付近に TTF・*p*-クロラニルが位置する。この錯体は室温では中性 ($\delta = 0.3$) の交互積層型錯体であるが、温度低下に伴い 81 K でイオン性錯体 ($\delta = 0.7$) に互变的に転移する最初の例で、1981 年に Torrance らによって見出された³⁴⁾。ドナーとアクセプター分子が等間隔に並んだ中性相から、DA 対ごとに 2 量化したイオン性相への変化は、上述した (EDO)₂X と同様に強い電子 - 格子相互作用を持つ系であることを示す。また、77 K で応答速度 100 ps のレーザー誘起イオン性 - 中性相転移を示し、1 光子で 280 ~ 2800 分子が応答する³⁵⁾。このような光誘起相転移系は、電場誘起相転移をも起こすことが知られている。古くは TTF・TCNQ を最初に発見した研究チームのリーダーである Cowan らが 1979 年に、遷移金属との TCNQ 錯体 (M・TCNQ; M = Cu, Ag) で観測したのが出発点であろう³⁶⁾。この錯体は完全イオン性のモット絶縁体に属し、 4×10^3 Vcm⁻¹ のしきい電場で絶縁体 - 金属転移を示す。この系はレーザー光誘起絶縁体 - 金属転移も示すが、時間分解実験は十分にはなされていない。転移機構は式 6 で説明でき、電場や光で完全イオン性状態から部分電荷移動状態への変化である。



電場誘起によるイオン性 - 中性転移も可能であり、図 5 の V 字谷底に近いほどしきい電場は低く、伝導度の活性化エネルギーとも相関している³⁷⁾。例えば、TTeC₁-TTF・TCNQ の 150 K における I-V 特性は、100 V 付近でオン状態に転移し、70 V 付近でオフ状態に戻ることを示す(図 14a)^{37d)}。この結果を電流密度 - 電場に変換した図 14b では、中性 - イオン性転移温度(240 K)以下で、ほぼオーミックな状態からしきい電場において負抵抗が生じ、電流密度の雪崩的增加が見られる。図 15 に、同様の現象を示す交互積層型中性 - イオン性転移系錯体における、電場誘起相転移のしきい電場 (E_{th}) と伝導の活性化エネルギー (ϵ_a) の関係を示す^{37c)}。測定条件下において中性状態の錯体を白枠で、イオン性状態の錯体を黒枠で示すと、ともに中性 - イオン性転移境界に近い錯体(図中 F, A)の ϵ_a , E_{th} が小さいことがわかる。したがって、中性 - イオン性転移系の開拓には、図 5 における V 字の谷底近辺に位置し、かつ小さな伝導の活性化エネルギーを持つ錯体の探索が必要である。

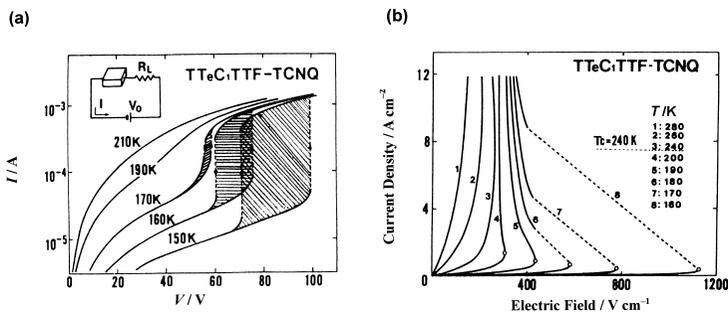


図 14 TTeC₁-TTF・TCNQ の (a) I-V 特性および (b) 電流密度 - 電場曲線の温度変化^{37d)}

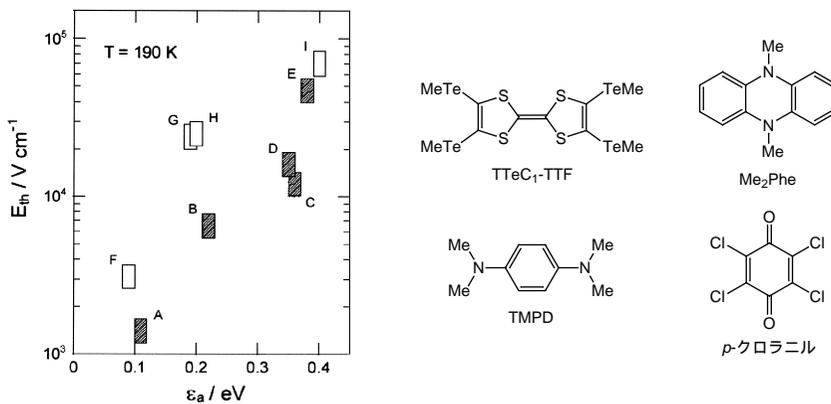


図 15 イオン性錯体 () ならびに中性錯体 () におけるしきい電場 (E_{th}) と伝導の活性化エネルギー (ϵ_a) の関係^{37c)} A: TTeC₁-TTF・TCNQ, B: 3,3',5,5'-TMB・FTCNQ, C: TMPD・TCNQ, D: 3,3',5,5'-TMB・F₄TCNQ, E: Me₂Phe・F₄TCNQ, F: TTF・*p*-chloranil, G: TTF・trichloro-*p*-benzoquinone, H: 3,3',5,5'-TMB・TCNQ, I: 3,3',5,5'-TMB・Me₂TCNQ

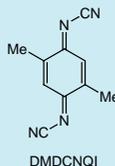
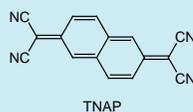
モット絶縁体，電荷分離系，中性 - イオン性転移系は，電場ならびに光誘起相転移を起こしうる候補であり，これまでに報告されている主な錯体を表 1 にまとめる。しきい電場のごく小さな電場誘起転移系として，TMTSF 系超伝導体における SDW のスライディング現象 ($< 4 \times 10^{-2} \text{ V cm}^{-1}$) があるが，操作温度は 6 K と極めて低い³⁸⁾。図 2，5 の適用により，室温近傍で大きな物性変化を伴うしきい電場の小さな転移系錯体の開発は困難ではないだろう。また，光誘起転移で応答速度を速くするためには格子変形をなるべく伴わない系を用いるべきだが，その場合，1 光子での応答分子数は少なくなる。現状では，(EDO)₂PF₆ が超迅速・巨大応答・室温近傍での転移発現の点で優れているが，同程度の性能を示す錯体は，これまでに開発されているモット絶縁体や電荷分離絶縁体の中に埋もれている可能性がある。水素結合の振動変化を利用した金属 - 絶縁体転移系なども興味深い。

TTF・TCNQ 薄膜を電極として用いた DBTTF・TCNQ (中性交互積層型， $\sigma_{RT} = 4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) 結晶の FET において $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高い移動度 (n 型) が観測されたが，オン/オフ比は改善の余地がある³⁹⁾。これは，交互積層鎖が伝導経路であるため，オン状態での導電性が悪いことによるであろう。モット絶縁体は，伝導経路は存在するものの強い電子相関により伝導電子が存在しにくい系である。陰イオンラジカル塩や完全イオン化した分離積層型絶縁体では，伝導経路はすでに存在しており，伝導電子は極めて大きな移動度を持つことができる。電場でキャリアを注入する有機 FET などにもこのような系を応用することにより，n 型 FET 素子を開発することは困難ではないだろう。ただし，有機モット絶縁体の多くは熱励起による伝導電子によって比較的高い室温導電性を持つため，室温で優れたオン/オフ比を示す n 型 FET を与える錯体を見出すのは簡単ではない。

表 1 スwitching・メモリー現象を示す代表的な電荷移動錯体

転移機構	錯体 ¹⁾	電場誘起系			光誘起系			
		しきい電場 $E_{th} / \text{V cm}^{-1}$	操作温度 T / K	文献	しきい光子密度 $/ \text{cm}^{-3}$	感度 分子/光子	操作温度 T / K	文献
モット絶縁体 ↔ 部分電荷移動	Cu・TCNQ	4×10^3	室温	36a	1500 Wcm^{-2}	—	室温	36b
	Cu・TNAP	8×10^3	室温	36a	—	—	—	—
	K・TCNQ	$> 10^3$	$< \text{約}230$	40	—	約20ダイマー	< 394	41
電荷分離絶縁体 ↔ 金属	Cu(DMDCNQI) ₂	—	—	—	約 10^9 Wcm^{-2}	100電子	< 78	42
	(EDO) ₂ PF ₆	—	—	—	2×10^{18}	500-1500	270	33
	ω -(ET) ₂ I ₃	—	—	—	—	—	4	43
	Ag(DMDCNQI) ₂	—	—	—	—	—	室温	44
中性 ↔ イオン性	TTF・p-Chloranil	3.1×10^3	190	37c,d	1.8×10^{18}	280-2800	77	35
	TTfC ₇ -TTF・TCNQ	1.2×10^3	< 240	37c,d	—	—	< 300	41

1)



5. 機能性イオン液体の探索

前節まで述べてきた機能性分子固体では、多彩な分子間相互作用 (π - π , van der Waals, 水素結合, クーロン相互作用など) が物性現象と密接に関係している。一方, 分子間相互作用の減少, ならびに対称性の低下を利用して実現したのがイオン液体 (室温溶融塩) である。イオン液体は高導電性・低粘性に加えて, 高い耐熱性 (不揮発性) や耐電圧性を持ち, 有機合成用の反応溶媒や, リチウム電池・湿式太陽電池・電気二重層キャパシタなどの電気化学デバイスの電解質としての応用が期待されている物質群である。ピリジニウムやイミダゾリウム陽イオン (図 16) との AlCl_4 塩は以前から知られていたが, いずれも加水分解性や腐食性が高く非常に不安定であった。イオン液体の本格的な基礎および応用研究は, 1992年に Wilkes らによって開発された大気や水に安定な BF_4 ならびに酢酸陰イオンとの EMI 塩⁴⁵⁾ に端を発し, 以降急速な進展を見せている。

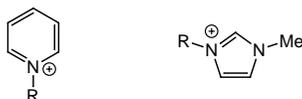


図 16 ピリジニウム (左) および 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム (右, R = Me; DMI, Et; EMI, *n*-Bu; BMI)

5.1. 高導電性イオン液体の開発

低融点ならびに高イオン導電性を示すことから, EMI 陽イオンを用いたイオン液体が多く作成されている。萩原らは $[\text{EMI}]\text{Cl}$ を過剰の HF ガスと反応させることにより, $\text{F}(\text{HF})_2^-$ と $\text{F}(\text{HF})_3^-$ が混在したポリフッ化水素系イオン液体 $[\text{EMI}][\text{F}(\text{HF})_{2,3}]$ (融点 -65) を作成した⁴⁶⁾。室温伝導度は $1.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ と高く, イオン液体の中で最高値である。一方, EMI 系単純塩における最高値は $[\text{EMI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (融点 -12) の $2.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ である^{47,48)}。図 17 に密度, イオン伝導度 (σ), 粘性 (η) データが報告されている EMI 系イオン液体の, 粘性の逆数と等モル伝導度 ($\Lambda = \sigma / \text{モル濃度}$) の相関関係を示す。電解質水溶液などと同様に Walden 則 (粘性と等モル伝導度が反比例関係) に従うことがわかる。また, EMI 系単純塩のイオン伝導度を陰イオンの分子量 (m_w) の逆数に対してプロットする (図 18) と, 例外はあるものの, 多くのイオン液体においては分子量の減少とともに導電性が向上することがわかる。図中には, 直線型, くこの字型, 四面体型, 八面体型などさまざまな幾何構造をもつ陰イオンが含まれているが, 形状による伝導度の系統的な変化は見られない。この図からもわかるように, 高導電性イオン液体の設計指針として, 分子量の小さな構成イオンが挙げられる。そこで, EMI の代わりにより小さな分子量をもつ DMI を用いて $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩を作成した⁴⁹⁾。陽イオンの高い対称性のために $[\text{EMI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ よりも高い融点を示す (融点 34) もの, 室温では過冷却の液体状態をとり, 単純イオン液体としては最も高い室温伝導度 ($3.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) を示すことを見出した。

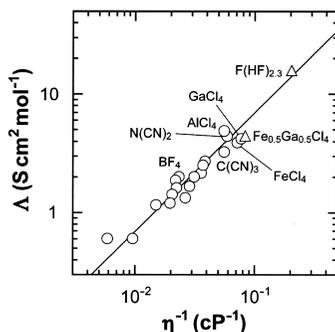


図17 EMIイオン液体における粘性の逆数(η^{-1})-等モル伝導度(Λ)プロット (○: 単純塩, △: 複雑塩)

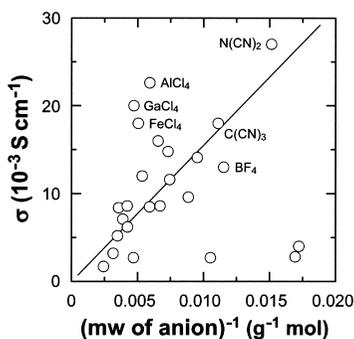


図18 EMI系単純イオン液体における陰イオンの分子量(mw)の逆数 - イオン伝導度(σ)プロット

高導電性イオン液体を得るためには、構成イオンの軽量化の他に、構成イオン間の静電相互作用の減少が不可欠である。分子設計指針としては、1) 電荷の非局在化、2) 重原子の導入、が挙げられる。1) に関しては、最近Shreeveらによって π 平面が拡張した2,2'-ピイミダゾリウム(図19)陽イオンから成るイオン液体が報告されている⁵⁰⁾。イオン伝導度などの物性値は記載されていないが、対応するイミダゾリウム塩よりも低い融点をもつ物質もあり、興味深い物質群である。次節で述べるように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ や $\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ 陰イオンを用いたEMI塩において、陰イオンの nephelauxetic 効果に起因すると推測される導電性の向上が見られた^{48,51)}。また、2) の可能性を探るために、硫黄原子を組み込んだ*N*-メチルチアゾリウム(図19)陽イオンを用いて $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩を作成した⁴⁹⁾。融点は65 と高く、融解状態(75)における伝導度($1.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)も同じ温度におけるEMI塩(約 $7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)より低く、重原子置換による導電性の向上は見られなかった。

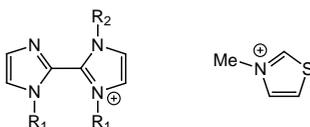


図19 2,2'-ピイミダゾリウム(左)および*N*-メチルチアゾリウム(右)陽イオン

イオン液体中では、一部の構成イオンがイオン対や会合体を形成し、イオン伝導に寄与しないことが確認されている⁵²⁾。構成イオン種と会合体形成の関係について明確な相関は見出されておらず、今後系統的な研究が必要である。MacFarlaneらは[EMI][CF₃SO₃]と[EMI][N(CF₃SO₂)₂]の混晶系を作成し、90 °でのモル伝導度が両出発物質より30-70%程度増大することを報告している⁵³⁾。組成比による自己拡散係数に有意な違いはなく、キャリア数の増加、すなわちイオン対や会合体を形成する構成イオンの減少を要因に挙げている。上記の[EMI][F(HF)_{2,3}]塩もF(HF)₂/F(HF)₃混晶系と見なすことができる。

高導電性イオン液体の開発に適した陽イオンについて、大野らはHBF₄を用いて三級アミンを中和することにより21種類のBF₄塩を合成し、イオン伝導性を調べた⁵⁴⁾。多くの塩は[EMI][BF₄] ($1.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)より低い室温伝導度を示したが、1-メチルピラゾリウム、2-メチル-1-ピロリニウム、1-メチルピロリジニウム塩(図20)は、水素結合の存在が予想されるものの高い室温伝導度 ($1.6-1.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。

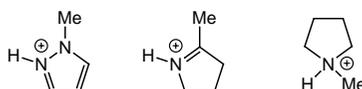


図20 (左から) 1-メチルピラゾリウム, 2-メチル-1-ピロリニウム, 1-メチルピロリジニウム陽イオン

5.2. 高導電性-常磁性イオン液体の開発

水銀をはじめとする無機液体金属・合金、フェライトなどを分散させた磁性流体、逆モーゼ効果を示す硫酸銅水溶液など、室温で磁性をもつ無機液体は数多く知られている。有機物質に関しても、数種のチアゾリル系中性ラジカル(図21)が室温で常磁性液体を形成することがPassmoreらによって報告されているが⁵⁵⁾、いずれも大気に不安定で磁気モーメントも $1.3-1.5 \mu_B$ と小さく、酸化還元特性を考慮すると導電性は期待できない。そこで、導電性と常磁性を併せ持つ有機液体の開発を目的として、イオン液体[EMI][Fe^{III}Cl₄] (融点18 °)を作成した^{48,51,56)}。これまでFe^{III}Cl₄陰イオンを用いたイオン液体は数種報告されているが、磁性特性について調べた例はない。[EMI][Fe^{III}Cl₄]の磁気モーメントは $5.89 \mu_B$ と見積もられ、鉄(III)イオンは高スピン状態 ($S = 5/2$)をとることがわかる。凝固により磁気モーメントは $0.03 \mu_B$ 程度増大し、4.2 K以下で反強磁性秩序を示す。

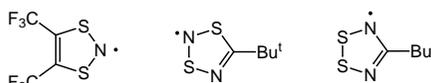


図21 常磁性液体となる中性ラジカル

また、このFe^{III}Cl₄塩は $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と高い室温伝導度を示し、これまで報告例のない高導電性-常磁性有機液体である。図18からわかるように、金属原子を含む四面体型陰イオンM^{III}Cl₄ (M: Al, Fe, Ga)を用いたEMI塩は、陰イオンの分子量から予想されるイオン伝導度よりも高い値を示す。Xα計算よりFe^{III}Cl₄陰イオン内の電荷分布は+0.916 (Fe), -0.479 (Cl)と見積もられ(nephelauxetic効果)⁵⁷⁾,EMI...陰イオン間の静電相互作用が他の塩に比べて小さいことが予想される。

単純塩ではないが、最近、シリカ (SiO₂, 直径7 nm) またはマグヘマイト (γ-Fe₂O₃, 直径4 nm) の表面を四級アンモニウム塩で修飾することにより、それ自身が液体としての性質を示すナノ粒子が報告された⁵⁸⁾。後者については超常磁性的挙動が観測されており、表面修飾した強磁性ナノ粒子のコロイド分散液と見なすことができる。既存の磁性流体とは異なり分散媒を必要とせず、広範な応用が期待できる。

5.3. 蛍光イオン液体の開発

ジシアノ金錯体は Au(I)...Au(I) 間相互作用 (aurophilic) による励起錯体を形成することによって蛍光を呈することから、光センサーやバイオセンサーなどの光機能性材料への応用が期待されている。そこで、蛍光特性をもつ液体の開発を目指して、[EMI][Au(CN)₂] ならびに [BMI][Au(CN)₂] を作成した⁵⁹⁾。淡黄色液体 [BMI][Au(CN)₂] (融点 11) はジシアノ金塩としては初めての室温熔融塩である。Au原子を含むため、室温伝導率は $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と低い。一方、無色針状結晶 [EMI][Au(CN)₂] (融点 64) は、van der Waals 半径とと同程度の短い Au(I)...Au(I) 間相互作用 (3.347(2) Å) による Au(CN)₂ 一次元鎖を形成していることがわかった。これら 2 種類の Au(CN)₂ 塩の固体状態における蛍光スペクトルを図 22 に示す。BMI 塩の蛍光波長 ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$) は EMI 塩 ($\lambda_{\text{max}} = 401 \text{ nm}$) よりも長く、Au(I)...Au(I) 間距離が伸びていることが予想される。室温熔融塩 [BMI][Au(CN)₂] は、液体状態でも 470 nm 付近に蛍光バンドを示すが、強度は固体状態に比べ 3 桁ほど弱い。

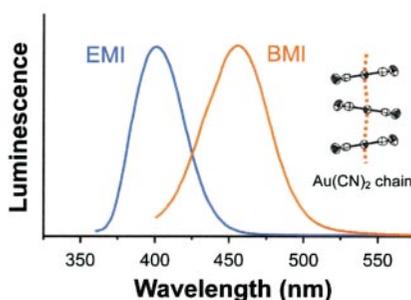


図 22 [EMI][Au(CN)₂] (青線) ならびに [BMI][Au(CN)₂] (赤線) の固体状態における蛍光スペクトル⁵⁹⁾

5.4. イオン液体を用いた新規有機超伝導体の開発

TTF系陽イオンラジカル塩の多くは、テトラブチルアンモニウム (TBA) 塩を支持電解質として用いた電解酸化法により得ることができる。しかしながら (TBA)NbF₆ を用いた電解合成では、超伝導相発現が期待される (TMTSF)₂NbF₆ の良質単結晶を得ることができず、結晶構造は未知で、超伝導相も観測されていなかった。最近、(TBA)NbF₆ の代わりにイオン液体 [EMI][NbF₆] (融点 -1)⁶⁰⁾ を用いることにより、CH₂Cl₂ 中で良質の針状結晶を得ることに成功した⁶¹⁾。結晶構造解析より、組成は (TMTSF)₂NbF₆ と決まり、他の (TMTSF)₂X 塩と同様に TMTSF 分子の擬 1 次元鎖が確認された。図 23 に (TMTSF)₂NbF₆ の電気伝導度の温度変化を示す。常圧下では、SDW 転移に起因する金属 - 絶縁体転移が 12 K で起こるが、静水圧印加により転移温度は減少し、1.2 GPa 压力下で超伝導相が現れる。臨界温度 1.26 K は、同程度の単位体積をもつ TaF₆ 塩 (1.4 K) の T_c に近い。

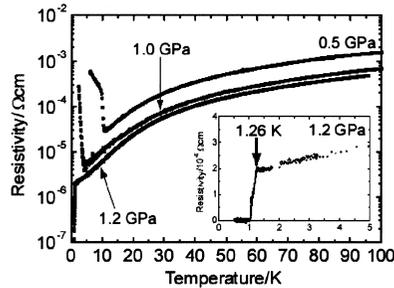


図 23 (TMTSF)₂NbF₆ の電気伝導度の温度変化⁶¹⁾

6. おわりに：有機エレクトロニクスの展開の図示

1954年に赤松，井口，松永によって発見された有機導体⁶²⁾は，1960年代に有機導電体，1970年代に有機金属・導電性高分子，そして1980年代には有機超伝導体へと発展し，多くの基礎・開発研究でのブレークスルーをもたらした。応用面では，有機光伝導体・電子写真（1971年），電池（1981年），有機半導体コンデンサー（1987年），有機電界発光素子（OLED，1997年）の実用化につながり，有機太陽電池や有機電界効果トランジスター（FET，TFT）の研究が急速に進展している。

1986年にCowanらが，有機材料を用いたエレクトロニクスの展開としてC & E News誌に発表した体系図⁶³⁾に若干手を加えたものを図24に示す。機能性集合体の開発に必須である学問（バンド理論，界面の研究，ナノ・メゾの科学）や概念（酸と塩基）が中殻にある。有機金属錯塩化学，ホスト・ゲスト化学，不斉，超分子化学などの概念も重要であろう。ただ，超分子化学のほとんどの概念は導電性・磁性集合体において古くから確立されていたものである。これら主要学問・概念の外側（中間殻）にエレクトロニクスに重要な現象・物質が位置し，その外殻に，関連するデバイスが位置している。膜・結晶・非晶質集合体を用いた集合体エレクトロニクス，また，デバイス化に最も重要な課題である無機金属との界面現象，さらに単分子としてのナノエレクトロニクス（単分子素子）の展開のための課題を明確にし，それに基づいて次世代学術研究のありかたを探ることは基礎科学の急務であり，新規デバイス創製の基軸となるであろう。

近年，「電荷・スピン・軌道」を視点とした無機強相関電子系の研究において，酸化物高温超伝導体や巨大磁気抵抗などの秀逸な発展がある。有機材料の開発研究では，この視点に「分子・格子の柔らかさ」，「分子内振動，電子変形（分極性）などの内部自由度」などを加えることができ，無機材料にはない，またはそれを補完する進展が期待できる。

有機物質や分子性物質は，合成によって多様な結合や構造を創製できるとともに，その電子状態を容易に制御できるという優れた特性を持つ。さらに，低コスト（低融点，低温での蒸着・昇華，溶液）での加工性，軽量（軽元素，低密度），可塑性や柔軟性の制御といった有機材料の特徴がうまく利用されてきた。今後の有機エレクトロニクスの開発に不可欠な，超高密度，超高速応答，またはあいまい性を考慮した場合，以下の特徴をより多彩に利用できるであろう。

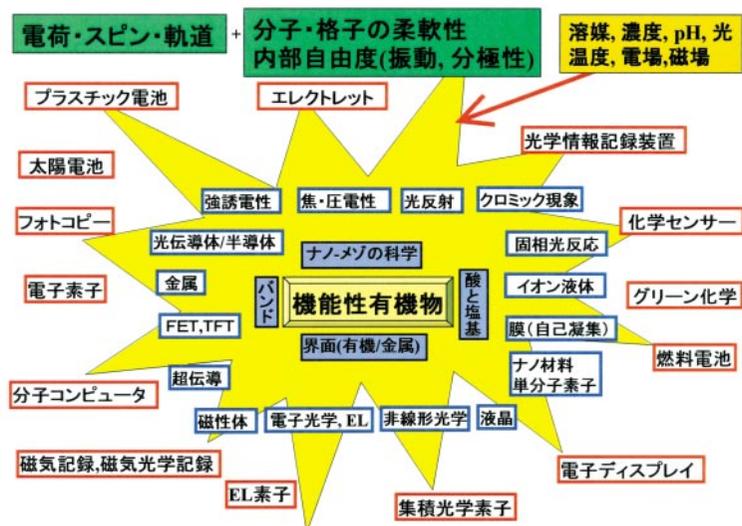


図 24 有機・分子エレクトロニクスの展開^{63,64)}

- a) 弱い分子間相互作用(移動積分が小さい)のため,多くの物性値が無機材料には及ばないが,微小刺激(図24右上)に対してより敏感な応答が可能である
- b) 多様な分子変形,分子内振動を持つ
- c) 特異的な凝集により構造および電子状態の異性が強く,多系が可能である
- d) 部分イオン性 ($0 \leq \delta \leq 1$) が可能で,軟らかい酸・塩基である
- e) 分極性の高い双性(zwitter ionic)分子の合成が容易
- f) イオン結合を弱めることでイオン液体の作成が可能
- g) 無機金属と有機物間での結合形成が可能
- h) サイズ規定のジャングルジムの構造(主に有機-無機複合体)の作成が可能

本解説では,図24の中間殻にある半導体,金属,超伝導,光反射,膜,イオン液体の概説を行った。これらの詳細,および有機導体に絡んだ他のテーマ(強誘電体,FET,磁性導電体,フラーレン,ナノ材料導体,非線形光学,クロミック現象など)については,文献64を参照していただきたい。

参考文献

- 1) a) J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948. b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
- 2) G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2141.
- 3) H. M. McConnell, B. M. Hoffman, R. M. Metzger, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **1965**, *53*, 46.

- 4) Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2490.
- 5) Y. Matsunaga, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 958.
- 6) T. Suzuki, H. Yamochi, G. Srdanov, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3108.
- 7) S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8604.
- 8) a) K. Ogasawara, T. Ishiguro, S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, Y. Nogami, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 39. b) H. Ohnuki, T. Noda, M. Izumi, T. Imakubo, R. Kato, *Phys. Rev.* **1997**, *B55*, R10225. c) Y. Ishizaki, M. Izumi, H. Ohnuki, K. Kalita-Lipinska, T. Imakubo, K. Kobayashi, *Phys. Rev.* **2001**, *B63*, 134201.
- 9) S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, J. K. Jeszka, A. Tracz, A. Sroczynska, J. Ulanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *296*, 365-382.
- 10) K. Imaeda, T. Enoki, H. Inokuchi, G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *141*, 131.
- 11) G. Saito, S. Hirate, K. Nishimura, H. Yamochi, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 723.
- 12) G. Saito, *Physica* **1986**, *143B*, 296.
- 13) G. Saito, H. Sasaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi, O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1640.
- 14) a) G. Saito, H. Kumagai, J. Tanaka, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 337. b) S. S. Pac, G. Saito, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 486.
- 15) T. Senga, K. Kamoshida, L. A. Kushch, G. Saito, T. Inamoto, I. Ono, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *296*, 97.
- 16) G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *Synth. Metals* **1994**, *64*, 359.
- 17) Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376*, 189.
- 18) K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 937.
- 19) T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1193.
- 20) a) M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 18. b) G. Saito, H. Hayashi, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *120*, 341. c) T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1986**, *59*, 355. d) T. Mori, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 402.
- 21) Y. Iwasa, K. Mizuhashi, T. Koda, Y. Tokura, G. Saito, *Phys. Rev.* **1994**, *B49*, 3580.
- 22) a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, J. H. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119. b) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **1980**, *41*, L95.
- 23) a) K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *79*, 1. b) D. Jerome, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 299.
- 24) a) G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1982**, *42*, 557. b) G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, H. Kobayashi, *J. Physique* **1983**, *C44*, 1215.
- 25) G. Saito, H. Yamochi, T. Nakamura, T. Komatsu, T. Inoue, H. Ito, T. Ishiguro, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, T. Mori, *Synth. Metals* **1993**, *55-57*, 2883.
- 26) H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo, Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 468.
- 27) a) G. Saito, *Frontiers of Organic Superconductors*, in *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, eds. R. M. Metzger, P. Day, G. Papavassiliou, Plenum Press, New York, 1991, pp. 67. b) G. Saito, *Organic Superconductors*, in *New Materials*, eds. S. K. Joshi, T. Tsuruta, C. N. R. Rao, S. Nagakura, Narosa Pub. House, New Delhi, India, 1992, pp. 127. c) G. Saito, *Organic Superconducting Solids*, in *Organic Molecular Solids, Properties and Applications*, ed. W. Jones, CRC Press, 1997, pp. 309. d) T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors*, 2nd Ed, Springer-Verlag, Berlin, 1998. e) G. Saito, Y. Yoshida, *Organic Superconductors*, in *Studies of High Temperature Superconductors* Vol. 34, ed. A. Narlikar, Nova Pub. Inc., 2000, pp. 133. f) G. Saito, *Organic Superconductors*, in *Handbook of Superconducting Materials*, ed. D. A. Cardwell, D. S. Ginley, Institute of Physics Pub., Bristol, 2003, pp. 1947. g) “有機導電体の化学 半導体, 金属, 超伝導体”, 斎藤軍治著, 丸善, 2003.
- 28) G. Saito, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Yoshida, A. Ota, Y. Shimizu, *Design of Organic (Super)conductors and Study of their Physical Properties*, in *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, ed. L. Ouahab, E. Yagubskii, Kluwer Academic Pub., Netherlands, 2004, pp. 19.
- 29) A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376*, 177.
- 30) A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2600.
- 31) O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, D. B. Tanner, *Phys. Rev.* **2004**, *B70*, 075107.
- 32) S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, M. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3670.

- 33) a) N. Uchida, S. Koshihara, T. Ishikawa, A. Ota, S. Fukuya, C. M. Chollet, H. Yamochi, G. Saito, *J. Phys. (Paris) IV* **2004**, *114*, 143. b) M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science* **2005**, *307*, 86.
- 34) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253.
- 35) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, T. Koda, *Phys. Rev.* **1990**, *B42*, 6853.
- 36) a) R. S. Potember, T. O. Poehler, D. O. Cowan, A. N. Bloch, in *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, ed. L. Alcacer, D. Reidel Pub. Co., 1980, pp. 419. b) R. C. Benson, R. C. Hoffman, R. S. Potember, E. Bourkoff, T. O. Poehler, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *42*, 855.
- 37) a) Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani, G. Saito, *Phys. Rev.* **1988**, *B38*, 2215. b) Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, T. Koda, N. Iwasawa, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *21*, 2405. c) Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa, G. Saito, *Phys. Rev.* **1989**, *B39*, 10441. d) Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, S. Koshihara, N. Iwasawa, G. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2111. e) Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, A. Kobayashi, N. Iwasawa, G. Saito, *Phys. Rev.* **1990**, *B42*, 2374.
- 38) S. Tomic, J. R. Cooper, D. Jerome, K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 462.
- 39) Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, K. Nishimura, G. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063504.
- 40) R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Science* **1999**, *284*, 1645.
- 41) S. Koshihara, Y. Tokura, Y. Iwasa, T. Koda, G. Saito, T. Mitani, *Synth. Metals* **1991**, *41-43*, 2351.
- 42) F. O. Karutz, J. U. von Schutz, H. Wachtel, H. C. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 140.
- 43) T. Naito, T. Inabe, H. Niimi, K. Asakura, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1786.
- 44) N. Tajima, J. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, *74*, 511.
- 45) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- 46) a) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 1. b) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, D1.
- 47) Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458.
- 48) Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Synth. Metals*, in press.
- 49) Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, to be submitted.
- 50) J.-C. Xiao, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3072.
- 51) Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, submitted.
- 52) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4603.
- 53) H. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1279.
- 54) M. Hirao, H. Sugimoto, H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4168.
- 55) a) E. G. Awere, N. Burford, C. Mailer, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, A. J. Banister, H. Oberhammer, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 66. b) W. V. F. Brooks, N. Burford, J. Passmore, M. J. Schriver, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 69. c) H. Du, R. C. Haddon, I. Krossing, J. Passmore, J. M. Rawson, M. J. Schriver, *Chem. Commun.* **2002**, 1836.
- 56) “電子伝導性および磁性イオン性液体”, 斎藤軍治, イオン性液体 開発の最前線と未来, 大野弘幸監修, シーエムシー出版, 2003, pp. 137.
- 57) R. J. Deeth, B. N. Figgis, M. I. Ogden, *Chem. Phys.* **1988**, *121*, 115.
- 58) A. B. Bourlinos, R. Herrera, N. Chalkias, D. D. Jiang, Q. Zhang, L. A. Archer, E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 234.
- 59) Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, to be submitted.
- 60) K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 133.
- 61) M. Sakata, Y. Yoshida, M. Maesato, G. Saito, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted.
- 62) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, *173*, 168.
- 63) D. O. Cowan, F. M. Wiygul, *Chemical and Engineering News* **1986**, *July 21*, 28.
- 64) G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Award Accounts), submitted.

(Received May, 2005)

執筆者紹介

齋藤 軍治 (Gunzi Saito)

京都大学大学院理学研究科
化学専攻 教授

[ご経歴] 1972年 北海道大学理学研究科博士課程修了。1973-1979年 Emory 大学, Guelph 大学, Texas 大学で博士研究員, 1979年 分子科学研究所助手, 1984年 東京大学物性研究所助教授, 1989年 京都大学理学部化学科教授, 1994年より現職。理学博士。
1998年, 2002年, 2003年 Rennes 第1大学客員教授。1989年 ISSP 国際会議議長, 2001年 第4回 ISCOM 国際会議議長。2002年~ 21世紀COE プログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」拠点リーダー。
1987年 井上學術賞, 1988年 仁科記念賞, 1991年 日本表面科学会論文賞, 2003年 日本化学会賞を受賞。

[ご専門] 有機物性化学

吉田 幸大 (Yukihiro Yoshida)

京都大学大学院理学研究科
化学専攻 博士研究員

[ご経歴] 1996年 岡山大学理学部化学科卒業, 1998年 岡山大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了, 2001年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。同年 京都大学化学研究所博士研究員。2005年より現職。理学博士。

[ご専門] 機能材料化学・固体物性化学