

高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる 新発想デバイスの設計

森 初 果*

1. はじめに: 「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」の概要

本稿では、新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」のA03-2計画研究を中心に、紹介させていただく。本計画では、水素が「高速移動し、電子とカップリング(協奏)する機能」を高めるための高速移動化およびカップリング技術を創出し、他の水素機能と融合することで従来にはない新発想デバイス設計を確立するとともに、物質系(有機系、無機系、生体系)を超えた統一的な水素と電子のカップリングの学理を構築することを目的としている⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾。これらの研究を通じて領域連携全体で連携して、変幻自在な水素の性質を人類が“使いこなす”ための指導原理となる新たな水素科学(=ハイドロジェノミクス)の構築に貢献する事が研究のゴールである。

最近、従来の延長線上にない水素科学の萌芽が目ざされている。この萌芽の本質は複数の水素機能の相乗効果による“高次水素機能”の誘起であり、これにより個別の水素機能だけでは実現困難な革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成が期待される。実際に多彩な高次水素機能を誘起するためには、学問分野の枠を超えて有機的に連携した新たな視点の水素科学が必要となる。

例えば、水素が有機、無機、生体材料などの様々な物質系を多様な電荷(プロトン H^+ 、ヒドリド H^- 、およびその中間の状態)で「高速移動」する機能と、ヒドリドとプロトンの間の電荷移動、即ち電荷を $-1\sim+1$ の間で制御することによって「反応プロセスを促進」する機能を効果的に融合することで、高効率物質変換、エネルギー貯蔵、物性制御などの高次水素機能が創出できる。さらに、この水素を、水素と電子

のカップリング(協奏)(図1(a))という観点で統一的に捉えることで、物質系を越えた包括的な学理の構築することができる。さらにその原理に基づき、物質内、および異相界面で機能を発現・制御できる新発想デバイスを創出することも可能となる。

A03-2計画班は、有機系、無機系、生体系物質を対象として、水素と電子のカップリングによる機能創出、新発想デバイス設計、および学理構築を目指している。

小林玄器准教授(分子科学研究所)は、無機系ヒドリド伝導体に注目している。 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x} + yO_{3-y}$ (図1(c))⁽¹¹⁾、さらに最近、相転移によりヒドリド超イオン伝導性を発現し、高温相では伝導率が $10^{-2} Scm^{-1}$ を越えるヒドリド伝導体を見出している。開発したヒドリド伝導体とヒドリド・電子混合伝導体を積層し、ヒドリド化学反応デバイス(ヒドリドリアクターデバイス)を他の班と協力しながら作製中である。

また、樋口芳樹教授(兵庫県立大学)は、生体系カップリングシステムとしてヒドロゲナーゼ(図1(d))を選択し、それが示す3種類の酵素反応(核スピン変換反応、水素同位体交換反応および水素分解反応)についてラマン分光法を用いて同時測定することに成功している⁽¹²⁾。これを用いて、系を乱すことなく触媒反応を追跡する手法を確立することを目指している。

そして、筆者は、有機系システムとして、水素と電子のカップリングにより新機能を創出する分子性物質の開発、機構解明による学理構築、そしてその機構を利用した新発想デバイス化を推進中である。本稿では、新カップリング物質としてベイポクロミック金属錯体⁽¹⁾、および水素移動により電気伝導性と磁性がスイッチングする有機物質⁽³⁾⁻⁽⁸⁾(図1(b))の開発と、その自己集積型2分子層膜デバイスへの展開⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

* 東京大学物性研究所; 教授, 所長(〒277-8581 柏市柏の葉5-1-5)

Design of Innovative Devices by Coupling High-Speed, Locally Mobile Hydrogen with Electrons; Hatsumi Mori (The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa)

Keywords: hydrogen, hydrogenomics, higher-order hydrogen functions, hydrogen-electron coupling, design of innovative devices

2020年11月4日受理[doi:10.2320/materia.60.165]

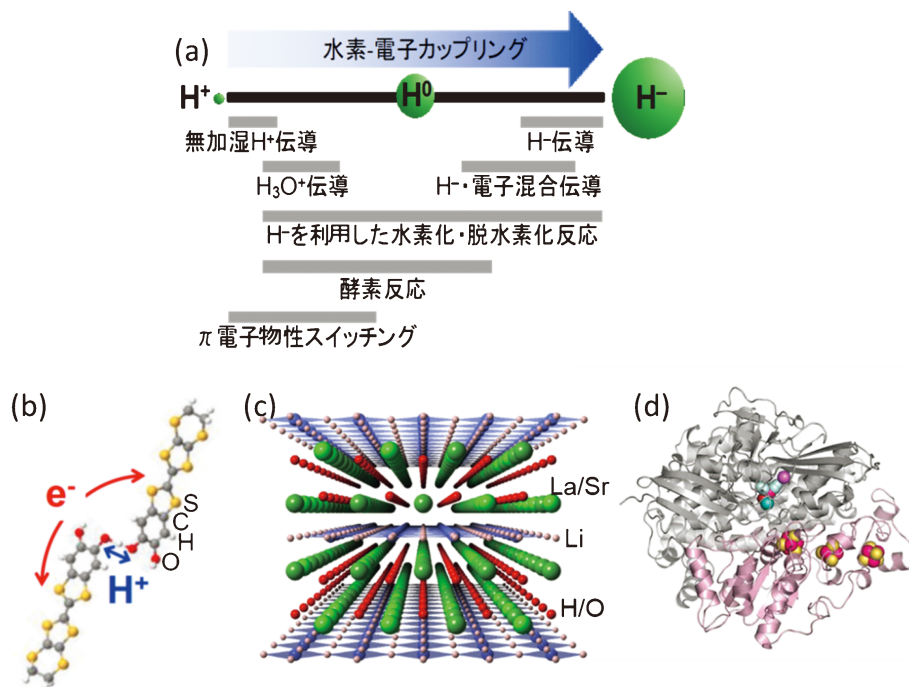


図1 (a) 水素-電子カップリングと各水素機能. カップリング機能を軸に, 水素機能を複合化した新発想デバイス設計を確立するとともに, 物質系を超えた統一的水素-電子カップリングの学理を構築する. 対象物質は, 水素-電子カップリング型(b)有機伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2^{(3)-(8)}$, (c) 無機ヒドライド伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}^{(11)}$, (d) 生体系物質 [NiFe]-ヒドロゲナーゼ等(赤色と紫色原子: 鉄, 黄色原子: 硫黄, 青色原子: ニッケル)⁽¹²⁾である. (オンラインカラー)

を紹介する.

2. 水素と電子のカップリングによるベイポクロミズム金属錯体の開発⁽¹⁾

蒸気に曝すことで色が変化するベイポクロミック物質は, その変化を視覚的に観測できることから有用な化学センサーのための候補物質として盛んに物質開発が行われている. 新規ベイポクロミック物質のさらなる開発と機能性制御およびその設計指針の確立のためには, その蒸気応答メカニズムの詳細な理解が非常に重要である. これまでメカニズムについては蒸気分子吸着に伴う分子構造変化に由来する金属錯体のd軌道エネルギー変化や, 有機分子のフロンティア軌道間遷移エネルギー変化などが提案されてきた. 一方, 我々は水素結合によって π -d電子状態を変調する戦略として水素結合性金属ジチオレン錯体を基盤とした物質開発を行ってきた中で, 今回, 新規Znジチオレン錯体結晶(Ph_4P)₂[Zn(4-mx bdt)₂](**1**, 図2, 4-mx bdt = 4-methoxybenzenedithiolate)を合成し, その水及びメタノール蒸気に対するベイポクロミック特性による色変化および蛍光色変化を見出すことに成功した(図2).

単結晶X線構造解析の結果, 水およびメタノールを吸着した結晶の組成はそれぞれ $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $1 \cdot 2\text{MeOH}$ であった. また, それぞれの微結晶粉末の可視光吸収・発光スペクトル測定から, 視覚的な色変化(吸収: 橙→黄, 発光: 赤→黄橙)と一致するブルーシフトが観測された. このベイポ

クロミズムのメカニズムを明らかにするために, 蒸気吸着前後の結晶構造を比較した. 蒸気吸着後の結晶において, 水・メタノール分子のいずれもZn錯体の硫黄原子との間にO-H...S型の水素結合を形成していた. 一方, Zn錯体の分子構造・配列は $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ではほとんど変化しておらず, $1 \cdot 2\text{MeOH}$ では有意に変化していた. したがって, 従来の多くのベイポクロミック物質で議論されてきたようなZn錯体の分子・結晶構造変化ではなく, Zn錯体と蒸気分子との水素結合形成が本結晶のベイポクロミズムと本質的に関係していることが示唆された. そこで, 実験的に得られた結晶構造を基にDFT計算を行い, 結晶軌道エネルギーと吸収スペクトルを見積もった. その結果, 溶媒分子を含む結晶の可視光吸収に該当する結晶軌道間遷移エネルギーは増加しており, それに応じて, 計算された吸収スペクトルもブルーシフトしていた. さらにMulliken電荷分布解析と結晶軌道概形の比較から, $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $1 \cdot 2\text{MeOH}$ では分子間水素結合形成によってZn錯体のHOMO/LUMOと蒸気分子のLUMOが混成し, Zn錯体から蒸気分子に電子移動(H_2O : 0.19; MeOH : 0.23-0.26 electrons/molecule)が起こっていることが示唆された. これが占有/非占有結晶軌道エネルギーに非対称な安定化度合いをもたらすことでブルーシフトを示すことが明らかになった. 以上の結果から, 本結晶におけるベイポクロミズム(色変化, 蛍光色変化)が水素結合形成に伴う電子移動という新しいメカニズムによるものであることを明らかにした.



図2 亜鉛ジチオレン金属錯体結晶において、分子間電子移動と水素結合形成が結合した新規な水素—電子カップリング型ペイボクロミズム機構を見出した⁽¹⁾。メタノール蒸気にさらすことによりオレンジから黄色への色変化、蛍光色変化が観測された。(オンラインカラー)

3. 高速・局所移動水素と電子とのカップリングにより電気伝導性と磁性がスイッチングする有機伝導体の開発と二分子膜デバイスへの応用⁽³⁾⁻⁽¹⁰⁾

近年我々は、水素のダイナミクスと π 電子とがカップルした π 電子—水素相関型分子性物質の開発、その機能物性開拓、およびその新発想デバイス化を行っている。この系では、水素の熱揺らぎ、無秩序—秩序化、あるいは量子揺らぎ等の動的变化が π 電子の動きとカップルして、 π 電子系の量子スピン揺らぎや、電荷不均化による電荷秩序相転移を引き起こしている。さらに、この π 電子—水素相関系に外場として電場、圧力を印可すると、水素および π 電子系が応答し、巨大非線形伝導、電場誘起スイッチング⁽⁷⁾、圧力誘起スイッチングとして常磁性—非磁性転移⁽⁸⁾、超伝導転移が出現することが見だされている。本稿では、その新カップリング機能⁽³⁾⁻⁽⁸⁾および新発想デバイス⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾について紹介する。

水素— π 電子相関系の κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂(κ -TTFと略する)では、2次元伝導層内で、二量化した分子が三角格子を形成してダイマーモット状態となっている。さらに、この2次元層は、-1価の水素結合[O...H...O]⁻¹で連結されており、通常のようにアニオン層を持たず、単一水素結合ユニットからのみ構成されている大変珍しい系である。この水素結合は、室温から少なくとも50 mKの低温まで対称性を保っており、量子化学計算や誘電応答の実験より、水素結合中のプロトンは、高温では熱揺らぎ、低温では量子揺らぎが効き、プロトンの動きと π 電子系が相関して、基底状態は量子スピン液体状態⁽⁴⁾⁽⁶⁾であることが、静磁化率、トルク⁽⁴⁾、比熱、熱伝導と誘電応答⁽⁶⁾、¹³C-NMRからも確かめられている。一方、その重水素同位体である κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂(κ -D-TTFと略する)でも、2次元伝導層が-1価の水素結合[O...D...O]⁻¹で連結され、高温では、 κ -TTFとほ

ぼ同じ振る舞いを示すが、185 K以下で、半導体—絶縁体、および常磁性—非磁性転移を起こす。結晶構造解析によると、185 Kで水素結合が、[O...D...O]⁻¹と非対称的に秩序化することにより、水素結合ユニット内で電荷移動が起こって電子系が電荷不均化し、電荷秩序化による相転移が起こることが明らかとなっている⁽⁵⁾。このように水素結合内のプロトンの電荷を制御することにより、 π 電子物性が大きく変化する振る舞いがみられる。

さらに、基底状態が量子スピン液体状態である κ -TTFに外場として圧力を印可したところ、分子間相互作用が増大して抵抗は減少するが、水素を起源として、大変珍しい圧力誘起絶縁化転移が観測された⁽⁸⁾。一方、類縁体であるSe化合物[κ -H₃(Cat-EDT-ST)₂]では、バンド幅の増大により、 π 電子系が安定化し、常圧下ではS体同様、量子スピン液体であるが、加圧すると約3 Kで超伝導転移が観測された。量子スピン液体相と反強誘電体相の境界である超臨界相に位置する超伝導について、水素の揺らぎがどのように反映しているのかが興味深く、現在研究進行中である。

さらに、この水素— π 電子カップリング有機伝導体をの自己集積型2分子層膜の作製に成功しており、今後、プロトンスイッチング新発想デバイスの創成が期待されている(図3)。

4. ま と め

A03-2班では、有機系、無機系、生体系において、高速・局所移動する水素と電子がカップリングすることによる新機能の開発、その機構の解明を行っている、さらに、高密度化、界面局在・高活性化などの機能を極めた他の班と連携をしながら、新発想デバイスの設計、創出とその学理の構築を目指した水素科学を推進している。

その中で、本領域では、水素原子、分子、プロトンやヒド

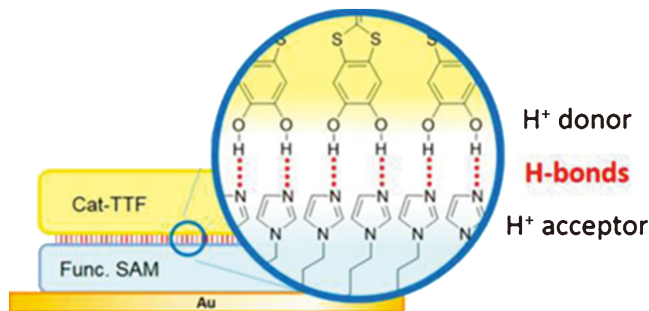


図3 自己集積型2分子層膜におけるプロトンスイッチングデバイス⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. (オンラインカラー)

リドイオンと変幻自在な水素が、幅広いタイムスケール、空間スケールで刻々と変化し、機能を発現する様子を、最先端の計測と計算で捉えられるところに特徴があると思う。

水素が、周りの環境、外場で、どのように変幻自在に状態を変え機能を発現するのか。水素と、電子(電荷、スピン、軌道、格子)、光子、電場、磁場などとのカップリングおよび摂動という観点で統一的な学理を構築し、機能発現と制御に繋がれば素晴らしい。

次世代エネルギー、資源、環境課題解決において、水素基盤科学研究は急務であり、今後も新学術領域内外の連携を生かしてハイドロジェノミクスの構築に邁進したい。

文 献

- (1) S. Yokomori, S. Dekura, T. Fujino, M. Kawamura, T. Ozaki and H. Mori: *J. Mater. Chem. C*, in press (2020).
- (2) Y. Sunairi, S. Dekura, A. Ueda, T. Ida, M. Mizuno and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**(2020), 051008.
- (3) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami and H. Mori: *Nature Commun.*, **4**(2013), 1344.
- (4) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji and H. Mori: *Phys. Rev. Lett.*, **112**(2014), 177201.
- (5) A. Ueda, S. Yamada, T. Isono, H. Kamo, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Yamamoto, Y. Nishio and H. Mori: *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(2014), 12184–12192.
- (6) M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki and M. Yamashita: *Nat. Commun.*, **8**(2017), 1821.
- (7) A. Ueda, K. Kishimoto, Y. Sunairi, J. Yoshida, H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Terashige, H. Okamoto and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**(2019), 034710.
- (8) A. Ueda, K. Kishimoto, T. Isono, S. Yamada, H. Kamo, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, J. Gouchi, Y. Uwatoko, Y. Nishio and H. Mori: *RSC Adv.*, **9**(2019), 18353–18358.
- (9) Y. Kanematsu, H. S. Kato, S. Yoshimoto, A. Ueda, S. Yamamoto, H. Mori, J. Yoshinobu, I. Matsuda and M. Tachikawa: *Chem. Phys. Lett.*, **741**(2020), 137091.
- (10) H. S. Kato, S. Yoshimoto, A. Ueda, S. Yamamoto, Y. Kanematsu, M. Tachikawa, H. Mori, J. Yoshinobu and I. Matsuda: *Langmuir*, **34**(2018), 2189–2197.
- (11) G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, M. Iqbal, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka and R. Kanno: *Science*, **351**(2016), 1314–1317.
- (12) Y. K. Nakagawa, K. Nishikawa, S. Nakashima, S. Inoue, T. Ohta, T. Ogura, Y. Shigetate, K. Fukutani, T. Yagi and Y. Higuchi: *Protein Sci.*, **28**(2019), 663–670.



森 初果

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1986年 お茶の水女子大学大学院理学研究科修士課程修了
 主な略歴
 1989年4月 超電導工学研究所研究員
 2001年4月 東京大学物性研究所助教授
 2010年4月- 現職
 専門分野：分子性機能物質科学
 ◎分子性機能物質およびシステムの開発と機能物性研究に従事。分子性の電子/プロトン伝導体、磁性体、誘電体、発光・蛍光物質等や有機トランジスタの開発と機能物性研究を中心に活動。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★