

分子結晶から魅力的な物性を引き出すための一案

名古屋大学 阿波賀邦夫

私が有機結晶部会に入会したのは、2009年か2010年と思います。2009年に駒場で開催された有機結晶シンポジウムにご招待いただき、講演中か懇親会の場で、このグループに自分自身が参加していないのが不思議だと口走ってしまったのが契機でした。その後、何もしない幹事として10年近く有機結晶部会にお世話になり続けています。今回、罪滅ぼしという訳ではありませんが、有機結晶部会ニュースレターの巻頭言を書かせていただくことになりました。

昔話からはじめさせていただくと、私が結晶構造解析の恩恵を初めて受けたのが1990年ごろで、有機強磁性体に関するものです。当時、在籍していた分子研において、先輩助手の稲辺保さんにその結晶構造を解いていただきました。不安定で保管すら大変とばかり思い込んでいた有機ラジカルですが、構造をきちんと決めることができ、しかもその構造を基にした分子軌道計算を通じて物性との相関をきちんと議論できることに感動しました。そして90年代以降、ローター線源や集光光学系の導入によるX線強度の大幅な強化、イメージングプレートやCCDのような2次元検出器の導入、計算速度の数桁にものぼる高速化、グラフィカルユーザーインターフェースをもったコンピューターを利用した直観的構造解析など、ハード・ソフトの両面において結晶構造解析は進歩し、物質合成→構造解析→物性探索という流れは物性化学研究の定番となりました。近年では放射光施設の利用機会も大幅に増え、目に見えないような極微小結晶や微結晶粉末、あるいはMOFやCOFと言ったナノポーラス物質の構造解析も可能となりました。さらに、極低温から高温までの温度可変計測や、光や電流・電圧、圧力などの外場印加下での構造追跡など、構造解析と物性探索の境目が無くなりつつあります。

このような計測技術の発展に比べ、なかなか進歩が見えないと思えるのが機能開拓です。例えば、新しい有機強磁性体や超伝導体をつくって下さいと依頼されても、はい分かりましたとすぐにお引き受けできない状況は、残念ながら1990年代とあまり変わらないようです。構造から機能を予想する科学技術は発展しましたが、逆は依然として手探り状態です。このような状況下で、最近、我々が気を楽しんで研究しているのが、分子結晶による炭素同素体の構造構築です。炭素同素体というと、グラファイト、ダイヤモンドさらにはC₆₀やカーボンナノチューブなどのナノカーボンを思い浮かべますが、最近、新たな同素体K₄炭素がグラフ理論によって数学的に予見されました。実は私たちは、K₄炭素の実現を待たずして、有機ラジカル分子でこのK₄構造をつくることに成功したのですが、その自慢話はともかくとして、何故、炭素同素体を分子でつくと面白いが簡単に説明します。グラフェンにはDirac Coneと呼ばれるバンド構造が存在し、フェルミエネルギーがこのDirac点に一致するため特異な物性が発現することはよくご存じだと思います。実は、ダイヤモンドやK₄炭素にもこのようなバンド構造が存在しています。ただし、これらの場合、そのフェルミ面はDirac点に一致せず、ダイヤモンドであれば完全に満ちた価電子帯と、完全に空の伝導帯の中間に位置するため、この物質が絶縁体であることは高校生でも知っています。しかしながら、もしダイヤモンドにヘビーな酸化あるいは還元ドーピングして、そのFermi面を無理やりDirac点に一致させることができれば、ダイヤモンドはグラフェンあるいはそれ以上の面白い物性を示すはずで、もちろん、ダイヤモンドにそこまでの超高濃度ドーピングをするのは不可能で、これは窒素でダイヤモンド構造をつくれと言うのと同じ程度に困難です。

分子で強磁性をつくれ、超伝導をつくれという、無力感を感じるだけの要請に対して、 K_4 構造はともかく、グラフェンやダイヤモンドと等構造を分子でつくってくれと言われれば、何となくアイデアが湧く、できそうな気がする化学者は多いはず（もちろん、これらが既の実現されていることも承知しています）。大学で学ぶ初めての化学は等電子構造という考え方ですが、等結晶構造が等バンド構造を生むことも確かです。「これは面白い」という物質の結晶構造を分子結晶で実現し、さらに分子自由度を利用してレドックス制御ができれば、分子でつくるダイヤモンド結晶はダイヤモンドを超えてさらに輝くかもしれません。

化学者が気楽に挑戦できる有機結晶研究をご紹介します。皆さまのご研究の何かヒントにでもなれば幸いです。