特集—水素結合—

分子結晶における電子—プロトン連動と機能性

Electron-proton Cooperation in Molecular Crystals

三谷 洋興 北川 宏 中筋 一弘*

Tadaoki MITANI Hiroshi KITAGAWA Kazuhiro NAKASUJI

The cooperation of electron and proton in organic systems has a large potentiality for the creation of new molecular functions in molecular crystals. In this article, the electron-proton-cooperation in charge transfer crystals is reviewed, particularly focusing on the ir spectroscopy of the phase transition in quinhydrone charge-transfer crystals under high pressures. As an example of the electron-proton cooperation at ambient pressure, the metal-insulator phase transition observed in $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ (EDAG= ethylenediamino-glyoxime, $x = \text{ca. } 0.7$) is reported. [*charge transfer, proton transfer, electron-proton cooperation, H-bond, phase transition, quinhydrone, $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$, ir spectroscopy, high pressure*]

1. はじめに

分子間に形成された水素結合のプロトンの挙動は、周りの分子の電荷分布に著しく依存することはよく知られた事実である[1]。特に、酵素などの生体系においては、分子の酸化や還元反応に伴いさまざまな興味あるプロトンの挙動が見られ、その運動は生体機能に本質にかかわるものである。しかしながら、そこでの電子とプロトンの相互作用は余りに複雑に絡み合っているために、まだ酵素の機能等をプロトンの運動から議論するまでに至っていない。そこで、本研究では、周りの電子状態と水素結合との関係を明確にして、電子—プロトン相互作用のもつ意義を明らかにするために、水素結合を含む電荷移動型錯体であるキンヒドロロン結晶を取り上げた。ダイヤモンドアンビルを用いてこの錯体に圧力を印加することによって、分子間の電荷移動量を連続的に制御し、分子間の電荷移動とプロトン移動に関する情報を光学スペクトルから直接に得ることができる。その結果、電子とプロトンの分子間移動はプロトンの量子性に絡んだ一つの相転移現象として理解できることが判明した。この連動現象の存在は、こ

れからの材料開発に新しい一つの指針を与えるだけでなく、電子とプロトンの二つの電荷の自由度をもった素子機能の開発が可能であることを示唆するものである。実際に、この連動現象の一つの応用として、一次元電荷移動型金属錯体における絶縁体—金属相転移が見出された。

この錯体では、分子間の水素結合が秩序状態にあると絶縁的な性質を示すが、水素結合が無秩序状態になると、絶縁体—金属相転移が誘起され、電子も分子間を自由に遍歴するようになる。本稿では、電荷移動型錯体の特徴を簡単に紹介した後、水素結合を含む電荷移動錯体の中で最も典型的なキンヒドロロン化合物についての圧力下の赤外吸収スペクトル測定結果を述べ[2]-[4]、次いで常圧において初めて観測した連動現象の例として、上記の金属錯体における水素結合格子の秩序—無秩序転移を詳しく紹介する[5]-[7]。

2. 電子とプロトンの連動[1]-[4]

2.1 電荷移動型錯体の特徴[4]

電子供与体(ドナー分子;D)および電子受容体(アク

〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1 北陸先端科学技術大学院大学
Japan Advanced Institute of Science and Technology, Tatsunokuchi-cho, Ishikawa 923-1292
*〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1 大阪大学理学研究科
Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-0043

Fig. 1. Schematic diagram of the electrical properties of TTF·p-quinone system.

セプター分子:A)によって構成される電荷移動型錯体は、結晶内でのD分子のイオン化エネルギー(I)とA分子の電子親和力(A)が競合している点にその特色がある。その差($\Delta = I - A$)が、DからAに電子が移動したときに利得するペアー分子当たりの静電エネルギーより大きい場合には、錯体は中性の分子結晶を形成するが、それより小さくなると、イオン性結晶が安定化される。この境界領域では、D分子とA分子が別々に配列した分離積層型の結晶構造が成長し、積層間に中途半端な電荷移動が生じて金属的な性質が現れる(Fig. 1参照)。一般的には、静電エネルギーの利得が大きくなるように、D分子とA分子が交互に積層する結晶系をつくる。境界領域に近い領域のいくつかの結晶では、温度降下や圧力印加によって格子定数が小さくなり、静電エネルギーの利得が大きくなる結果、中性に近い状態からイオン性の状態へ転移する現象(中性—イオン性相転移)が見いだされている[1]–[5]。この相転移近傍では、負性抵抗を伴ったスイッチング現象[8]や巨大誘電応答[9]などが観測されており、結晶中の電荷分布は電場などの外部摂動に対して敏感に応答することがわかる。

2.2 水素結合型電荷移動錯体[3]

D分子としてハイドロキノン(QH2)、A分子として

Fig. 2. Schematic molecular structures of the quinhydrone (QH2, Q) complex under pressure.

ベンゾキノン(Q)からなるキンヒドロン結晶は、入門の教科書にも出てくる最も典型的な交互積層型の電荷移動錯体である。常圧下では、層内のQH2とQ分子間の π 電子の重なりによって、QH2からQへの30%前後の電荷移動が生じている。これらのQH2とQ分子間に水素結合が存在するが、その酸素原子間の距離は標準的な値; 2.71Åであり、常圧ではFig. 2の左上に示した(QH2, Q)型の化学結合状態にある。

溶液中の電気化学反応のように、結晶中でも電子移動やプロトン移動(それぞれETとPTに対応)が起こりうるとすると、イオン分子やセミキノンのみならず、図の右下に示した中性ラジカルの分子結晶が出現することも想定される。つまり、このような静的もしくは動的な電子およびプロトン移動が起これば、四つの状態が混成し、この混成の仕方によって各境界近傍で特徴的な物性の出現が期待される。前述した中性—イオン性相転移(不連続な上部のETに対応した電子移動)をもつTTF·p-クロラニル結晶では、相転移近傍で中性領域とイオン性領域が共存することが確かめられている[8]、この共存が、ソリトンやドメインによる新しい電導機構の形成や巨大誘電応答の要因となっている[8],[9]。

3. 圧力下のキンヒドロン結晶[2]

ダイヤモンド・アンビルセルを用いてキンヒドロン結晶に圧力を加えると、格子定数の減少に伴いイオン化状態での静電エネルギーが大きくなり、イオン性相がより安定化される。同時に、電子の波動関数の重なりとプロトンの量子的な運動、すなわちトンネル運動の増加によって、Fig. 2に示したような状態間の混成が生じる。この混成状態の情報を得る上で光学的スペクトルは非常に有用であり、その測定から圧力下での水素結合におけるプロトンのダイナ

Fig. 3. Polarized ir absorption spectra of quinhydrone single crystal parallel to the b axis at 10 K (solid lines) and 300 K (broken lines). Inset: Magnified spectra in the region of the C0 and C1 bands.

ミックスに関する情報を得ることができる。例えば、Fig. 2の右側のP Tによる相転移近傍では、ハイドロキノン型とセミキノン型の異なる水素結合の伸縮振動モードが混在し、この二つのモードのエネルギーシフトや振動子強度から分子間の電荷移動やプロトンのトンネル効果に関する知見を得ることができる。ここでは、プロトンのダイナミクスに直接的に参与するO-H伸縮振動、分子の電荷分布の情報を与えるC=O、および周りの電荷分布状態に関する

Fig. 4. Pressure dependence of the unpolarized absorption spectra of the C-O stretching mode in quinhydrone single crystal at 300 K.

情報を与える分子間電荷移動(CT)遷移に関する光学スペクトルについて述べることにする。

3.1 赤外振動スペクトル

Fig. 3には、キンヒドロン結晶の積層方向に垂直な電気ベクトルをもつ光についての赤外振動スペクトルを示した。3200 cm^{-1} 近傍には、O-H伸縮振動に対応する幅広く強い吸収が見られる。低エネルギー側(1630 cm^{-1})には、カルボニル基のC=O伸縮振動による吸収(C0)が観測される。低温にすると、新しくC1が現れるとともに、O-H伸縮振動帯においても多数の微細構造が現れる。これらの構造は、後述するように、プロトンのトンネル効果によってO-H伸縮振動がC-O伸縮振動と結合したことによって生じたサイドバンドであると解釈される。

3.2 圧力下での赤外振動スペクトル[4]

常温のキンヒドロン単結晶に圧力を印加すると、カルボニル基の伸縮振動による吸収スペクトルは、Fig. 4に示したような変化を示す。低圧領域では、C0吸収帯は圧力の増加とともに低エネルギーにシフトする。このC=O伸縮振動のシフトは、格子収縮によってハイドロキノンとベンゾキノンの波動関数の重なりが増し、ベンゾキノンへの平均の電荷移動量が増加したことによると解釈される。

さらに圧力を加えると、低エネルギー側に新しい吸収帯(C1)が現れ、25 kbar近傍では、C0とC1が共存している。より高压になると、C1が支配的になる。この状態のままで低温にすると、C0が消失し、低エネルギー側のC1'が強くなる(図示していない)。

Fig. 5には、圧力下のO-H伸縮振動スペクトルを示した。C=O伸縮振動の挙動と同様に、25 kbar近傍で形状変化が著しく、そこでの共存状態を経た後、高压で別のスペクトル形状に転移する。この図では、24 kbarまで印加した(共存状態)の後、そのまま30 Kまで冷却した場合の挙動が示されている。ただし、この冷却操作は装置上の理由から圧力の上昇を伴い、30 Kで約75 kbarの高压となっている。常圧におけるH0がH1に転換し、より高压(かつ低温)では、二重構造(H1とH1')が明瞭に観測され、その間隔は大きくなる。

このように、赤外スペクトルは、まず大きな不連続な構造変化; C0→C1およびH0→H1に特徴づけられる。この変化は、Fig. 2の上部のET遷移に対応し、基底状態が静電エネルギーの増加によって中性からイオン性相に転移したと解釈される。この解釈は、転移温度に至る圧力下(P_c)で、分子間の電荷移動(CT)遷移の吸収端が急激に低エネルギーにシフトするこ

Fig. 5. Pressure dependence of the unpolarized absorption spectra of the O-H stretching modes in quinydron single crystal at 291 K and its temperature dependence under high pressures (see text).

と[1]、あるいはCT遷移のない水素結合型結晶ではH0→H1のスペクトル構造変化が観測されない実験事実と符合する。P~Pc(~25 kbar)近傍では、この二つの基底状態が共存している。また、高压低温領域でみられるH1とH1'はイオン相でのハイドロキノン(QH)とセミキノン(SQ)が同程度に存在していることを示唆している。

3.3 圧力下でのO-H伸縮振動の同位体効果[2],[4]

上述したようなハイドロキノンとセミキノンの共存が量子的な運動によるものか、あるいは熱的によるものかを吟味することは非常に興味深い。そこで、同一条件下での水素結合と重水素化された水素結合の相違を明確にするために、約85%重水素化したキンヒドロン単結晶を用いて、O-HおよびO-D伸縮振動スペクトルの圧力依存性を測定した。その結果をFig. 6に示した。

重水素原子の水素結合の場合は、イオン性領域のO-D伸縮振動スペクトル(~2000 cm⁻¹)に二重構造(D1とD1')が明瞭に観測されている。つまり、相転移

Fig. 6. Pressure dependence of the unpolarized absorption spectra of the O-H and O-D stretching modes in the 85 % deuterated quinydron single crystal at R. T.

近傍においてもハイドロキノンとセミキノンの共存が赤外スペクトルによって識別し得ることを示している。一方、O-H伸縮振動では、分裂は識別できない(一つのH1バンドとして観測され、高压低温領域では識別可能になる)。この違いは重水素と水素の量子性の違いに起因させることができる。相転移近傍で、プロトンはETの助けをかりて容易に分子間を移動できるとすると、その移動頻度(エネルギー)が上記の二重構造の分裂巾より大きい場合には、一つのバンドとして観測される。したがって、重水素化による分裂の観測は、プロトンの量子的運動の減少として理解することができる。

このような電子移動の助けをかりた量子的なプロトン運動は、水素結合型の電荷移動錯体における一つの特徴として捉えることもできる。実際に、常圧(中性相)のキンヒドロン結晶においても(Fig. 3参照)、極低温にすると特徴のある微細構造(サイドバンド)が現れ、その強度も温度降下にしたがって強くなり、その位置がイオン相に帰属されるH1のエネル

ギー領域に観測されることは興味深い。その0-0遷移の位置がH1'にはほぼ一致し、その間隔がO...O対称伸縮振動(約145 cm⁻¹)に対応していることから、このサイドバンドはトンネル効果を介したC-OとO-H伸縮振動の混合によるものと解釈できる。同様な意味で、極低温のC-O伸縮振動においても、C0のサイドバンドとしてC1が観測されているから、電荷移動錯体におけるプロトンの量子性は中性相においても無視できないものと考えられる。

4. 電子-プロトン連動の応用[5]-[12]

上述したように、キンヒドロンにおける水素結合のプロトンは、分子間の電荷移動量が増すにつれてプロトン移動の確率が増し、中性-イオン性相転移近傍ではプロトンのトンネル効果が著しく大きくなることが判明した。さらに、イオン相ではハイドロキノンとセミキノンの共存が特徴的である。このようなイオン相での電子とプロトン移動の連動と量子効果の増大を物性発現機構に応用した例を以下に述べる。

4.1 水素結合型分子性導体[7]

分子を用いて有機金属を合成するには、1.1章で述べたように、平面的なドナー(D)およびアクセプター(A)分子をそれぞれ分離して積層させて、その積層構造間に中途半端な電荷の移動を生じさせることが最も基本的な設計指針である。9)そこで、あらかじめD-A間に水素結合が形成されるような分子ペアを仕組んで、これを積層させると、Fig. 7に示したような水素結合型一次元電荷移動錯体；[Pd(H₂_xEDAG)(HEDAG)] TCNQが出来る。ここで、(H₂EDAG)および(HEDAG)は dihydro- および hydro-ethylenediaminoglyoximeを表わす。ドナー分子である[Pd(H₂_xEDAG)(HEDAG)]とアクセプター分子であるTCNQ(tetracyanoquinodimethane)がそれぞれab面

Fig. 7. The crystal structure of [Pd(H₂_xEDAG)(HEDAG)] TCNQ (x = 0.7) projected on the ab plane.

に垂直方向に積層して結晶を構成している。Fig. 7で示したこの結晶構造中には3種類の水素結合(図中の番号に対応)が含まれ、それぞれに異なった役割をもっている：

- (1)ドナーとアクセプター間の標準的な水素結合(N-H...N): 2.93Å(N-N間の距離)
- (2)ドナー分子間の強い水素結合(O-H...O): 2.59Å(O-O間の距離)
- (3)ドナー分子内の共鳴構造をもつ水素結合(O-H...O): 2.91Å(O-O間の距離)

ここで、(2)の水素結合は通常の水素結合と異なっていることに注意を要する。化学量論的な立場からこの化合物の安定な分子構造を考えれば、[Pd²⁺(H₂EDAG)⁰(HEDAG)⁻¹]^{+1-x}TCNQ⁻¹のイオン結晶となるが、結晶育成中において溶液中のpH濃度を変えると脱プロトンが生じて、結晶が不完全なイオン結晶；[Pd(H₂_xEDAG)(HEDAG)]^{+1-x}TCNQ^{-1-x}(x=0.3)が成長する。これを理解するために、その溶液中での反応を下に示す。

ここで脱プロトンされた中性の Pd(HEDAG) (HEDAG)⁰(上部の左の分子)は結晶化される際に、パートナーとして中性の TCNQ⁰を選ぶことから、自動的に結晶中で脱プロトンが起こると同時に、イオン性のTCNQ⁻¹積層中にTCNQ⁰が導入される[7]。赤外吸収スペクトル、ラマン散乱あるいはX線解析による結合長解析[7]によって、積層構造内で中途半端な電荷状態(x≅0.7)が生じていることが確認されている。つまり、[Pd(H₂_xEDAG)(HEDAG)]^{+1-x}TCNQ^{-1-x}(x ≅ 0.7)の化合物では、(2)の水素結合が30%のプロトンの欠陥をもつとともに、TCNQの積層構造のバンドに30%の正の電荷(ホール)を注入したことに相当する。この錯体の電気伝導度を測定してみると、Fig. 8に示したように、常温近傍では温度変化を全く示さない金属的な振る舞いを示す。さらに低温では、180 Kにおいて、約50 Kのヒステリシス幅をもった金属-絶縁体相転移が観測される。TCNQの赤外C-N伸縮振動スペクトルから判断すると、低温でのTCNQ⁻¹およびTCNQ⁰に対応した二重構造が見られ、180 K以上の温度ではTCNQ^{-1-x}に対応した一本の振動に転移することから、金属的挙動は、ホールが非局在化してTCNQ積層上を遍歴していることによると理解されて

Fig. 8. Temperature dependence of resistivity of $[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ ($x=0.7$) single crystal.

いる。このような金属-絶縁体転移が前節に述べたような電子-プロトン連動とどのような関連があるのか、つまり、脱プロトンした水素結合(2)におけるプロトンの運動と脱プロトンによって生じた金属的ホールにどのような相関があるのか、これらの点に注目して行った低温X線構造解析の結果を次章に述べる。

4.2 金属-絶縁体相転移[7]

金属-絶縁体相転移以下の温度での振動写真(液体窒素温度)には、積層軸(c軸)方向に高い次数の周期($6c^*/12$ 、 $4c^*/12$ 、 $3c^*/12$ 、 $c^*/12$ など)をもった超格子のスポットが現れる[7]。そこで、以下に記載する自動追尾X線構造解析装置で測定した超格子の強度の温度依存性を示したのがFig.9である。この挙動から、前述した180 K近傍の金属-絶縁体相転移がこの超格子の出現と直接的な相関をもつと推論される。

Fig. 9. Temperature dependence of X-ray reflection caused by superstructure of $[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ ($x=0.7$) single crystal. Spots (○, ● and ◆) are not assigned (see text).

残念ながら、観測された超格子が三次元的な秩序をもつものの、その次数が高いために超格子を含めた全X線構造解析が出来るまでには至っていない。従って、Fig.9のスポット(○、●および◆)の帰属はなされていない。そのために、超格子を除いて精密な構造解析の温度依存性を調べ、そこで得られる構造因子の挙動から超格子の出現にかかわる要因を導き出す手法をとった。

$[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ 錯体のように、重い原子と水素原子が共存する系において、X線構造解析から温度依存性を含めた水素結合の挙動を明らかにすることは必ずしも容易なことではない。そのために、我々はイメージングプレート方式を採用してバックグラウンドノイズを軽減するとともに、試料を低温に冷却することによって生じる位置の変動を補正できる自動追尾X線構造解析装置を開発した。これによってX線回折強度を一定に保つことができ、極低温に至る温度領域まで、これまであまり議論の対象にならなかった水素結合の温度因子についての議論ができるデータが得られた。

4.3 水素結合の融解[7]

$[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ 錯体では、分子の結合長や結合角などの平均構造は10 Kまでの低温に冷却しても僅かに減少するのみで昇温と降温過程にも有為な差は認められなかった。ただ、Fig. 7中の(2)

Fig. 10. Temperature dependence of hydrogen bond lengths normalized at 300 K for (1) N - N, (2) O - O, and (3) O - O (see Fig. 7).

と(3)に関わる水素結合距離が低温になるに従ってむしろ増加する特徴をもつことがわかった(Fig. 10参照)。ここでの解析は、上述したように、超格子の存在を無視した近似で行ったものであるが、この水素結合の変化は超格子の出現と原因を同じくする可能性が高い。実際に、すべての原子の温度因子の温度依存性を調べてみると、(2)と(3)の水素結合に直接に関与する酸素原子のみが超格子の出現とともに異常を示すことが判明した。その様子を示すとFig. 11になる。c軸方向には異常がなく、ab面においてのみ異常が起こっている事実はFig. 10の結果とも一致している。温度因子が電子の時間的ゆらぎと空間的な乱れの和であることを考えれば、直線的な減少は熱運動によるものであり、低温部での温度因子の増加は超格子の発生に伴う新たな空間的な電子雲の変調を反映したものと考えられる。ここでの解析からは、(2)のプロトンはO-O間のほぼ中央付近に位置することは主張できるが、脱プロトンによる影響もあり、O-O間にプロトンの二つのサイトがあるかどうかについては明確ではない。その内容を議論するには超格子を含めたより厳密な全構造解析を待たねばならないが、これに関して次のような興味深い赤外分光実

Fig. 11. Temperature dependence of anisotropic temperature factors for the O atom related with the hydrogen bond (2).

Fig. 12. Temperature dependence of the ir spectra of $[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ ($x = 0.7$) powder at ambient pressure.

験の結果がある。

Fig. 12に、赤外領域の吸収スペクトルの温度依存性を示した。超格子が見られる低温の温度領域で 3200 cm^{-1} 近傍に巾の広い吸収帯が観測される。この吸収帯は水素結合におけるプロトンの伸縮振動によるものと考えられるが、そのエネルギー位置から判断して、低温ではO-O間の距離が $2.59\text{ \AA}$ の(2)の水素結合によるものと考えられる。相転移以上の温度で超格子の消滅に伴い水素結合の伸縮振動が観測されなくなることは、この水素結合のプロトンが、3次元的な水素結合の秩序—無秩序転移に伴って、秩序状態でのO-H振動状態から頻繁にプロトン移動が生じる状態へ遷移したものと理解される。つまり、水素結合の融解である。

以上総括すると、 $[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ 錯体で観測された金属—絶縁体相転移は、D分子間に存在する水素結合におけるプロトンの運動が、遠くに離れたA分子積層上の電子の運動と連動していることに起因する。このような一見不思議と思えるような現象の裏には、次のような化学のからくりが隠れている。

ここでD分子として用いている $[\text{Pd}(\text{H}_{2.7}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]$ は、4.1節でのべたように、溶液中ではpHに応じて脱プロトンされ、その脱プロトン量に応じて分子の価数変化している。言い換えれば、Fig. 13に模式的に示したa軸方向の水素結合鎖の中では、c軸方向に積層しているA分子からの電荷補償があれ

Fig. 13. Schematic H-bonded crystal structure of $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{EDAG})(\text{HEDAG})]\text{TCNQ}$ ($x = 0.7$).

ば、溶液の中で起こるようなプロトン移動反応が金属相で頻繁に起こっているを示している。つまり、電荷移動相互作用を通じて、水素結合鎖のプロトンのゆらぎがTCNQ積層上の金属的なホールの運動と連動している描像が浮かび上がる。

このプロトンの長距離秩序を伴った秩序—無秩序相転移がプロトンの熱的あるいは量子的な運動によるものかについての明確な答えはないが、水素結合の融解によって金属状態が誘起されていることを考慮すれば、おそらく量子的なものと考えてよいと思われる。ここで述べた水素結合の融解と一次元分離積層構造における金属—絶縁体転移の連動はこれまでにない現象であり、今後、基礎物性の新たな展開のみならず、分子素子機能の開発を計る上で有用な知見を与えるものであると考えられる。また、このような連動現象が弱いシステムにおいては、一次元の電子物性を緻密に制御する手段としても用いることができるが、ここでは省略したので、文献を参照されたい[10]–[12]。

5. おわりに

本稿では、圧力下で初めて明らかにされた電子とプロトンの連動現象が、水素結合に関連した物性開発にどのように発展していったかを中心にして話を進めてきた。圧力の印加によって生じる結晶中の振動は、電場や磁場によるそれに比べて極端に大きい。しかも、簡単に、連続的に、高い解析精度で、極低温までの情報が得られる点で、物質探索のプロープとしての圧力実験は非常に価値の高いものである。特に、その結果を最近急速に進歩している合成化学の技術と知識に結びつけることができれば、さらに、その価値が増大することは間違いないところである。このような意味で何かのきっかけを与えることができればと思い、これまでの研究経過を

記した次第である。

謝辞

本稿で紹介した一連の研究は物理と化学の協力があって初めて成し得たものであり、化学的な立場から協力していただいた斉藤軍治氏(京大理学部)に感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] T. Mitani and T. Inabe: *Advances in spectroscopy*, VOL. 22, ed. by R. J. H. Clark and R. E. Hester, (John Wiley & Sons, 1993) P. 291 "Spectroscopy of proton and electron cooperation system".
- [2] T. Mitani, G. Saito, and H. Urayama: *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2299 (1988), "Cooperative phenomena associated with electron and proton transfer in quinhydrone charge-transfer crystal".
- [3] K. Nakasuji, T. Kitagawa, K. Okaniwa, T. Mitani: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1862–1864 (1991), "Exploration of new cooperative proton-electron transfer (PET) systems. First example of extended conjugated quinhydrone: 1,5-dihalo-2,6-naphthoquinhydrone".
- [4] 三谷洋興, 稲辺保, 岡本博: *応用物理*, **58**, 1014 (1989), "有機結晶における電子およびプロトン移動の制御".
- [5] 三谷洋興: *固体物理*, **30**, 147–156 (1995), "電子—プロトン結合系における新しい展開".
- [6] T. Mitani and H. Kitagawa: *Electrical and Related Properties of Organic Solids*, (Kluwer Academic, NATO ASI Series, Vol. 24, 1997) p. 12, "Electron-proton cooperation in 1-D metallic states".
- [7] 三谷洋興, 北川宏, 森井克行: *日本結晶学会誌*, **40**, 83–89 (1998), "水素結合と電子状態".
- [8] 十倉好紀: *日本結晶学会誌*, **30**, 49–59 (1995), "有機低次元半導体の光物性".
- [9] 菅原正, 待田智行: *固体物理*, **30**, 137–146 (1995), "プロトンダイナミックスを利用した低次元有機誘電体の設計".
- [10] H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, and M. Yamashita, "Photogeneration of solitons and polarons in 1-D halogen-bridged metal complexes", *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992).
- [11] 岡本博, 三谷洋興: *固体物理*, **28**, 407–421 (1993), "擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電子状態の制御と光物性—ソリトン、ポーラロンのダイナミックス—".
- [12] H. Okamoto, M. Yamashita, T. Mitani, and Y. Oka: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 861 (1998), "Conversion of excitons to spin-soliton pairs in quasi-one-dimensional halogen-bridged metal complexes".

[1999年10月27日受理]