

無重力環境下における有機金属結晶の成長

安西弘行<sup>A, D</sup> 中辻慎一<sup>A</sup> 長木英司<sup>B</sup> 荒井義人<sup>B</sup> 阿野良彬<sup>B</sup> 上林明夫<sup>C</sup>

- A. 姫路工業大学 理学部 物質科学科  
〒678-12 兵庫県赤穂郡上郡町金出地1479-1
- B. C. 石川島播磨重工業株式会社 宇宙利用開発部  
〒100 東京都千代田区丸の内1-6-2(東京中央ビル)
- C. 宇宙開発事業団 宇宙実験グループ  
〒305 茨城県つくば市千現2-1-1
- D. 電子技術総合研究所  
〒305 茨城県つくば市梅園1-1-4

1. 実験目標・意義

金属的性質を持った有機電荷移動錯体の結晶は有機合成金属(略して有機金属)<sup>1)</sup>と呼ばれているが、それらの固有の特徴を解明するためには良質な大型の結晶を得ることが不可欠である。熱対流や溶液の比重の不均一による沈降、浮上が抑制される微小重力環境を利用して、地上では得難い、格子欠陥や不純物の少ない、良質の大形の有機金属の結晶を理想的な拡散法<sup>2)</sup>を用いて育成するのがこの実験の目標である。

2. 飛行実験の概要

有機金属のモデルとしては室温、大気中で比較的安定なTetramethyltetrathiafulvalene(TMTTF)をドナーとし、Tetracyanoquinodimethan(TCNQ)をアクセプターとしたTMTTF-TCNQの結晶が選ばれた。軌道上の無重力状態でTMTTFとTCNQの両者を溶媒中で拡散により反応させ、小型セルと大型セルで結晶育成を行なった。小型セルではカメラによる結晶育成過程の観察、大型セルでは物性測定可能な結晶を得ることを目的としている。実験条件は以下の通りで、第1図にセルを模式的に示してあるが、大型セルも小型セルもA室にTMTTF、B室にTCNQ、C室にTTF-TCNQの飽和溶液と種結晶を入れて実験を行った。

実験条件:	小型セル	大型セル
アニソール(溶媒)	3.3±0.3g	221±10g
TMTTF	1.9±0.1mg	160±10mg
TCNQ	1.5±0.1mg	128±10mg
温度	About 25°C	About 25°C
結晶育成期間*	7時間30分	7日2時間59分

\*コック開放からコック閉鎖までの時間

### 3. 飛行実験の進行

軌道上では予定より1日飛行時間が伸びただけ大きい結晶の育成が期待できる。

### 4. 飛行実験の成果

#### 4. 1. 小型セル

結晶成長過程の記録は得られなかった。コックが閉じられた状態で地上に持ち帰られたセルの3室(A、B、C室)の溶液の色の差は充填時に比較して小さいことと全体に淡くなった様感じられた。種結晶は完全に消失していた。

#### 4. 2. 大型セル

結晶は全く得られなかった。各室の溶液の色は充填時の色に酷似していた。種結晶は充填時と全くと言って良い程同じ形状で一つも失われていなかった。

### 5. 結晶が得られなかった原因調査

拡散がどの程度進んでいたかは大型セル、小型セルのそれぞれのA、B、C室の溶液の吸収スペクトルからかなりの予測ができるはずなので、吸収スペクトルを測定することにした。

#### 5. 1. 吸収スペクトルの測定

測定はすべてアニソール溶液で行った。第2図、第3図はそれぞれ純粋なTMTTFとTCNQのスペクトルで、第4図はそれらから得られたTMTTF-TCNQの飽和溶液のスペクトルである。第5図は小型セルのA室、第6図はB室、第7図はC室の液をそれぞれをアニソールで10倍に希釈した溶液のスペクトルである。第8図、第10図は大型セルのA、及びC室の液をそれぞれアニソールで50倍に希釈した溶液の、第9図はB室の液を100倍に希釈した溶液のスペクトルである。

これらのスペクトルを比較すると(第2図、第5図、第8図)の組と(第3図、第6図、第9図)組はそれぞれほとんど同じパターンである。第4図と第10図とを比較するとほとんど等しいが、第4図と第7図を比較すると300~350nm付近のピークの位置と強度がかなり異なっている。

#### 5. 2. スペクトルの解析

##### 5. 2. 1. 小型セルについて

小型セルは2回実験が行われ、その結晶成長時間は全体で約15時間に及んでいるので、十分に拡散しているはずである。小型セルと大型セルの各室のスペクトルを比較すると小型セルのどの室の液の濃度も大型セルの1/10であった。

充填時の濃度は大型セルも小型セルも同じであるから、小型セルの場合の濃度が減少したことになる。その原因は次のような2点が考えられる。

- ① 生成した錯体が光照射で分解。
- ② ドナー、アクセプター、生成した錯体が器壁のどれかの材料に吸着された。

IML-1の結果では同型のセルを使用し、ほとんど同じ実験条件で中央のC室以外からは結晶が育成された形跡が無かった。多分、生成した目的物（有機超伝導体）の溶解度が小さいために、A室とB室とからドナーとアクセプターが供給されて、C室から目的物がA、B両室へはほとんど拡散しないために確認されなかったと考えられる。

小型セルの場合も同様と考えるならば、何等かの理由でA室とB室とから供給されたTMTTFとTCNQが反応してTMTTF-TCNQの結晶の育成とか、他のものに分解するとかして系の外に移らねばならない。一般に不対電子を持っている分子種はより不安定なので、生成したTMTTF-TCNQ（溶解している状態ではTMTTF<sup>+</sup>、TCNQ<sup>-</sup>）が撮影される時の光照により分解したものと予測される。まず、C室でのTMTTF<sup>+</sup>とTCNQ<sup>-</sup>が光の照射によって分解されると、それを補うために種結晶が溶解し、生成したTMTTF<sup>+</sup>とTCNQ<sup>-</sup>も分解する。その結果、次第に種結晶が溶解し、遂には消失した。一方、A室とB室とから拡散によって供給されたTMTTFとTCNQがC室で互いに反応して生成したTMTTF<sup>+</sup>とTCNQ<sup>-</sup>も光によって分解される。結局、全体として溶液の濃度が充填時の1/10に減少したものと予測され、①が最も有力な原因と思われる。これを補足するように、第7図の300~350 nm付近のスペクトルが第4図と異なっているのと、第6図のTCNQのピークの短波長側の縁が第3図より吸収があるのも分解で生成した生成物のためと考えられるからである。

#### 5. 2. 2. 大型セルについて

第2図、第3図に示すTMTTF、TCNQのそれぞれの濃度は $2.14 \times 10^{-5}$  mol/l及び $2.15 \times 10^{-5}$  M/lである。A、B室の充填時の濃度はどちらも $1.07 \times 10^{-2}$  mol/lで、測定にはA室の液を50倍、B室の液を100倍に希釈しているからその濃度はそれぞれ $2.14 \times 10^{-4}$  M/lと $1.07 \times 10^{-4}$  mol/lで第2図と第8図、第3図と第9図とをそれぞれ比較するとA、B室の濃度は充填時とほとんど変わらないことが明らかである。大型セルの場合は光の照射が全く無いこと、種結晶は充填時と大きさも形状も全く変わらないことから、何等かの理由でコックが開放されていなかったと考えるのが妥当であろう。

温度が一定ならば、溶質の拡散速度は一般に溶媒の粘性率の大きい方が遅く、拡散する溶質の分子量が大きい方が遅い。IML-1で使用したアセトンとアニソールの粘性率を1表から比較するとアニソールはアセトンの約3倍であるが、使用したドナー、アクセプターなどの分子量を比較すると $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はTMTTFの2倍以上で、アニソールの中のTMTTFやTCNQとアセトンの中の $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ や $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の拡散速度は余り変わらないものと考えられる。地上の実験観察では $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ や $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の方がむしろ拡散速度は遅かったので粘性の影響は考える必要が無いと判断すべきである。

小型セルのC室の種結晶の消失と濃度の著しい減少を同時に説明するためには、どうしてもA、B両室からTMTTF、TCNQが拡散したと考えないわけには行かない。一方、大型セルのそれぞれの室の溶液の濃度とスペクトルの比較からコックは開いていなかったと判断せざるを得ない。

このように大型セルと小型セルのどちらからも結晶が得られなかったが、その原因は全く別であることが推定できた。

## 6. 今回の実験の反省

TMTTF-TCNQ錯体の溶液中でのイオン状態のTMTTF<sup>+</sup>、TCNQ<sup>-</sup>は光（特に紫外線）に比対して較的不安定であることは全く予想していなかった。また、IML-1の有機超伝導体の結晶育成<sup>3)</sup>は成功しているが、結晶成長セルのコックの開閉は十分確実に確認できるように改良し、不確実性が伴わないようにすべきである。以上、あらゆる可能性を考慮して対策を練るべきであったと反省している。

## 7. 今後の対策について

今回の実験では有機金属の結晶生長だけが目的ではなく、地上では得られない無重力下で育成された結晶の物性を評価するのも目的だったはずである。原因が何であれ、今回の実験は大型セルの結晶育成については行われなかったのに等しいと判断される。有機金属の結晶育成は再度チャレンジすべきであることを要望する。

## 8. 謝辞

この研究を進めるに当たってNASA及びNASDAの方々、IHIの方々、電子技術総合研究所極限技術部宇宙技術研究室工藤 勲室長及び研究室の皆様にも多大な御協力、御援助頂いたことに心から感謝いたします。

## 9. 参考文献

- 1) 徳本 圓, 村田恵三, 木下信盛, 阪東 寛, 安西弘行, 田中康資, 黒田新一, 大柳宏之, 徳本洋志, 梶村皓二, 石黒武彦: 電総研彙報, 56(1992) 415.
- 2) 安西弘行, 守谷哲郎, 野崎 健, 宇加地孝志, 齊藤軍治: 電総研彙報, 47 (1983)1000.
- 3) 安西弘行, 山崎愛子, 山本精一郎, 長木英司, 荒井義人, 阿野良彬, 上林明夫, 萩谷健治, 大政正明, 村田恵三, 木下信盛, 徳本 圓, 根岸 明: マイクログラフィティー応用学会に投稿中.

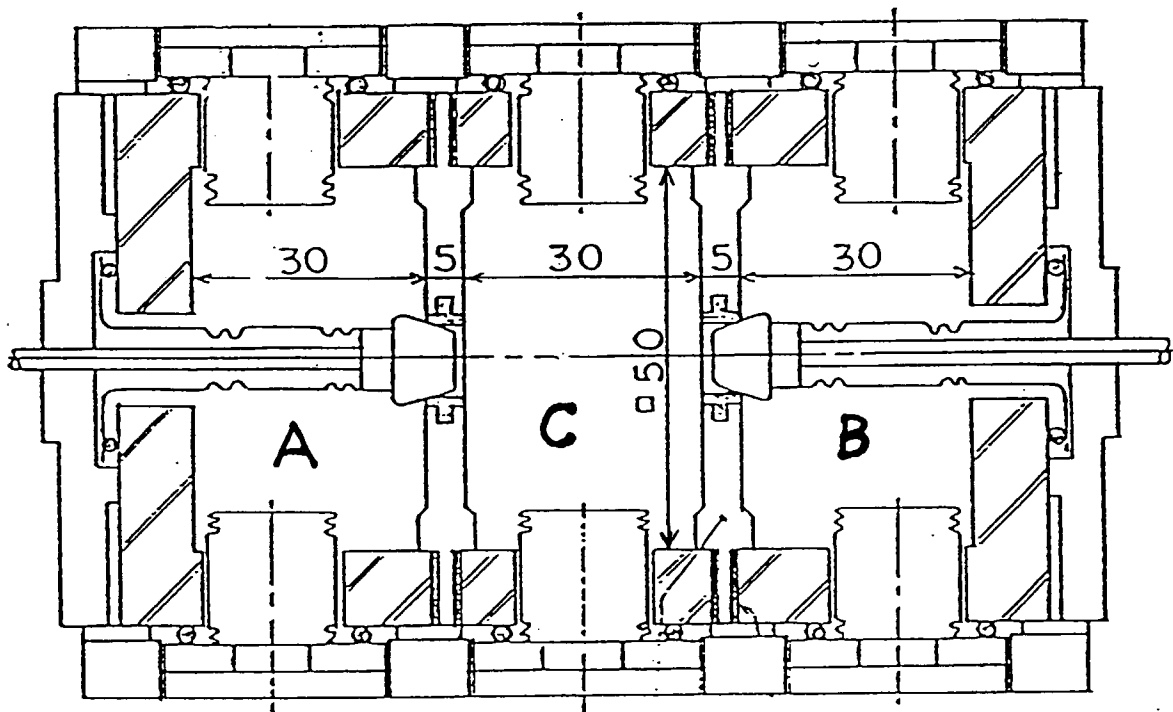
## 図の説明

- 第1図 大型セル及び小型セルの構造
- 第2図 TMTTFの吸収スペクトル  
溶媒: アニソール, 濃度:  $2.14 \times 10^{-5}$  mol/l
- 第3図 TCNQのの吸収スペクトル  
溶媒: アニソール, 濃度:  $2.15 \times 10^{-5}$  mol/l
- 第4図 TMTTF-TCNQの吸収スペクトル  
溶媒: アニソール, 濃度: 飽和溶液
- 第5図 小型セルのA室の液の吸収スペクトル  
濃度: アニソールで10倍に希釈
- 第6図 小型セルのB室の液の吸収スペクトル  
濃度: アニソールで10倍に希釈

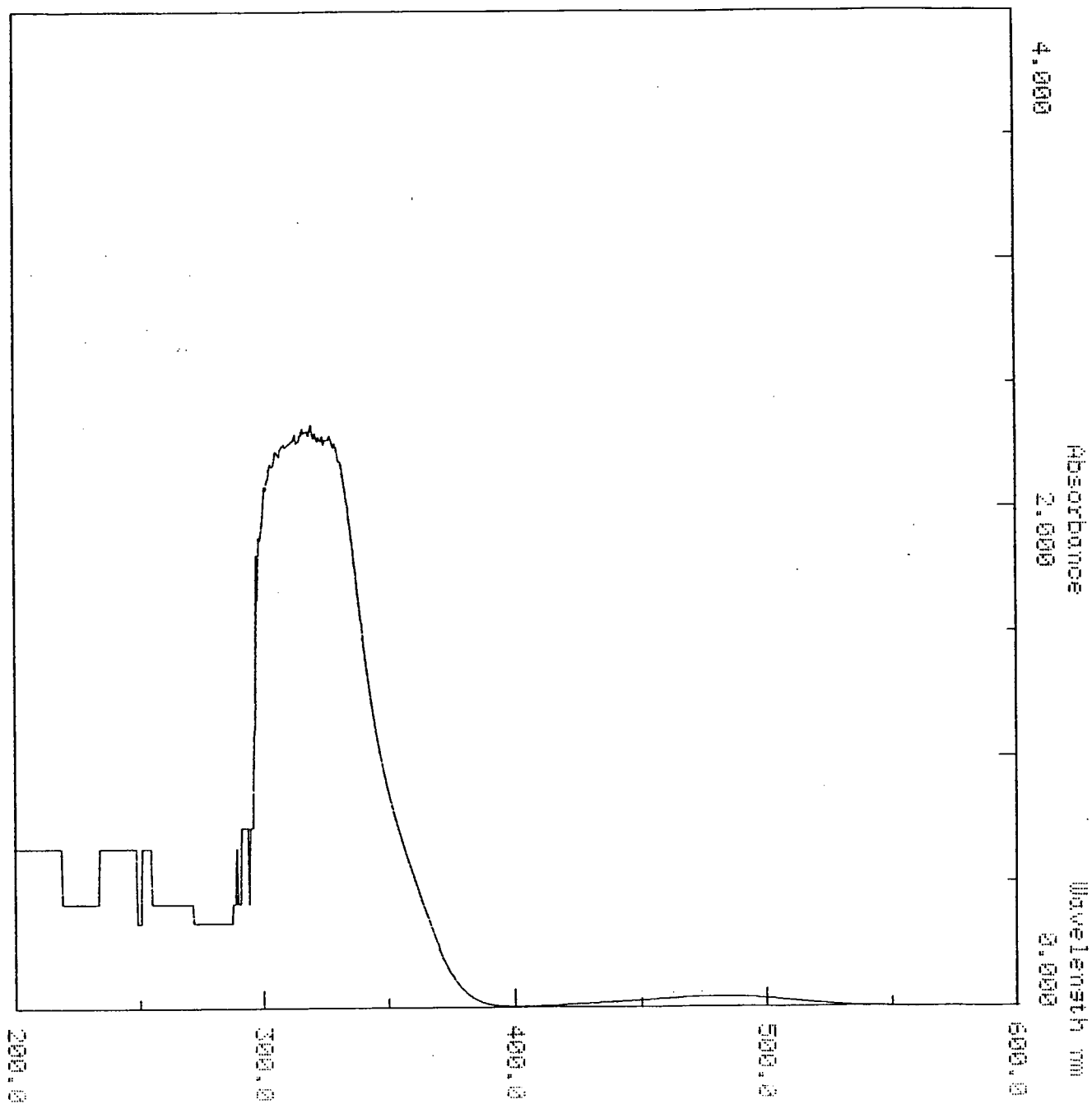
- 第7図 小型セルのC室の液の吸収スペクトル  
濃度：アニソールで10倍に希釈
- 第8図 大型セルのA室の液の吸収スペクトル  
濃度：アニソールで50倍に希釈
- 第9図 大型セルのB室の液の吸収スペクトル  
濃度：アニソールで100倍に希釈
- 第10図 大型セルのC室の液の吸収スペクトル  
濃度：アニソールで50倍に希釈

第1表 溶媒の粘性とドナー及びアクセプターの化学量

	粘性率 ( $\eta/Pm$ , 20 °C)
アセトン	0.322
アニソール	1.060
	化学量
TMTTF	260
TCNQ	204
(TTF) <sub>3</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	787
Bu <sub>4</sub> N[Ni(dmit) <sub>2</sub> ]	694



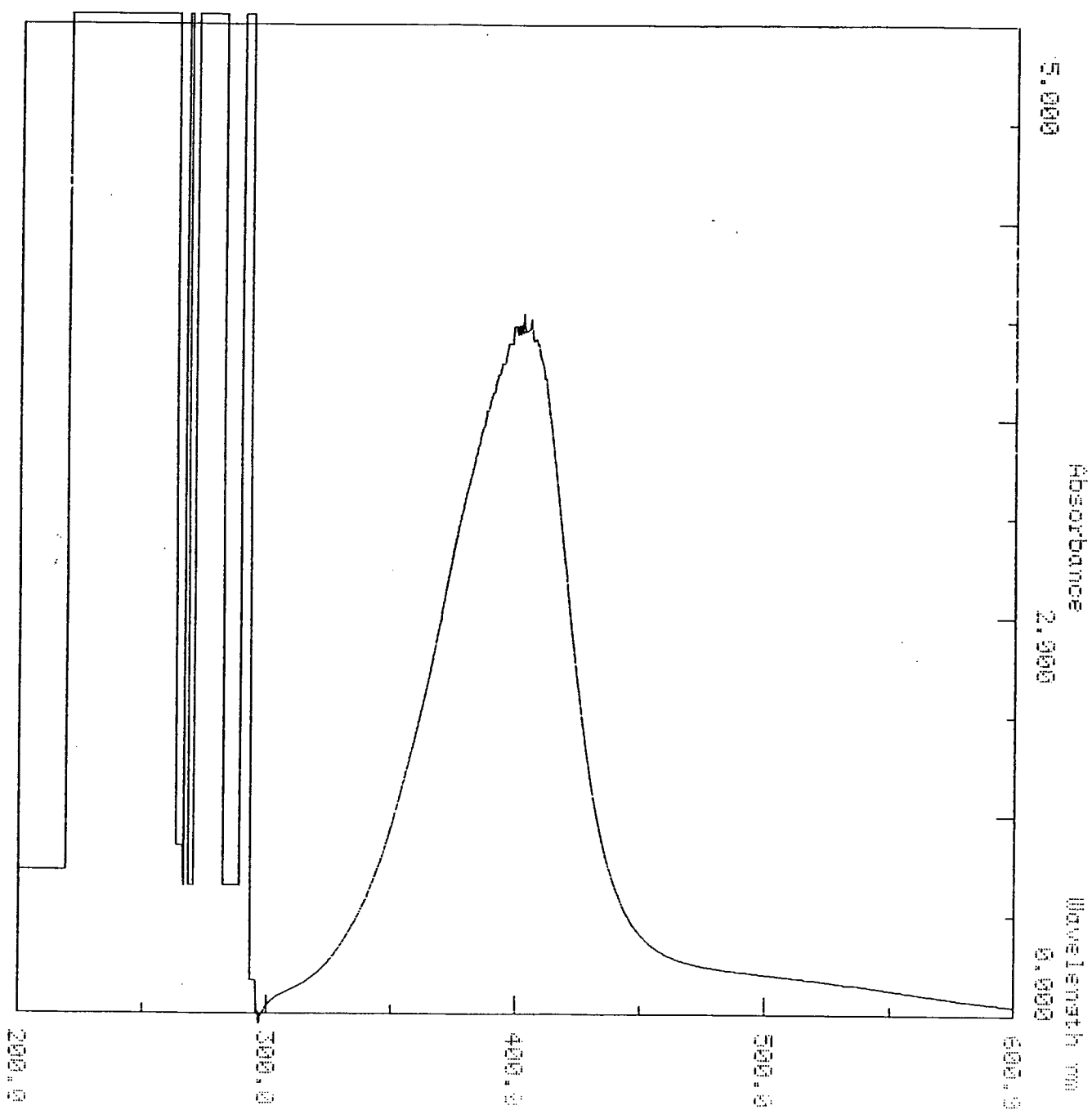
第1図 大型セル及び小型セルの構造



第 2 図 TMTTFの吸収スペクトル

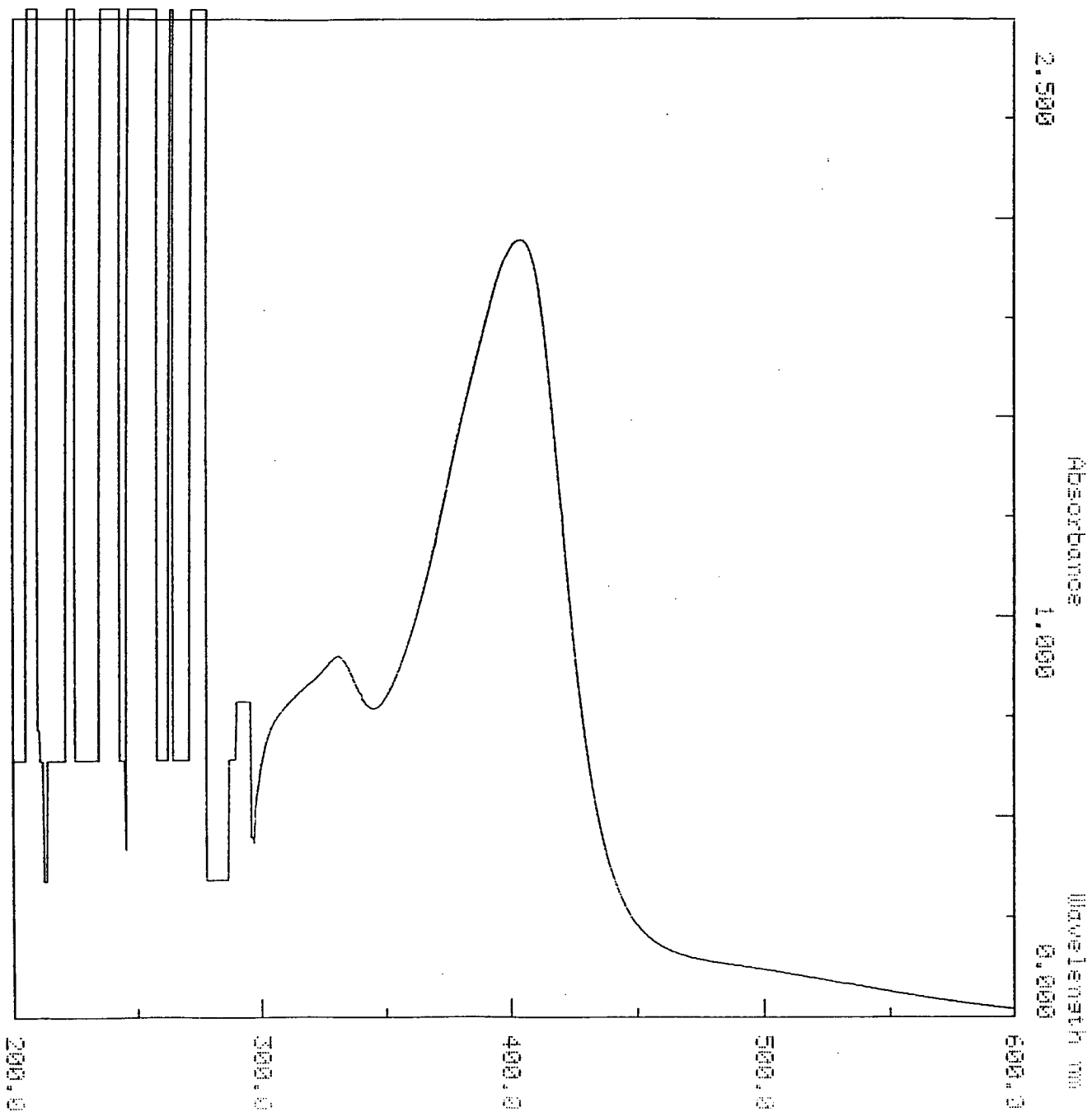
溶媒：アニソール， 濃度： $2.14 \times 10^{-5}$  mol/l



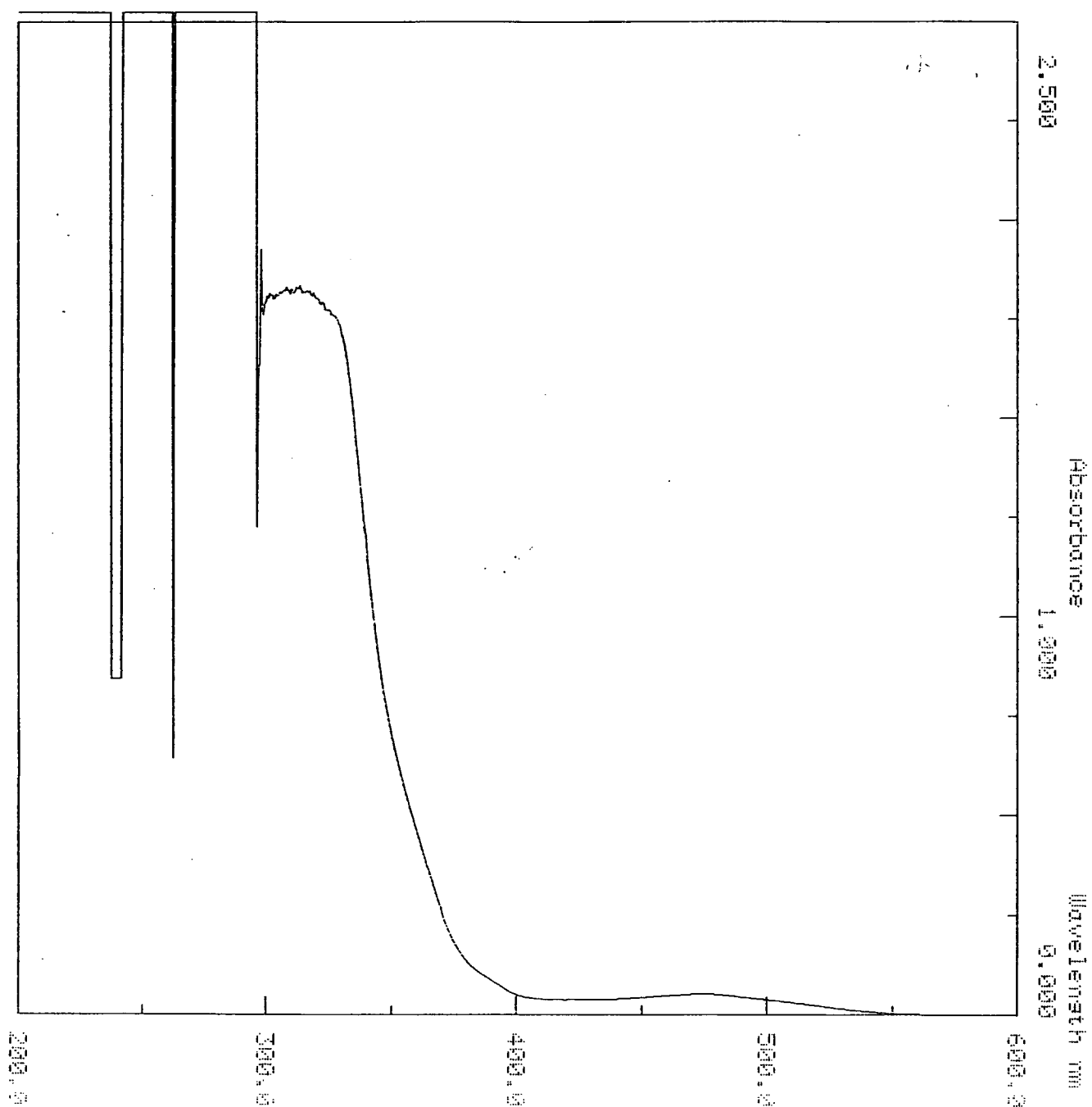


第3図 TCNQのの吸収スペクトル

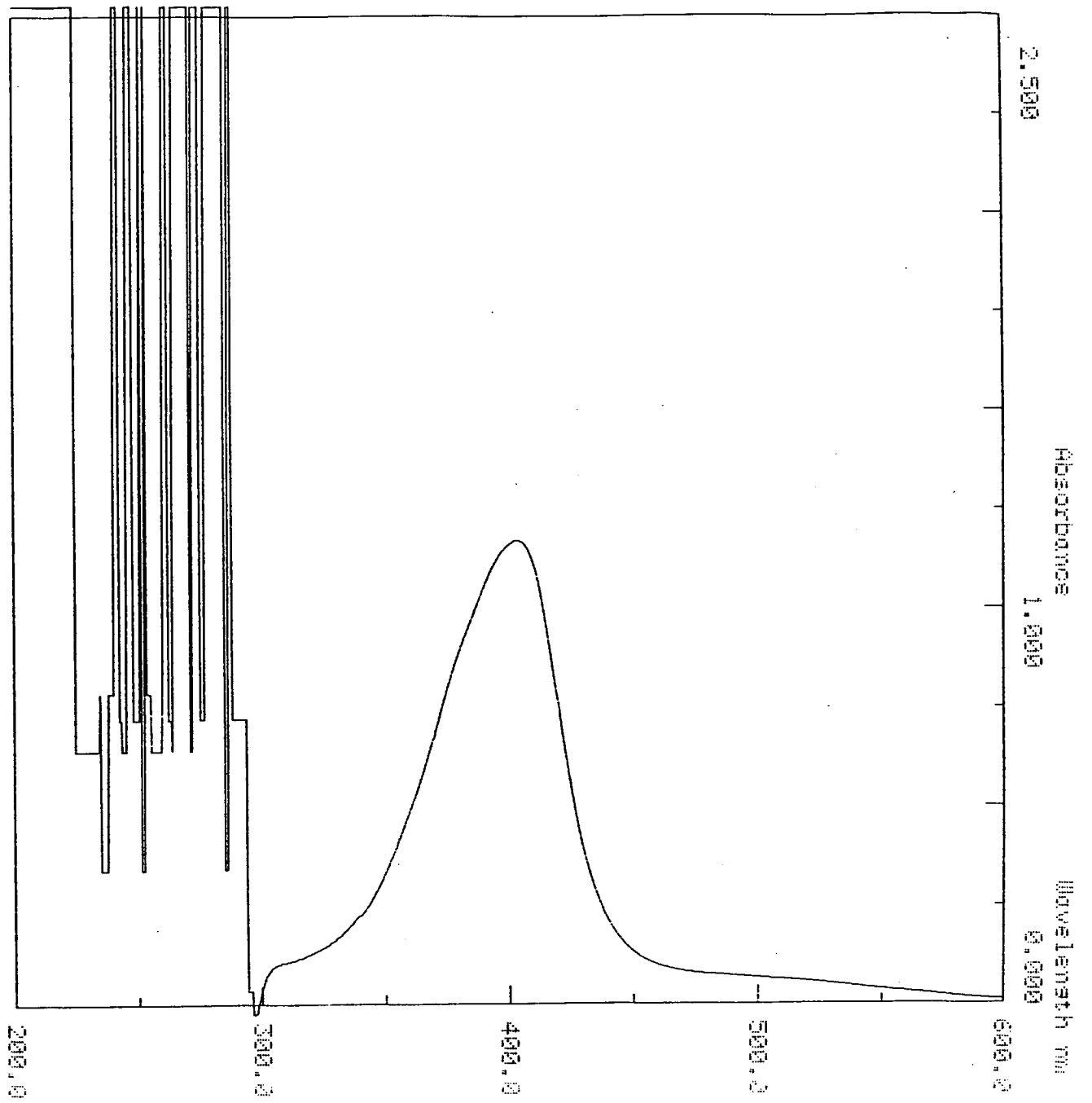
溶媒：アニソール， 濃度： $2.15 \times 10^{-5}$  mol/l



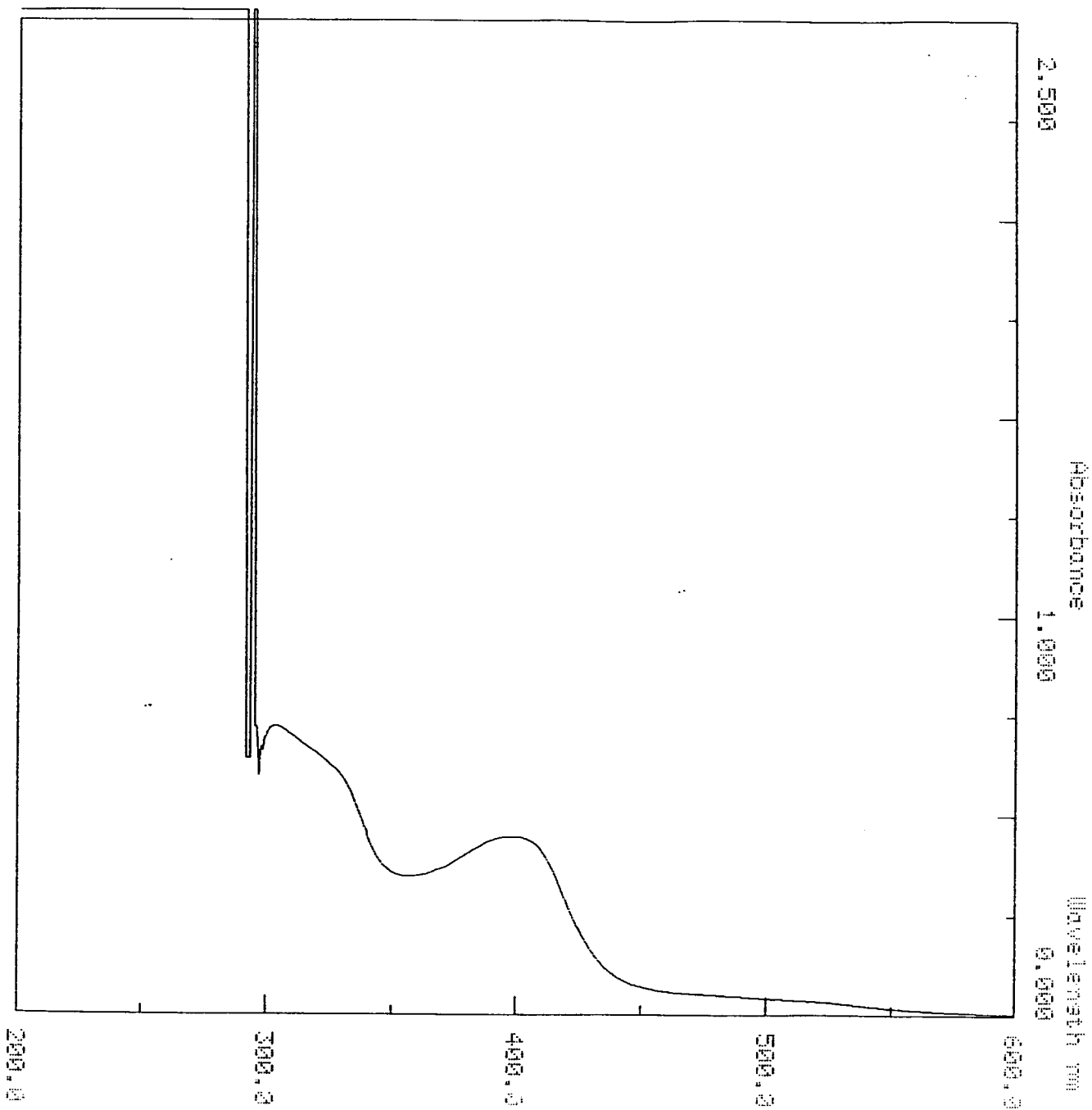
第4図 TMTF-TCNQの吸収スペクトル  
 溶媒：アニソール， 濃度：飽和溶液



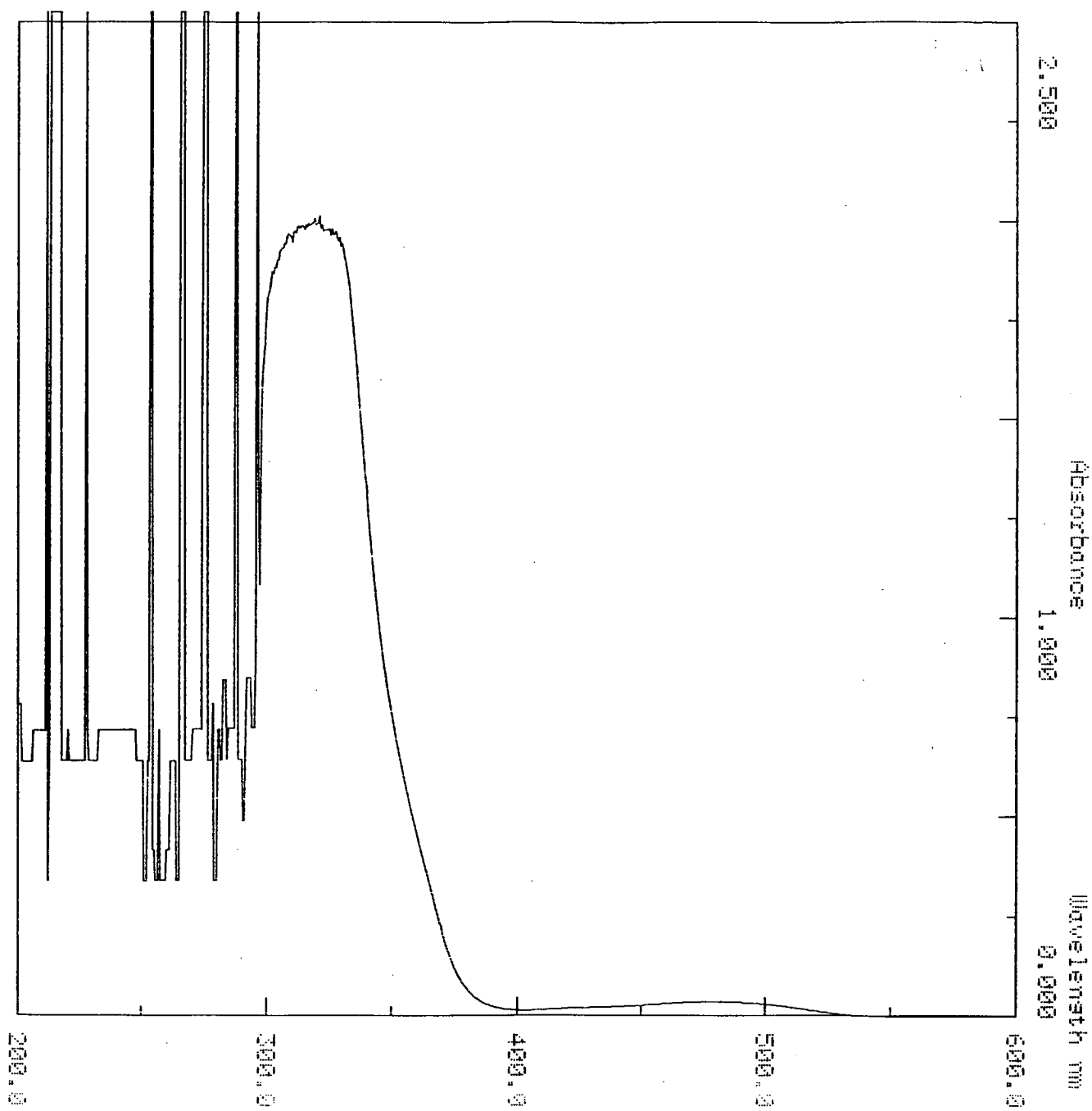
第 5 図 小型セルの A 室の液の吸収スペクトル  
 濃度：アニソールで10倍に希釈



第6図 小型セルのB室の液の吸収スペクトル  
 濃度：アニソールで10倍に希釈

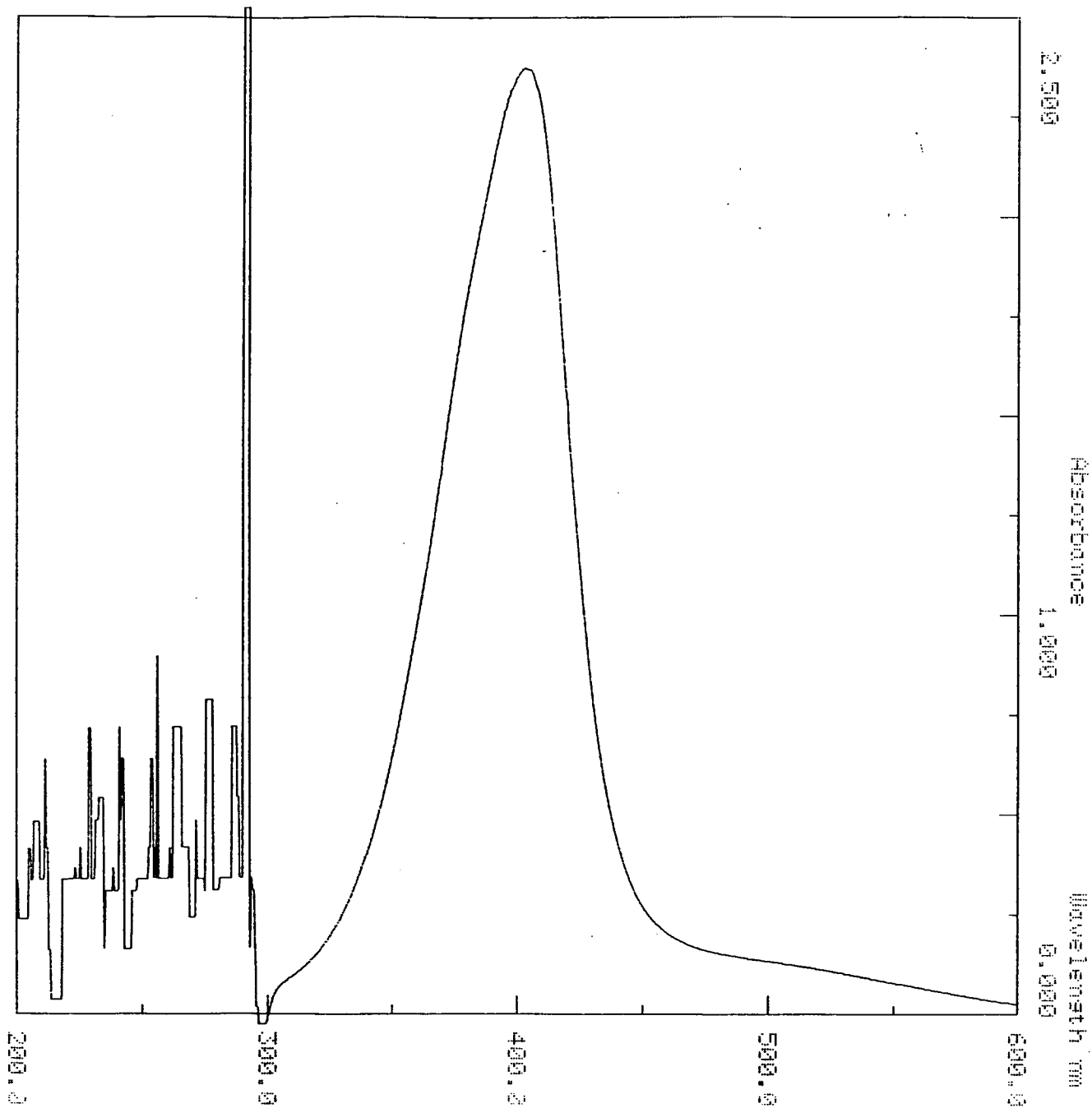


第7図 小型セルのC室の液の吸収スペクトル  
 濃度：アニソールで10倍に希釈

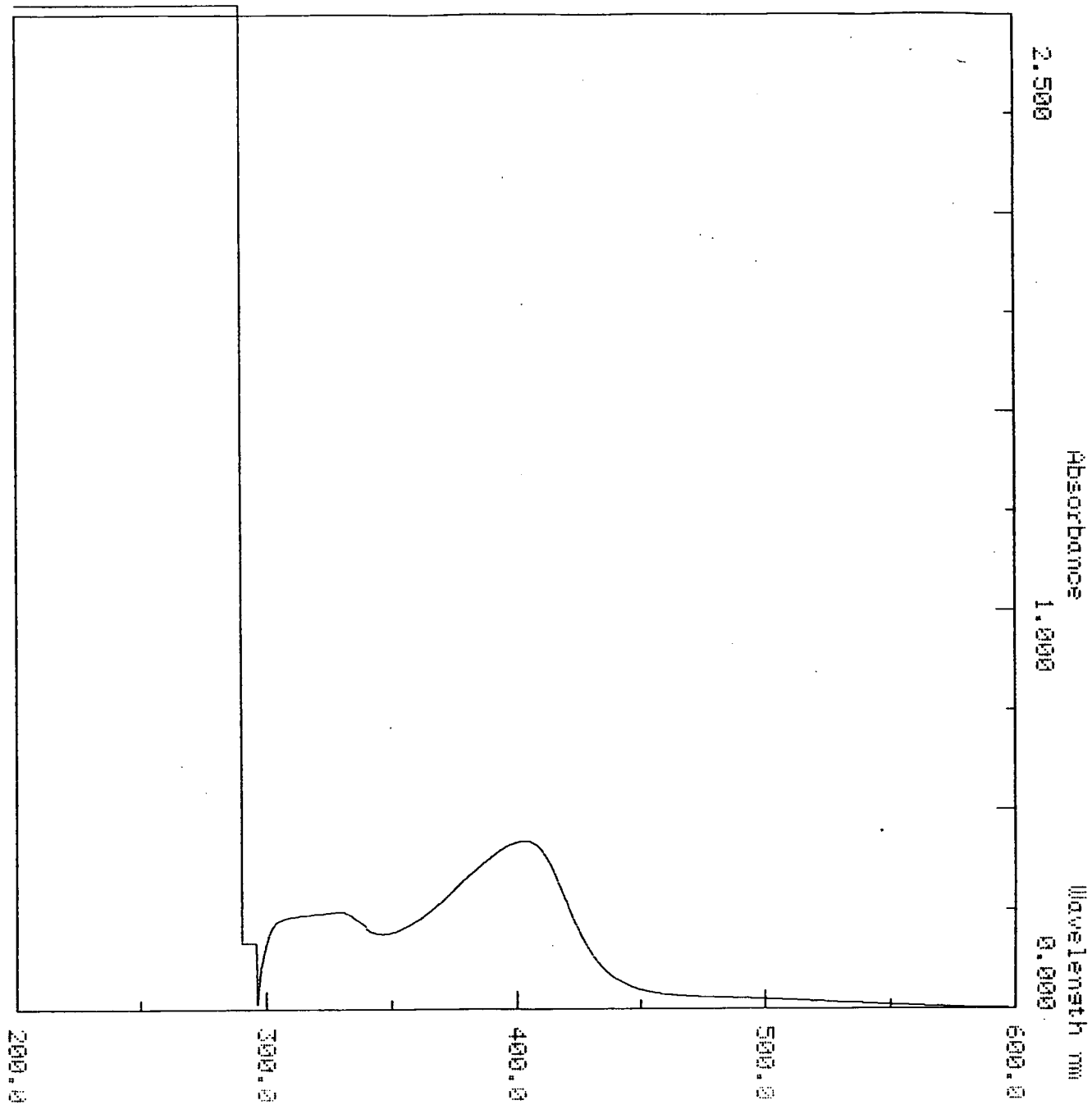


第 8 図 大型セルの A 室の液の吸収スペクトル

濃度：アニソールで 50 倍に希釈



第9図 大型セルのB室の液の吸収スペクトル  
 濃度：アニソールで100倍に希釈



第 1 0 図 大型セルの C 室の液の吸収スペクトル  
濃度：アニソールで 50 倍に希釈