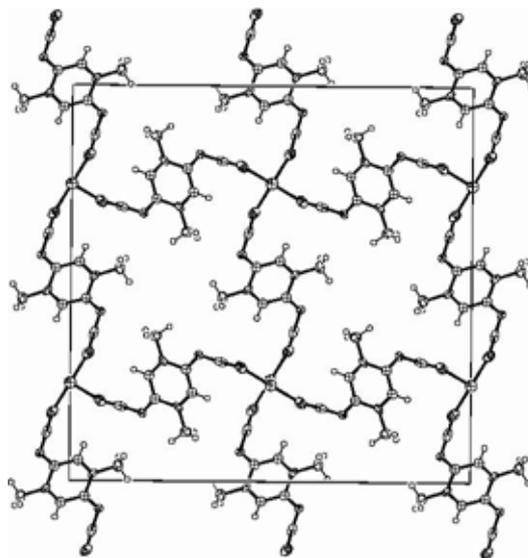


DX-DCNQI 銀塩の光照射による物性変化

(北大院理¹、北大創成²、北大触媒セ³、CREST⁴)柿崎 啓宏¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹、宮本 剛志³、新美 大伸⁴、朝倉 清高³

[導入] 有機 π アクセプターである 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinonediimine(DMe-DCNQI)と銀イオンからなる電荷移動錯体 $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$ は、一次元電気伝導体としてよく研究されている。当研究室ではこの錯体に可視・紫外光を一定時間照射した後の電気伝導性の定性的変化や、それに伴う各種固体物性の変化について検討している。これまでの研究から、 $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$ に可視・紫外光を照射すると、照射条件によって様々な生成物を与えることがわかっている。また、この錯体は加熱によってアモルファス相へと変化する。置換基をハロゲンに換えた $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$ [X = Cl, Br, I]を用いたところ、加熱後のアモルファス相は DMe 体のそれとは異なる組成比を持った物質に変化することがわかった。この相のキャラクタリゼーション、および紫外光照射による、DX 体の磁化率の変化を測定した。

[実験] 1,4-dimethoxybenzene、2,5-dihalo-1,4-benzoquinone から合成した各 DX-DCNQI と AgNO_3 を CH_3CN に溶解し、その溶液中に Ag wire を沈め、-30 で数日間静置するという手法により、 $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$ の黒色針状晶を得た。得られた $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$ について X 線回折による単結晶構造解析を行った。全て同形で $I4_1/a$ の空間群であった。DCl : $a = 22.35(2)$ 、 $c = 3.765(2)$ 、 $V = 1880(2)$ ³、 $R_w = 8.61\%$; DBr : $a = 22.39(2)$ 、 $c = 3.868(2)$ 、 $V = 1939(2)$ ³、 $R_w = 12.49\%$; DI : $a = 22.46(2)$ 、 $c = 4.074(2)$ 、 $V = 2055(2)$ ³、 $R_w = 10.89\%$ 。 $\text{Ag}(\text{DI-DCNQI})_2$ については格子定数のみ報告^[1]があり、よく一致した。この $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$ を乳鉢で磨り潰して、薬包紙の上に薄く広げ、室温・空气中で可視・紫外光を照射した。光源には 100 W Xe ランプ(240 λ 360 nm ; 試料温度 < 30)を用いた。光照射後の試料について、磁化率の温度依存性の測定を行った。

Fig. 1 $\text{Ag}(\text{DX-DCNQI})_2$ の結晶構造

[結果と考察] X-Ray Diffraction(XRD)-Differential Scanning Calorimetry(DSC)によって測定した、 $\text{Ag}(\text{DCl-DCNQI})_2$ の加熱による結晶構造の変化を次頁 Fig. 2 に示す。発熱ピーク直前の 143 (XRD グラフ中、青線)までは、 $\text{Ag}(\text{DCl-DCNQI})_2$ の結晶構造が残っている。発熱ピーク直後 170 (XRD グラフ中、紫線)では $\text{Ag}(\text{DCl-DCNQI})_2$ 由来のピークが突然消失し、アモルファス化が起きている。それと同時に、 AgCl の結晶が生成していることがわかった。また、このアモルファス化によるエンタルピー変化は 108 kJ/mol であった。Thermo Gravimetry(TG)による測定から、この時、6.04%の質量減少があることを確認した。373 付近(XRD グラフ中、黒線)から AgCl 由来のピークが消失する。(38°、44° 付近のピークは下地に用いた Al 由来のもの。)

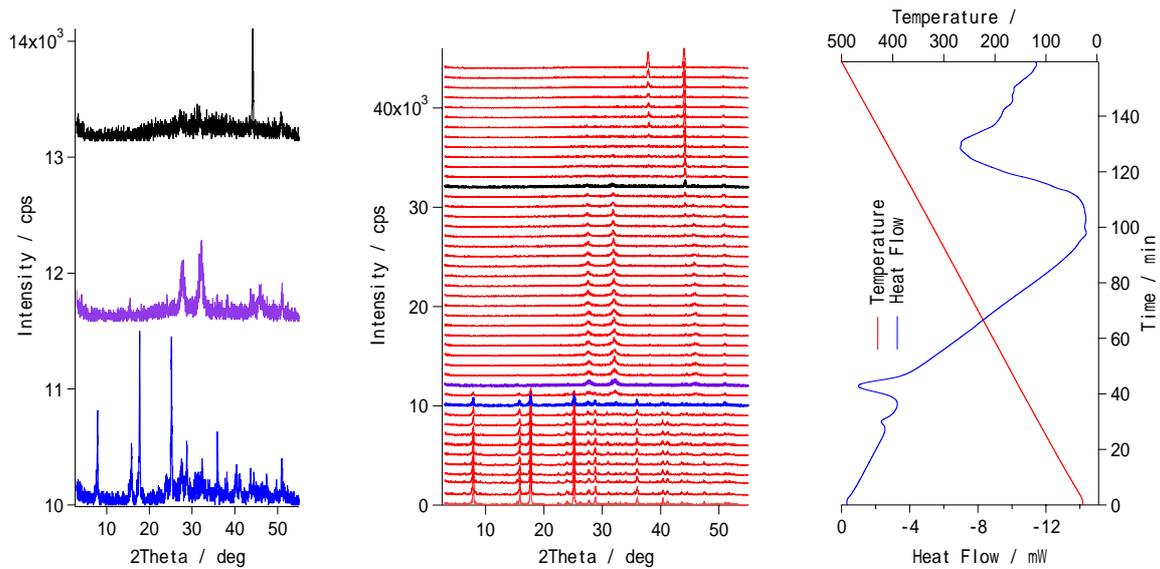


Fig. 2 加熱時における Ag(DCl-DCNQI)₂ の結晶構造変化(回折強度は測定温度毎にシフトさせて表示している。)

Mass Spectrometry(アプライドバイオシステムズ、Voyager-DE STR-H)によって、24 時間紫外光を照射した Ag(DCl-DCNQI)₂ の組成を確認した。照射前後において明確な違いはみられず、照射後も化学的分解や変質は起こっていないと考えられる。Table 1 に主なピークとその帰属を示す。

Table 1 Ag(DCl-DCNQI)₂ の MS

neutral		pristine		24hours					
negative		negative		positive		negative	positive		
225	DCI-DCNQI	225	DCI-DCNQI	108	Ag	225	DCI-DCNQI	108	Ag
		558	Ag(DCl-DCNQI) ₂	225	DCI-DCNQI	558	Ag(DCl-DCNQI) ₂	225	DCI-DCNQI

SQUID によって測定した、紫外光照射前後での Ag(DCl-DCNQI)₂ の磁化率の温度依存性の変化を Fig. 3 に示す。未照射の Ag(DCl-DCNQI)₂ の磁化率は報告^[2]に一致した。光照射後は、照射時間の増加に伴って高温領域での磁化率が低下した。また、60 K以下の領域で FC と ZFC に明確な差が確認された。尚、上記 MS の結果より、24 時間照射後の試料において化学組成は保たれていると考えられる。この ZFC でピークを取る温度は、照射時間と共に高温側にシフトしている。酸素の挙動とも合わないため、この差を引き起こす起源を調べている。また、紫外光の照射によって加熱時同様のアモルファス化が起きるのか、紫外光照射の影響と加熱による影響の関連性について考察する。

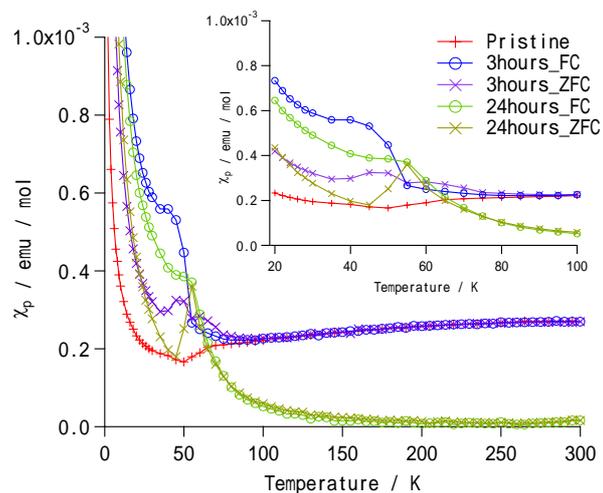


Fig. 3 Ag(DCl-DCNQI)₂ の磁化率の温度依存性

[1] K. Hiraki and K. Kanoda, *Physical Review B*, 54, (1996), 17276

[2] K. Hiraki, S. Suzuki and T. Takahashi, *Synth. Met.* 133-134, (2003), 419-420