

3P019

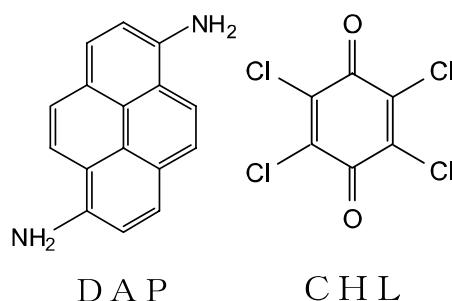
1,6-ジアミノピレンをドナー分子とする電荷移動錯体の導電挙動

(北大院・理) 安藤 亮太, 稲辺 保

<序論>

電荷移動錯体の電気伝導性は、ドナー・アクセプター間の電荷移動の度合いや結晶中の積層様式から一般に論じることができる。まず電荷移動の度合いについては部分的なイオン化を実現する必要がある。次に積層様式について、ドナー・アクセプターが交互に積み重なる交互積層型と、それぞれ独立して積み重なる分離積層型の2つが挙げられるが、分離積層型のほうが部分的なイオン化によりできた電荷がカラム内で自由に動けるために導電性は高く、ドナーとアクセプターが対になる交互積層では全体としての電荷の移動が妨げられてしまう。

今回主に取り上げる錯体は、ドナー分子に1,6-ジアミノピレン(以下 DAP)、アクセプター分子にクロラニル(以下 CHL)を用いたものである。この錯体についてはいくつかの興味深い報告がある。この錯体には 体、 体という2種の多形があり(図 1)、いずれも基底状態において中性で交互積層の構造を取っていることが明らかになっている。



体に関しては上述の一般則のとおり導電性は低いが、問題になるのは 体である。初期状態では2者間に大きな差異は無いものの、結晶の粉碎もしくは加熱により、 体についてのみ6~8桁もの比抵抗値の低下が観測される。結果として得られる低抵抗物質は、中性交互積層の結晶としては類を見ないほど高い導電性を有しているが、少なくとも単結晶 X 線回折実験では初期状態と構造に変化が無いことがわかっている。

また、 体結晶表面を空气中でアセトンなどの極性溶媒蒸気に曝すことでも同様のスケールの低抵抗化が起こることが見出されている。

この -DAP-CHL の低抵抗化機構について未だ完全な解明はなされておらず、その機構を探るのが本研究の目的である。

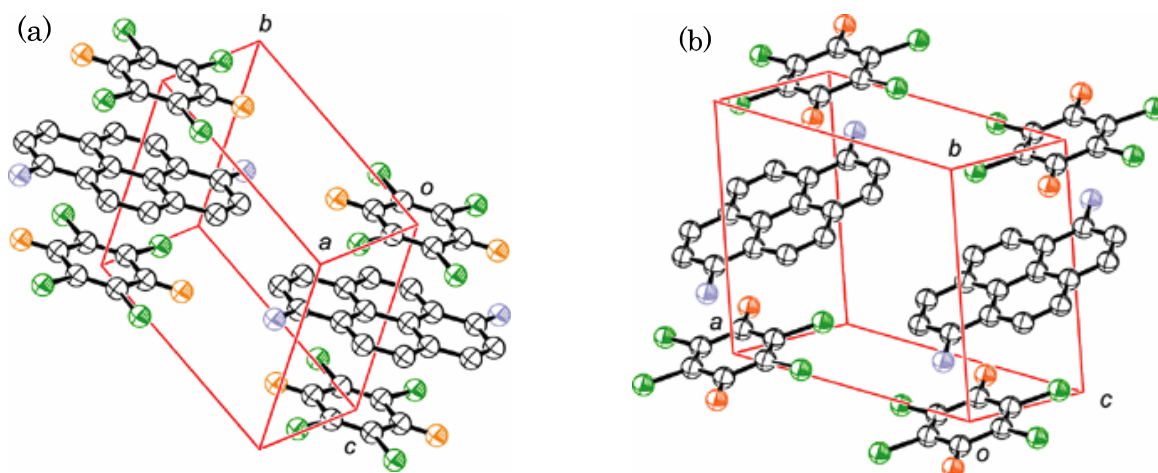


図 1. DAP-CHL 錯体、各多形の結晶構造 (a) -DAP-CHL、(b) -DAP-CHL

< 実験方針 >

以下の 2 つの理由により、この錯体での抵抗化は表面のみに起こっているものではないか、と推察される。

-DAP-CHL について、加熱しながらその ESR を測定すると、低抵抗化を起こす温度においてシグナル強度の増加が見られており、結晶内の常磁性成分、すなわちイオン性成分が増加したことが示された。しかしその常磁性分量は、バルクに対して数%である。

アセトン蒸気に曝した後の結晶表面を観察した結果、初期状態では見られない変質が確認されている。一方、XRD による内部の結晶構造は低抵抗化後でも変わらないことから、表面のみがイオン化して導電に寄与していると考えられる。

これを検証するために、結晶をヨウ素蒸気に曝す試みを行った。強い酸化剤であるヨウ素は表面付近の電子のみを引き抜くであろうと考えられる。もし 体の低抵抗化に表面の DAP の酸化が主に寄与しているのであれば、同様の変化がヨウ素蒸気によっても観測できると期待される。

また、アセトン曝露について過去に調べられたのは空気中での低抵抗化であった。そこで今回、酸素や水分などの空気中成分が低抵抗と関連している可能性について調べるため、真空中でも同様の実験を試みた。

これら一連の実験を行うために、錯体の 2 種の多形である 体、 体の単結晶を既報に従い準備し、またドナーである DAP の単結晶も昇華法によって作成した。

< 実験結果および考察 >

まずヨウ素蒸気添加の実験の結果を図 2 に示す。初期抵抗こそ違うものの 体 体ともに同様の抵抗変化を示しており、 体の特異性は現れていない。また加熱や粉碎などによる抵抗変化に比べて変化量も少なく、DAP のみの結晶との差も無い。従って、単純な表面酸化と 体の特殊な低抵抗は直接結びつかないことがわかる。

次に真空中でアセトン蒸気にさらしたときの抵抗値変化を図 3 に示す。空気中での結果と同様に

体では際立った変化は観測されず、DAP 結晶においても抵抗値変化は見られなかった。しかし 体のみ大きな抵抗値低下が認められ、酸素など空気中分子の寄与は、この低抵抗化に無関係であることが分かった。

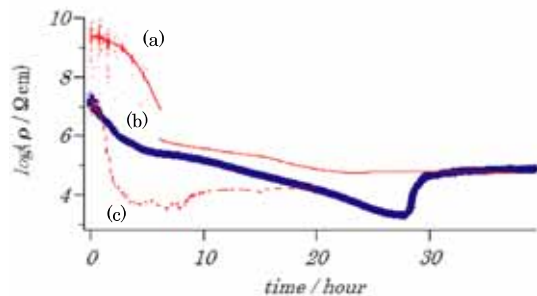


図 2.ヨウ素蒸気曝露による比抵抗変化
(a) -DAP-CHL、(b) -DAP-CHL
(c) DAP

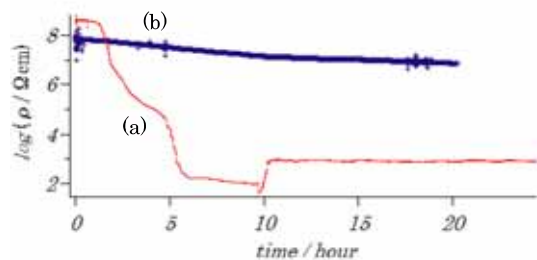


図 3.アセトン蒸気曝露による比抵抗変化
(a) -DAP-CHL、(b) -DAP-CHL

ヨウ素蒸気によって 体の低抵抗状態が現れなかったことから、低抵抗化には CHL も重要な役割を果たしていることがわかる。また 体のみが低抵抗状態になることから、 体と 体の結晶構造(DAPとCHLの相対配置)の差(図 1)が決定的な影響を与えているのは間違いない。そこで、この 体での低抵抗化とその結晶構造との関連を探るため、類似分子の錯体結晶について、同様のアセトン曝露実験を行っており、その詳細は当日発表する予定である。