

4P019

マクロサイクリック bis-TTF 電荷移動錯体の薄膜および結晶状態における電子構造 (北大院環境科学¹, 北大電子研², CREST³)

遠藤 格¹, 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行^{1,2,3}, 中村 貴義^{1,2,3}

【緒言】

我々は、電子活性な π 電子系をもつ TTF に両親媒性を付与することで、電気伝導性および磁性を有するソフトマテリアルが作製できることを報告してきた。これまで、マクロサイクリック bis-TTF 誘導体(1a)と F₄-TCNQ(2a)あるいは Br₂-TCNQ(2b)との電荷移動錯体 LB 膜の作製を行い、AFM での表面構造観察から、両 LB 膜ともに均一な薄膜構造を形成すること、更に電子スペクトルの結果から 1a-2a では完全電荷移動状態、1a-2b は部分電荷移動状態にあることを明らかにしてきた。今回、キャスト膜を作製し、1a-2b キャスト膜が LB 膜とは異なる電子状態にあることを見いだした。キャスト膜のナノ構造および物性を、LB 膜および単結晶との比較から検討したので報告する。

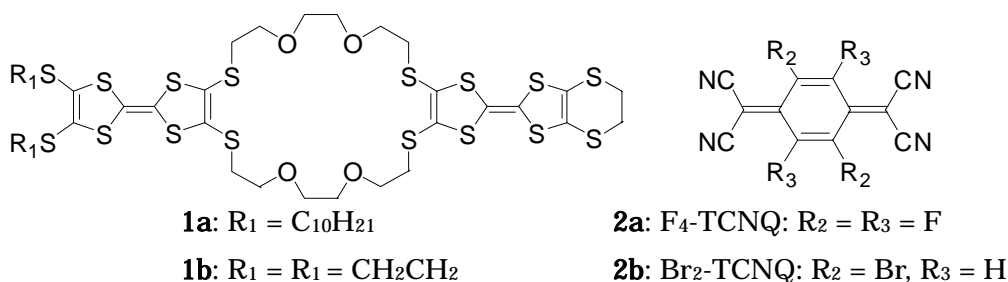


図 1. マクロサイクリック bis-TTF 誘導体(1a, 1b)と TCNQ 誘導体(2a, 2b)

【実験方法】

1b-2a および 1b-2b の結晶は、混合法で作製した。ドナー分子 1a とアクセプター分子 2a あるいは 2b をクロロホルム-アセトニトリル 8 : 2 混合溶媒に 1 : 2 の混合比で溶解 (1 mM) し、基板へ滴下してキャスト膜を作製した。AFM 測定ではマイカ基板、UV スペクトル測定では石英基板、IR スペクトル測定では CaF₂ 基板を用いた。

【実験結果及び考察】

1 と 2 のドナー性およびアクセプター性を見積もるためにジクロロエタン中で CV 測定を行った。ドナー分子 1a および 1b の第一酸化電位はそれぞれ +0.58 V、+0.59 V とほぼ同じ値を示し、ドナー性は TTF より低く、BEDT-TTF よりも高かった。TCNQ 誘導体 2a および 2b の第一還元電位はそれぞれ +0.75 V、+0.56 V であった。酸化還元電位の差 ($E = E_{1/2}(D) - E_{1/2}(A)$) から、錯体の電子状態を予測した。結晶構造が交互積層構造である場合、 $E < 0.17$ V で完全電荷移動錯体、 $E > 0.17$ V で中性錯体を与えることが Torrance らにより報告されている。一方、分離積層構造をとる結晶では、ドナー分子とアクセプター分子の酸化還元電位の差 (E) が -0.02 V

$E = +0.34$ V の間にあるとき、部分電荷移動錯体が得られることが斉藤らにより報告されている。これらの条件から 1-2a ($E = -0.16$ V) および 1-2b ($E = +0.03$ V) は、交互積層構造を有するときに完全電荷移動状態になると考えられる。一方、分離積層構造をとる場合、1-2a は、

完全電荷移動状態、1-2b は部分電荷移動状態と予測できる。

1b-2a 単結晶の結晶構造を図 2 に示す。ドナー分子 1b とアクセプター分子 2a は、それぞれカラム構造を形成して分離積層構造をとり、1b は、Z 型分子内ダイマーを形成していた。また分子間相互作用 t_2 、 t_3 により 1b のエチレンジチオ基が ab 面内における二次元的な相互作用を実現するのに有効に働いていた。一方アクセプター分子 2a 間に、強い相互作用 (t_4) が存在し、ダイマーが形成していた。1b-2a の単結晶は完全電荷移動状態にあることが、電子スペクトルから判明したので (次項参照) 1a-2 からなる薄膜中でも錯体が分離積層構造を取る場合、アクセプターが 2a のときは完全電荷移動状態、2b のときは部分電荷移動状態を与えることが期待される。

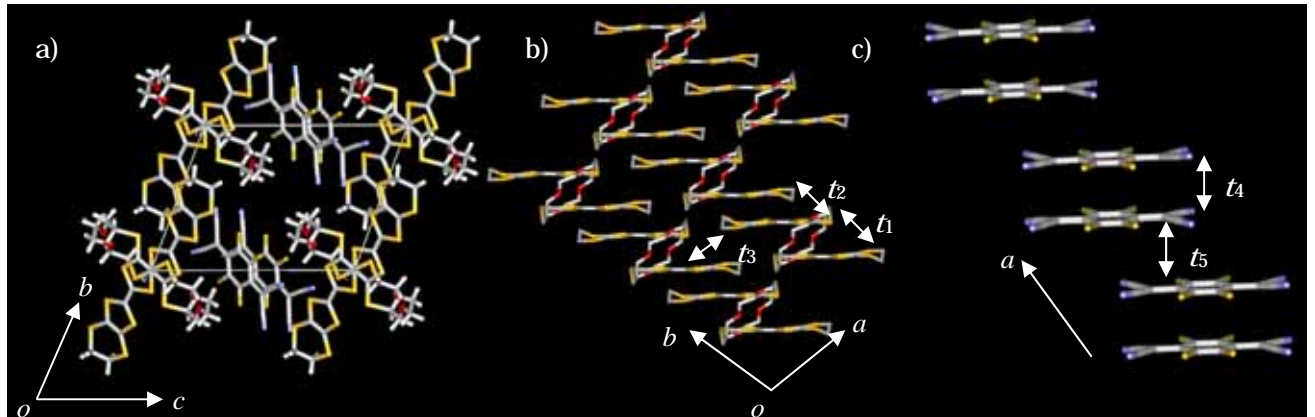


図 2. 1b-2a の結晶構造

キャスト膜と LB 膜、結晶の電子状態を比較するために電子スペクトル測定を行った (図 3)。アクセプターに 2a を用いた場合、1a-2a キャスト膜、LB 膜および 1b-2a 結晶は、互いに形状が一致したスペクトルを与えた。B、C-band は、 $\text{Na}^+(\text{F}_4\text{-TCNQ})$ の分子間電荷移動吸収と一致したことから、いずれの集合体においても $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ は完全電荷移動状態にあると考えられる。また、D-band は、ドナー分子 TTF 部位の分子内遷移、E-band は、2a の分子内遷移と帰属し、電子スペクトルの結果から 1a-2a キャスト膜中の分子のパッキング構造は、1b-2a 結晶とほぼ同じと考えられる。一方、アクセプターとして 2b を用いた場合は、1a-2b キャスト膜、LB 膜と 1b-2b 結晶ではそれぞれ異なるスペクトルを与えた。1b-2b 結晶の B、C-band は、 $\text{K}^+(\text{Br}_2\text{-TCNQ})$ と一致したことから、アクセプターは完全電荷移動状態にあると考えられる。一方キャスト膜では、 5200 cm^{-1} 、LB 膜では 3000 cm^{-1} (A-band) に電荷移動吸収帯が現れ、部分電荷移動状態にあることが示唆された。従って、1b-2b 結晶は、交互積層構造、1a-2b キャスト膜および LB 膜は分離積層構造をとっている可能性がある。当日は、キャスト膜の構造、物性の詳細を単結晶、LB 膜と比較し更に議論する。

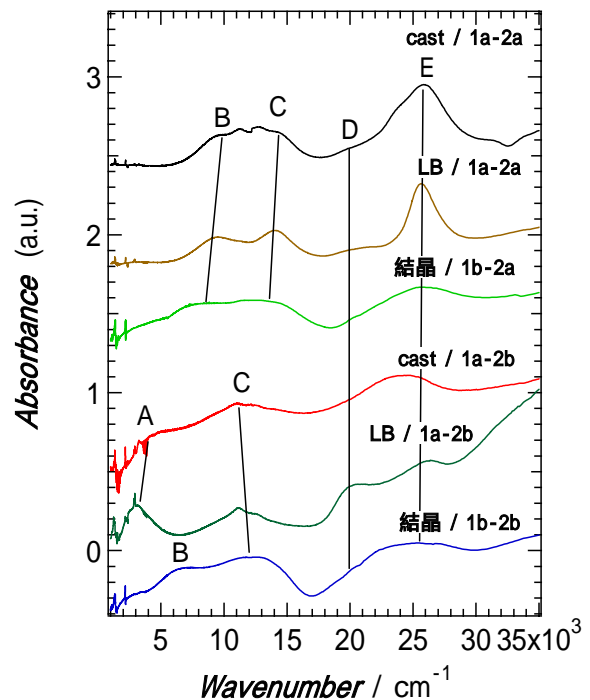


図 3. 薄膜と結晶の電子スペクトル