

# Anthracene-TCNQ の動的電荷移動相互作用と構造相転移

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

横倉 聖也<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、原田潤<sup>2</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>

## Dynamical charge-transfer interaction and structural phase transitions in Anthracene-TCNQ

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

Seiya Yokokura<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>2,3</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>2,3</sup>

### 【序】

Anthracene-TCNQ は、ドナーである Anthracene とアクセプターである TCNQ が face-to-face で積層した交互積層型電荷移動錯体であり、常温で  $C2/m$  の空間群を有する。この構造から分子間の重なり積分を計算すると、Anthracene の HOMO、TCNQ の LUMO の対称性から、HOMO-LUMO 間で分子軌道の重なりがゼロになると考えられている。しかし、**図 1** に示すように、常温で、Anthracene 分子が大きく熱振動することで動的に電荷移動相互作用が生じ、ゼロトランスファーの状態と電荷移動相互作用のある状態が競合していると考えられる。更に、このような熱運動が低温まで持続することは不可能であり、温度低下に伴い、構造相転移が生じると期待できる。これまでの研究により我々は、145K および 164K における 2 つの 1 次相転移を DSC 測定により確認している (**図 2**)。更に本錯体を半導体層として、Au と Ag のキャリア注入効率の違いから整流特性を得るショットキー型ダイオードを作製したところ、常温と低温で、整流方向が逆転するという非常に興味深い結果が得られた。このことは、本物質の相転移が、熱運動の弱化による単純な構造変化だけではなく、電子構造やバンド構造も大きく変化する複雑な構造相転移で

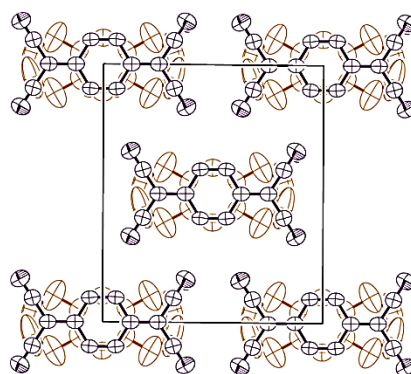


図 1 常温の結晶構造

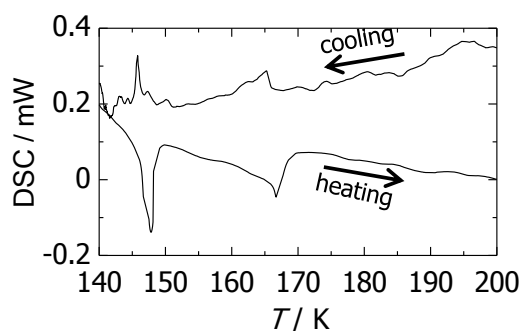


図 2 DSC 測定

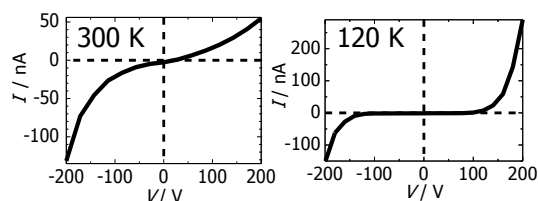


図 3 電流-電圧特性

あることが示唆される。

本研究では、Anthracene-TCNQ の低温での結晶構造、電子構造を詳細に検討し、本物質の構造相転移の描像を明らかにすることを目的としている。

### 【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Anthracene-TCNQ 単結晶を作製した。得られた結晶を用いて、150 K 及び 120 K で X 線構造回折を行ったところ、2 つの構造相転移が確認された。図 4 に本錯体の構造相転移の描像を模式的に示した。常温では空間群が  $C2/m$  であり Anthracene が大きく熱振動している一方、150 K では  $P2_1/a$  に転移していた。また、Anthracene 分子の振動の平衡位置の変化と、振動の弱化が認められ、HOMO-LUMO 間の相互作用のある電子構造に転移したことがわかる。続いて、120 K で X 線構造解析を行ったところ、空間群が  $P-1$  に転移しており、この温度では Anthracene 分子の振動は止まっていた。また、このセルには分子の重なりが異なる 2 つの非等価なカラムが存在していることがわかった。TCNQ の結合長の geometry から各カラムの電荷移動量を算出したところ、それぞれ 0.38 と 0.66 となっており電荷移動量が大きく異なる TCNQ がそれぞれ独立なカラムを形成し、結晶内に秩序をなして配列していることが明らかとなった。

図 3 に示した整流方向の逆転を考慮すると、常温においては、銀電極のフェルミ準位が伝導帯に整合しており電子の注入効率が高く整流効果が得られているが、120 K では整流方向が逆転、すなわち、金電極からの相対的な電子の注入効率が高くなっていると考えられる。すなわち、120 K ではイオン性の寄与の増大に起因してバンド構造が大きく変化していることが示唆される。このように、非常に弱いドナー分子である Anthracene を用いているにも関わらず、低温で部分的なイオン性の相へと転移していることが示唆された。

本講演では本錯体の特異な転移現象のメカニズムとその描像について詳細に議論する。

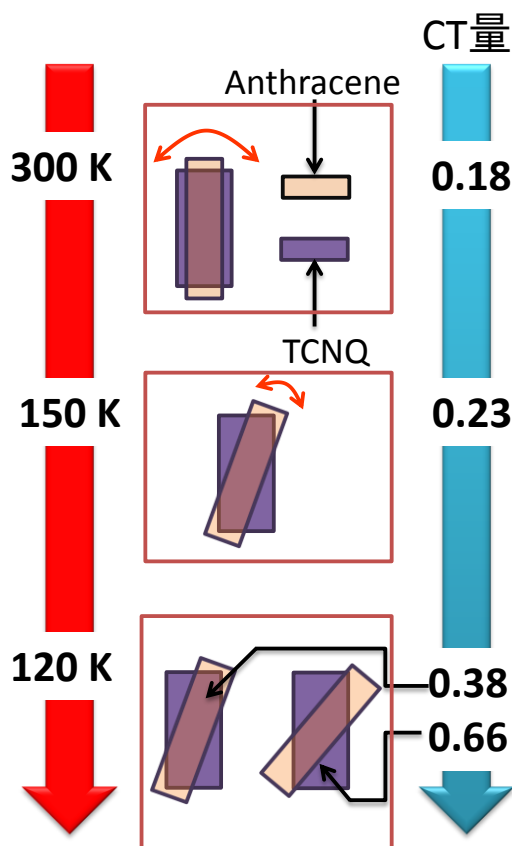


図 4 構造相転移の模式図