

交互積層型電荷移動錯体の分子運動と構造相転移

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

○横倉 聖也¹、高橋 幸裕^{2,3}、長谷川 裕之^{2,3}、原田潤²、稲辺 保^{2,3}

Molecular dynamics and structural phase transition in mixed-stacked charge transfer complex

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

○Seiya Yokokura¹, Yukihiro Takahashi^{2,3}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

電荷移動(CT)錯体とは、電子供与性分子と電子受容性分子から構成される物質群である。我々は、分子運動を有する CT 錯体に注目した。このような系では、分子運動によってドナー分子とアクセプター分子の相対配向が変化、すなわち、フロンティア軌道の重なりが変化するため、動的な CT 相互作用や複数の電子状態の競合といった特異な電子状態の発現が期待できる。また、このような熱的な分子運動は、低温状態では停止する事が予想され、温度を下げることで最安定なパッキングへと構造相転移し電子構造が大きく変化すると期待される。

我々はこれまでに、分子運動を有する Anthracene-TCNQ 錯体を対象物質として研究を進めてきた。本錯体は非常に弱いドナー分子である Anthracene とアクセプター分子 TCNQ から構成される交互積層型の錯体であり、常温で Anthracene 分子が libration 運動している。我々は、本錯体の常温での分子運動と動的な CT 相互作用に注目し低温での結晶および電子構造を詳細に調べ、本錯体が分子運動及び CT 量変化を伴う複雑な 1 次の相転移を示すことを明らかにした。

そこで、CT 相互作用の弱い錯体では、結晶内での分子運動に起因する特異な電子状態が発現すると考え、ドナー分子として Anthracene よりもドナー性の弱い Fluorene、アクセプター分子に TCNQ を用いた錯体結晶を作製し、低温の結晶及び電子構造変化を検討した。

libration of Anthracene

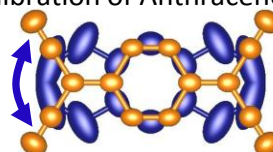


図 1 Anthracene-TCNQ の重なり形式

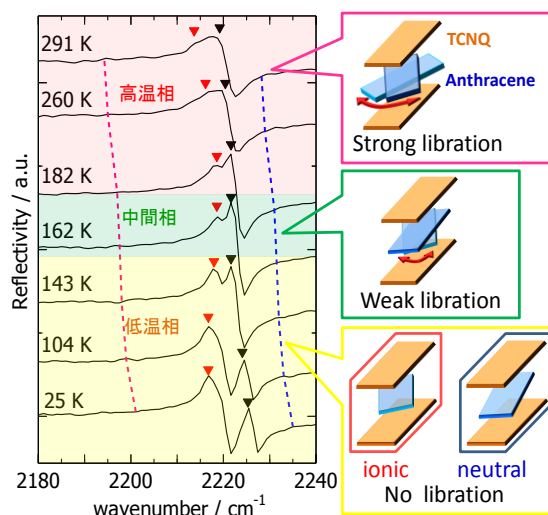


図 2 赤外反射スペクトルの温度変化と構造相転移の概略

【実験・考察】

十分に精製した Fluorene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により Fluorene-TCNQ 単結晶を作製した。得られた錯体の CT 量を赤外吸収スペクトル (KBr ペレット) から算出したところ、CT 量は 0.14 であり予想通り中性の基底状態をとる。また、紫外可視領域の拡散反射スペクトルを測定したところ、光学ギャップが 1.95 eV と広いバンドギャップを有する有機半導体結晶であることが明らかになった (図 3)。

また、293 K で X 線構造解析を行い本錯体の結晶構造を明らかにした。本錯体の空間群は $C2/m$ であり、 c 軸方向に Fluorene と TCNQ が face-to-face で積層する交互積層構造を有することが確認された。図 4 に示すように Fluorene が結晶内で disorder しており、結果として鏡面上に位置している。本錯体が Anthracene-TCNQ と同形結晶であることから、類似の相転移を起こすと考えられる。そこで、格子定数の温度変化を測定したところ、200 K 付近で C 格子から P 格子への転移が観測された。しかし、DSC 測定を行ったところ、Anthracene-TCNQ とは異なり明瞭なピークが観測されなかったことから、本錯体の転移は 2 次転移であると考えられる。

低温相である 90 K で X 線構造解析を行ったところ、空間群が $P-1$ に変化しており、結晶の対称性は大きく変化しているが分子配列に大きな変化は無いことが明らかとなった。格子は、図 5 (a) に示すように変換され a 軸が積層方向になっている。この温度でも Fluorene が常温と同様に disorder となっているが mirror の対称性は消滅している。さらに、TCNQ が分子長軸方向に disorder 化を起こすことが明らかになった。図 5 (b) の橙色の TCNQ が主成分であり、分子長軸方向に黄色の TCNQ がそれぞれ左右にずれて配向しており、占有率は数%となっている。よって、図 5 (c) に示すように、このセル内には分子の重なりが異なり、電子状態の異なるサイトが微量ながらも共存することが示唆される。Anthracene-TCNQ のように中性とイオン性の独立なカラム形成は起こらなかったが、本錯体においても弱い相互作用の CT 錯体に特有な転移現象が観測されたと考えられる。

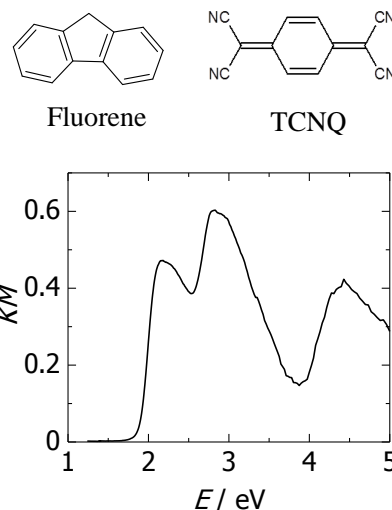


図 3 構成分子と拡散反射スペクトル

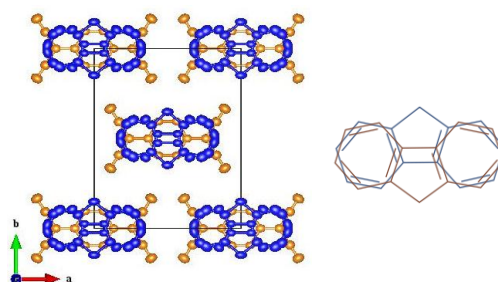


図 4 293 K の結晶構造と disorder

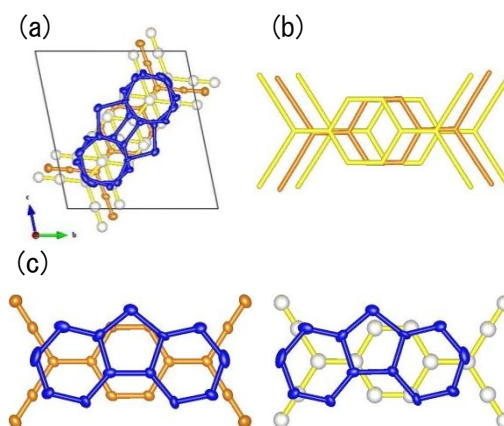


図 5 (a) 90 K の結晶構造 (b) TCNQ の disorder (c) 2 種類の重なり形式