

ヨウ素を包接したシクロパラフェニレンの温度誘起構造変化
および電場誘起抵抗変化の観測

(JST-ERATO*, 名大院理**, 名大 WPI-ITbM***) ◦尾崎仁亮*, 坂本裕俊*, 伊丹健一郎***,***

Thermally-induced structure change and Electric-field-induced conductivity
change in iodine containing cycloparaphenylene

(JST-ERATO*; Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*; Nagoya Univ. WPI-ITbM***)

◦Noriaki Ozaki*, Hirotohi Sakamoto*, Kenichiro Itami***,***

【序】近年、一次元細孔などの微小空間中に包接された分子が、通常とは異なる化学的・物理的性質を示す例が報告されている。この現象は、微小空間内では、分子がバルクとは異なった配列を形成することに起因しており、分子配列の制御によって、機能性を制御することができるという可能性を示すものである。この観点から、細孔径の厳密な制御が可能であり、包接した分子の配列を原子レベルで厳密に制御できることが期待される[n]CPPは、機能性材料の設計と、その特性の制御に有用である。本研究では、[10]CPPにヨウ素を導入した試料を作成し、その構造の温度・電場への応答性を調べ、電場による相転移と、それに基づく電気抵抗の変化を観測した。

【実験】[10]CPPの粉末と、固体ヨウ素をクロロホルムに溶解し、風乾することで、赤色の[10]CPP \supset I単結晶を得た。本試料を用い、123 Kで単結晶構造解析を行った。構造の温度依存性の検討には、放射光を利用した粉末X線回折(XRD)、ラマンスペクトルを用いた。また、電場への応答性は、粉末XRD、ラマンスペクトル、インピーダンス解析によって調べた。

【結果と考察】単結晶構造解析の結果、本試料中では、[10]CPPはヘリングボーン型の構造に集積し、*b*軸方向に沿って一次元の細孔構造を形成していた。この細孔中には、ヨウ素分子(I₂)が互いに平行に整列し、一次元の特異的な配列を形成していた(図1)。本試料のラマンスペクトルを測定すると、~200 cm⁻¹および~100 cm⁻¹に、ヨウ素に由来するピークが観測された。これらは、それぞれI₂およびI₄に帰属されるピークであり、室温において、これらの2つの状態のヨウ素が混在していることがわかった。続いて、試料の温度を変えながらXRDパターンを測定すると、全体のパターンは大きく変わ

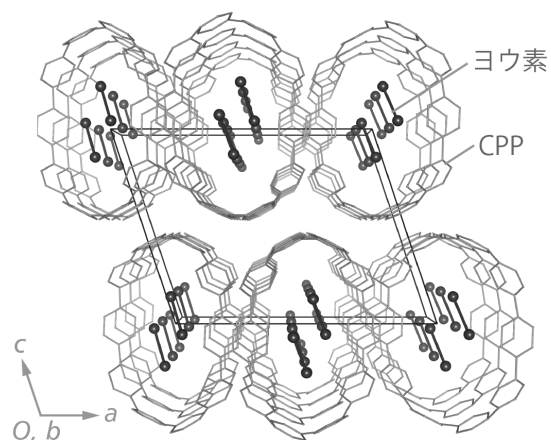


図1. [10]CPP \supset Iの結晶構造.

らないものの、格子の収縮・膨張に伴うピークのシフトの他に、ピークの消失や出現が観測され、構造変化が示唆された (図 2)。また、ラマンスペクトルの温度依存性を調べると、ヨウ素に帰属されるピークが低波数へシフトすることが観測されており、冷却によって電荷移動を伴うヨウ素の構造変化が生じることがわかった。続いて、粉末試料の伝導度を測定した。500 mV の直流電圧を印加しながら電流値を連続して測定すると、印加直後には 6.7×10^{-4} A の値であったが、これは徐々に増加し、400 分後には、 4.9×10^{-1} A に達した。これは電圧印加による伝導度の向上を示唆している。そこで、インピー

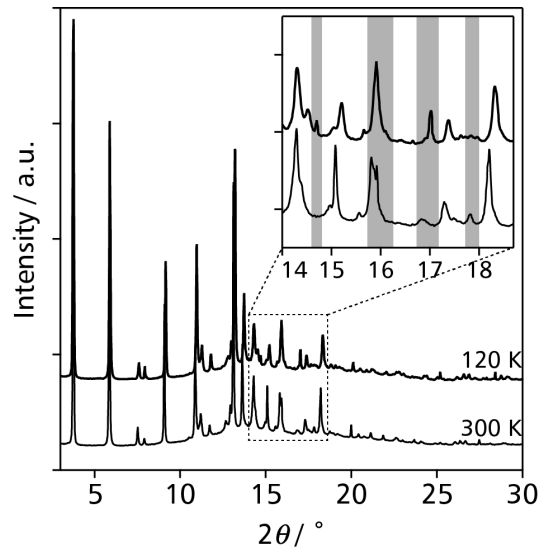


図 2. 120 K および 300 K における粉末 XRD パターン。

ダンス解析によって電圧印加前後の試料粉末の電気伝導度を調べると、 $1.7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ から $5.7 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ へ、300 倍もの大きな抵抗の減少が観測された (図 3a)。続いて、本現象のメカニズムを調べるため、電圧印加を行いながら、ラマンスペクトルの測定を行った。特にヨウ素の振動に由来にするピークに注目すると、電圧印加前の試料については、 $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ に I_2 に帰属されるピークが観測されたが、電圧印加によりこのピークが消失し、 I_4 に帰属される $< 100 \text{ cm}^{-1}$ のピークが強くなった (図 3b)。これは、電圧印加によって、CPP 分子とヨウ素の間での電荷移動が生じたことを示している。加えて、電圧印加を行いながら粉末 X 線回折の測定を行うと、ピーク強度比が著しく変化した (図 3c)。構造の温度依存性の測定より、本試料では電荷状態と結晶構造が強く関連していることがわかっており、これを考慮すると、観測された電場応答性は、電圧印加により変化した電荷状態が、構造変化と協同効果により安定化されるために生じたと考えられる。

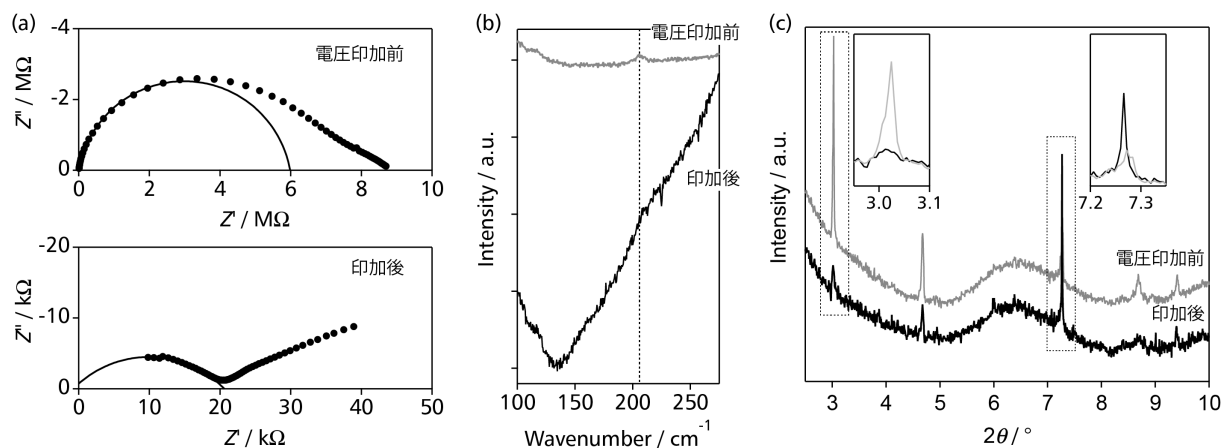


図 3. [10]CPP/I の電場応答. 電圧印加前後の (a) Nyquist プロット, (b) ラマンスペクトル, および (c) 粉末 XRD パターン。