

TTFとクロラニルを含む多彩な電荷移動錯体

¹北大院総化, ²北大院理○田中恵里¹, 竹久美佳¹, 高橋幸裕^{1,2}, 原田潤^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Charge transfer complexes including TTF and Chloranil

○Eri Tanaka¹, Mika Takehisa¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}¹ Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University² Faculty of Science, Hokkaido University

[Abstract] In general, charge transfer complexes are consisted from a pair of electron donor and electron acceptor. However, recently a method to synthesize multicomponent charge transfer complexes. In this study, electronic properties such as electric structure, electric conductivity, dielectric constant and physical properties of the multicomponent charge transfer complexes were investigated.

Ternary crystal (TTF)(13DAzPy)₂(CA) showed unique dielectric response and increment of electron conductivity at low temperature. These might be caused by the multiple charge transfer interactions.

[序] 従来, 電磁気学的な機能を有する分子性固体を得るために電子供与性 (ドナー) 分子と電子受容性 (アクセプター) 分子を構成分子とする電荷移動錯体を得ることで開殻化を行う手法が用いられてきた。この結果これまでに, 伝導性や磁性、強誘電性、超伝導性などの様々な機能性分子固体が得られてきた。これまで電荷移動錯体は一对のドナー・アクセプター分子から得られる事が一般的であったが, 近年, 当研究室では比較的強いドナー性またはアクセプター性を持つ分子を結晶中に取り込み複数の分子の間で電荷移動が生じる系を見出した。本研究ではドナー分子テトラチアフルバレン(TTF)とアクセプター分子クロラニル(CA)を基本となる構成分子とし, これに様々な分子を挿入した多成分系電荷移動錯体を作製し, その構造と物性について調査した。

電荷移動錯体 TTF-CA は, ドナーとアクセプターが face-to-face に積層する交互積層型の積層様式を持つ。この錯体は室温ではドナーからアクセプターへの電荷移動がない中性の状態であるが 81 K で電荷移動が生じた中性となる。この際構造相転移も生じ, イオン性相では極性空間群となる。このような相転移は中性-イオン性相転移と呼ばれ, この相転移点近傍にて誘電異常, 更にはこの温度以下で強誘電を示すことから基礎から応用まで幅広い分野で注目されている(Fig. 1)[1]。

[方法 (実験・理論)] 本実験では, TTF, CA に Fig. 2 に示すような様々な分子を含むいくつかの結晶を共昇華法によって作製した。

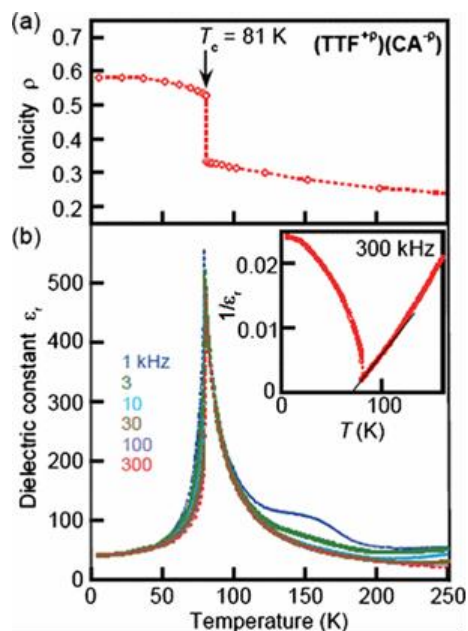


Fig. 1. Temperature-dependent properties of TTF-CA. [1]

【結果・考察】 Fig. 3 に TTF, CA および 1,3-ジアザピレン(13DAzPy)からなる三成分結晶(TTF)(13DAzPy)₂(CA)の結晶構造を示した。13DAzPy もテトラシアノキノジメタン(TCNQ), 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)などのアクセプター分子と電荷移動錯体を作ることが知られているドナー性分子である。このように3つ以上のドナー・アクセプター分子からなる多成分系電荷移動錯体の合成に成功した。本物質は、a軸方向にTTFとCAが交互積層した結晶学的に独立な二種類のカラムを形成し、そのカラム間に13DAzPyが挿入された構造をとっていた(Fig. 3)。本物質の誘電率の温度依存性を測定してみると220 K近傍でピーク構造が確認されている(Fig. 4)。この温度近傍でX線構造解析を行い、結合長からTTF-CA間の電荷移動量を検討したところFig. 3の赤色で示したTTFとCAのカラムがイオン化しており、もう一方の青色のカラムは中性のままであった。またこの220 K近傍においては、構造相転移は確認されなかった。しかしながら更に低温となる100 K近傍では、青色のカラムもイオン性となり構造相転移が確認された。このように本物質は、複数のドナーやカラムが存在することに起因した複雑な電子状態の変化や相転移を示した。当日は、本物質の構造、比熱、輸送特性などとともに本物質の相転移のメカニズムについて議論するほかこの他の様々な分子を挿入した多成分系電荷移動錯体について報告する。

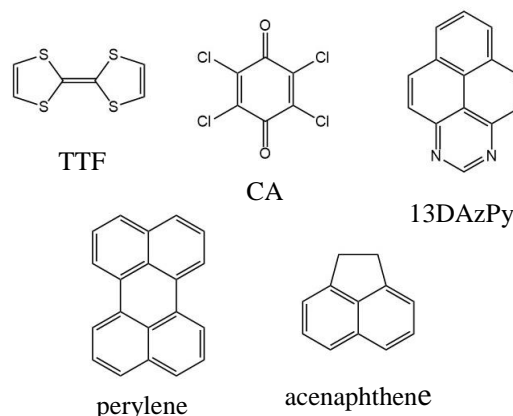


Fig. 2. Constituent molecules

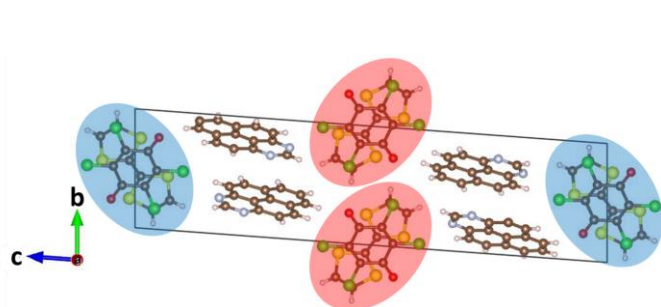


Fig. 3. Structure of (TTF)(13DAzPy)₂(CA)

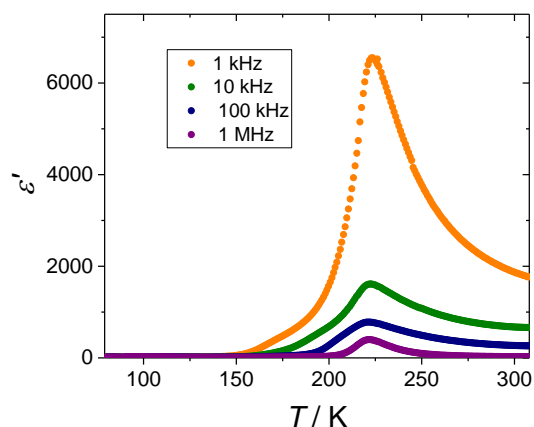


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant of (TTF)(13DAzPy)₂(CA)

【参考文献】

[1] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev.Lett*, **108**, 237601 (2012).