

1P005 Ag(DMe-DCNQI)₂の光照射や加熱によるアモルファス相の出現

(北大院・理¹、北大創成²、北大触媒セ³)

○ 菅原 英之¹，内藤 俊雄^{1,2}，稲辺 保¹，宮本 剛志³，新美 大伸³，
朝倉 清高³

【序】電荷移動錯体 Ag(DMe-DCNQI)₂ (DMe-DCNQI = 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinonediimine) は、一次元伝導体として良く研究されている。最近我々はこの銀錯体に可視紫外光を一定時間照射した後の伝導性の定性的変化と、それに伴う各種固体物性の変化を検討している。これまでの研究から、可視紫外光または熱により固体中のAgイオンとDMe-DCNQI分子との間で電子移動が生じるが、熱の関与の度合い(温度)によって、複数の異なる状態へ至ることが分かった。この一連の状態のキャラクタリゼーションは、光照射による物性変化の機構を理解する上で重要である。よって、これらの各状態について熱測定、粉末X線回折(XRD)、各種スペクトル測定を行い、光照射後の結晶中のDMe-DCNQI及びAgの変化について検討した。

【実験】*p*-キシロキノンから合成したDMe-DCNQIとAgNO₃のCH₃CN溶液中にAg wireを沈め、数日間静置するという手法により、Ag(DMe-DCNQI)₂ 深青色針状晶を得た*。このAg(DMe-DCNQI)₂に、室温空气中で可視紫外光を照射した。光照射には熱線カットフィルター付の200 W Hg/Xeランプを用い、波長、照射時間、強度等に対する依存性も検討した。光照射後の試料について、元素分析、IR、XRD等の測定を行った。また比較のため、遮光した状態で熱分析(DSC, TG-DTA)を行った。 * Siegfried Hünig *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 899(1999).

【結果と考察】試料に連続的に光を照射した結果、照射条件の違いによって異なる4種の状態が観測された。うまく照射条件を選ぶとこれらはすべて一連に現れるため、ここでは最初の光照射前の状態から順に、
、
、
、
、
と呼ぶ。

Table 1 光照射によるAg(DMe-DCNQI)₂の変化

状態	色	備考
	深青色	未照射、金属的電気伝導性
	深青色	半導体的挙動；スペクトル等にも変化
	茶色	絶縁体
	黒色	
	白色	

室温付近で可視紫外光を照射し続けると、伝導度などの物性が徐々に変化していく()。この際試料の温度が155.3を超えると構造相転移が生じ、試料は分子構造や化学的組成を保ったままアモルファスになる()。このアモルファス化に伴い、固体内ではDMe-DCNQIラジ

カルアニオンからAgイオンへと電子が移動し、両者とも電氣的に中性の化学種となる。この変化をDSCやTG-DTAで追跡すると、155.3 に不可逆でシャープな発熱ピークが現れる。空気中と窒素中とで測定結果に差がなく、質量変化も検出されないことから、単なる化合物の熱分解ではないと考えられる。この状態では銀は通常バルク金属となっていることが、X線吸収スペクトルなどから分かった。しかし、DMe-DCNQI分子と金属銀の混合物とは明らかに色や溶解性、スペクトルが異なり、両者を化学的に分離（単離）することはできていない。これはこの固体（の状態）が単なる混合物というより、均一な熱力学的相であることを示唆する。現在¹³Cなどの固体NMRによって更に詳しい検討を続けている。

Fig. 1 に から までそれぞれの状態に対応する XRD の測定結果を示す。 は と同一の回折パターンを与えることから、結晶構造は保たれていることが分かった。 では 、 で見られていた回折ピークが全て消えており、アモルファスになっていることが分かった。 、 では 、 で見られなかった回折ピークが $2\theta = 38^\circ$ と 44° に現れている。この回折ピークはその 2θ の値から金属（バルク）銀に由来していると言える。よって、 、 へと進むに従い金属 Ag 粒子が成長していつていることが分かった。

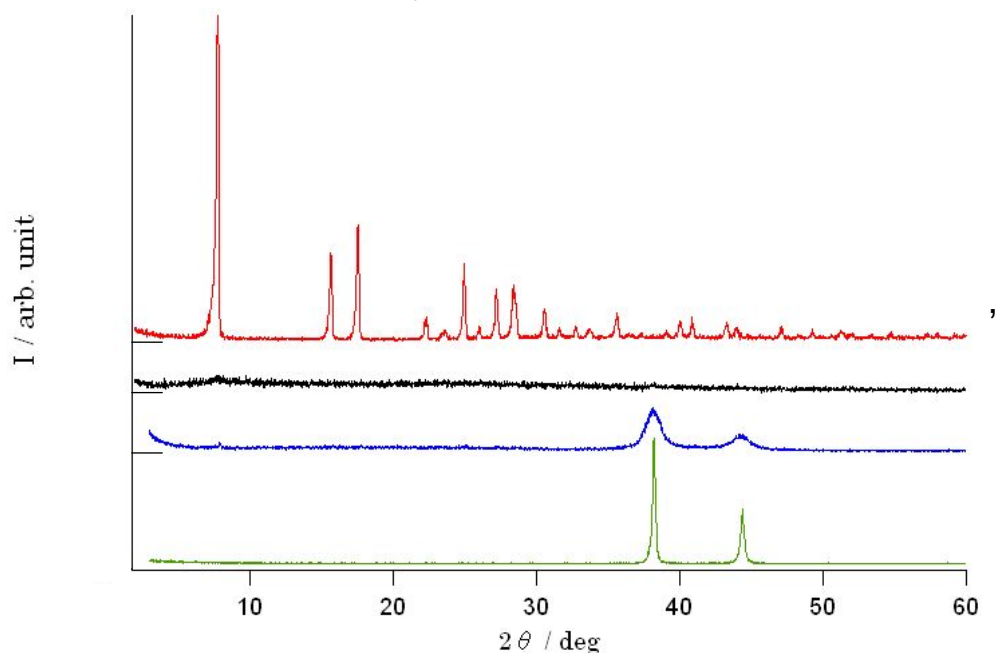


Fig. 1 各状態の XRD スペクトル

確認のため室温から 200 までの範囲でDSCと粉末XRDを同時に測定したところ、155 付近でシャープな発熱を伴って、突然回折ピークが消失した。このことから、の状態は、またはの状態にあるAg(DMe-DCNQI)₂が 155 で発熱を伴ってアモルファス化した固体であることが分かった。 や は急激に加熱または強い光を照射した際に生じる。このことと上のXRDの結果から、 と はAg(DMe-DCNQI)₂が化学的に分解し、不揮発性の銀が微粒子として残った状態であると仮定すれば説明が付く。 と の色の違いの原因など詳しいことは、検討中である。

【謝辞】熱分析結果の解釈について、東京工業大学の阿竹徹先生より貴重なご意見を賜りました。また、XRD 測定にご協力を頂いた北海道大学ナノテクノロジー研究センターの眞山博幸博士、ならびに XRD-DSC を測定して頂いたりガク分析センターの佐々木美穂博士にお礼申し上げます。