

1D05 ビフェロセンTCNQ系錯体の一価 二価相転移

(分子研、東邦大*) 売市幹大、薬師久彌、持田智行*

【序】ビフェロセンTCNQ系錯体は低温または圧力により一価固体から二価固体へと転移すること、またこの転移は格子体積およびドナー性 アクセプター性との相関があることを報告した。¹ 二相共存状態での安定相と準安定相の間のエネルギー障壁が熱エネルギーと同程度である場合を考えることで、この系が大きなドメインに分離する一次相転移でありながら広い温度幅および圧力幅を持ち非常に緩やかに転移する珍しい挙動を示す理由を考察する。またビフェロセン-(F₁TCNQ)₃ 錯体の体積の温度依存性より相転移温度領域での内部エネルギー変化に対するマーデルングエネルギーの寄与をほぼ定量的に見積もった。

【連続的な一次相転移】図1は伝導度スペクトルより求めた振動子強度の温度依存性である。このように相転移は100 K-160 Kの広い相転移温度領域で一価固体の高温相と二価固体の低温相の状態が安定に共存しその成分比が連続的に変化していること、そのドメインサイズが大きいことを以前報告した。¹ 同様の挙動は格子体積の温度依存性、磁化率および比熱でも観測されている。^{1,2} 一次相転移でも転移温度幅の広い物質はこれまでも知られており、60 Kという温度幅も珍しいものではない。しかしその場合はすべて大きなヒステリシスとして観測され、この系のように転移温度領域に渡って連続的な変化が観測された例はない。一次相転移における二相の入れ替わりは準安定相の生成と消失で解釈される。図2の模式図で考えると、始め状態Aのみが安定なところにある温度T1において状態Bの準安定相が生じる。その二相の安定性が徐々に入れ替わり、その間のエネルギー障壁が熱エネルギーkTよりも小さくなると相転移が始まる。温度T2において状態Aの準安定相が消失することですべて状態Bになる。また中段の図に示すようにエネルギー障壁が小さくなると転移が起こりやすくなり、ヒステリシスの傾きは徐々に緩やかになっていく。今回の系ではエネルギー障壁がとて小さいため相転移温度領域でヒステリシスが観測されなくなったものと考えられる。また一次相転移では相転移温度領域の外では準安定相が消失するためT1以上でもT2以下でも一相しか観測されない。このヒステリシスがなくなり二相が徐々に入れ替わる様子は、磁性におけるキュリー温度近傍での臨界状態や水の超臨界状態の挙動に似ているが、これらは準安定相が消えて二相の区別のない状態が最も安定となる変化なのでドメインは生じない。この系では大きなドメインに分離の様子が観測されており、準安定相の存在することが明らかである。また昇温過程でもヒステリシスが観測されないことからエネルギー障壁は大きくてもkT(100 K)以下であると推測される。

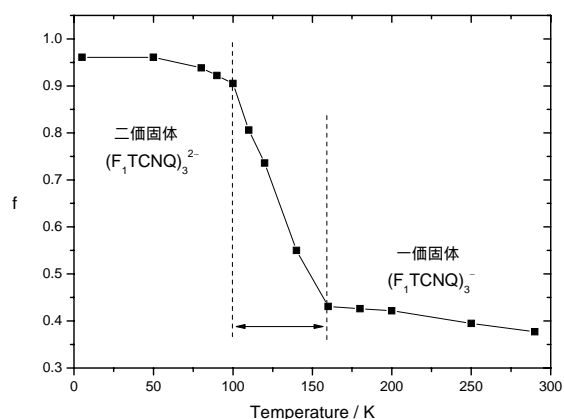


図1 振動子強度の温度依存性

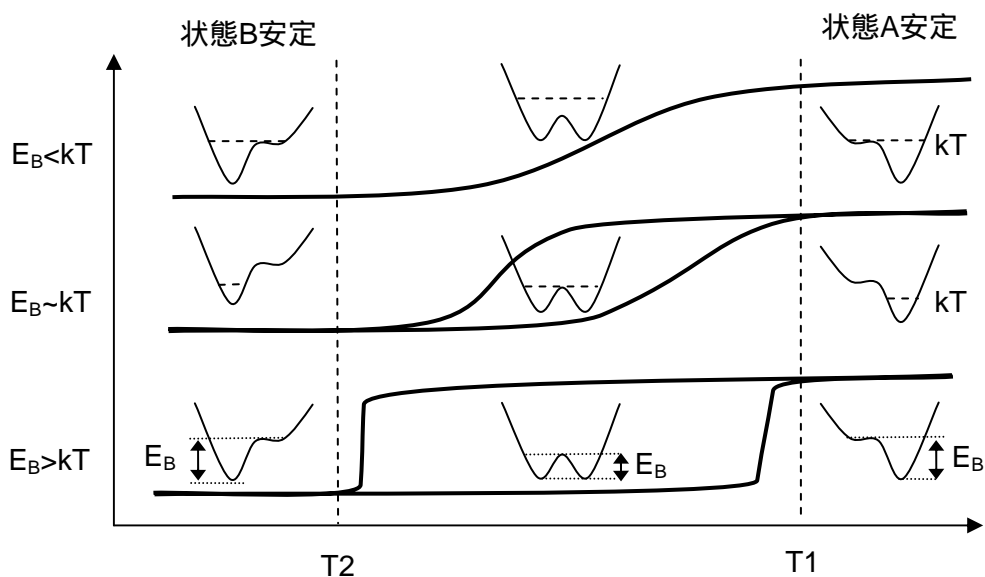


図2 エネルギー障壁とヒステリシスの関係

【内部エネルギーの体積依存性】この相転移における二相間の安定性は、中性イオン性転移の機構と同じ(D^0A^0)から(D^+A^-)へのイオン化エネルギーとマーデルングエネルギーの関係を元に次式で近似できる。ピフェロセン-(F_1TCNQ)₃ 錯体で体積の温度依存性より相転移温度領域での内部エネルギー U の差を見積もる。一価二価の転移も実質は(D^+D^0)-($A^-A^0A^0$)から(D^+D^+)-($A^-A^-A^0$)への変化であり、 $I_p - E_A$ は1電子分の中性 - イオン性の変化とみなせることが分かる。 $I_p - E_A$ の値として 3.9 eV を用い、イオン間距離 r は格子体積に従うとする。130 K のとき $\Delta U = 0$ になるとしてマーデルング定数 α を求め E_B を見積もると、準安定相が生じる 100 K および 160 K で約 70 K のエネルギーに相当する。この値は上述のヒステリシスに幅が現れない理由をほぼ定量的に説明することができる。

$$\Delta U = U_1 - U_2 \sim \frac{e^2 \alpha}{4\pi \epsilon} \left(\frac{4}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) - (I_p - E_A)$$

【格子体積およびイオン化エネルギーによる相転移の制御】ドナー性 - アクセプター性を変えたり、異なる置換基を用いて格子体積を変えたりすることで同形の結晶でも一価固体と二価固体を作り分けることが可能で、それらも冷却または加圧により同様の価数転移を起こさせることが可能であることを以前報告した。^{1,2} このような格子体積とイオン化エネルギーの関係で安定な価数が決まることは中性 - イオン性転移では既に示されており、無機塩では Na^+Cl^- と $Mg^{2+}O^{2-}$ の例にあるように一価二価でも成り立つことも明らかである。しかし通常、単分子で二価の状態となるにはイオン化エネルギーが大きくなりすぎ、低温や通常の圧力による体積の変化では転移を起こすことが困難である。その難点に対しこの系では二量体または三量体を用いることで、一価二価の $I_p - E_A$ も実質は1電子分の中性 - イオン性転移の変化となるために相転移が可能となる。さらに格子体積変化が大きいこともこの相転移を容易にしている。二価以上の転移でも同様に考えることができることからこの研究は多価転移につながる新たな分野に道を開くものであると期待される。

1. 売市、薬師、持田、2006年化学会年会、2PC-044.
2. 赤坂、持田、森、売市、薬師、2006年化学会年会、4E1-01.