

電荷移動錯体TTF-CAの中性-イオン性相転移

電子供与体と電子受容体が交互に積み重なった交互積層型電荷移動錯体(CT錯体)は大きく二つに分類されます。一方は、電荷移動度が小さく分子結晶的なCT錯体であり、他方は電荷移動度が大きくイオン結晶的なものです。両者の境界付近のCT錯体は、圧力印加によって分子結晶的な中性相(N相)からイオン結晶的なイオン相(I相)へ変化する中性-イオン性転移(NI転移)を起こすことが様々な実験から確認されています。テトラチアフルバレン(TTF)-パラクロラニル(CA)(図1)は常圧下で80 K以下に温度を下げることによってNI転移を示すことが報告されています。(Y. Tokura *et al.*, *Solid State Phys.*, **21**, 779 (1986))しかしながら、この錯体には合成法の微妙な差異により、室温でN相を示すものと、I相を示す結晶多形が知られています。N相での電荷移動度は0.3eであり、低温でI相に転移し、電荷移動度は0.7eとなります。この相をI₁相と呼ぶこ

とにします。室温でI相の結晶は、低温で相転移を示さないで、このイオン相をI₂相と呼ぶことにします。

TTF-CA 錯体を合成するために、TTF と CA は試薬特級を昇華精製し、溶媒のアセトニトリルは蒸留精製しました。室温において中性で80 KでNI転移を示す結晶〔No.1〕は、TTF とCAの飽和アセトニトリル溶液を沸点付近で混合し0℃まで冷却したものです。室温でイオン性でNI転移を示さない結晶〔No.2〕は、TTF とCAの不飽和アセトニトリル溶液を沸点付近で混合して0℃まで冷却しました。結晶をそれぞれろ取した後、アルゴン気流中で乾燥させました。これら二つの試料の間の熱力学的関係を明らかにする目的で両結晶多形の熱容量を13~300 Kの温度領域において断熱型熱量計で測定しました。

図1はNo.1とNo.2の試料の測定結果ですが、No.1の試料については83.5 KにNI転移を

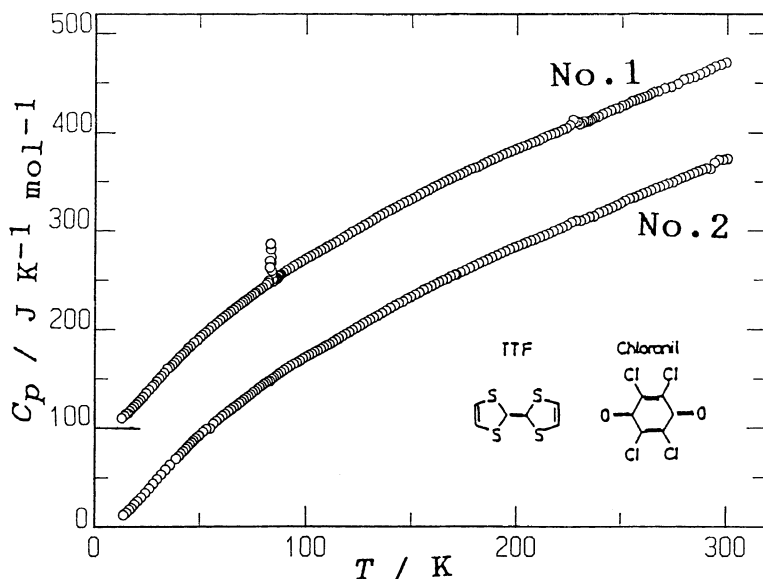


Fig.1 Heat capacity of TTF-CA (No.1 and No.2) and molecular structure of TTF and chloranil.

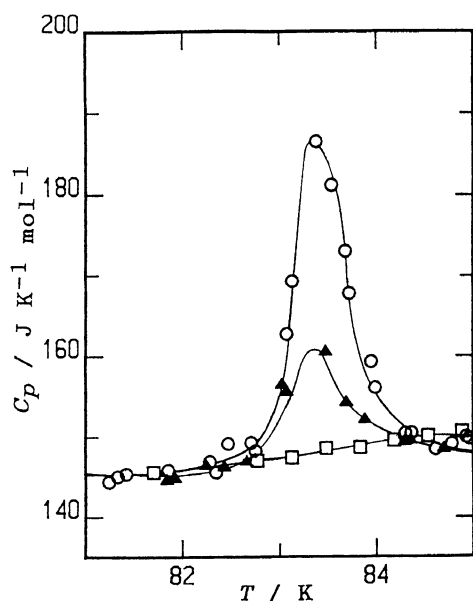


Fig.2 Heat capacity of TTF-CA (No. 1)
near NI phase transition.

見い出しました。No. 1 試料も No. 2 試料もともに 229 K 付近で溶媒であるアセトニトリルの融解による熱異常が観測されました。有効振動数分布法に基づいてベースラインを決め、NI 転移におけるエンタルピー変化を求めると 32.3 Jmol^{-1} になり、エントロピー変化は $0.39 \pm$

$0.01 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました。図 2 において ○ 印は図 1 に示されている NI 転移の拡大図です。この試料の熱容量を室温まで測定した後、直ちに冷却し、再び 80 K 付近の熱容量を測定すると ▲ 印に示す結果となり、相転移ピークは大幅に減少しました。さらに室温でアニールした後の測定結果が □ 印となり、相転移ピークは消滅しました。これは No. 2 の試料の熱容量測定結果とよく一致したものとなりました。

本研究により、中性結晶相は準安定であり、NI 転移は準安定状態におけるものであることが判明しました (図 3)。このことにより No. 1 の試料には NI 転移を起こさない I_2 相の試料が含まれていた可能性も考えられます。室温において N 相のみが含まれる試料を用いて NI 転移のエンタルピー変化やエントロピー変化を決定することは、転移の機構を知るうえで非常に重要なことなので、より詳しい研究を続けていきたいとおもいます。

また I_1 相と I_2 相とのエンタルピー関係や、電荷移動に基づく安定化エネルギーを決定するために、溶解熱測定を行う予定です。

参考文献

川村朋子, 徂徠道夫, 第 28 回熱測定討論会 (東京), 1210B (1992).

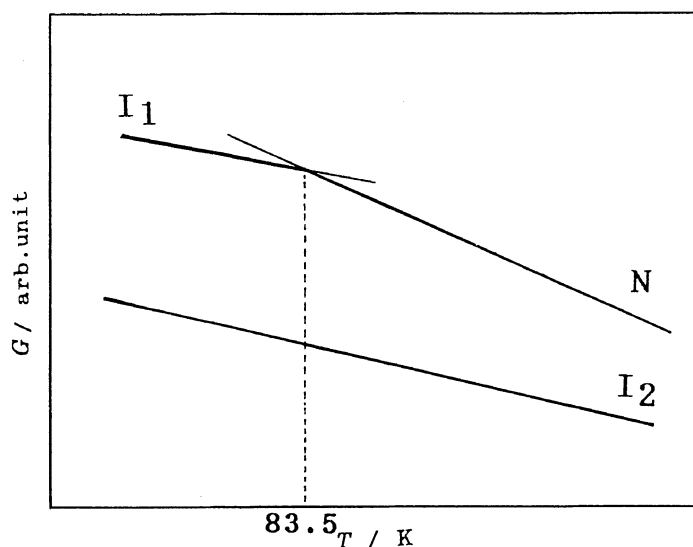


Fig. 3 Diagram of Gibbs energy.