

水素結合欠陥を含む擬 1 次元有機伝導体の大きい超周期の起源

$[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ TCNQ はパラジウムのエチレンジアミノグリオキシム錯体と TCNQ からなる錯体で (Fig.1), パラジウム錯と体 TCNQ がそれぞれ別々に積み重なったカラム構造をしています。パラジウム錯体と TCNQ の間, パラジウム錯体内部およびパラジウム錯体間に水素結合が存在しています。これらの内, パラジウム錯体間の水素結合のプロトンの位置は乱れて, 結晶の対称性を満たしています。

パラジウムは +2 価なので, $x = 0$ なら TCNQ 分子の電荷は -1 となりますが結晶の作り方に依存してある割合でプロトンはがずれていることがわかっています。今回取り上げた結晶は $x = 0.3$ 程度のもので, これは TCNQ 分子の電荷が平均 -0.7 程度であることから決定されました。はすれたプロトンはパラジウム錯体間の水素結合のものであると考えられています。伝導カラムが存在して分子の平均電荷が中途半端な値なので, TCNQ 分子の LUMO からできるエネルギーバンドには中途半端に電子がつまり電気が流れるはずですが。実際, この結晶は室温で 90 S cm^{-1} 程度の伝導度を示します。しかし, 一次

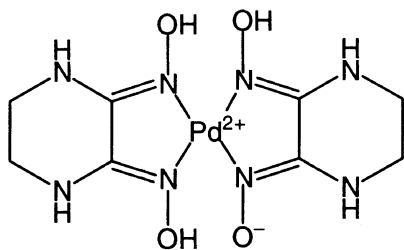


Fig.1 Structure of $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]^+$. In the crystalline complex with TCNQ, $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ and TCNQ separately form columns. There are three types of hydrogen-bond in the crystal; inter columnar bond between $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ and TCNQ columns, in-tracomplex bond within $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ and inter complex bond between adjacent $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ columns. Some protons in the last are missing, resulting in the formula $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})] \cdot \text{TCNQ}$, where the average charge of TCNQ is $x-1$.

元的な伝導体の例に漏れず, 冷却すると 180 K 付近で電気抵抗が大きくなり絶縁体になります。様々な物理量の温度依存性はそれほど顕著でなく, この転移が相転移であることを示唆する唯一のデータはカラム方向に 12 倍という大きな超格子ができることを示す X 線回折の結果だけです。12 倍という超格子はずいぶん大きく, 単純に結晶格子が歪むと考えるのは困難です。その起源は伝導電子の存在にあるのでしょうか, あるいは欠陥を含んだ水素結合にあるのでしょうか。

熱容量の測定結果を Fig.2 に ● で示します。180 K 付近を中心に不自然に膨らんでいますが, 理解していただけないかもしれません。そこで熱異常を明瞭にするために TCNQ 結晶の熱容量と, 配位子の分子内振動による熱容量を実測値

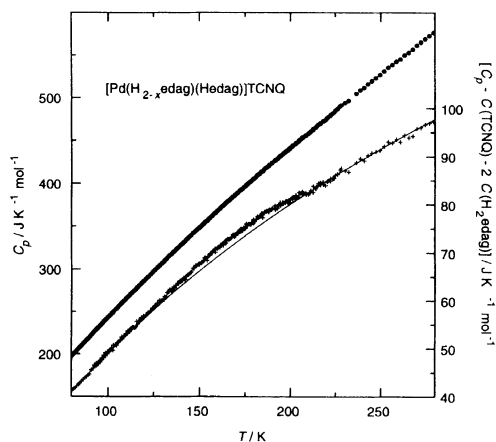


Fig.2 Heat capacity of $[\text{Pd}(\text{H}_{2-x}\text{edag})(\text{Hedag})]$ TCNQ around the transition region (closed circle and left axis) and the residual that were obtained by subtracting the heat capacity of TCNQ crystal and of the ligand ($\text{H}_{2-x}\text{edag}$) (plus sign and right axis). A broad hump corresponding to the metal insulator transition is recognized in the residuals around 180 K. The excess entropy estimated assuming the baseline drawn is about $0.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, much smaller than that expected for an order-disorder transition of inter-complex hydrogen bonds.

から引いてみます。ここでTCNQ結晶の熱容量は当センターで測定した結果を用いました。配位子のエチレンジアミノグリオキシムの熱容量については、半経験的量子化学計算によって規準振動の振動数を求めて計算しました。引き算の結果が+です。確かに180K付近になだらかな熱異常が存在することが分かります。

図中の実線のように正常熱容量を見積もって過剰熱容量を分離し積分すると、過剰エンタルピーや過剰エントロピーが決定できます。得られた過剰エントロピーは約 $0.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。パラジウム錯体間の水素結合のプロトンの位置に乱れが存在しますが、過剰エントロピーはプロトン位置の秩序化により予想されるエントロピー変化($0.7 \cdot R \ln 2 = 4.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)よりはるかに小さいことがわかります。したがって欠陥を含んだ水素結合の配列が12倍という超周期の直接的原因と考えるのは困難です。

それでは12倍という超周期の伝導電子の存在によるものでしょうか。確かに、一次元電子系の絶縁化の際には、伝導電子の量に対応した中途半端な大きさの超格子が現れることがあります。研究紹介6のTTF-TCNQやTSF-TCNQのパイエルス転移はその例です。しかし、伝導電子の数から単純に予想される超周期は $1/x \approx 3$ あるいは $2/x \approx 6$ であって、12にはなりません。

それでは、欠陥を含んだ水素結合にとって居心地の良い周期はどのくらいでしょう。これは $1/x$ にはなりません。伝導電子はカラム内を移動して平均として x に見合った周期を実現できるのに対し、プロトンが隣の水素結合に移る運動はずっと起こりにくいため、プロトンがどの水素結合に存在するかはランダムと考えられるためです。隣り合ったサイトにプロトンが存在することをクラスターと呼ぶことにし、プロトンクラスターとプロトン空孔クラスターが交互に並んでいると考えれば、欠陥のある水素結合にとって居心地の良い周期を計算することができます。

同じカラムの方向に二つの潜在的な周期が存

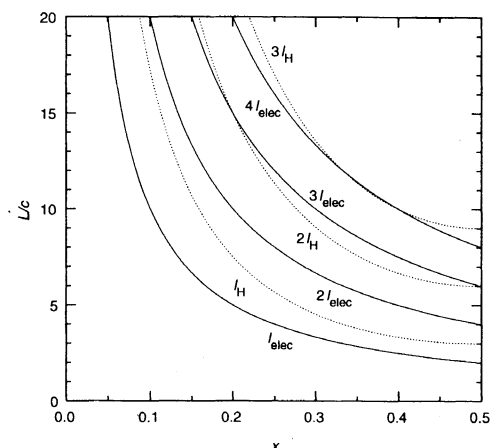


Fig.3 x dependences of the period proffered by the conduction electron (l_{elec}), by the intercomplex hydrogen-bond system (l_H), and their multiples. The crossing point around $x=0.3$ is 12 (at $x=1/3$), which possibly accounts for the long period of the superstructure appearing below the metal-insulator transition in $[(H_{2-x}edag)(Hedag)] \cdot TCNQ$.

在するとすれば、実現する周期はこの二つの周期の最小公倍数になると考えられます。また、もとの結晶の周期性も考慮に入れば、この最小公倍数が整数なら大変都合がよいと考えられます。そこで、伝導電子にとって居心地の良い周期と水素結合系にとって居心地の良い周期およびそれらの整数倍を x に対してプロットしてみるとFig.3が得られます。 $x \approx 0.3$ 周辺の交点は $x = 1/3$ における整数12であることがわかります。したがって、12倍という超周期は、伝導電子と欠陥を含んだ水素結合の配列の折り合いの結果現れたと考えることができます。このような考え方の妥当性は、 x の異なる結晶で超周期がどうなるのかを調べればわかると考えられます。

この研究は北陸先端科学技術大学院大学の三谷洋興教授、北川宏博士らのグループとの共同研究です。

(齋藤一弥)