

有機電荷移動錯体 TTF- d_4 - p -chloranil の中性 ーイオン性相転移とその重水素効果

電荷移動錯体は、電子を出しやすい分子（電子供与体）から電子を受け取りやすい分子（電子受容体）への電荷の部分移動が起こることによって安定化してできる錯体のことを言います。電荷移動錯体では、電荷移動度が 0.5 より小さい場合を「中性」と呼び、0.5 より大きい場合を「イオン性」と呼んでいます。また電荷移動錯体は、電子供与体と電子受容体が別々に積み重なってカラムを形成する「分離積層型」と交互に積み重なってカラムを形成する「交互積層型」の 2 種類に分類できます。分離積層型は金属的な性質を示すことがあり、まれに超伝導になる場合もあるので、電子物性的に非常に興味をもたれています。一方、交互積層型は基本的に絶縁体であり、せいぜい半導体になる程度なので、電子物性的にはさほど興味はもたれていません。しかし交互積層型の中には、圧力や温度を変えると電荷移動度が変化し、いわゆる「中性ーイオン性相転移（N-I 転移）」示すものがあります。特に温度変化により N-I 転移を生じる錯体はまだ数例しか報告されていません。

有機電荷移動錯体 tetrathiafulvalene- p -chloranil (TTF-CA) は Fig. 1 に示される電子供与体である TTF 分子と電子受容体である CA 分子から成る交互積層型錯体です。この錯体は圧力変化ばかりでなく、常圧下での温度変化でも N-I 転移を起こす数少ない電荷移動錯体の一つです。私たちは熱力学的立場からこの TTF-CA 結晶について研究を行ってきました。本レポート No. 13, 15, 18 で紹介してきたように、TTF-CA 結晶には合成法の違いにより、N-I 転移を示す結晶と示さない結晶の多形が存在し、N-I 転移を示す結晶相の方が示さない結晶相よりも熱力学的に安定であることを突き止めました。また N-I 転移によるエントロピー変化が $R \ln 2$ 程度という大きな値をとるので、この N-I 転移が秩序ー無秩序相転移に類別できるように思われました。しかし、結晶構造解析からはそのようなエントロピー変化を生じる無秩序性は特に見出されないの、私たちはこの大き

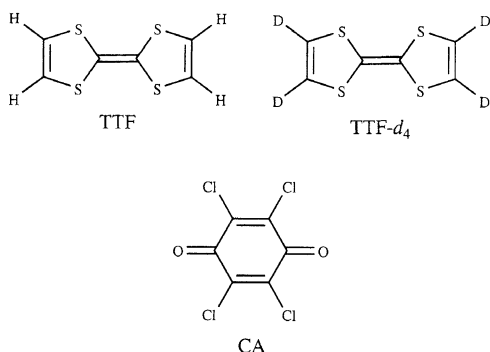


Fig. 1. Molecular structures of TTF, TTF- d_4 , and CA.

なエントロピー変化を、格子振動の変化によるものと考えても矛盾しないことを示しました (T. Kawamura *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 435 (1997)).

このように TTF-CA 結晶の N-I 転移の機構解明についての情報がある程度得てきましたが、まだ完全という訳ではありません。このような機構解明の手段の一つに、研究対象にある摂動を加えてその挙動の変化を調べる方法があります。そこで、私たちは TTF-CA 結晶における格子振動や分子間相互作用を少し変化させる目的で、TTF を重水素置換体である TTF- d_4 (Fig. 1 参照) に変えた TTF- d_4 -CA 結晶を合成し、熱容量測定を行って N-I 転移の重水素効果について調べました。

TTF- d_4 -CA 結晶は大きな N-I 転移を示した TTF-CA 結晶と同様、共昇華法により作成しました。この結晶約 0.14g を微量試料用断熱型熱量計を用いて、8 K から 300 K までの温度範囲で熱容量測定を行いました。

TTF- d_4 -CA 結晶の熱容量測定結果を Fig. 2 に示します。86.4 K に N-I 転移に基づく鋭い一次相転移を観測しました。この相転移温度は同じ共昇華法で作られた軽水素体の TTF-CA 結晶の N-I 転移温度 $T_{N-I} = 82.5$ K よりも 4 K ほど高くなりました。過去に Torrance らが行った

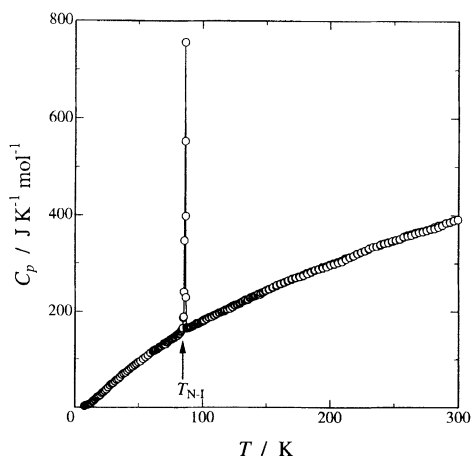


Fig. 2. Molar heat capacities of TTF- d_4 -CA crystal. A sharp heat capacity peak due to the N-I phase transition is found at 86.4 K.

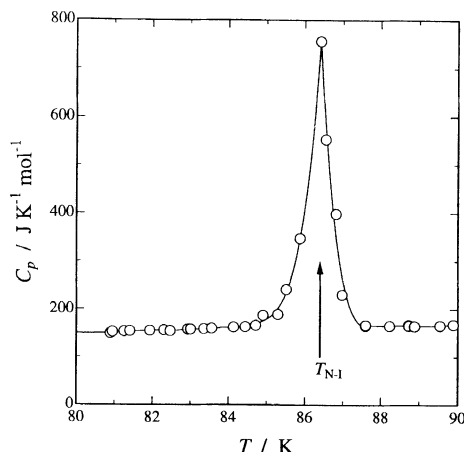


Fig. 3. Heat capacities of TTF- d_4 -CA crystal in the vicinity of the N-I phase transition. It is obvious that the heat capacity peak of the N-I phase transition is not double but single.

重水素体の DSC 測定では (C. Ayache and J. B. Torrance, *Solid State Commun.* **47**, 789 (1983)), N-I 転移による二重のピークが観測されましたが、今回の実験では Fig. 3 で明らかのように、単一のピークになりました。N-I 転移によるエンタルピー・エントロピー変化はそれぞれ $\Delta_{\text{tr}}H = 496 \pm 1 \text{ J mol}^{-1}$ および $\Delta_{\text{tr}}S = 5.73 \pm 0.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められました。

今回の重水素体の熱容量は、全般的に軽水素体の熱容量よりも 1% ほど大きくなっています。TTF-CA と TTF- d_4 -CA の分子量はそれぞれ 450.24, 454.26 なので、この熱容量差は両者の分子量比からうまく説明できます。しかし両者の相転移温度の差は分子量の違いからは説明できません。この顕著な重水素効果は、N-I 転

移が電子供与体-受容体間に働いていると思われる弱い水素結合 [C-H(D) $\cdots$ O および C-H(D) $\cdots$ Cl] に関係しており、重水素置換によって水素結合力に違いが生じたために引き起こされたと考えられます。また重水素体の転移エントロピーの値も $R \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に近くなりましたが、これについても軽水素体の場合と同様、相転移前後での格子振動の変化で説明できそうです。

(飯田康高, 宮崎裕司)

発表

宮崎裕司, 飯田康高, 徂徠道夫, 第35回熱測定討論会 (東京), 2C0940 (1999).

Neutral-to-Ionic Phase Transition of the Organic Charge-Transfer Complex TTF- d_4 - p -Chloranil and Its Deuteration Effect

Heat capacities of the organic charge-transfer complex TTF- d_4 - p -chloranil crystal were measured in the temperature range from 8 to 300 K by means of adiabatic calorimetry. A neutral-to-ionic phase transition was observed at 86.4 K. The transition temperature is about 4 K higher than that of the protonated TTF- p -chloranil crystal, which indicates a pronounced deuterated effect. The transition enthalpy and entropy was determined to be $496 \pm 1 \text{ J mol}^{-1}$ and $5.73 \pm 0.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The value of the transition entropy is close to $R \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$. (by Y. Iida & Y. Miyazaki)