

電荷移動部分における分子運動の可能性

最近、有機伝導体である DMET 塩や有機超伝導体である κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂] 塩において、分子内運動の凍結によるガラス転移が発見されました。中でも κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂] Br の場合、ガラス転移が伝導性や超伝導転移温度に影響を与えていると報告されています (No.19, 研究紹介 5 参照)。ところで、これらのガラス転移に影響を与えている分子内運動の凍結は DMET 分子や ET 分子の末端で生じており、電荷移動を起こしている部分とは異なっています。したがってこれまでのガラス転移は、電荷移動部分とはさほど関係のない部分での分子内運動によるものと言えます。そこで、電荷移動に関わる部分の分子運動の可能性を検討するために *trans*-スチルベン (STB) に注目しました。

STB やその誘導体では、配向の無秩序など構造に異常があると指摘されています。例えば、STB の結晶中には 1 : 1 の割合で二種類のサイトがあり、室温ではそのうち一方で配向の乱れが観測されています (Fig. 1)。分子が向きを変える際の運動の様子としては、分子全体の回転運動ではなく、両端のベンゼン環の向きをほぼ保ったまま中央部の C=C 二重結合部分が裏返るクランクシャフト運動であることが分かっています。この結晶を冷却するとクランクシャフト運動の凍結によるガラス転移が観測されます。また STB を含むいくつかの電荷移動錯体でも、STB 分子の配向に関して乱れた構造が報告されています。

Fig. 2 に STB の HOMO を示します。これを見ると π 電子密度が分子中央の二つの炭素原子で最大になっていることが分かります。このことから STB を含む電荷移動錯体ではこの部分が電荷移動に大きく関わっていると考えられます。

今回は、STB を含む電荷移動錯体として STB-TCNQ 錯体を取りあげました。この錯体は、STB の構造に乱れがある電荷移動錯体の一つです。結晶構造は *c* 軸に平行に STB 分子と TCNQ 分子が交互積層しており、組成は 1 : 1

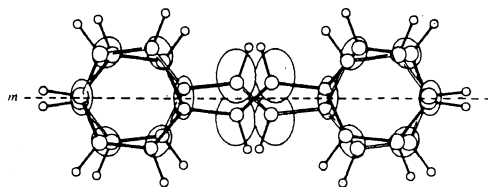


Fig. 1. Disorder model for STB. This disorder is observed in a charge-transfer complex, (STB-TCNQ).

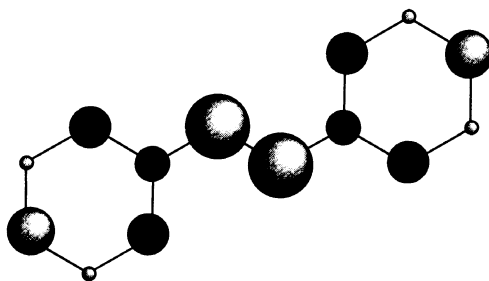


Fig. 2. HOMO of the STB molecule calculated by the simple Hückel method. The radii of circles on atoms are proportional to the magnitude of coefficient of the p_z orbital.

です。また、室温では STB 分子の配向が二種類あり、この二種類の配向を 1 : 1 で占め、空間群の対称性を満たしています。この STB-TCNQ 錯体の電荷移動に関しては、IR 測定をおこない電荷移動量が約 0.2 であることを確認しました。

断熱型熱量計を用いて 6 K ~ 300 K で熱容量測定をおこないました。230 K ~ 300 K の測定結果を Fig. 3 に示します。275 K 付近を頂点とするブロードな熱異常が存在していますが、室温で STB 分子の配向が 2 種類あることから、この熱異常は STB 分子の配向に関する秩序-無秩序転移による相転移であると考えられます。さらに、この相転移の低温側の裾である 250 K 付近に階段状の熱異常が現われています。熱容

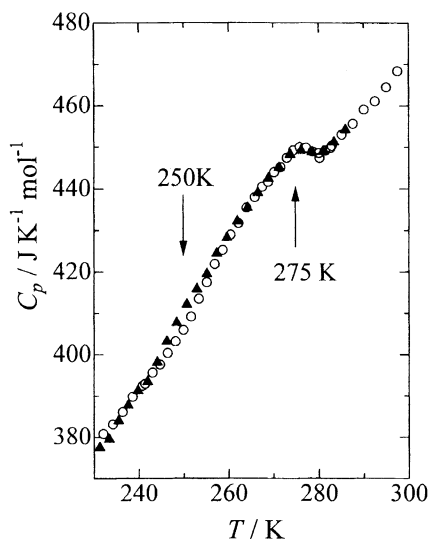


Fig. 3. Heat capacities of STB-TCNQ around a structural phase transition and a glass transition. Anneal at 248K for 40 h before the measurement yields data shown by closed triangle. The thermal anomaly around 270K is caused by order-disorder phase transition relating to the orientation of the STB molecule. The stepped thermal anomaly around 250K is attributed to be a glass transition from a its dependence on the thermal histories.

量測定時の熱履歴の違いや、温度ドリフトの温度依存性のグラフには、ガラス転移に特徴的な挙動が現れました。したがって、250K付近の階段状の熱異常はガラス転移によるものであると結論づけることができます。今回観測されたガラス転移は相転移の低温側の裾において起きたガラス転移であり、相転移と同じ自由度の運動に関するガラス転移であることが分かります。つまり、このガラス転移より高温では、STBの裏返し運動がSTB-TCNQ錯体中でも起きていることになります。

STB-TCNQ中の分子の裏返し運動の詳細はまだ分かりませんが、STBの π 電子密度が中央の二つの炭素原子で最大ですから、この錯体中におけるSTB分子の運動が例えクランクシャフト運動であったとしても、電荷移動部分に關与する部分の分子運動が可能なのが明らかになったことになります。

(岡田 瑞穂)

Possibility of Intramolecular Motion Related to Charge Transfer Interacting Part

In crystalline *trans*-stilben-TCNQ (STB-TCNQ), the orientation of the STB molecule is disordered according to the site symmetry $2/m$. To see the possibility of the molecular inversion within a crystal lattice, the heat capacity of STB-TCNQ was measured by adiabatic calorimetry below room temperature. A structural phase transition and a glass transition, both probably relating to the intramolecular crankshaft motion, were detected at 275K and 250 K, respectively. The average ionicity of TCNQ, i.e., the degree of charge transfer (CT) was determined from IR spectroscopy as ca. -0.2. Since the central C=C moiety of the STB molecule has a significant pi electron density in the HOMO, the observation of the phase transition and glass transition is the direct evidence that the CT interacting part really reorientates in the crystal lattice above the glass transition temperature.
(by M. Okada)