

利用者からの報告

電荷移動錯体の結晶を作製するために

樋下 万純 (ひのした ますみ)

所属：理学研究科 物質分子系専攻

専門分野：物理化学 (分子スピン科学)

趣味：読書, 飼い猫と昼寝



電子供与性分子 (ドナー) と電子受容性分子 (アクセプター) を混ぜると部分的な電荷移動が起こり、「電荷移動錯体」と呼ばれる対を形成する。代表的なものとして、TTF (テトラチアフルバレン) と TCNQ (テトラシアノキノジメタン) は 1 : 1 の組成で塩となり、金属のような電氣的性質を示すことが知られている。このように電荷移動錯体は単独の化合物にはない新たな機能を発現するため、大変興味深い研究対象である。

電荷移動錯体の結晶が示す機能にはドナーとアクセプターの立体的な配置、結晶の大きさや厚さ、不純物の多寡が強く影響する。そのため、結晶試料の作製は最も重要な工程である。本稿ではこれまで工作技術センターで製作いただいた結晶作製システムについて紹介する。

1. 溶液拡散法による結晶作製

結晶育成方法の中でも特に有名なものが溶液拡散法である。図 1 に実際に私が行った結晶育成の様子を示す。ドナーおよびアクセプターの固体粉末 (ともに無色) を H 字型のガラス容器 (数年前に製作いただいたもの) の左右の管にそれぞれ入れ、上から溶媒をそっと注ぎ暗所で静置した。粉末は少しずつ溶媒へと溶解、溶液内を拡散してゆき、ドナーとアクセプターが出会ったところで電荷移動錯体が形成する。約 2 週間後には赤色結晶 (この赤色が電荷移動錯体の形成を現している) が生成し、さらに 1 週間成長させることで望みの結晶が得られた。

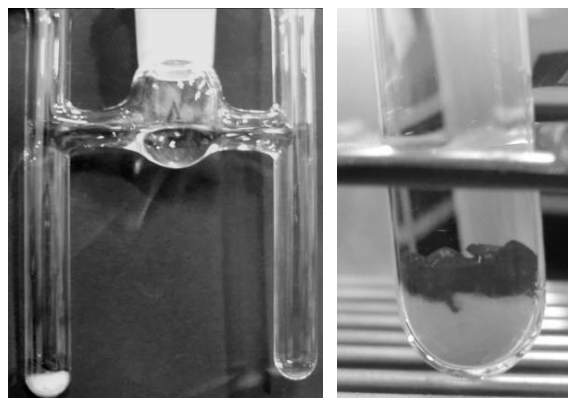


図 1 H 字管を用いた拡散法による結晶作製の様子と成長した結晶

2. 共昇華法による結晶作製

一般に、物質を加熱すると固体、液体、気体へと順に状態が変化していく。一方で固体から直接気体になる現象は昇華 (図 2) と呼ばれ、ドライアイスが我々の身近にある昇華性物質である。物質の状態や、加熱した時に融解するのか昇華するのか、という問題には温度だ

けでなく圧力が大きく影響する。我々は普段大気圧下、すなわち 1013 hPa という圧力の下で暮らしているが、減圧下では様々な物質で昇華が起こる。電荷移動錯体の結晶を作製するには、この昇華現象を利用する「共昇華法」も有用な手法のひとつである。共昇華法とはドナーとアクセプターの粉末を同時に加熱し昇華させ、特定の位置で固体へと戻すことで電荷移動錯体を形成させる方法である。溶液拡散法と異なり溶媒を用いないため、溶媒の純度などが影響しない点で優れている。また、結晶を得るのに要する時間が短いことも利点である。

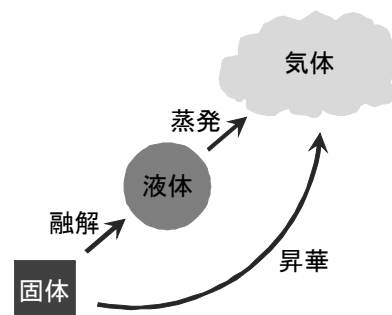


図2 物質の状態変化（本稿に記載のない現象は省略した）

これまで当研究室で使用してきた昇華装置の写真を図3に示す。装置は太鼓のような形をしており、鼓面にあたる部分に試料となるドナーとアクセプターの混合固体を入れる。そして胴から伸びた細い筒にホースを挿し、真空ポンプで装置内を排気した後に鼓面を加熱する。昇華した試料は上側の鼓面で冷却され付着するので、ここで十分な結晶が得られれば共昇華は成功である。もし良い結晶が得られなかったときは、太鼓の上下を逆さにして再度昇華させれば良い。十分な結晶が得られれば胴から伸びた筒を焼き切って封管するのだが、問題はここからである。密閉された容器内から結晶を取り出すには、容器を切断するより他にない。この作業は手間であるだけでなく、最悪の場合せっかく成長させた結晶を破壊してしまう恐れがあるというスリリングな工程である。そこで今回、工作技術センターで新しい共昇華装置を製作いただいた。これは図4のように胴の部分が縦に開くようになっていたので、結晶の取り出しに悩むことはもうないだろう。この装置、単純なようでいて製作には中々苦労を要したようである。このような無茶なお願いも快く引き受けてくださった工作技術センターの方々には頭が上がらない。

以前に溶液拡散法で育成した電荷移動錯体の結晶で電気的な測定を行ったが良い結果は得られなかった。その原因として試料や溶媒の不純物が考えられる。そこで、新しい共昇華装置を用いて溶媒を用いずに結晶を作製し、再度測定したいと考えている。



図3 旧型の共昇華装置



図4 新型の共昇華装置

工作技術センターの皆さんにはこれらの装置を製作して頂いただけでなく、普段から大変お世話になっています。ありがとうございます。今後ともよろしく願いいたします。