



## X線構造解析による電荷移動錯体の相転移の機構解明

水津理恵, 横倉聖也

名古屋大学大学院理学研究科

キーワード：電荷移動錯体, 構造相転移, 反転双晶, 交互積層構造

### 1. 背景と研究目的

強誘電体とは、自発分極を持ち、その向きを電場によって反転させられることが出来る物質である。チタン酸バリウムや鉛系の酸化物など無機材料が有名であるが、近年、元素戦略の観点から有機強誘電体が注目を浴びている。その1つとして、電子ドナー性分子と電子アクセプター性分子が *face-to-face* で交互に積層した「交互積層型電荷移動錯体」は、温度や圧力などの外部刺激によって構造相転移を示し、反転対称性の破れから強誘電性を示すことが知られている。例えば、TMB-TCNQ 錯体は 200 K 付近で空間群が  $P2_1/n$  から  $Pn$  へと変化し、強誘電体になることが知られている<sup>[1]</sup>。本研究で取り扱う TMB-DMTCNQ 錯体 (Fig. 1(a))も同様に 170 K 付近において構造相転移を示し、対称性の低下から低温相は2つのドメインを形成することが予備実験からわかっている。今回は入射 X 線の波長 0.75 および 1.12 Å の光を用いて測定を行い、この相転移における構造変化についての知見を得た。

### 2. 実験内容

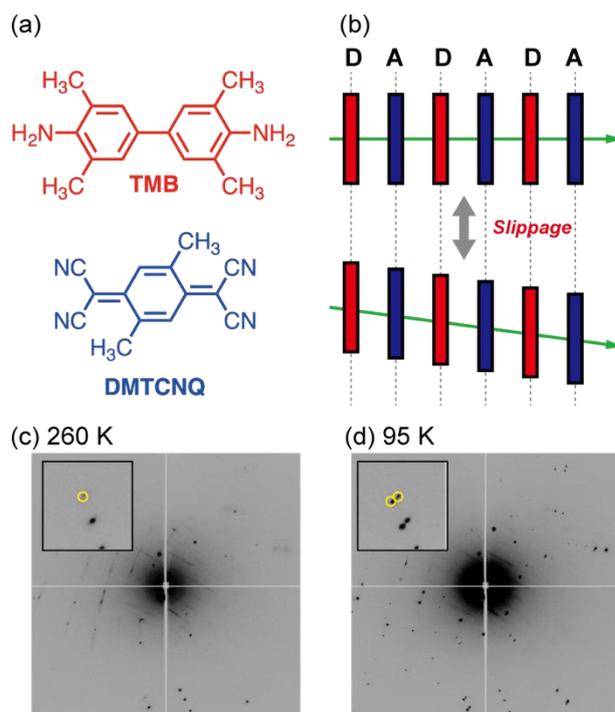
昇華法にて得られた TMB-DMTCNQ 単結晶を 95-310 K の温度範囲において、波長 0.75 および 1.12 Å の X 線を用いて回折データを収集した。

### 3. 結果および考察

250 K 以上での TMB-DMTCNQ 結晶の空間群は Orthorhombic  $Pnmm$  であり、Fig 1(b)上段に示すような交互積層構造であった。冷却すると、Fig1(d)に示すように回折ピークが徐々にわかれていった。構造解析の結果、空間群は monoclinic  $P2_1/n$  へと変化し、Fig1(b)下段に示すようにずれた積層構造となり、そのずれの方向が2方向あるため、反転双晶となることがわかった。この結晶を再び 250 K 以上に加熱すると、Fig1(c)に示すように元の構造に戻ったことから、この積層構造のずれは可逆であると言える。この構造は、類縁体である TMB-TCNQ の高温相と同様の構造であることから、さらなる冷却によって同様の相転移が起こることが期待される。今後は、より低温での構造解析を行う予定である。

### 4. 参考文献

1. Y. Takahashi, T. Kondo, S. Yokokura, M. Takehisa, J. Harada, T. Inabe, M. M. Matsushita, and K. Awaga *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 4758–4763



**Fig. 1** (a) Molecular structure of TMB-DMTCNQ, (b) schematic drawing of phase transition on a mixed-stack charge transfer complex, TMB-DMTCNQ. (c,d) diffraction images ( $\lambda = 1.12 \text{ \AA}$ ) at 260 and 95 K, respectively.