

## 交差シクロファン型ドナーのイオンラジカル塩における直交する結晶軸間の可逆的な構造・物性制御

<sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>神奈川大理

○殿内大輝<sup>1</sup>, 松下未知夫<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1</sup>, 菅原正<sup>2</sup>

### Manipulations of physical properties in an ion-radical salt of cyclophane-type donor through mutual structural interconversion along orthogonal crystal axes

○Daiki Tonouchi<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1</sup>, Tadashi Sugawara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

#### 【Abstract】

An ion-radical salt of cyclophane donor TBC3 that two TTF units are fixed by four trimethylene-dithio-chain in the orthogonal orientation undergoes a structural phase transition near 170K. In this phase transition, the crystal symmetry changes from *Tetragonal* to *Monoclinic*, and magnetic susceptibility becomes almost one-half and resistibility becomes 10 times smaller in the low-temperature phase. In this study, four electrodes were attached at the four corners of the *ab* plane of the crystal and *V-I* measurements were carried out along the *a* and *b* axes alternately. As the result, the decrease of the resistance along the current-applied axis and the increase of the resistance along the other axis were observed alternately & repeatedly. This phenomenon could be explained as local phase transition from low-temperature phase to high-temperature phase in small crystal domains caused by the applied current. This explanation was supported by the simultaneous resistance measurement along the orthogonal axis using AC method.

【序】 2つのTTF系ドナー骨格が互いに直交するように4本のアルキル鎖で固定された交差シクロファン型ドナー分子 TBC3 のイオンラジカル結晶 (TBC3·Br·1,1,2-TCE<sub>2</sub>) においては、室温付近ではいずれも平面的である分子の上下の2つのドナーユニットの一方が170K以下で大きく曲がり (Fig. 1)、四方晶系から単斜晶系へ構造相転移を起こすと同時に、電気伝導度の上昇や磁化率の減少を示すことが報告されている<sup>[1,2]</sup>。このような分子の自由度に基づき、外部からの刺激に応じて個々の分子の構造が変形し、電子物性が変化する性質を利用し、様々な物性開拓を行っている。これまでに、この系の直交する結晶軸方向の一方に直流電流を印加すると抵抗が下がり、もう一方の軸方向の抵抗が増加する挙動を示すこと、および、軸を入れ替えながら、同じ現象が繰り返し観察されることを報告している<sup>[3]</sup>。今回、直流電流の印加と同時に、もう一方の軸について交流法で抵抗測定を行うことで、こ

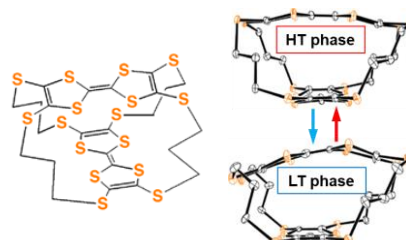


Fig. 1. Structure of TBC3 donor molecule and structural change upon phase transition in TBC3·Br·(1,1,2-TCE)<sub>2</sub> crystal.

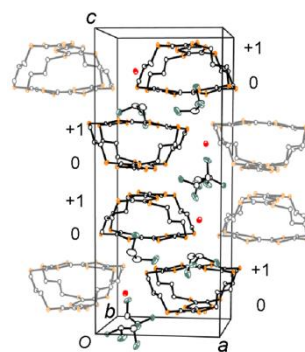
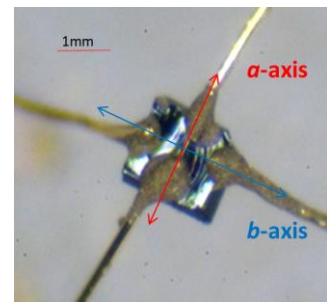


Fig. 2. Structure of TBC3·Br·TCE<sub>2</sub> Tetragonal,  $P4_1$ ,  $a = b = 12.3265(6)$ ,  $c = 29.663(2)$  Å,  $V = 4507.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$

の抵抗変化を詳細に検討したので報告する。

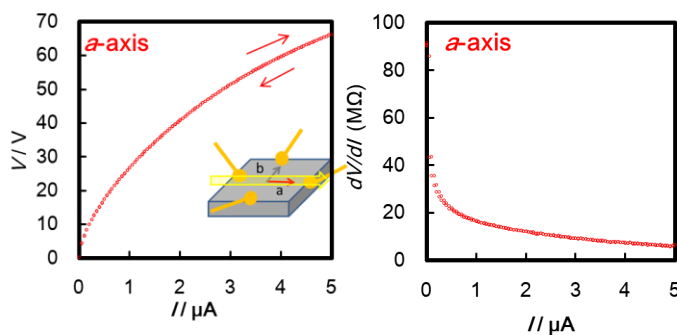
**【実験】** イオンラジカル結晶 ( $\text{TBC3}\cdot\text{Br}\cdot\text{TCE}_2$ ) は  $\text{TBC3}$  を  $\text{n-Bu}_4\text{N}\cdot\text{Br}$  の 1,1,2-Trichloroethane 溶液中で定電流電解することによって得た。得られた結晶の  $a$ 、 $b$  軸方向に直交するようにして二組の金電極を金ペーストを用いて取り付け、測定に用いた (Fig. 3)。作製した試料をクライオスタット (Quantum Design, PPMS) に導入し、2Ch ソースメータ (ADVANTEST, R6245) を用いて直流電流印加—電圧測定及び、ロックインアンプ (NF 回路設計, LI5640) を用いて交流電流印加—電圧測定を行った。



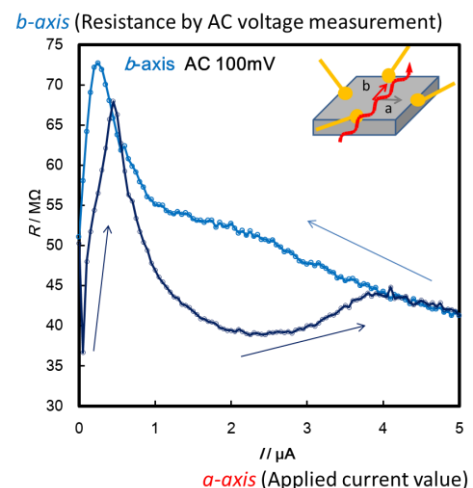
**Fig. 3.** Measurement sample of  $\text{TBC3}\cdot\text{Br}\cdot\text{TCE}_2$

### 【結果・考察】

165K の低温相の結晶において、 $a$  軸方向に直流電流掃引を  $0\sim 5\mu\text{A}$  の範囲で行い、同時に  $b$  軸方向に  $100\text{mV}$  の一定の交流電圧を 2 個のコンデンサー ( $10\mu\text{F}$ ) を介して印加して、それぞれの方向の抵抗測定を同時に行った。その結果、 $a$  軸方向では単調な抵抗減少が見られたが、 $b$  軸方向の抵抗変化は、 $a$  軸方向への電流の印加にตอบสนองして複雑な挙動を示した。 $a$  軸方向への印加電流を増加させるにつれて、 $b$  軸方向の抵抗は、 $0.5\mu\text{A}$  までの低電流領域で急速に増加した後、 $2\mu\text{A}$  までは減少し、その後  $4\mu\text{A}$  まで再び抵抗増加を示し、最終的により高い電流領域では減少を示した。一方、電流が減少する過程においては、抵抗は単調に増加し、電流の昇降過程において明らかなヒステリシス挙動が観察された。同様の挙動は低温相である 165K 以下の他の温度でも観察された一方、高温相となる 180K 以上ではごく小さいヒステリシスしか見られなかった。これらの結果は、電流印加によって部分的に低温相から高温相への相転移が生じ、印加電流の低下によって低温相に戻る際に、徐々に電流印加軸方向に低抵抗な構造へと変化するというモデルを支持している。



**Fig. 4.** Voltage change (left) and differential resistance change (right) due to DC current application in  $a$ -axis (165K, LTP).



**Fig. 5.** Resistance change on  $b$ -axis due to application of DC current to  $a$ -axis (AC voltage 100 mV, 165K, LTP)

### 【参考文献】

- [1] J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kudo, T. Saito, M. Okamoto, Y. Kawada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 61-76(1997)
- [2] Michio M. Matsushita and Tadashi Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12450-12451 (2005)
- [3] D. Tonouchi, M. M. Matsushita, K. Awaga, T. Sugawara, 第9回分子科学討論会, 2P048 (2015)