

K-TCNQ 結晶の作製と 顕微ラマン分光装置による偏光測定の実習

都築賢太郎・西村真弓

名古屋大学 全学技術センター

顕微ラマン分光装置による偏光ラマン測定の実習を目的とし自己研鑽を行った。測定用の試料として K-TCNQ の結晶を作製し、得られた結晶に対し偏光ラマン測定を行った。K-TCNQ の合成では、溶液混合法にて合成条件の最適化を行い、拡散法にて結晶成長を試みた。溶液混合法での合成条件検討の結果、TCNQ に対し 2 等モル量の KI を加えたとき収率 91%と最大となった。次に、この条件で拡散法による合成を行うことで比較的大きく形の良い結晶を得ることができた。最後に、得られた K-TCNQ を用いて偏光ラマン測定を行った。検光子の向きを変更することで試料の偏光特性を反映したスペクトルを得ることができ、偏光測定の実習を得ることができた。

Key Words : 顕微ラマン分光装置, 偏光測定, K-TCNQ

1. はじめに

工学研究科において新たに共用機器に加わった顕微ラマン分光装置にはオプションとして偏光板が設置されており、異方性結晶の結晶方位を観察することが可能である。しかし、当該装置における測定経験がないため、知識と技術の不足が懸念された。そこで、自己研鑽として、試料作製から測定、解析までの一連の操作を経験することにより、測定に関する知識と技術の向上をはかることにした。今回は異方性結晶であるため偏光測定により異なるスペクトルが得られる K-TCNQ (カリウム・テトラシアノキノジメタン錯塩) の結晶を作製し偏光ラマン測定の実習を試みた。

2. K-TCNQ について

K-TCNQ の構造は M. Konno らによって研究されている¹⁾。その結晶は $P2_1/n$ ($Z = 8$) の空間群に属し、格子定数は $a = 7.0835(5) \text{ \AA}$, $b = 17.773(3) \text{ \AA}$, $c = 17.859(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.95(1)^\circ$ である。a 軸方向から見た構造を図 1 に示す。結晶中の TCNQ⁻ 分子は a 軸方向に堆積し、一次元的分子積層構造をとるため、形状は針状結晶となる。

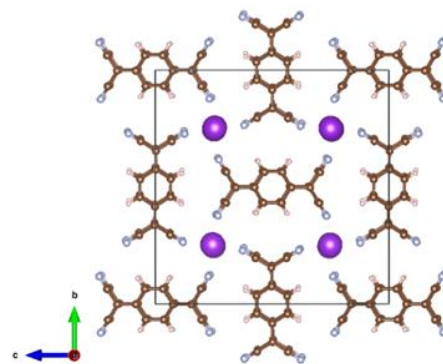


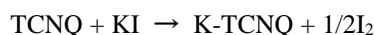
図1 a 軸方向から見た K-TCNQ

3. K-TCNQ の合成

K-TCNQ の合成では、形の良い結晶は得られないが短時間で合成可能な溶液混合法にて合成条件の最適化を行い、時間はかかるが比較的大きな結晶が得られる拡散法にて結晶成長を試みた。

(1) 溶液混合法

溶液混合法による K-TCNQ の合成は Melby らの研究報告を参考に行った²⁾。TCNQ とヨウ化カリウム(KI)をそれぞれアセトニトリル(ACN)に溶解、煮沸し、それらを混合するだけの簡便な合成方法である。反応式を次に示す。



この溶液混合法にて、使用する KI の量の最適化を行った。TCNQ(1 mmol)の ACN 溶液 20 ml に、KI を 1 mmol, 2 mmol, 3 mmol, 4 mmol 溶解した ACN/EtOH 溶液 30 ml (ACN:25 ml/EtOH:5 ml)を混合し、得られた K-TCNQ の収率と結晶の形状を比較した。KI の溶媒に EtOH を加えているのは ACN に対する溶解度の低い KI の溶け残りを防ぐためである。結果を図-2 に、得られた結晶の形状を図-3 に示す。

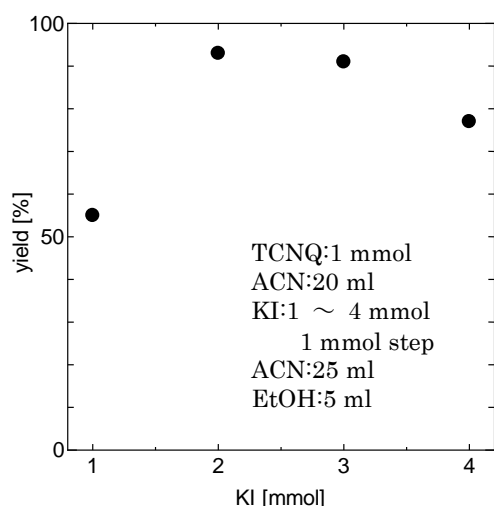


図-2 KI 量の収率に与える影響

TCNQ と KI は 1 対 1 で反応するはずであるが、TCNQ に対し 1 等モル量の KI では収率は 55% 程度であった。一方で、2 等モル量の KI を用いると収率は大きく向上し 91% となった。図-3 を見ると明らかなように、KI 量が増

えるにつれ、結晶のサイズは小さくなることがわかった。いずれにしても、混合溶液法では針状結晶を得ることはできなかった。KI の最適量は収率が最も高い 2 等モル量とした。

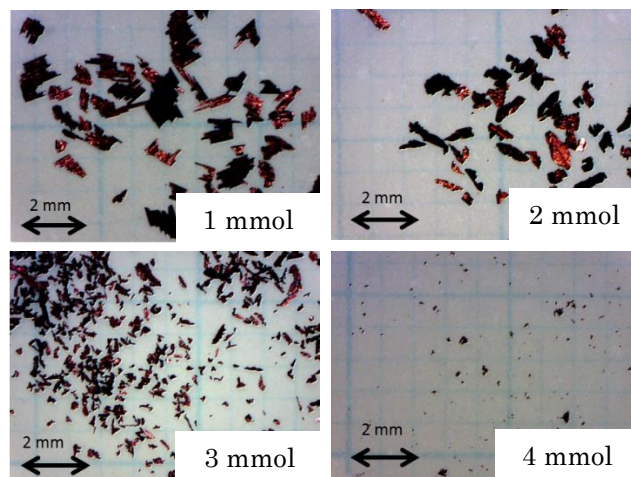


図-3 KI 量の結晶形状に与える影響

(2) 拡散法

拡散法は反応物を溶媒中の離れた場所に置き、両者がゆっくり溶解、拡散し、出合ったところで反応、生成物が生成し、生成物濃度が飽和状態に達したところで結晶成長が始まる、というものである³⁾。溶液混合法より形状の良い結晶を得られると期待できる。多くの場合、拡散法は H 型試験管を用いて行われるが、今回は、図-4(a)に示す概略図のような、パストツールピペットを加工して作製したチューブ 2 本と試薬ビンを用いた系で合成を行った。

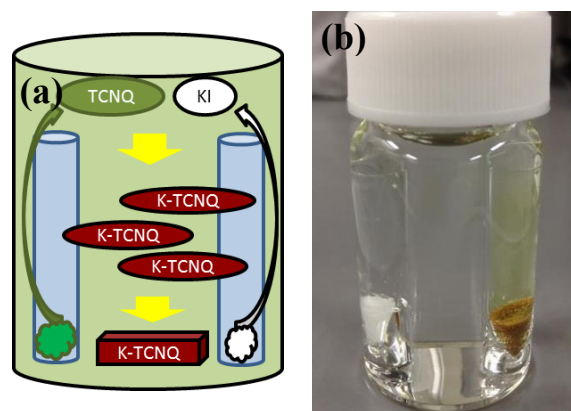
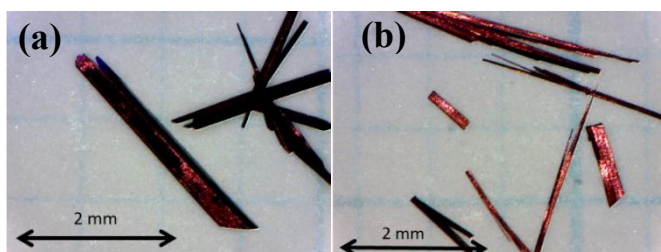


図-4 (a) 拡散法の概略図と (b) 実際の合成の様子

TCNQ:0.25 mmol に対し KI:0.5 mmol を各チューブに仕込み、チューブの口が浸るまで試薬ビンに ACN で

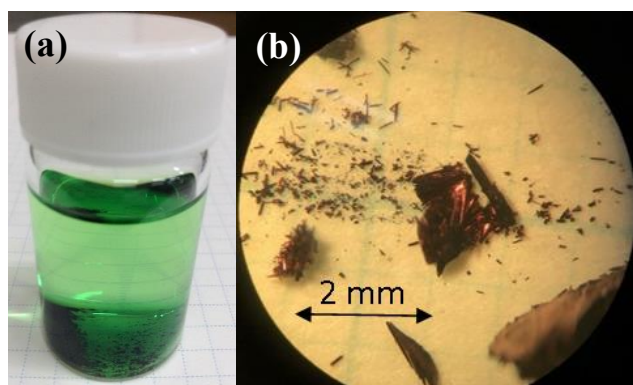
満たし、フタをした状態で室温にて 38 日間放置した(図—4(b)). 反応物の TCNQ, KI はいずれもチューブ内から消失し、86%の収率で K-TCNQ を得られた. 図—5 に示す通り、得られた K-TCNQ は針状結晶であり、長さは ~ 7 mm 程度であった.



図—5 拡散法で得られた結晶
(a) KI 側と(b)TCNQ 側のチューブ内に生じた結晶

(3)チューブを用いない拡散法

チューブの有効性を確認するため、チューブを用いずに拡散法を行った. 試薬ビンの底に TCNQ:0.25 mmol と KI:0.5 mmol を混ざらないように離して設置し、ACN で満たし、フタをした状態で放置した(図—6(a)). ACN 注入直後に溶液は鮮やかな緑色となり、TCNQ と KI の表面は K-TCNQ の生成のため赤黒く変化した. このことから、チューブを用いたときに比べ、反応が速く進行していることがうかがえた. 2 ヶ月間放置したが未反応の TCNQ が残存してしまった. 未反応の TCNQ を完全に除去することが困難なため正確な収量はわからなかったが、収率は 81%程度であった.



図—6 チューブを用いない拡散法
(a) 合成の様子 (b) 得られた結晶

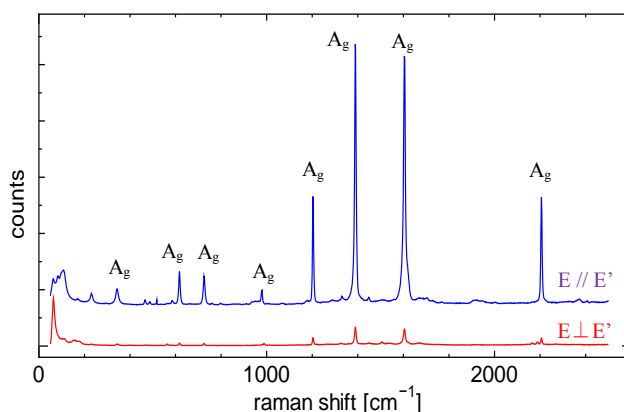
図—6(b)に示すように、得られた結晶は長さ数百 μm 程度の針状結晶の塊であった. 測定用試料としては小さく取り扱いが難しい. ピンセットで扱える程度のサイズの結晶を得るにはチューブを使用するべきであるといえる.

4. K-TCNQ の偏光ラマン測定

(1)測定

拡散法により得られた K-TCNQ の偏光ラマン測定を行った. 使用した装置は顕微ラマン分光装置(レニショー plc 社, inVia), 測定波長は 532 nm, 針状結晶の長辺をステージに縦向きに配置した. レーザーの照射方向とラマン散乱光の観察方向はいずれもステージに対し垂直である. 照射するレーザー光はステージに対し横向きに偏光しており、検光子のみを使用した場合と検光子に加え 1/2 波長板を使用した場合と 2 通りの測定を行った. 照射光の偏光の向き(E)と観察するラマン散乱光の偏光の向き(E')の関係は、検光子のみを使用した場合は平行であり(E//E'), 検光子と 1/2 波長板を使用した場合は垂直となる(E \perp E'). 得られた偏光ラマンスペクトルを図—7 に示す.

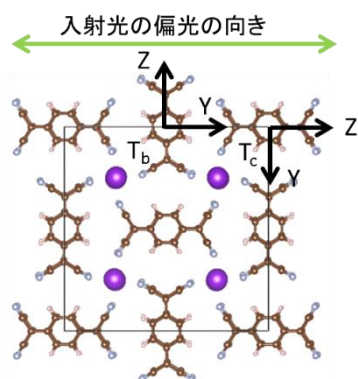
ピークのアサインメントは M.Futamata らの報告⁴⁾を参考に行った. 300 cm^{-1} \sim 2400 cm^{-1} のピークは TCNQ \cdot^- の分子内振動によるものである⁵⁾. E//E' の測定条件では A_g 対象種の強いピークが観察されたが、E \perp E' の測定条件では A_g 対象種のピークの強度は約 1/14 程度に弱くなっている.



図—7 K-TCNQ の偏光ラマンスペクトル

(2)得られたスペクトルの解釈

偏光測定によりピークの強度に大きな差が現れた TCNQ⁻の分子内振動についてその理由を考察した. 単独の TCNQ⁻は D_{2h} の点群に属する. a 軸方向から K-TCNQ の結晶を観察すると, 二つの向きの TCNQ⁻が存在することがわかる(図—8). 分子軸の Z 軸が結晶軸の b 軸に平行なものと c 軸に平行なものである. 前者を T_b , 後者を T_c とする.



図—8 入射光の偏光と TCNQ⁻の向き

E/E' の測定条件の場合, T_b に着目すると, 入射光の偏光は分子軸の Y 方向であり, 散乱光の偏光も, また Y 方向である. ポルトの表記では $Z(YY)Z$ と表現され, D_{2h} の指標表(表—1)から A_g 対象種が活性であることがわかる. 同様に, T_c については $Y(ZZ)Y$ と表記でき, 指標表からやはり A_g 対象種が活性であることがわかる. 一方, $E \perp E'$ の測定条件の場合, T_b に着目すると, 入射光の偏光は分子軸の Y 方向であるが, 観察する散乱光の偏光は X 方向となる. ポルトの表記は $Z(YX)Z$ であり, 指標表から B_{1g} 対象種が活性であることがわかる. T_c についても同様に考えると, $Y(ZX)Y$ と表記でき, 指標表より B_{2g} が活性であることがわかる. 以上より, E/E' の測定条件では A_g 対象種が活性であるため, A_g 対象種の強いピークが観察され, $E \perp E'$ の測定条件のでは A_g 対象種が不活性であるため, A_g 対象種の弱いピークが観察されたものと考えられる.

表—1 D_{2h} の指標表の一部

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz

4. まとめ

溶液混合法により K-TCNQ の合成に用いる反応物の量の最適化を行った. TCNQ に対する KI の最適量を検討したところ, 2 等モル量加えたとき収率 91%と最大となった. この結果を参考に拡散法で K-TCNQ の合成を行った. 反応物の残存はなく, 比較的形の良い針状結晶が得られた. 得られた K-TCNQ を用いて偏光ラマン測定を行った. 検光子の向きを変更することで試料の偏光特性を反映したスペクトルを得ることができ, 偏光測定の知見を得ることができた.

参考文献

- 1) M. Konno, T. Ishii, and Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33, 763 (1977)
- 2) L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Mochel ; *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84(17), 3374–3387.
- 3) 有機電荷移動錯体の結晶育成:有機金属・有機超伝導体を中心に 安西弘行著 化学同人
- 4) M.FUTAMATA, Y. MORIOKA and I. NAKAGAWA, *Spectrochimica Acta*, Vol. 39A, No. 6, pp. 515-528. 1983
- 5) K. D. Troung and C. Carlone ; *Phys. Rev. B.* 1979, 20, 2238–2246.