

極性分子からなる電荷移動錯体結晶の構造と誘電挙動

(北大院・総化¹, 北大院・理²)○佐藤 祥太¹, 原田 潤^{1,2}, 高橋 幸裕^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Structures and dielectric behavior of charge transfer crystals of polar molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,

Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

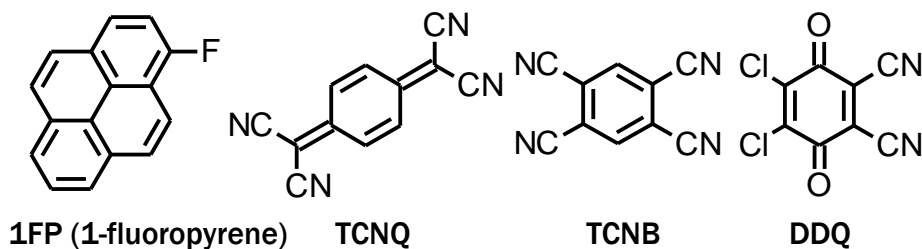
Shota SATO¹, Jun HARADA^{1,2}, Yukihiro TAKAHASHI^{1,2}, Tamotsu INABE^{1,2}

【Introduction】 電荷移動錯体は電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプタ)の2成分からなる分子間化合物であり, 分子間には電荷移動(CT)相互作用が働く. これまでに電荷移動錯体結晶(CT 結晶)の構造・物性について様々な観点から興味を持たれ, 数多くの研究がある. ドナーとアクセプタの組み合わせを適切に選ぶことにより, 分子間での CT 相互作用を調節することができる. CT相互作用が弱い系では分子の運動が起こることが知られている. 特に平面構造を持つ化合物である pyrene や naphthalene などをドナーとする交互積層型の CT 結晶では, アクセプタ分子に挟まれたドナー分子が面内回転運動している例が知られている. このように CT 結晶では分子運動が可能な構造を得やすい.

強誘電体は自発的な電気分極を持ち, 分極による双極子モーメントの向きは外部電場の印加によって反転させることができる. そこで, 極性分子を構成要素とした CT 相互作用の弱い CT 結晶を作製すれば, 回転できる極性分子の双極子モーメントが, 結晶全体で打ち消す構造から, 全体で揃う構造への相転移により, 強誘電性を発現させることができないかと着想した. 本研究では, ドナー分子として pyrene にフッ素原子を1つ導入した 1-fluoropyrene (1FP)を用いて CT 結晶を作製した. 双極子モーメントを持つ 1FP は面内回転することにより双極子モーメントの向きが変化するため, その CT 結晶は誘電応答を示すと期待できる.

【Experimental】

1-aminopyrene
を出発物質として,
アミノ基をフッ素
で置換することで
極性ドナー分子



1FP を合成した. ドナー性の強さを調べるため, サイクリックボルタンメトリーで酸化電位を測定した. 酸化電位は phenanthrene よりは低く pyrene よりは高かったため, この中間程度のドナー性があった. アクセプタは3種類用意し, TCNQ, TCNB, DDQを精製したものをを用いた. 1FPと各アクセプタをモル比 1:1 となるよう量り取り溶媒に溶かした. これを徐々に揮発させて CT 結晶:1FP-TCNQ, 1FP-TCNB および 1FP-DDQ を針状結晶として得ることができた. それらの結晶に対して X 線結晶構造解析を行い, 構造を決定した. そして誘電応答を調べるため分子の積層方向と垂直な方向の交流電場下で温度可変誘電率測定を行った.

【Results and Discussion】

室温での X 線結晶構造解析により、いずれも 1FP と各アクセプタ分子が 1 対 1 の比率で組み合わせられた交互積層型の CT 錯体を作っていることがわかった。1FP-TCNQ と 1FP-TCNB はほぼ類似の構造であり、図 1 のように 1FP の配向は乱れており 4 つの配向があった。1FP の pyrene 環の中心は分子の擬似的な対称心となっており、これが結晶学的対称心上にあることにより、1FP の極性は結晶全体で打ち消されていた。またアクセプタには双極子モーメントはないため、これらの結晶は電气的分極を生じない構造で、空間群は無極性の $P2_1/c$ となっていた。90K でも同じ構造で温度変化による相転移はなかった。

一方、双極子モーメントを持つ DDQ をアクセプタに用いた 1FP-DDQ の室温での結晶構造は図 2 に示すように、交互積層型である点は同じであったが、結晶構造中に対称心はなく、空間群 Pn の極性結晶となった。図 3 のように 1FP と DDQ のどちらも配向が乱れており、1FP の pyrene 環の中心および DDQ の quinone 環の中心は分子の擬似的な対称心となっている。これが温度上昇による相転移で結晶学的対称心となるならば、高温相が常誘電相、低温相が強誘電相となる強誘電転移となりうる。高温での構造解析を試みたが、結晶の分解が起こるためまだ成功していない。

作製した 3 種類の結晶について誘電率の温度変化を調べるため結晶の静電容量を温度 15K から 300K の間で測定した。いずれの結晶においても 220K 付近から高温側では、誘電率が温度上昇にともなって、印加する交流電場が低周波であるほど大きく増加していた。結晶構造解析で 1FP の配向がいずれの結晶においても乱れていたことと合わせて考察すると、220K 以上では 1FP がいくつかの配向間で行き来しながら、外部電場に同期して回転することで誘電的に応答しているが、220K 以下では分子運動が外部電場に追従できなくなることで、温度変化に対してほぼ一定の静電容量を持っていると解釈できる。

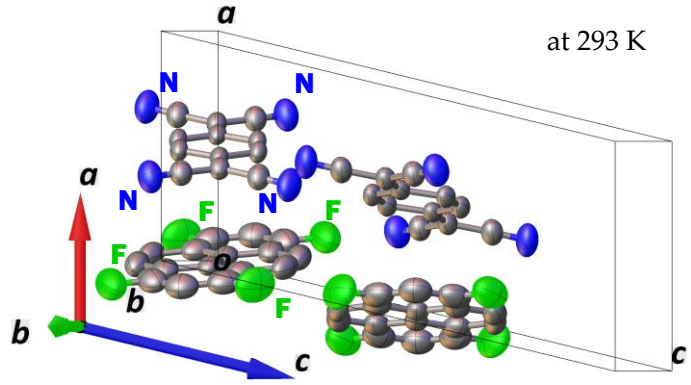


図 1 1FP - TCNQ の結晶構造

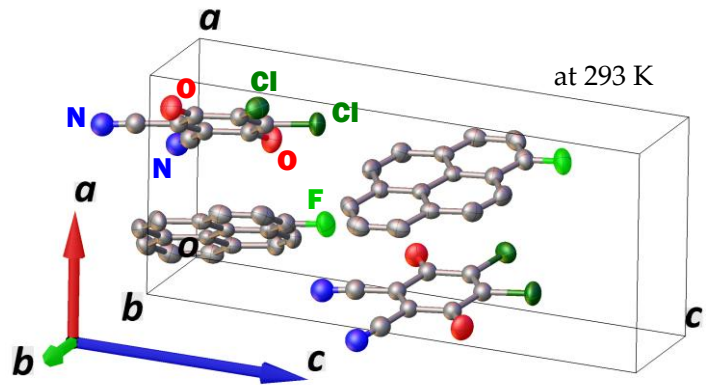


図 2 1FP - DDQ の結晶構造

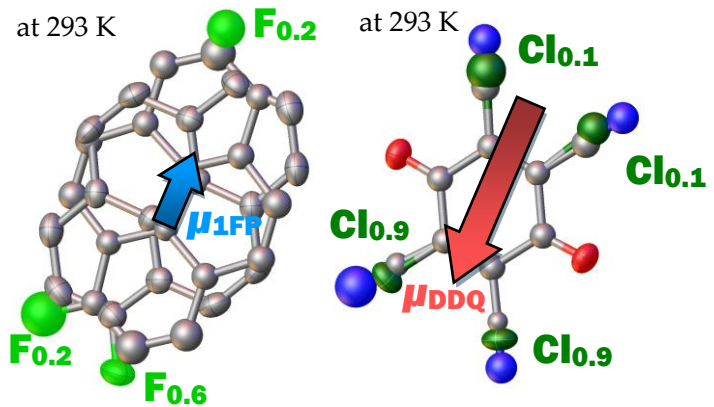


図 3 1FP - DDQ 分子配向の乱れと占有率 (suffix の値)