

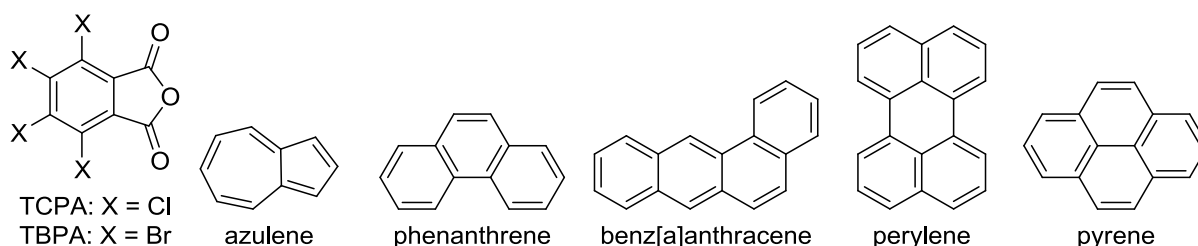
電荷移動錯体結晶中での分子運動を利用した有機強誘電体の開発

(北大院・理¹, 北大院・総化², 北大・理³) ○原田 潤^{1,2,3}, 足達 俊祐², 佐藤 祥太², 大谷 将基³, 高橋 幸裕^{1,2,3}, 稲辺 保^{1,2,3}

Design of organic ferroelectrics based on molecular motions
in charge transfer crystals

(Faculty of Science, Hokkaido Univ.¹, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.², Faculty of Science, Hokkaido Univ.³)
○Jun Harada^{1,2,3}, Shunsuke Ashidate², Shota Sato², Masaki Ohtani³,
Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】強誘電体とは、自発的な分極を持ち、その分極を電場によって反転できる物質である。これまで数多くの強誘電体が報告されているが、そのほとんどが無機物質であり、純粋な有機分子からなる強誘電体を設計するのは困難とされている。我々は最近、結晶中での分子運動を利用して、有機強誘電体を設計・開発することを目指して研究を行っている。本研究では、極性分子からなる電荷移動錯体結晶を対象としている。弱い電荷移動相互作用を持つドナー分子とアクセプター分子の組み合わせからなる電荷移動錯体結晶では、電荷移動量は非常に小さく、ほぼ中性の分子から構成される交互積層型構造をとる。このような弱い電荷移動錯体結晶において、平面分子が面内回転運動を行っている例が数多く知られている。従って、極性分子からなる電荷移動錯体結晶を作製すれば、結晶中で極性分子が面内回転運動を行い、結晶が誘電的挙動を示すことが期待できる。また、分子が面内回転運動を行うことが知られている電荷移動錯体結晶の多くにおいて、分子の配向が高温で乱れ、低温で整列することによる相転移が報告されている。従って、本研究で対象とする極性分子の電荷移動錯体結晶では、結晶構造の対称性によっては、その相転移が強誘電転移となり得る。これまで、いくつかの電荷移動錯体結晶を作製し、X線結晶解析、DSC測定を行ったところ、多くの結晶において極性アクセプター分子の配向変化に関連する相転移が観測された。また、結晶構造の変化としては強誘電転移の条件を満たしている構造相転移を見出した。本講演では、これらの電荷移動錯体の結晶構造、分子配向の乱れ、および相転移に伴う配向変化を中心に議論する。



【実験】 アクセプター分子としてテトラクロロ無水フタル酸(TCPA)およびテトラブロモ無水フタル酸(TBPA)を用い, ドナー分子として azulene, phenanthrene, benz[a]anthracene, perylene および pyrene を用いて, 再結晶法あるいは共昇華法で電荷移動錯体の単結晶を作成した. それぞれの結晶について温度変化単結晶 X 線構造解析および DSC 測定を行った.

【結果と考察】 いずれのドナーおよびアクセプターの組み合わせにおいても, 結晶は双晶として得られることが多く, 結晶構造決定は容易ではなかった. しかし, これまで解析に成功しているすべての錯体結晶において, 室温あるいは高温で, TCPA 分子または TBPA 分子の配向に乱れ(disorder)があることがわかった. つまり, 観測された分子構造は, 無水カルボン酸部位の向きが異なる 2~6 種類の分子がベンゼン環をほぼ共有するように重なったものであった. これらの結晶ではアクセプター分子がとる配向の数, あるいはその存在割合が温度によって変化すること, そして, 配向の数の変化に伴う相転移が起こることがわかった. また, 多くの結晶においてドナー分子にも配向の乱れが観測された.

今回調べた錯体結晶のうち, pyrene と TCPA から形成される結晶は 180 K において結晶構造の変化としては強誘電転移の条件を満たしている構造相転移を示すことがわかった. 高温相の 185 K では, 空間群は $P2_1/c$ であり, 単位格子中には独立な 2 種類の pyrene 分子(A, B)が対称心上に存在し, そのうち 1 方の分子(A)には配向の乱れが観測された(図 1). また, TCPA は対称心の上になく, 向きが約 60 度異なる 2 つの配向をとっていた. 一方, 低温相の 90 K では, a 軸の長さがほぼ半分となり, 空間群は Pc で, TCPA 分子の向きが 1 つにそろった構造をとっていることがわかった(図 2). つまり, 180 K における相転移は, 高温相の無極性結晶から, 低温で TCPA の向きがそろった極性結晶へと変化するものであり, 結晶構造変化としては強誘電転移の条件を満たしている. また, この相転移は単結晶状態を保ったまま可逆的に起こることが確認できた.

合成した 10 種類の電荷移動錯体結晶について DSC 測定(160 K 以上)を行ったところ, 8 種類の結晶において相転移が観測された. また, 結晶構造解析により, そのうちのいくつかについては, 相転移に伴って極性アクセプター分子の配向の数が変化していることがわかった. この結果は, これらの弱い電荷移動錯体の結晶では, アクセプター分子の配向変化(極性の向きの変化)と結晶構造変化(相転移)が連動していることを示しており, 強誘電結晶開発に有望な系となり得ることを示している.

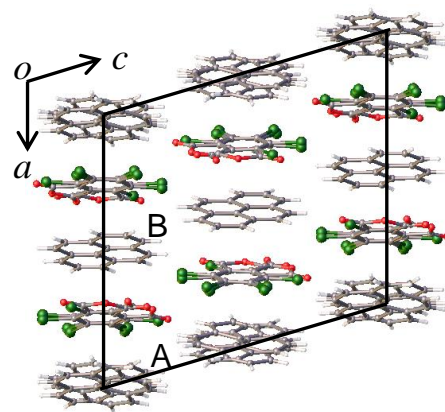


図1 pyrene-TCPA の結晶構造 (185 K, 空間群 $P2_1/c$).

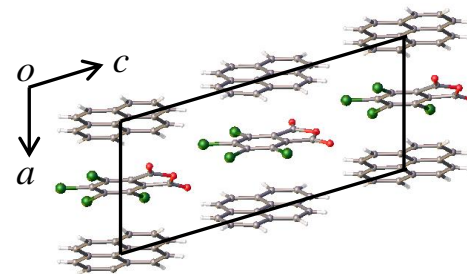


図 2 pyrene-TCPA の結晶構造 (90 K, 空間群 Pc).