

電荷移動錯体結晶中での極性分子の配向変化と誘電応答

(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}

Molecular reorientation and dielectric response of polar molecules in charge transfer crystals

(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}

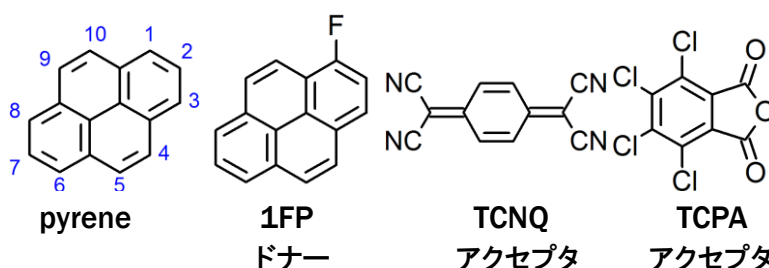
【Introduction】 電荷移動錯体は電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプタ)の2成分からなる分子間化合物であり, 分子間には電荷移動(CT)相互作用が働く. これまで電荷移動錯体結晶(CT結晶)の構造・物性について様々な観点から興味を持たれ, 数多くの研究が行われている. ドナーとアクセプタの組み合わせを適切に選ぶことにより, 分子間でのCT相互作用を調節することができる. CT相互作用が弱い系では分子の運動が起こることが知られている. 特に平面構造を持つ化合物である pyrene や naphthalene などをドナーとする交互積層型のCT結晶では, アクセプタ分子に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. 1FP の単結晶を気相法で作製し, 100 K で X 線結晶構造解析を行った.

1FP といくつかのアクセプタとを組み合わせ電荷移動錯体結晶を作製した. 1FP と各アクセプタをモル比 1:1 となるよう量り取り, 気相中で錯形成させて柱状結晶を得ることができた. それらの結晶に対して 300 K と 100 K で 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室温付近から 100K 前後までの誘電率測定を交流インピーダンス法で行った.



【Results and Discussion】

1FP が結晶中で 4 つの異なる配向を持つ乱れた結晶構造を示したことから(図 1), 1FP は結晶中で面内回転できる極性分子であることが示唆された. 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で, 1FP の極性は結晶全体で打ち消されていた.

CT 結晶 1FP – TCNQ と 1FP – TCPA についての 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 1:1 の比率で組み合わされた交互積層型の CT 結晶であることがわかった. 1FP – TCNQ, 1FP – TCPA の空間群はそれぞれ $P2_1/c$, $P2_1/n$ であり, 電気的分極を生じない無極性の構造であった. 100 K でも同じ構造で, 温度変化による相転移はなかった.

1FP-TCNQ の構造(図 2)は, 1FP 単一成分の結晶と同じように 1FP の配向が乱れていた. TCNQ には配向の乱れはなかった.

一方, TCPA との CT 結晶では, アクセプタの TCPA の配向も乱れており, ベンゼン環を中心として 60° ずつ向きの異なる配向が 6 つ存在していた.

2 つの CT 結晶のいずれも, ドナー分子の面内回転による乱れた構造を持ち, さらに 1FP – TCPA ではドナー分子に加えアクセプタ分子も回転していることが結晶構造から示唆された.

作製した CT 結晶 1FP – TCNQ の複素誘電率 $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ の虚部 ε'' を温度に対してプロットした(図 4). ε'' の大きさは一般に交流電場の周波数と分子回転の角速度が一致する温度で極大となる. 図 4 に示した誘電応答は室温付近(300 K)では 40 kHz 程度で結晶中の分子が回転していることを示している.

1FP – TCNQ 結晶中では誘電応答に寄与する回転可能な極性分子は 1FP のみなので, この誘電応答は 1FP の回転に由来している. したがって, 1FP の CT 結晶は, 強誘電体結晶に必要な分子回転による結晶の分極の反転が可能な系であると言える.

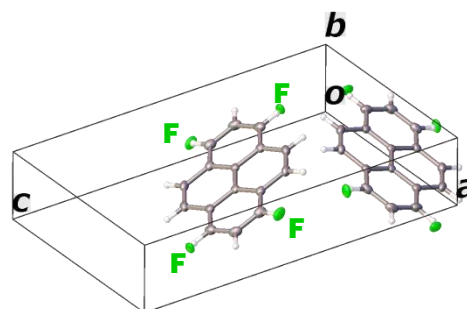


図 1 1FP の結晶構造(100 K)

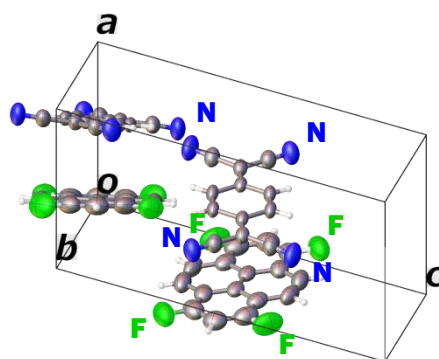


図 2 1FP - TCNQ の結晶構造(300K)

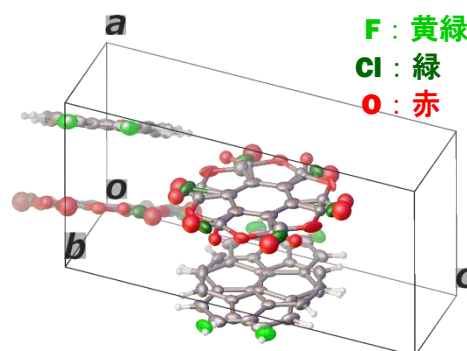


図 3 1FP - TCPA の結晶構造(300K)

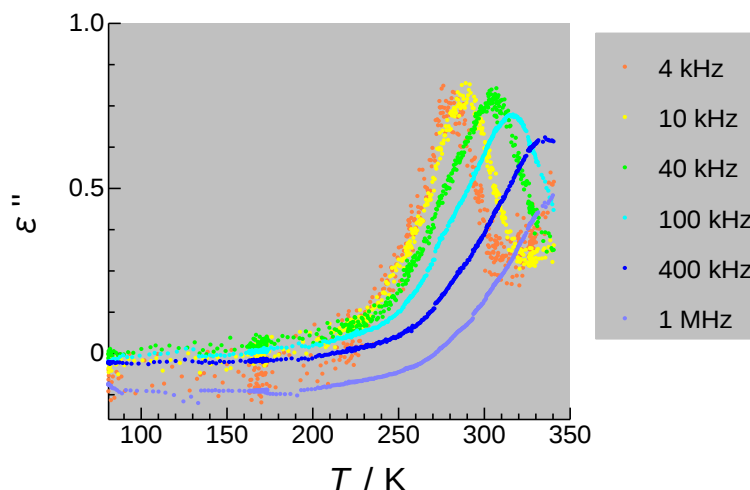


図 4 1FP - TCNQ の誘電応答