

極性アクセプタ分子からなる電荷移動錯体結晶の
構造相転移と誘電応答

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

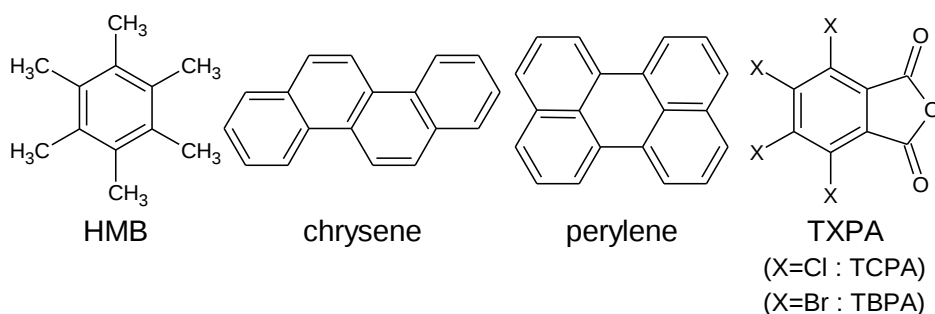
○大谷将基¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Structural phase transitions and dielectric response of charge-transfer complex crystals of polar acceptor molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

Masaki Ohtani¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序論】電荷移動錯体 (CT 錯体) とは、電子供与体 (ドナー) から電子受容体 (アクセプタ) への電荷移動を伴ってできる分子間化合物である。その中でも、 π 共役系有機分子で構成される CT 錯体結晶については、構造、物性について多くの研究が行われている。特に、平面構造をもつ分子を用いた交互積層型構造の結晶では、積層面内で分子が回転運動する例が数多く知られている。私たちはこれまで、回転運動する分子として極性分子であるテトラハロ無水フタル酸 (TXPA) に注目して研究を行ってきた。TXPA は多くのドナー分子と CT 錯体を形成するアクセプタ分子である。平面構造をもつため交互積層型の CT 錯体結晶中で面内回転することが予想される。つまり、TXPA を含む CT 錯体結晶は TXPA の運動に伴う極性方向の変化によって、交流電場に対して誘電応答を示すことが期待できる。本研究では、TXPA を用いた CT 錯体結晶を作製し、相転移に伴う構造と誘電的性質の変化について検討した。



【実験】ドナー分子として、hexamethylbenzene (HMB), chrysene, perylene を用い、アクセプタ分子である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) と溶液中で錯形成させ、再結晶法により HMB-TCPA, HMB-TBPA, chrysene-TCPA, perylene-TBPA の結晶を得た。それぞれの結晶について単結晶 X 線構造解析、DSC 測定、誘電率測定を行った。

【結果と考察】X線構造解析の結果より、いずれの結晶も交互積層型の構造を持つことがわかった。また、160–400 Kの温度範囲でのDSC測定によって、perylene-TBPAは268 Kに相転移点をもつことがわかった。

高温相である300 Kでのperylene-TBPAの構造（空間群 $P\bar{1}$ ）では、単位格子あたりにperyleneおよびTBPAが1分子ずつ存在し、両方の分子が結晶学的な対称心の上に位置していた（図1）。TBPAは乱れのある構造として観測され、180°反転した2つの配向を1:1の割合でとることで結晶学的な対称性を保っていた。一方、低温相である90 Kでの構造では、peryleneおよびTBPAは単位格子あたり2分子ずつ存在し、peryleneのみが対称心上に存在していた（図2）。TBPAの配向の乱れはなくなり、定まった配向を持つことがわかった。TBPAは結晶中で交互に逆向きの配向をとることで、結晶全体としては極性をもたない空間群 $P\bar{1}$ として観測された。

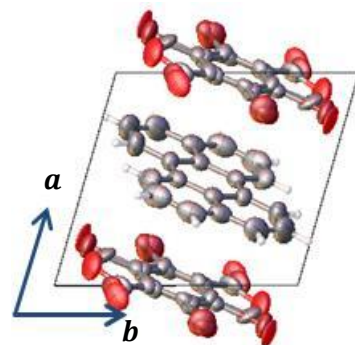


図1 perylene-TBPA (300 K) の結晶構造

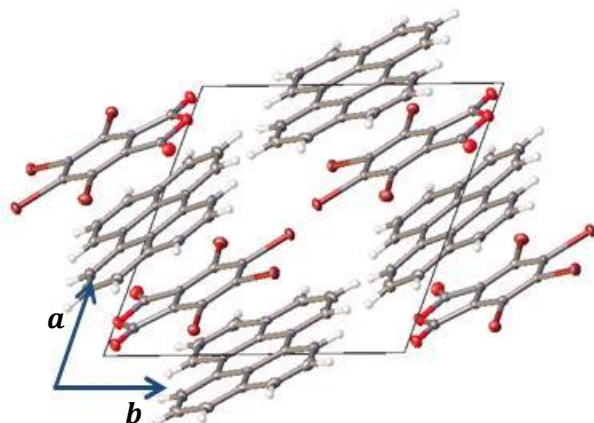


図2 perylene-TBPA (90 K) の結晶構造

chrysene-TCPAの結晶には、300 Kにおいて、TCPAにperylene-TBPA中のTBPAと同様の配向の乱れが観測された。また、HMB-TCPA、HMB-TBPAの結晶には、300 K、90 KともにTXPAに乱れは観測されなかった。

さらに、HMB-TBPA、chrysene-TCPA、perylene-TBPAの単結晶について積層軸と垂直な方向の誘電率の温度変化を測定した。構造に乱れの見られなかったHMB-TBPAには温度による変化は観測されなかった。一方でTXPAに乱れが観測されたchrysene-TCPA、perylene-TBPAでは、周波数に依存した変化を示すことがわかり、perylene-TBPAには相転移に対応する不連続な変化が観測された（図3）。これらの結果は、結晶中のTXPAの面内回転によって誘電応答が生じたことを示している。また、誘電率の虚数部には極大となる温度が存在した。極大となる周波数は極性分子の運動の速さと相関があることが知られている。perylene-TBPAについては室温付近（293 K）で100 kHzのプロットが極大となるため、この結晶における室温でのTBPAの回転運動の速度は100 kHz程度であることがわかった。

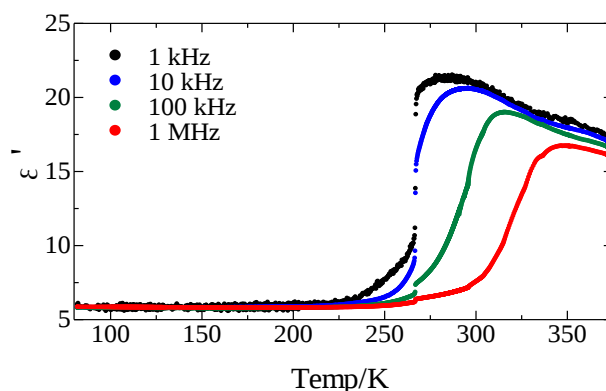


図3 perylene-TBPAの誘電率（実数部）