

電荷移動錯体結晶中の極性分子の運動に起因する 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}

Phase transitions and dielectric responses arising from molecular motion of polar molecules in charge-transfer complex crystals

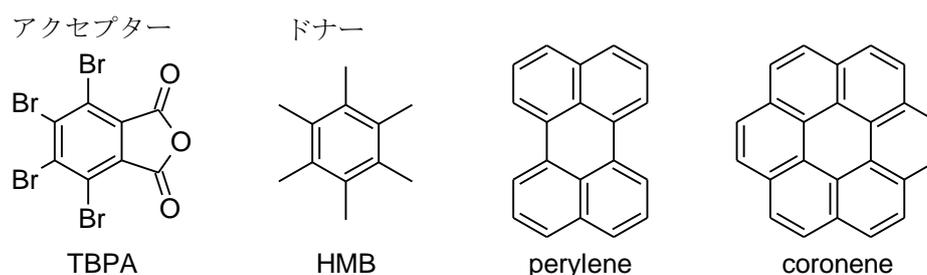
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

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

【序論】 電荷移動錯体とは、電子供与体（ドナー）から電子受容体（アクセプター）への電荷移動を伴ってできる分子間化合物である。π電子共役系有機分子で構成される電荷移動錯体結晶（CT 結晶）については、構造、物性に関する多くの研究が行われている。CT 結晶の中でも、交互積層型構造をもつものでは、分子が面内回転運動する例が複数知られている。

私たちは、極性分子からなる交互積層型構造の CT 結晶を作製することで、分子運動を結晶の誘電的性質と結び付けることを目指して研究を行っている。本研究では、その中でも、極性アクセプター分子であるテトラブロモ無水フタル酸（TBPA）に注目し、TBPA の単一成分結晶およびその CT 結晶の構造と誘電的性質の温度依存性について検討した^[1]。

【実験】 再結晶法により、TBPA の単一成分結晶を得た。さらに、ドナー分子として、hexamethylbenzene (HMB), perylene, coronene を用い、TBPA と溶液中で錯形成させることで、蒸発法により HMB-TBPA, perylene-TBPA, coronene-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】TBPA 単一成分結晶 TBPA の結晶構造には、TBPA 分子の運動を示唆する配向の乱れは観測されなかった。さらに、誘電率の周波数・温度依存性もほとんどみられなかったため (図 1), TBPA の単一成分結晶では、TBPA は回転運動できないことがわかった。

CT 結晶 TBPA の CT 結晶は、いずれ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 で相転移を示すことがわかった。

Perylene–TBPA の結晶構造

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 2 左)。

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 (図 2 中央)。一方、低温相である 100 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。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 (図 2 右)。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構造 (空間群 $P\bar{1}$) をとっていた。

Coronene–TBPA および HMB–TBPA の結晶構造 coronene–TBPA の結晶においても、300 K および 100 K で TBPA に配向の乱れが観測された。また、HMB–TBPA の結晶では、TBPA に乱れは観測されなかった。

誘電率測定 構造に乱れの見られなかった HMB–TBPA には温度・周波数による誘電率の変化は観測されなかった。一方、TBPA に乱れの観測された coronene–TBPA, perylene–TBPA では、温度・周波数に依存した変化を示すことがわかった。さらに、perylene–TBPA では相転移温度で誘電率の急激な変化が観測された (図 3)。これらの結果は、結晶中の TBPA 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。

以上の結果から、極性分子 TBPA の単一成分結晶にはない誘電応答が、CT 結晶とすることで得られることが明らかとなった。極性分子を用いた CT 結晶の作製は、誘電機能を創出する有効な手段であることを示している。

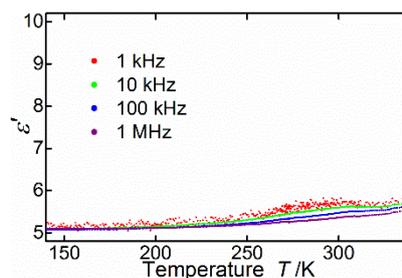


図 1 TBPA の誘電率 (実部)

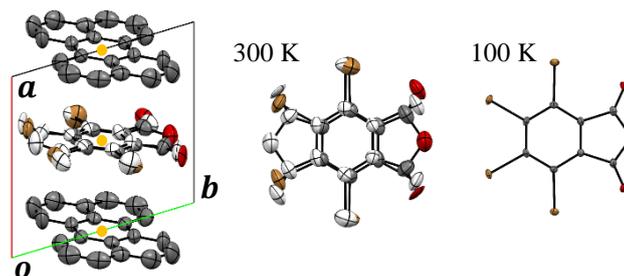


図 2 300 K での perylene–TBPA の結晶構造(左)と結晶中の TBPA 分子(中央), 100 K での TBPA 分子(右)

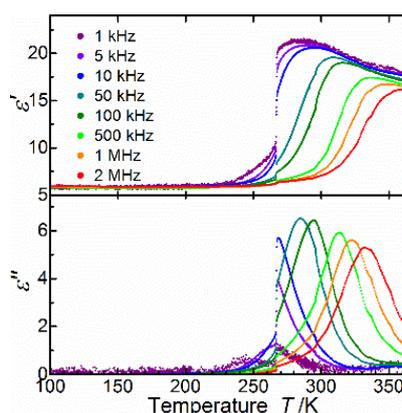


図 3 perylene–TBPA の誘電率