

分子間水素結合を有するクロラニル酸-1,2-ジアジン錯体の 結晶構造と誘電挙動

(東大物性研¹、JST-CREST²、東邦大理³)

鈴木 秀明^{1,2}、木村 伸也^{1,2}、森 初果^{1,2}、持田 智之³

我々は固体内での動的な分子間プロトン移動に伴う新しい電子状態の創出を目指して研究を進めている。研究対象として、これまで NQR を用いた測定で、固体内でのプロトン移動が示唆されているクロラニル酸-1,2-ジアジン錯体を選択した[1]。今回、その水素体および重水素体で誘電応答を測定したところ、120K 付近にプロトン移動に起因する誘電挙動が得られたので報告する。

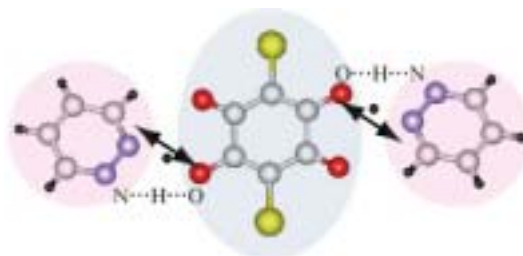


図 1：クロラニル酸-1,2-ジアジン錯体-分子間プロトン運動による電子分極

単結晶作製は H 型セルを使用しメタノール中で拡散法により行い、黒色ブロック状結晶を得た。このクロラニル酸-1,2-ジアジニウム(1:2)錯体は、図 2 に示すように 1:2 錯体内に $r(O...H...N) = 1.36 + 1.23 = 2.59$ と短い水素結合を有し、また錯体間でも水素結合ネットワークを構築している。

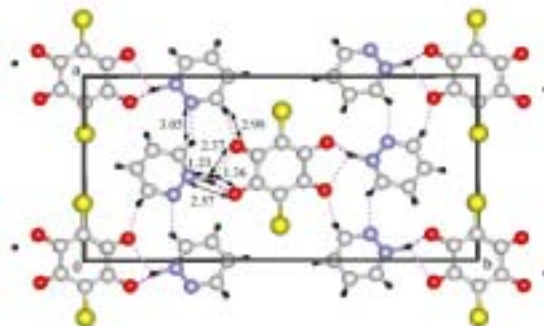


図 2：クロラニル酸-1,2-ジアジニウム(1:2)錯体の結晶構造

水素体の誘電率測定を 2K ~ 380K まで行ったところ、116K にピークを持つ誘電応答を示した(図 3(a))。この挙動が、プロトン運動によるものかを調べるために重水素化した錯体を用いて誘電率測定を行ったところこのピークは 124K にシフトし室温からの差も重水素化前のおよそ 1/10 になりピークはほぼ消失したため(図 3(b))、この挙動は結晶中でのプロトン運動に起因したものと考えられる。

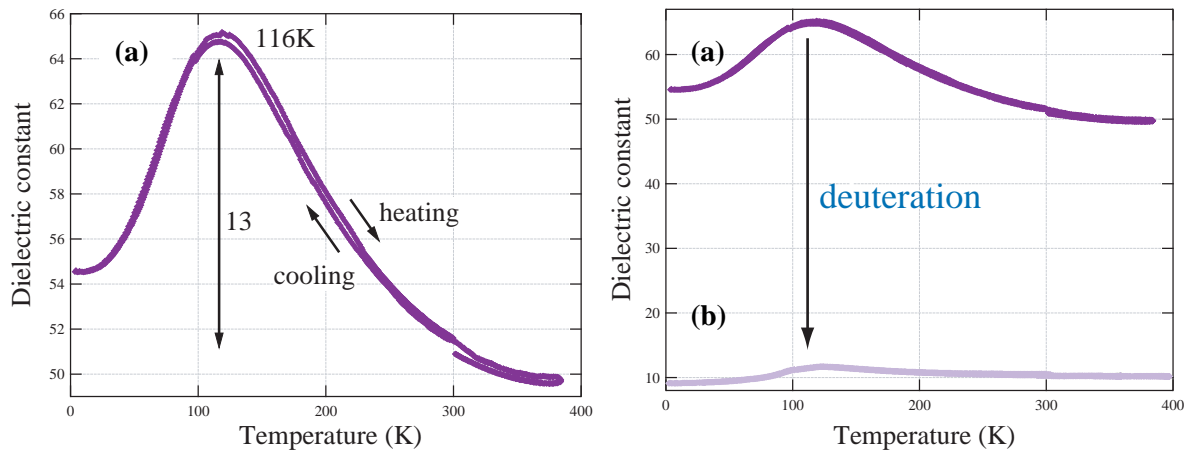


図 3 : クロラニル酸-1,2-ジアジニウム(1:2)錯体の(a)水素体と(b)重水素体の誘電挙動

また、120K までの格子定数の温度依存性および室温と 120K での結晶構造を調べたところ空間群、格子定数共に変調は見られず(図 4)、この誘電応答は構造転移によるものではないと考えられる。

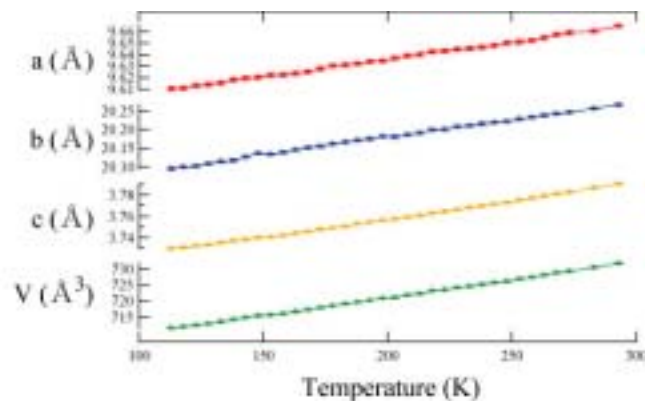


図 4 : クロラニル酸-1,2-ジアジニウム(1:2)錯体の格子定数の温度変化

当日はより低温域での X 線結晶構造および、IR 吸収スペクトルの温度依存性を併せて、結晶内でのプロトン運動の詳細を報告する予定である。

[1] : T. Nihei et al. Chem. Lett., 1346(2000)