

# イオン液体を介して成長した有機単結晶の多型安定性

Different polytype stability of organic single crystals  
in vapor deposition via. ionic liquid

東北大工 ○大河原奎佑, 丸山伸伍, 松本祐司

Tohoku Univ., ○Keisuke Okawara, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto

Email: keisuke.okawara.q1@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】イオン液体(IL)は真空中で安定に存在する熔融塩であり, 当研究室では, そのイオン液体を真空蒸着過程の結晶成長溶媒として利用した, 新たな有機単結晶合成プロセスの開発に取り組み<sup>[1]</sup>, これまで, IL中の単結晶の成長メカニズムや成長条件が結晶形態に及ぼす影響を明らかにしてきた. しかし, 一方で, 成長条件による多型安定性に関する知見は未だ僅少である. そこで, 本研究では, 低温相と高温相の2つの多型が知られる $\pi$ 共役系の2, 2':5', 2''-terthiophene(TT, Fig.1)の単結晶を, 同様にイオン液体を介した真空蒸着により育成し, X線回折法を用いて多型の安定性に関する詳細な調査を行った.

【実験】イオン液体には 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

([emim][TFSA], Fig.1)を用いた.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板に滴下したイオン液体バルク液滴, または塗布した1 $\mu$ m厚のイオン液体膜に異なる温度でTTをCW-IRレーザーにより真空蒸着した. 析出した結晶の評価には, 光学顕微鏡およびX線回折法(XRD)を用いた.

【結果と考察】Fig.2に基板上への真空蒸着により得られたTT結晶の光学顕微鏡像を示す. ILを介さない場合, 数 $\mu$ m程度の微結晶となる一方で, ILを介した場合, 液膜中にはデンドライト型の単結晶が成長し, バルク液滴中には約200 $\mu$ m四方の板状の単結晶が成長した. Fig.3に1 $\mu$ m厚のIL液膜中で, 異なる成長温度で得られた結晶のXRDパターンを示す. 低温でも高温相(HT)が安定化されることが見いだされたが, 多型安定性の変化は, バルク液滴やILを介さない単なる真空蒸着では見られなかった. 当日は, IL膜厚が多型安定性に及ぼす効果についても報告し, この変化の起源について考察する.

[1]Y. Takeyama *et al.*, *Crystal Growth & Design*, **11**, 2273-2278 (2011)

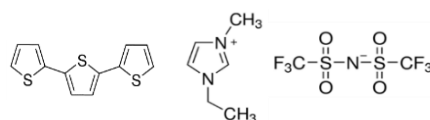


Fig.1 Structural formula of TT (left) and [emim][TFSA](right).

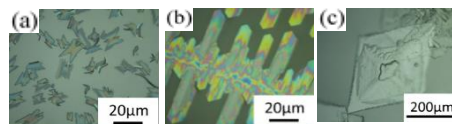


Fig.2 Optical images of TT crystals deposited (a) w/o IL, and (b)&(c) in IL film and droplet, respectively.

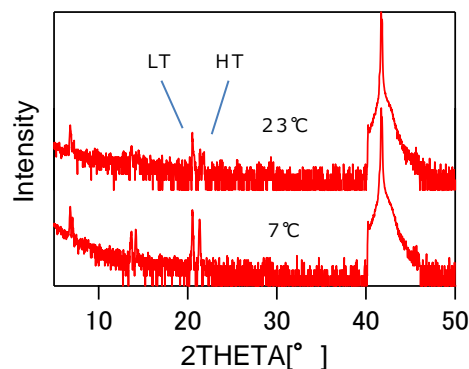


Fig.3 XRD patterns of TT crystals deposited with a 1 $\mu$ m-IL film at different temperatures.