

## 酸-塩基型水素結合系強誘電体の結晶構造

(<sup>1</sup>産総研 CERC・<sup>2</sup>東大院工) ○熊井 玲児<sup>1</sup>・堀内 佐智雄<sup>1</sup>・十倉 好紀<sup>1,2</sup>

**【緒言】**分子性強誘電体の開発は有機エレクトロニクスへの応用という側面からのみならず、低分子有機誘電体の物質探索という学術的側面からも興味をもたれている。我々は水素結合によってプロトンドナーとプロトンアクセプターの間に形成された超分子構造を用いた誘電体の開発を行い、これら超分子構造からなる錯体でいくつかの強誘電体、あるいは反強誘電体が得られることを報告した。誘電体結晶において、物性発現機構はその結晶構造に密接に関連しており、機構解明のためのみならず、さらなる新規物質開拓のための指針として、構造を精密に解析することが重要となる。

このような水素結合系誘電体のなかでも、プロトンアクセプターとしてフェナジン(Phz)を用い、プロトンドナーとして、クロラニル酸(H<sub>2</sub>ca)、あるいはプロマニル酸(H<sub>2</sub>ba)を用いた系では、比較的高い転移温度(Phz-H<sub>2</sub>ca:  $T_c = 253$  K, Phz-H<sub>2</sub>ba:  $138$  K)をもち、さらに水素結合部位を重水素化した系である Phz-D<sub>2</sub>ca では室温以上の転移温度を有する ( $T_c = 304$  K)室温強誘電体であることが明らかになった[1,2]。この系では X 線結晶構造解析から、強誘電相(低温相)においてもプロトン移動を起こさない中性の構造をもつことを報告した[1]。この系における誘電率は、中性の平面分子による位置の変位だけから予想される値よりもはるかに大きなものが得られており、水素結合の無限鎖がこの大きな誘電率の鍵を握ると示唆されている。今回さらに強誘電相における水素結合の状態に関して詳細に検討すべく、結晶中の水素の位置を決定するために中性子線回折を用いた結晶構造解析を行った。通常の X 線結晶構造解析では電子数の少ない水素原子の位置や原子変位パラメータに関しては正確な値を求めることが困難であるのに対し、水素原子核は中性子の散乱能が大きく、中性子構造解析によってより正確な原子核座標および変位パラメータが求められると期待される。また、水素原子による電子密度分布の変化を詳細に検討すべく、放射光 X 線回折強度のマキシマムエントロピー法(MEM)により解析し、中性子構造解析との比較も行った。

**【実験】**誘電体単結晶は定法に従い調整した。回折実験は日本原子力研究開発機構東海研究開発センター原子力科学研究所の研究用原子炉 JRR-3 において、ガイドホール T2-2 に設置された中性子四軸回折系 FONDER を用い、Ge(311)モノクロメーターによって単色化した  $1.2453$  Å の中性子線によって行った。得られた回折強度データは結晶外形による非経験的吸収補正および消衰効果の補正を行ったのち、構造パラメータの精密化を行った。試料の冷却には、He 循環型クライオスタットを用いた。また、放射光 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光施設(PF)におけるビームライン BL-1A で行い、軌道放射光の白色光を Si 単結晶(111)を用いた二結晶分光器によって単色化した X 線( $\lambda = 0.6875$  Å)を用い、振動写真の撮影はリガク社製 SPD2 回折計のイメージングプレートで行った。試料の冷却には、He 吹き付け型クライオスタットを用いた。

**【結果と考察】**図 1a に中性子構造解析によって得られた Phz-H<sub>2</sub>ba の強誘電相( $T = 110$  K)における結晶構造を示す。得られた格子常数、空間群( $P2_1$ )および、水素原子以外の原子座標は X 線結晶構造解析によって得られたものと一致した。強誘電相においても O-H 結合が明確に観測され、この温度においても中性の構造をもつことが確認された。このことは結晶構造解析から得られた分子内結合距離、および赤外スペクトルの結果から考えられる分子の価数が中性であることとも一致する。また、Phz-H<sub>2</sub>ca の強誘電相( $T = 160$  K)における構造も Phz-H<sub>2</sub>ba の場合とほぼ同様の結果が得られ、両者の誘電発現機構に大きな違いがないことを示している。プロマニル酸分子に関して得られた構造を詳細に検討すると、室温(図 1b)に比べ、低温(図 1c)では水素の原子核のうち一方が水素結合方向(窒素原子方向)に細長く伸張した原子変位パラメータ(温度因子)を有していることがわかる。これは、この温度において水素原子核が O-H...N の水素結合内で広く分布している状態にあることを示している。一方、もうひとつの水素原子核にはこのような原子変位パ

ラメータの異常は観測されず、二カ所の水素結合が非等価となっていることがわかる。これらの状況はクロラニル酸分子に関しても同様であった。また、この水素結合の非対称性は、O...N間の電子密度分布の非対称性として放射光を用いたX線回折データの最大エントロピー法(MEM)解析によっても同様の結果が得られている(図1d)。また、水素結合に関与する原子間距離にも非等価性が生じており、この水素結合の非対称性がPhz-H<sub>2</sub>xaの強誘電相における分極発現の起源であると示唆される。この結果生じた水素結合鎖(//a)に沿った双極子は、c軸方向には鎖間で打ち消しあうものの、b軸方向の2<sub>1</sub>螺旋があるために、この方向のみ分極成分が残り、結果b軸方向に大きな分極が生じることとなる。このことは誘電率の温度依存性の測定において、b軸方向のみ大きな電場応答を示すことと一致している。

以上、水素結合系強誘電体Phz-H<sub>2</sub>xaの低温中性子構造解析から、強誘電相において、一次元鎖内で2カ所の水素結合部位が非等価となっていることおよび、この水素結合の非対称性が分極発現の起源であることが示された。この結果からもわかるように、結晶内における水素結合鎖は強誘電体構築のための大きな鍵であり、水素結合系超分子構造は、新規誘電体結晶の設計指針として有効な方策であると期待される。なお、この系にはさらに低温に構造相転移が観測されており、当日はこの最低温相の構造についても報告を行う予定である。

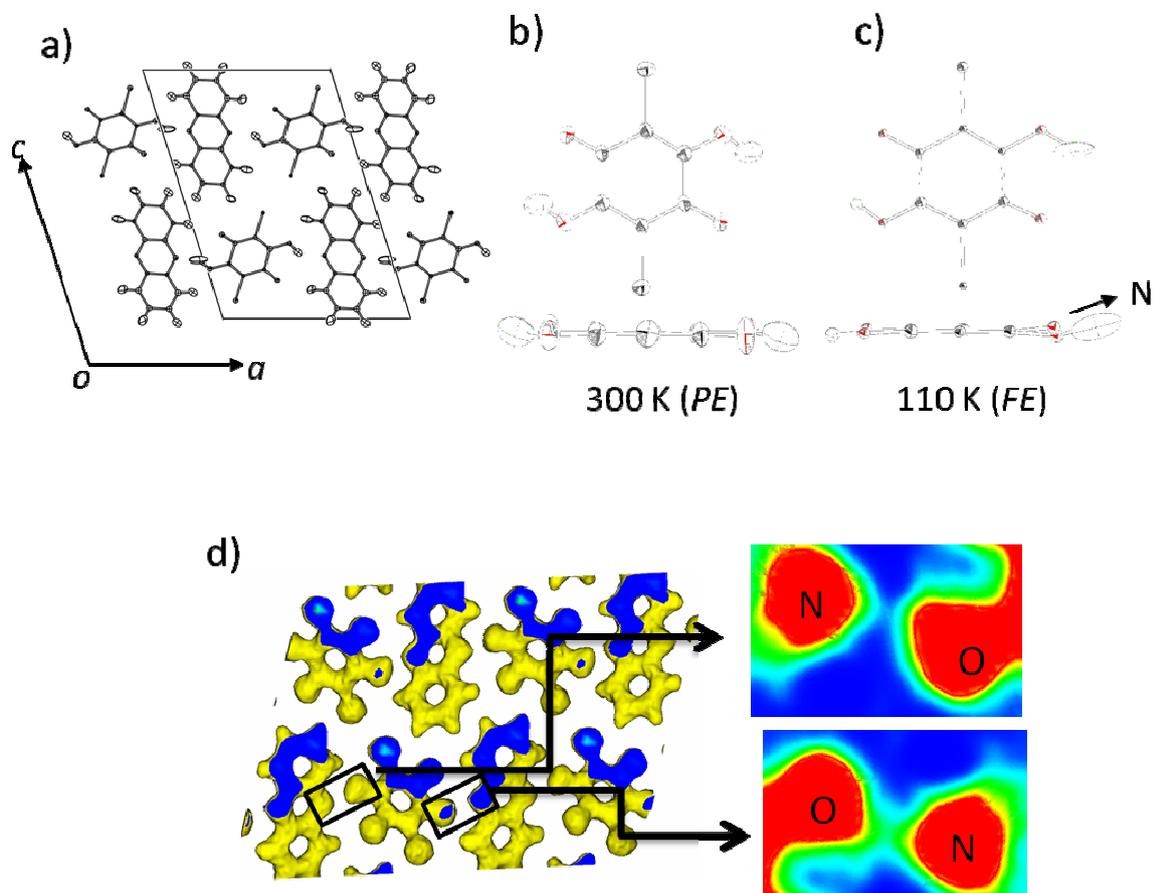


図1 a) 中性子構造解析によって得られたPhz-H<sub>2</sub>baの強誘電相( $T = 110\text{K}$ )における結晶構造。b) 室温(常誘電相)におけるPhz-H<sub>2</sub>ba結晶中のブロマニル酸の分子構造。c) 強誘電相( $T = 110\text{K}$ )におけるPhz-H<sub>2</sub>ba結晶中のブロマニル酸の分子構造。d) X線回折データのMEM解析によって得られたPhz-H<sub>2</sub>ca( $T = 160\text{K}$ , 強誘電相)の電子密度分布。結晶構造の図においては、原子変位パラメータを50%の確率の回転楕円体で示す。

[1] S. Horiuchi *et al.*, *Nat. Mat.*, **4** (2005) 163. [2] S. Horiuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5010.