

## 水素結合性有機強誘電体フェナジン-クロラニル酸 および関連化合物の熱容量と誘電分散

(筑波大院数理物質科学) 天野正和, 山村泰久, 安塚周磨, ○齋藤一弥

フェナジン-クロラニル酸 (Phz-H<sub>2</sub>ca) およびフェナジン-ブロマニル酸 (Phz-H<sub>2</sub>ba) は, 2 種類の非極性分子からなる強誘電性錯体である[1]. 室温 (常誘電相) では, 平面構造をもつフェナジンとクロラニル酸の分子は分離積層し, カラムを形成している. フェナジンの 2 個の窒素原子とクロラニル酸の 2 個の水酸基は水素結合を形成しており, カラムの間をつないでいる. 水素結合は ( $a + b$ ) および ( $a - b$ ) の方向に一次元鎖をなしている. 水素結合に関与するプロトン, 常誘電相では, 結晶学的に 1 種類である. 常誘電相ではフェナジン, クロラニル酸とも (ほぼ) 中性の状態にある.

これらの結晶は冷却により 250 K 付近で強誘電相へと相転移する. Phz-H<sub>2</sub>ca 単結晶の集合体について行った熱容量測定の結果を図 1 に示す. この相転移は熱容量に小さな異常しか示さず, 過剰エントロピーも小さいことから変位型に分類できそうである[2]. これは誘電挙動とも一致している[1]. 構造的には反転対称が失われ, 水素結合に関与するプロトン, 結晶学的に 2 種類になる[1].

強誘電性を報告した第 1 論文[1]では, 強誘電性の発現が強調されていたが, 実は強誘電相転移よりも低温にさらに 2 個の熱異常が見出された[2]. 図 1 のデータから見積もった過剰熱容量と過剰エントロピーを図 2 に示す. 低温における逐次転移による過剰エントロピーは全体の約 3/4 に達することがわかる. 強誘電相転移の低温により大きな過剰エントロピーを持つ逐次相転移が存在することは Phz-H<sub>2</sub>ba でも同様であった. これらのことは, 報告された「強誘電相」が結晶の基底状態ではないことを意味し, 分子配列などの微視的立場から強誘電性を理解するためには, より低温における結晶の性質を明らかにすることが重要であることを示している. なお, 低温の逐次相転移による熱容量異常は, 強誘電体で見られる不整合相転移と類似している.

Phz-H<sub>2</sub>ca 粉末試料をペレットに成形して行った誘電率測定の結果を図 3 に示す. 単結晶について報告[1]された実部と比較すると絶対値が小さくなっているが, 全体として温度依存性は良く再現している. 強誘電相転移に相当する 250 K 付近に極大を持ち, 150 K 付近に逐次相転移によると思われる小さなゆがみが認められる. 虚部を見ると, 1 kHz において, 約 35 K, 約 60 K, 約 130 K, 約 190 K および強誘電相転移のある約 250 K に極大

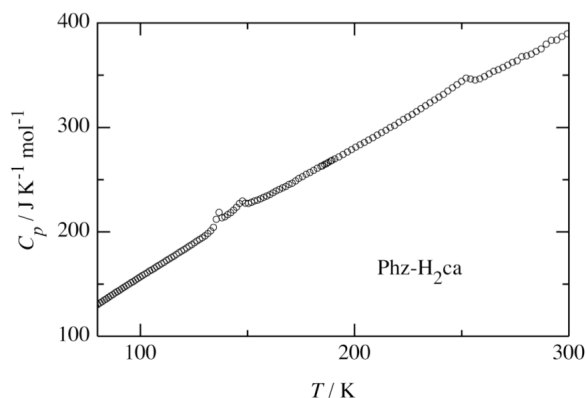


図 1. Phz-H<sub>2</sub>ca の熱容量

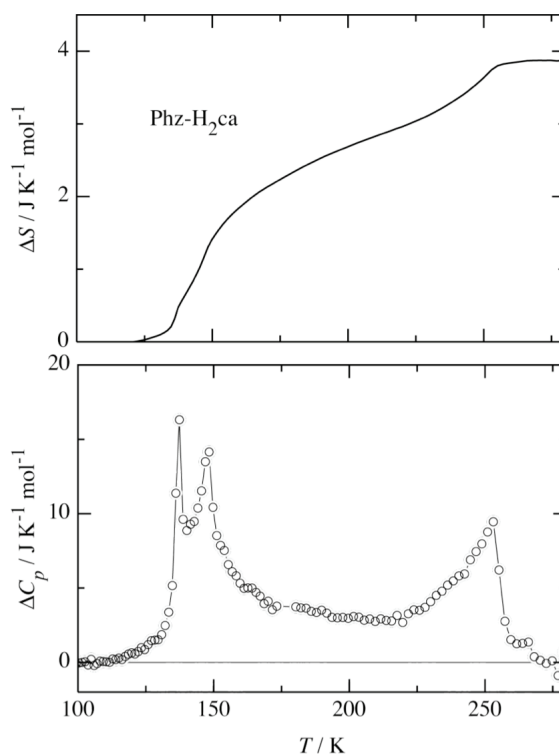


図 2. Phz-H<sub>2</sub>ca の相転移による過剰熱容量と過剰エントロピー

あるいは肩が認められる。250 K の肩は測定周波数にほとんど依らず、相転移による臨界緩和が測定されていると考えられる。この肩を除くと測定周波数が大きくなるにつれて高温側に移動しており、熱活性化型の誘電緩和と考えられる。つまり、運動にかかわるプロトンは結晶学的に2種類（低温相において）しか無いにもかかわらず、4種類の運動モードが存在するように見える。同様の結果は Phz-H<sub>2</sub>ba やこれらの重水素置換体（水素結合にかかわるプロトンのみを重水素化）でも見られた。

図3の Phz-H<sub>2</sub>ca 粉末ペレットの誘電率の虚部の温度依存性で、明らかに極大あるいは肩が認められるものについてピーク分離し、作成したアレニウスプロットを図4に示す（臨界緩和と思われるものは除いた）。図4のフィットから得られる活性化エネルギーは 4.7 kJ mol<sup>-1</sup>, 11.4 kJ mol<sup>-1</sup>, 22.9 kJ mol<sup>-1</sup>, 34.3 kJ mol<sup>-1</sup> である。ここで活性化エネルギーが、ほぼ 1:2:4:6 であることに注意したい。実は、図4のフィットでは最低温の緩和モードとそれ以外にわけ、最低温以外のモードについては高温極限の試行周波数を共通に、活性化エネルギーを 1:2:3 に固定した。固定をせずにフィットを行っても、ほぼ 1:2:4:6 となる。

水素結合の一次元鎖は、水素結合を非対称二極小ポテンシャルで表し、隣接プロトン間に相互作用を考えると、これはいわゆる離散的 Frenkel-Kontorowa (FK) モデルの一種になる。ある種の離散的 FK モデルは適当な条件で不整合相を示すことが知られている。

ここで見られた誘電分散はいずれも強誘電性を持つ何らかの秩序状態で起きている。1次元系では運動として、局所的欠陥の生成と分域壁（キンク）の移動が可能である。局所的欠陥は水素結合鎖内の1個のプロトンが非対称二極小ポテンシャル内移動で生じ得る。この過程の活性化エネルギーは二極小ポテンシャルのポテンシャル障壁と考えられる。この過程では、移動前後のエネルギーに差がある。局所的欠陥は逆符号のキンクの対に分解できる。こうして生じたキンクの移動には、1分子がそれぞれ2個の水素結合を作っているため、偶数個のプロトンの移動が必要である。この場合、1プロトン移動のおおよそ偶数倍の活性化エネルギーが予想される。このような過程が生じる確率は大きくないとも予想されるが、1プロトン移動過程とは対照的に移動の前後でエネルギーに差が生じないという事情もあり、隣接プロトン間の相互作用によってこうした協奏的移動が可能とも考えられる。

Phz-H<sub>2</sub>ca 以外の錯体でも自由なフィットにおいて類似の「活性化エネルギーの量子化」が見られたが、（高温極限における）試行周波数を共通にするような制約の下では良好なフィットは得られなかった。

#### 引用文献

- [1] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa & Y. Tokura, *Nat. Mater.*, **4**, 163 (2005).  
 [2] K. Saito, M. Amano, Y. Yamamura, T. Tojo & T. Atake, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 033601 (2006).

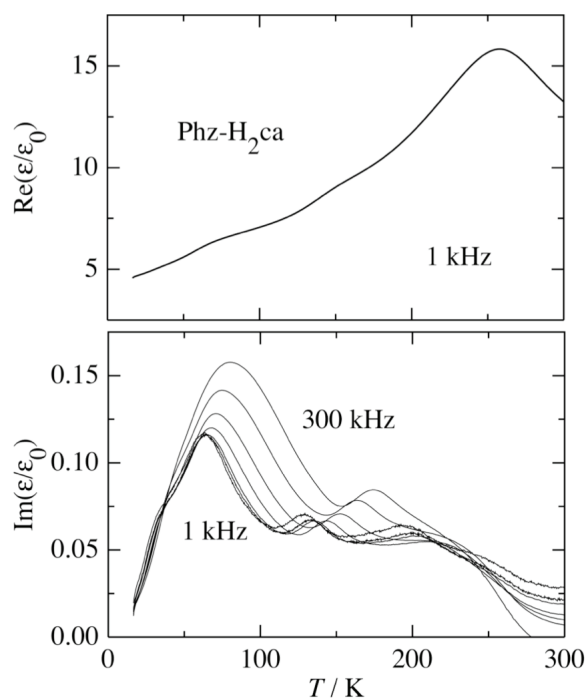


図3. Phz-H<sub>2</sub>ca の誘電率

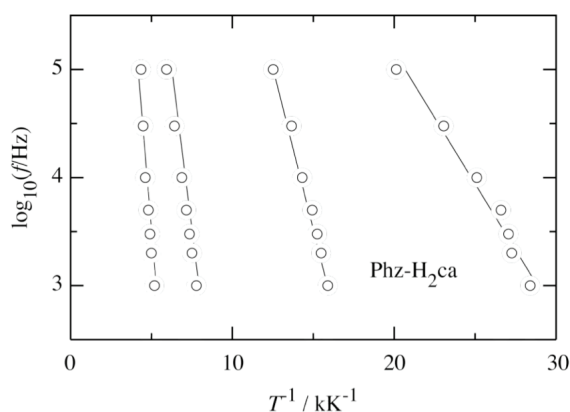


図4. Phz-H<sub>2</sub>ca の誘電分散の緩和周波数の温度依存性