

### 3A04

## プロトンスポンジを用いた有機強誘電体における 分子内・分子間プロトンダイナミクス

(<sup>1</sup>産総研・光技術,<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>2</sup>

**【緒言】**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を得られることを報告し[1]、それらの分極発現機構を明らかにするために、放射光 X 線、あるいは中性子などを用いた構造解析を行い、その物性発現機構に関して考察を行ってきた[2]。これまでに報告した分子性強誘電体では、いずれもプロトンドナー・プロトンアクセプターが分子間で一次元的な水素結合鎖を形成していたが、今回、酸・塩基間には水素結合をもたない、所謂ゼロ次元系の強誘電体を作製し、分極発現機構を明らかにしたので報告を行う。

**【実験】**誘電体単結晶は定法に従い調整した。放射光 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・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、偏光電磁石からの白色光を 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 ( $\lambda = 0.6877\text{\AA}$ 、 $\lambda = 0.9979\text{\AA}$ )を用い、イメージングプレートを用いて撮影した振動写真から回折強度の測定を行った。試料の冷却及び加熱には、He 吹き付け型クライオスタットを用いた。得られた回折強度から、最小二乗法による通常の構造解析を行うとともに、最大エントロピー法(MEM)による解析を行い、結晶中における電子密度分布を得た。また、水素原子による小さな電子密度分布を明らかにするために、差 MEM 法による解析を行った。

**【結果と考察】**強い塩基である 2,3,5,6-テトラ(2'-ピリジル)-ピラジン(TPPZ)は、複数のプロトンを受容できるプロトンアクセプターであり、このことからプロトンスポンジとして知られている。この TPPZ 分子と、強い酸である 2,5-ジヒドロキシキノン誘導体(H<sub>2</sub>xa)であるクロラニル酸(H<sub>2</sub>ca)またはブロマニル酸(H<sub>2</sub>ba)との錯体を作製したところ、置換基によらずほぼ同型の結晶が得られ、ともに、1:2 の組成をもつ錯体が形成されることがわかった。結晶構造解析よりこの錯体結晶中、H<sub>2</sub>xa 分子はそれぞれの分子が 1つのプロトンを失い ortho-quinoid 型アニオン種がサイクリックダイマー (Hxa<sup>-</sup>)<sub>2</sub> を形成しており、TPPZ 分子は 2つのプロトンを受け取り二価カチオン (H<sub>2</sub>TPPZ<sup>2+</sup>)となっていることが明らかになった。図 1 に示した H<sub>2</sub>TPPZ<sup>2+</sup>-(Hba<sup>-</sup>)<sub>2</sub> の結晶構造からわかるように、ジカチオンとアニオンダイマーは c 軸方向に交互に積層し、それぞれ分子内及びダイマー内で閉じた水素結合を形成している。

誘電率の温度依存性及び焦電測定から、Br 置換体で 334K、Cl 置換体で 169K(降温)及び 175K(昇温)に転移温度( $T_c$ )を有する強誘電体であることが明らかになった。それぞれの結晶の高温相( $T = 370\text{K}$  (Br)、 $295\text{K}$  (Cl))及び低温相( $200\text{K}$  (Br)、 $100\text{K}$  (Cl))の結晶構造解析を行い、空間群が  $T_c$  以上で  $C2/c$ 、 $T_c$  以下では反転対称のない  $Cc$  であることがわかった。また、高温相(常誘電相)ではアニオンダイマーが水素結合の切り替わり ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O} \rightarrow \text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ ) と同期して二種類のサイト間でのディスオーダーが見られることがわかった(図 1a)。このプロトン移動とカップルしたディスオーダーは、低温相(強誘電相)では見られず、水素原子の位置も秩序化し、中性の-OH サイトとイオン性の-O<sup>-</sup> サイトの二種類が明確に区別して観測された(図 1b)。

一方、カチオン種における水素原子は通常の構造精密化では、二つの窒素原子のほぼ中間に位置しているモデルとして精密化されるが、差 MEM 法による解析から、二重井戸型ポテンシャルをもつディスオーダー状態にあることが明らかになった(図 2a)。低温相では対称性の低下により独立な水素結合サイトが二種類になるが、このうち、N-N 距離の短いサイト ( $d_{NN} = 2.535 \text{ \AA}(\text{Cl})$ ,  $2.529 \text{ \AA}(\text{Br})$ ) ではディスオーダーが残るものの(図 2b 上)、N-N 距離の短いサイト ( $d_{NN} = 2.569 \text{ \AA}(\text{Cl})$ ,  $2.557 \text{ \AA}(\text{Br})$ ) では N-H<sup>+</sup>...N 型と秩序化して観測された(図 2b 下)。この N-N 距離の差は、中央のピラジン環と 4 つのピリジン環の結合のねじれ角が変化するために生じたものである。これは、アニオンダイマー内におけるプロトン移動に伴うダイマーの運動の凍結によって生じた結晶場の微妙な変化に伴い生じたものであり、この部位のプロトンの秩序化によって生じた分極がこの系の誘電の起源と考えられ、この結晶はプロトンダイナミクスと強誘電性の発現が強く結びついた系であるといえよう。

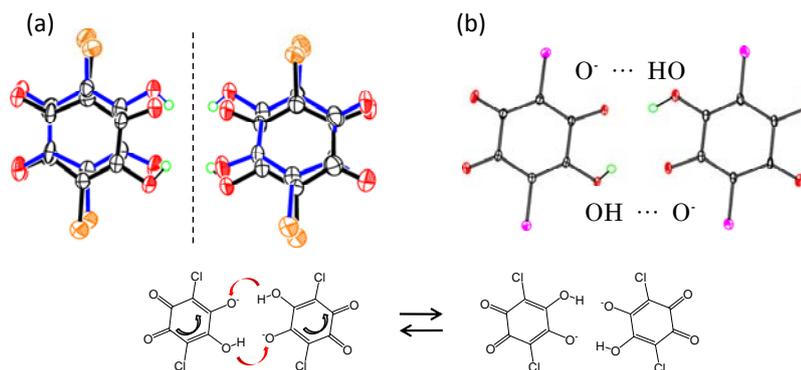


図 1  $\text{H}_2\text{TPPZ}(\text{Hca})_2$  におけるアニオンダイマーの構造 (a)高温相(RT)、(b)低温相(100K)。下は室温における水素結合の切り替わりと同期した分子の運動の模式図。

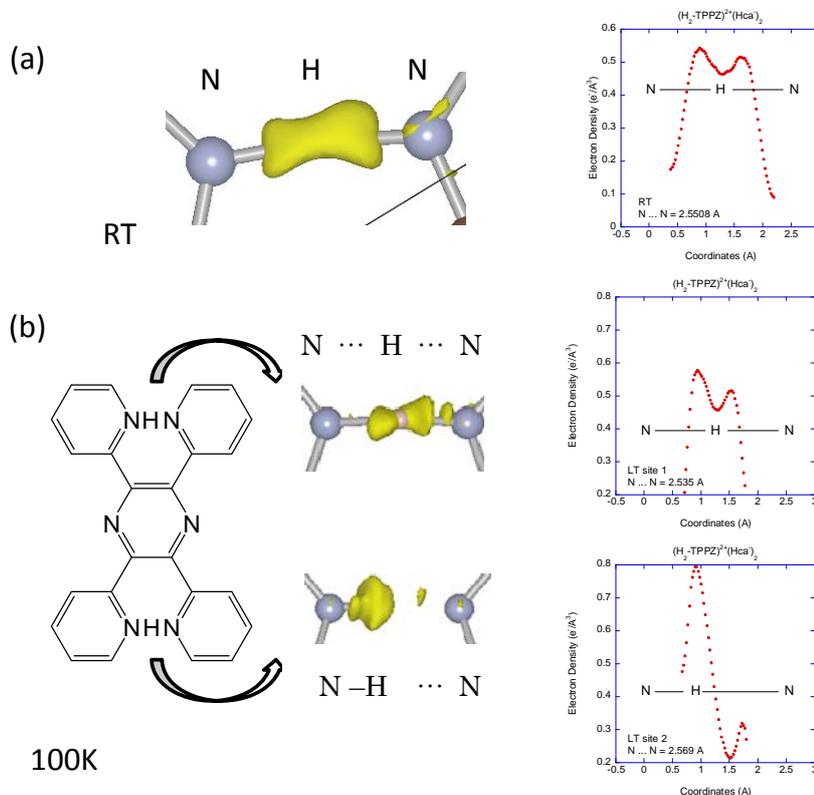


図 2 差 MEM 法によって求めた  $\text{H}_2\text{TPPZ}(\text{Hca})_2$  結晶中の分子内水素結合部位における水素原子による電子密度分布。

(a)高温相(独立なサイト 1 カ所) (b)低温相(独立なサイト 2 カ所)

凍結によって生じた結晶場の微妙な変化に伴い生じたものであり、この部位のプロトンの秩序化によって生じた分極がこの系の誘電の起源と考えられ、この結晶はプロトンダイナミクスと強誘電性の発現が強く結びついた系であるといえよう。

## References

- [1] S. Horiuchi *et al.*, *Nat. Mater.*, **4**, 1632(2005), S. Horiuchi *et al.*, *Angew. Chem Int. Ed.*, **46**, 3497 (2006)  
 [2] R. Kumai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 084715 (2006), R. Kumai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12920 (2007)