

3A05 酸-塩基一次元鎖を有する超分子結晶の構造相転移と誘電性

(産総研・光技術*、東大工**)○堀内 佐智雄*、熊井 玲児*、十倉 好紀**

【序】有機強誘電体の新たな材料開発手法として、我々は、「ドナー・アクセプター(多成分型)でかつ「水素結合」系として、一次元鎖状に水素結合した酸と塩基の超分子形成を利用してきた[1]。フェナジン(Phz)と 2,5-ジヒドロキシ-3,6-ジハロ-*p*-ベンゾキノン(H_2xa)との中性共晶は、「変位」型強誘電体、5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(55DMBP)とヨードアニル酸(H_2ia)の一価塩結晶 $[H-55DMBP^+][Hia^-]$ では、「プロトン移動」型(KDP 型)強誘電体の特徴を明らかにした。こうした多数の新規強誘電体の発見に到る過程では、 H_2xa 類やジヒドロキシテレフタル酸、四角酸といった二塩基酸に対してフェナジンやナフチリジン、ビピリジン類といった種々の塩基との数多くの組み合わせを吟味してきた。多くの例が同様の一次元鎖超分子を形成し、強誘電性相転移のみならずプロトンダイナミクスが絡んだ様々なタイプの構造相転移と多彩な誘電物性を発現できた。本講演では、一連の H_2xa 類($X = F, Cl, Br, I$)との一次元鎖状分子化合物の特徴を総括するとともに、圧力印加によって初めて強誘電相が現れる新強誘電体物質についても紹介する。

【結果と考察】

1) 中性結晶

Phz や 2,2'-ビピリジン(BPM)を塩基とする系では、全て水素結合は中性 $O-H\cdots N$ 型の中性結晶であった。そのうち特に Phz- H_2xa ($X=Cl, Br$)強誘電体では、酸から塩基へと水素の変位が見られ(図1上)一種の「中性-イオン性転移」の前駆現象にも見えることから、酸と塩基の水素受容能力が拮抗していることが強誘電性発現の鍵であるものと推察される。今回、これらより若干酸性度が劣る H_2fa ($X=F$)とのフェナジン錯体で同型構造の結晶が得られたので比較検討を行った。水素の変位が抑制されて相転移も抑えられるものとの期待通り、常圧では強誘電相転移特有の誘電異常は現れなかった。ただし、誘電率は 30 程度とやや大きく、何らかの誘電分極の揺らぎを示唆していた。そこで効果的に分子間距離を圧縮できる高压実験を行った。約 7kbar の加圧で突然相転移を示す発散型ピーク異常が 130K付近に現れ、圧力の増加と共に

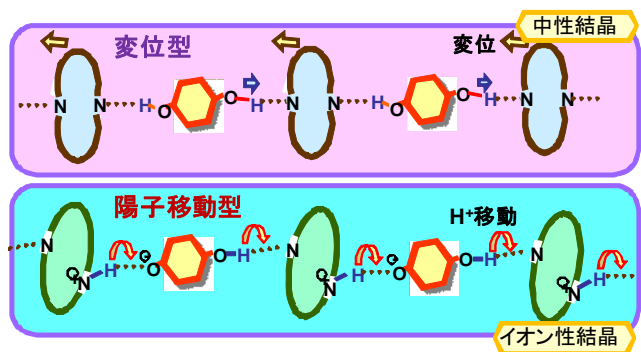
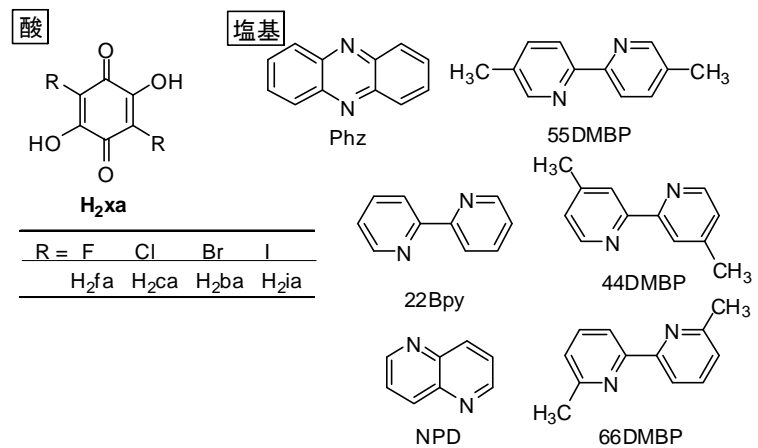


図1 超分子結晶での強誘電性の発現機構

約 7kbar の加圧で突然相転移を示す発散型ピーク異常が 130K付近に現れ、圧力の増加と共に

に転移温度が上昇した。誘電率の温度変化や高圧下のX線回折実験での消滅則の振る舞い（空間群 $P2_1/n \rightarrow P2_1$ ）から、 H_2xa ($X=Cl, Br$)と同様に分子積層(b 軸)方向に分極を現す強誘電性相転移であることが示唆された。これは、酸—塩基系では初めての圧力誘起強誘電体の例である。

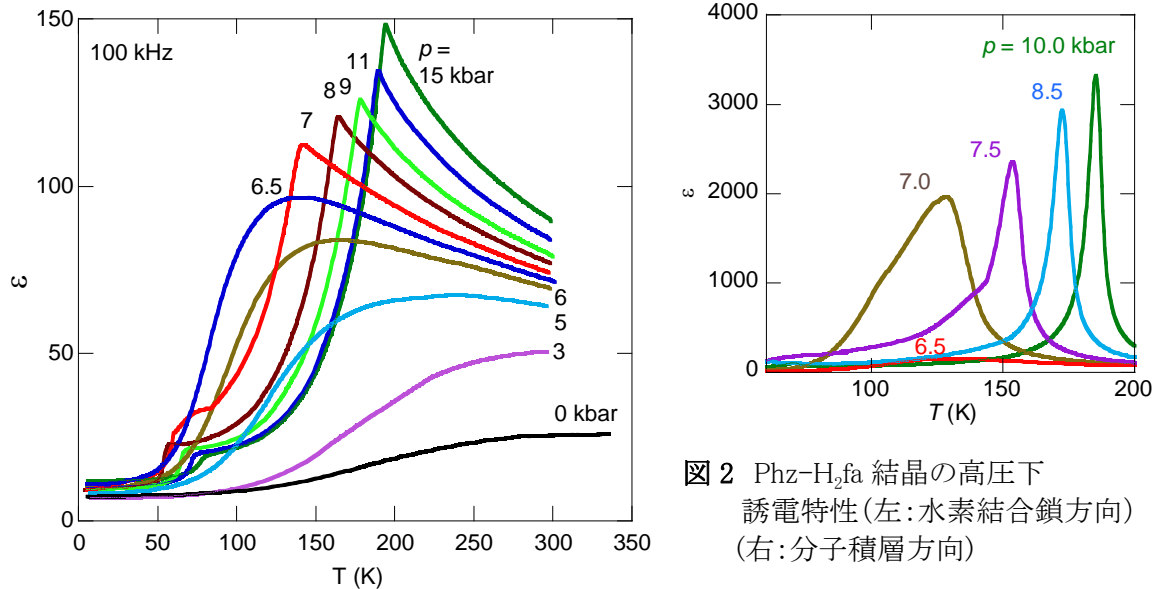


図2 Phz- H_2fa 結晶の高圧下誘電特性(左:水素結合鎖方向)(右:分子積層方向)

2) イオン性結晶

2,2'-ビピリジン(22Bpy)及びそのジメチル誘導体(55DMBP, 44DMBP, 66DMBP)、1,5-ナフチリジン(NPD)は、Phz や BPM に比べ塩基性が強く、酸から塩基へとプロトンが移動して1:1 組成の一価塩結晶を与えた。いずれも、酸と塩基分子が中性 $O-H \cdots N$ 型とイオン性 $N^+-H \cdots O^-$ 型の水素結合を介して交互に配列しており、図はその水素結合鎖を化学構造式で表している。いずれの結晶でも、分子自身および一次元鎖も極性をもち、プロトンが一斉に移動すれば、 $O-H \cdots N$ と $N^+-H \cdots O^-$ の形が相互転換されて化学的に等価で極性が逆向きの構造ができるものである。電場で極性反転が可能ならば、それはまさに強誘電体であり、 $[H-55DMBP][Hia]$ 塩と $[H-22Bpy][Hia]$ 塩が該当する。このタイプの結晶では、強誘電体以外に、室温より高温もしくは低温いずれかに誘電率に相転移を示す異常を伴うケースが極めて多く見いだされた。これらは鎖間で極性を打ち消しあうよう反強誘電型に秩序化するものであった。特にメチル基が隣接して存在するなどして水素結合に関与する酸素—窒素原子間距離が長くなったケースでは、相転移は起こらなかった。強誘電または反強誘電相転移を示す上で、プロトン移動が可能とするだけの十分に強い水素結合が必要であることを示している。

【参考文献】[1] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **7**, 357 (2008).