

水素結合系有機強誘電体の低温高压構造

(¹産総研・光技術, ²東大院工) ○熊井 玲児¹, 堀内 佐智雄¹, 十倉 好紀^{1,2}

【緒言】 有機の酸と塩基が、それぞれプロトンドナー及びプロトンアクセプターとして水素結合によって結ばれた超分子強誘電体では、水素結合部位の微小な変化が、結晶全体の分極の発現を誘起していることが特長である。我々は、これまでにいくつかの水素結合系強誘電体に関して、水素結合部位における水素結合の非対称性、あるいはプロトン移動などの構造変化がもたらす分極発現に関する考察を行ってきた[1]。なかでも、フェナジン(Phz)とアニル酸(H₂xa)からなる強誘電体は多段階の構造転移と複数の強誘電相をもつことが知られている。これまでに X 線あるいは中性子回折などの実験により、一次元水素結合鎖内におけるプロトンのわずかな変位が中間温度領域(FE-I 相)における分極の起源となる[2]ことに加え、さらに低温では不整合相を経て基底状態(FE-II 相(H₂ca)、FE-III 相(H₂ba))へと逐次相転移を示すことが明らかになっている[3]。今回、これらに加え、フッ素置換体(H₂fa)を含めた Phz-H₂xa 単結晶の高圧における誘電挙動と構造変化に関して新たな知見を得たので報告を行う。

【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、8A、8B で行い、偏光電磁石からの白色光を二結晶分光器(Si(111))によって単色化した X 線 ($\lambda = 0.6877\text{\AA}$) を用い、イメージングプレートによって振動写真の撮影を行った。高圧回折実験は、Be ピストンシリンダーを用いたクランプ型セルによって単結晶試料を加圧し、He 循環型冷凍機を用いて冷却を行った。低温における圧力の較正には NaCl の格子定数を用いた。

【結果と考察】 既に報告した通り、Phz-H₂ca 及び Phz-H₂ba は、常圧でそれぞれ $T_M = 253\text{ K}$, 138 K で構造相転移を示し強誘電体となる[2]が、さらに低温では T_M 温度以下で出現する不整合相を経て、それぞれ $T_M = 137\text{ K}$, 98 K 以下では中間相($T_M < T < T_M$, FE-I 相)とは別の強誘電相が出現する。基底状態であるこの相の構造は塩素置換体と臭素置換体で異なり、それぞれ 2 倍周期($\mathbf{q} = (1/2\ 1/2\ 1/2)$)及び 3 倍周期($\mathbf{q}_1 = (1/3\ \pm 1/3\ 0)$, $\mathbf{q}_2 = (2/3\ \pm 2/3\ 0)$)の長周期構造をもつことが回折実験により確認された[3]。これらの結晶の静水圧下における誘電挙動の測定から、塩素置換体では圧力の増加に伴い T_M , T_M とともに緩やかに上昇し、極大を迎えた後に緩やかに下降に転じることがわかった(図 1a)。常圧で 3 倍周期を有する臭素置換体では、圧力の増加に伴って、 T_M が大きく上昇する一方、 T_M は下降し、0.3 GPa 付近で極小を示し、これ以上の圧力では塩素置換体と同様の圧力依存性を示す。これらの結果を踏まえ、0.3 GPa 付近での異常の原因を調べるために、高圧低温下で回折実験を行ったところ、低温における長周期構造が 3 倍から塩素置換体と同様の 2 倍周期($\mathbf{q} = (1/2\ 1/2\ 1/2)$)へと変化していることがわかった。映進面の消失に対応する $h0l$ ($h+l = \text{odd}$) 反射及び倍周期に対応する $h+1/2\ k+1/2\ l+1/2$ 反射強度の温度変化(図 2a)から、それぞれの誘電転移は $P_{21/n}$ から P_{21} への構造転移、及び倍周期構造の形成と対応しており、この結晶の高圧下($P > 0.3\text{ GPa}$)の構造変化は、塩素置換体の常圧の場合と同じであることが明らかになった。

一方、常圧では低温まで常誘電を示すフッ素置換体の場合、昨年の本討論会で報告[4]した通り、圧力を印加することで強誘電相が出現し、 $P > 0.7\text{ GPa}$ では温度変化により、臭素置換体の場合

とよく似た逐次相転移が観測された。高圧下の回折実験を行ったところ、最低温相では、 $0.7 < P < 0.8$ GPa の場合 3 倍、 $P > 0.8$ GPa の場合 2 倍の長周期構造を有することがわかった。それぞれの相における超格子反射の逆格子ベクトルは、 $\mathbf{q} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$, $(2/3 \ 2/3 \ 2/3)$ 及び $\mathbf{q} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$

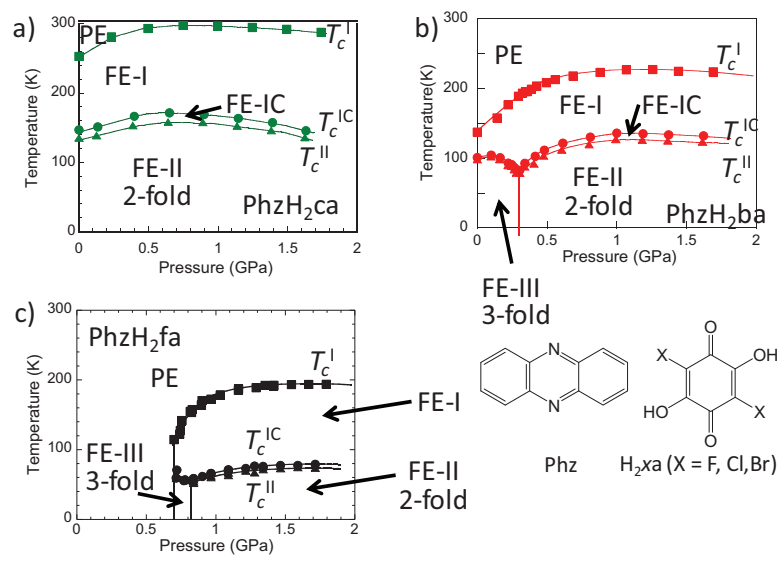


図 1 Phz-H2xa における温度-圧力相図

であり、臭素置換体の場合とは水素結合鎖間($//c$ 軸)の周期が異なるものの、よく似た構造であることが示唆された。また、中間相である FE-I 相は、 $h0l$ ($h+l = \text{odd}$)の指数を有する反射が観測される (図 2b,c)ことから、塩素/臭素置換体と同型の構造をもつことが明らかになった。

これらの系において、低温で出現する長周期構造をもつ強誘電相では、光学スペクトルの温度依存性 [5]から、プロトン移動によって生じたイオン性種の存在が確認されている。塩素置換体の常圧低温の空間群(monoclinic $C1$)から得られる構造では 2 種類の水素結合鎖が交互に積層していることを考慮すると、イオン性水素結合鎖($\text{HPhz}^+ \dots \text{Hca}^- \dots \text{HPhz}^+ \dots \text{Hca}^-$)と、中性水素結合鎖($\text{Phz} \dots \text{H2ca} \dots \text{Phz} \dots \text{H2ca}$)とが共存する構造であることが強く示唆される。また、臭素置換体やフッ素置換体で見られる 3 倍周期の構造は中性種とイオン性種が 2:1 で共存した結果と類推できる。すなわち、この系における低温強誘電相の分極起源は、温度の減少及び加圧によって収縮した格子に誘起されたプロトン移動が、分子内及び水素結合鎖に生じさせた非対称性であり、 π スタック($//b$ 軸)方向のクーロン反発を低減させるために中性種とイオン性種が交互に積層する構造を形成したものと考えられる。

References

[1] S. Horiuchi *et al.*, *Nat. Mater.*, 7, 357(2008)
 [2] R. Kumai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12920 (2007)
 [3] S. Horiuchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4421 (2009).
 [4] 堀内ら, 分子科学討論会 2008
 [5] J. Fujioka *et al.*, submitted.

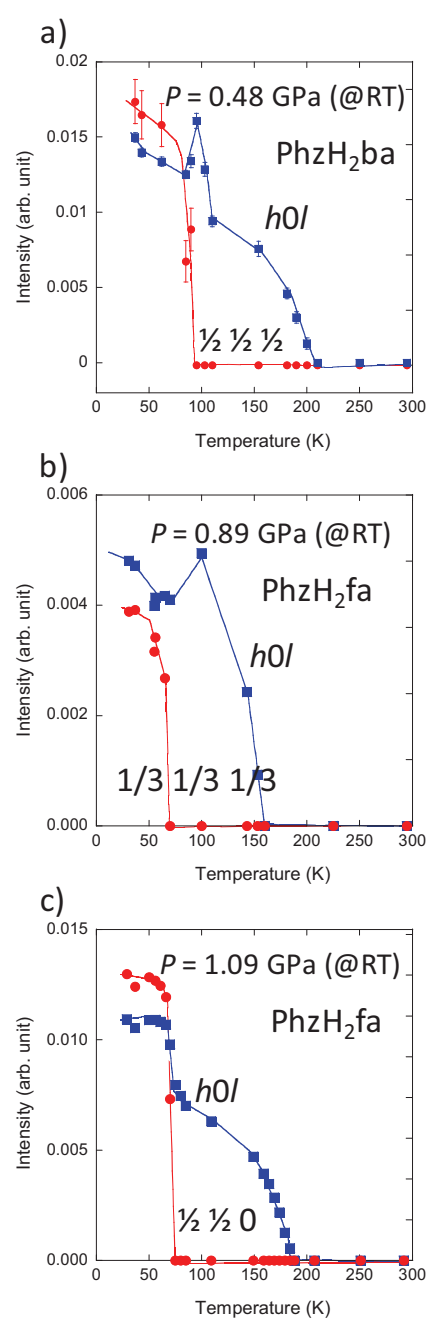


図 2 圧力下における超格子反射強度の温度変化