

2P042

リン酸および酒石酸アニオンから成る分子性結晶の構造と誘電物性

(東北大院・工*, 東北大・多元物質科学研究所**)

吉井 祐弥*, 星野 哲久*,**, 芥川 智行*,**

【序】リン酸二水素カリウム (KDP) やロッシェル塩 (酒石酸カリウムナトリウム四水和物) 等は、強誘電性のイオン性結晶として古くから知られている。これらの強誘電性は、KDP 結晶では O-H ~ O 水素結合内のプロトン移動と連動した格子歪み、ロッシェル塩では水酸基の回転運動に起因する。本研究では、これらイオン性結晶内の無機カチオンを有機アンモニウムで置換したイオン性結晶を作製し、その水素結合様式および誘電物性に関する検討を行った。

【実験】アニリン、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニリン及び 4-アミノアゾベンゼンとリン酸または酒石酸を水-エタノール溶媒に溶解させ、蒸発法により単結晶を作製した。作製した単結晶の X 線結晶構造解析、DSC と誘電率を測定した。

【結果・考察】*o*-, *m*-フルオロアニリウム (*o*-FAni⁺と *m*-FAni⁺) とリ

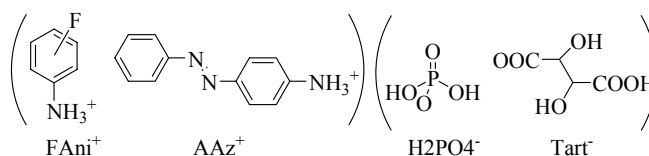


図 1 本研究で使用した分子の構造

ン酸の組合せから、[*o*-FAni⁺][H₂PO₄⁻] (結晶 1) および [*m*-FAni⁺]₂[HPO₄²⁻] (結晶 2) が、無色透明の単結晶として得られた。図 2 は、結晶 2 のユニットセルの *a* 軸投影図を示す。HPO₄²⁻ は、*a* 軸方向に一次元水素結合鎖を形成し、*ab*-面内に二次元的に配列していた。水素結合の酸素原子間距離は、2.584(2) と 2.582(2) Å であり、強い水素結合の形成が確認された。*m*-FAni⁺ は *ab*-面内に最密充填し、カチオンとアニオンの層状構造が *c*-軸方向に形成していた。また、*m*-FAni⁺ のフッ素基にディスオーダーが見られたが、回転ポテンシャルエネルギーの計算および誘電率の温度依存性から、静的なディスオーダーと結論できた。HPO₄²⁻ が形成する O-H ~ O 一次元水素結合鎖内のプロトン移動に関するポテンシャルエネルギー曲線を結晶構造から計算した (図 3 の○)。非対称なエネルギー曲線が得られ、水素

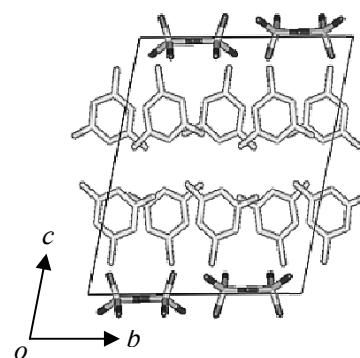


図 2 [*m*-FAni⁺]₂[HPO₄²⁻] 結晶 2 のユニットセル

結合内でプロトン配置が局在化していると考えられる。

結晶 **1** では、**2** と同様にカチオンとアニオンの層状構造が観測されたが、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ が形成する水素結合様式に相違が見られた。 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_2$ 水素結合ダイマーが結晶の b -軸方向にはしご状に配列していた。 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_2$ ダイマー内 (図 3 の□) およびダイマー間 (図 3 の●) のプロトン移動に関するポテンシャルエネルギー曲線では、結晶 **2** で見られた一次元水素結合鎖と比較して、プロトンの非局在性が増したと考えられる。

図 4 に、結晶 **1** の誘電率の温度周波数依存性を示す。150 K 以下の温度領域では、周波数に依存しない誘電率が $\epsilon_1 = 3500$ で観測された。この値は非常に大きな値であり、水素結合鎖内のプロトンの量子的な運動が関与している可能性がある。 $T > 150$ K 以上では周波数応答が観測され、 $f = 1$ kHz の測定で最も大きな誘電応答が出現した。しかしながら、 $\epsilon_1 = 3500$ ($T < 150$ K) と比較して、 $T = 300$ K における ϵ_1 は 3900 程度であり、その増加は 1.1 倍程度であった。一方、結晶 **2** の誘電率は全ての温度領域で、 $\epsilon_1 = 350$ 程度の値が観測され、周波数依存性は僅かであった。以上の結果は、先の水素結合構造のポテンシャルエネルギー曲線の計算で示唆された結晶 **1** における水素結合内のプロトンの弱い局在性が起因すると考えられる。また、結晶 **2** で誘電率の周波数依存性が僅かであった事は、プロトンが強く局在化しているためと結論できる。当日は、他の組合せから得られた結晶に関しても、分子配列と水素結合様式及び誘電応答に関する報告を行う。

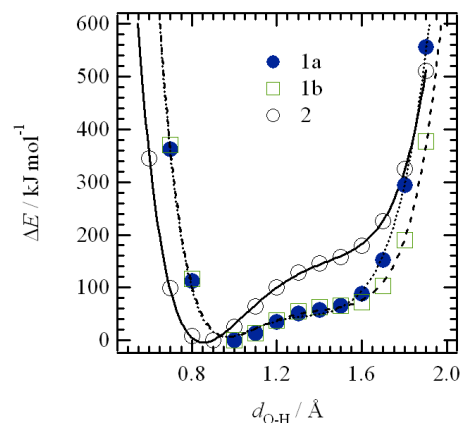


図 3 結晶 **1** および **2** においてリン酸アニオンが形成する水素結合内のポテンシャルエネルギー曲線

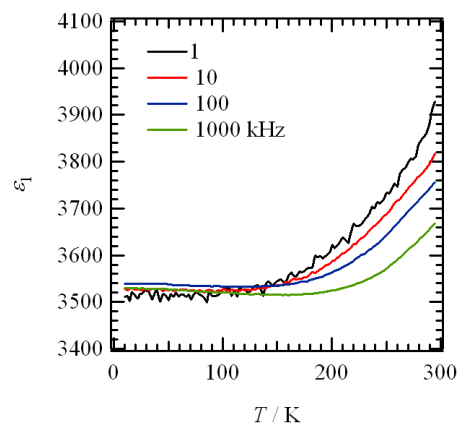


図 4 結晶 **1** の b -軸方向の誘電率の温度一周波数依存性