

1P-057

強誘電体開発を指向した有機イオン結晶の設計： 結晶構造と相転移の相関

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

○下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

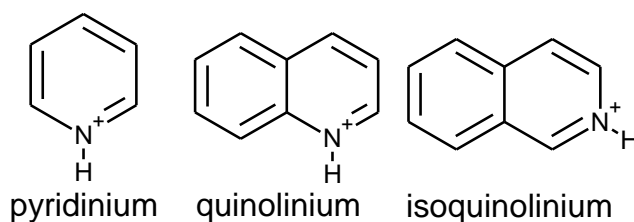
Design of organic ionic crystals for ferroelectrics: Studies on crystal structures and phase transitions

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Sci., Hokkaido Univ.²)

○Takafumi Shimojou¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】これまでにピリジン、イミダゾールといった単純な有機アミンと過塩素酸(HClO₄)やテトラフルオロホウ酸(HBF₄)などの酸との中和によって得られる塩の中から強誘電性結晶が数多く見つかっている。強誘電性結晶はいずれも相転移により、結晶構造が変化する。有機カチオンとアニオンからなる強誘電性有機イオン結晶では、一般に高温で有機カチオンは対称心上にあり、その配向が乱れているため結晶全体として極性は打ち消されているが、低温では有機カチオンは対称心上になく、その極性が結晶全体の極性として現れている。低温で向きのそろった有機カチオンが外部電場によって向きを変えることで強誘電性が発現される。本研究では、新しい強誘電性結晶の開発をめざし、有機カチオンとしてピリジニウムイオン、キノリウムイオン、イソキノリウムイオン、アニオンとして四塩化タリウムイオン、過レニウム酸イオンからなる結晶を作製し、その構造と相転移の関係を調べた。

【実験】今回、有機アミン由来のカチオンと、塩酸と酸化タリウム(III)から得られる四塩化タリウムイオン、あるいは過レニウム酸イオンとをそれぞれ組み合わせ、イオン結晶を作製した。水、エタノールなどを使って、蒸発法により単結晶を作製し、それぞれの単結晶について X 線結晶構造解析、DSC 測定などを行った。



【結果と考察】四塩化タリウム(III)ピリジニウム(PyH⁺・TlCl₄⁻)の結晶については DSC 測定によって 180 K 付近で相転移することが確認できた(Fig.1)。X 線結晶構造解析から、室温(293 K)では無極性空間群 *Cmcm* であることが分かった(Fig.2)。ピリジニウムイオンの窒素原子は炭素原子と区別できなかつたので、ここでは全て炭素原子で表示している。ピリジニウムイオンは対称心上にあり、その配向が乱れているため、結晶全体の極性は打ち消されて

いる。また、低温(90 K)では格子定数が大きく変化する無極性空間群 $P2_1/c$ となることも分かった。PyH · TiCl₄ の 180 K 付近の相転移は、無極性空間群 $Cmcm$ から無極性空間群 $P2_1/c$ に変化しており、この結晶は強誘電性結晶とはならない。一方、PyH · TiCl₄ とほぼ同じ結晶構造を持つ有機イオン結晶(PyH · ReO₄、PyH · IO₄ など)は空間群 $Cmcm$ から、低温で、極性空間群 $Cmc2_1$ に相転移し、強誘電性が発現することが知られている⁽¹⁾。

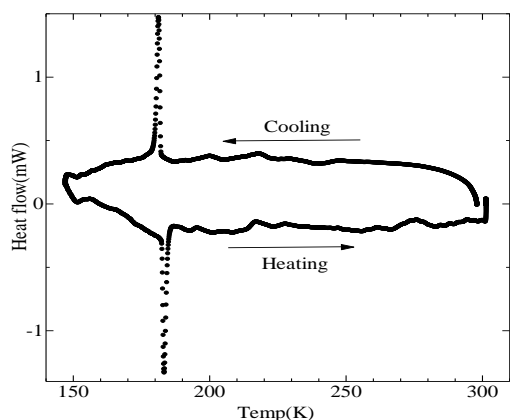


Fig. 1 PyH · TiCl₄ の DSC 曲線

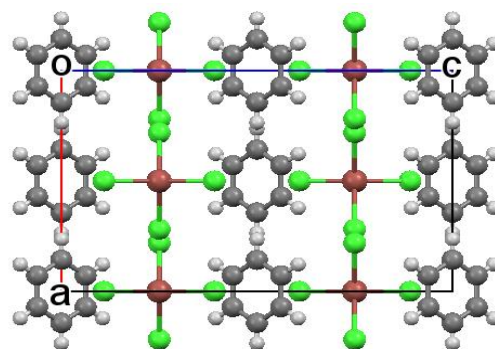


Fig. 2 PyH · TiCl₄ の結晶構造(293 K)

四塩化タリウム(III)イソキノリウムの結晶については DSC 測定において、150 K から 300 K で目立ったピークを確認することが出来なかった。X 線結晶構造解析から、室温(300 K)ではイソキノリウムイオンが乱れており、無極性空間群 $P2_1/m$ であることが分かった(Fig.3)。一方、過レニウム酸キノリウムの結晶については X 線結晶構造解析から、室温(300K)でキノリウムイオンに乱れはなく、極性空間群 $P2_1$ である事が分かった(Fig.4)。しかし、DSC 測定において、300 K から 420 K で目立ったピークを確認することが出来なかった。この二つの結晶はどちらも相転移を確認できなかったが、結晶構造が似ており、極性の有無が異なる。

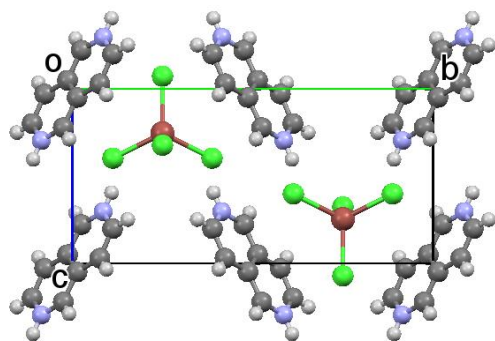


Fig. 3 四塩化タリウム(III)イソキノリウムの結晶構造(300 K)

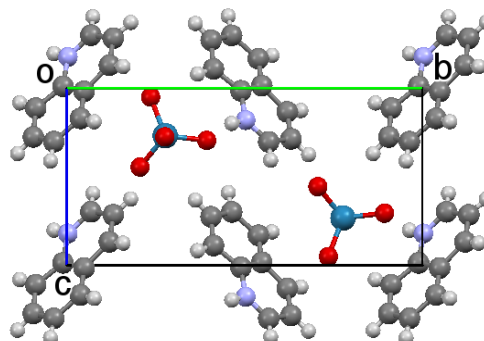


Fig. 4 過レニウム酸キノリウムの結晶構造(300 K)

以上の結果から、似たような結晶構造でありながら、相転移の有無、極性の有無が異なるものがあることが分かった。これらの挙動の違いは、陰イオンに含まれる塩素あるいは酸素に対する有機アミンカチオンの水素結合の強さの違いに起因すると考えた。本講演では、これら結晶の結晶構造を中心に、類似の結晶構造をもつ結晶と比較を行い、水素結合と構造相転移の相関について議論していく。

⁽¹⁾ P. Czarnecki, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 4881 (2000); H. Maluszynska, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 11053 (2001); Z. Pajak, et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 5303 (2002).