

強弾性体ホウ酸結晶の水素結合様式と機械的刺激に対する応答

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)○内川翔太¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Hydrogen-Bonding Structure and Mechanical Response of Ferroelastic Boric Acid Crystal

⁽¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)○Shota Uchikawa¹, Norihisa Hoshino^{1,2}, Takashi Takeda^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】強弾性体は、結晶内に2つ以上の配向ドメインが存在し、結晶に機械応力を加えることで結晶中のドメイン配向のスイッチングが可能である。強弾性体のそれぞれのドメインの存在比率は、結晶に加える応力の大きさに依存し、応力に対する結晶の変形度やドメイン比率の変化が強弾性ヒステリシス曲線を示す。そのため、強弾性体はメモリや力学的なセンサへの応用が期待されている。強弾性体は、結晶学的な見地から興味が持たれ、その相転移挙動や結晶構造についての研究が報告されているが、実際に結晶に応力を加えた際のドメインスイッチングのメカニズムの考察や強弾性ヒステリシスの測定に成功した例は少なく、更なる基礎研究が必要である。我々は、Wadhawanによって強弾性体であることが報告されているホウ酸単結晶について、¹⁾ 結晶に応力を加えた時のドメインスイッチング挙動を調査し、強弾性物性発現のメカニズムに関する検討を行った。

【結果と考察】純水から再結晶を行い、六角柱状のホウ酸単結晶を成長させた。X線結晶構造解析の結果、ホウ酸結晶は bc 面内に2次元水素結合レイヤーを形成し、それが a 軸方向にスタッキングしていた(Fig. 1)。また、六角柱状のホウ酸結晶の長軸方向と六角底面は、それぞれ a 軸方向と bc 面に対応していた。次に、偏光顕微鏡観察から、ドメインバウンダリーが存在し移動する方向を確認し、複屈折の違いから、異なる2種類のドメインを観察した。ホウ酸結晶のドメインバウンダリーは、 (100) 面方向および $(0\bar{1}1)$ 面方向で観察され、 a 軸方向に伸びていた(Fig. 2)。結晶に応力を加え、ドメインスイッチング挙動の直接観察を行ったところ、ホウ酸結晶のドメインスイッチング挙動は a 軸方向へのせん断力に対応していることが明らかとなった。加えた応力の大きさに対応してドメインバウンダリーは上下に移動し、2種類のドメインの存在比率が可逆的に変化した(Fig. 3A~3D)。結晶に加えた応力に対して、ドメインの存在比率をプロッ

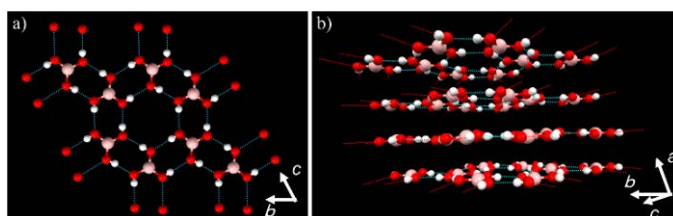


Fig. 1 ホウ酸結晶構造

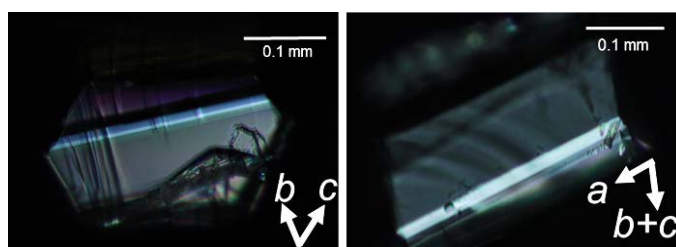
(a) bc 面2次元レイヤーと(b) a 軸方向へのスタッキング

Fig. 2 偏光顕微鏡写真

(a) (100) 面と(b) $(0\bar{1}1)$ 面方向の写真

トすると強弾性体に特有なヒステリシス曲線が得られた(Fig. 3E)。

以上の結果と結晶構造を元に、ホウ酸結晶のドメインスイッチングのメカニズムに関する考察を行った。ホウ酸結晶のドメインバウンダリーは互いに 150° 傾いており、この角度は a 軸方向が逆転した単位格子が成す角度と一致していた。

従って、ホウ酸結晶の隣り合うドメインは、 a 軸方向が逆転していると考えられる。Fig. 4a は、 a 軸が逆転した2種類のドメインからなるホウ酸結晶の模式図を示した。これらを水素結合レイヤーに垂直な方向から見ると、プロトン位置のみが反転していることが示された

(Figs. 4b and 4c)。このことから、ホウ酸結晶のドメインスイッチングでは、プロトン移動が生じていることが示唆された。水素結合性のプロトンがドメインスイッチング挙動に与える影響を調べるため、ホウ酸の3つのプロトンを重水素化した B

(OD)₃ 重水素化結晶を用いて強弾

性物性を検討した。重水素化は、僅かに単位格子を拡大させたが、結晶の a 軸方向にせん断力を加えると、軽水素体結晶と同様にドメインバウンダリーの移動が生じ、ヒステリシス曲線が得られた。軽水素体および重水素体のヒステリシス曲線を比較すると、重水素体のヒステリシス曲線はヒステリシスの幅が大きくなり、重水素体ではドメインスイッチングに必要な力が軽水素体と比べて増加していることが明らかとなった。この結果は、ドメインスイッチングのメカニズムに水素結合性のプロトンの移動が関与している事と一致する。

【まとめ】強弾性体であるホウ酸結晶のドメインスイッチング挙動の直接観察と強弾性体に特有なヒステリシス曲線の測定に成功した。結晶構造、ドメイン配向および重水素置換によるヒステリシス幅の変化から、ドメインスイッチングのメカニズムにプロトン移動が寄与していることが示された。結晶のサイズ依存性に関する検討を加え、ホウ酸結晶の弾性挙動や強弾性物性発現メカニズムのより詳細な検討をおこなう。

参考文献

[1]V. K. Wadhawan, *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1-8

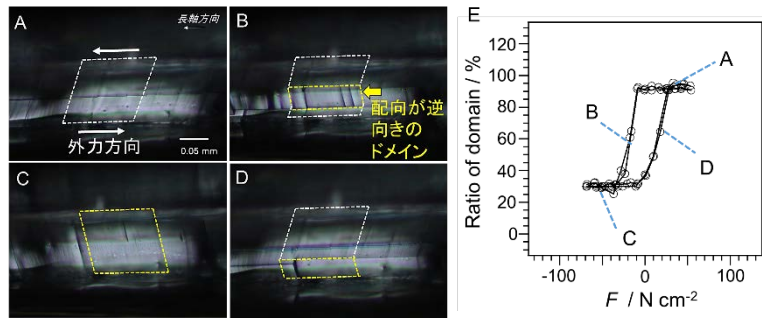


Fig. 3 ホウ酸結晶の機械的刺激に対する応答(A~D)

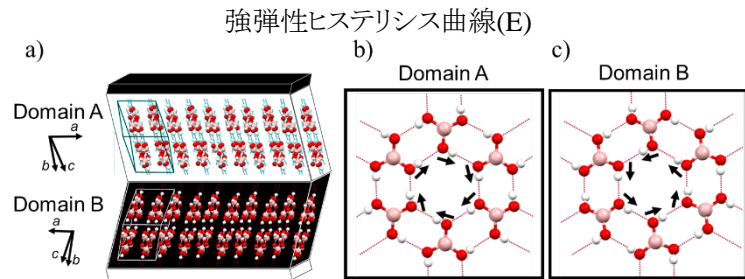


Fig. 4 a 軸が反転したドメインを持つホウ酸結晶の模式図 (a)およびそれぞれのドメイン内の水素結合様式(b and c)

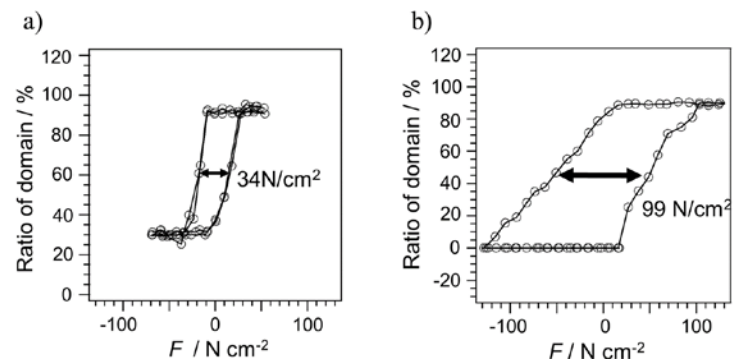


Fig. 5 軽水素体(a)と重水素体(b)のヒステリシス曲線