

n-アルキルアンモニウムリン酸塩の
強弾性相転移メカニズムと力学特性

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

安田 陽¹, 星野 哲久^{1,2}, 武田 貴志^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Ferroelastic Phase Transition Mechanism and Dynamic Characteristics of
n-Alkylammonium Dihydrogen Phosphate

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Akira Yasuda¹, Norihisa Hoshino^{1,2}, Takashi Takeda^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】強弾性体では、結晶内の2つ以上のドメイン配向が外力によりスイッチング可能であり、外力に対するドメイン比率の変化にヒステリシスを示す。そのため、力学メモリーやセンサ材料への応用が期待されている。様々なアルキル鎖長を有する *n*-アルキルアンモニウム・リン酸塩 ($C_nH_{2n+1}NH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$, $n = 1 \sim 9, 12$) が多段階の相転移を示し、常温で強弾性相を有することが報告されているが、¹ ドメインスイッチングや強弾性転移のメカニズムに関しては未解明の部分が多い。本研究では、炭素数が5で

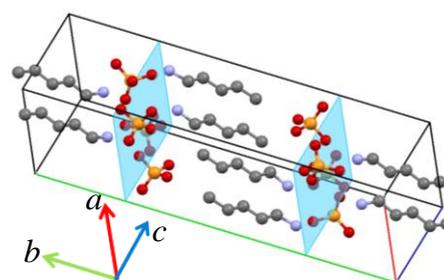


Figure 2 C₅ADP の結晶構造

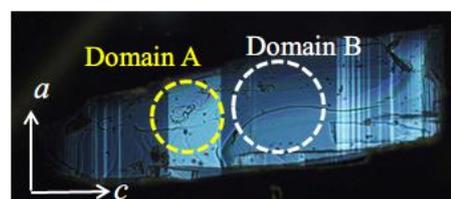


Figure 1 C₅ADP の偏光顕微鏡写真

ある *n*-ペンチルアンモニウム・リン酸塩 (C₅ADP) の応力下におけるドメイン変化を調査し、力学特性の定量化を行った。さらに、結晶構造、熱物性、誘電率および重水素置換効果から、相転移の詳細な評価を試みたので報告する。

【結果・考察】H₂O 中でペンチルアミンとリン酸を等モル混合し、温度勾配法により無色透明のイオン性の C₅ADP 結晶を得た。C₅ADP 結晶において H₂PO₄⁻ アニオンは *ac* 面内に水素結合シートを形成し、C₅H₁₁NH₃⁺ カチオンはシートに対し垂直に配置していた (Figure 2)。偏光顕微鏡観察から C₅ADP 結晶は複屈折が異なる 2 つのドメイン A と B が *c* 軸方向に存在していることを確認した (Figure 1)。結晶の *c* 軸に対する圧縮-引張力に応じて C₅ADP 結晶の二種類のドメイン面積が変化した。

両ドメインの面積比を応力に対してプロットすることで強弾性体に特有なヒステリシス曲線を得ることに成功した (Figure 4)。

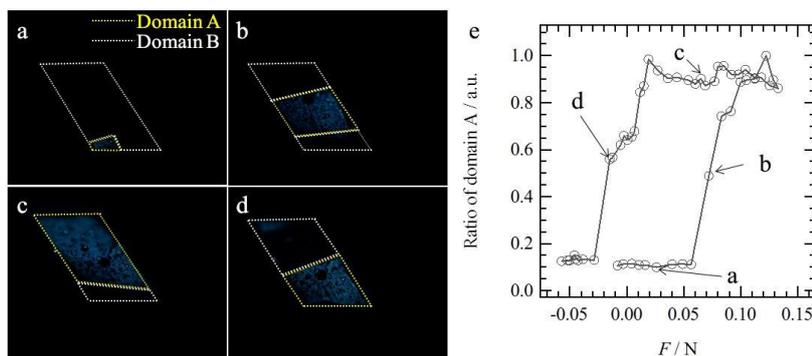


Figure 4 (a~d)圧縮－引張力に対するドメインの変化、および(e)ヒステリシス曲線

相転移挙動を調査するために示差走査熱分析 (DSC)測定を行った(Figure 3)。DSC 曲線は昇温過程で 356 K に可逆な相転移、387 K に不可逆な相転移の存在を示した。温度可変偏光顕微鏡を行ったところ、356 K 前後でドメインが消失したため、この相転移は強弾性－常弾性転移であることがわかった。この相転移に関して C_5ADP のペレット試料を用いて誘電率の温度－周波数依存性を測定したところ 1 kHz のとき、相転移温度付近において誘電率が極大値を示した。インピーダンス測定をもとに交流電気伝導度(σ)を算出し、温度の逆数に対してプロットしたグラフを Figure 5 に示す。プロットは線型性を示し、相転移温度における σ の不連続な変化と活性化エネルギー(E_a)の減少が見られた。これらの結果から、 $H_2PO_4^-$ アニオンの水素結合シート内のプロトンの非局在化により、常弾性相でドメインが消失することが示唆された。当日は、強弾性挙動の重水素置換効果および結晶構造との関連性についてもあわせて報告する。

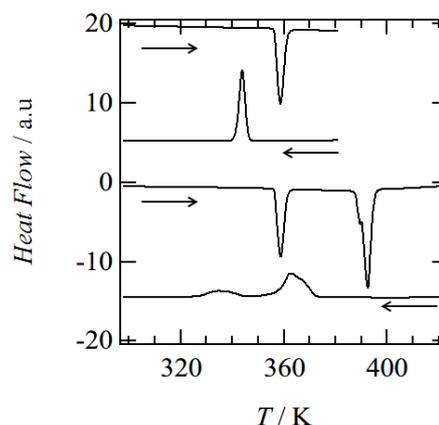


Figure 3 C_5ADP の DSC 曲線

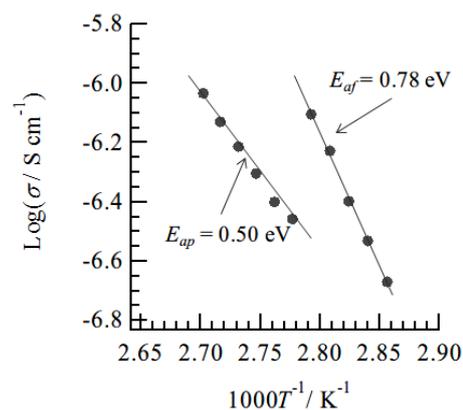


Figure 5 電気伝導度の温度依存性

参考文献 [1] J. Kroupa, A. Fuith, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4119-4121.