

## 分子性結晶におけるプロトン移動と強弾性機能の発現

(東北大院・工<sup>1</sup>, 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)○内川翔太<sup>1</sup>, 安田陽<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

## Proton-Transfer and Ferroelasticity in Molecular Crystals

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering and <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University)○Shota Uchikawa<sup>1</sup>, Akira Yasuda<sup>1</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup> and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【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。強弾性体に加える応力の大きさに依存して、結晶変形の大きさやドメイン比率がヒステリシス曲線に従って変化することから、メモリや力学的センサへの応用が期待されている。これまで、無機結晶を中心に多くの強弾性体が報告されているが、有機分子から構成される分子結晶においては、その報告例は僅かである。我々は、有機強弾性体の分子設計指針を確立するため、分子間水素結合を有する三種類の分子性強弾性体 (ホウ酸  $B(OH)_3$ ),<sup>1</sup>  $n$ -ペンチルアンモニウムリン酸塩 ( $C_5H_{11}NH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$ ),<sup>2</sup> 四角酸 ( $C_4H_2O_4$ ),<sup>3</sup> に着目し、そのドメインスイッチングメカニズムの検討を行った。

【結果と考察】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、レイヤーが  $a$  軸方向にスタックした構造を有していた。単結晶への応力印加試験から、ホウ酸結晶のドメインスイッチングが  $a$  軸方向へのせん断力に対応していることを明らかとした (Fig. 2a~d)。単結晶に

加えた応力に対して2種のドメインの存在比率をプロットすると、強弾性体に特有なヒステリシス曲線が得られた (Fig. 2e)。以上の結果と結晶構造から、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  $150^\circ$  傾いており、この角度は  $a$  軸方向を逆転させた単位格子が成す角度と一致する事から、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. 3aに、 $a$  軸を逆転させた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。両ドメインを水素結合レイヤーに垂直な方向から投影すると、プロトン配置のみが反転していることが示された (Fig. 3b and 3c)。このことから、ホウ酸結晶ではドメインスイッチングに伴うプロトン移動が生じていると示唆

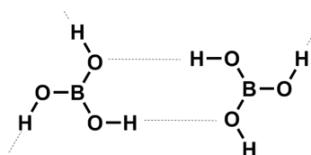


Fig. 1 ホウ酸分子の構造

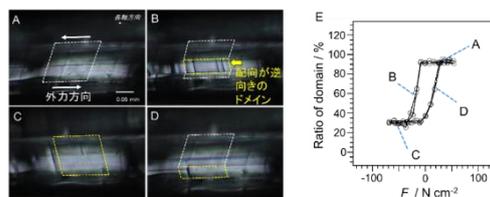


Fig. 2 ホウ酸結晶の機械的刺激に対する応答(A~D) 強弾性ヒステリシス曲線(E)

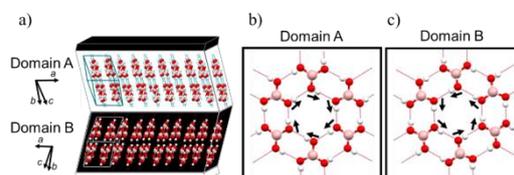


Fig. 3 ホウ酸結晶のドメイン配向の模式図(a)

およびそれぞれのドメイン内の水素結合様式(b and c)

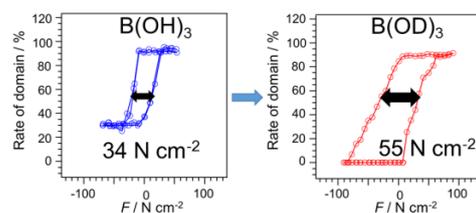


Fig. 4 軽水素体(a) と重水素体(b)のヒステリシス曲線

される。水素結合性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、重水素化したホウ酸結晶  $B(OD)_3$  を用いて強弾性ヒステリシス曲線の測定を行った。結果、重水素体のヒステリシス曲線は軽水素体のヒステリシス曲線と比べ、ヒステリシス幅が増加する傾向がみられた(Fig. 4)。これは、ドメインスイッチングのメカニズムに分子間水素結合を形成するプロトンの移動が関与していることを支持している。

$n$ -ペンチルアンモニウム( $C_5ADP$ )単結晶に対しても同様な検討を行った。X線構造解析の結果、 $C_5ADP$ 結晶は  $ac$  面内に  $H_2PO_4^-$  の2次元の水素結合シートを形成し、それに垂直に  $C_5H_{11}NH_3^+$  が配置したバイレイヤー構造を形成していた。偏光顕微鏡を用いて、 $C_5ADP$  結晶を  $b$  軸方向から観察すると、明るさの異なる2種のドメインが観察された(Fig. 6b)。また、2種のドメインは  $c$  軸方向のせん断力に対応して、その比率を変化させた。2種のドメイン比率を加えた応力に対してプロットする事で、強弾性体に特徴的なヒステリシス曲線を観測した(Fig. 8 青色のプロット)。異なる2種のドメイン間の関係を調べるため、 $C_5ADP$  単結晶のラウエ写真を確認すると、ブラック反射が2つに分裂していた。各スポットを指数付けすると、2種のドメインは互いに  $a$  軸で  $180^\circ$  回転した関係にあることが判明した(Fig. 7)。これらの2つのドメインを比較すると、図中点線で示すプロトン配置のみが変化している事が判明し、 $C_5ADP$  結晶においても、ドメインスイッチングに伴う水素結合性プロトンの移動が生じていた。 $C_5ADP$  の重水素置換体  $C_5ADP-d$  を作製し、強弾性ヒステリシス曲線を測定したところ、重水素体のヒステリシス幅は軽水素体に比べ増加していた (Fig. 8)。以上の結果から、 $C_5ADP$  においてもリン酸のプロトン移動がドメインスイッチングに関係していると考えられる。

水素結合性の分子性強弾性体において、ドメインスイッチングの際にプロトン移動を伴う分子配列様式の反転が生じる事が示された。二次元的な分子間水素結合とプロトン移動を可能にする-OHユニットの存在が、協奏的なプロトン移動を伴うドメインスイッチングを実現していると考えられる。以上の知見は、分子性強弾性体のさらなる分子設計指針として有効であると期待する。発表当日は、同様な二次元水素結合ネットワークを有する四角酸についても報告を行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] V. K. Wadhawan, *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1-8
- [2] J. Kroupa, A. Fuith, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4119-4121.
- [3] I. Suzuki, K. Okada, *Solid State Commun.*, **1979**, *29*, 759-762

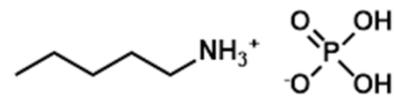


Fig. 5  $C_5ADP$  分子構造

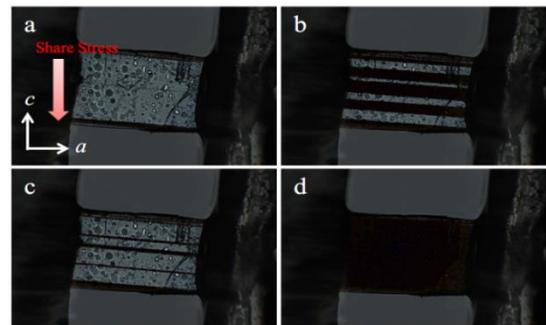


Fig. 6  $C_5ADP$  の機械的刺激に対する偏光顕微鏡写真の変化

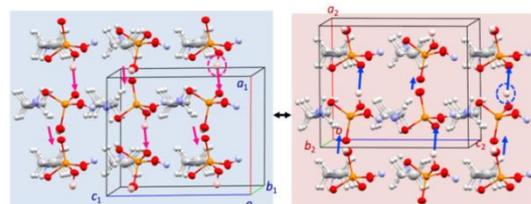


Fig. 7  $C_5ADP$  の2種のドメインの関係

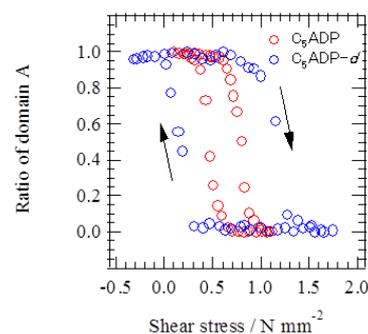


Fig. 8  $C_5ADP$  および  $C_5ADP-d$  のヒステリシス曲線