

1A03 有機強誘電体フェナジン-クロラニル酸の構造と分極の起源

(産総研CERC¹・ERATO-SSS²・東大院工³)

熊井玲児¹, 堀内佐智雄¹, 石井史之², 永長直人^{1,3}, 十倉好紀^{1,2,3}

【緒言】純有機物から成る強誘電体の開発は、学術的な興味のみならず、分子性有機物から成るデバイス開発を考える上で重要な物性探索の一つでもある。これまでに、単一分子を用いたものでは、チオ尿素など極性分子を用いた強誘電体がいくつか知られているが、これらは、極性分子による秩序-無秩序型の誘電体であり、室温付近で大きな誘電率を示すものは少なく、電解効果トランジスタにおけるゲート絶縁膜、あるいは分極反転によるスイッチングデバイスとしての応用は困難である。そこで、我々は無機物における誘電体のように、異なる電荷をもつ2種類以上の分子を用いることによって、大きな分極を示し、かつ低分子からなる誘電体の構築を行った。このような(強)誘電体としては、TTF-CAに代表されるような、電荷移動錯体によるものが有名である。しかしながら、このような錯体では少なからず半導体適性を示し、大きな誘電率を示すものの絶縁性が悪く、デバイスなど応用面を考える上では不利である。そこで、電子系を有する水素結合系に着目し種々の錯体結晶を作成した。なかでもクロラニル酸(H_2ca)をプロトン供与体、フェナジン(Phz)をプロトン受容体とする共晶単結晶は室温付近($T_c = 253$ K)に転移温度をもつ電子系強誘電体であることが明らかになった。今回、この錯体の結晶構造、およびそれに基づく理論計算をもとに、この結晶の分極の起源と、強誘電性発現のメカニズムについて議論をする。

【実験】錯体単結晶の作製は共昇華法により行った。回折実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光施設(PF)におけるビームライン BL-1A で行い、軌道放射光からの白色光を Si 単結晶(111)を用いた二結晶分光器によって単色化した X 線($E = 18$ keV, $\lambda = 0.688$)を用い、振動写真の撮影はリガク社製 SPD 回折計のイメージングプレートで行った。圧力下の回折像はクランプセル型圧力セルを用い、試料の冷却には、He 循環型クライオスタットを用いた。分子軌道計算は MOPAC(半経験的 MO 計算)、GAMESS(非経験的 MO 計算)パッケージを、第一原理計算には PWSCF パッケージを用いて行った。

【結果と考察】常誘電相である室温における Phz- H_2ca の結晶(単斜晶系 $P2_1/n$)は、図 1 に示すように一次的に Phz と H_2ca がそれぞれスタック(b 軸方向)したカラムと Phz と H_2ca が交互に水素結合することによって作った鎖(a 軸方向)からなっている。水素結合を形成している N-O の距離は 2.72 と非常に短く、強固な水素結合があると考えられるが、水素原子は 2 原子とも供与体である H_2ca 上に存在しいわゆるプロトン移動は起こっていないことがわかった。一方、転移温度以下の 160K においては、単位格子の大きさは変化しないものの、空間群が $P2_1$ になり、ガイド平面が消失し、 b 軸方向の 2_1 螺旋のみを有する構造に変化する。この結晶構造から系は強誘電相であることがわかり、自発分極が観測されることと矛盾しない。分子の構造は高温相と大きな差は見られないが、分子内の点対称性が消失したことにより、2ヶ所の水素結合部位に差が生じていることがわかった。そこで、この温度における結晶構造から求めた分子座標を用いて、Phz、 H_2ca 分子それぞれの分極を非経験的 MO 計算、あるいは第一原理計算から求めたところ、いずれの計算からも実際の結晶の双極子モーメント($\mu_{obs} = 0.88$ Debye)よりも小さい値($|\mu_{calc}| = 0.104$ Debye (MO-model, STO-3G), $|\mu_{calc}| = 0.114$ Debye (Periodic

Suercell model, PWPP)となり、分子内の対称性の消失のみからは分極の起源を説明することはできない。系全体として見た場合、系のスタック、および水素結合によって、分子間に共有結合性が存在し、これらが分極を増加させる要因になっていることが予想される。特に、分子間水素結合に関しては、第一原理計算によって求めた分子間の電子密度分布から(図2a)、*a*軸方向に強固な共有結合性があることがわかる。同形の結晶構造をもつPhz-H₂ba(フェナジン-プロマニル酸、T_c= 138K)のX線回折像からマキシマムエントロピー法(MEM)によって求めた電子密度分布(図2b)においても、水素結合部位で分子間に大きな電子密度を持っていることが確認できた。このような分子間に電子密度の連続的分布をもつ系では、電子分極による分極電流は単位胞境界を通過するため、周期構造に対して量子力学的な取り扱いが必要となる。そこで、結晶全体の構造から第一原理計算によって分極の値を求めると、0.37~0.73 D(水素原子の位置により値が異なる)となり、分子単独では小さい分極が、系のスタック、および強い水素結合の結果として大きな分極を生じさせる原因となっていることが明らかになった。この分子間の軌道混成が強いほど分極が増加する傾向にあり、Phz-H₂xa系ではπ系のスタックと分子間水素結合を通じた強固な2次元ネットワークが大きな分極を生み出す要因となっていると考えられる。

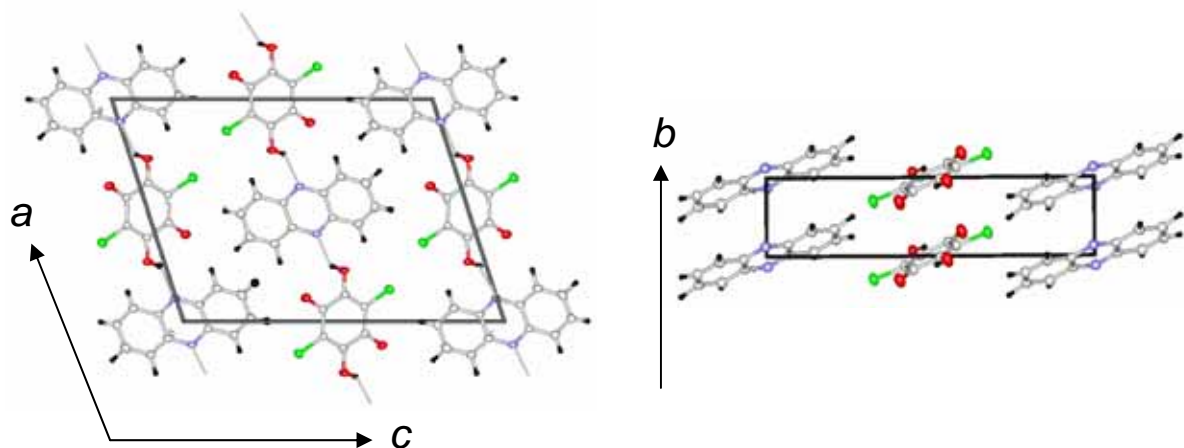


図1. Phz-H₂ca の結晶構造。

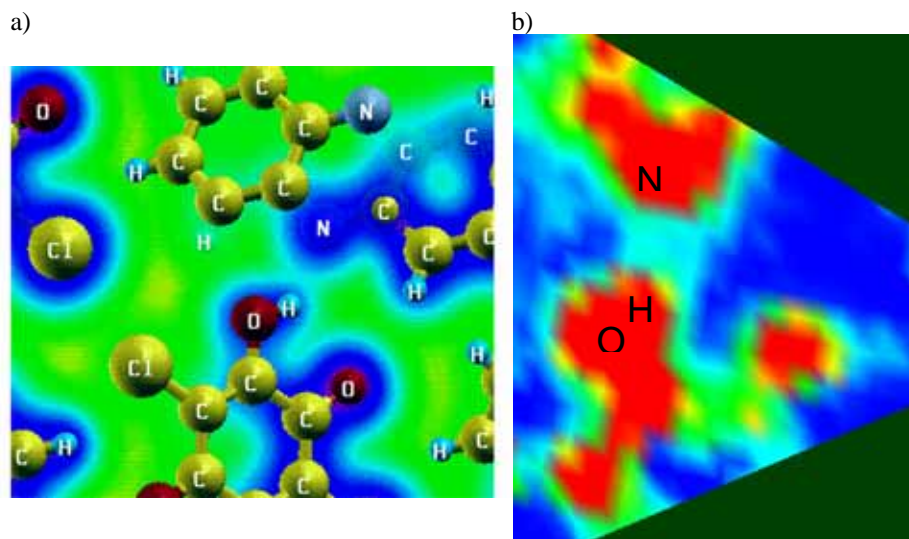


図2. a) Phz-H₂caにおける第一原理計算から求めた分子間電子密度分布。b) Phz-H₂ba におけるMEMから求めた分子間電子密度分布。