

水素結合性強誘電体フェナジン - クロラニル酸錯体の熱容量 (筑波大院・数理物質) 天野正和, 山村泰久, 高橋央宜, 齋藤一弥

【序】フェナジンとクロラニル酸 (Fig. 1) からなる表題の錯体は, 非極性低分子から構成されるにもかかわらず強誘電性を示すことが最近報告された¹⁾. 有機化合物で強誘電性を示す物質としては, チオ尿素のような極性分子からなる分子結晶や TTF - クロラニル錯体のような電荷移動錯体が良く知られているが, フェナジン - クロラニル酸は水素結合で超分子的につながった構造をとる新しいタイプの強誘電性化合物であり, 注目を集めている. 誘電率測定の結果から 253 K に極大を取るピークがあり, 常誘電 - 強誘電相転移の存在が示されている.

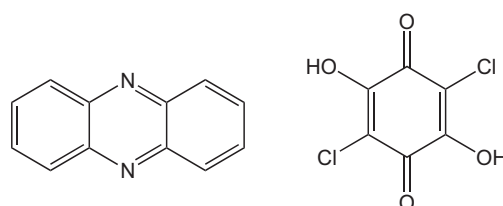


Fig. 1. フェナジンとクロラニル酸.

室温での構造解析から, 原子位置の乱れは見られず, 変位型強誘電体であると報告されている. しかしながら, これまでの報告¹⁾はこの錯体の強誘電性と 253 K の相転移が主であり, 非極性分子の錯体がどのようにして強誘電性を発現しているかについては未解決である. 本研究では強誘電性の起源の解明を目指し, 1) 強誘電相転移の熱力学的様相を確立し, 2) 253 K 以下の強誘電相が結晶の基底状態であるかどうかを確認することを目的に, 室温以下で精密熱容量測定を行った.

【実験】市販のクロラニル酸とフェナジンをそれぞれ真空昇華法により精製し, アセトニトリル溶液から錯体の合成を行った. 試料中のアセトニトリルを除くため, 長時間真空中で乾燥した. 得られた試料の熱容量を研究室既設の断熱型熱量計を用いて 6 K から 300 K の温度範囲で測定した.

【結果と考察】100 K から 300 K の温度領域の熱容量測定の結果を Fig. 2 に示す. 複数の熱異常が 248 K 付近と 228 K 付近と 130 から 150 K にわたる温度域で観測された. 228 K 付近に見られる熱異常は潜熱を伴い, 過冷却することが確認された. この熱異常の温度は合成溶媒として用いたアセトニトリルの融解温度と一致しており, 試料中に残存するアセトニトリルの融解によるものと考えられる. この熱異常を分離・積分し, 既報のアセトニトリルの融解エンタルピーと比較することで, 試料中のアセトニトリル含有量が約 0.043 質量%であると見積った.

報告されている強誘電相転移は 248 K に頂点を持つ熱異常として捉えられた。転移温度近傍に顕著な臨界的挙動は見られず、(揺らぎの小さな)平均場的な熱異常である。130–150 K 付近に見られる熱異常とこの熱異常が独立であるとしてベースラインを仮定し、熱異常を分離・積分すると、この熱異常による転移エントロピーは約 $1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。この値は典型的な秩序 - 無秩序型相転移に期待される大きさ ($R \ln 2 \approx 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の半分にも満たないことから、フェナジン - クロラニル酸錯体の強誘電相転移は変位型であると考えられる。この結果は、構造解析の報告とも整合する。

Fig. 3 に 140 K 付近の熱容量の拡大図を示す。この図から 136 K と 146 K に頂点を持つ二つの熱異常の存在が確認できる。136 K の熱異常では過冷却が認められたことから、低温側の熱異常は一次相転移によるものと考えられる。これら二つの熱異常に対応すると思われる温度依存性の折れ曲がりや、報告されている誘電率に見られる¹⁾が、論文中にこれに関する言及は無い。これら二つの熱異常は逐次相転移を表していると考えられるので、結晶の基底状態が構造解析の行われている強誘電相でないことになる。この二つの熱異常から見積もられる転移エントロピーは 248 K の強誘電相転移によるものよりも大きく、この錯体の強誘電性を理解する上で極めて重要であると考えられる。

【参考文献】

1. S. Horiuchi et al., *Nature Materials*, **4**, 163 (2005).

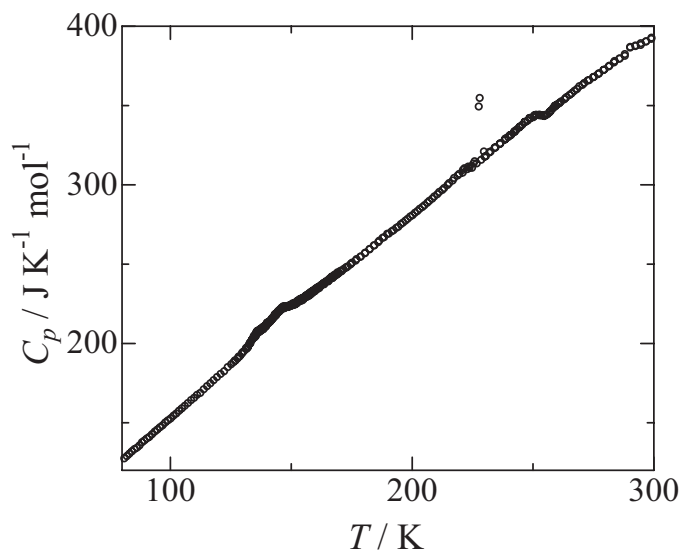


Fig. 2. フェナジン - クロラニル酸錯体の低温熱容量。

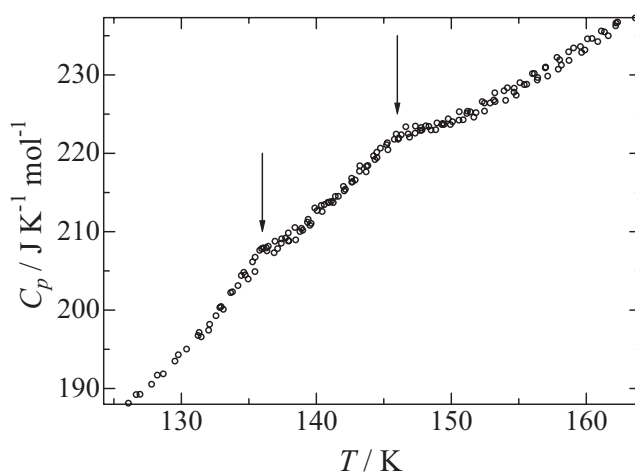


Fig. 3. 140 K 付近の熱異常。