

Gly_n·MCl₂·2H₂O (n = 1, 2 ; M=Mn, Co, Fe, Ni, Zn)の詳細な結晶構造解析

(信州大理¹・広島大院理²)

○大木 寛¹・時崎 温子¹・笹根 昭伸¹・山田 康治²・井上 克也²

【序】 標題化合物のうちいくつかは古い文献[1]によれば室温で強誘電性を持つと報告されている。しかしながらその強誘電性の発現機構は不明である。また、近年報告された結晶構造では対称中心が存在するとされており、強誘電性とは相容れない。本研究では標題化合物について、粉末 X 線回折のリートベルト解析および最大エントロピー法を用いた解析などを利用して結晶構造を詳細に検討する。さらに予備的な誘電率測定の結果と併せて、(強)誘電性の可能性を議論する。

【実験】 試料は全て、化学量論比のグリシンと金属塩化物を水に溶かし、ゆっくり水を蒸発させることによって得た。粉末 X 線回折測定には Rigaku RINT-2000 システムなどを利用した。粉末 X 線回折パターンの解析には、まず EXPO2004[2]を使用して格子定数と空間群の推定および原子座標の初期値を求め、引き続き RIETAN-2000[3]を利用して原子座標の精密化を行なった。

【結果と考察】 下図に Gly·CoCl₂(H₂O)₂ について粉末 X 線回折のリートベルト解析の結果得られた結晶構造を示す。EXPO2004 による指数付けでは格子定数 $a = 6.379 \text{ \AA}$, $b = 15.875 \text{ \AA}$, $c = 7.751 \text{ \AA}$, $\beta = 97.63^\circ$ が得られ、空間群の第 1 候補は $P 2_1/n$ 、第 2 候補は $P 2_1$ であった。左は空間群 $P 2_1$ 、右は空間群 $P 2_1/n$ で解析した結果である。

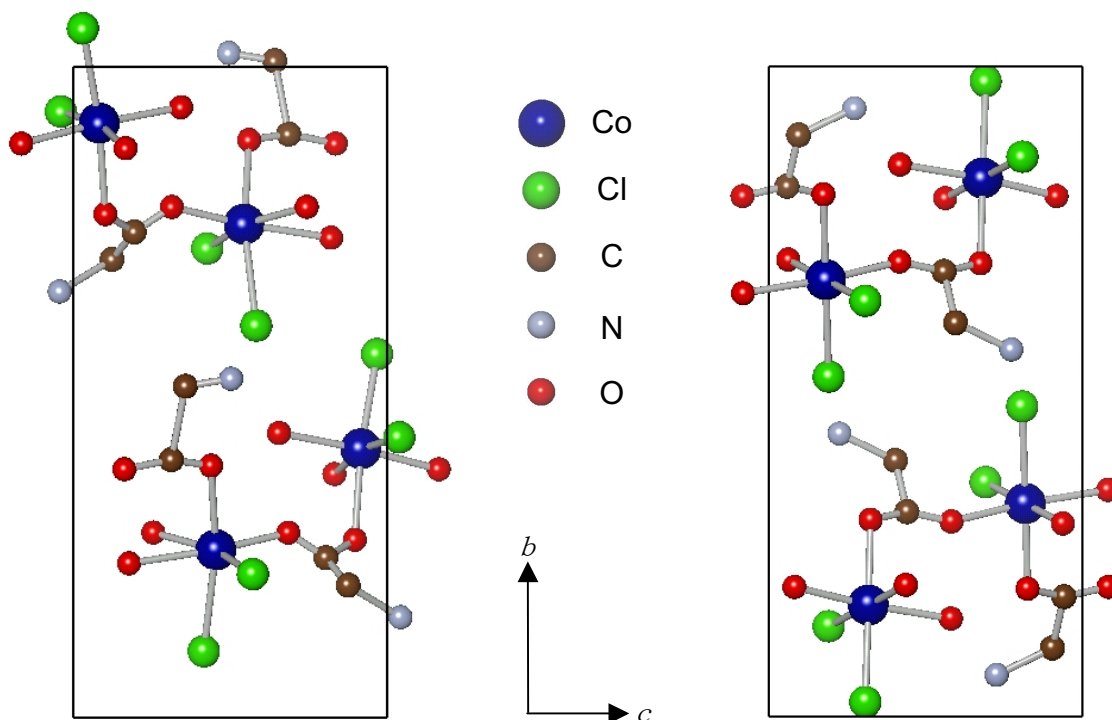


図 1. Gly·CoCl₂(H₂O)₂ の結晶構造。(左) 空間群 $P 2_1$ 、(右) 空間群 $P 2_1/n$

空間群 $P2_1/n$ として解析したものは、格子定数・原子座標ともに近年報告された文献値に近い。しかし文献[1]において空間群を $P2_1$ として予測された格子定数と比較すると単位格子の体積がおよそ2倍になっている。

いずれの空間群による解析でも結晶構造に極端な違いは見られなかった。グリシンの酸素がいずれも金属に配位していることからグリシンは両性イオンの形 $H_3N^+CH_2COO^-$ をとっていることがわかる。CoにはさらにClと水分子が配位して八面体型となっている。また、アンモニウム基および水分子の水素は塩素と水素結合しており、結晶内に水素結合のネットワークが見られる。

さらに詳細に結晶構造を調べるためにMEM解析を行なったが、得られた電子密度の極大位置はリートベルト解析により求めた原子座標とほぼ一致した。しかし、MEM解析に基づくパターンフィッティングはリートベルト解析よりも明らかに実測データをよく再現しており、これは主にグリシン分子の共有結合性に起因する電子密度によると思われる。

文献[1]では空間群 $P2_1$ で自発分極が b 軸方向であると報告しているが、単位格子の取り方が異なっており単純に比較することはできない。しかしとりあえず文献[1]が正しいと仮定して、強誘電性の発現機構が TGS(Triglycine Sulfate)と同様である最も単純なモデルを採用すると、グリシン分子の配向が強誘電性の発現を担っている

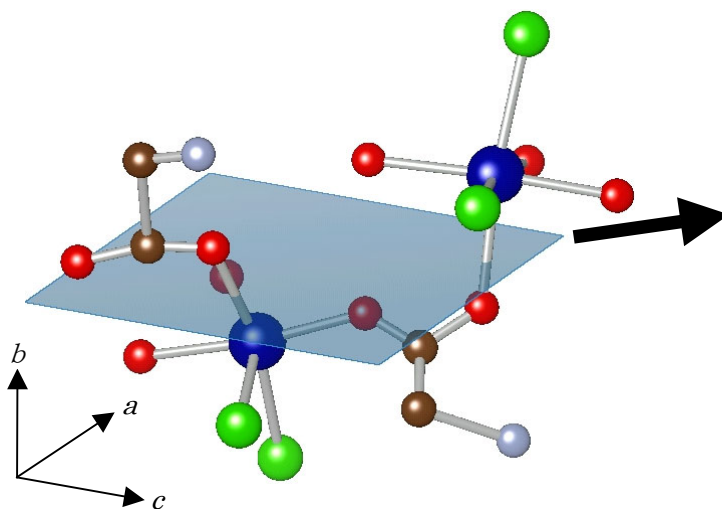


図2. 空間群 $P2_1/n$ のときの映進面。矢印は映進方向を表わす。

と考えられる。空間群が $P2_1/n$ である場合には、グリシンが映進面の上下に存在しており強誘電性を示さない。一方、空間群が $P2_1$ であれば、映進面が存在しないため結晶の b 軸方向に自発分極を生ずる可能性がある。また映進面が存在しないとすると、 $CoCl_2(H_2O)_2$ が強誘電性を担っている可能性も否定できない。

また、予備的な誘電率測定の実験では誘電率が小さいためか現在までのところ信頼出来る結果が得られなかった。

他の金属塩および組成を含め、今後より詳細に検討を進めていく予定である。

[1] R. Pepinsky, K. Vedam, and Y. Okaya, *Phys. Rev.*, **110**, (1958) 1309.

[2] A. Altomare *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **37**, (2004) 1025.

[3] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 (2000) 198.