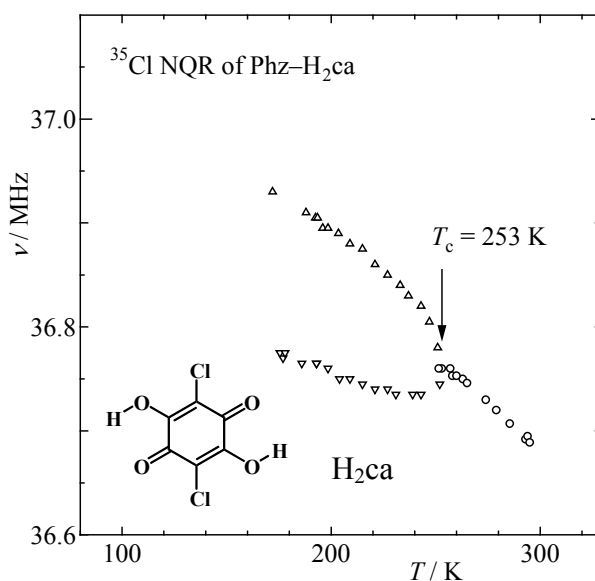


有機強誘電体フェナジン-クロラニル酸の  $^{35}\text{Cl}$  NQR(日大院総合基礎科学<sup>1</sup>, 岡大院自然科学<sup>2</sup>) ○浅地哲夫<sup>1</sup>, 後藤和馬<sup>2</sup>, 渡辺 潤<sup>1</sup>

有機電子デバイス開発の関心から、有機強誘電体が近年注目されている。一般に、強誘電体は i) 極性分子を含み、その配向の秩序無秩序と関係する秩序無秩序型のものと ii) 反対符号に帯電した原子団の変位によって巨視的分極が生み出される変位型のものに大別される。電子デバイスとしての応用面からは大きな巨視的分極が期待される変位型が有利であるが、これまでに知られている変位型の有機強誘電体の多くは電荷移動錯体であり、電氣的絶縁性能に難点がある。近年、堀内ら [1] によって報告された、大きな誘電率と分極を有するフェナジン(Phz)とクロラニル酸( $\text{H}_2\text{ca}$ )との共晶は、水素結合によって形成された超分子構造を有し、電荷移動はほとんど認められず、新しい有機強誘電体として注目されている。Phz- $\text{H}_2\text{ca}$  共晶の強誘電相転移機構を明らかにする目的で  $^{35}\text{Cl}$  核四極共鳴 (NQR) の周波数およびスピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化を測定した。NQR 周波数はクロラニル酸の電子状態に、また  $T_1$  はクロラニル酸と有機塩基との間の水素移動運動に極めて敏感であることが知られている[2]。

Phz- $\text{H}_2\text{ca}$  共晶は H 型のガラス管を用い、アセトン溶媒中で各成分化合物を拡散させて析出させた。得られた結晶は粉末 X 線パターンにより同定した。NQR 測定には Matec 社製のゲート増幅器を用いた自家製の分光装置を用いた。

$^{35}\text{Cl}$  NQR 周波数  $\nu$  の温度変化を Fig. 1 に示す。295 K において 36.689 MHz に観測された一本の共鳴線は強誘電相転移点  $T_c = 253$  K 以下で二本に分裂した。これは結晶中の  $\text{H}_2\text{ca}$  分子中心にあった対称心が強誘電相で消滅することとよく一致する。約 170 K 以下では信号の検出が困難であった。 $^{35}\text{Cl}$  NQR 周波数は  $\text{H}_2\text{ca}$  と有機塩基間の電荷移動の良い尺度である。 $\text{H}_2\text{ca}$  において 37.15 MHz、ナトリウム塩  $\text{Na}_2^+\text{ca}^{2-}$  において 35.538 と 34.853 MHz (平均値 35.20 MHz) の値が 77 K で報告されている[3]。この周波数の違いはクロラニル酸の形式電荷の違いに帰すことが出来る。したがって、NQR 周波数よりクロラニル酸の荷電状態が推定できる。77 K へ外挿した平均周波数は、本化合物で

Fig. 1  $^{35}\text{Cl}$  NQR 周波数の温度変化

は約 36.9 MHz であり、どちらかというとな電氣的に中性の H<sub>2</sub>ca の値に近い。この結果は常誘電相でも強誘電相でも酸性水素原子がキノン分子側に残っているという結晶構造解析の結果とよく一致する。

スピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化を Fig. 2 に示す。  $T_c$  近傍で顕著な異常は観測されなかった。注目されるのは低温相において  $T_1$  が温度降下とともに減少する結果が得られたことである。このような温度依存性は格子振動や共鳴核を含む分子

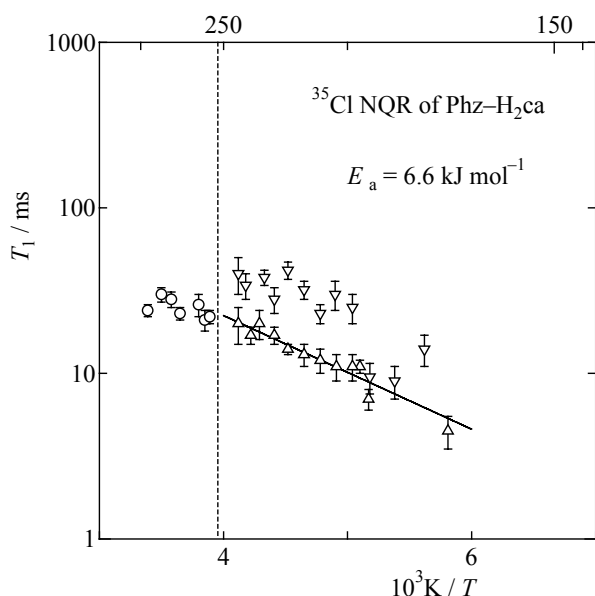


Fig. 2 <sup>35</sup>Cl NQR スピン格子緩和時間の温度変化

の再配向運動などでは説明が出来ない。一方、電場勾配の揺らぎが近接する原子団の運動によってもたらされている場合、 $T_1$  は次式で表される。

$$T_1^{-1} = C_Q \frac{\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2}$$

ここで、 $C_Q$  は電場勾配の揺動の大きさに依存する定数、 $\omega_Q$  は共鳴角周波数 ( $\omega_Q = 2\pi\nu$ )、 $\tau_c$  は運動の相関時間である。ただし、ここでは簡単のため、ただひとつの相関時間で記述できる運動を仮定している。このような緩和機構を変調機構と呼ぶことにする。運動の相関時間に対してアーレニウス型の温度変化

$$\tau_c = \tau_\infty \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

を仮定し、運動が十分に早い ( $\omega_Q \tau_c \ll 1$ ) と仮定すると、変調機構では温度降下とともに  $T_1$  が減少することが説明できる。したがって、電場勾配の揺らぎを与える速い運動の存在が予想される。Fig. 2 のプロットの直線部分より電場勾配変調の原因となっている運動の活性化エネルギーとして  $6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  が得られる。

この運動の詳細については不明な点が多いが、酸性水素原子の運動と予想している。X線構造解析では酸性水素原子にひとつの位置が与えられているが、水素結合に与っている水素原子が1極小ポテンシャル場の中にあるのか、2極小ポテンシャル場の中にあるのかの判定はX線構造解析ではかなり困難と思われる。水素原子の運動を予測させる今回の結果は2極小ポテンシャル場の可能性を示唆する。

- [1] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5010-5011.
- [2] T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, and R. Ikeda, *Chem. Phys. Lett.* **329** (2000) 7-14.
- [3] R. M. Hart, M. A. Whitehead, and L. Krause, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3038-3043.