

酸-塩基型水素結合系 π 分子誘電体の結晶構造

(産総研CERC¹・東大院工²) ○熊井玲児¹, 堀内佐智雄¹, 十倉好紀^{1,2}

【緒言】純有機物から成る誘電体の開発は、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、極性分子を用いた強誘電体がいくつか知られているが、これらの多くは秩序-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、デバイスとしての応用は困難である。これまでに我々は異なる電荷をもつ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てきた。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質を示し、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、 π 電子系を有する水素結合系に着目し種々の分子性誘電体を作成した。特に、これまでに報告した通り[1]、プロトンドナーとして2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン骨格を有する酸H₂xa(x = F, Cl, Br, I)を用い、プロトンアクセプターとしてピリジン骨格を有する塩基を用いた錯体では、種々の強誘電体、反強誘電体が発現することが明らかになった。これら、分子性誘電体における分極の発現は、結晶中における水素結合部位をはじめとする結晶構造、および分子の電子構造に大きく依存する。今回我々は、これら分子性誘電体の分極の起源に関する知見を得るために結晶構造を詳細に検討したので、報告を行う。

【実験】錯体単結晶の作製は酸および塩基それぞれの溶液を用いた拡散法により行った。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($\lambda = 0.689 \text{ \AA}$ or 1.00 \AA)を用い、振動写真の撮影はリガク社製 SPD2 回折計のイメージングプレートで行った。試料の冷却には、He 吹き付け型クライオスタットを用いた。

【結果と考察】プロトンドナーとして2,5-ジヒドロキシ-3,6-ジハロゲノ-*p*-ベンゾキノン(H₂xa, x = F, Cl, Br, I)を用い、プロトンアクセプターとして1,5-ナフチリジン(15NPD)を用いた系(15NPD-H₂xa)は、x = Cl, Br, I の場合、同形の構造をとる反強誘電体である。反強誘電相における結晶構造から、この結晶は、酸と塩基分子が交互に一次元の水素結合鎖を形成し、それぞれの分子間水素結合部位で、酸から塩基へ1つのプロトンが移動した一価の塩となっていることが明らかになった。水素結合部位は中性の O-H...N 型とイオン性の NH⁺...O⁻ 型の2種類が存在し、一次元の強誘電的な水素結合鎖となっている。隣接する水素結合鎖の間に反転対称があり極性を打ち消し合うため、結晶全体としては反強誘電体となっている。一方、x = F の結晶(15NPD-H₂fa)では、水素結合鎖の局所的な構造はほぼ x = Cl, Br, I の場合と同じであるが、水素結合鎖間の傾きが違うため、異なる結晶構造となっている。誘電率の挙動は他の15NPD塩とよく似ており、室温より高い(340K)転移温度をもつ反強誘電体である。高温における構造は図1に示す通りであり、晶系は単斜晶系、空間群 $P2_1/n$ の結晶構造をとり酸・塩基それぞれの分子内に対称心をもち、すべての水素結合部位は等価である。水素結合鎖は **a**

+ $2b$ と $a - 2b$ の 2 方向にほぼ直交する形で形成されており、 a 軸方向に交互積層型で酸・塩基の π カラムが存在している。一方、低温相(反強誘電相)では b 軸に 2 倍周期が出現し(図 2)、 $(a' b' c') = (a \ 2b \ c-b)$ で示される格子をとり三斜晶系 $P-1$ へ対称性が低下する。この構造変化によって非対称単位に含まれる分子の数は酸・塩基それぞれ 2 分子となり、独立な水素結合部位は 4 カ所へと増加する。これら水結合部位は明確にそれぞれ 2 カ所ずつの $O-H...N$ 型と $NH^+...O^-$ 型に区別される。これら 4 カ所の水素結合部位における差フーリエ合成より求めた水素原子の電子密度分布から、 $O-H...N$ 型と $NH^+...O^-$ 型の部位におけるそれぞれの位置において $N-O$ 間の距離によって分布の様子が異なることが明らかになった。図 3 に示すように、 $NH^+...O^-$ 型の水素結合部位における電子密度分布は、 $N-O$ 距離の長い $2.631(2) \text{ \AA}$ の部位では、酸素原子付近まで電子密度分布が広がっている(図 3 左)。一方、 $N-O$ 距離が短い $2.598(2) \text{ \AA}$ の部位では比較的窒素原子付近に局在していることがわかる(図 3 右)。このように同一の結晶内において、水素結合距離の違いによって水素原子による電子密度分布が異なることは非常に興味深い。現在、更に詳細な電子密度分布の解析を行うべく、最大エントロピー法による電子密度分布の解析を進めるとともに、他の水素結合系誘電体結晶における精密構造解析とその誘電発現機構との関連について解析を行っている。

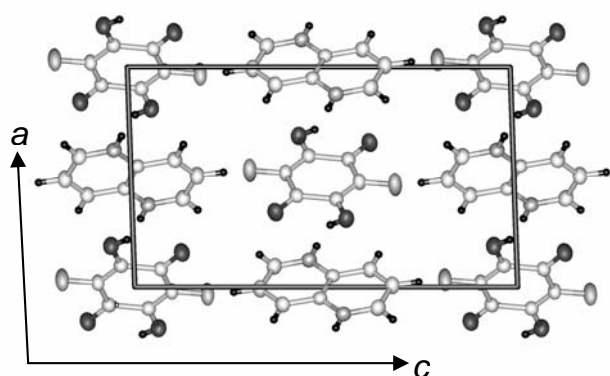


図 1. 1,5-NPD-H₂fa の結晶構造(350K)

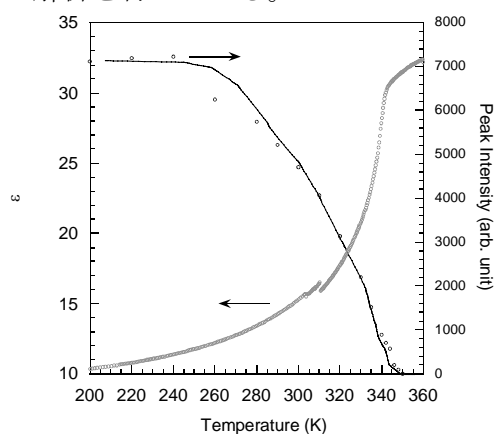


図 2. 1,5-NPD-H₂fa の誘電率と b 軸倍周期ピークの反射強度の温度変化

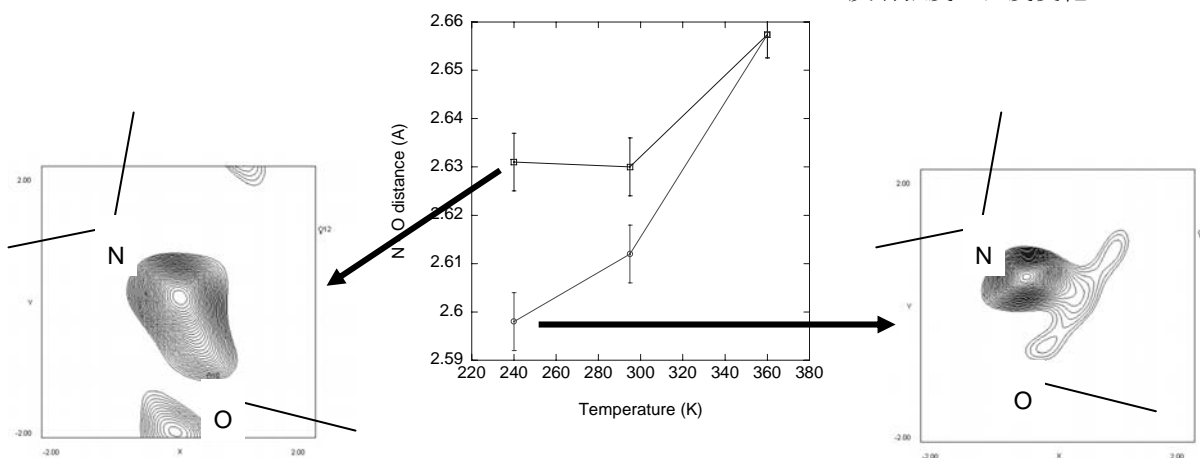


図 3. $NH^+...O^-$ 型水素結合部位における $N-O$ 距離の温度変化と、差フーリエ合成による電子密度分布

[1] S. Horiuchi *et al.*, *Nature Mat.*, **4**, 163 (2005); S. Horiuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5010 (2005); R. Kumai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, in press.