

極性ユニットをもつ  $C_2[MnN(CN)_4]$  ( $C = K, Na$ ) の压力下粉末 X 線回折実験  
 Pressure-dependent powder X-ray diffraction measurements for  $C_2[MnN(CN)_4]$  ( $C = K, Na$ ) incorporating polar metal complex moieties

柳澤純一<sup>1</sup>, 大谷亮<sup>2</sup>, 青山拓也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>熊本大学大学院自然科学教育部, 〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

<sup>2</sup>九州大学理学研究院, 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

<sup>3</sup>東北大学理学研究科, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

Junichi YANAGISAWA<sup>1\*</sup>, Ryo OHTANI<sup>2</sup> and Takuya AOYAMA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

<sup>3</sup>Department of Physics, Tohoku University, 6-3 Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

## 1 はじめに

反転対称が破れた化合物は、強誘電性や圧電性を示すことからセンサーなどの応用につながる機能性材料である。我々のグループでは、歪んだ四角錐構造を有する極性錯体分子  $[MnN(CN)_4]^{2-}$  に着目し、イオン交換法を用いて異方的に自己集積させることで一次元配位高分子  $K_2[MnN(CN)_4]$  (KMn) と  $Na_2[MnN(CN)_4]$  (NaMn) を合成した。構造解析の結果から、両化合物共に  $[MnN(CN)_4]^{2-}$  分子が head-to-tail 形で自己集積した異方的な一次元配位高分子を形成していた。更に、KMn は一次元鎖が同一方向に集積した反転対称性の破れた極性構造であった一方で、NaMn は同様の一次元鎖が反対向きに交互に集積し双極子を打ち消し合って結晶化していることが分かった(図 1)。KMn については SHG 活性であることが確認された。そこで単結晶試料を用いて、温度、電場、周波数など様々な条件で強誘電特性について測定・検討を行ったが、強誘電ヒステリシスは観測されなかった。これは、結晶構造中の傘型の歪みが大きく反転する障壁が大きすぎるためであると考えられる。そこで、圧力をかけることで傘が開き歪みを小さくすることができるのではないかと着想した。前実験として、ダイヤモンドアンビルセルを用い、ラボレベルでの压力下粉末 X 線回折測定を行ったが、半値幅も大きく結晶格子パラメータの変化が得られたのみであり詳細な構造変化は明らかとなっていない。そこで、精密な压力下粉末 X 線回折測定を行うことで、リートベルト解析から、圧力に応答した構造変化について可視化することを目的とし、PF において実験を行った。傘型の歪みの変化が明らかになれば、強誘電特性を得るための圧力を予測することができ、また電場応答のメカニズム解析のための重要な知見が得られると期待される。

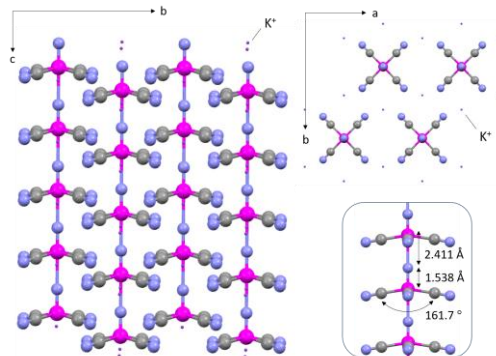


図 1.  $K_2[MnN(CN)_4]$  の結晶構造

## 2 実験

BL-18C において極性の有無の異なる二種類の錯体 KMn および NaMn 粉末試料に対して、粉末 X 線回折実験を行なった。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを使用し、アンビルのキュレット径 800  $\mu\text{m}$  に対して 400  $\mu\text{m}$  の穴を開けたインコネル 625 箔をガスケットとして使用した。圧力媒体にはダフニ 7373、測定波長は 0.61715  $\text{\AA}$  であった。

## 3 結果および考察

KMn および NaMn の粉末試料に対して、压力下における粉末 X 線回折測定を行った。圧力は 0 GPa から 10 GPa まで約 1 GPa ずつ印加した。得られた粉末 X 線回折パターンから、両化合物ともに圧力が上昇するにつれて回折ピークが広角側へシフトし、すなわち、格子の収縮が確認された。また KMn および NaMn について、それぞれ 4 GPa、3 GPa において構造相転移を示唆する回折ピークの変化が生じた(図 2)。両化合物について、各圧力下における格子定数の変化率を求めたところ、KMn は結晶軸により異なる

る圧縮率を示す異方的な圧縮、NaMn はほぼ等方的な圧縮挙動を示すことが確認された。

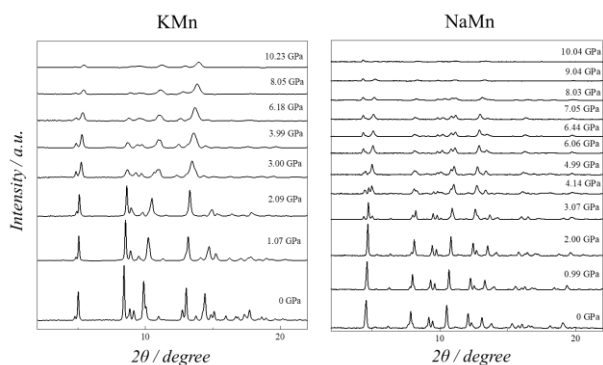


図 2. 圧力下における  $K_2[MnN(CN)_4]$  および  $Na_2[MnN(CN)_4]$  の粉末 X 線回折パターン

KMn について得られた粉末 X 線回折パターンを用いて、リートベルト解析を行ったところ、構造相転移が起こる 3 GPa までの構造解析に成功した。圧力を印加していくにつれ、特に c 軸に沿った一次元鎖方向に圧縮され、 $[MnN(CN)_4]^{2-}$  分子の傘が開いていくことが分かった(図3)。残念ながら、構造相転移後の構造解析については成功しておらず、現在、圧力下の構造モデル計算を用いて検討している段階である。

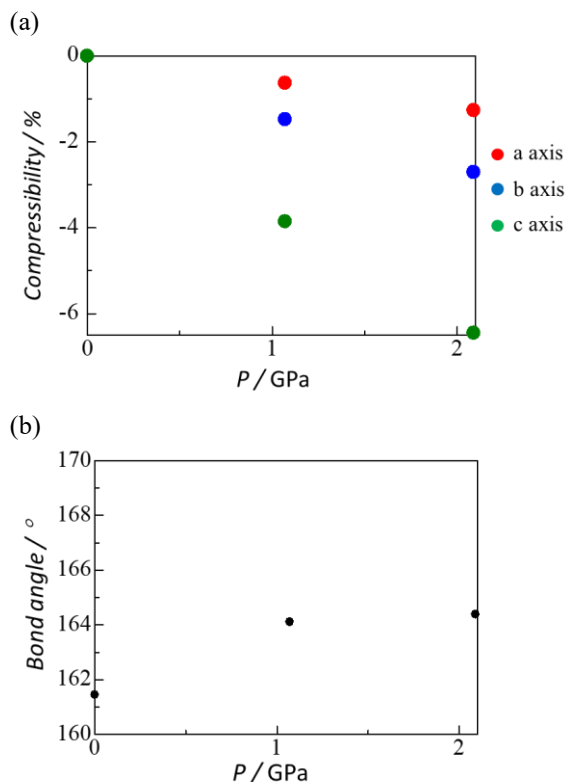


図 3. KMn のリートベルト解析結果 (a) 圧力下における格子定数の変化 (b) 圧力下における  $[MnN(CN)_4]^{2-}$  分子の傘の角度変化

#### 4 まとめ

本実験で、KMn への圧力印加による分子構造の変化が明らかとなった。極性一次元鎖の圧縮により、極性が減少するような構造変化を示した。すなわち、構造反転の障壁も減少していると考えられる。現在は、NaMn について得られた粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析と併せて、圧力下での強誘電特性の検討を進めているところである。

\*ohtani@chem.kyushu-univ.jp, aoyama@tohoku.ac.jp