

放射光 X 線構造解析による有機強誘電体の分極起源の解明

産総研 光技術研究部門 熊井 玲児

低分子で構成される有機強誘電体は、その開発における学術的興味のみならず、分子エレクトロニクスデバイスにおける構成要素としての側面からも重要性をもつ物質群である。近年、我々は多成分の低分子が水素結合によって結びついた超分子構造を有する誘電体の開発を行い、強誘電体、あるいは反強誘電体が得られることを報告した。誘電体における分極の起源は、その結晶構造と密接に結びつき、物性発現機構を解明する上で構造的知見は重要な役割を担っており、放射光 X 線を用いた精密構造解析は誘電体開発における重要な要素の一つといえる。このような観点に基づき、種々の水素結合系有機(反)強誘電体を用いた構造解析を行い、その物性発現機構に関して考察を行ってきた。

水素結合系分子性誘電体として、一次元水素結合鎖を有する超分子構造をもつ物質としては、Phz-H₂xa 系や、ピピリジン誘導体系などがある一方、今回紹介する H₂TPPZ-(Hxa)₂ は、酸・塩基間には水素結合をもたない、所謂ゼロ次元系強誘電体であり、その分極発現及び分極整列機構は結晶構造の変化と明瞭に結びつく系である。

誘電体単結晶は定法に従い調整し、電子密度分布解析を含む精密結晶構造解析に用いた回折強度の測定は、PF BL-1A において放射光 X 線及び IP 回折計を用いて行った。

強い塩基である 2,3,5,6-テトラ(2'-ピリジル)-ピラジン(TPPZ)と、強い酸である 2,5-ジヒドロキシキノン誘導体(H₂xa)、クロラニル酸(H₂ca)またはブロマニル酸(H₂ba)との錯体を作製したところ、置換基によらずほぼ同型の結晶(組成比 1:2)が得られた。構造解析よりこの錯体結晶中、H₂xa 分子はそれぞれの分子が 1 つのプロトンを失い ortho-quinoid 型アニオン種がサイクリックダイマー (Hxa)⁻₂ を形成しており、TPPZ 分子は 2 つのプロトンを受け取り二価カチオン (H₂TPPZ²⁺) となっていることが明らかになった。これらが c 軸方向に交互に積層し、それぞれ分子内及びダイマー内で閉じた水素結合を形成している。

誘電率及び焦電測定から、これらの錯体結晶は Br 置換体で 334K、Cl 置換体で 169K(降温)及び 175K(昇温)に転移温度(*T₀*)を有する強誘電体であることが明らかになった。それぞれの結晶の高温相及び低温相の結晶構造解析を行い、結晶内の微視的構造の変化と分極の整列が以下のような機構で起こることが明らかになった。(1)まず、アニオンダイマーにおいて、水素結合の切り替わりと同期した分子の運動の凍結が起こる。(2)この運動の凍結に伴い、カチオン種におけるピラジン環とピリジン環の間の二面体角に変化が生じ、分子内に存在する二箇所の分子内水素結合サイトが非等価となる。その際、水素結合サイトにおける N-N 距離の短いサイトでは水素原子のディスオーダーが残るものの、N-N 距離の長いサイトでは水素原子が秩序化し、結果としてカチオン種の分子内に分極が生じる。(3)結晶構造の対称性から、カチオン種における分極のうち ac 面内成分が結晶全体で整列する。

プロトンダイナミクスと強誘電性の発現が強く結びついた系であるこの結晶について、精密構造解析の結果を踏まえて紹介する。