

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 20 年度

修士論文

水素結合ネットワークを有する
新規有機誘電体の作製、構造及び物性

2009年1月27日提出

指導教員：森 初果 准教授 印

学籍番号 076111

氏名 大知 弘典

目次

第一章 序論	
1-1 有機誘電体の歴史	2
1-2 研究の動機と目的	11
参考文献	12
第二章 誘電応答を示す[4,6-dmpH][Hca]のプロトン運動機構	
2-1 分子設計	13
2-2 結晶の作製	14
2-3 X線結晶構造解析	15
2-4 誘電率測定	21
2-5 昇温前後でのX線構造解析、熱測定、赤外吸収スペクトル	24
2-6 考察	25
2-7 まとめ	30
2-8 実験	31
参考文献	32
第三章 誘電率測定装置の立ち上げ	
3-1 序	33
3-2 高温誘電率測定	36
3-3 圧力下誘電率測定	39
3-4 まとめ	42
参考文献	43
第四章 まとめ	44
付録 原子座標	46
謝辞	50

第一章 序論

1-1 有機誘電体の歴史

導体を電場の中に置くと自由電子が物質表面に移動し導体内部の電場を打ち消すように分布する。一方、絶縁体は電子が格子点周辺に局在しているために電場を印加されても自由に動くことが出来ない。しかし電子は全く動けないのではなく格子と共に少しであれば変位することが出来る。すなわち絶縁体では外部電場によって正負の電荷の位置がずれることによって絶縁体表面に一部の電荷が滲み出し、内部の電場が弱められる。このように正負の電荷の位置がずれることを分極とよび、分極が誘起される性質のことを誘電性という。物質は導電性と誘電性を併せ持つが、誘電性が支配的なものを誘電体とよぶ。また誘電体の中で外部電場を印加しない状態で分極が存在し（自発分極 P_s ）、外部電場によって自発分極が反転できるものを強誘電体という。

強誘電体は固体物性の基礎として重要であるとともに、不揮発性メモリー (FeRAM) や高い誘電率のキャパシタやコンデンサー、非線形光学素子など多様なデバイスへの応用という材料工学の面でも重要な研究分野となっている。

初めて強誘電性が発見された物質こそ酒石酸イオンを含むロッシェル塩 $[\text{KOOCC}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ という有機無機複合化合物であったものの、それ以降発見されたほとんどの強誘電体は大半が無機物であった。その代表的な物質は BaTiO_3 に代表されるように A、B を金属原子として一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト (図 1-1) と呼ばれる構造を持つセラミックである^[1]。

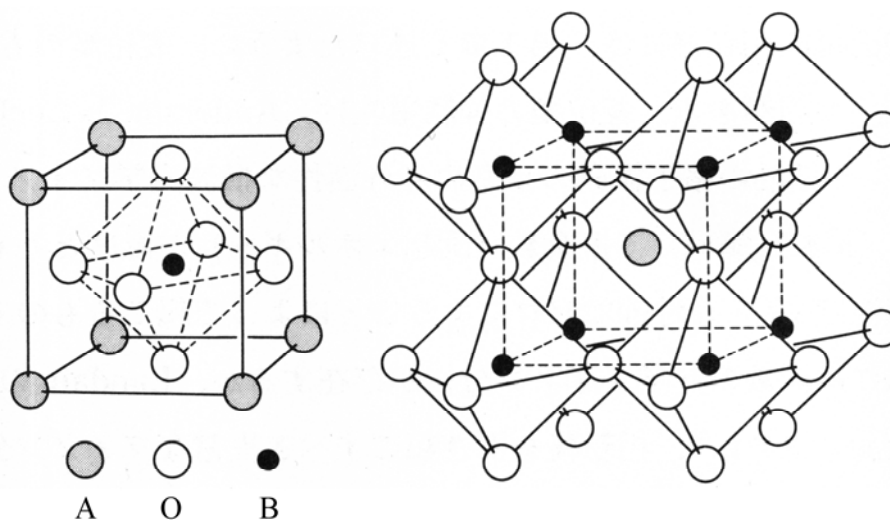


図 1-1 ABO_3 型ペロブスカイト構造

BaTiO₃は図 1-2 (i)に示すような構造をとり、408K 以下で Ti⁴⁺イオンが O に対し相対変位することによって分極が生じ強誘電性を発現する (図 1-2 (ii))。このように正負の電荷を持ったイオンや分子の位置が変位することによって強誘電性が発現されるものを「変位型」の強誘電体とよぶ。

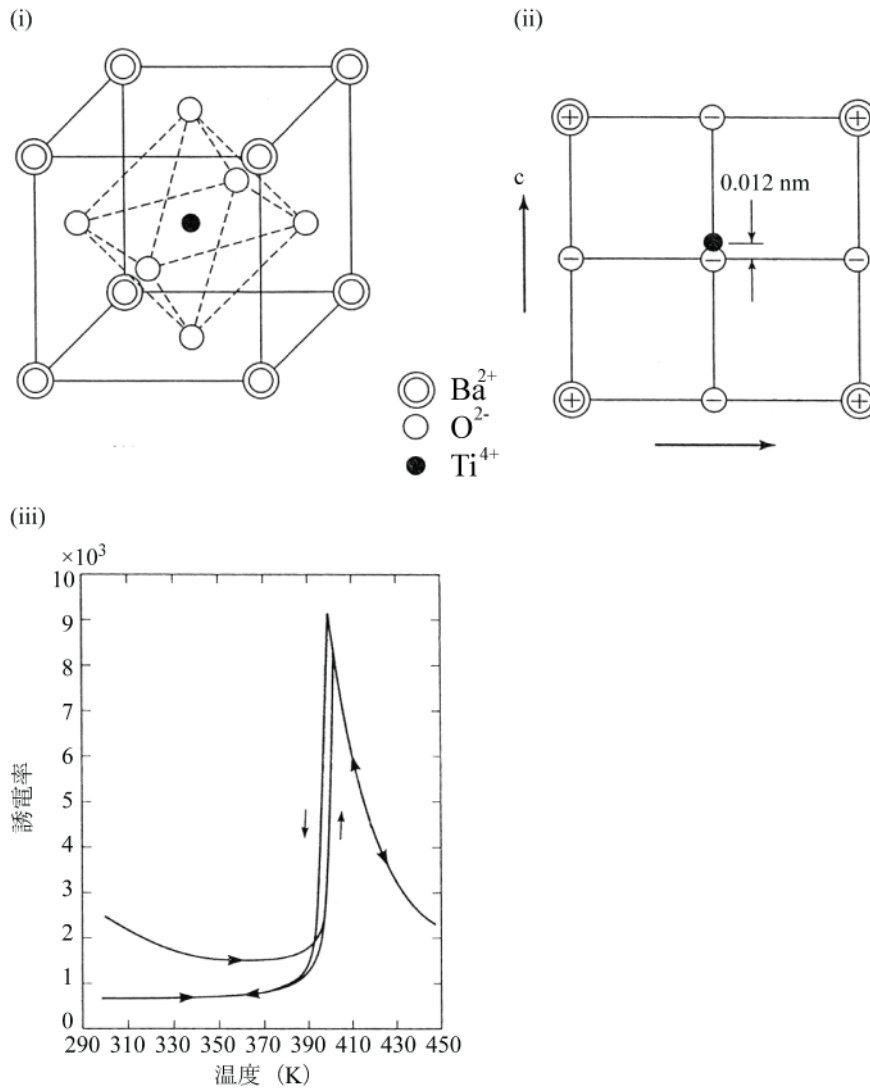


図 1-2 BaTiO₃ の (i) 結晶構造、(ii) Ti⁴⁺の変位の様子、(iii) 誘電応答の温度依存性

それに対し高温ではランダムに配置されていた電気双極子が、温度の低下とともに整列し強誘電性を発現する物質を「秩序無秩序型」の強誘電体という。このような「秩序無秩序型」強誘電体にはリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) や亜硝酸ナトリウム NaNO_2 といったものが知られている。

KH_2PO_4 の結晶構造は図 1-3 に示すような PO_4 四面体が水素結合によって結ばれたネットワークを a 軸 b 軸で作られる面内方向にもちその隙間を K^+ イオンが埋める構造である。1 つの PO_4 四面体には四つの水素結合が連なり、水素結合内でプロトンは二つの安定点を持つ。

Slater の理論^[2]によるとこのような四つのプロトンの位置に対して二つが PO_4 四面体に近い位置に、残りの二つが四面体から遠い位置にあるという 2 in 2 out のいわゆるアイスルールを課すとプロトンの位置に相関ができ、そのプロトンの秩序無秩序型配向を統計力学的に扱うことによって相転移を導くことができる。水素結合ネットワークは c 軸方向に発生する分極に垂直な面内に存在するため、分極にはほとんど寄与することは無いが、そのプロトンの動きと連動した PO_4 四面体の歪によって分極が発生すると考えられている。

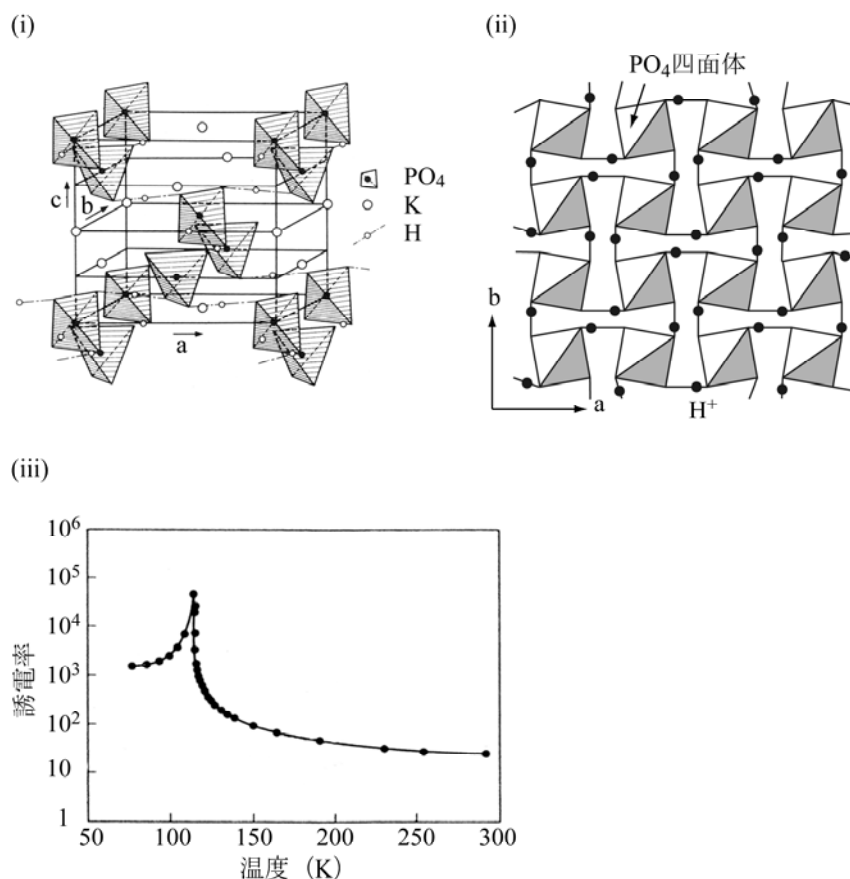


図 1-3 KDP の(i) 結晶構造、(ii) 水素結合の様子、(iii) 誘電率の温度依存性

以上のように無機物においては多様な強誘電体が開発、発見され物性研究が行われてきたが、有機固体においてはポリフッ化ビニリデンやナイロンといった高分子材料が強誘電体として知られていた^[3] (図 1-4)。ポリフッ化ビニリデンやナイロンは図に示すような構造をしており、主鎖の周りに非対称に結合した置換基が永久双極子を担い、その置換基が主鎖周りに回転することによって双極子の反転が起きる。このような永久双極子を持つ分子の結晶は通常の場合、双極子-双極子相互作用によって互いに双極子を打ち消すように配列することが多い。仮に互いに双極子を打ち消さないように整列をしたとしても多くの場合は双極子を反転する空間的自由度がなく強誘電体になれない場合がほとんどである。このような永久双極子を持った分子や置換基を回転させることによって強誘電性発現させるタイプの強誘電体の発見は偶然性に依るところが大きく、意図的に設計して作り出すことは難しかった。さらに置換基や分子自体が双極子を担う構造は双極子の反転に大きな抗電場を必要とし、応用を考える際に障害となっていた。

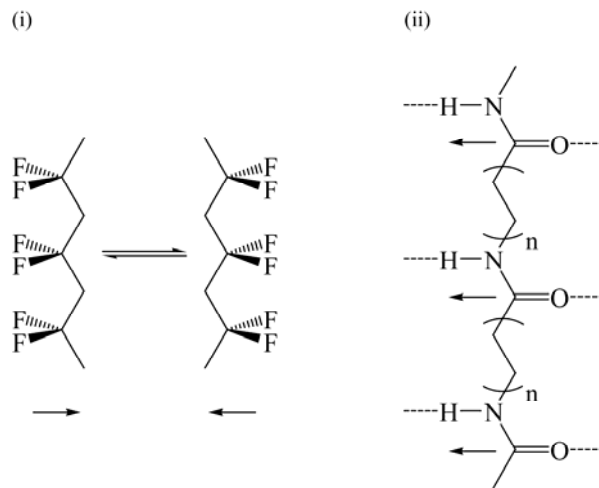


図 1-4 強誘電性高分子における極性部位の変異・回転に基づく分極反転
(i) ポリフッ化ビニリデン、(ii)ナイロン

そこで先ほど述べた KH_2PO_4 のようなプロトンという小さな質量が双極子の反転を担う機構を低分子有機物質に応用しようとする試みがなされてきた。例えば 3-ヒドロキシエノン骨格を有する、9-ヒドロキシフェナノン誘導体における誘電応答が報告されている。9-ヒドロキシフェナノン誘導体の 5-メチル 9-ヒドロキシフェナノン (図 1-5 (i)) は分子内でプロトン運動による互変異性が起こる物質であり、41K 以上で常誘電挙動を示す^[4]。41K 以下では互変異性が停止することによって誘電率が減少する。

しかしこれは KH_2PO_4 とは違い水素結合がネットワークを組むことは無くユニット内で局在している、いわば零次元的水素結合による誘電応答であったため、あまり大きな誘電応答を示すことは無かった (図 1-5 (ii))。

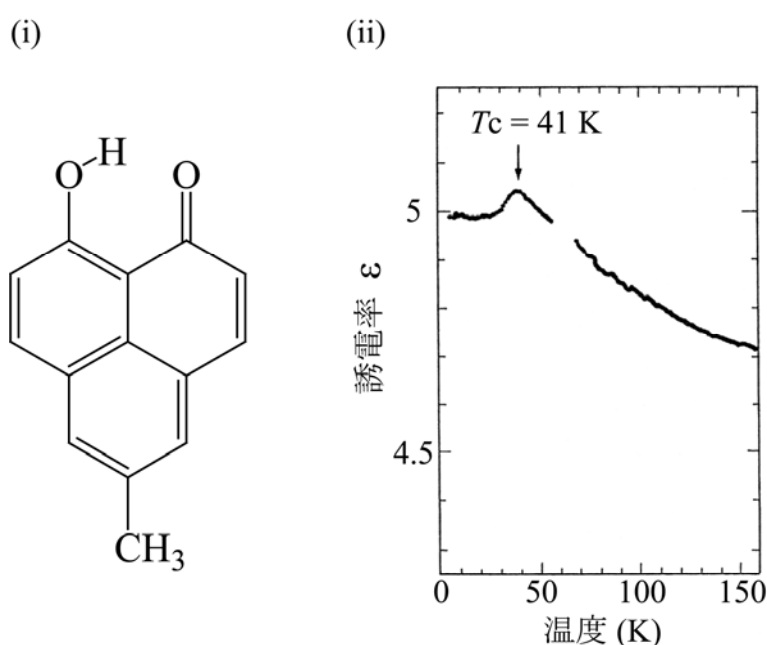


図 1-5 5-メチル-9-ヒドロキシフェナレノンの
(i) 分子構造、(ii) 誘電率の温度依存性

ごく最近までプロトンダイナミクスを利用した有機誘電体はすべて単一成分の結晶であったため分子から設計して強誘電性を発現させることは難しかった。しかし 2005 年以降、堀内らによってプロトンドナーとしての酸とプロトンアクセプターとしての塩基といった二つの成分からなる強誘電体が相次いで報告された。

先に報告された強誘電体はフェナジン (Phz) をプロトンアクセプター、クロラニル酸 (H_2ca)^[5] またはブロマニル酸 (H_2ba)^[6] をプロトンドナーとする 1:1 組成の分子化合物であった (図 1-6)。この物質はキノン分子と Phz 分子がそれぞれ中性状態のまま化合しており、結晶構造は水酸基と窒素原子で O-H...N 水素結合を形成し、酸と塩基が交互に配列した 1 次元鎖を持つ (図 1-7)。誘電率の温度変化ではそれぞれ $T_c = 253 \text{ K}$ ([Phz][H_2ca]) と 138 K ([Phz][H_2ba]) に強誘電相転移温度を示し、相転移付近では発散的に増加し最大 $\epsilon' \sim 2000$ から 3000 にも及ぶ (図 1-8)。さらに水素結合部

の水素原子を重水素置換することによって相転移温度が Phz-D₂ca で 304 K、Phz-D₂ba で 204 K と上昇し室温を超えた。これは相転移温度以上で対称心をもつ極性のない構造であったものが相転移温度以下で分子の重心位置が変位することによって対称心を持たない結晶構造に変化することが分極の起源となる。これは BaTiO₃ と同じ「変位型」の強誘電体に分類される。相転移の前後でプロトンはキノン分子側にあり中性状態を保っていることが赤外吸収スペクトルと中性子回折実験によって確認されているが、同時に強誘電相において水素原子が水素結合にそって異方性温度因子が伸びていることわかっている。つまり水素原子が無秩序性を帯びながら重心位置が窒素原子にひきつけられ、水素結合が強められることによって O...N 距離が短くなっている。これらから水素結合内の水素原子核の特異な変調が強誘電相転移に重要な役割を果たしていることが示唆される。さらに、第一原理計算によって、微小な水素結合の変化で隣接分子の摂動を受けて波動関数が変わり、電子密度の非対称化によって強誘電性が引き起こされている報告があり^[7]、「分子軌道の自由度」を用いた分子性物質ならではの誘電体であることが提案されている。

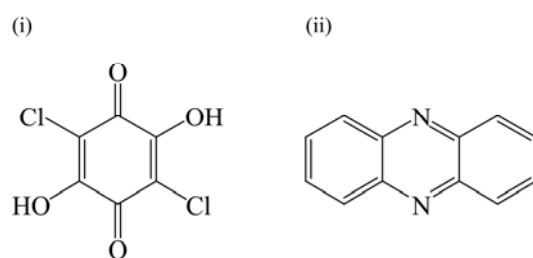


図 1-6 (i) クロラニル酸 (H₂ca)、(ii) フェナジン (Phz) の分子構造

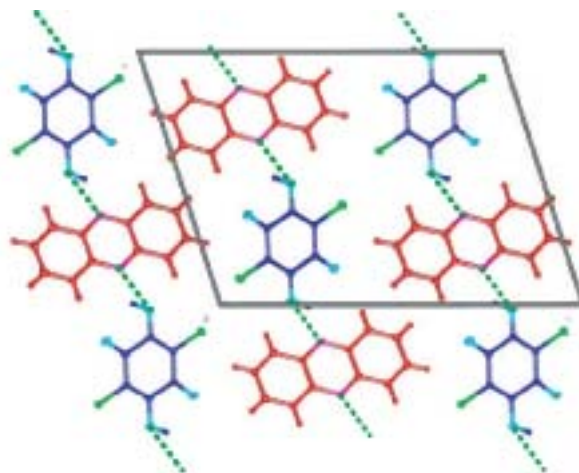


図 1-7 [Phz][H₂ca]の結晶構造

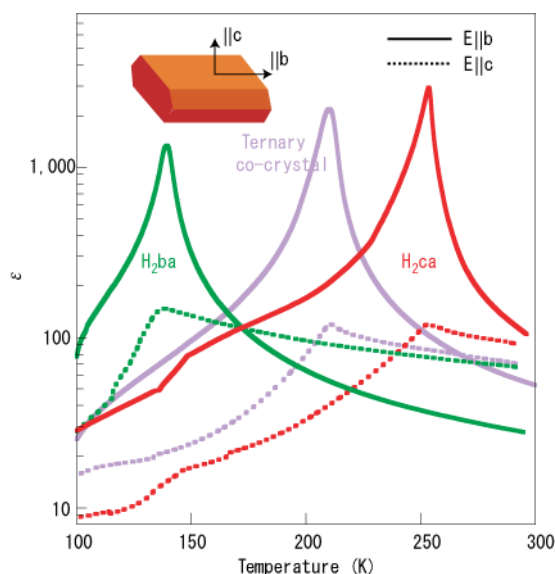


図 1-8 [Phz][H₂ca]の誘電率の温度依存性

次に発表された 5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン (55DMBP) とヨードニル酸 (H₂ia) の一価塩[H55DMBP][Hia] (図 1-9) は変位型ではなく KH_2PO_4 と同様の「秩序無秩序型」の水素結合型強誘電体であった^[8]。この塩は室温で $\epsilon' \sim 300$ という大きな誘電率を示し、Curie-Weiss 的な挙動とともに 269 K にピーク異常を示す (図 1-11)。この塩は相転移以下の低温相 (強誘電相) では 4 つの結晶学的に独立な水素結合 (O-H...N 型と O⁻...H-N⁺型が二つずつ) が存在し、秩序化した水素結合の一次元鎖が形成されている。この 2 つのタイプの水素結合内でプロトンが協同的に移動することによって分極の反転が起き、強誘電性が発現すると考えられる。そして相転移温度以上の高温相においては水素結合内のプロトンの位置が無秩序化された結果、常誘電相となることが X 線構造解析と赤外吸収スペクトルの実験から示唆されている。この塩は KH_2PO_4 といった従来の水素結合系で見られたプロトンの秩序無秩序に基づく強誘電性が純有機結晶として実現した初めての例である。

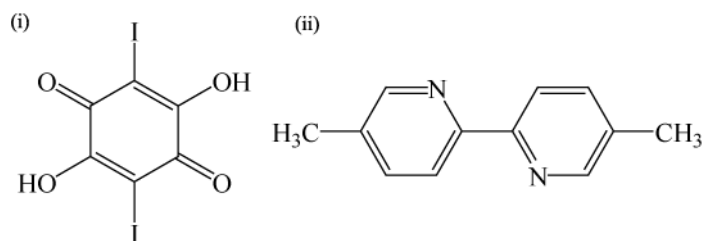


図 1-9 (i)ヨードニル酸 (H₂ia)、
(ii) 5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン (55DMBP) の分子構造

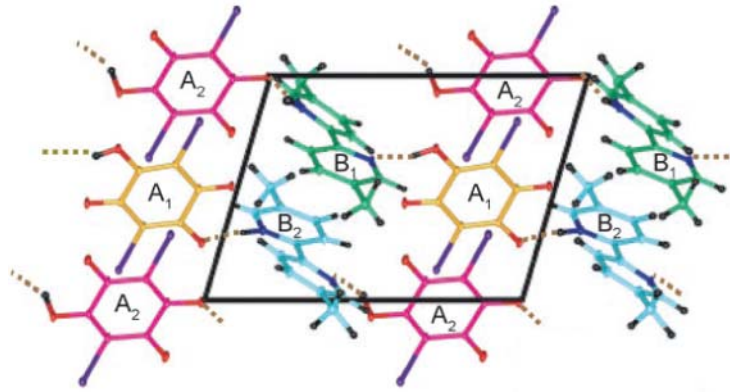


図 1-10 [H-55DMBP][Hia]の結晶構造と水素結合の様子

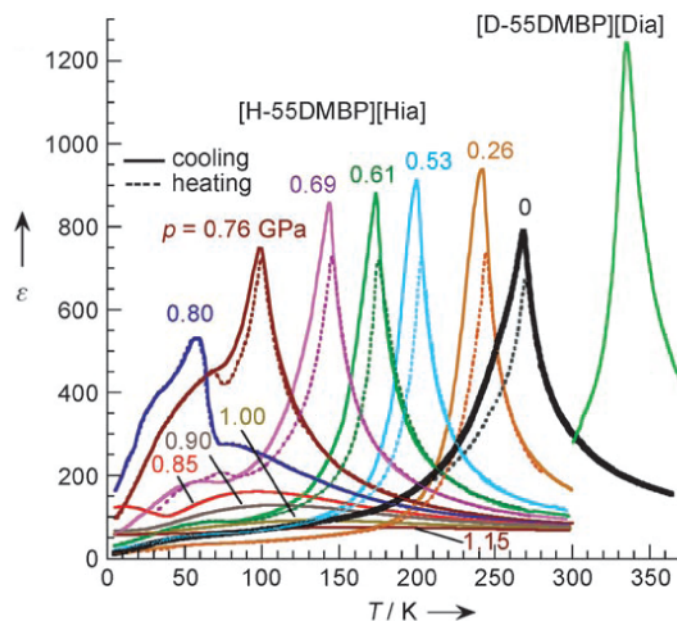


図 1-11 [H-55DMBP][Hia]の誘電率の温度依存性

^{35}Cl NQR 法の測定によってプロトン移動が示唆されていた^[9]クロラニル酸 (H_2ca) と 1,2-ジアジン (1,2-da) の 1:2 の二価塩 $[\text{ca}][1,2\text{-daH}]_2$ について、我々の研究室の鈴木らによってプロトン移動による誘電応答とその機構の解明を目的に X 線結晶構造解析による格子定数と誘電率、赤外吸収スペクトルの温度依存性が測定された^[10]。この物質はプロトンドナーである H_2ca からプロトンアクセプターである 1,2-da の方に移動しているイオン性結晶 $[\text{ca}][1,2\text{-daH}]_2$ であり、水素結合は $\text{O}\cdots\text{H}\text{-N}$ のタイプである (図 1-13)。温度を下げていくとプロトンがアクセプター分子からドナー分子へと徐々に平衡移動していき中性結晶になることが赤外吸収スペクトルの観測から解明された。さらにその過程において図 1-14 のような誘電率の温度依存性が観測された。このような酸・塩基による平衡移動型という新しい誘電応答の機構が明らかになった。

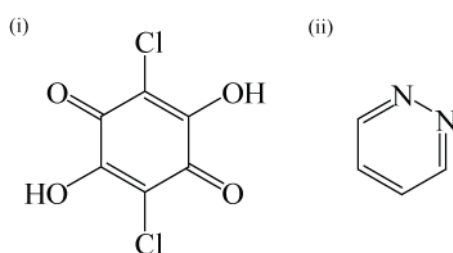


図 1-12 (i)クロラニル酸 (H_2ca)、
(ii)1,2-ジアジン (1,2-da) の分子構造

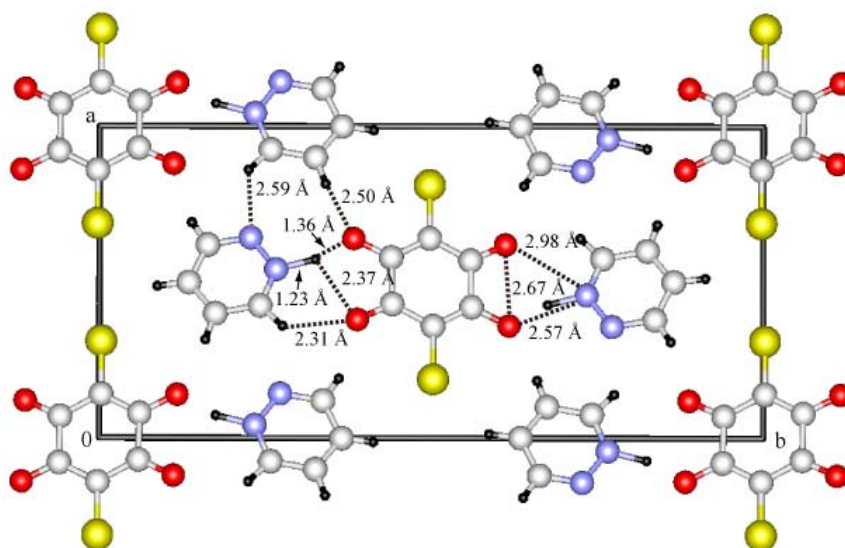


図 1-13 $[\text{ca}][1,2\text{-daH}]_2$ の結晶構造と水素結合の様子

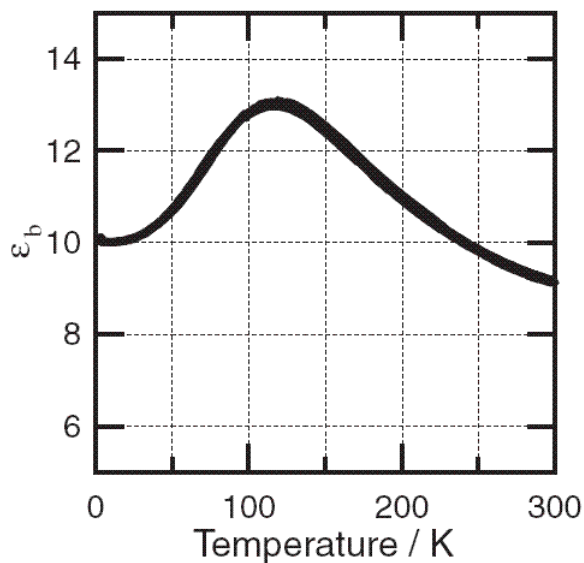


図 1-14 (クロラニル酸)(1,2-ジアジン)₂ 錯体の誘電率の温度依存性 (1 MHz)

1-2 研究の動機と目的

鈴木らによって行われた[ca][1,2-daH]₂の誘電応答は、分子間水素結合が温度変化で N⁺-H⁺⋯O⁻から N⁺⋯H-O へと変化し、分子内のπ電子の組み換えとカップルすることによって誘起される分子性物質ならではの機能性であったが、誘電率はε' ~ 10程度と小さく、ピークもブロードなものであった。これは水素結合がネットワークを組むことなく、ユニット内で孤立しており、KDPのような協同的なプロトン移動が起きないためであると考えられる。

そこで、協同的なプロトン移動による誘電応答を得るために、より高い次元性の水素結合ネットワークを持つ物質の作製を目指した。さらにそのプロトン運動機構の解明を行うことによって、協同的なプロトン移動を引き出すための鍵となる要素について知見を得ることを目的に研究を行った。

参考文献

1. G. Shirane, F. Jona, R. Pepinsky, *Proc. of IRE*, **43**, 38 (1955).
2. J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **9**, 16 (1941).
3. (a) R. G. Kepler, R. A. Anderson, *J. Appl. Phys.*, **49**, 1232 (1978).
(b) M. G. Broadhurst, G. T. Davis, in *Electrets*, edited by G. M. Sessler (Springer, Berlin, 1980; 1987).
(c) M. G. Broadhurst, G. T. Davis, *Ferroelectrics*, **32**, 177 (1981).
(d) K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer*, **25**, 195 (1984). ; *Ferroelectrics*, **57**, 297 (1984).
(e) A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **15**, 323 and 329 (1982).
(f) A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, *Polymer*, **24**, 1225 and 1233 (1983).
4. (a) T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Moritomo, Y. Tokura, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6646 (1994).
(b) T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Moritomo, Y. Tokura, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971 (1994).
(c) T. Mochida, S. Suzuki, I. Takasu, T. Sugawara, *J. of Phys. Chem. Solids*, **64**, 1257 (2003).
(d) T. Mochida, D. Kuwahara, S. Miyajima, T. Sugawara, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12315 (2003).
S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Mater.*, **4**, 163 (2005).
5. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5010 (2005).
6. F. Ishii, N. Nagaosa, Y. Tokura, K. Terakura *Phys. Rev.* **B73**, 212105 (2006)
7. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3497 (2007)
8. T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, R. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1346 (2000)
9. H. Suzuki, H. Mori, J. Yamaura, M. Matsuda, H. Tajima, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **36**, 402 (2007)

第二章 誘電応答を示す[4,6-dmpH][Hca]のプロトン運動機構




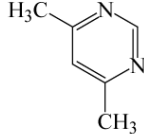
2-1 分子設計

プロトンアクセプターとプロトンドナーの選定はプロトンの受け取り手となる窒素原子の分子内での配置と平衡定数 pK_a を考慮して行った。

クロラニル酸 (H_2ca) と 1,2-ジアジン (1,2-da) の共結晶 $[ca][1,2-daH]_2$ は室温においてプロトンドナーである H_2ca からプロトンアクセプターである 1,2-da にプロトンが移動したイオン性の共結晶であった。しかし、構造異性体である 1,3-da や 1,4-da と H_2ca との共結晶は同系の結晶構造ではあるが中性のまま結晶化した中性結晶であり^[1]、 $[ca][1,2-daH]_2$ に見られるようなプロトンの平衡移動現象は見られなかった。これは pK_a が 2.3 と大きい 1,2-da に対し、1,3-da と 1,4-da の pK_a は 1.3、0.7 と小さいことが原因であると考えられる (表 2-1-1)。一方、協同的なプロトンの移動には次元性の高い水素結合ネットワークを作り出す必要があると考えられるが、1,2-da は立体障害のために水素結合ネットワークを形成することができなかつたと考えられる。

そこで水素結合ネットワークを作る上で立体障害の少ない 1,3-da に電子供与性のメチル基をつけることによって pK_a を 2.7^[1] と大きくした 4,6-ジメチルピリミジン (4,6-dmp) をプロトンアクセプターとして選んだ。プロトンドナーは 2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン類を検討した (図 2-1-1)。

表 2-1-1 プロトンアクセプター分子の平衡定数 pK_a

アクセプター分子	pK_a
 1,2-ジアジン	2.24
 1,3-ジアジン	1.23
 1,4-ジアジン	0.51
 4,6-ジメチルピリミジン	2.7

$$pK_a = -\log \frac{[A][H^+]}{[AH^+]} \quad ; \quad D: \text{プロトンドナー}, \quad A: \text{プロトンアクセプター}$$

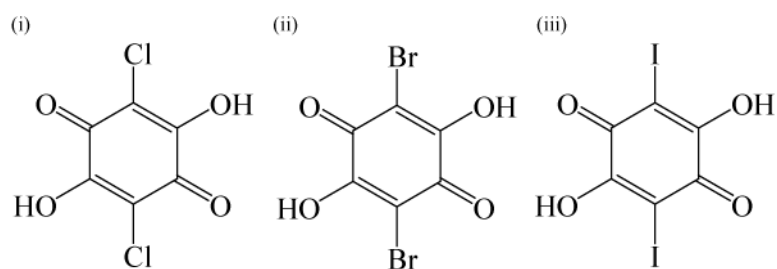
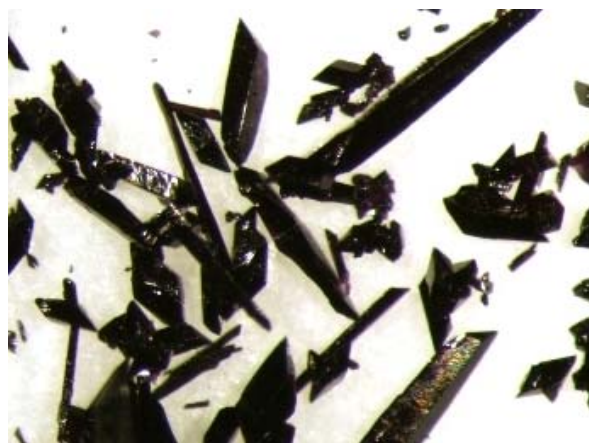


図 2-1-1 プロトンドナー分子の分子構造

(i)クロラニル酸(H_2ca)、(ii)ブロマニル酸 (H_2ba)、(iii)ヨードニル酸 (H_2ia)

2-2 結晶の作製

4,6-dmp は pK_a が 2.7 と大きい強い塩基であり、濃い濃度で酸と塩基を混ぜるとすぐに結晶化してしまい良質な結晶を得ることができなかった。そのため室温で混合した際、結晶が析出しない程度の薄い濃度で 4,6-dmp と酸のアセトニトリル溶液を混合し、ペルチェ素子を用いたクーラーによって振動がない静かな環境でゆっくり冷却しながら結晶化させることによって上質な結晶を得た。得られた結晶は図 2-2-1 のようにブロック状の外形をした黒色の結晶であった。



(i) [4,6-dmpH][Hca]



(ii) [4,6-dmpH][Hba]



(iii) [4,6-dmpH][Hba]

図 2-2-1 結晶の外形

2-3 X線結晶構造解析

[4,6-dmpH][Hxa] ($x_a = ca, ba, ia$)の単結晶構造解析を行ったところ、すべての結晶において組成比が 1:1 の共結晶が得られた。プロトンドナーとアクセプターの分子配列は図 2-3-1~3 に示すようにほぼ同じであり、それぞれユニット間に短い距離の水素結合によるジグザグ一次元鎖水素結合を(1 0 $\bar{3}$)方向に構築していた(図 4-2-1~3)。[4,6-dmpH][Hca]は空間群が $P2_1/c$ であるのに対し、[4,6-dmpH][Hba]と[4,6-dmpH][Hia]は対称性が上がり空間群が $C2/c$ であった。そのため[4,6-dmpH][Hba]と[4,6-dmpH][Hia]では b 軸が半分になり、[4,6-dmpH][Hca]と比べて体積が約半分のセルとなっていた。ゆえに[4,6-dmpH][Hca]について結晶学的に独立な分子は 2 分子ずつの[4,6-dmpH]と[Hca]の計 4 分子であり[4,6-dmpH][Hxa] ($x_a = ba, ia$) については[4,6-dmpH]と[Hxa]が半分子のずつであった。

また図 2-3-4 に示すように[4,6-dmpH][Hca]のプロトンドナー分子 Hca^- がほぼ同一平面上に配列しているのに対して、(1 0 $\bar{3}$)方向からみて[4,6-dmpH][Hba]と[4,6-dmpH][Hia]ではプロトンドナー分子 Hxa^- が大きな二面角を持ち斜めに交差しながら配列していた。

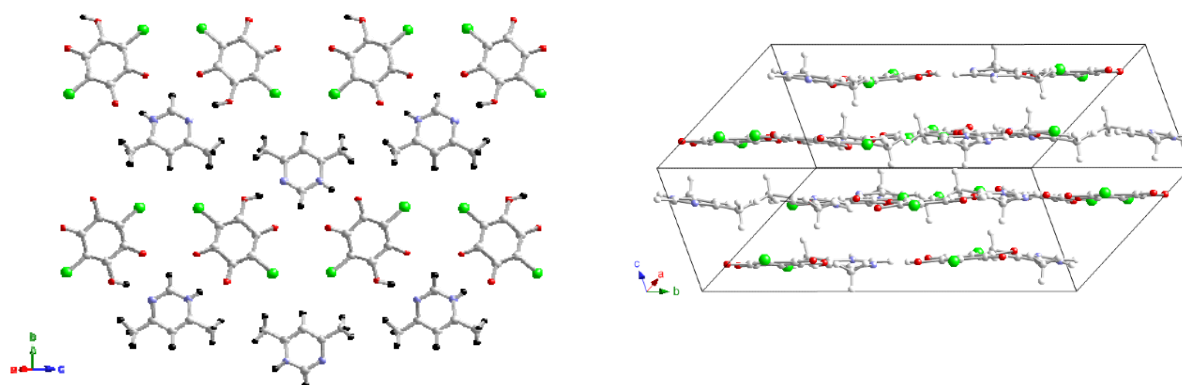


図 2-3-1 [4,6-dmpH][Hca]の結晶構造

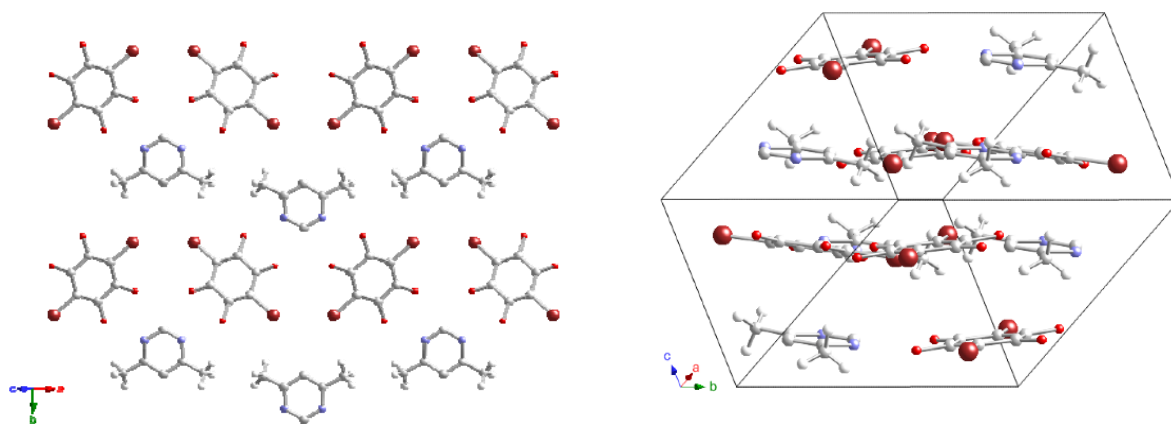


図 2-3-2 [4,6-dmpH][Hba]の結晶構造

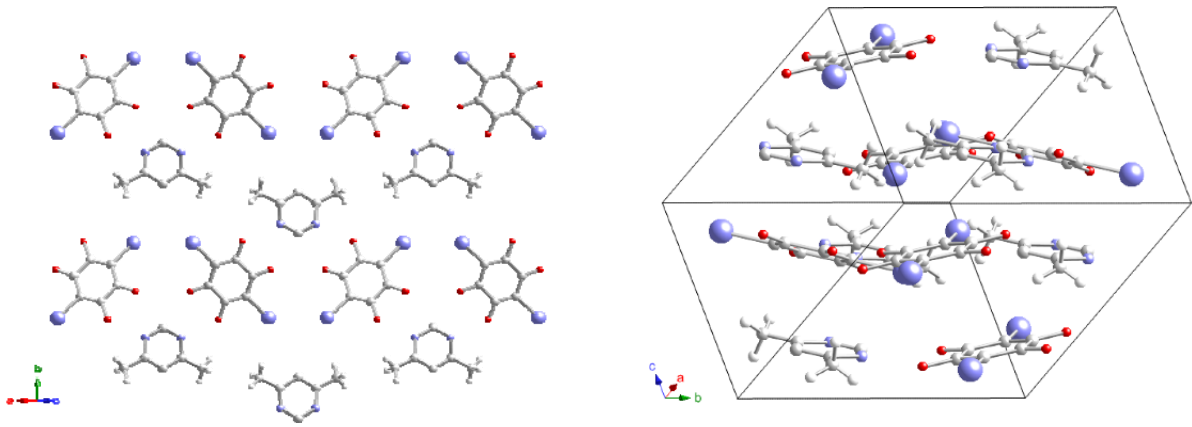


図 2-3-3 [4,6-dmpH][Hia]の結晶構造

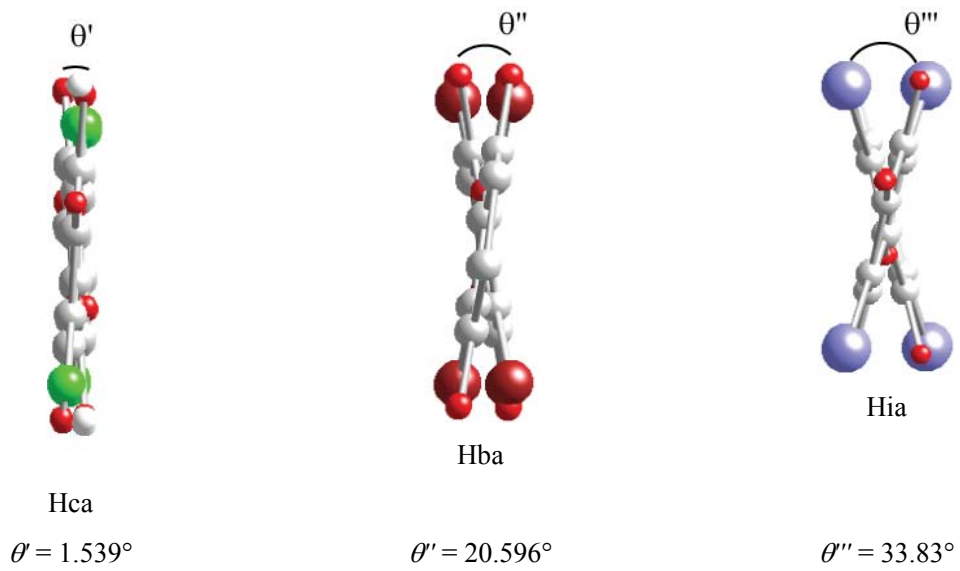


図 2-3-4 (1 0 $\bar{3}$)方向から見たプロトンドナー分子の配列様式

表 2-3-1 [4,6-dmpH][Hca]、[4,6-dmpH][Hba]、[4,6-dmpH][Hia]の結晶学的データ

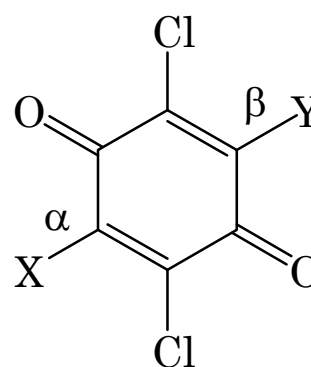
	[4,6-dmpH][Hca]	[4,6-dmpH][Hba]	[4,6-dmpH][Hia]
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ Cl ₂	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ Br ₂	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ I ₂
Formula weight	317.13	406.03	500.03
Space group	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Crystal system	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> / Å	13.9361(9)	13.5450(15)	13.960(3)
<i>b</i> / Å	23.1564(15)	11.8151(9)	11.9948(15)
<i>c</i> / Å	8.2051(5)	8.6957(10)	8.9301(18)
α / °	90	90	90
β / °	97.886(3)	99.093(9)	97.132(16)
γ / °	90	90	90
<i>Z</i>	8	4	4
<i>V</i> / Å ³	2622.8(5)	1374.1(2)	1483.8(4)
No. of Reflections	18337	2136	2285
Observed	3637	1164	1888
No. of Parameters	441	96	96
<i>R</i> [<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>)]	0.0468	0.0617	0.0481
<i>R</i> _w [<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>)]	0.1112	0.2128	0.2363
Goodness of Fit	1.009	1.017	1.020

水素結合の様子

X線は主に電子によって回折されるため、X線結晶構造解析の結果だけでは厳密には水素原子核の位置を議論することはできない。しかし、クロラニル酸のOH基の付け根のC-O結合長 (α, β) が特徴的に変化することが知られているため、それらを元に判断をした (表 2-3-1)。

表 2-3-1 クロラニル酸の3つの状態でのC-O結合距離比較

	α	β
Neutral ^[3] (X=Y=OH)	1.322 Å	
Monoanion ^[4] (X=OH, Y=O ⁻)	1.324 Å	1.253 Å
Dianion ^[5] (X=Y=O ⁻)	1.253 Å	
[H55DMBP][Hca] (HT: disorder) ^[6]	1.294 Å	
[H55DMBP][Hca] (LT) ^[6]	1.321 Å	1.269 Å
[4,6-dmpH][Hca]	1.324 Å	1.252 Å
[4,6-dmpH][Hba]	1.278 Å	
[4,6-dmpH][Hia]	1.29 Å	



プロトン移動の方向

[4,6-dmpH][Hca]はH₂caから4,6-dmpへとプロトンが一個移動した一価のイオン性の結晶であった (図 2-3-5)。図 2-3-8 に示すようにプロトン移動の方向がジグザグ一次元鎖内で揃っており、さらに隣り合う一次元鎖のプロトン移動の方向は反平行に整列した、いわば反強誘電的な構造であった。

[4,6-dmpH][Hba]と[4,6-dmpH][Hia]の水素結合の状態はHxa⁻分子のOHの付け根の部分のCO結合距離をみると、一価陰イオンの状態の二種類のCO結合距離を平均した値 (1.29 Å) に近い距離である (図 2-3-6,7)。そのためドナー分子Hba⁻とHia⁻は一価の陰イオンの状態で結晶化してはいるが、[4,6-dmpH][Hca]とは違いプロトンの移動の方向は整列することなく無秩序状態になっており、X線構造解析では平均化して見えていると考えられる。

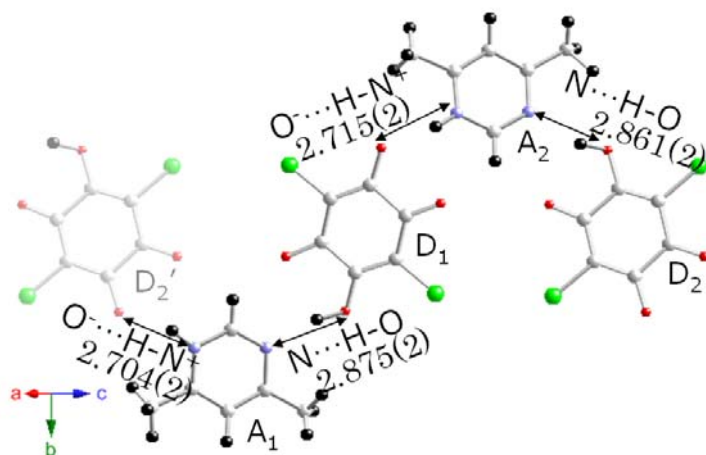


図 2-3-5 [4,6-dmpH][Hca]の結晶学的に独立な4分子と水素結合距離

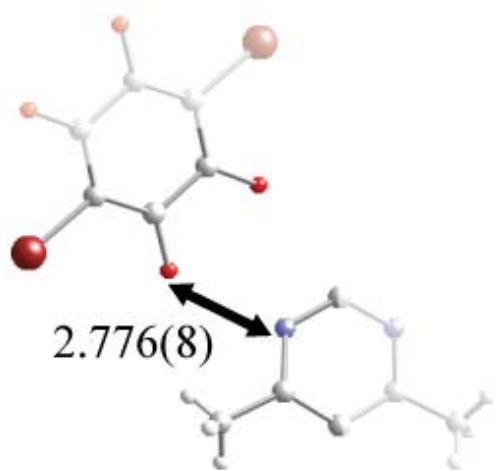


図 2-3-6 [4,6-dmpH][Hba]の結晶学的に独立な半分子二つと水素結合距離

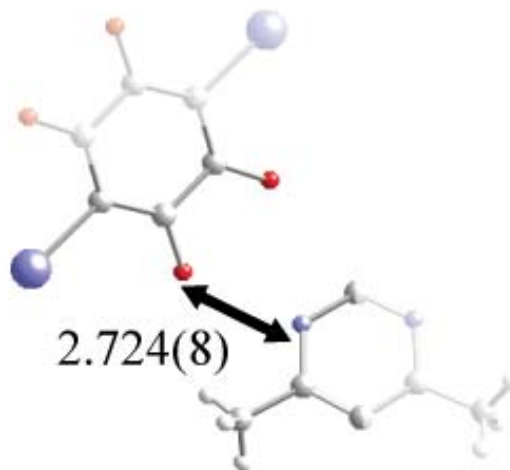


図 2-3-7 [4,6-dmpH][Hia]の結晶学的に独立な半分子二つと水素結合距離

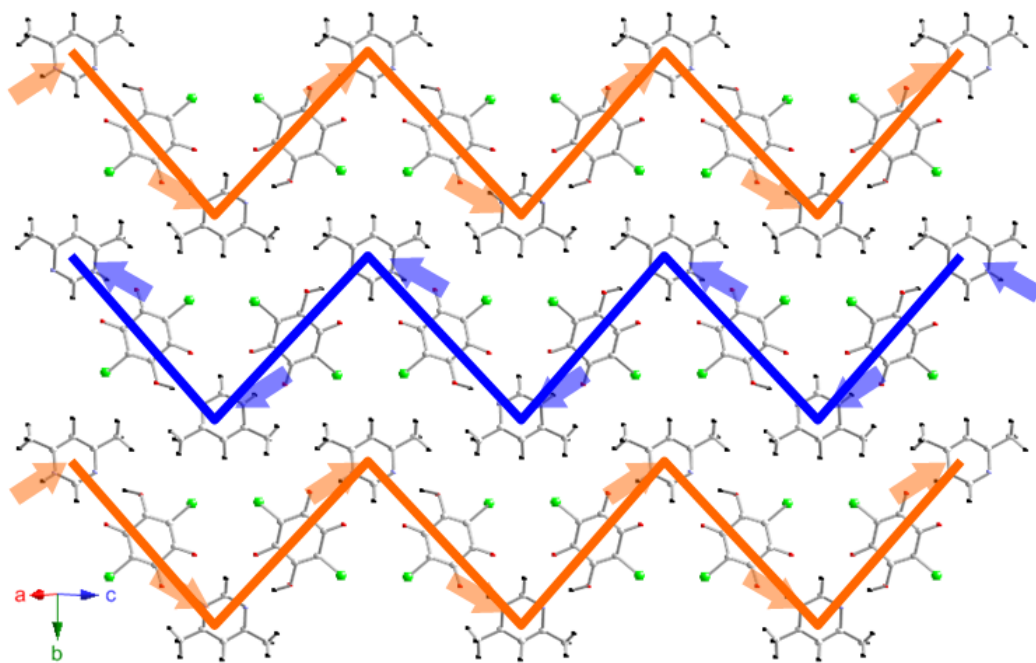


図 2-3-8 [4,6-dmpH][Hca]の水素結合ネットワークとプロトン移動の方向

2-4 誘電率測定

[4,6-dmpH][Hxa] (xa = ca, ba, ia)の誘電率測定を室温以下、室温以上においてそれぞれ行った。室温以下において各錯体とも誘電応答は平坦であり、特徴的な挙動は示すことが無かった (図 2-4-1,2,3)。

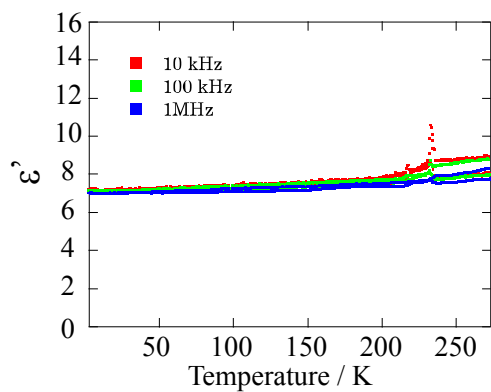


図 2-4-1 [4,6-dmpH][Hca]の誘電率

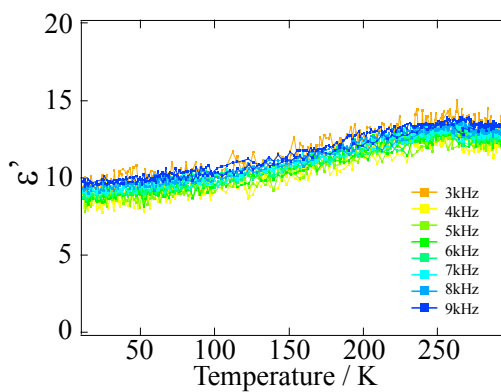


図 2-4-2 [4,6-dmpH][Hba]の誘電率

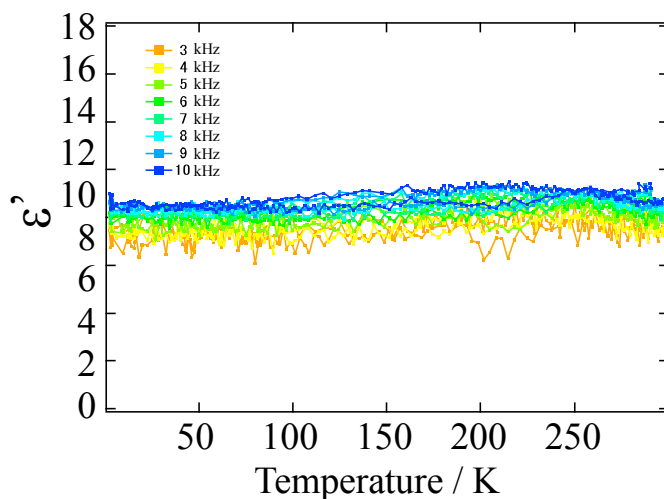


図 2-4-3 [4,6-dmpH][Hia]の誘電率

室温以上において誘電率の温度依存性では [4,6-dmpH][Hca]のみ周波数依存したピークが 352 K において観測された (図 2-4-4)。しかしこの誘電応答は最初の昇温時にのみ観測され、降温時には観測されることはなかった。そこでサンプルダメージを考慮し、4,6-dmp の蒸気中でアニールしたサンプルの誘電率を測定したところ、同様にピークを描くことは無かった (図 2-4-5)。さらに結晶化してから時間が経過 (三ヶ月程度) したサンプルについても測定したところ、同様にピークは観測されなかった (図 2-4-6)。しかし結晶化した直後のサンプルにおいて誘電率を測ったところ、一回目の昇温時においては必ずピークが観測された。そこで TG の測定を行ったところ分解温度は 364 K であった。つまり ϵ'' のピークは分解過程の手前で起こっており、結晶は壊れていないことが明らかになった (図 2-4-7)。このサンプル状態の違いによる誘電応答の有無はよく再現されるため、結晶化してすぐのサンプルは準安定状態にあることが示唆される。

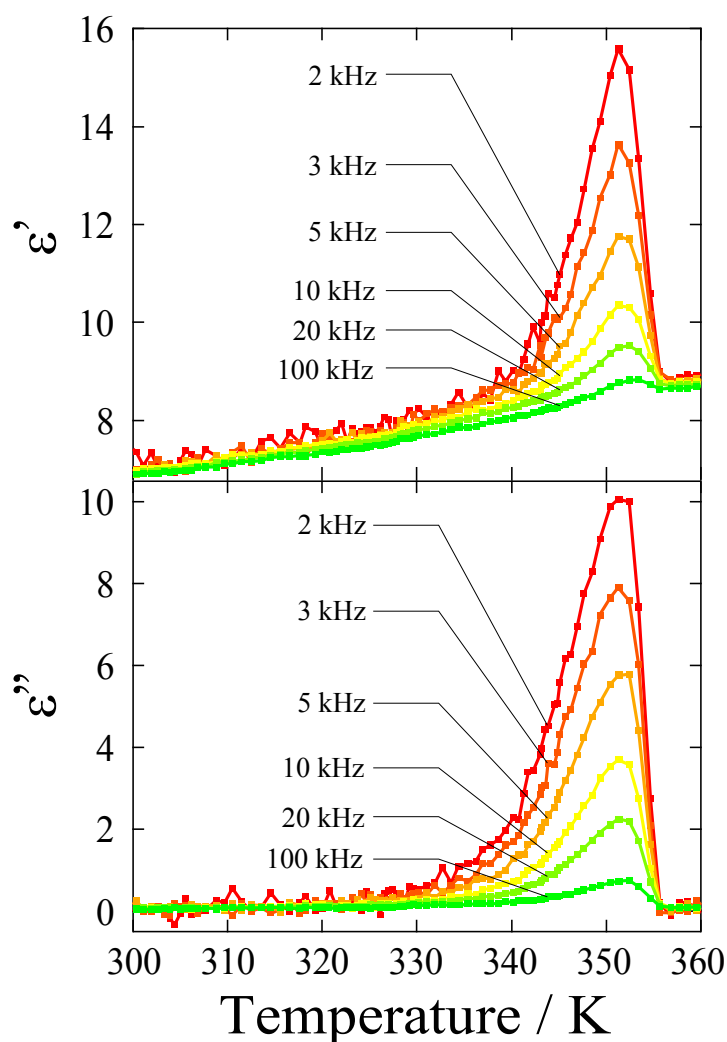


図 2-4-4 [4,6-dmpH][Hca]の誘電率

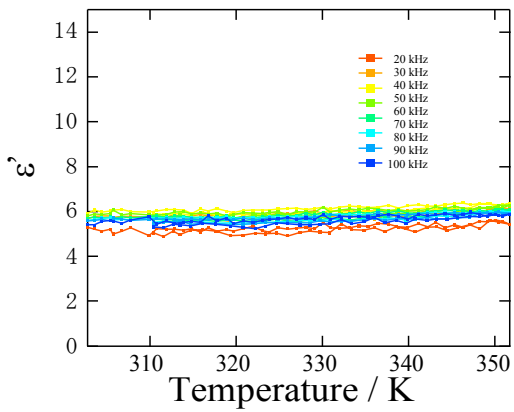


図 2-4-5 一度アニールした[4,6-dmpH][Hca]の誘電率 ϵ''

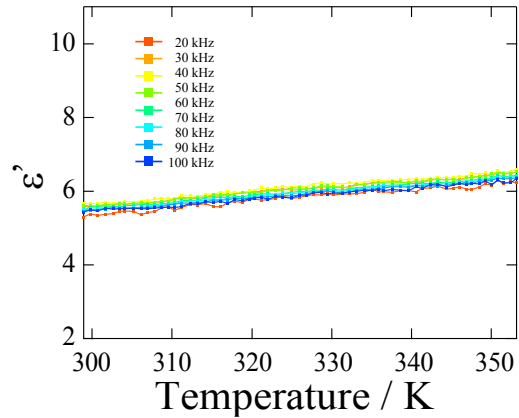


図 2-4-6 結晶化してから三ヶ月経過した[4,6-dmpH][Hca]の誘電率 ϵ''

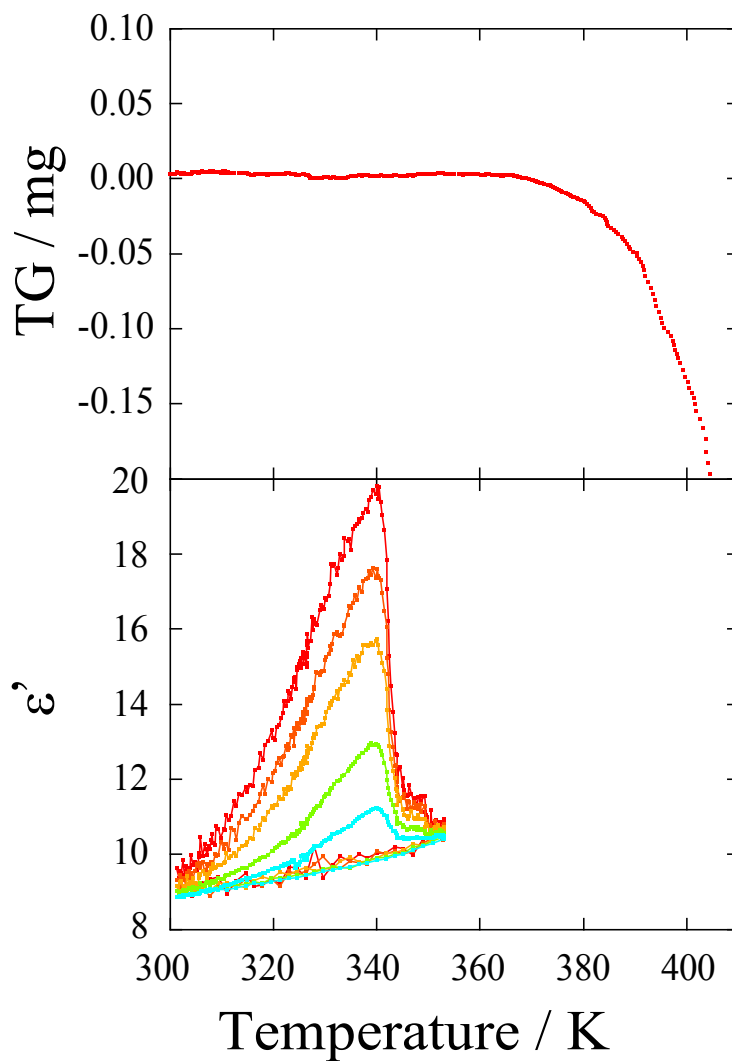


図 2-4-7 [4,6-dmpH][Hca]の TG と誘電率 ϵ''

2-5 昇温前後での X 線構造解析、熱測定 (DSC)、赤外吸収スペクトル測定

準安定状態に関する知見を得るため、昇温前後でそれぞれ X 線結晶構造解析、熱測定 (DSC)、赤外吸収スペクトルの測定を行った。X 線結晶構造解析の結果、大きな変化が認められない (表 2-5-1) ことと DSC でピークが観測されない (図 2-5-1) ことから構造相転移によるものではないことが示唆される。

また[4,6-dmpH][Hca]はプロトンがひとつ脱離した一価のクロラニル酸を含むが、さらにもうひとつプロトンが脱離した二価のイオン性結晶[ca][4,6-dmpH₂]や、脱離したプロトンがプロトンドナー分子に戻った中性結晶の[H₂ca][4,6-dmp]では赤外吸収スペクトルの OH 伸縮振動に伴う 3200 cm⁻¹ 付近の吸収や N-H 結合に起因する 2300-2500 cm⁻¹ の周辺の吸収に大きな変化が観測されると考えられる。しかしスペクトルに大きな変化は観られなかった (図 2-5-2) ため、ca²⁺や H₂ca は存在しても検出できないほど極微量であることが示唆される。

表 2-5-1 昇温前後での[4,6-dmpH][Hca]の X 線構造解析の結果

	As-grown sample	Annealed sample
<i>R</i>	0.0688	0.0635
<i>R_I</i>	0.0684	0.063
<i>R_w</i>	0.1929	0.1743
goodness of fit:	0.998	0.998
# of observations:	2306	2504

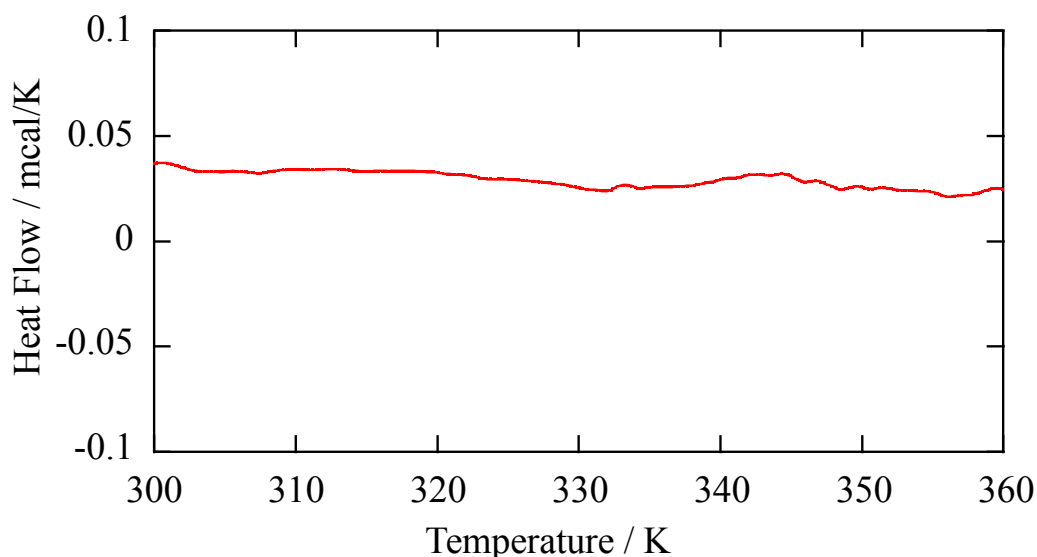


図 2-5-1 [4,6-dmpH][Hca]の DSC 測定の結果

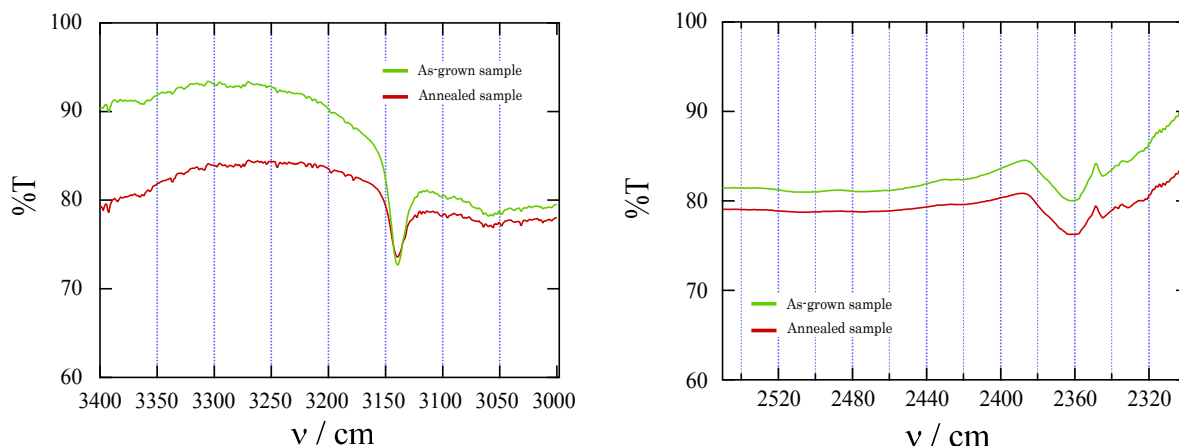


図 2-5-2 昇温前後での[4,6-dmpH][Hca]の赤外吸収スペクトル

2-6 誘電応答の起源

以上の実験結果から昇温前後の準安定状態と安定状態がどのようになっているか考察する。

まずアニール後および結晶作製から3ヶ月後のサンプルの安定状態において、誘電応答が無い場合プロトン移動などの動的過程は起きていないことがわかる。我々は水素結合を形成するプロトンドナーとアクセプター間の窒素酸素間距離 $r(\text{N-H}\dots\text{O})$ がプロトンの移動と重要な相関があると考えている。そこで一次元鎖水素結合を持つ様々な誘電体について $r(\text{N-H}\dots\text{O})$ を比較してみると (表 2-6-1)、[4,6-dmpH][Hca] の $r_{[4,6\text{-dmpH}][\text{Hca}]}(\text{N-H}\dots\text{O}) (= 2.704 \text{ \AA})$ はプロトン移動によって反強誘電相転移をおこす物質である[H-55DMBP][Hca]の $r_{[\text{H-55DMBP}][\text{Hca}]}(\text{N-H}\dots\text{O}) (= 2.683 \text{ \AA})$ よりも少し長く、さらにプロトン移動の起きていない物質[Phz][H₂ca]の $r_{[\text{Phz}][\text{H}_2\text{ca}]}(\text{N-H}\dots\text{O}) (= 2.72 \text{ \AA})$ よりも少し短い。プロトン移動には $\text{p}K_a$ や相互作用の次元性など複雑な要素が絡むために一概には言うことは出来ないが、一次元の水素結合ネットワークをもつ水素結合誘電体においてプロトンが水素結合内の酸素-窒素原子間を動きうる臨界の距離 $r_c(\text{N-H}\dots\text{O})$ があるとするならば $r_{[4,6\text{-dmpH}][\text{Hca}]}(\text{N-H}\dots\text{O}) > r_c(\text{N-H}\dots\text{O})$ であり、そのためにプロトン移動は起こらないものと考えられる。

表 2-6-1 一次元鎖水素結合を持つ誘電体のアクセプターとドナー間の距離

$r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ とプロトン移動の関係

一次元鎖水素結合を持つ誘電体		$r(\text{N}-\text{H}\dots\text{O})$	$r(\text{N}\dots\text{H}-\text{O})$	プロトン移動の有無
アクセプター	ドナー			
		2.58 Å ^[7]	2.65 Å ^[7]	有り (F)
		2.683 Å ^[6]	2.683 Å ^[6]	有り (AF)
		2.704 Å	2.861 Å	△
		-	2.72 Å ^[8]	無し

次に実験事実を合理的に説明する準安定状態として次のようなモデルを提案する。
[4,6-dmpH][Hca]内の一次元鎖水素結合は一次元であるがゆえに結晶化する際に図 2-6-1 に示すような二価の陽イオン 4,6-dmpH²⁺ がキックとして少数入り込むことが十分考えられる。このとき一次元鎖水素結合は 4,6-dmpH²⁺ 分子によって左右に分断される (図 2-6-2(i))。4,6-dmpH²⁺ 分子はクーロン反発により不安定性を持つため、安定状態で整列していたポテンシャルエネルギーが窒素原子近傍で不安定化し相対的に窒素原子から酸素原子へのプロトン移動の活性化エネルギーが下がる。そのためプロトンは酸素原子と窒素原子の間を動くことができようになる (図 2-6-2(i))。このようなプロトンキックの動きが水素結合の一次元鎖内で玉突きのように連続的に起きることによって誘電応答が観測されたと考えられる。

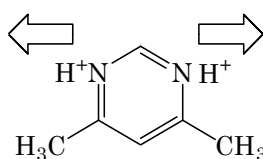
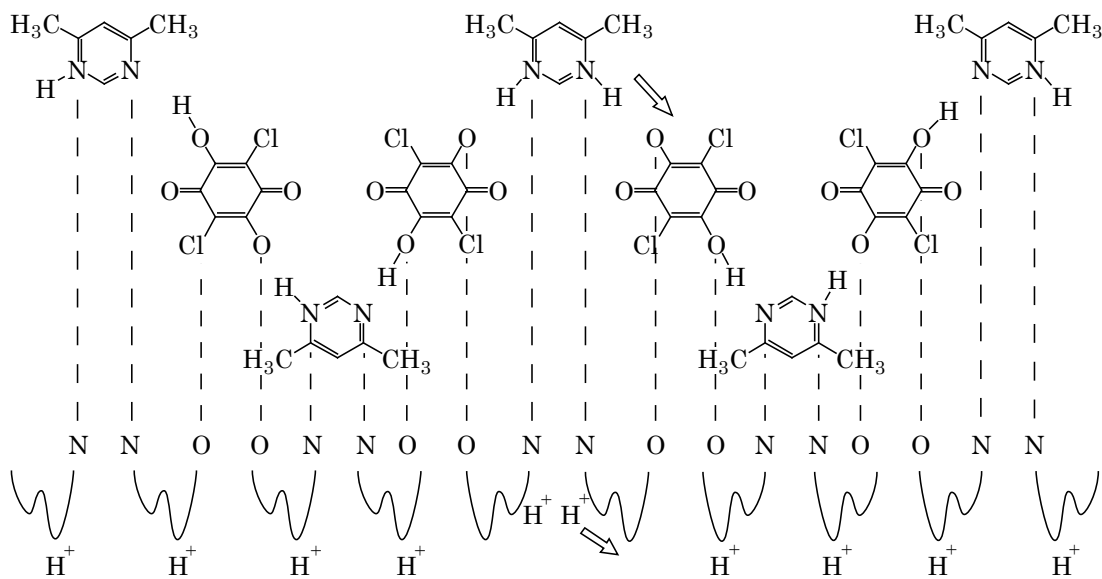
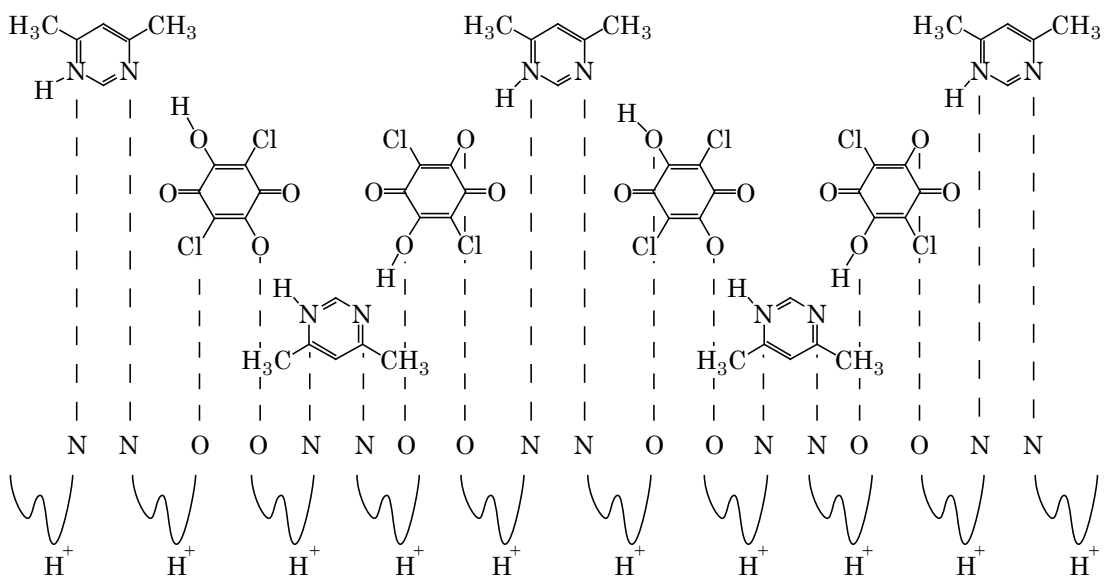


図 2-6-1 クーロン反発による不安定性をもつ 4,6-dmpH²⁺ 分子



(i) キンク (4,6-dmpH⁺₂) が存在する状態 (準安定状態)



(ii) キンク (4,6-dmpH⁺₂) が存在しない状態 (最安定状態)

図 2-6-2 プロトン移動の模式図

そこでどのような緩和過程が起きているのか評価をするために Cole-Cole プロットをした (図 2-6-3)。Cole-Cole プロットは通常のデバイ緩和型の誘電体に見られるような半円とは違い、直線に近く単純な単一緩和過程ではないことがわかる。

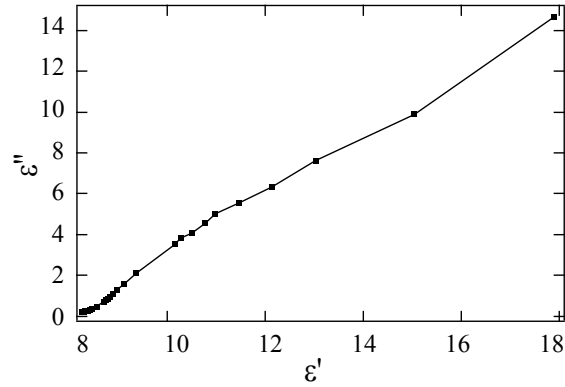


図 2-6-3 [4,6-dmpH][Hca]における誘電率の Cole-Cole プロット (350.4K)

さらに[4,6-dmpH][Hca]の $\tan\delta$ の周波数依存性を描いてみると図 2-6-4 のように低周波側により大きな吸収が観察することができる。

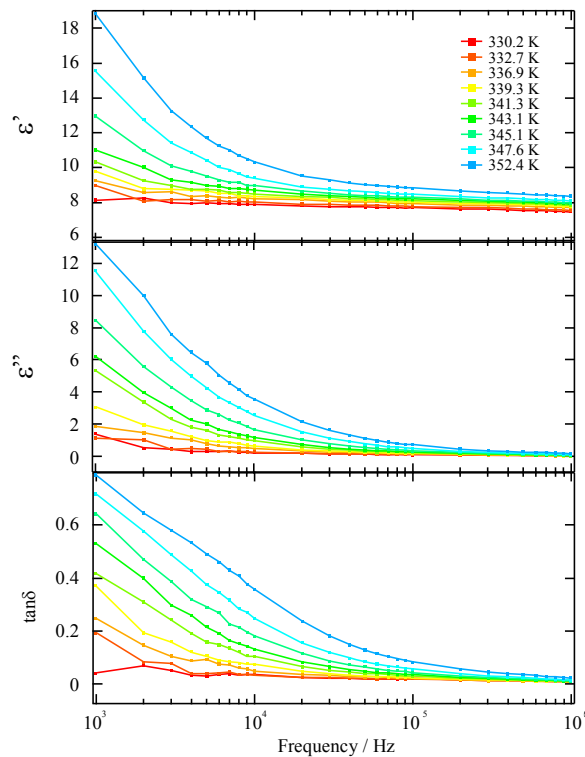


図 2-6-4 ϵ' , ϵ'' , $\tan(\delta)$ の周波数依存性

このような低周波側に誘電損失の大きな吸収が見られる例がミーキンスらによって提唱されている^[9]。それは水酸基をもつアルコール類などのように水素結合性の誘電体であって水素結合鎖が比較的長く連なっている物質に電場を作用させるとプロトンが連鎖反应的に次々に転移を起こして分極を生じることが考えられるというものである(図 2-6-5)。

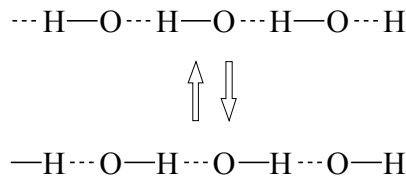


図 2-6-5 水素結合の遷移

このとき、 n はひとつの水素結合鎖を形成する平均分子数に相当する量であり、電場のない場合の遷移確率を P_0 として $\tau_0 = 1/2 P_0$ とすると緩和時間 τ_n は

$$\tau_n = \frac{2n^2 \tau_0}{\pi^2}$$

と書くことができる。つまり緩和時間は水素結合鎖が長いほどより長くなるのがわかる。実際にアルコール $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$ の融解状態から冷却したものの誘電応答が測定されており(図 2-6-6)、 ϵ'' の極めて低周波側に吸収が見られている^[9a]。

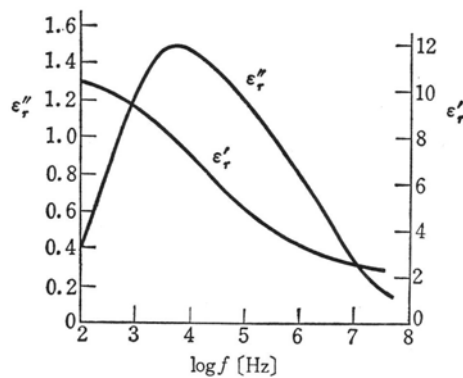


図 2-6-6 $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}$ の吸収と分散

これと同様に考えると、これまでに提案したモデルのような準安定状態において、1 mm 角程度の[4,6-dmpH][Hca]の単結晶では非常に長い一次元鎖内をプロトンが連続的に移動することになり、低周波側により大きな吸収がみられることは一貫性のある結果であるといえる。

そして加熱や経時変化によってこのようなキंकは一次元鎖の末端から抜け落ちると考えられる。そのため図 2-6-7(ii)のような安定状態になり、プロトンは動くことができなくなってしまい誘電応答が観測されなくなるのであろう。このようなモデルで考えると [4,6-dmpH][Hca] の水素結合内の酸素 - 窒素原子間距離

$r_{[4,6\text{-dmpH}][\text{Hca}]}(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}) = 2.704 \text{ \AA}$ は一次元鎖水素結合内でプロトンの移動が起こりうる限界の距離 $r_c(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ と非常に近い値であることが示唆される。そしてそこにプロトンキックが形成される場合のみその不安定化のためプロトン移動が可能となり今回の誘電応答が観測されたものと解釈することができる。

このような[4,6-dmpH][Hca]と似たような緩和過程を描く水素結合によるネットワークをもつ物質としてビス四角酸ビフェニル (BSQB) 含水結晶が報告されている^[10]。この誘電率の起源は水分子と四角酸部分の酸素原子の間を孤立波のようにプロトンが玉突き的な移動をするプロトニックソリトンと呼ばれるモデルによって理解されており、非常に似た結果となっている。しかし、この結晶は含水塩のために脱けやすい水分子の誘電応答とプロトニックソリトンの効果を分けて考えることは難しい。また擬一次元水素結合系のピ四角酸についてもプロトニックソリトンモデルが提案されているが、この系は次元性が高く、理論^[11]で示されるソリトンモデルからは遠い。それらを比較して本研究の[4,6-dmpH][Hca]は一次的で誘電応答の周波数依存性と低周波側に伸びた誘電損失率からもプロトニックソリトンモデルにより近いと考えられる。

2-7 まとめ

水素結合の次元性の向上を目指しより高いプロトンアクセプター性をもち、かつプロトンネットワーク形成のために立体障害とならない4,6-dmpと様々なプロトンドナー-H₂xa (xa = ca, ba, ia) を選択し新規有機誘電体[4,6-dmpH][Hxa]を作製した。これら共結晶の X 線構造解析を行ったところ、一次元鎖水素結合を持つことが明らかとなった。これらの結晶の中で、結晶化してすぐの準安定状態にある[4,6-dmpH][Hca]において誘電率を測定したところ周波数依存した誘電応答が観測された。この誘電応答はアニールあるいは作成後3ヶ月の安定な結晶では現れないこと、熱測定と赤外スペクトルにより構造転移ではないこと、誘電損失 ϵ'' が低周波で大きな吸収を持つことなどから一次元鎖中にできたプロトンキックが交流電場下で移動しているためであると考えられる。このような準安定状態でのプロトンキックの移動は一次元鎖内の水素結合 $r(\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}) = 2.704 \text{ \AA}$ がプロトン移動できる臨界値に近いことと大きく関係していると考えられる。

2-8 実験方法

誘電率測定

誘電率測定については次章で詳しく述べる。

X 線結晶構造解析

[4,6-dmpH][Hca]については物性研究所物質設計評価施設 X 線測定室の Bruker 社製 CCD システムを用いて結晶データの収集した。[4,6-dmpH][Hba]と[4,6-dmpH][Hia]については四軸 X 線結晶回折計 RIGAKU AFC7R を用いて収集した。

結晶構造解析は直接法 SIR92 を用い、最小二乗法を用いて精密化した。異方性パラメータは水素原子以外のすべてに適用し精密化した。

DTA-TG

マックサイエンス社 TG-DTA2000-S を用いた。標準物質として酸化アルミニウム (α -Al₂O₃) 17.4 mg、サンプルは[4,6-dmpH][Hca]を 16.1 mg を用いた。5 K/min で温度上昇しながら測定を行った。

DSC

マックサイエンス社 DSC3200-S を用いて測定した。標準物質として酸化アルミニウム (α -Al₂O₃) 10.8 mg として、[4,6-dmpH][Hca]を 10.3 mg を用いた。10 K/min で温度上昇しながら測定を行った。

赤外吸収スペクトル

堀場製作所 FT-730 を用いて KBr 法を用いて行った。測定サンプルは 30 mg 程度の KBr に数粒の[4,6-dmpH][Hca]の結晶をいれメノウ乳鉢ですりつぶし、錠剤成形器でペレット状に成形して測定を行った。

参考文献

1. *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution* (Butterworth, London, 1965).
2. H. Ishida, S. Kashino *Acta Crystallogr.* **C55**, 1714 (1999).
3. E.K. Andersen, *Acta Crystallogr.* **22**, 188 (1967).
4. H. Ishida, S. Kashino *Acta Crystallogr.*, **C55**, 1149 (1999); **57**, 476 (2001).
5. E.K. Andersen, *Acta Crystallogr.* **22**, 196 (1967).
6. R. Kumai, S. Horiuchi, Y. Okimoto, Y. Tokura, *J. Chem. Phys.*, **125**, 084715 (2006).
7. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).
8. S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Mater.*, **4**, 163 (2005).
9. (a) 誘電体現象論 (電気学会大学講座, 1973)
(b) R. J. Meakins, *Transactions of the Taraday Society.* **58**, 1953 (1962).
10. 菅原正、寺尾浩志、高須勲 日本結晶学会誌 **43**, 13 (2001).
11. V. Yasrtonchenko, A. S. Davydov, A. V. Zolotariuk, *Phys. Stat. Sol. (b)* **115**, 631 (1983)

第3章 圧力下誘電率、高温誘電率測定の立ち上げ

3-1 序

酸・塩基二成分からなる水素結合系誘電体の研究を通して、水素結合ネットワーク内でのプロトドナーとアクセプター間の酸素窒素間距離 $r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ や π スタックなどによる分子間相互作用による次元性がプロトン移動現象の協同性に重要な役割を果たしていることがわかってきた。

そこで $r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ や π スタックなどの分子間相互作用を制御し、プロトン移動との関係についてより詳細な知見を得ることを目的として室温以上での誘電率測定と圧力下での誘電率測定の立ち上げを目指した。

標準サンプル（四角酸）

四角酸は有機物における秩序・無秩序型の誘電応答を示す代表例であり、四角酸は結晶中で分子間に2次元の水素結合 ($\text{O}\dots\text{H}\text{-O}$) ネットワーク (図 3-1-2) を構築し、そのシートが積層した構造を持つ^[1]。室温では各シート内では極性構造を持つが、シート間で極性が打ち消しあう反強誘電的な構造を取っている。温度を上げると、375 K で常誘電相への相転移が起こる水素結合型誘電体である。

常誘電相では誘電率は大きな値を示し、これはプロトン移動と π 結合の互変異性によると考えられる。また圧力下での誘電応答も報告されており^[2]、今回の高温・圧力下での測定の標準サンプルとして選んだ。

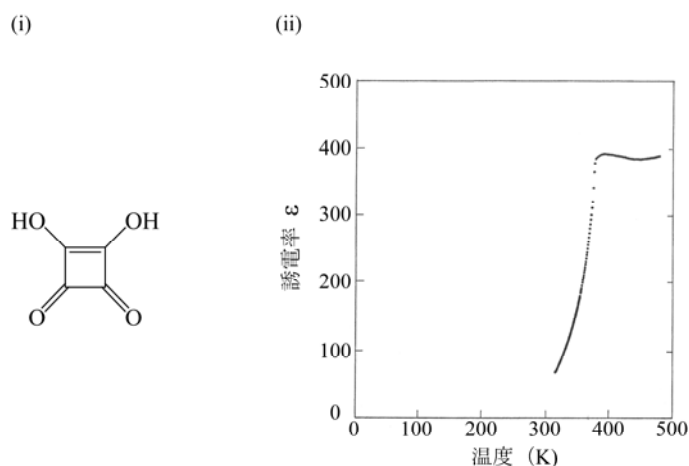


図 3-1-1 四角酸の (i) 分子構造、(ii) 誘電応答の温度依存性

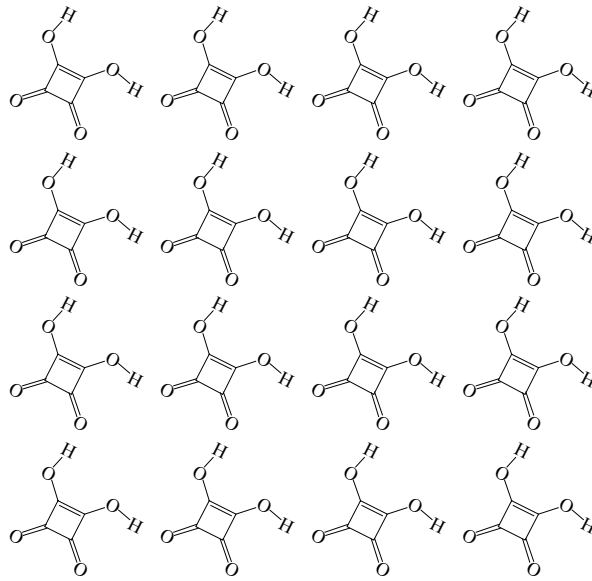


図 3-1-2 四角酸の水素結合による二次元シート

誘電率測定方法

測定は二端子キャパシタンス法で測定した。銀ペーストを用いて金線をサンプル両面に固定し、インピーダンスアナライザー（Agilent Technologies 4294A）により等価並列キャパシタンス（ $C_p[F]$ ）と損失係数（ D ）の測定を行った。測定のパラメータは図 3-1-3 のように銀ペーストで覆われた部分の極板面積（ $a \times b$ ）と極板間距離 d を用いて複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' を算出した。

周波数領域は 1 kHz から 10 MHz までを測定したが、インピーダンスアナライザーの測定精度はキャパシタンスに依るところが大きい。今回測定したサンプルでは 1 MHz 以下であれば測定精度が 10% 以下となっているため、測定データとして 1 k~1 MHz を採用した。温度依存性は 4 K から室温の温度変化は液体ヘリウムクライオスタットを用い、室温以上の温度変化は温度コントローラー付きオープン（ISUZU EPNS-111）を用いて測定した。

インピーダンスアナライザーからサンプル直前まで同軸ケーブルを延ばし浮遊容量を極力除くようにした。測定回路模式図（図 3-1-5）に示したロッド部分を高温用、圧力下用に別々に製作した。

$$\epsilon' = \frac{d \times C_p}{(a \times b) \times \epsilon_0}$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \times D$$

$$\epsilon_0 = \text{真空の誘電率} \quad (= 8.854 \times 10^{-12} [F/m])$$

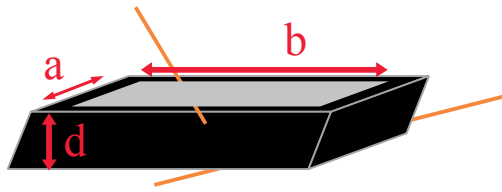


図 3-1-3 測定パラメータ

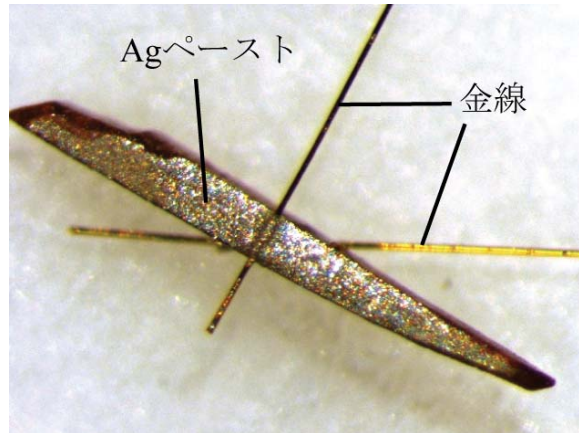


図 3-1-4 測定時のサンプルの様子

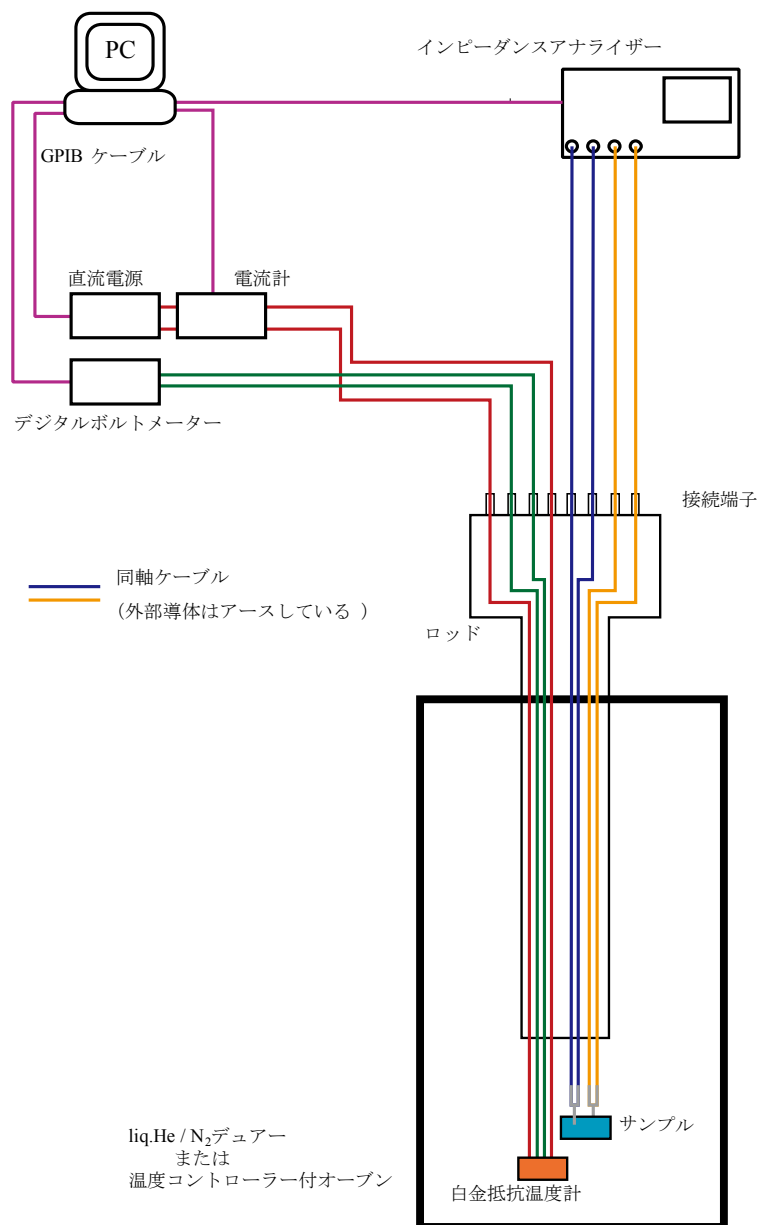


図 3-1-5 測定回路模式図

3-2 高温誘電率測定

これまでの我々の誘電率測定用ロッドは室温以下の低温において誘電率を測定することを目的として作られており、使われている導線やハンダは 450 K 以上での使用に耐えられものではなかった。そこで測定装置に使われている材料を吟味し、高温に耐えられる材料として Coax 社の高温用のセミリジッドケーブル SC-219/50-SS-SS-PI（耐熱温度 573 K）と白金抵抗温度計用導線としてニッケル線をカプトンチューブで被覆したものを、接点はスポット溶接することによって高温測定用の測定ロッドを作製した（図 3-2-1）。

特に高温での誘電率測定の障害となったのが電極として用いた Ag ペーストであった。室温以下の誘電率測定に用いる Ag ペースト（DuPont 4922N）は Ag 粉末の固定剤がアクリル系樹脂であり、高温にすると樹脂が軟化するためサンプルから電極がはがれてしまい測定することができなかった。そこで、比較的熱に強いエポキシ系樹脂を固定剤とした藤倉化成株式会社の導電性ペースト DOTITE（D-753）を用いて測定したところ、電極が剥がれず測定できることが分かった。このペーストを利用する際の注意点はサンプルに塗布した後に十分に熱処理（150 °C で 1 時間程度）を行わなければならないペースト由来と考えられる浮遊容量がのってしまうことである。

四角酸の高温誘電率測定結果

四角酸の誘電率を測定したところ、図のような 373.7 K 付近に常誘電相に転移する様子が観測できた。さらに相転移後の誘電率は周波数依存しており、動的なプロトンの様子が示唆された。さらに相転移以後、虚部も周波数依存しながら実部が増大するにつれて徐々に大きくなっていくことがわかる。

そこで緩和過程の評価をするために誘電率と $\tan\delta$ の周波数依存性をみたところ 450 K において 10 kHz 付近に明瞭な肩が見られた。つまり 450 K では 10 kHz の逆数を緩和時間とした動的過程があり、四角酸分子間を動くプロトンが誘電率測定によって観測できたものと考えられる。さらに温度が低くなるにつれ肩の位置は低周波側にシフトしていく様子が観測され、緩和時間が長くなっていくことがわかった。



図 3-2-1 高温誘電率測定用ロッド

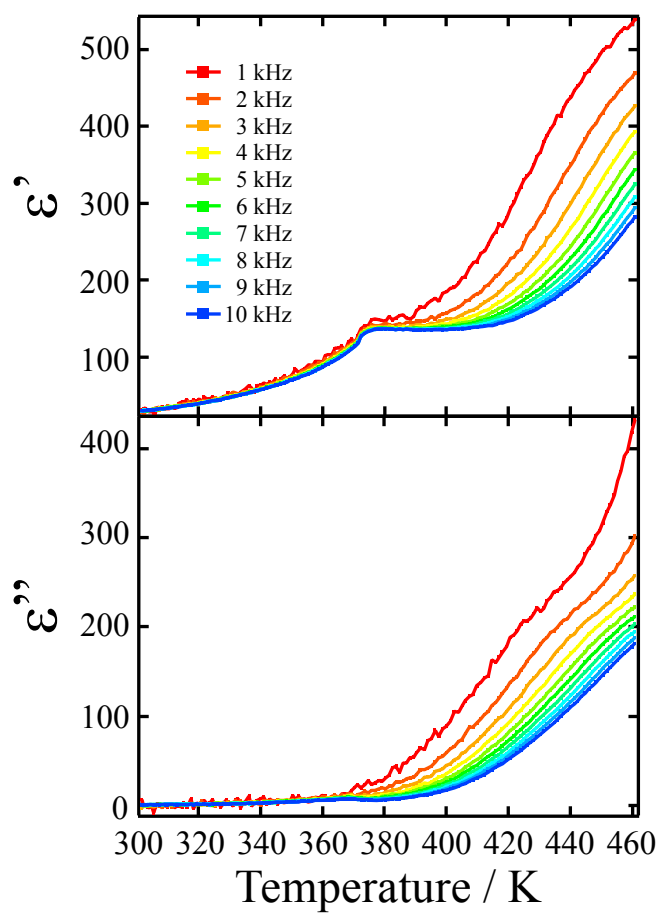


図 3-2-2 四角酸の誘電応答

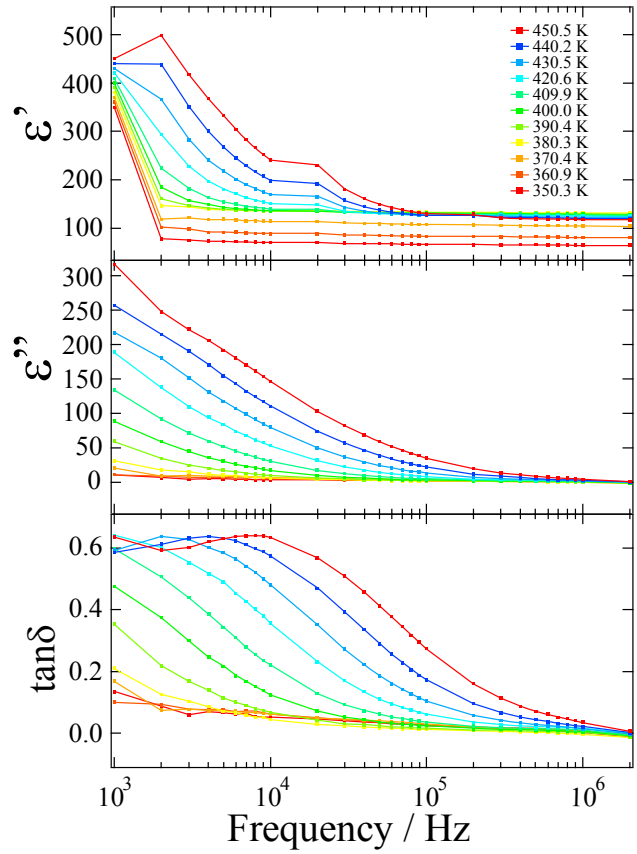


図 3-2-3 複素誘電率と $\tan\delta$ の周波数依存性

3-3 圧力下誘電率測定

まず実験に用いた圧力セルの構造について説明する。用いた圧力セルは図 3-3-1 に示すような CuBe と NiCrAl による二重構造をしており、高圧をかけることができる。サンプルはプラグの上部分、テフロンチューブの中の H 型基板上に固定し、圧力媒体として Daphne7373（出光興産）をテフロンチューブ内に満たす。

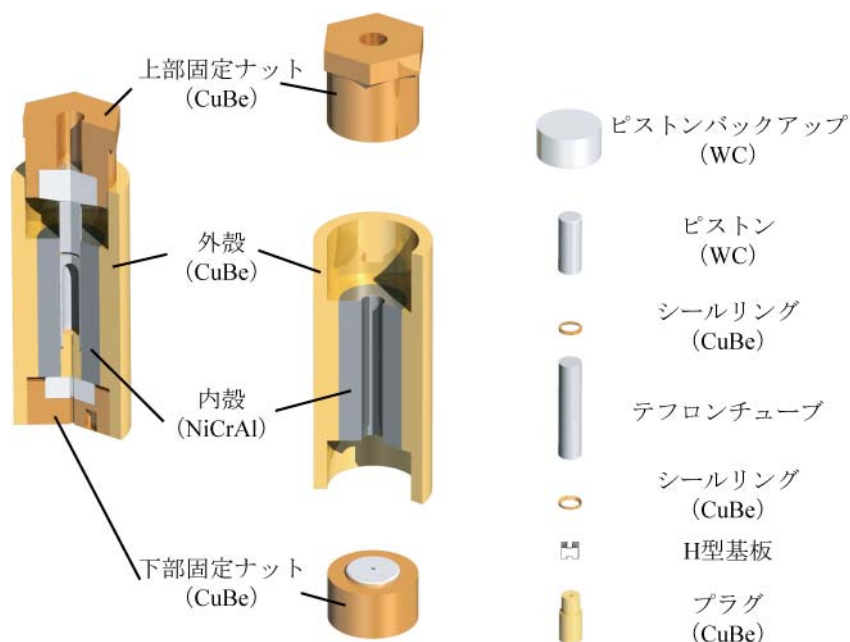


図 3-3-1 圧力セルの構造

さらにサンプルスペースとプラグ（加圧基板）部分の構造（図 3-3-2）について説明する。H 型基板はエッチングによって上部 2 箇所に銅の電極を作製しており、サンプルは金線によってその電極にマウントされている。さらに電極にはホルマル線が半田付けしてある。ホルマル線はプラグ内部を通り、下部固定ナットの中心部をつき抜け、ロッドに接続されている。プラグ内部とプラグ上部はスタイキャスト 2850-FT によって固められていて圧が抜けないようにしている。

さらにスタイキャスト 2850-FT で固める部分のホルマル線は先ほど高温誘電率測定の章で述べた Ag ペースト DOTITE (D-753) によってコーティングしてある（図 3-3-3）。白金抵抗温度計は圧力セルの外殻部分にテープによって密着させ、なるべくサンプルとの温度差が無いようにした。

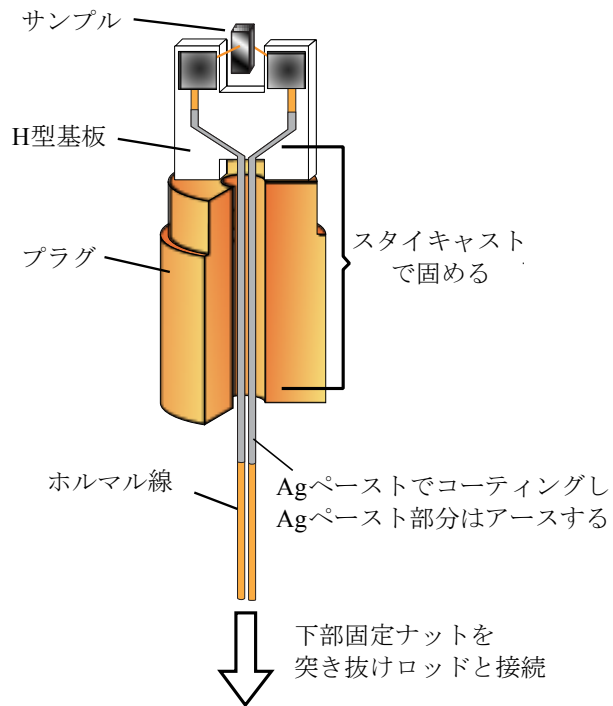


図 3-3-2 プラグの構造

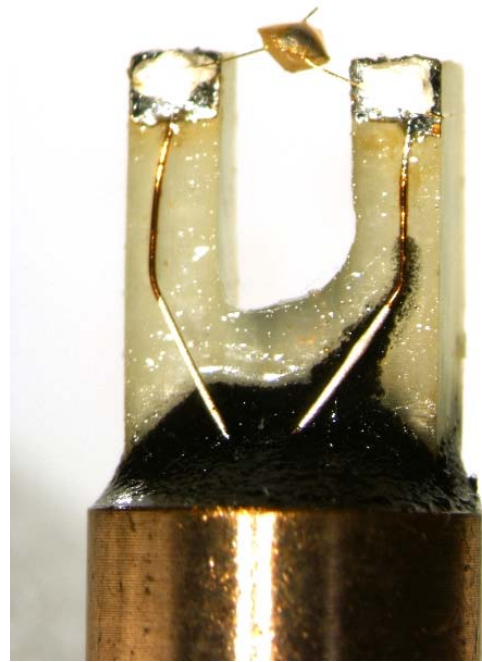


図 3-3-3 サンプリングの様子



図 3-3-4 圧力下誘電率測定用ロッド

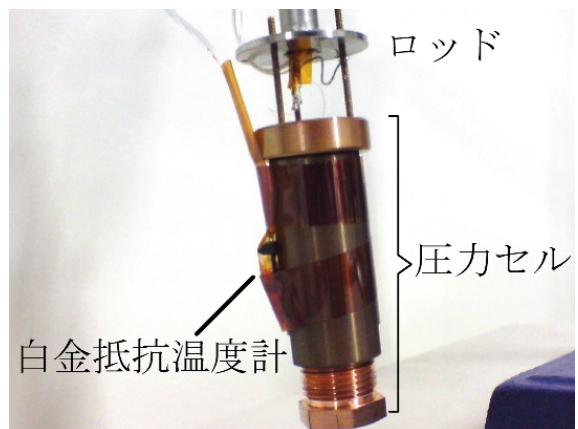


図 3-3-5 圧力セルとロッドの接続

四角酸の圧力下誘電率測定

まずホルマル線のプラグを通る部分を Ag ペーストによってコーティングしている場合としていない場合について結果を示す (図 3-3-6)。コーティングすることによって浮遊容量がよく取り除かれていることがわかる。

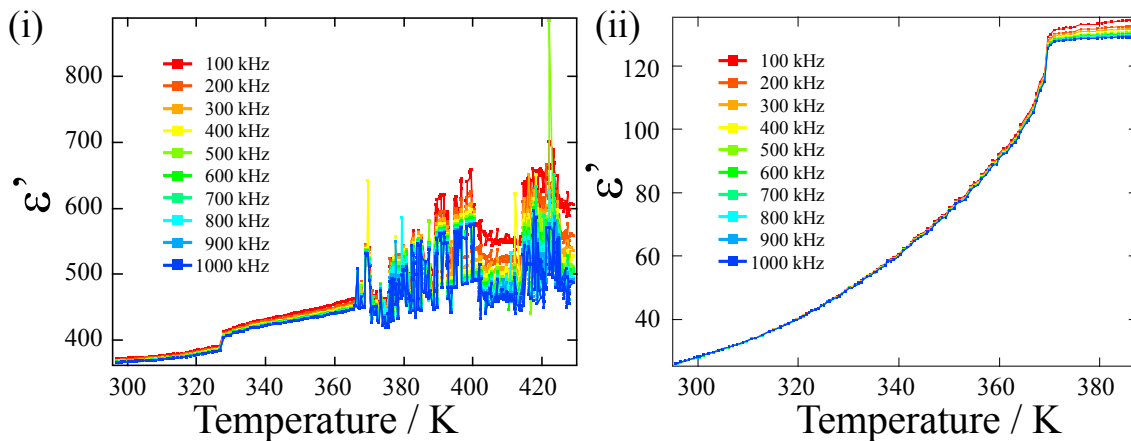


図 3-3-6 四角酸の誘電率の温度依存性

(i)コーティングしていないプラグでの測定、(ii)コーティングしているプラグでの測定

次に圧力を印加したときの誘電率測定の結果を示す。

四角酸は圧力によって相転移が低温側に移動することが知られている^[2]。

$$T_c = 374.5 - 105.6P$$

P : 圧力[GPa]

そこで圧力を 144.4 MPa ($-105.6 \text{ [K/GPa]} \times 0.1444 \text{ [GPa]} = 15.25 \text{ [K]}$) 印加して測定したところ相転移が 15.6 K 程度低温側にシフトした。この転移温度変化は論文の値とよく一致しており、圧力下誘電率測定に成功したことが明らかとなった。

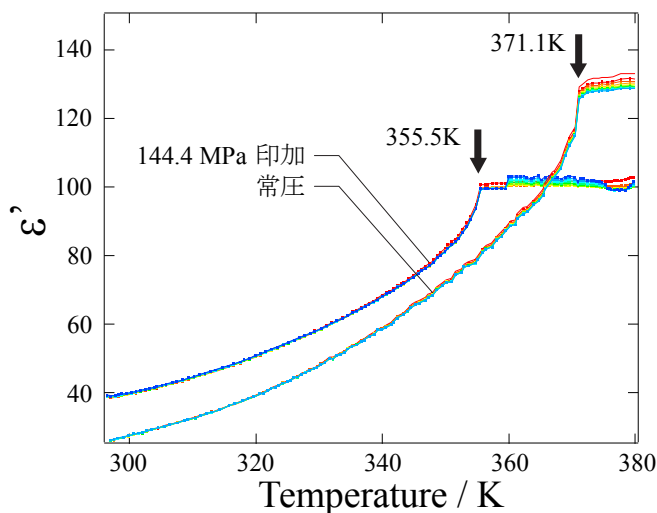


図 3-3-7 四角酸の誘電率の圧力効果

3-4 まとめ

酸素窒素間距離 $r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ と水素結合ネットワークや π スタックなどの分子間相互作用による次元性とプロトン移動現象の関係についてより詳細な知見を得ることを目的として室温以上での誘電率測定と圧力下での誘電率測定の立ち上げを目指した。

標準サンプルとして四角酸を用いて測定を行ったところ、室温以上（470K 程度まで）において高温誘電率測定が可能となり、プロトン移動による動的緩和過程を観察することに成功した。さらに、Ag ペーストでコーティングした自作の同軸ケーブルを用い圧力セル内での浮遊容量を除くことによって圧力下誘電率を測定することが可能になった。この結果、四角酸の常誘電相転移温度の圧力変化を観測することができた。

このような測定手法の開発により水素結合系誘電体の酸素窒素間距離や分子間相互作用による次元性とプロトン移動現象の関係についてより詳細な知見が得られるようになるばかりでなく、高温、圧力下の環境での物性測定へ応用できるものと期待される。

参考文献

1. D. Semmigsen, J. Feder, *Solid State Commun.*, 15, 1369 (1974).
F. J. Hollander, D. Semmigsen, T. K. Koezle, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4825 (1977).
2. G. A. Samara, D. Semingsen *J. Chem. Phys.* **71**(3), 1401 (1979).

第四章 まとめ

プロトンドナーとアクセプターからなる二成分系有機誘電体は、分子間の水素結合の変化が分子間の π 電子相互作用および分子内の π 電子の組み換え（互変異性）とカップルしており「分子の自由度」を利用した分子性物質ならではの特徴をもつ誘電体として最近注目されている。

そこで本研究ではプロトンの協動的なプロトン移動系の導出を目的として、水素結合ネットワークを持つ二成分系有機誘電体の作製を目指した。さらにそのプロトン運動機構の解明を行うことによって協動的なプロトン移動を引き出すための鍵となる要素の知見を得ることも目的として研究を行った。

第二章ではプロトンドナーである酸とプロトンアクセプターである塩基による二成分の分子を、 pK_a や立体障害などを考慮して設計し組み合わせることによって物質開発を行った。その結果、一次元鎖水素結合を有する新規有機誘電体[4,6-dmpH][Hxa] ($xa = ca, ia, ba, ia$) の作製に成功し、準安定状態にある[4,6-dmpH][Hca]においてプロトン移動によると考えられる周波数依存したピークを観測した。

[4,6-dmpH][Hca]の誘電緩和過程を評価するために Cole-Cole プロットを描いたところ、単純な単一緩和ではないことがわかり、その誘電損失は低周波側に大きな吸収が見られた。これは水素結合の一次元性に起因するものと考えることができ、一次元水素結合ネットワーク内でキंकとしての二価の陽イオン $4,6\text{-dmpH}_2^+$ が存在することによってキंक周辺のポテンシャルが不安定化されることによりプロトン移動が誘起されたと解釈することができた。そしてこの誘電応答機構の解明を通して [4,6-dmpH][Hca]の水素結合内の酸素-窒素原子間距離 $r_{[4,6\text{-dmpH}][\text{Hca}]}(\text{N-H}\dots\text{O}) = 2.704 \text{ \AA}$ が一次元水素結合系誘電体内でプロトン移動が起こりうる臨界の距離に非常に近い値であることがわかった。

さらに第三章ではプロトンドナーとアクセプター間の酸素-窒素間距離 $r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ や π スタックなどによる分子間相互作用による次元性がプロトン移動現象の協同性にどのような役割を果たしているのかをより詳細に調査する目的で高温下、圧力下での誘電率測定の上り上げを行った。

高温誘電率測定では一般的に使われている銅線の耐熱温度が 450 K であったのに対し、ニッケル線とカプトンを用いた同軸ケーブルなど高温に耐えられる材料を厳選して測定ロッドを作製した。その結果 470 K 程度まで四角酸の誘電率測定が可能になり、高温で四角酸のプロトンによる緩和過程を観測することに成功した。

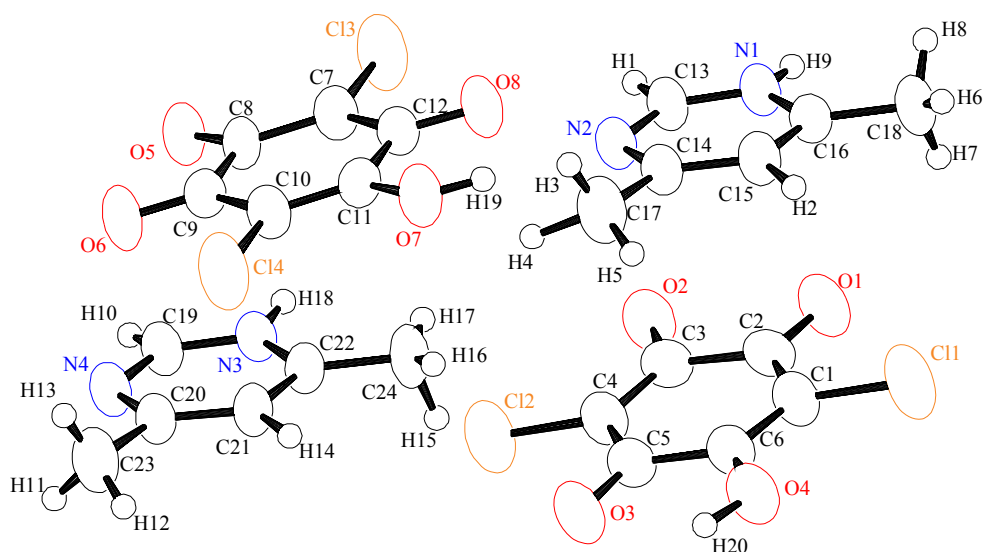
圧力下での誘電率測定はホルマル線に Ag ペーストをコーティングした自作の同軸ケーブルを用いることによって、圧力セル内で誘電率を測定するとき障害となる浮遊容量を除くことに成功し、その結果四角酸の常誘電相転移温度の圧力変化を観測することに成功した。

本研究を通して水素結合系誘電体のプロトン移動現象に水素結合内の酸素窒素間距離 $r(\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O})$ と水素結合ネットワークや π スタックなどによる次元性が重要な役

割を果たしていることが明らかになった。このような分子間相互作用は多様な分子性物質の開発を行うことで制御することが可能である。そのような分子間相互作用の構築に着眼した分子設計によって本研究ではプロトン移動現象を引き出すことに成功し、今後も物性発現を目指す上で有用な指針となるであろう。またプロトン移動を検出するプローブとして様々な環境下で誘電率測定を行えるようになったことは、 pK_a や立体障害など様々な要因が複雑に絡みあって起きるプロトン移動現象を解明する上で様々な知見をもたらすことが期待される。

付録

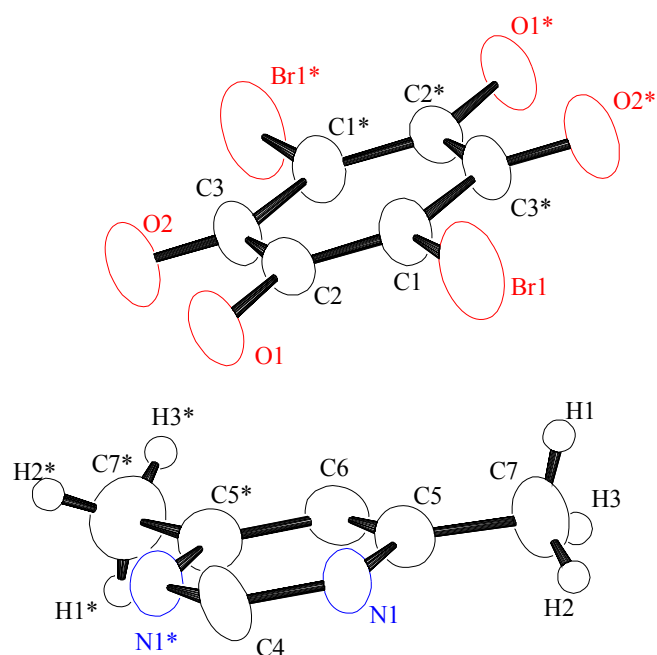
表 1 [4,6-dmpH][Hca]の原子座標



atom	x	y	z	B _{eq}
Cl(1)	-0.1121(2)	0.71315(5)	0.90770(10)	6.37(3)
Cl(2)	0.1313(2)	0.53370(5)	0.61543(10)	6.10(3)
Cl(3)	0.3278(2)	0.28341(5)	0.86577(10)	6.41(3)
Cl(4)	0.6510(2)	0.46463(5)	0.60953(11)	6.75(3)
O(1)	-0.1234(4)	0.58686(12)	0.9147(2)	5.11(8)
O(2)	-0.0187(4)	0.50818(12)	0.7994(2)	4.96(7)
O(3)	0.1411(4)	0.66161(12)	0.6111(2)	4.81(7)
O(4)	0.0405(4)	0.73828(11)	0.7287(2)	4.82(7)
O(5)	0.4897(4)	0.25977(11)	0.6860(2)	4.53(7)
O(6)	0.6348(4)	0.33907(12)	0.5882(2)	5.12(8)
O(7)	0.4830(4)	0.48799(11)	0.7835(2)	4.78(7)
O(8)	0.3487(4)	0.41056(12)	0.8859(2)	4.83(7)
N(1)	0.1804(4)	0.53924(13)	1.0635(2)	3.52(7)
N(2)	0.3447(4)	0.54114(13)	0.9398(2)	3.62(7)
N(3)	0.1537(4)	0.28927(12)	0.5511(2)	3.36(7)
N(4)	0.3205(4)	0.29055(13)	0.4270(2)	3.69(7)
C(1)	-0.0458(5)	0.66567(16)	0.8268(2)	4.05(9)
C(2)	-0.0633(5)	0.60476(17)	0.8458(2)	3.82(9)
C(3)	-0.0021(5)	0.56015(16)	0.7770(2)	3.74(9)
C(4)	0.0661(5)	0.58065(17)	0.6979(2)	4.01(9)
C(5)	0.0819(5)	0.64041(16)	0.6803(2)	3.65(9)
C(6)	0.0249(5)	0.68324(17)	0.7490(2)	3.73(9)

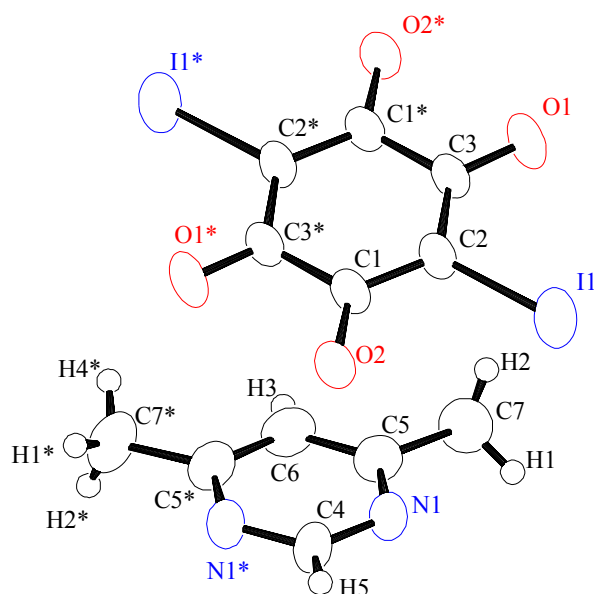
C(7)	0.4161(5)	0.33129(17)	0.7934(2)	3.97(9)
C(8)	0.4876(5)	0.31119(16)	0.7145(2)	3.63(9)
C(9)	0.5679(5)	0.35570(17)	0.6557(2)	3.74(9)
C(10)	0.5618(5)	0.41651(17)	0.6804(2)	4.05(9)
C(11)	0.4886(5)	0.43329(17)	0.7564(2)	3.83(9)
C(12)	0.4108(5)	0.39058(16)	0.8176(2)	3.70(9)
C(13)	0.2605(4)	0.51406(18)	0.9989(2)	3.70(10)
C(14)	0.3522(5)	0.59959(17)	0.9475(2)	3.51(8)
C(15)	0.2674(4)	0.62830(18)	1.0128(2)	3.73(10)
C(16)	0.1772(5)	0.59784(16)	1.0717(2)	3.43(8)
C(17)	0.4556(6)	0.62967(19)	0.8837(3)	5.27(12)
C(18)	0.0768(6)	0.62341(18)	1.1423(3)	4.70(11)
C(19)	0.2374(4)	0.26338(18)	0.4873(2)	3.66(10)
C(20)	0.3242(5)	0.34860(16)	0.4321(2)	3.52(8)
C(21)	0.2367(4)	0.37748(18)	0.4951(2)	3.52(9)
C(22)	0.1490(5)	0.34740(16)	0.5558(2)	3.28(8)
C(23)	0.4260(6)	0.37860(17)	0.3671(3)	5.05(12)
C(24)	0.0488(6)	0.37393(17)	0.6252(3)	4.40(10)
H(1)	0.2571	0.4716	0.9949	4.59
H(2)	0.2637	0.6734	1.0109	4.62
H(3)	0.5704	0.6298	0.9056	6.65
H(4)	0.4674	0.5978	0.8196	6.66
H(5)	0.4234	0.6677	0.8656	6.64
H(6)	0.1134	0.6597	1.1634	5.83
H(7)	-0.0346	0.6217	1.1094	5.84
H(8)	0.1024	0.5997	1.2014	5.83
H(9)	0.1217	0.5200	1.0987	4.38
H(10)	0.2243	0.2216	0.4773	4.54
H(11)	0.3946	0.3561	0.3089	6.39
H(12)	0.3826	0.4111	0.3449	6.37
H(13)	0.5376	0.3781	0.3889	6.38
H(14)	0.2322	0.4222	0.4970	4.38
H(15)	-0.0731	0.3772	0.5862	5.56
H(16)	0.0819	0.4142	0.6352	5.56
H(17)	0.0199	0.3452	0.6612	5.56
H(18)	0.1106	0.2662	0.5935	4.17
H(19)	0.4228	0.4970	0.8322	5.96
H(20)	0.0979	0.7495	0.6767	6.02

表 2 [4,6-dmpH][Hba]の原子座標



atom	x	y	z	B _{eq}	occupancy
Br(1)	0.62830(7)	0.56109(8)	0.68154(13)	5.83(3)	
O(1)	0.8063(3)	0.5294(4)	0.5020(6)	4.01(11)	
O(2)	0.8972(4)	0.6833(5)	0.3536(7)	4.75(13)	
N(1)	0.9419(4)	0.5709(4)	0.8357(6)	3.08(11)	
C(1)	0.6985(5)	0.6647(5)	0.5760(8)	3.34(14)	
C(2)	0.7753(4)	0.6314(5)	0.5031(8)	3.00(13)	
C(3)	0.8306(4)	0.7177(5)	0.4187(8)	3.12(14)	
C(4)	1.0000	0.5160(7)	0.7500	3.4(2)	1/2
C(5)	0.9402(5)	0.6856(5)	0.8371(8)	3.51(15)	
C(6)	1.0000	0.7464(7)	0.7500	3.32(19)	1/2
C(7)	0.8761(6)	0.7407(7)	0.9378(10)	5.1(2)	
H(1)	0.8104	0.7518	0.8832	6.24	
H(2)	0.8737	0.6931	1.0252	6.24	
H(3)	0.9043	0.8117	0.9722	6.25	

表 3 [4,6-dmpH][Hia]の原子座標



atom	x	y	z	B _{eq}	occupancy
I(1)	0.85811(3)	0.04878(4)	-0.21190(6)	4.987(18)	
O(1)	0.8987(3)	0.3076(4)	-0.1450(5)	4.56(9)	
O(2)	0.6776(3)	0.0388(3)	-0.0166(5)	3.77(8)	
N(1)	0.5549(3)	0.0576(3)	-0.3400(5)	3.41(9)	
C(1)	0.7159(3)	0.1371(4)	-0.0122(6)	3.03(8)	
C(2)	0.7936(3)	0.1638(4)	-0.0849(6)	3.16(8)	
C(3)	0.8306(3)	0.2754(4)	-0.0798(5)	3.09(8)	
C(4)	0.5000	0.0055(6)	-0.25	3.52(13)	1/2
C(5)	0.5558(4)	0.1686(4)	-0.3430(6)	3.76(10)	
C(6)	0.5000	0.2265(6)	-0.25	4.15(17)	1/2
C(7)	0.6194(6)	0.2228(5)	-0.4460(8)	5.01(15)	
H(1)	0.6246	0.1753	-0.5299	6.15	
H(2)	0.6818	0.2351	-0.3928	6.15	
H(3)	0.5000	0.275(10)	-0.25	4.0(24)	1/2
H(4)	0.5921	0.2920	-0.4807	6.15	
H(5)	0.5000	-0.062	-0.25	4.023	1/2

謝辞

大学院に入学してからの2年間の研究と生活はとても多くの人たちに支えられ、自分ひとりでは成し遂げられないものでした。

全くの門外漢であった私が「何か新しいものを作りたい」という大雑把な志で入学したのにもかかわらず、素晴らしい研究テーマを与えてくださり、そして指導していただいた森初果准教授に心より感謝いたします。

そして実験から文章の書き方まで非常に多くの時間と労力を割いて教えて下さった高橋一志助教に感謝いたします。何故研究をするのか、何をしたいのか、そんな基本的で根本的なことを問われ、そして悩んだことは今後の人生の糧になると思います。ありがとうございました。

東京大学物性研究所において測定でお世話になった方々に感謝をいたします。X線測定室の山浦淳一助教にはX線構造解析の際に大変お世話になりました。物質設計評価施設上田寛研究室の植田浩明助教、儀部正彦氏にはDTA-TG、DSCの測定の際に大変お世話になりました。

森研究室のメンバーには研究の議論から世間話までいろんなお話をさせていただきました。一番身近な研究者として、そして尊敬できる先輩として見本をみせてくれた市川俊氏と河野謙太郎氏。いろいろな実験でわからないことを教えていただいた吉兼芙美子氏、森中直紀氏。とても優秀な新関彰一氏、新関君が同じ学年にいたからこそ成長できたと思うことが多くあります。そして毎日一緒にご飯を食べて話相手になってくれた優秀な後輩の浅野知徳氏、佐藤哲也氏、森英一氏。みんながいたからこそ森研究室での2年間を充実して過ごすことができました。ありがとうございました。そして実際にお会いしたことはないのですが、研究テーマの先輩である鈴木秀明氏。氏が残してくれたプログラムや実験試料は研究に無くてはならないものでした。ありがとうございました。

そして最後になりましたが生活から研究まで精神面、経済面で支えてくれた両親に感謝します。病気で倒れ、喋れない状態であるにもかかわらず、ペンをとって紙に「大学に行け、研究をしろ」と書いてくれた瞬間は忘れることができません。両親の支えなくしては過ごせない2年間でした。本当にありがとうございました。

2009年1月 大知 弘典