

三元系固溶体 $\text{dabcoH}^+(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ の構造と誘電特性

(山口大院創成科学¹・東北大院工²・東北大多元研³)

○大石 優希¹・三部 宏平²・鈴木 敦子¹・芥川 智行^{2,3}・綱島 亮¹

Crystal Structure and Dielectric Property of Ternary Solid Solution $\text{dabcoH}^+(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

(¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,

²Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³IMRAM, Tohoku University)

○Yuki Ohishi,¹ Kohei Sambe,² Atsuko Masuya-Suzuki,¹ Tomoyuki Akutagawa,^{2,3}
Ryo Tsunashima¹

DabcoH^+ forms one-dimensional chain and its polarization order is governed by counter anions. We have previously reported changes in hydrogen bond and phase transition behavior of binary halide solid solutions. In this study, we investigated ternary solid solutions by Cl^- , Br^- , and I^- to understand an effect by mixing halides on polarization order and phase transition behavior.

Keywords : Halide Solid Solution; Conductivity; Dielectricity; Structural Analysis; Molecular Crystal

DabcoH^+ は水素結合性の一次元鎖を形成し、プロトン変位による強誘電性を示す。対アニオンは水素結合鎖間に生じた間隙を占め、その半径、分極率、対称性が温度依存性と分極秩序に強い影響を与える。これら水素結合型強誘電体の知見を深め、物性の精密制御や新規相の創出につなげる目的から我々はこれまで、ハロゲン化物イオンの二元系固溶体に着目し、混合するイオン種や比の制御が水素結合や相転移挙動の変化を誘起できることを明らかにしてきた。本研究では、新たに三元系 $\text{dabcoH}^+(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ について、固溶化による構造や相転移挙動、誘電特性の変化を調査し、 dabco 一次元鎖系におけるハライド固溶化が与える影響の理解を進めたので報告する。

固溶体は $\text{dabco} : \text{HCl} : \text{HBr} : \text{HI}$ を 3 : 1 : 1 : 1 の割合で調整した混合溶液を数日間、溶媒蒸発させ、無色針状結晶を得た。元素分析と SEM-EDS から組成と均一性を評価し、 $\text{dabcoH}^+(\text{Cl}_{0.325}, \text{Br}_{0.175}, \text{I}_{0.50})$ と決定した。単結晶 X 線構造解析から評価した結晶構造(112 K)のパッキング図を **Fig. 1** に示す。端成分や二元系とは異なり、 Cl^- と Br^- は占有率 0.65 : 0.35 で同一サイトを占め、2 つの dabcoH^+ 分子と相互作用したイオン対を形成し、 I^- は c 軸方向に一次元配列していた。単結晶を用いて複素誘電率の温度依存性の異方性を評価したところ、300 K 付近に c 軸方向のみ誘電異常がみられ、 I^- の高い運動状態が示唆された。発表では、固溶体 $\text{dabcoH}^+(\text{Cl}_{0.325}, \text{Br}_{0.175}, \text{I}_{0.50})$ の構造の温度依存性や誘電特性について相転移挙動と併せて詳細な議論を行う。

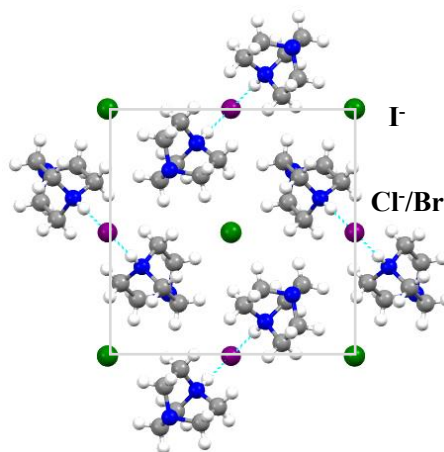


Fig. 1 Crystal structure viewed from ac plane