

(様式第5号)

温度可変粉末 X 線構造解析を用いた極性結晶における相転移挙動 の解明

Investigation of phase transition behaviors for polar crystals using variable
temperature powder X-ray diffraction measurements

柳澤純一¹・岩井優大¹・大谷亮²

Junichi Yanagisawa¹, Yudai Iwai¹, Ryo Ohtani²

¹九州大学大学院理学府化学専攻・²九州大学理学研究院化学部門

¹Department of Chemistry, Graduate of Science, Kyushu University, ²Department
of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本申請課題では、温度可変粉末 X 線回折測定を通して、複数の相転移挙動を示す極性結晶 $(\text{NEt}_4)_2[\text{MN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$: **1**, $\text{M} = \text{Re}$; **2**) の構造と極性の相関を調査することを目的とした。**1** および **2** の粉末 X 線回折パターンの温度依存測定から、昇温過程における対称性の上昇に伴った回折ピークの変化が観測された。これは、カチオンの秩序—無秩序転移によって引き起こされたと考えられる。現在、構造相転移の観測に成功したのみであり、今後は Rietveld 解析や温度可変 SHG 測定を行うことで構造と極性の相関を調査する予定である。

(English)

In this work, we aimed to investigate relationships between structure and polarity for polar crystals $(\text{NEt}_4)_2[\text{MN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$: **1**, $\text{M} = \text{Re}$; **2**) from VT-PXRD measurement. PXRD patterns for **1** and **2** revealed that high symmetric structure changes occur with increasing temperature. These results suggest that order-disorder phase transition occurs due to the motion of NEt_4 cation. In future work, we will investigate the polarity for **1** and **2** from Rietveld analysis and VT-SHG measurement.

2. 背景と目的

申請者はこれまでに、非対称錯体分子 $[\text{MN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) とテトラエチルアンモニウムカチオンを組み合わせることで得られる $(\text{NEt}_4)_2[\text{MN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$: **1**, $\text{M} = \text{Re}$; **2**) の合成に成功している。単結晶 X 線構造解析の結果から、**1** および **2** は、カチオンまたはアニオンの配列により自発分極を有する極性結晶であることを明らかにしている。示差走査熱量 (DSC) 測定を行ったところ、複数の相転移ピークが観測された。このことから、**1** ならびに **2** は、カチオンの秩序—無秩序転移に起因した構造相転移を起こすことが示唆されたが、その詳細については不明であった。そのため本申請では、温度可変粉末 X 線回折測定を行うことで、カチオンおよびアニオンの集積、分子運動に基づいた構造相転移挙動の解明を目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

1 および **2** の構造評価は、Hilgenberg 社製の X 線結晶解析用キャピラリー (材質: ポロシリケートガラス、長さ: 20 mm、内径: 0.3 mm) に粉末サンプルを封入し、BL-15 の粉末 X 線回折装置を用いて実施した。二次元半導体検出器を 2 θ 走査し、2 θ 角度範囲は 2°~57° の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 300-500K の範囲で行い、露光 30 second で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて較正し、 $\lambda = 1.08\text{\AA}$ とした。**1** および **2** は、DSC測定の結果から複数の相転移ピークが確認されているため、DSC測定で観測された温度領域で構造変化が起きるかどう点に着目しながら実験を行った。

4. 実験結果と考察

300 K における PXRD パターンから、**1** および **2** はこの温度において極性構造を持つことが確認された。**1** について、390K において脱水に伴う回折パターンの変化が確認された。昇温過程において、対称性の上昇に伴う回折ピークの変化が観測された。これはカチオンのディスオーダーによるものと予想される。また、降温過程において、昇温過程に見られた回折パターンとそれぞれ一致したことから、**1** における構造相転移は可逆的であることが示唆された。続いて **2** について、**1** と同様に、昇温過程では対称性の上昇に伴う回折ピークの変化が確認されたが、500K において融解に起因した回折ピークの消失が観測された。降温過程では、再び回折ピークの回復が見られたが、330K における回折パターンが 300K における回折パターンと大きく異なることから、**2** における構造相転移は不可逆的であることが示唆された。これは、**2** は単核錯体である **1** とは異なり、シアノ架橋型の三核錯体であるため、温度上昇によって架橋が切断され、単核錯体に構造変化したためであると予想される。

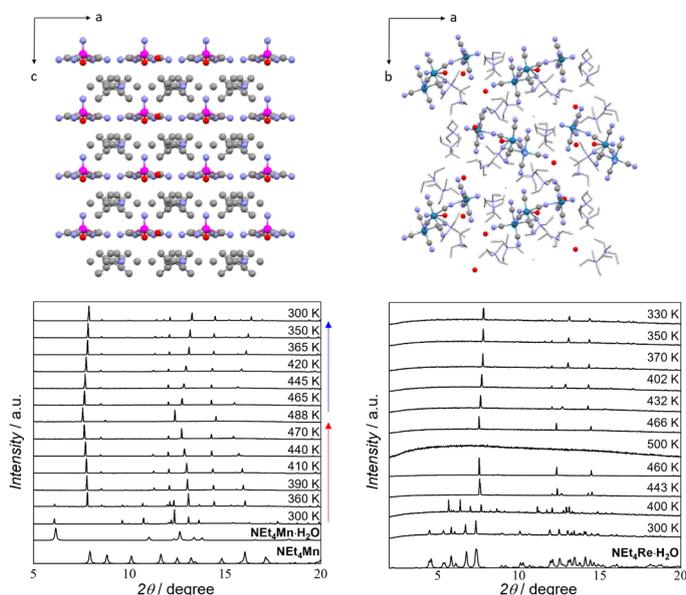


Fig 1. **1** (左) および **2** (右) の結晶構造および温度可変粉末 X 線回折パターン

単核錯体に構造変化したためであると予想される。

5. 今後の課題

本申請課題の実施により、**1** および **2** の複数の構造相転移の観測に成功したが、現状では構造解析までは至っていない。そのため今後は Rietveld 解析を行うことで、構造と極性の詳細な相関を検討していく必要がある。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今後執筆予定

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

極性、相転移

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期:

2023年 3月)