連載講座

中性子回折の基礎と応用（応用1）

中性子回折および X 線回折による水素結合型誘電体の構造解析

鬼柳亮嗣

東北大学多元物質科学研究所

980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

中性子と X 線を相補的に利用して、水素結合型誘電体である 5-R-9-ヒドロキシフェナレノン (R = メチル基, 臭素; MeHPLN, BrHPLN) の研究を行った。中性子回折データからは原子核分布, X 線回折からは電子分布を求めることができる。水素結合中の水素原子の原子核分布と電子分布を比較すると, 二つの分布の重心が一致していないことが明らかになり, そこに局所的な分極が発生していることがわかった。その大きさは典型的な強誘電体である BaTiO₃ の分極と同程度であった。室温においては, 水素原子が無秩序状態であることにより, この分極は方向に関して無秩序な状態にある。低温で実現する MeHPLN の反強誘電性は, 水素原子の秩序化に伴う局所的な分極の反強誘電的な秩序化に起因することが明らかとなった。一方, BrHPLN では, 二つにわかれた電子・原子核分布となり, 水素原子の秩序化は観測されなかった。これは, 水素結合中の水素原子がトンネリング状態にあることを示唆している。

MeHPLN と BrHPLN の相転移を, 実験的に求められたパラメータのみを用いて, トンネリングモデルに基づき検証すると, それぞれの相図を非常に良く再現できることが示された。つまり, これらの物質の相転移はトンネリングモデルで説明できることが明らかとなった。

Key Words : single crystal neutron diffractometry, single crystal X ray diffractometry, single crystal structure analysis, hydrogen bond, isotope effect

1. はじめに

1.1 中性子と X 線

構造解析を行う際に, 目的に応じて中性子と X 線を使い分けることは昔からよく行われてきた。一般的に, 金属等の重い元素を見るには X 線, 水素等の軽い元素を調べるには中性子が用いられている。これは, 中性子と X 線の元素に対する感度の違いに起因する。X 線の元素に対する感度は, その元素の持つ電子の数, つまり原子番号に比例する。このため原子番号の大きな元素ほど X 線を強く散乱する。それゆえ, 重元素を調べるためには X 線がよく用いられてきた。一方, 中性子の元素に対する感度は原子番号とは無関係であり, どの元素に対しても同程度の散乱を受ける。したがって, 重元素と

軽元素が共存する物質の軽元素を見るには, 中性子の方が有利とされている。

これらの特徴を活かした, 中性子と X 線を同時に用いた構造解析も昔から数多く行われている。例えば, 分子骨格や物質中の重原子の位置は X 線で決定し, 水素などの軽元素は, 中性子データを用いて精密化するというものである。このような中性子と X 線の使い方は, 共に同じもの (原子) を見ているが, 見え方が違うという立場に立ったものと理解できる。

一方で, 中性子と X 線はそもそも見ているものが違うということもできる。X 線は物質中の電子と相互作用を起こすのに対し, 中性子は物質中の原子核と相互作用を起こす (核散乱の場合)。つまり, 中性子構造解析からは原子核分布に関する情報を, X 線構造解析からは電子

分布に関する情報を得ることができる。原子核・電子分布は、それぞれ正の電荷分布、負の電荷分布に対応するので、二つの分布を比較することにより、物質内部に存在する電荷の偏り、つまり分極を直接観測することが可能となると考えられる。ここでは、このような立場から行った水素結合型誘電体の研究を紹介する。

1.2 水素結合型誘電体の同位元素効果

水素結合は、生体や化学の分野に最もよく登場する結合形態の一つであり、様々な興味深い現象を引き起こしている立役者でもある。水素結合を内部に含む誘電体に見られる同位元素効果もその一つである。これは、水素結合中の水素を重水素で置換すると、強誘電あるいは反強誘電相転移温度が大きく変化するというものであり、代表的な物質である KDP (KH_2PO_4) をはじめとして、相転移温度の変化が約 100 K になる物質が多数ある。

水素原子と重水素原子は共に価電子を一つ持ち、化学的性質はほぼ同じである。そこで、同位元素効果の起源は、二つの元素の量子的な性質の違いにあるとして提唱されたのが Blinc や Tokunaga と Matsubara らによるプロトントンネルモデルであった^{1), 2)}。この理論は現象をよく説明し、かつ非常にきれいであったため広く受け入れられた。しかし、プロトンのトンネル状態を裏付ける実験的証拠は観測されなかった。一方で、幾何学的同位元素効果と呼ばれる考え方が Ichikawa により提唱された^{3) - 10)}。Ichikawa は、水素結合系物質の構造データを整理し、相転移温度と水素結合間距離 R_{00} が線形関係にあることを見いだした。したがって、相転移温度の変化は、水素種の変化に伴う R_{00} の変化が引き起こしていると考えた。つまり、水素結合型誘電体の同位元素効果に対して、 R_{00} が重要なパラメータとなっているということである。

水素結合を考えるとときには、そのネットワークの次元性が重要となる。KDP のように水素

結合のネットワークが 3 次元的に複雑に繋がっているものもあれば、KHS ($\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) のように水素結合が SO_4 ダイマー内に閉じていて、ネットワークを作らない 0 次元系と呼ばれるものもある。当然、次元性の低い水素結合の方が単純であり、水素結合自体の性質を調べるのには有利である。しかし、これまでの研究により、KHS では温度により水素結合長が変化してしまうことがわかっている¹¹⁾。したがって、水素結合自体の性質を明瞭にするためには、0 次元系でかつ水素結合長が温度や重水素置換に対して変化しない物質での研究が望まれる。

ここで紹介する物質は、5-R-9-ヒドロキシフェナレノン ($\text{R} = \text{メチル基, 臭素}$) と呼ばれる物質であり、孤立水素結合系 (0 次元系) 物質に分類される。以下では、 $\text{R} = \text{メチル基}$ の物質を MeHPLN, $\text{R} = \text{臭素原子}$ の物質を BrHPLN と略す。この物質の水素結合は、炭素原子からなる固い分子骨格内に存在するため、温度変化や重水素化に対して強いと期待される^{12), 13)}。MeHPLN は、水素結合中に水素原子を含む H 体 (h-MeHPLN) も重水素を含む D 体 (d-MeHPLN) も約 42 K で、常誘電相から反強誘電相に相転移することが、誘電率の測定によりわかっている¹⁴⁾。一方、BrHPLN は H 体 (h-BrHPLN) には相転移が無いのに対し、D 体 (d-BrHPLN) は相転移を起こす重水素化誘起相転移という極端な同位元素効果を示す^{15) - 17)}。図 1 に、MeHPLN 及び BrHPLN の温度と水素-重水素濃度に対する相図を示す。図 1 で、N は高温の常誘電整合相、C は低温の反強誘電整合相、IC は反強誘電不整合相を表している。興味深いのは、MeHPLN も BrHPLN も電気的に中性な分子であるにも関わらず、誘電的性質を持つことである。どのように分極が発生し反強誘電性を示すのか、また、その分極の発生に水素結合がどう関わっているのか、全くわかっていない。そこで、「分極の起源」「水素結合との関わり」「同位元素効果のメカニズム」に焦点を当て、中性子と X 線を同時に用いた h-MeHPLN

図1 MeHPLNとBrHPLNの水素-重水素濃度と温度に対する相図。Nは常誘電整合相，Cは反強誘電整合相，ICは反強誘電不整合相を示す。挿入図は，それぞれの分子構造の模式図である

とh-BrHPLNの構造研究を行った。

2. 実験

2・1 中性子単結晶回折実験

実験に用いたh-MeHPLNとh-BrHPLNの単結晶は溶液蒸発法により作成した。実験に用いた試料サイズは約 $1.0 \times 1.0 \times 8.0 \text{ mm}^3$ である。実験は，日本原子力研究開発機構東海研究開発センターJRR-3Mのサーマルガイドに設置してある中性子4軸回折計FONDERを用いて行った^{18) - 20)}。中性子はモノクロメータにより0.15 nmや0.124 nmの波長に単色化されたものを使用した。FONDERは0次元 ^3He カウンタを搭載しており，最大散乱角 156° までを測定することが可能である。測定はHeガス冷凍機を用いて，室温から当時の最低到達温度（ $\sim 8 \text{ K}$ ）まで行った。なお，現在のFONDERには最低到達温度2.3 Kの冷凍機，最高到達温度700 Kの高温炉などいくつかの周辺装置が用意されている。

2・2 X線単結晶回折実験

X線実験に用いた試料も上記同様に溶液蒸発

法で作成し，サイズは約 $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$ であった。実験は，東北大学多元物質科学研究所，野田研究室のオフセンター型(511.1/424)4軸回折計で行った。X線ターゲットにはモリブデンを使用し，出力50 kV $\times$ 60 mAで運転した。この装置ではモノクロメータを使用せずに，微小点フィラメントを用いモリブデンの特性線0.071 nmをフィルタを通して使用している。そのため分解能は 0.02° と非常に高い。測定は中性子実験同様にHeガス冷凍機を使用し室温から低温（ $\sim 20 \text{ K}$ ）で行った。なお，現在では7 Kでの4軸回折実験が可能である。

3. 構造解析

3・1 h-MeHPLNの構造解析

3・1・1 常誘電相

h-MeHPLNは，常誘電相では単斜晶系の空間群 $C2/c$ ($z=4$)に属する¹²⁾。X線実験により得られた300 Kでの格子定数は $a=1.2191(1) \text{ nm}$ ， $b=1.1150(1) \text{ nm}$ ， $c=0.7311(1) \text{ nm}$ ， $\beta=95.12(1)$ である。図2に常誘電相でのh-MeHPLNの結晶構造図を示す。中性子及びX線回折実験より得られたブラッグ反射強度データを用いて，最小二乗法及びマキシマムエントロピー法(MEM)により構造解析及び原子核，電子密度分布解析を行った。最小二乗解析には構造解析ソフトRADIELを²¹⁾，MEM解析にはENIGMAやPRIMAを用いた^{22), 23)}。

最小二乗解析により得られた構造を詳しくみると，水素原子を含む結合では，中性子データから得られた結合距離の方が，X線から得られた結合距離よりも長い傾向にあることがわかった。例えば，分子骨格中の炭素-水素(C-H)結合部分の電子・核密度図を図3に示す。水素原子の電子分布が，原子核の位置よりも炭素側へ寄っていることがわかる。これが結合長に違いが見られた原因であり，C-H結合の共有結合性により，水素原子の電子が炭素側に引かれていると理解できる。このような電子分布と原子核分布の違いは，水素結合中の水素原子に特

図2 MeHPLNの常誘電相での結晶構造模式図 ($z < 0.5$)

図3 h-MeHPLN分子骨格中の炭素-水素 (C-H) 結合部分の電子・原子核分布

に顕著にみることができる。図4に示したように、水素結合中の水素原子の電子・核密度分布は、水素結合の中心を挟む二つの位置に極大を持つが、電子分布と原子核分布の極大の位置は一致していない。つまり、水素結合中に局所的な電子分極が存在していることを示している。ここで、電子分布の中心と原子核分布の中心から、局所的な電気分極を計算することができる。得られた値は、典型的な強誘電体であるBaTiO₃の電気分極と同程度という大きなものであった。このような測定ができるのも、X線と中性子を相補的に用いたからである。

水素原子は水素結合中の二つの等価な位置に存在し(無秩序状態)、それぞれの位置で電子分極の向きが反対になるため、この電子分極の

図4 h-MeHPLNの50 Kでの水素結合中の電子・原子核分布

方向も無秩序な状態にある。また、分子の末端に位置するメチル基の水素原子も無秩序な状態にあり、三つの水素原子が六つの等価な位置に存在していることが、構造解析の結果明らかとなった。これらの無秩序性は、分子骨格中の炭素-炭素 (C-C) 結合にも影響を与えており、分子骨格全体もいくつかの異なる結合状態が重なった状態(共鳴状態)となっていることが、C-Cの結合距離を整理することでわかった。

結論として、常誘電相のh-MeHPLNでは、水素結合中とメチル基の水素原子、それに伴う分子全体の結合状態全てが無秩序な状態にあることがわかった。また、原子核分布と電子分布の違いにより、水素結合中には局所的な電子分極が存在していることが明らかとなった。この分極は、水素原子の無秩序性により、結晶全体としては無秩序状態である。

3・1・2 反強誘電相

42 Kでの反強誘電相転移に伴い、h-MeHPLNの単位胞は b 軸方向に2倍となり、空間群は $P2_1/c$ に変わる。対称性の低下に伴い独立な分子の数は二つとなり、以下それぞれを分子(a)、分子(c)と呼ぶ。

MEMの結果得られた、低温相での水素結合周辺の原子核分布と電子分布を図5に示す。ま

図5 h-MeHPLNの低温相における水素結合中の電子・原子核分布（左：分子（a），右：分子（c））

ず、分子(a)に関しては、原子核分布、電子分布ともに水素結合の中心を挟む二つの位置に極大を持つ分布をしており、水素結合中の水素原子は、常誘電相と変わらず無秩序な状態であることがわかった。一方、分子(c)では、原子核分布、電子分布ともに明らかな偏りが見られ、水素結合中の水素原子は秩序化している。秩序化した水素原子においても、原子核分布と電子分布が一致していないため、ここに静的な電子分極が発生していることとなる。この電子分極は対称性により結晶全体としては反強誘電的に並び、誘電率の測定結果と一致する。つまり、水素結合中の水素原子内の正負の電荷分布の不一致に起因した電子分極が、h-MeHPLNの反強誘電性の起源であることが明らかとなった。

メチル基の水素原子に関しても同様のことが観測された。分子(a)のメチル基の水素原子は無秩序な状態のままであるのに対し、分子(c)のメチル基の水素は三つの位置にそれぞれ局在化していることがわかった。ここで、分子(c)内の秩序化した水素結合中の水素原子とメチル基の水素原子の位置関係は、Jan H. Busch らによる分子軌道計算の結果得られる最も安定な配置と一致していた²⁴⁾。また、単位胞内の分子の配置に関しては、分子(a)は常誘電相と変わらない位置にあるのに対し、分子(c)は a 軸を中心とした回転変位をしていることがわかった。

以上で示した水素結合中の水素原子の秩序化、メチル基の水素原子の秩序化、分子の回転変位は一つの波で表すことが可能である。このとき、無秩序な状態にある分子(a)は波の節に、秩序化している分子(c)は波の腹に位置する。波の位相は、水素原子又はメチル基の秩序化の向きに対応している。つまり、h-MeHPLNの相転移は、 $2b$ の周期($q=b^*/2$)を持つ一つの波で記述することが可能である。これは、d-BrHPLNの不整合相が低温でロックインする波数と一致する。h-MeHPLNの相転移が秩序変数の波として表せることと、d-BrHPLNにおける不整合相の存在は、これらの物質内での相互作用の形を暗示している。なお、より詳しいh-MeHPLNの構造研究の結果は文献25、26を参照されたい。

3・2 h-BrHPLNの構造解析

h-BrHPLNは最低温4 Kまで相転移を示さず、空間群は単斜晶系 $C2/c$ のままである¹⁴⁾。X線により得られた300 Kでの格子定数は、 $a=1.2248(1)\text{nm}$ 、 $b=1.1736(1)\text{nm}$ 、 $c=0.7088(2)\text{nm}$ 、 $\beta=99.32(1)^\circ$ であった。中性子データに対するMEM解析により得られた水素結合周辺の原子核分布の温度変化を図6に示す。これにより水素結合中の水素原子は、全ての温度範囲において水素結合の中心を挟む二つの位置に

図6 h-BrHPLN の水素結合中の水素原子核分布 (左: 水素結合周囲の2次元原子核密度分布, 右: 水素結合に沿った水素原子核の1次元密度分布)

等価に存在していることがわかる。

ここで、この分布の意味を考える。回折実験により得られる構造は、空間的、時間的な平均構造である。したがって、ここで観測された二つのピークを持つ水素原子の描像に関して次に示す三つの可能性が考えられる。

- (1) 空間的にランダムに二つのうちのどちらか一つの位置に存在している (静的無秩序状態)。
- (2) 二つの位置に時間的にランダムに存在している (動的無秩序状態)。
- (3) 二つの位置に同時に存在している (トンネリング状態)。

(1)と(2)の場合は、残留エントロピーが存在するはずであるが、(3)の状態は、水素原子の波動関数が水素結合中のポテンシャル障壁を超えて空間的に広がっていることを意味しており (トンネリング状態)、エントロピーはゼロとなる。Matsuo らによって行われた比熱の測定によると、h-BrHPLN の水素結合中の水素に由来するエントロピーは、10 K において既に 0 で

あると報告されている²⁷⁾。つまり、10 K における水素原子の二つの位置にまたがる広がった分布は、トンネリングにより広がった波動関数を表していると考えられる。これは、中性子非干渉性非弾性散乱実験²⁸⁾や赤外吸収実験²⁹⁾から得られている結果とも整合する。また、このトンネリング状態にあると思われる最低温においても、h-MeHPLN と同様に原子核分布と電子分布の重心は一致せず、水素結合部分には局所的な電子分極が発生していることもわかった。

4. R-HPLN 系物質の相転移の解釈

最後に、ここまで得られた結果より、相転移を起こす h-MeHPLN と、相転移を起こさない h-BrHPLN の違いについて考えてみる。

h-MeHPLN の相転移温度直上である 50 K で二つの物質の構造を比較すると、水素結合間距離を含む分子構造は誤差の範囲で完全に一致することがわかった。したがって、二つの物質の相転移の違いは分子構造に起因するものではないと考えられる。

次に、実験的に得られた水素結合中の電子分極同士の相互作用を考慮に入れ、トンネリングモデルに則して相転移を考えてみる。トンネリングモデルによると、水素結合同型 (反) 強誘電体の相転移温度 T_c は、トンネリングエネルギー Ω と双極子間の相互作用エネルギー J の関数として次式のように表される。

$$\frac{T_c k_B}{J} = \frac{\frac{\Omega}{J}}{\tanh^{-1} \frac{\Omega}{J}} \quad (1)$$

双極子間の相互作用の計算には、本研究から

図7 実験で得られた構造や分極間の相互作用を取り入れて、トンネリングモデルに基づき計算された MeHPLN と BrHPLN の相図

得られた分極の大きさと結晶構造データを、トンネリングエネルギーは h-BrHPLN に対する中性子非弾性散乱²⁸⁾、及び h-MeHPLN に対する分子軌道計算²⁴⁾から得られた値を用いた。また、蛍光分光³⁰⁾により得られている母物質 (9-ヒドロキシフェナレノン) の H 体と、D 体でのトンネリングエネルギーの比率を用いて、任意の水素-重水素濃度でのトンネリングエネルギーを線形近似により見積もると、図7に示す相図が得られる。この相図は、図1と直接比較することのできるものであり、何らフィッティングパラメータが無いにも関わらず非常に良く一致している。d-BrHPLN の不整合相の存在を無視すると、二つの物質の相転移の様子をほぼ定量的に再現できていると言える。つまり、MeHPLN と BrHPLN の相転移は、トンネリングモデルによりよく記述できることが示された。

5. ま と め

中性子と X 線が、それぞれ違うものを見ているという立場に立ち、孤立水素結合系誘電体の構造研究を行った。原子核分布と電子分布の不一致により、水素結合内部に局所的な電子分極が存在していることが明らかになった。h-MeHPLN では、局所的な電子分極の半数が低温で秩序化し、反強誘電相に転移することが明

らかとなった。h-BrHPLN でも局所的な電子分極が存在するが、水素原子がトンネル状態にあり、相転移を起こさないことがわかった。最終的に、実験的に得られた電子分極を用いた計算により、MeHPLN と BrHPLN の相転移はトンネリングモデルで良く説明できることが明らかになった。

文 献

- 1) Blinc, R., On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 204-211 (1960)
- 2) Tokunaga, M. and Matsubara, T., Theory of ferroelectric phase transition in KH_2PO_4 type crystals. I, *Prog. Theor. Phys.*, **35**, 581-599 (1966)
- 3) Ichikawa, M., The O-H vs OO distance correlation, the geometric isotope effect in OHO bonds, and its application to symmetric bonds, *Act. Cryst.*, B **34**, 2074-2080 (1978)
- 4) Ichikawa, M., Correlation between two isotope effects in hydrogen-bonded crystals: transition temperature and separation of two equilibrium sites, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 583-587 (1981)
- 5) 市川瑞彦, 水素結合結晶における構造相転移と同位体効果, 日本物理学会, **39**, 34-37 (1984)
- 6) Ichikawa, M., Motida, K. and Yamada, N., Negative evidence for a proton-tunneling mechanism in the phase transition of KH_2PO_4 -type crystals, *Phys. Rev. B*, **36**, 874-876 (1987)
- 7) 市川瑞彦, KDP 結晶のプロトン・トンネリング・モデルを否定する結晶学的証拠, 固体物理, **23**, 179-185 (1988)
- 8) Ichikawa, M., Gustafsson, T. and Olovsson, I., Linear relation between transition temperature and H-bond distance in $\text{M}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ -type crystals ($\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$) with 0-dimensional H-bond network, *Solid State Commun.*, **87**, 349-353 (1993)
- 9) 市川瑞彦, 幾何学的同位体効果と構造相転移, 日本結晶学会, **40**, 10-18 (1998)
- 10) Ichikawa, M., Hydrogen-bond geometry and its isotope effect in crystals with OHO bonds-revisited, *J. Mole. Struct.*, **552**, 63-70 (2000)
- 11) Noda, Y., Kasatani, H., Watanabe, Y. and Terauchi, H., Temperature dependence of hy-

- drogen bond nature in $K_3H(SO_4)_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 905-915 (1992)
- 12) Noda, Y., Tamura, I., Hayashide, T., Mochida, T. and Sugawara, T., The role of hydrogen-bond length in BrHPLN and MeHPLN, *J. Korean Phys. Soc.*, **29**, S 436-439 (1996)
 - 13) Noda, Y., Hayashide, T., Tamura, I., Mochida, T. and Sugawara, T., Phase transitions of isolated intra-molecular hydrogen-bonded systems, MeHPLN and BrHPLN, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, S8-10 (1998)
 - 14) Mochida, T., Izuoka, A., Sugawara, T., Moritomo, Y. and Tokura, Y., Organic hydrogen-bonded dielectrics: Quantum paraelectricity based on tautomerization of 9-hydroxyphenalenone derivatives, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971-7974 (1994)
 - 15) Noda, Y., Tamura, I., Kuroiwa, Y., Mochida, T. and Sugawara, T., Incommensurate-commensurate phase transition of intramolecular hydrogen-bonded system: 5-bromo-9-deuteroxyphenalenone (d-BrHPLN), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 4286-4289 (1994)
 - 16) Moritomo, Y., Tokura, Y., Mochida, T., Izuoka, A. and Sugawara, T., Isotope effect on the dielectric phase transitions of 5-bromo-9-hydroxyphenalenone, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 1892-1895 (1995)
 - 17) Tamura, I., Noda, Y., Kuroiwa, Y., Mochida, T. and Sugawara, T., X-ray diffraction studies on the lock-in phase transition of intramolecular hydrogen-bonded compound d-BrHPLN, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **12**, 8345-8356 (2000)
 - 18) Noda, Y., Kimura, H., Kiyanagi, R., Kojima, A., Morii, Y., Minakawa, N. and Takesue, N., Aspects of the neutron 4-circle diffractometer FONDER and the bent Si monochromator, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, suppl.456-458 (2001)
 - 19) Kimura, H., Kiyanagi, R., Kojima, A., Noda, Y., Minakawa, N., Morii, Y. and Takesue, N., Development of a horizontally and vertically focused neutron monochromator using stacked elastically bent Si single crystals, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **482**, 799-805 (2002)
 - 20) Noda, Y., Kimura, H., Kiyanagi, R., Kojima, A., Yamada, I., Morii, Y., Minakawa, N. and Takesue, N., Development of a new neutron 4-circle diffractometer and application to the crystal and magnetic structure of MnF_2 , *Applied Physics*, **A 74**, suppl.121-123 (2002)
 - 21) Coppens, P., Gururow, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. D. and Yang, Y. W., Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape, *Acta Cryst.*, **A 35**, 63-72 (1979)
 - 22) Tanaka, H., Takata, M., Nishibori, E., Kato, K., Iishi, T. and Sakata, M., ENIGMA : maximum-entropy method program package for huge systems, *J. Appl. Cryst.*, **35**, 282-286 (2002)
 - 23) Izumi, F. and Dilanian, R. A., *Rec. Res. Dev. Phys.*, **3**, 699 (2002)
 - 24) Busch, J. H. and de la Vega, J. R., Coupling between the rotation of the methyl group and the proton exchange in 5-methyl-9-hydroxyphenalenone, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3984-3987 (1986)
 - 25) Kiyanagi, R., Kojima, A., Kimura, H., Watanabe, M., Noda, Y., Mochida, T. and Sugawara, T., Phase transition scheme of isolated hydrogen-bonded material h-MeHPLN studied by neutron and X-ray diffraction, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 613-620 (2005)
 - 26) Kiyanagi, R., Kojima, A., Hayashide, T., Kimura, H., Watanabe, M., Noda, Y., Mochida, T., Sugawara, T. and Kumazawa, S., Hydrogen-bond nature studied by X-ray and neutron structure analyses of MeHPLN at room temperature, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 2816-2821 (2003)
 - 27) Matsuo, T., Kohno, K., Inaba, A., Mochida, T., Izuoka, A. and Sugawara, T., Calorimetric study of proton tunneling in solid 5-bromo-9-hydroxyphenalenone and deuteration-induced phase transitions in its deuteroxy analog, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9809-9816 (1998)
 - 28) 野田幸男, 田村格良, 持田智行, 菅原 正, BrHPLN の水素結合における 2 準位問題の中性子散乱による測定, 日本物理学会概要集, **55**, 812 (2000)
 - 29) Matsuo, T., Kohno, K., Ohama, M., Mochida, T., Izuoka, A. and Sugawara, T., Infrared absorption by a tunneling proton in crystalline 5-bromo-9-hydroxyphenalenone, *Europhys. Lett.*, **47**, 36-41

(1999)

- 30) Bondybey, V. E., Haddon, R. C. and English, J. H., Fluorescence and phosphorescence of 9-hydroxyphenalenone in solid neon and its hydrogen tunneling potential function, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5432-5437 (1984)

Abstract

Fundamentals and Applications of Neutron Diffraction (Applications 1).

Structure Analysis on Hydrogen-bonded Dielectric Materials by Means of Neutron and X-ray Diffractometries

Ryoji KIYANAGI : Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku university, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi Pref. 980-8577, Japan

Neutron and X-ray diffraction methods were complementary applied for the structure analyses of the hydrogen-bonded dielectric materials 5-R-9-hydroxyphenalenon(R= methyl group, bromine ; MeHPLN, BrHPLN, respec-

tively). The nuclear and electron density distributions (NDD and EDD) in the materials are derived from the neutron and X-ray data, respectively. The comparison of the NDD and EDD revealed that the centers of the NDD and EDD of the hydrogen atom in the hydrogen bond differ from each other. This indicates the existence of a local dipole moment in the hydrogen atom, of which magnitude is comparable to the one in the typical ferroelectric material BaTiO₃. The dipole moment in the hydrogen atom is disordered at room temperature because of the disorder of the hydrogen atom. The antiferroelectricity in MeHPLN at low temperature was found to be due to the antiferroic ordering of the dipole moment accompanied by the ordering of the hydrogen atom. Meanwhile the hydrogen atom in BrHPLN does not exhibit the orderings. The absence of the ordering is indicative of the tunneling motion of the hydrogen atom.

The phase transition mechanisms of MeHPLN and BrHPLN were examined based on the tunneling model, using the experimentally obtained parameters. The calculation demonstrated that the phase diagrams of these materials can be well reproduced with this model.