

2P070

強誘電体開発を指向した有機イオン結晶の設計

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

○下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

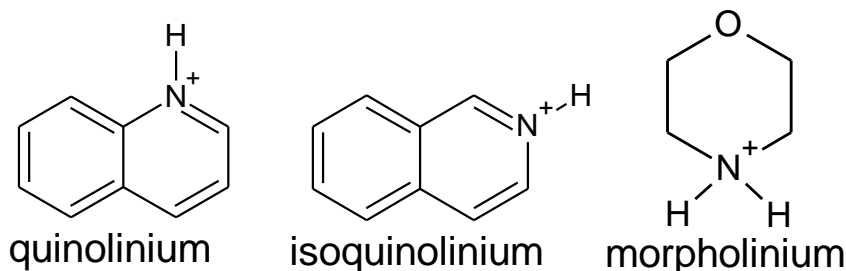
Design of organic ionic crystals for ferroelectrics

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹,
Faculty of Science, Hokkaido University²)

○Takafumi Shimojo¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】有機イオン結晶は陽イオンあるいは陰イオンの有機物とその対イオンから構成される。有機イオン結晶を構成する両イオンの成分を独立に設計し、イオン対の組み合わせを変える事で多様な物質を作り出すことが出来る。これまでにピリジン、イミダゾールなどの単純な有機アミンとテトラフルオロホウ酸(HBF_4)、過塩素酸(HClO_4)などの酸との中和によって得られる塩の中から、いくつか強誘電性が発現している。強誘電性結晶はいずれも相転移により、結晶構造が変化する。有機カチオンとアニオンからなる強誘電性有機イオン結晶では、一般に高温で有機カチオンは対称心上にあり、その配向が乱れているため結晶全体として極性は打ち消されているが、低温では有機カチオンは対称心上になく、その極性が結晶全体の極性として現れている。低温で向きのそろった有機カチオンが外部電場によって向きを変えることで強誘電性が発現される。本研究では、新しい強誘電性結晶の開発をめざし、様々な有機アミンと過レニウム酸(HReO_4)からなる結晶を作製し、その結晶構造と物性について調べた。

【実験】いくつかの有機アミン由来の有機カチオンと、過レニウム酸イオンを組み合わせ、イオン結晶を作製した。エタノールなどを溶媒とした蒸発法により単結晶を作製し、それぞれの結晶について X 線結晶構造解析、DSC 測定、誘電率測定などを行った。



【結果と考察】X線結晶構造解析の結果から、室温で過レニウム酸キノリニウム、過レニウム酸イソキノリニウムは、キノリニウムイオン、イソキノリニウムイオンに配

向の乱れは見られず、それぞれ極性空間群 $P2_1$ 、 Cc となることが分かった。(Fig.1、Fig.2)。これらの結晶は、高温で無極性空間群に相転移することで強誘電性結晶とな

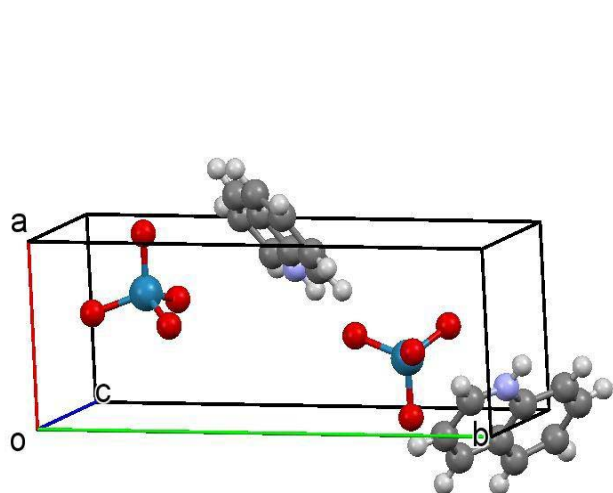


Fig. 1 過レニウム酸キノリニウム(300 K)

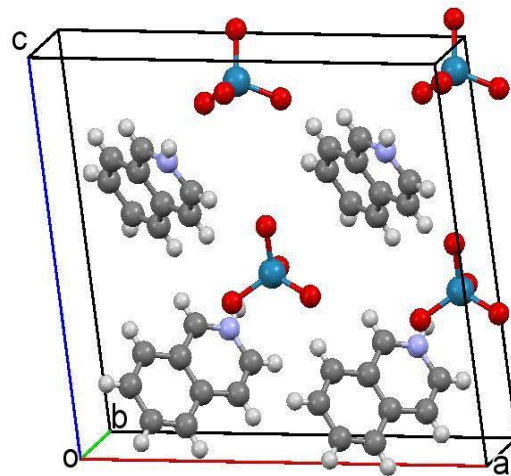


Fig. 2 過レニウム酸イソキノリニウム(300 K)

ることが期待された。しかし、DSC 測定において、室温(300 K)から融点直下(420 K)までに目立ったピークを確認することが出来なかった。

過レニウム酸モルホリニウムは、X線結晶構造解析の結果から、室温でモルホリニウムイオンに配向の乱れはなく、極性空間群 $Pca2_1$ であることが分かった(Fig.3)。また、DSC 測定によって、410 K 付近に大きなピークを確認することが出来た(Fig.4)。

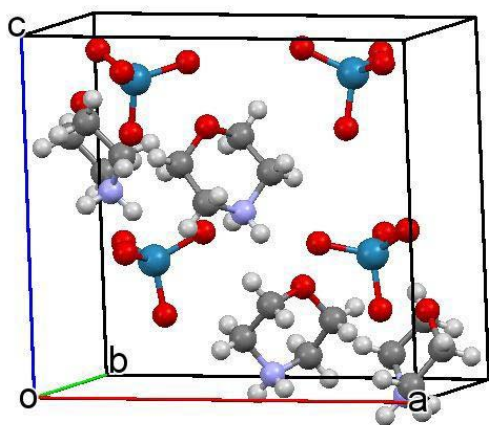


Fig. 3 過レニウム酸モルホリニウム(300 K)

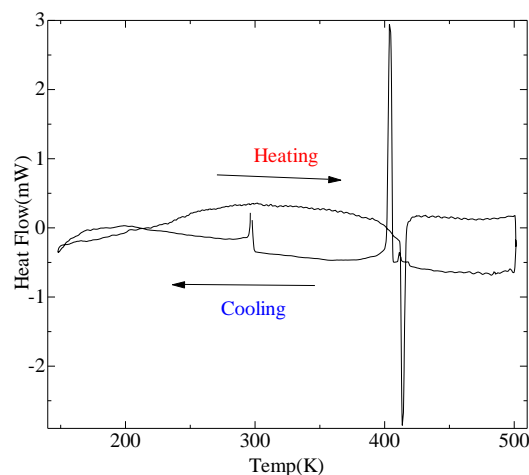


Fig. 4 過レニウム酸モルホリニウム
DSC 曲線

しかし、過レニウム酸モルホリニウムの結晶は、相転移点である 410 K 以上で、結晶に無数のヒビが入ってしまうため、高温での X線結晶構造解析は行えなかった。SHG 測定により、この結晶は相転移前、相転移後共に、極性構造を持つことが分かった。従って、過レニウム酸モルホリニウムは強誘電性結晶とはならないと考えられる。

本講演では以上の結晶に加え、他の有機カチオンとの塩の結晶構造や物性についても議論する予定である。