

2D07

## 分子運動に由来する強誘電性有機イオン結晶の開発

(北大院・理<sup>1</sup>, 北大院・総化<sup>2</sup>) ○原田 潤<sup>1,2</sup>, 下条啓文<sup>2</sup>, 大山口英明<sup>2</sup>,  
長谷川裕之<sup>1</sup>, 高橋幸裕<sup>1,2</sup>, 稲辺 保<sup>1,2</sup>

### Design of organic ionic ferroelectric crystals based on molecular motions

(Faculty of Science, Hokkaido University<sup>1</sup>, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University<sup>2</sup>)

○Jun Harada<sup>1,2</sup>, Takafumi Shimojo<sup>2</sup>, Hideaki Oyamaguchi<sup>2</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2</sup>

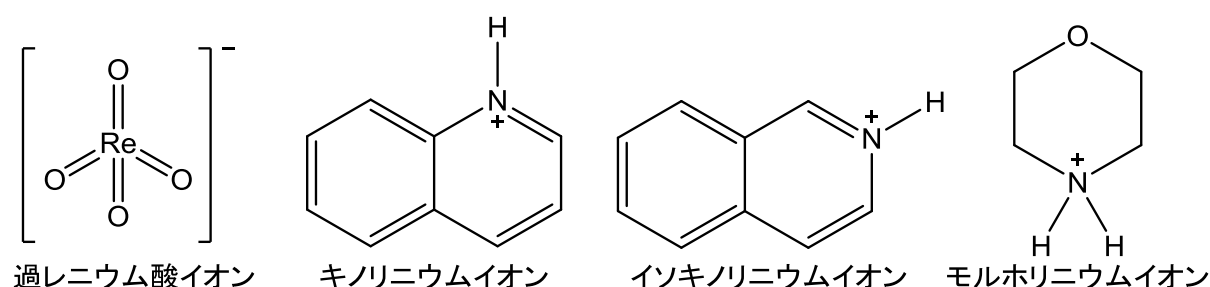
我々はこれまで、分子運動によって機能が発現する分子性結晶、特に極性分子の回転運動によって強誘電性が発現する結晶の設計・開発を目指して研究を行っている。自発的な電気的分極を持ち、その分極の向きを外部電場によって反転できる物質は強誘電体と呼ばれ、数多くの応用例が知られている。強誘電性結晶は、一般に、低温では極性点群に属する結晶構造をとり、それが高温で相転移することで極性のない結晶構造へと変化する。従って、強誘電性結晶の設計には、結晶構造およびその相転移に伴う変化を制御する必要がある。分子性結晶の構造を予測・制御することは不可能であるため、強誘電性分子結晶を新しく設計・開発することは非常に困難とされている。

我々は最近、有機イオン結晶に注目して強誘電性分子結晶の開発を行っている。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、両イオンを独立に設計し、組み合わせを変える事で多様な物質を容易に作り出すことが可能である。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<sub>4</sub>)、過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)などの酸との中和によって得られる塩の中から、強誘電性を示す結晶がいくつか報告されている<sup>1-3</sup>。極性をもつ有機カチオンとアニオンからなるこれらの強誘電性有機イオン結晶は、一般に、高温の常誘電相では有機カチオンが対称心上にあり、その配向が乱れているため極性が打ち消されているが、低温の強誘電相では、カチオンが対称心上にはなく、その極性が結晶の極性として現れている。そして、その強誘電性は、極性有機カチオンが外部電場によって向きを変えることで発現する。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テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、過レンニウム酸(HReO<sub>4</sub>)

との中和によって得られる結晶，あるいは有機カチオンとテトラクロロタリウムイオン( $\text{TlCl}_4^-$ )からなるイオン結晶などを作製し，その結晶構造と物性について検討を行った。

合成によって得られたイオン結晶の粉末を用いて，エタノールなどを溶媒とした蒸発法によって単結晶の作製を行った．得られた結晶を用いて，温度可変 X 線結晶構造解析，DSC 測定，誘電率測定などを行うことで，その結晶が強誘電性を示すかどうかを調べた。

結晶が強誘電性を示すためには，その結晶が極性点群に属する必要がある．これまで数多くの有機イオン結晶について X 線結晶解析を行ったところ，過レニウム酸イオンを含む結晶のいくつかは室温で極性点群に属する結晶構造を示すことが分かった．例えば，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および過レニウム酸モルホリニウムは，それぞれ，室温における空間群が， $P2_1$ ， $Cc$ ， $Pca2_1$  であった．しかし，キノリニウム塩およびイソキノリニウム塩はいずれも DSC 測定の結果からは相転移が観測されず，モルホリニウム塩は 410 K 付近に相転移は観測されたものの，強誘電相転移ではないことが分かった．



ごく最近，これまで調べてきた有機イオン結晶の 1 つが，室温より高い温度領域で強誘電性を示すことが明らかとなった．DSC 測定により，345 K と 367 K に相転移が存在し，誘電率測定では 367 K 付近に強誘電相転移に特徴的な誘電率異常が観測された．現在，その強誘電体としての特性を詳細に検討している．本講演では，この結晶の温度可変 X 線結晶構造解析，電場-分極相関測定の結果を示し，この結晶の強誘電性と極性有機カチオンの結晶中での分子運動との関係，強誘電相転移に伴う分子の運動様式の変化，および，この結晶が示す強誘電体としての特異な性質と相転移に伴う結晶構造，ドメイン構造の変化との関係について議論する予定である．

- (1) P. Czarnecki *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 4955 (1994).
- (2) Z. Pająk, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **69**, 132102 (2004).
- (3) Y. Zhang, *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 4515 (2014).