

4P042

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)

○大山口英明¹, 下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 長谷川裕之^{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)

○Hideaki Oyamaguchi¹, Takafumi Shimojo¹, Jun Harada^{1,2}, Hiroyuki
Hasegawa^{1,2}, Yukihiko Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】外部電場なしで分極が存在し、かつ外部電場によってその向きを反転できる物質を強誘電体という。従来の研究で対象となっていた強誘電体のほとんどはチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などの無機物質であったが、近年ではフレキシブルで環境にやさしい有機物からなる強誘電体が注目されている。有機物を用いた強誘電体のひとつとして有機イオン結晶がある。有機イオン結晶と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イオン性結晶であり、結晶を構成する両イオンの成分を独立に設計し、その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出来る。これまでの研究から、ピリジンやイミダゾールのような単純な分子構造を持つ極性有機アミンと、テトラフルオロホウ酸(HBF_4)や過塩素酸(HClO_4)などの無機酸の中和から得られる有機イオン結晶のいくつかは、結晶中での有機カチオンの回転運動に由来する極性反転により強誘電性を示すことが知られている^[1,2]。本研究では、新しい有機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・考察】一般に、強誘電性結晶は相転移により強誘電相から常誘電相へと結晶構造が変化する。有機カチオンと無機アニオンからなる強誘電性有機イオン結晶の多くは、低温(強誘電相)では有機カチオンは対称心上に存在せず、その極性が結晶全体の極性として現れている。一方、高温(常誘電相)になると有機カチオンは対称心上に存在し、その配向が乱れているため結晶全体としては極性が打ち消される。

今回得られた有機イオン結晶のうち、過レニウム酸モルホリニウム(右図)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.1)。また DSC 測定からは、410 K 付近に大きなエンタルピー変化を伴う相転移のピークが存在することも確認できた(Fig.2)。

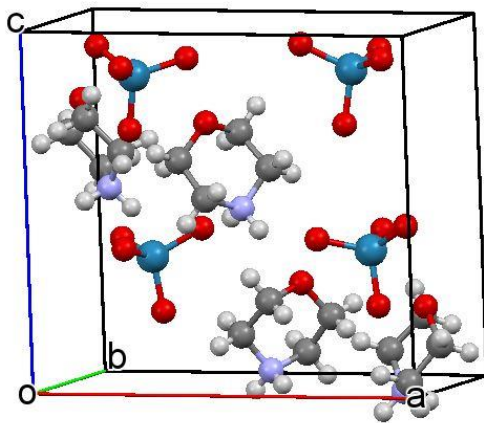
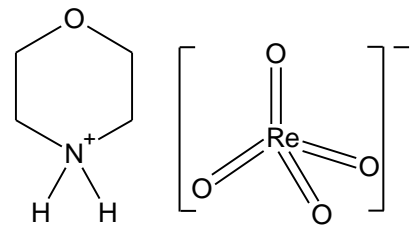


Fig. 1 過レニウム酸モルホリニウムの結晶構造
(300 K)

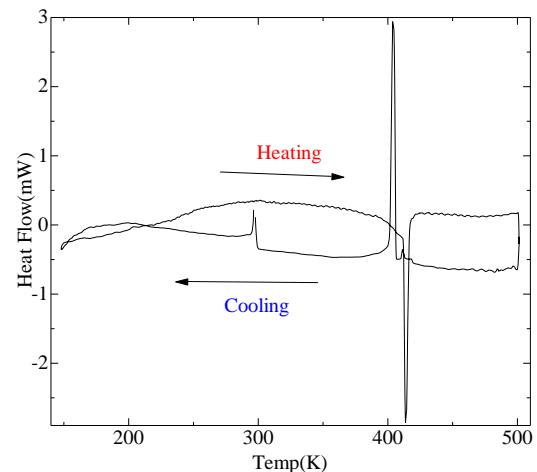


Fig. 2 過レニウム酸モルホリニウムの DSC 曲線

この転移が極性空間群から無極性空間群への転移であれば、過レニウム酸モルホリニウム結晶は強誘電性結晶となることが期待されたが、SHG 測定により相転移後の高温相も極性構造となっていることが明らかとなり、強誘電体とはならないことが分かった。

本講演ではこれ以外の強誘電体の候補となる結晶についてもいくつか紹介し、その結晶構造や物性について議論する予定である。

[1] P. Czarnecki, et al. *Phys.Rev.B.*, **49**, 1511 (1993)

[2] Z. Pajak, et al. *J.Chem. Phys.*, **124**, 144502 (2006)