

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13833

研究課題名(和文)極性ダイヤモンド分子の機能開拓

研究課題名(英文)Exploration of Functionality in Polar Diamond Molecules

研究代表者

笹川 崇男 (Sasagawa, Takao)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：30332597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドと呼称されるダイヤモンド骨格を内包する分子群の高機能化を目指して、理論計算および実験検証の双方による検討を行った。ダイヤモンド骨格が1つと2つの分子について、末端水素をケトン化やハロゲン化することによって双極子モーメントを導入した「極性ダイヤモンド分子」を合成した。理論計算と実測の赤外スペクトルの良い一致から目的物質の合成成功が同定でき、合計で6種類の市販されていない極性ダイヤモンド分子を物性測定が行える収量で得ることに成功した。精製し単結晶化した試料を用いて誘電特性を測定したところ、結晶中での分子回転の凍結に起因する異常を観測し、置換基の大きさ(回転障壁)を反映した系統性を見い出した。

研究成果の概要(英文)：In order to improve and explore the functionality of diamond molecules (or the so-called diamondoids), a dipole moment was introduced by the chemical substitution of oxygen or halogen (F, Cl, Br, I) for hydrogen. Synthesis of such "polar diamond molecules" containing one and two diamond-cage(s) was successfully performed, which was confirmed by good agreements between the theoretical calculations based on first-principles and the measured infrared spectra of the purified obtained materials. As a result, six kinds of non-commercially available polar diamond molecules were successfully obtained with sufficient yields for the measurements of their physical properties. We found a dielectric anomaly associated with the freezing of the molecular rotation in the crystal, which showed systematic temperature shift reflecting the size (rotational barrier) of the substituted atom.

研究分野：物質科学

キーワード：ダイヤモンド 化学修飾 第一原理計算 単結晶 誘電性

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドを分割していくと、その特徴的なカゴ型構造を保てる最小の炭素クラスターは C_{10} であり、分子として水素終端された化合物 $C_{10}H_{16}$ は、アダマンタン (図 1 上) として知られている。このダイヤモンド・クラスターの基礎ブロックを 2 個、3 個と増やして出来る一連の化合物群を「ダイヤモンド分子」あるいは「ダイヤモンドイド」と呼ぶ。これらには、ダイヤモンドのもつ非常に優れた性質に加えて、ナノサイズ・立体形状・対称性などによって、新奇な機能の発現が期待される。しかしながら、ダイヤモンド・ブロック数が 3 つ以上の高次ダイヤモンド分子になると、有機化学的な合成は困難であり、異性体数も急増するため (右図下) 物性評価や機能開拓はほとんど進んでいなかった。

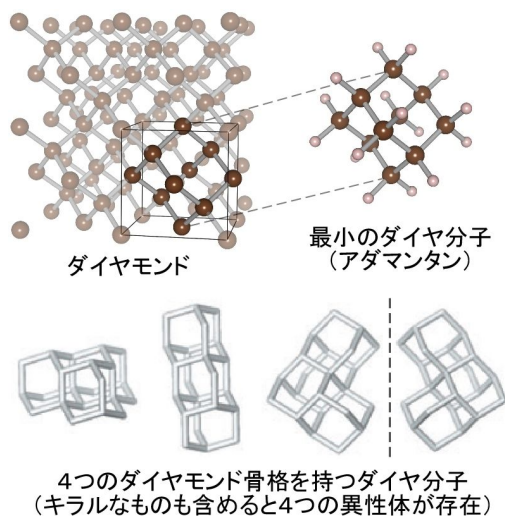


図 1 ダイヤモンド分子の例。

研究代表者は、全ての種類のダイヤモンド分子が室温で固体状態に凝集していることに着目し、その結晶相に特有な新奇物性・電子機能の開拓に、実験と理論計算の双方から取り組んできた実績がある。例えば、バルク・ダイヤモンドの間接遷移型バンドギャップがダイヤモンド分子結晶では直接遷移型になり、ブロック数でギャップ値も系統的に変化できるという光電子工学応用に有用な性質 [J. Appl. Phys. **104**, 073704 (2008)]、非常に小さな誘電率という高周波用の低損失な絶縁材料としての可能性 [Appl. Phys. Lett. **98**, 172901 (2008)]、ダイヤモンド結晶が紫外光の吸収や発光 (蛍光) の性質をもつこと [J. Appl. Phys. **110**, 093512 (2011)] などを見出ししてきた。また、実験検証の出発点として、ダイヤモンドを高度に精製し大型で純良な単結晶に合成する手法も確立した [Crystal Growth & Design **10**, 870 (2010)]。

2. 研究の目的

ダイヤモンドの更なる高機能化を目指して、化学修飾によって双極子モーメントを持つようになった「極性ダイヤモンド分子」を対象として新たな研究展開を狙うこととした。楕円状のダイヤモンド分子は結晶中でも回転障壁が小さく、極性を持たせることで配向状態を電場制御できる可能性がある (図 2)。分子の楕円性 (ダイヤモンド基礎ブロック数)、双極子モーメントの大きさ (置換元素の種類) や方向 (置換サイト)、相互作用の大きさ (異種分子との混合や無極性分子による希釈) などを系統的に変化させることで、純物質結晶における強誘電性や非線形光学効果、混合物質におけるリラクサー挙動、そして、希釈状態における単一分子メモリ機能などを開拓することを目的とした。

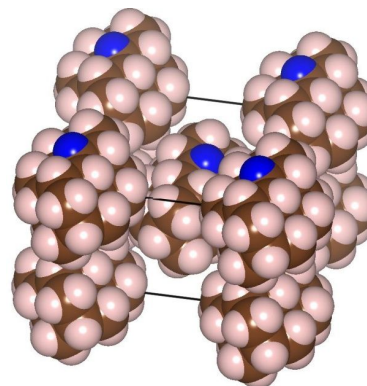


図 2. 化学置換により極性を導入したケージ数が 2 のダイヤモンド分子結晶相において期待される強誘電状態の概念図。

3. 研究の方法

極性ダイヤモンド分子の第一原理計算

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を行い、極性ダイヤモンド分子が孤立して存在している状態での全エネルギー、振動モード、双極子モーメントの計算を行った。また、周期的境界条件のもとで、結晶としての電子バンド構造や、光学ギャップの見積りなども行った。

極性ダイヤモンド分子の合成・精製・単結晶化

市販品として入手可能なケージ数が 1 の極性ダイヤモンド分子 (ケトン化物、塩素化物、臭素化物) については、 $\sim 98\%$ 程度の純度だったものを 4 N 以上に昇華精製した上で単結晶育成を行った。フッ素化物とヨウ素化物は合成し、単離精製した後に単結晶化した。

ケージ数が 2 の極性ダイヤモンド分子の市販品は無いので全て合成し、同様に単離精製・単結晶化を行った。

極性ダイヤ分子の誘電率測定

100 K から 350 K までの温調ができるクライオスタットとインピーダンスアナライザーを用いて、誘電率の温度依存性を測定できるように試料プローブ部分と測定プログラムを自作した。精製し単結晶化した純物質および、無極性と極性ダイヤ分子を混合したものを対象に測定を行った。

4. 研究成果

孤立極性ダイヤ分子の性質（理論計算）

ダイヤ基礎ブロック数を増やしなが、置換基の種類や位置に応じた安定分子構造を推定し、それぞれについての双極子モーメントの大きさと方向の定量的な評価を行った。ケージ数が3までのハロゲン化された極性ダイヤ分子についての系統的な計算が終了し、分子がもつ双極子モーメントの大きさは $F < Cl < Br < I$ の順という興味深い結果を得た。ハロゲンの電気陰性度の大きさと真逆の順番になった結果は、電荷の偏りの大きさが減る効果よりも、原子半径が増すことによって電荷間の距離が増すことの効果のほうが大きいと考察された。

赤外分光スペクトルやラマン分光スペクトルの理論予測も行い、化学合成して得た極性ダイヤ分子の同定に役立てるための事前準備とした。

極性ダイヤ分子の合成・精製・単結晶化

例えば、「ケージ数が1のフッ素化したダイヤ分子は、市販品の臭素化物を精製したものを出発原料として、フッ化銀の存在下でシクロヘキサン中での還流によって反応」のような手順で合成に取り組み、合計で6種類の新しい極性ダイヤ分子を物性測定が行える収量で得ることに成功した。単離精製した後に昇華法で単結晶化した例をケトン化物の極性ダイヤ分子について図3に示す。分子形状（ケージ数）に応じて結晶外観が異なることが見て取れる。

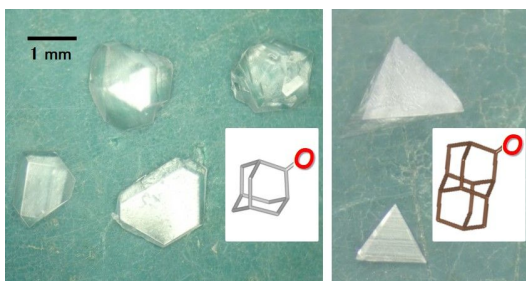


図3. ケトン化極性ダイヤ分子の単結晶。左がケージ数1で右が2。

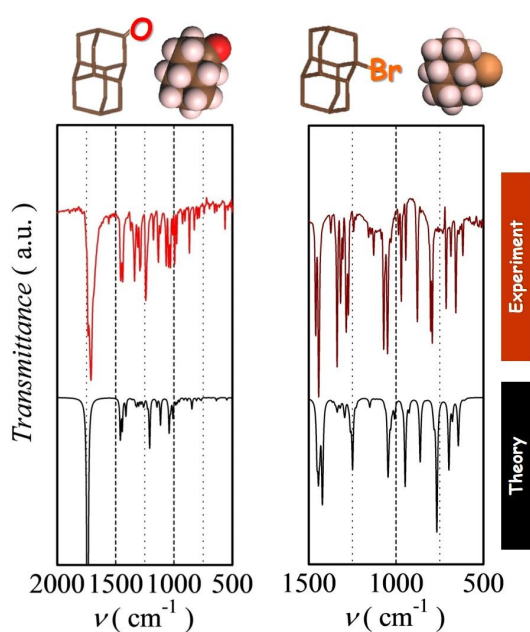


図4. ケージ数2の極性ダイヤ分子（左：ケトン化物、右：臭素化物）の赤外吸収スペクトルについて第一原理計算による理論予測（下）と合成物の実験結果（上）。

目的物が合成できていることは、赤外吸収スペクトルの測定を行い、理論予測していたデータと比較することによって、図4に例を示すように確認した。

極性ダイヤ分子の誘電率測定

ケージ数1のダイヤ分子について純物質の結晶を用いて誘電率の温度依存性を測定したところ、急峻な誘電率のトビが観測された。無極性ダイヤ分子で200 K付近に生じていた小さな異常は極性の導入によって増強され、置換基の原子が大きくなるにつれて高温側へとシフトする様子が観察された。ヨウ素化物では測定上限よりも高温で異常が生じていると予想される。この誘電率のトビは

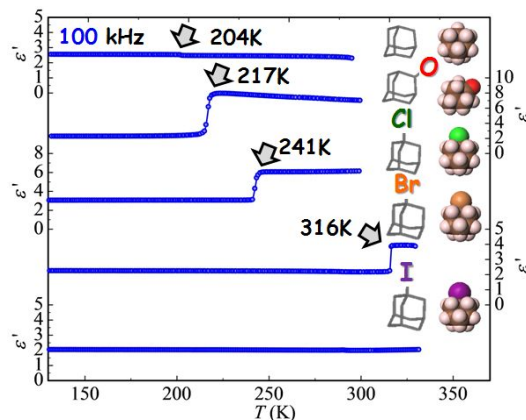


図4. 化学置換により極性を導入したケージ数が1のダイヤ分子結晶相における誘電率の温度依存性

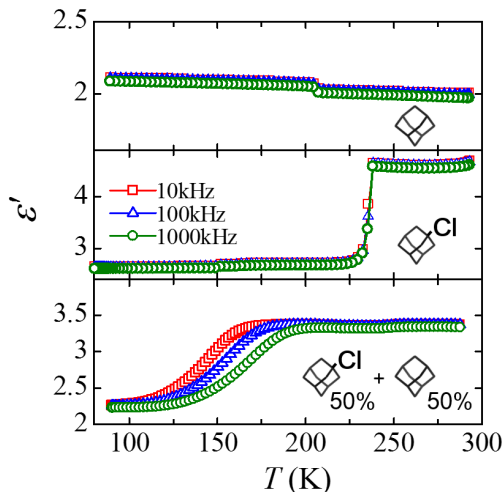


図5. 無極性、極性ダイヤモンド分子の純物質とそれらの固溶体における誘電率の温度依存性

結晶中の分子の回転に起因する構造転移を反映したものであることが、X線構造解析から示唆された。転移温度の上昇は、置換基の高だかさが関わる結晶中における分子の回転障壁の大きさを反映したものと考察している。

立体障害だけでなく電気的相互作用による回転障壁の操作を試みるため、極性と無極性のダイヤモンド分子を固溶させた試料も準備し、誘電率の温度依存性を測定した。その結果、固溶した試料は図5下に示す通り、転移温度の大幅な低下とともに、ダイポールガラスやリラクサー強誘電体に特徴的な誘電率の周波数依存性を示し、外場応答性の向上と、周波数依存性を担う強誘電的配列の微小領域の出現が示唆される結果を得た。双極子モーメントの多体効果で生じる新たな誘電相の可能性があることから、新たな展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Y. Kohsaka, T. Machida, K. Iwaya, M. Kanou, T. Hanaguri, and T. Sasagawa, "Spin-orbit Scattering Visualized in Quasiparticle Interference", Phys. Rev. B **95**, 115307 (2017). 査読有、DOI: 10.1103/PhysRevB.95.115307

〔学会発表〕(計8件)

笹川崇男、川原田洋、「特徴的構造により創発する革新的電子機能の開拓」、「学際・国際的高度人材育成ライフィノベーション

ンマテリアル創製共同研究プロジェクト」第2回公開討論会(2018.3 愛知)

笹川崇男、「電子の隠れた超能力の開拓」第7回フロンティアサロン永瀬賞特別賞受賞特別講演・サイエンスセミナー(2017.9 東京)

笹川崇男、並木宏允、「特徴的構造により創発する革新的電子機能の開拓」、「学際・国際的高度人材育成ライフィノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」第1回公開討論会(2017.3 愛知)

笹川崇男、「単結晶・第一原理計算・共同研究ネットワークによる新奇機能性電子材料の開拓」東京工業大学第1回学院横断物質科学研究会(2017.1 東京)

笹川崇男、「新奇機能性電子材料の開拓」5セラミックス研究機関合同講演会「セラミックスの構造制御と機能発現」(2016.11 茨城)

笹川崇男、「新奇機能性電子材料」名古屋大学博士課程教育リーディングプログラムグリーン自然科学国際教育研究プログラムシンポジウム「高機能性材料・省エネルギー材料の最前線」(2016.9 愛知)

笹川崇男、「電子機能材料の開発」第1回材料設計討論会(2016.8 神奈川)

笹川崇男、並木宏允、「特徴的構造により創発する革新的電子機能の開拓」、「学際・国際的高度人材育成ライフィノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」キックオフ公開討論会(2016.8 愛知)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msl.titech.ac.jp/~sasagawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

笹川 崇男 (SASAGAWA, Takao)
東京工業大学・科学技術創成研究院
・准教授

研究者番号：30332597

(4)研究協力者

並木 宏允 (NAMIKI, Hiromasa)

田中 寛人 (TANAKA, Hiroto)