

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03758

研究課題名(和文)核磁気共鳴による柔粘性強誘電体の発現メカニズムの解明と新規物性探索

研究課題名(英文)NMR Study on Plastic Ferroelectric Crystal

研究代表者

河本 充司 (Kawamoto, Atsushi)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：60251691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：柔粘性強誘電体であるレニウム酸キヌクリジニウムの強誘電性の発現機構と分子運動の関係を $I=1$ の核であるD-NMRで調べるためにキヌクリジンの窒素に重水素を選択的に結合させた重水素化キヌクリジニウムの合成ルートを確立した。DMSO中のNMRから定量的に目的部位が重水素置換されたことを確認し、このカチオンを用いてレニウム酸キヌクリジニウムを作製した。X線回折実験、示差熱分析から格子定数が非重水素置換体と変わりなくまた、置換効果による相転移温度の有意な違いは観測されなかった。室温のD-NMRでシャープな複数本のスペクトルが観測され低対称相(LTP)でも何らかの分子運動の存在が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子性機能性結晶の研究で選択的同位体置換は原子スケールの磁気プローブを設置するという利点から、磁性体、超伝導体の分野で発展してきた。多くの選択的同位体置換の研究は有機分子の ^{13}C 置換により行われている。 ^{13}C 核は $I=1/2$ であり、磁気プローブとしては有用であるが、電場との相互作用がない。本課題は、 $I=1$ で核四極子と電場勾配との相互作用のある重水素の選択同位体置換によるアプローチを行い、その置換ルートの確立と評価、また運動の知見の一部を得たことは学術的に意義があり、今後の継続的研究の基盤となる。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the mechanism of ferroelectricity and molecular motion of quinuclidinium rhenate, which is a plastic ferroelectric material, using D-NMR, we established a synthetic route of deuterated quinuclidinium, in which deuterium is selectively bonded to the nitrogen of quinuclidine. X-ray diffraction and differential thermal analysis showed that the lattice parameter was the same as that of the non-deuterated form, and no significant difference in the phase transition temperature due to the substitution effect was observed. Sharp multiple spectra were observed by D-NMR at room temperature, suggesting the existence of some molecular motion even in the low symmetry phase (LTP).

研究分野：固体物理、分子化学

キーワード：強誘電体 選択的同位体置換 2H-NMR 分子運動

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、新しいタイプの強誘電体として球形の永久双極子をもつ分子キヌクリジウムを用いた物質が注目を持たれている(Harada *et.al.* Nature Chemistry 2016)。高温の常誘電相では、分子は高速回転をしているが、低温の秩序相では分子の運動の自由度は失われ、電気双極子の方向が揃うことによる秩序・無秩序型強誘電体と分類できる。また、有機分子特有の柔らかさにより、歪みによっても強誘電特性を制御できる“柔粘性強誘電体”という特徴のある性質があり、今後の応用を含めて化学の領域で関連物質の探索が進んでいる。しかし、“強誘電性の発現に關与する”分子の運動の自由度”に関する研究例はほとんどない。分子の運動の自由度と強誘電性発現のメカニズムを解明することにより、新たな分子の候補やデバイスとしての応用に指針を与えられる。

また、凝縮系物理学の最新のトピックスとして、強誘電性と強磁性を併せ持つマルチフェイロックという現象が注目されている。このような物質群の探索にこの系は興味のある舞台を提供する。その1つとしてトロイダルモーメントによる電気・磁気相互作用が理論的に提案され、そのモデル物質の探索が精力的に行われている。

実験科学の立場からモデルを検証できる物質群の探索が重要であり、磁気モーメントに対して電気双極子がトロイダル構造を持つ系の探索は興味もたれる。また、キヌクリジウムのカウンターアニオンは、通常 ReO_4 のような非磁性アニオンであるが、これを FeCl_4 のような磁性イオンにすることにより新たなマルチフェイロックの候補を探索できる可能性がある。

2. 研究の目的

申請者は、ミクロスコピックな観点からそのメカニズムを探るため磁気共鳴と同位体置換を使った戦略的な研究を提案する。また、外場により容易に分子配向をスイッチできる特性を利用して電気双極子モーメントと磁性が共存するマルチフェイロックな物質を探索し、電気磁気相互作用の研究の新しい舞台を提供することを研究の目的とする。

3. 研究の方法

強誘電性転移温度 T_c 前後での分子運動の変化に関して、選択的重水素置換 $^2\text{D-NMR}$ で強誘電性転移の前後でのスペクトルの違いに注目する。キヌクリジニウム分子の永久双極子は、N-D結合方向に向いている。また四極子テンソルの主軸も N-D 結合方向に向いている。常誘電相の無秩序な回転運動では、液体と同じくテンソルの異方的な成分を平均化して四極子の影響を消失させ、線幅の狭いスペクトルが期待される。しかし、電気双極子の方向が決まると四極子テンソルにより線幅が増大する。また、N-D 結合方向が立方晶の体対角線方向と一致する場合、テンソルの主軸が3回対称を持つこととなり、四極子テンソルが一軸対称をもったスペクトルとなる。これにより、微視的にモーメントの向く方向を実験的に確かめることができる。さらに Harada らの論文で示される N-D 結合の軸まわりの回転の自由度がどのようになっているかは、 $^2\text{D-NMR}$ では調べることができないが、軸上にない $^1\text{H-NMR}$ では、軸まわりの回転の自由度が残っている場合、その回転のダイナミクスをスピン格子緩和時間から調べることができる。相転移温度の前後での $^2\text{D-NMR}$ と、相転移温度前と室温程度の $^1\text{H-NMR}$ の縦緩和時間の測定解析から、キヌクリジニウムの回転運動の詳細および双極子の方向を調べることができる。“柔粘性強誘電体”の特徴は歪みによってもモーメントを制御することができることである。これらの機構は、応力印加状態での分子運動が密接に関係していると考えられ、応力下 NMR を測定してそのスペクトルやスピン格子緩和時間の変化を調べることにより明らかにできると考えられる。

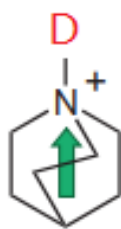


図 1

4. 研究成果

すでに本物質の開発者である北海道大学総合化学研究院・原田准教授より重水素化溶媒中でのプロトン交換で重水素化可能であることが示唆されていた。測定および物性評価をおこなうための必要な量を得るために、分子科学研究所のナノプラットフォームを利用して合成ルートを検討し試料の合成、評価を行った。最初に窒素部位のみを重水素化した試料(図 1)の合成を分子科学研究所のナノプラットフォームの課題として榎山研究室にておこなった。NMR により置換率の検定を行った。重水素効果の有無を調べるために、分子科学研究所機器センター所有の DSC8231 を用いて 2 つの相転移温度を調べた。 $^2\text{D-NMR}$ の準備のために室温で確認した。

DMSO 中での $^1\text{H-NMR}$ の信号の消失からほぼ重水素化されていることが確認された。X 線測

定用の結晶は、EtOD 中の自然蒸発により再結晶を行った。空気中の水分のコンタミネーションを防ぐために、再結晶は真空デシケータ内で行った。同様の方法で作成した H 体とともに X 線測定を行い格子定数に有意な違いがなく論文値と一致することを確かめた。

重水素化により相転移の挙動が変わっていないことを確認するため、非置換体と重水素体の DSC 測定をこころなした。重水素体においても低温相からの中間相、高温相への相転移が確認され転移温度も 1 の範囲内で一致し、また DSC のチャートも同じであった。(図 2) 図からもわかるように昇温過程と高温過程でも重水素化体、非重水素化体に有意の違いが見られず、重水素化の相転移に対する有意な影響(重水素化効果)は確認されなかった。

これにより測定に用いる結晶のチェックを完了し、実際に室温で試行的に $^2\text{D-NMR}$ の信号探しをおこなった。

測定は、北海道大学の共用システムの APOU の広帯域 NMR システムでおこなったが、重水素は $I=1$ の整数の核スピンであるため、通常用いられるスピンエコー法では、信号が再結像しない。そのため四極子エコーという特殊な位相関係をもつパルス系列を分光器から発生できるようにプログラムの改良を行った。実測の位相スイッチの遷移時間 100ns は、パルス間隔 5-10 μs に対して十分短く、また位相のアンバランスも 1 $^\circ$ 以下であり、十分な性能があることが確かめられた。

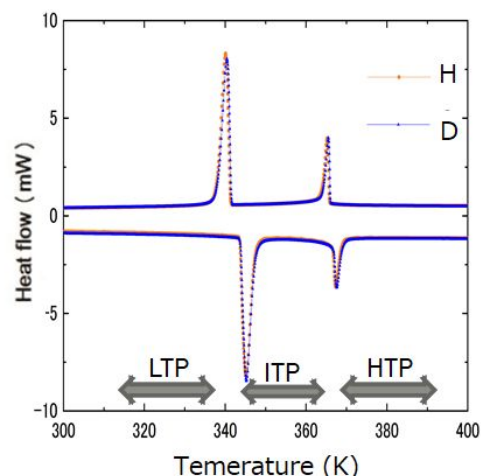


図 2

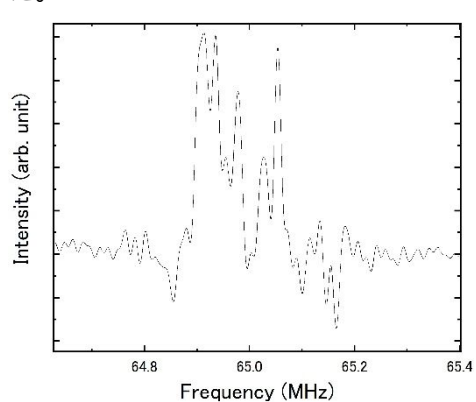


図 3

室温での粉末試料の測定で、図 3 の様な複数本の複雑なスペクトルが観測された。この結果は、以下の様に解釈することが可能である。室温は、低対称相 斜方晶 $Pmn2_1$ であり結晶中には 2 つのキヌクリジウム分子が存在する。しかし、分子が球に近い形をしていることより 2 つ以上の静的な配向があることが考えられる。このことから室温で成長させた結晶には多くの非等価な重水素のサイトが存在することによりスペクトルが複雑になったものと考えられる。不純物の混入なども疑い再度試料のチェックをおこなったが不純物等の可能性は低いと結論された。

C-D 結合の四極子の幅は静止状態では、100kHz に分布するが実際の線幅は、それよりも細い。これは、低対称相の低温相(LTP)においても分子は静止しているのではなく、なんらかの分子運動が残っている可能性を示唆する。

強誘電性の発現する中間相(ITP)、また分子がタンプリング運動をしていると予想される高温相(HTP)のスペクトルを得るために、高温プローブヘッドを設計、製作をおこなった。温度については、プローブ付属の温度計が低温仕様のため、新たに Pt 温度計を設置し校正テーブルを作成した。外的な要因により他の測定と装置のシェアの問題が生じたため、高温プローブのチェックと実際の測定は、現在進行形の形となっている。

磁性イオンとの相互作用を期待した磁性アニオンの導入に関しては、キヌクリジニウムカチオンと FeCl_4 の塩の生成を試み、単結晶を得ることができた。しかし、得られた単結晶は室温では単斜晶に属し ReO_4 塩の斜方晶とは異なっていた。これは、 FeCl_4 アニオンと ReO_4 アニオンの大きさの違いによるものと考えられる。分子体積の大きいキヌクリジニウム分子の隙間にアニオンが入る構造のため ReO_4 アニオンに対して FeCl_4 アニオンは大きいので、異なった構造となってしまうと考えられる。これは、有名な分子導体 TMTSF 塩でも同じことが起こり、 ReO_4 塩では常圧超伝導を示す結晶構造となるのに対して FeCl_4 塩では、分子のパッキングを含め異なった結晶構造をとる。そのため一価でサイズの小さい磁性イオンを探索する必要がある。現在、高温相に関する X 線の測定や DSC による相転移の確認を計画している段階で、立方晶の高温相が出現するかどうかに興味をもたれている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Kobayashi, K. Tsuji, A. Ohnuma, and A. Kawamoto	4. 巻 102
2. 論文標題 Selective observation of spin and charge dynamics in an organic superconductor $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ using $69,71\text{Ga-NMR}$ measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B.	6. 最初と最後の頁 235131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.235131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Rikumaru, Iida Youhei, Kobayashi Takuya, Taniguchi Hiromi, Matsunaga Noriaki, Fukuoka Shuhei, Kawamoto Atsush	4. 巻 105
2. 論文標題 Magnetic state in the quasi-two-dimensional organic conductor $-(\text{BEST})_2\text{FeCl}_4$ and the path of $p-d$ interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B.	6. 最初と最後の頁 165115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.165115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Fukuoka, Y. Ito, Y. Ihara, and A. Kawamoto	4. 巻 105
2. 論文標題 ^{13}C NMR study of the stabilization of the antiferromagnetic ground state and the emergence of unconventional magnetic state in a molecular $p-d$ system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B.	6. 最初と最後の頁 134427
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.134427	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Rikumaru Saito, Yohei Iida, Arisa Ito, Takuya Kobayashi, Hiromi Taniguchi, Noriaki Matsunaga, Shuhei Fukuoka, Atsushi Kawamoto
2. 発表標題 Investigation of $p-d$ interaction in $l-(\text{BEST})_2\text{FeCl}_4$
3. 学会等名 Young MULTIS 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Oka, A. Kawamoto, M. Sawada, T. Ishikawa and T. Kobayashi
2. 発表標題 13C-NMR study of $-(\text{BETS})_2\text{GaBrxC14-x}$ ($x=0.9$)
3. 学会等名 Young MULTIS 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福岡脩平, 今城周作, 岡太耀, 井原慶彦, 河本充司, 金道浩一
2. 発表標題 型BETS塩における負の磁気抵抗と磁場誘起絶縁体金属転移
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安村乃絵瑠, 小林拓矢, 谷口弘三, 福岡脩平, 河本充司
2. 発表標題 69,71Ga-NMR測定による $-(\text{BEDSe-TTF})_2\text{GaCl4}$ の特異な圧力誘起電子相の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福岡脩平, 伊藤悠馬, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 69/71Ga NMRからみた $-(\text{BEDT-STF})_2\text{GaCl4}$ の低温磁気状態
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎大誠, 小林拓矢, 加藤優樹, 綱川仁志, 佐藤一彦, 谷口弘三, 河本充司
2. 発表標題 63Cu-NQRによる 型ET塩のゼロ磁場磁気構造の微視的検証
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------