

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810054

研究課題名(和文) ポーラス結晶を用いた新しい誘電体の開発

研究課題名(英文) Development of Dielectric Materials with Porous Crystals

研究代表者

周 彪 (ZHOU, Biao)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号：80434067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：一次元チャンネル構造を持つポーラス結晶 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]_9(\text{H}_2\text{O})$ では、200 Kと300 K近傍でチャンネル内の水分子の熱運動の凍結に伴った構造相転移をし、大きな誘電異常を見出した。また、 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]_9(\text{H}_2\text{O})$ は反強磁性秩序と反強誘電秩序が共存する物質であることが示唆される。更に、二次元八ニカム格子構造を持つポーラス結晶 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_2.5(\text{H}_2\text{O})$ では、層間内の水分子の熱運動の凍結に伴った構造相転移があり、120 Kと250 K近傍に大きな誘電異常が観測された。

研究成果の概要(英文)：The dielectric properties of the 1D water clusters confined in the porous crystal, $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]_9(\text{H}_2\text{O})$, were examined. The dielectric constant decreased abruptly below 200 K, where a structural phase transition occurred as a result of the freezing of thermal motion of the guest water molecules at 200 K. The dielectric constant increased sharply above 300 K, and a hysteresis loop observed at 340 K indicated the antiferroelectric state of the guest water system. In addition, the honeycomb-type porous crystal $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_2.5(\text{H}_2\text{O})$ exhibited a structural phase transition accompanied by the freezing of the thermal motion of water molecules in the layers, and the dielectric anomalies were observed at 120 K and 250 K, correspondingly.

研究分野：機能物質化学

キーワード：誘電特性 ポーラス結晶 構造相転移 分子運動の自由度

1. 研究開始当初の背景

ポーラス空間に取り込まれた分子集合体はバルクな分子集合体と異なる振る舞いを示すことが予想される。これに対して私達はポーラス空間に閉じこめられたゲストの水分子が主役となり得る物性として誘電性に注目した。

私達はこれまでに一次元チャンネル構造中に多数の水分子が入った iminodiacetate (IDA = $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$) を架橋配位子とする一連の銅ランタニド系のポーラス結晶 $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n \approx 9$) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) を作成し、チャンネル内の水分子の示す誘電特性を調べた[1,2]。その結果、 $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6(\text{H}_2\text{O})_n]$ 内の水分子集合体はチャンネル方向に垂直な電場に対しては誘電率が小さく、特別な温度依存性を示さないが、チャンネル方向に平行な電場に対しては、高温領域では温度とともに激しく増大し、特に、 $[\text{Cu}_3\text{Sm}_2(\text{IDA})_6(\text{H}_2\text{O})_n]$ の誘電率は 400 K で 1300 という非常に大きな値になることを見出した。高温領域で、誘電率が温度とともに増大することから、ゲスト水分子集合体は誘電的に“秩序状態”であることが推定される。事実、高温では La、Sm、Gd 系いずれについても反強誘電的な履歴曲線が観測され、ゲスト水分子は反強誘電秩序状態にあることを確認した。一方、低温では、誘電率は温度降下と共に増大し、反強誘電的な水分子集合体に加えて、常誘電状態を示す“乱れた水分子”が共存していることが推定された。また、水分子の熱運動を MD シミュレーションにより調べるとチャンネル内に動きやすい水と動きにくい水と 2 つのタイプの水分子が存在することが明らかになった。動きやすい水分子は 170K 以上で一次元ブラウン運動のような動きを示すことがわかった。その MD シミュレーションの結果は、単結晶 X 線構造解析の結果によく対応し、約 170K で見られる誘電率の急激な減少は、水分子の位置自由度の凍結に対応していることが推定された。このような“液体-固体転移”はバルクな水とは異なるナノ集合体特有の振る舞いと考えられ非常に興味深い。

これまでの研究により、空間拘束下での分子集合体の物理的機構を解明するのは基礎物理化学的に興味ある課題であり、今後大きな発展も期待される。

2. 研究の目的

上述のように、私達は最近一次元チャンネル構造を持つポーラス結晶のナノ空間に閉じ込められたゲスト分子の位置の自由度や分

子運動の自由度が温度変化とともに凍結、融解する現象を解明すると共に、その研究を通して、新規な誘電性物質の開発を試みてきた。本研究では、ポーラス空間に閉じこめられた有極性分子(水分子、メタルーなど)の構造・誘電転移の可能性等について検討し、更にホスト格子の構造的特性や機能(磁性)と結びついた新たな分子性マルチ機能性物質(主に磁性と誘電性)の開発を目的としている。また、物性測定と MD シミュレーションを結合することによって、ポーラス結晶のナノ空間を利用し、空間拘束下での分子集合体の物理的機構を解明することを目指すものである。

3. 研究の方法

具体的には以下のような実験を行い、その結果を検討する。

(1) 結晶作成 私達は水熱合成法を用いて、新しいポーラス磁性結晶の合成を目指して研究を進めている。更に、ポーラス空間に取り込まれた水分子を他の有極性有機分子に置換した結晶の作成も行う。

(2) 構造研究 ホスト格子の構造的特性とポーラス空間内のゲスト分子の構造変化を調べるために低温での構造解析を行う。

(3) 誘電測定 ポーラス空間内のゲスト分子の状態変化に伴う誘電特性を調べるために、誘電率測定装置と履歴現象観測装置を用いて誘電特性の研究に取り組む。

(4) MD シミュレーション 一般に、ゲスト分子の位置はポーラス空間内で無秩序化する傾向があり、構造情報の欠如が物性解明の妨げとなることが多い。この点を克服するために、X 線構造解析と物性測定に加え、MD シミュレーションを行い、ポーラス空間内のゲスト分子の構造的、熱運動的特性を解明する。

4. 研究成果

(1) $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の構造相転移と誘電特性

$[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ より大きなチャンネル径を持つ、多数の水分子が入ったポーラス結晶 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,4-pydc = pyridine-2,4-dicarboxylate) を水熱合成法で作成し、その構造相転移と誘電特性を調べた。

$[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は c 軸方向にチャンネル構造を持つポーラス結晶であり、ポーラス空間内に、沢山の水分子が取り込められている(Fig. 1)。熱重量分析 TGA と X 線構

造解析によって、水分子数はだいたい程度 9 であり、全ての水分子が水素結合で結んで、一次元の水分子クラスターを形成している。また、室温および低温での構造解析によって、200 K で構造相転移を起きたことを確認された。この構造転移は低温で水分子クラスターの熱運動の凍結に関連していることが推定される。

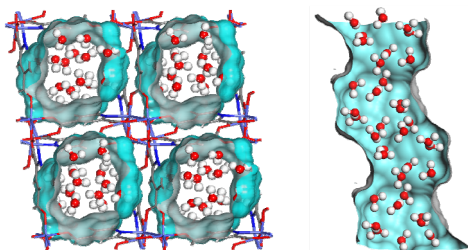


Fig. 1 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造(左)とポーラス空間内の水分子(右)

誘電率の温度依存性を Fig. 2(左)に示す。電場がチャンネル方向に垂直な時には、誘電率が小さく、温度依存性を示さない。それに対して電場がチャンネル方向に平行な時には誘電率は大きく、チャンネル内の水分子の動き易い方向で大きいということを示す。200 K 付近から急激に上昇し、210 K 付近では約 120 まで上昇する。それより高い温度では誘電率は温度上昇とともに小さくなり、300 K より上の温度では誘電率は再び温度上昇と共に急激に増加している。周波数 1 kHz の時の誘電率は 400 K で 3400 という異常に大きな値になることを観測し、バルク水の最大の誘電率の約 40 倍である。また、Fig. 2(右)に示すように誘電率には非常に強い周波数依存性が見られた。

各温度における誘電率の Cole-Cole プロットをしてみると(Fig. 3(左))、低温では通常のデバイ緩和の誘電体に見られるような半円になっている。290 K 以上の温度で、半円は歪むことから、高温領域では単純なデバイ緩和ではないことが推定される。また、340 K 付近では反強誘電的なヒステリシスループが観測され(Fig. 3(右))、 $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と同様に、一次元水分子クラスターは反強誘電状態になっていることが確認された。更に、

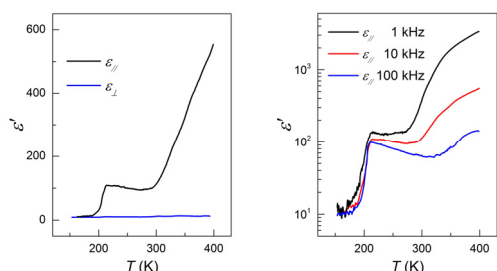


Fig. 2 $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の誘電率の温度依存性(左)と周波数依存性(右)

宿主格子の Co イオンに由来する反強磁性的な相互作用を持つことから、恐らく $[\text{Co}_3(2,4\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-OH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は反強磁性秩序と反強誘電秩序が共存する物質であると考えられる。

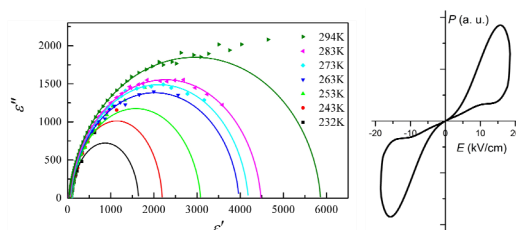


Fig. 3 Cole-Cole プロット(左)とヒステリシスループ(右)

チャンネル内の水分子の熱運動のシミュレーションの結果より(Fig. 4)、平均二乗変位 MSD は 200 K 以上で温度に比例し、一次元のブラウン運動のような動きを示し、200 K 以下で見られる誘電率の急激な減少は、水分子クラスターの位置自由度が完全に凍結したと考えられる。

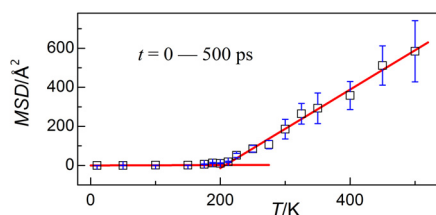


Fig. 4 ポーラス空間内の一次元水分子クラスターMD シミュレーション

(2) $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の構造相転移と誘電特性

ポーラス結晶 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ は、La がシュウ酸アニオンを介して二次元ハニカム格子を形成し(Fig. 5)、そのポーラス空間内に乱れた二次的な水分子層が存在している。構造解析によって、低温ではポーラス空間内の水分子の位置が固定し、格子が三倍周期構造になることが構造になることが明らかになった。構造相転移が誘電異常として現れていることが示唆されるが、 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の誘電特性および構造変化を調べた。

Fig. 6 に示すように、 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の誘電率が高い異方性を示すことを明らかにした。電場が層状方向に垂直な時には、誘電率が小さく、あまり大きな温度依存性を示さなかった。それに対して電場が層

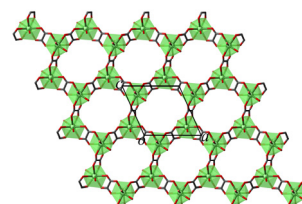


Fig. 5 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ のハニカム格子構造

状方向に平行な時には、120 K と 250 K 近傍に大きな誘電異常を見出された。誘電率は室温から 250 K 付近までは大きな変化は見られなかったが、250 K より以下の温度で温度下降と共に徐々に増加した。誘電率は 120 K 付近でピークとなり、そこから急激に減少した。

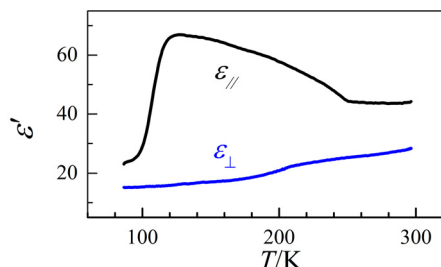


Fig. 6 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の誘電率の温度依存性

格子定数の温度変化を測定した結果、250 K 近傍で格子が三倍周期構造となり、これは層間内の水分子の熱運動の凍結、融解に伴った一次構造相転移があることが明らかになった(Fig. 7)。室温から 250 K までディスオーダーで位置の決まっていなかった水分子が多いが、構造相転移後オーダーになっている水分子が徐々に増えたことにより誘電率が増加していったと考えられる。また、120 K 付近で水分子の熱運動の完全凍結に伴って、誘電率が急激に減少していったと推定される。

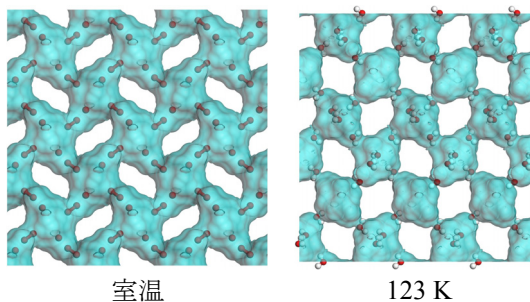


Fig. 7 $[\text{La}(\text{OX})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ のポラス空間内の水分子

<引用文献>

- ① H. B. Cui, B. Zhou, L. S. Long, Y. Okano, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3376 (2008).
- ② B. Zhou, A. Kobayashi, H. B. Cui, L. S. Long, H. Fujimori, and H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 5736 (2011).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Biao Zhou, Satomi Ogura, Qi Zhi Liu, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Akiko Kobayashi, “A Single-component Molecular Conductor with Metal-metal Bonding, $[\text{Pd}(\text{hfdt})_2]$ (hfdt = bis-(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate)”, *Chemistry Letters*, 45, 303-305 (2016). DOI: 10.1246/cl.151121 [査読有]
- ② Rina Takagi, Kazuya Miyagawa, Masahide Yoshimura, Hiro Gangi, Kazushi Kanoda, Biao Zhou, Yuki Idobata, Akiko Kobayashi, “Electronic states and molecular dynamics of single-component molecular conductors $[M(\text{tmdt})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$) studied by ^{13}C and ^1H NMR”, *Physical Review B*, 93, 024403 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.024403 [査読有]
- ③ Shinya Uji, Kouta Kodama, Kaori Sugii, Taichi Terashima, Takahide Yamaguchi, Nobuyuki Kurita, Satoshi Tsuchiya, Takako Konoike, Motoi Kimata, Akiko Kobayashi, Biao Zhou, Hayao Kobayashi, “Vortex Dynamics and Diamagnetic Torque Signals in Two Dimensional Organic Superconductor λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 84, 104709 (2015). DOI: 10.7566/jpsj.84.104709 [査読有]
- ④ Abdou Hassanien, Biao Zhou, Hisashi Tanaka, Akira Miyazaki, Madoka Tokumoto, Akiko Kobayashi, Erik Zupanic, Igor Musevic, “Epitaxial growth of insulating and superconducting monolayers of (BETS) $_2$ GaCl $_4$ on Ag(111)”, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 252, 2574-2579 (2015). DOI: 10.1002/pssb.201552215 [査読有]
- ⑤ Syuma Yasuzuka, Yuki Idobata, Biao Zhou, Akiko Kobayashi, Kenichi Katoh, HengBo Cui, Reizo Kato, Madoka Tokumoto, Hayao Kobayashi, “Hidden Spin Scattering Behavior in $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$ System with Unprecedentedly Strong π -d Interaction”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 074701 (2014). DOI: 10.7566/JPSJ.83.074701 [査読有]
- ⑥ Kaoru Omura, Ayumi Ohsaki, Biao Zhou, Manaka Kushida, Takashi Mitsuma, Akiko Kobayashi, Lee R. Hagey, Alan F. Hofmann, Takashi Iida, “Improved Chemical Synthesis, X-Ray Crystallographic Analysis, and NMR Characterization of (2R)-/(2S)-Hydroxy Epimers of Bile Acids”, *Lipids*, 49, 1169-1180 (2014). DOI: 10.1007/s11745-014-3955-y [査読有]
- ⑦ Syuma Yasuzuka, Shinya Uji, Taichi Terashima, Satoshi Tsuchiya, Kaori Sugii,

Biao Zhou, Akiko Kobayashi, Hayao Kobayashi, “In-Plane Anisotropy of Flux-Flow Resistivity in Layered Organic Superconductor λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 013705 (2014). DOI: 10.7566/JPSJ.83.013705 [査読有]

- ⑧ Biao Zhou, Akiko Kobayashi, Hayao Kobayashi, “Dielectric Properties of One-dimensional Water Clusters Confined in the Porous Crystal, [Co $_3$ (2,4-pydc) $_2$ (μ_3 -OH) $_2$] \cdot 9H $_2$ O (2,4-pydc = pyridine-2,4-dicarboxylate)”, *Chemistry Letters*, 42, 1131-1133 (2013). DOI: 10.1246/cl.130514 [査読有]
- ⑨ Biao Zhou, Satomi Ogura, Noriko Kato, Yuki Idobata, Akiko Kobayashi, Hayao Kobayashi, “Single-component Magnetic Molecular Conductor [Fe(dmdt) $_2$] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate)”, *Chemistry Letters*, 42, 977-979 (2013). DOI: 10.1246/cl.130323 [査読有]
- ⑩ Hayao Kobayashi, Biao Zhou, Yuji Imai, Daisuke Yokota, Akiko Kobayashi, “Dielectric Property of the Charge-Transfer Complex of Phenothiazine and Trinitrobenzene”, *Chemistry Letters*, 42, 989-991 (2013). DOI: 10.1246/cl.130391 [査読有]

[学会発表] (計 6 件)

- ① 劉琪志、周彪、小倉里美、小林昭子、西堀英治、笠井秀隆、「単一成分分子性伝導体[Pd(hfdt) $_2$]の合成と物性」、*日本化学会第96春季年会* (同志社大学、2016年3月27日)
- ② B. Zhou, Q. Z. Liu, A. Kobayashi, H. Gangi, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, “Crystal Structure and Physical Properties of Single-component Molecular Conductor, [Zn(tmdt) $_2$] with Tetrahedral Geometry”, *The 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2015)*, Bad Gögging, Germany, September 10, 2015
- ③ 周彪、小倉里美、リュウキシ、小林昭子、「四面体配位構造を持つ単一成分分子性伝導体[Zn(tmdt) $_2$]の構造と物性」、*日本化学会第95春季年会* (日本大学、2015年3月27日)
- ④ 周彪、「単一分子性金属の開発」、*錯体化学若手の会平成26年度関東支部後期勉強会* (お茶の水女子大学、2014年12月

6日) (招待講演)

- ⑤ B. Zhou, “Single-Component Magnetic Molecular Conductor”, *The 29th Chinese Chemical Society Congress*, Beijing, China, August 5, 2014
- ⑥ B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi, “A New Single-component Magnetic Molecular Conductor, [Fe $_2$ (dmdt) $_4$] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalenedithiolate)”, *The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2013)*, Montréal, Canada, July 16, 2013

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

周彪 (ZHOU, Biao)
日本大学・文理学部・准教授
研究者番号：80434067

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：