

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620054

研究課題名(和文) 電荷移動錯体結晶内分子環境の動的制御による強誘電性の獲得

研究課題名(英文) Development of ferroelectric crystals by dynamically controlling the molecular environment in charge transfer complex crystals

研究代表者

原田 潤 (Harada, Jun)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00313172

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)：本研究では極性アクセプター分子からなる電荷移動錯体結晶を多数作製し、その結晶構造と誘電物性を調べた。その結果、単一成分結晶では運動を示さなかった極性分子が、電荷移動錯体を形成すると面内回転運動による配向変化を行い、誘電応答を示すようになることが分かった。それらの結晶の多くにおいて、極性分子の配向の秩序-無秩序化に由来する相転移が観測された。そしてその相転移温度において誘電率の急激な変化が起こることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study we have investigated crystal structures and dielectric properties of several weakly bound charge transfer complexes and revealed that the polar acceptor molecules, which were not mobile in their single component crystals, acquired the freedom of reorientation in the CT crystals and underwent in-plane reorientation, which gave rise to dielectric responses. Order-disorder phase transitions were observed for some of the CT crystals, which resulted in abrupt changes in the dielectric constant at the transition temperatures.

研究分野：有機物理化学

キーワード：結晶 誘電物性

1. 研究開始当初の背景

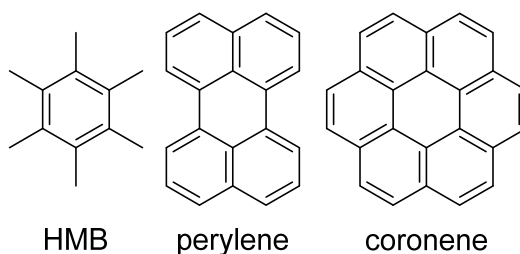
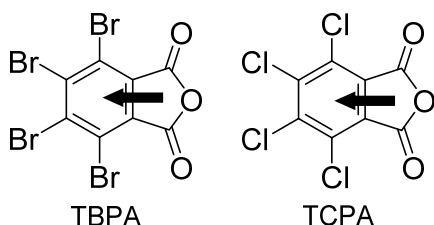
強誘電体とは、電気双極子が整列してマクロな分極が保持され(自発分極)、その分極の向きを外部電場印加によって反転できる物質である。そのスイッチ可能な自発分極は、不揮発性メモリーなど様々な応用例がある。これまで多くの強誘電性結晶が報告されているが、そのほとんどは無機酸化物であり、純粋な有機分子からなる強誘電性結晶を設計することは困難とされていた。物質が強誘電性を示すかどうかはその結晶構造に依存するため、その設計指針はほとんどなく、新しい強誘電体の発見は偶然によるところが大きかった。

2. 研究の目的

本研究では、電荷移動錯体結晶中での有機分子の分子運動を利用して、強誘電性を示す分子性結晶の設計を行うことを目的とした。結晶中でも面内回転運動可能な平面極性分子をドナーあるいはアクセプターとして、弱い電荷移動相互作用を持つ交互積層型錯体結晶を作製する。弱い電荷移動錯体結晶ではドナーとアクセプター分子はお互いの配向を固定するような束縛力はなく、また、単一成分結晶ほど効率よく密にパッキングできない。そのため、これまで多くの結晶でドナーまたはアクセプター分子が面内回転運動を行っていることが知られている。そこで、極性分子を用いて電荷移動錯体結晶を作製し、高温での極性分子の面内回転に由来する配向の乱れと、低温での整列を利用して、分子環境および結晶全体の対称性を動的に制御し、強誘電相転移を誘導することを目指した。

3. 研究の方法

比較的大きな双極子モーメントを持つテトラプロモ無水フタル酸(TBPA)あるいはテトラクロロ無水フタル酸(TCPA)をアクセプターとし、ドナーとしてヘキサメチルベンゼン(HMB)、コロネン、ペリレンのような、無極性の多環芳香族炭化水素を用いて CT 錯体の単結晶を作製した。これらの結晶について DSC 測定を行い、相転移の有無を調べた。単結晶 X 線構造解析を様々な温度で行い結晶構造を決定し、分子配向の乱れとその温度依存性を調べた。相転移がある場合は相転移前後の結晶構造変化、結晶の対称性の変化を明らかにした。結晶構造に分子配向の乱れがみられ、配向変化が予想される結晶について LCR メーターを用いて誘電率の温度依存性・周波数依存性を調べた。



4. 研究成果

まず、TBPA および TCPA の単一成分結晶について調べた。結晶構造に構成分子の運動を示唆する配向の乱れは観測されなかった。また、誘電率の温度依存性もほとんど見られなかった(図 1)。従って、これらの単一成分結晶では、TBPA および TCPA は回転運動を行っていないことが分かった。

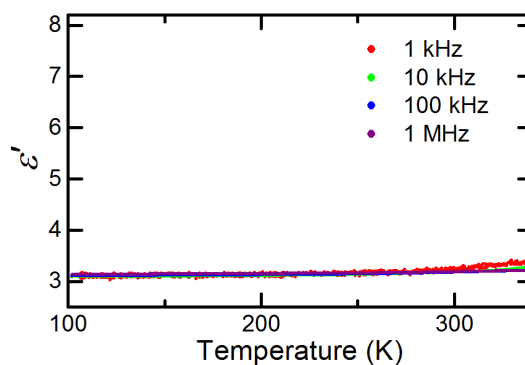


図 1 TBPA 単結晶の誘電率の虚部。単結晶の [101] 方向に測定。

また、比較的小さなドナー分子との CT 錯体である HMB-TBPA においても、TBPA 分子の配向に乱れはなく、誘電率測定において極性分子の回転に由来する配向分極は観測されなかった。

TBPA 単一成分結晶、HMB-TBPA 結晶のいずれにおいても分子間に 0...Br のハロゲン結合が存在した(図 2)。これらの結晶で配向変化とそれに由来する配向分極が観測されないことは、このハロゲン結合が TBPA 分子の 1 つの配向を他の配向よりも安定化するためであると解釈できる。

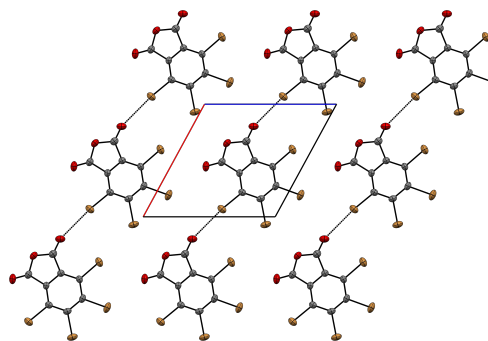


図 2 HMB-TBPA の結晶構造(300 K)。図中の点線はハロゲン結合を表す。

これに対して、大きなドナー分子との CT

錯体である coronene-TBPA の結晶構造では、coronene、TBPA いずれの分子においても配向の乱れが観測された。各 TBPA 分子は 300 K では 4 つ、100 K では 2 つの異なる配向をとっていることが分かった(図 3)。

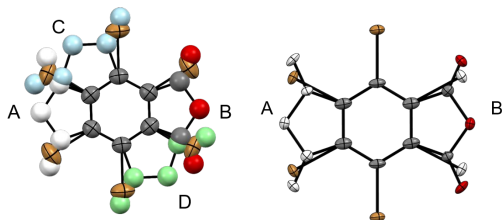


図 3 coronene-TBPA 中の TBPA の構造(左: 300 K, 右: 100 K)。

Coronene-TBPA の粉末ペレットを用いて誘電率を測定したところ 150 K 以上の温度領域で極性分子の配向変化に由来する誘電応答が観測された(図 4)。測定データに対して Havriliak-Negami の式を用いてフィッティングを行い、得られた緩和時間のアレニウスプロットより、この運動の活性エネルギーは 48 kJ/mol と見積もられた。

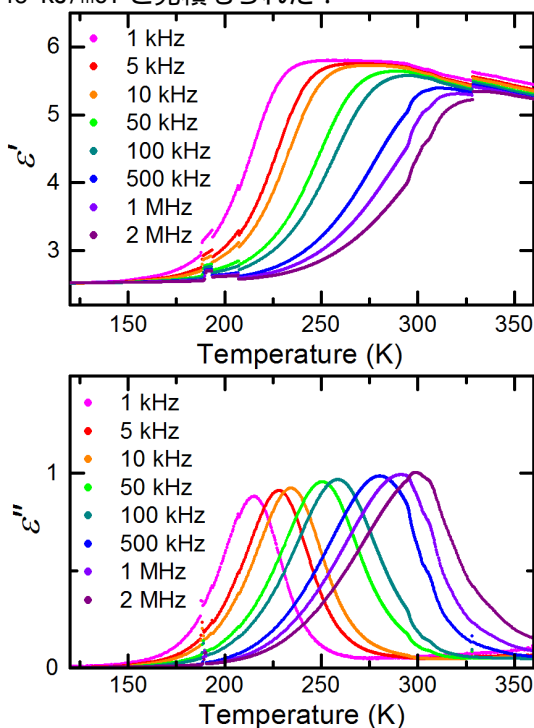


図 4 coronene-TBPA の誘電率の温度依存性(上: 実部, 下: 虚部)。

また、Perylene-TBPA の結晶は 268 K で可逆的な相転移を示すことが DSC 測定の結果から明らかとなった(図 5)。温度変化 X 線結晶解析の結果から、高温相の 300 K では TBPA は 180° 反転した関係にある 2 つの配向が乱れて存在し、低温相の 100 K では 1 つの配向のみをとることが分かった。従って、この相転移は分子配向の乱れとその秩序化に由来する秩序-無秩序型といえる。そしてこの相転移において、各サイトの極性分子の配向がそろい、秩序化している。

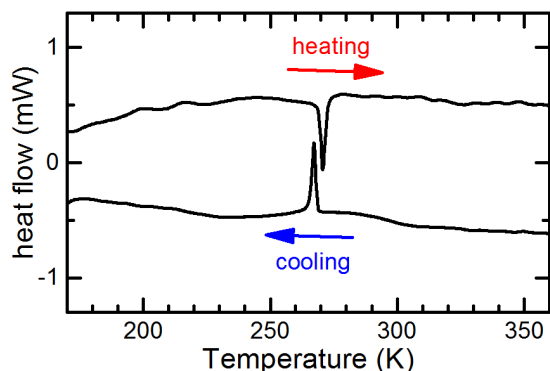


図 5 perylene-TBPA 中の DSC 測定結果。

Perylene-TBPA の単結晶を用いて誘電率を測定したところ、この秩序-無秩序型相転移の際に誘電率が急激に変化することが分かった(図 6)。つまり、高温相では coronene-TBPA 結晶と同様に極性分子の配向変化に由来する配向分極が観測されるが、低温相では配向の乱れがなくなるため、誘電率は小さな値となる。高温相の測定データに対して Cole-Cole の式を用いてフィッティングを行い、得られた緩和時間のアレニウスプロットより、この運動の活性エネルギーは 56 kJ/mol と見積もられた。

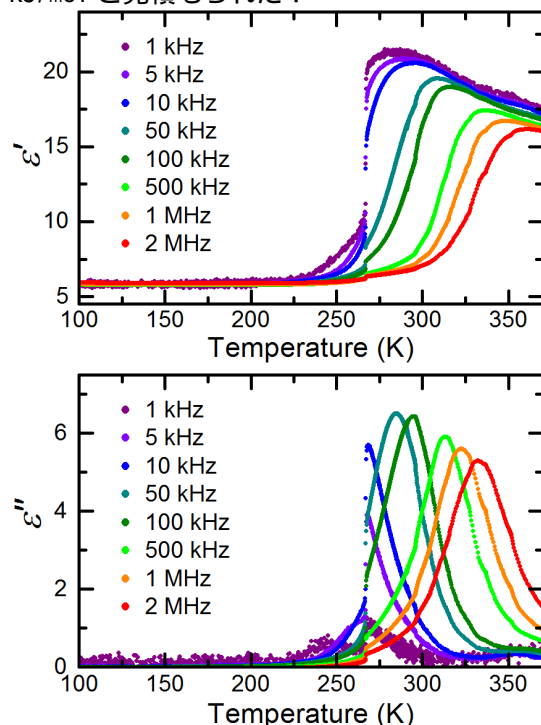


図 6 perylene-TBPA の誘電率の温度依存性(上: 実部, 下: 虚部)。単結晶の[010]方向に測定。

この perylene-TBPA で見られた相転移においては、結晶の空間群は高温相、低温相とも無極性の $P-1$ であるため、この結晶は強誘電体とはならない。しかし、この結晶は極性分子の配向変化による誘電応答、秩序-無秩序型の相転移の発現と、それによる極性分子の配向の秩序化など、分子回転による強誘電

性発現のための必要条件のいくつかを満たしている。また、同様の相転移が、TBPA あるいは TCPA と多環芳香族炭化水素との CT 錯体結晶にいくつかにおいて観測されている。従って、このタイプの CT 錯体結晶は極性分子の回転と相転移による分子環境の対称性変化が比較的容易に起こるため、強誘電体結晶探索の有望なターゲットであることが明らかとなった。

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 9 件)

“Molecular Motion, Dielectric Response, and Phase Transition of Charge-Transfer Crystals: Acquired Dynamic and Dielectric Properties of Polar Molecules in Crystals”, J. Harada, M. Ohtani, Y. Takahashi, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4477-4486 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b00412. 査読有り.

“Switching of Transfer Characteristics of an Organic Field-Effect Transistor by Phase Transitions: Sensitive Response to Molecular Dynamics and Charge Fluctuation”, S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Nonaka, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, R. Kumai, H. Okamoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga, *Chem. Mater.*, **27**, 4441-4449 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01383. 査読有り.

“What Molecules Are Likely or Unlikely To Undergo Pedal Motions in Crystals?”, J. Harada, and K. Ogawa, *Cryst. Growth Des.* **14**, 5182-5188 (2014). DOI: 10.1021/cg500962y. 査読有り.

“Charge Conduction Properties at the Contact Interface between (Phthalocyaninato)nickel(II) and Electron Acceptor Single Crystals”, Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Takayama, S. Yokokura, J. Harada, H. Hasegawa, and T. Inabe, *Chem. Mater.*, **26**, 993-998 (2014). DOI: 10.1021/cm403033b. 査読有り.

[学会発表](計 15 件)

Jun Harada, Masaki Ohtani, Yukihiro Takahashi, Tamotsu Inabe, “Polar molecules in charge-transfer crystals: Acquired dynamic and dielectric properties”, 2015 環太平洋国際化学会議, 2015 年 12 月 15 日, ホノルル(米国)

原田 潤, 下条啓文, 大山口英明, 長谷川裕之, 高橋幸裕, 稲辺 保, “分子運動によって強誘電性を発現する有機イオン結晶の開発”, 日本結晶学会平成 27 年度年会, 2015 年 10 月 18 日, 大阪府立大学(大阪府・堺市)

原田 潤, 下条啓文, 大山口英明, 長谷川裕之, 高橋幸裕, 稲辺 保, “分子運動に由来する強誘電性有機イオン結晶の開発”, 第 9 回分子科学討論会 2015 東京, 2015 年 9 月 17 日, 東京工業大学(東京都目黒区)

原田 潤, 下条啓文, 高橋幸裕, 稲辺 保, “Ferroelectricity from Molecular Rotation in Organic Ionic Crystals”, The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State ICCOSS XXII, 2015 年 7 月 15 日, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 潤 (HARADA, Jun)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 00313172

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

稲辺 保 (INABE, Tamotsu)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 20168412

高橋 幸裕 (TAKAHASHI, Yukihiro)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号: 40443197