

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620046

研究課題名(和文) 外場応答型分子性強誘電体

研究課題名(英文) Switchable molecular ferroelectric compound

研究代表者

佐藤 治 (Sato, Osamu)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：80270693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子性強誘電物質、及び光応答性強誘電物質の開発を目指し[H2dabco]と[2CB]からなる新物質[H2dabco][2CB]2 ([H2dabco]2+ = diprotonated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 2CB- = 2-chlorobenzoate)を合成した。この物質は、二つの2CB アニオンが[H2dabco]2+カチオンで架橋された構造をしていた。また、325K付近で、非極性構造から極性構造に変化し、SHG信号が増大することがわかった。

研究成果の概要(英文)：A pure organic single crystal [H2dabco][2CB]2 ([H2dabco]2+ = diprotonated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 2CB- = 2-chlorobenzoate), which exhibits ferroelectricity above room temperature, was synthesized. The crystal is constructed from trimer units in which two 2CBanions are bridged by one diprotonated [H2dabco]2+ cation. The [H2dabco]2+ cation undergoes an order-disorder phase transition above room temperature. In the high temperature phase, the [H2dabco]2+ cation located at the middle position of the trimer is rotated with disorder about its N-N axis and lies at the center of inversion. When the temperature drops below the phase transition temperature, the [H2dabco]2+ cation is frozen such that it is ordered and deviates from the center of the trimer unit. This displacement of the cation leads to symmetry breaking (nonpolar space group Pbc_a to polar space group Pna21) and generates a spontaneous polarization along the crystallographic c axis.

研究分野：物質化学

キーワード：誘電特性

1. 研究開始当初の背景

光、電場、磁場、温度等の外部刺激により物性（磁性、電導性、誘電性、光学特性など）を自由にスイッチングできる新物質の開発が盛んに行われている。¹ 外場応答性を有する物質は、スイッチング材料、分子性超高密度メモリー材料などへの応用が期待されている。我々の研究室では、動的特性を有する新規金属錯体磁性体の開発を目指して研究を行っており、これまでに光応答性磁石、光応答性単一次元鎖磁石の開発等に成功している。²

一方、最近分子性強誘電材料の開発が注目されるようになり様々な有機強誘電体、³ 及び、金属錯体強誘電体、⁴ が開発されるようになってきた。また、電荷秩序に伴う強誘電材料—電子強誘電体—が酸化物や、⁵ 有機物質、⁶ において相次いで見出されている。今後、これらの物質を高密度記録材料へ応用していくためには、光、磁場等の外部刺激により誘電特性をスイッチングできる新物質を開発する必要がある。しかし、これまで外場応答性を有する有機・金属錯体強誘電体の開発例は少なく今後の重要な研究課題であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では上記の研究背景をもとに強誘電特性を示す新規金属錯体、有機分子の合成、及び、光照射により物質の電子状態が可逆に変化し、強誘電性と常誘電性をスイッチす

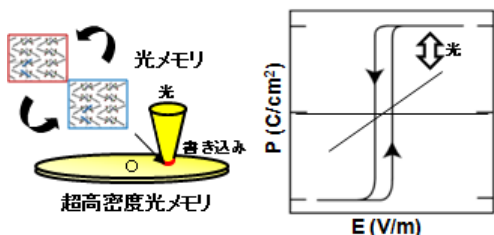


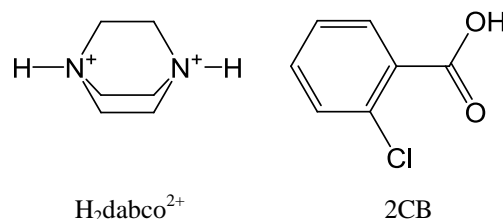
図 1. 将来の高密度メモリー材料開発へ向けた光応答性強誘電体の開発。

る光応答性強誘電体の合成を試みる（図 1）。さらに、光誘起電子移動により誘電性（双極子モーメント）を制御できる光応答性電子強誘電体を開発することを目指す。光応答性強誘電材料の開発は分子エレクトロニクス分

野・フォトニクス分野における重要な研究テーマであり、本研究を成功させることにより分子性超高密度記録材料の開発が可能になるものと期待できる。

3. 研究の方法

合成：強誘電物質の開発を目指して [H₂dabco] (H₂dabco²⁺ = diprotonated 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane) と [2CB] (2CB = 2-Chlorobenzoate) からなる新物質 [H₂dabco]·[2CB]₂ を開発した。[2CB] と



[H₂dabco]を 2 : 1 で含むアセトン溶液、もしくはメタノール溶液をゆっくり蒸発させることで単結晶を得た。誘電測定、強誘電測定用の大きな単結晶は種結晶を過飽和アセトン溶液にディップすることにより得た（図 2）。

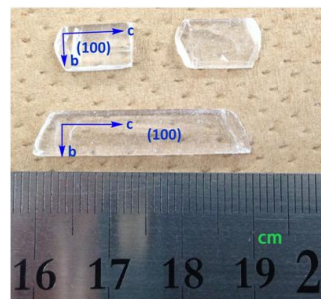


図 2. [H₂dabco]·[2CB]₂ の単結晶

単結晶構造解析：CCD 検出型 X 線回折計 (Rigaku-CCD diffractometer) を用いて測定を行った。

示唆走査熱量測定(DSC) : 10 K/min のスイープ速度で測定を行った (Seiko EXSTAR 6000)。

SHG (Second Harmonic generation) 測定 (共同研究) : ピコ秒パルスレーザー ($\lambda(\omega) = 1400$ nm; パルス幅 = 4 ps; 繰り返し = 1 kHz) を用いて測定した。

誘電測定 (共同研究) : バルク結晶を (001) 平面に平行にカットし 297 K から 338 K の範囲で測定を行った (Solartron SI 1260、1 kHz–1MHz)。

4. 研究成果

合成した $[\text{H}_2\text{dabco}] \cdot [\text{2CB}]_2$ の結晶構造を 223K で測定した。その結果、極性の空間群 $Pca2_1$ をとり、斜方晶に属していることが分かった (図 3)。非対称ユニットは二つの 2CB アニオンと一つの $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンからなる三量体である。二つの 2CB アニオンは一つの $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンで架橋されている。2CB と $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンは水素結合を形成しており、二つの N...O 間の距離はそれぞれ 2.555(2) と 2.593(2) Å であった。図 3 に示すように $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンは三量体の中心から変位しており、結晶の c 軸方向に自発分極を有している。

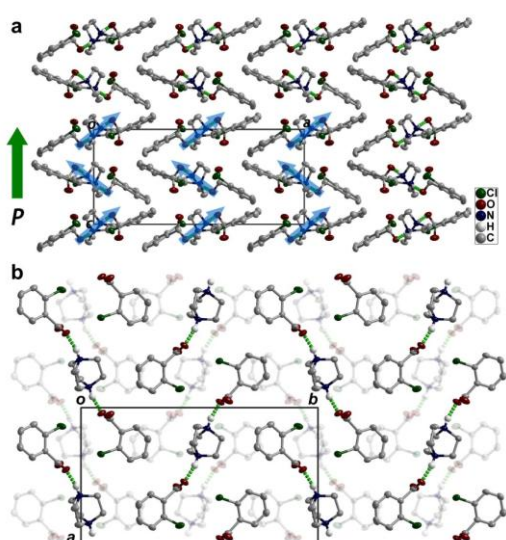


図 3. $[\text{H}_2\text{dabco}] \cdot [\text{2CB}]_2$ の結晶構造

結晶の ab 面では、三量体がアロマトイック相互作用により層状構造を形成している (図 4)。隣接する層間のベンゼン環の二面角

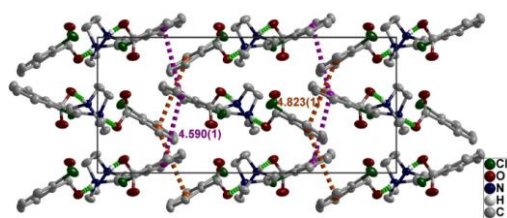


図 4. $[\text{H}_2\text{dabco}] \cdot [\text{2CB}]_2$ の層状構造

は $49.3(1)$ と $62.4(1)^\circ$ であり、ベンゼン環の距離は $4.823(1)$ と $4.590(1)$ Å である。また、分子間に C-H...O, C-H...Cl, C-H... π の相互作用が働いている。三量体の両端のベンゼン

環は僅かに歪んでおり、その二面角は $7.98(6)^\circ$ である。

この物質の示差走査熱量測定(DSC)を行ったところ約 325 K 付近で相転移することがわかった (図 5)。

高温相の構造を明らかにするために 338K で単結晶構造解析を行った。その結果、非極性の空間群 $Pbca$ をとり、斜方晶に属してい

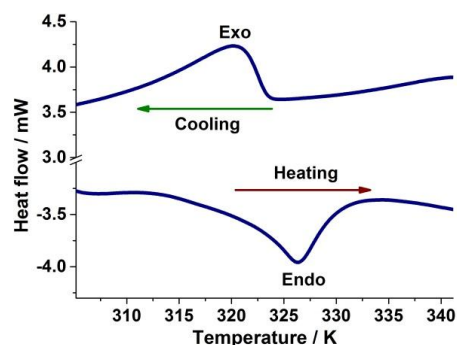


図 5. $[\text{H}_2\text{dabco}] \cdot [\text{2CB}]_2$ の DSC

ることが分かった。低温相で四つであった対象要素(E, C_2 , σ_v , σ_d)は、高温相では二倍の八つ(E, $3C_2$, i , σ_v , σ_d , σ_h)に変化した。これは常誘電から強誘電への相転移が誘起されたことと一致している(Aizu Notation: $mmmFmm2$)。高温相の非対称ユニットは三量体の半分であり、 $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンが三量体の中心に存在し、構造が無秩序化している (図 6)。2CB と $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンは高温相においても水素結合を形成しており、 $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+}$ カチオンとその両側の 2CB との間の N...O 間の距離は $2.572(4)$ Å であった。

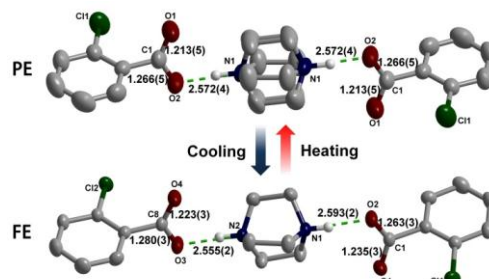


図 6. 温度変化に伴う三量体の構造変化。

非極性から極性構造への変化を確かめるために SHG (Second Harmonic generation) の測定を行った。その結果、降温時に、約 325 K

付近から SHG 信号が徐々に増大する現象が観測された。これは、低温相が極性構造を有していることを支持している。

次に、この物質の誘電率の測定を行った。電場は c 軸の方向に印加した。その結果、約 325 K 付近で誘電率がシャープなピークを示すことが分かった。この結果は DSC や SHG の測定結果と一致している。

この物質の誘電挙動をさらに調べるために、岡山理科大の研究者と共同研究により焦電流の測定を試みた。単結晶を劈開し実験を行ったところ初期的な結果ではあるが、焦電流が観測され低温相が極性を持つことが明らかになった。さらに、強誘電挙動を確かめるためにヒステリシス曲線の測定を試みた。現在までの所、 $P-E$ 曲線に明瞭なヒステリシスが観測できていないため、今後さらに検討を行う予定である。

$[H_2dabco] \cdot [2CB]_2$ は水素結合を有しているため重水素置換による転移温度の制御が可能であると考えられる。そこで、重水素置換物質を合成しその相転移温度を比較した。その結果、重水素置換した物質は相転移温度が 14 K ほど高温側に移動することが分かった (図 7)。この結果は、水素結合中のプロトンが $[H_2dabco]^{2+}$ カチオンの変位に対して重要な役割を担っていることを示している。

新規分子性強誘電物質 $[H_2dabco] \cdot [2CB]_2$ を開発した。今後、本物質の強誘電特性、及び、焦電性について、より詳細な検討を行うことを予定している。焦電性については専門家との共同研究により詳しい検討を行う。また、今回開発した物質の光応答挙動を検討する。

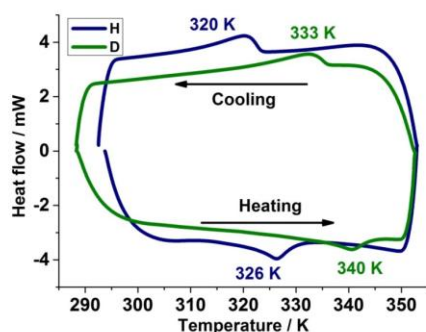


図 7. 重水素体の DSC

なお、上記の物質の他に、研究期間中に様々な物質の開発を試みた。特に、酸化還元活性な配位子を有する複核コバルト錯体において、興味深い電子移動現象を見出した。この物質の誘電挙動の検討も今後の課題である。

<引用文献>

- ① O. Sato et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 2152, 2007
- ② O. Sato et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8250, 2010
- ③ S. Horiuchi et al., *Nature Mater.*, 7, 357, 2008
- ④ W. Zhang et al., *Coord. Chem. Rev.*, 253, 2980, 2009
- ⑤ N. Ikeda et al., *Nature*, 436, 1136, 2005
- ⑥ K. Yamamoto et al. *J. Phys. Soc. Jp.*, 77, 074709, 2008

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

準備中

[学会発表] (計 4 件)

- ① 金川慎治、檜崎優、姜舜徹、佐藤治 光化学討論会 (愛媛) 2013 年 9 月
- ② 金川慎治、檜崎優、姜舜徹、佐藤治 日本化学会 (名古屋) 2014 年 3 月
- ③ 金川慎治、姜舜徹、佐藤治 錯体化学討論会 (東京) 2014 年 9 月
- ④ 金川慎治、姜舜徹、佐藤治 日本化学会 (千葉) 2015 年 3 月

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 治 (SATO Osamu)

研究者番号: 80270693

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()