

2024 年度年次報告書

材料の創製および循環に関する基礎学理の構築と基盤技術の開発

2024 年度採択研究代表者

焼山 佑美

大阪大学 大学院工学研究科

准教授

ユビキタス分子をフェロイック材料に転換する機能性結晶の創製

研究成果の概要

バタフライ型構造を持つインデンジオン二量体とヘキサンもしくは 4-ヘプタノンとの共結晶が、中心対称性空間群 $C2/c$ であるにもかかわらず、非中心対称性物質で観測される第二高調波発生 (Second Harmonic Generation(SHG))を示したことを背景に、本研究ではそのメカニズムの解明によりユビキタスな分子との共結晶化による極性結晶の選択的合成と強誘電性・非線形光学特性をはじめとした材料への展開・循環を目的としている。2024 年度は包接した分子の構造・性質が SHG 特性にどのような結果を与えるのか、またそれらが結晶中でどのように運動しているのかの情報を得るべく、分子サイズの小さいジクロロメタンや芳香環を持つフルオロベンゼン、4-ヘプタノンのアルキル鎖長を変化させた 5-ペンタノン、9-ノナノンをそれぞれ 30~40 mol%程度導入した共結晶についても同様に検討を行った。その結果、①第二高調波(SH)強度は包接された分子の双極子モーメントの大きさとはほとんど相関がない、②アルキル側鎖が存在しかつ鎖長が長いほど SH 強度が大きくなる、ということがわかった。さらにジクロロメタン、ヘキサン包接体について行った固体 NMR 測定からは、結晶内部での各包接分子の高速回転が明らかとなった。このことは、包接分子の双極子モーメントの大きさと観測される SH 強度に相関が見られないことと矛盾しない。また、4-ヘプタノン包接体の X 線結晶構造解析から見積もられた分極軸方向が SHG 測定結果からのそれと一部一致しないことも明らかとなった。これらの結果は、結晶の極性の起源が、包接分子の局所的な極性配列による分極ドメイン形成に由来するとする従来のメカニズムとは相反するものである。現時点で考えられるメカニズムとして、中途半端な分子包接により生成する結晶内空隙が格子ひずみによる分極を誘起することがあげられる。量子化学計算による概念実証を早急に行い、目的とする材料創製に取りかかる予定である。