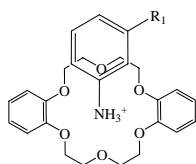
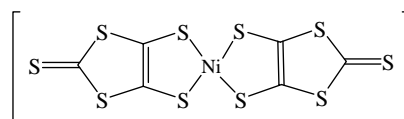


強誘電応答を示す[Ni(dmit)₂]⁻結晶中の分子ローター構造(北大院環境科学¹ 北大電子研² CREST³) 越中裕之¹・佐藤大介¹・野呂真一郎^{1,2}芥川智行^{1,2,3}・中村貴義^{1,2,3}

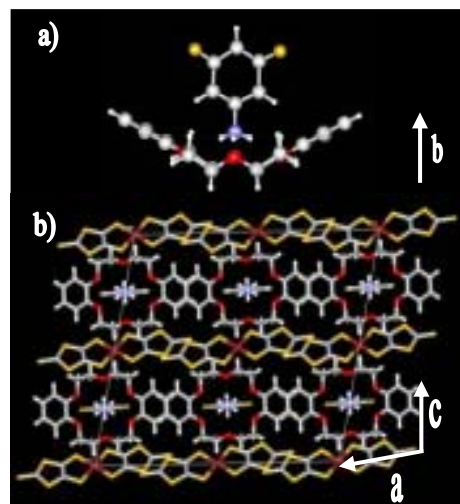
【序論】

我々は、これまでに有機アンモニウム-[18]crown-6 超分子カチオンを分子ローター構造として導入した[Ni(dmit)₂]塩の作製に関する研究を行ってきた。Cs⁺と[18]crown-6 からなる超分子カチオンを用いた結晶では、結晶中で[18]crown-6 の回転運動と磁性が相関していることを報告した。^[1]また、anilinium イオンと[18]crown-6 からなる結晶では[Ni(dmit)₂]がラダー状に配列することで、スピラダー的な磁気挙動が出現すると共に、結晶内でベンゼン環のフリップ運動が生じている事を確認した。^[2]今回、[18]crown-6 よりサイズの大きなdibenzo[18]crown-6 を用いる事で、結晶内における回転に必要な空間を確保し、より大きな置換 anilinium を結晶内に導入する事を試みた。*m*-fluoroanilinium との超分子カチオンを用いた場合、結晶内に分子ローター構造が形成し、外部電場を作用させる事でカチオンの双極子モーメントを利用した flip 運動の制御が可能である事が明らかとなった。また強誘電性を発現させることに成功したので報告する。

R₁=H: anilinium R₁=F: MFPD[Ni(dmit)₂]⁻Fig. 1 Molecular structure of anilinium derivatives, dibenzo[18]crown-6 and [Ni(dmit)₂].

【結果と考察】

Anilinium、*m*-fluoroanilinium(MFPD)をカチオンとしdibenzo[18]crown-6 と TBA[Ni(dmit)₂]から拡散法により(anilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] 単結晶(1)と(MFPD)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] 単結晶(2)を作製した。いずれの結晶もカチオン:クラウンエーテル:アニオンの比が 1:1:1 の組成を有し、カチオンのアンモニウム基が dibenzo[18]crown-6 に包接され、超分子カチオンを形成していた。単結晶(1)と(2)は同型であり、単結晶(2)では超分子カチオンのフッ素基の配向にディスオーダーが観測された(図 2a)。超分子カチオンは結晶内で *b* 軸方向にスタックし、それが *a* 軸方向に配列することで層状構造を形成していた。その結果、カチオン層とアニオン層は *c* 軸方向に交互に積層していた(図 2b)。

Fig. 2 Crystal structure of (MFPD)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂].

単結晶(1)及び(2)内における $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は、2次元的に配列していたが、分子間の磁気交換相互作用は弱く、磁化率は温度上昇に対して単調に減少するキュリーワイス的な挙動を示した。*Gaussian03* を用いて単結晶(1)と(2)におけるフェニル基の分子回転ポテンシャルを計算した結果、anilinium の平面が2つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子にはさまれている事を反映して、 180° 周期の回転ポテンシャルの存在が示された。

単結晶(2)を用いて誘電率測定を行った。誘電率の測定は、単結晶試料について2端子法で、測定周波数は1~1000 kHzで行った。フェニル基の回転軸に垂直なa軸方向に電場を印可した所、低い周波数で200 K以上の温度領域における大きな誘電応答が観測された(図3)。これは、より周波数の低い分子運動が誘電率に寄与しているためと考えられる。また300 K、500 Hzの周波数で測定したP-E曲線においてヒステリシス挙動が観測され、強誘電体であることが確認できた(図4)。一方、単結晶(1)では電場に対して分極値が直線的に増加する常誘電体に典型的な挙動が観測された。室温において電場をMFPDの回転軸に垂直方向に印加すると、分子の回転運動が生じ、分極反転を生じると考えられる。以上の結果から、双極子モーメントを導入した分子ローター構造の結晶中における分極を、外部電場により制御する事が可能となった。当日は結晶構造の詳細を述べると共に、分子回転、誘電性と磁性との相関についても報告する。

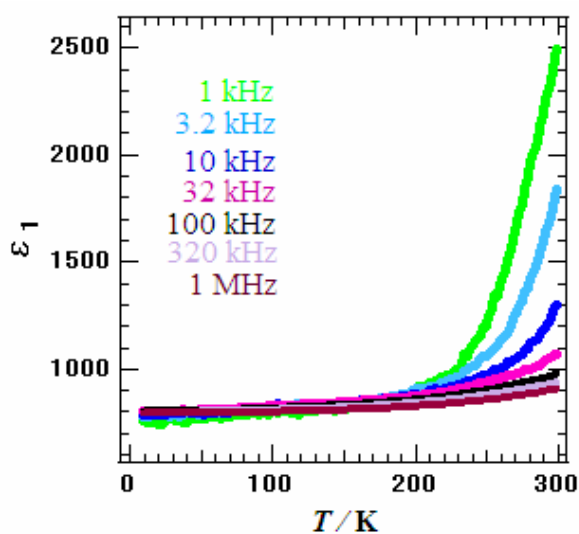


Fig. 3 Dielectric properties of crystal (2)

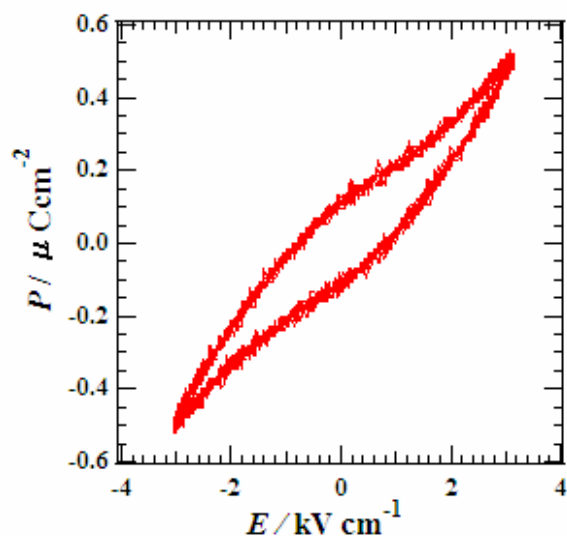


Fig. 4 P-E polarization measurement of crystal (2)

【参考文献】

- [1] T. Akutagawa, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, (2005) 127, 4397.
- [2] S. Nishihara, et al. *Chem. Asian J.* (2007), in press.