

ポーラス誘電物質の開発

(分子研&JST CREST¹・日本大学文理学部²) ○崔 亨波¹,
高橋一志¹, 岡野芳則¹小林速男¹、小林昭子²

【序】 最近、私達は分子物質のナノ構造性を利用した新規な機能性物質の開発研究の一環として、ポーラス分子性結晶の空孔の中に機能性分子を導入することにより、ポーラス分子性結晶に特定の分子機能を付与する可能性を検討している。最近、ポーラス遷移金属錯体結晶を作成し、極性分子を挿入する事により、初めての強誘電性および反強誘電特性を示すポーラス分子物質を作成する事に成功した。特に強誘電体は低温でフェリ磁性体転移をも示し、初めてのマルチフェロイック分子物質でもある。ここではそれらの構造と誘電性について報告する。

【結果と考察】

$[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ は $[\text{MnCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ とギ酸から作成した $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{H}_2\text{O})$ (CH_3OH) 単結晶を加熱し減圧する事により水とメタノールを除いてからエタノールの雰囲気中に置くことにより作成した。この結晶の空間群は $P2_1/n$ である。エタノール分子は図1に示したようにチャンネル ($// b$ 軸) 方向に沿って並ぶ。磁気測定により 8.5K でフェリ磁性転移を示す事が判った。図2に誘電率の温度変化を示す。電場を a 軸方向にかけた場合、温度降下と共に、誘電率はゆっくり上昇してから 165K 付近では鋭く立ち上がってから急激に減少する。しかし、電場を b 軸方向と c 軸方向にかけた時には大きな変化は現れない。また、チャンネルの中に重水素置換した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ を入れた場合も、誘電率は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の時とほぼ同じ挙動を示す。この振る舞いは系が 165K で一次強誘電体転移をしていることを示している。チャンネル内のエタノール分子は、2つ (あるいは3つ) の位置をとって乱れている。90K では、結晶構造は点対称を失っている筈であるが、ホスト格子には大き

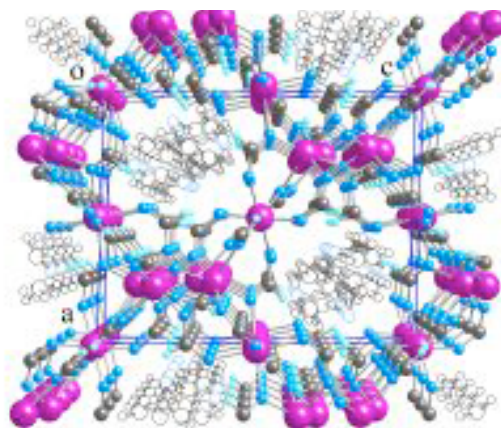


図1. $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ の結晶構造

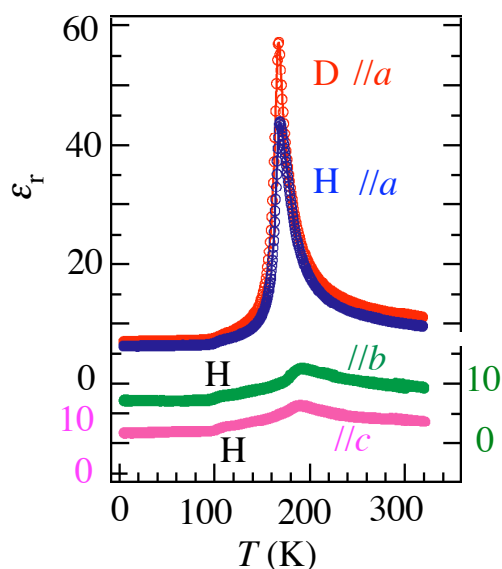


図2. $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 誘電率の温度依存性

な構造変化は見られない。熱測定により 163K 付近で鋭いピークが観測され、また、狭いながら強誘電的な遍歴曲線が観測された。[Mn₃(HCOO)₆](C₂H₅OH)は初めてのポーラス強誘電性物質であり、8.5K以下では *multiferroic* 分子物質となる事が判った。

図 3 に示したように [Cu₃La₂(iminodiacetate)₃](H₂O)₈

(iminodiacetate = NH(CH₂COO)₂)は *c* 軸方向にチャンネル構造を持つポーラス物質である。チャンネル内には水分子が配列している。280K での結晶学データは trigonal, *P3c1*, *a=b*= 13.3867 Å, *c*=14.9370 Å, *V*=2318.2 Å³, *R*= 0.029 である。誘電率の温度変化を図 4 に示す。チャンネルに何も入ってない場合、誘電率はほとんど温度変化をしない($\epsilon_r \approx 5$)。しかし、チャンネルの中に水分子が入った場合、150K 付近から急激に上昇し 180K 付近では約 150 まで上昇する。それより高い温度では誘電率は小さくなり($\epsilon_r \approx 70$)、250K より上の温度では誘電率は温度上昇とともに急激に増加し、340K以上では水が抜けはじめるにも関わらず誘電率は増加し続け 370K 付近では 300 ぐらいまでなる。また、350K 近傍では反強誘電的な遍歴曲線も観測された。しかし、*c* 軸方向に垂直な方向では 150K 付近で若干上昇がみられるものの、殆ど温度変化しない。この物質の熱測定では異常は観測されなかった。チャンネルの中に重水素置換した水を入れた場合、変化する温度は違うが、同様な挙動が観測された。以上の結果から [Cu₃La₂(iminodiacetate)₃](H₂O)₈ は初めての反強誘電的性質も持つポーラス物質であることが判った。

本研究は Zheming Wang 氏 (北京大学) および La-Sheng Long 氏 (廈門大学) との共同研究である。

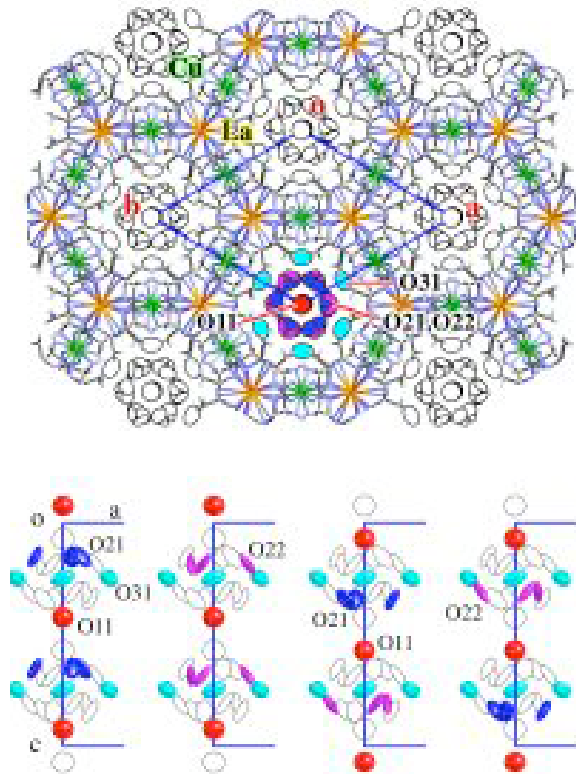


図 3. [Cu₃La₂(iminodiacetate)₃](H₂O)₈ の結晶構造

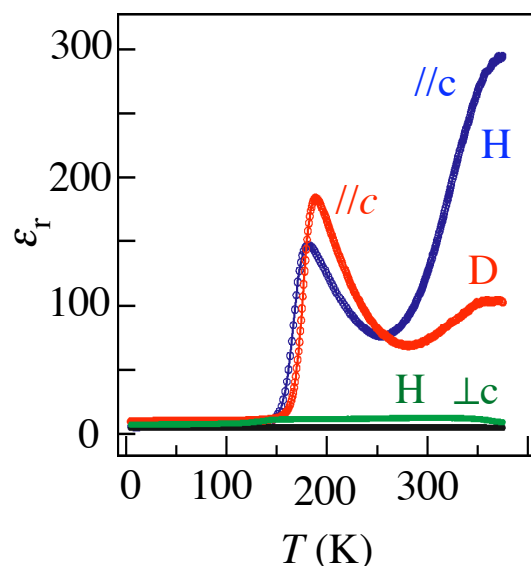


図 4. [Cu₃La₂(iminodiacetate)₃](H₂O)₈ の誘電率の温度依存性