

分子性結晶中の回転運動・熱揺らぎの設計と誘電応答

Molecular Motion and Fluctuation in Molecular Crystals and its Dielectric Responses

東北大学多元物質科学研究所 芥川 智行

分子性結晶内に、分子の揺らぎや回転の自由度を導入した物質は、結晶格子の柔らかさを利用した新たな物性開拓の場を提供可能である。電場や磁場などの外場に応答するソフトな格子は、結晶の対称性を変化させ、秩序—無秩序型の相転移などを誘起すると期待される。分子集合体の機能性を設計するにあたり、分子集合体の秩序は、一つの重要な設計指針を与えると考えられる。例えば、分子集合体内の分子配列に関する秩序に着目した物質開発を考えると、イオンチャンネル・プロトン移動・分子ローターなど、様々なタイプの動的な分子集合体の設計が可能である。我々が最近開発した、(Anilinium)([18]crown-6)の様なダイナミックな超分子カチオン構造に着目して (図 1)、¹⁻⁴ 導電性や磁性の発現が可能なジチオレート系金属錯体[Ni(dmit)₂]との複合システムに関する研究を一例として紹介する。

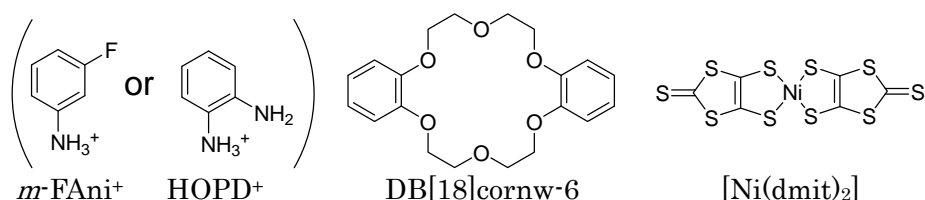


図 1 Anilinium 誘導体, dibenzo[18]crown-6 および[Ni(dmit)₂]の分子構造。

(*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**1**) は、結晶中の *m*-FAni⁺カチオンの回転運動に由来する強誘電転移を 347 K で示す。² 結晶 **1** の単結晶は、周波数および結晶軸に依存した顕著な誘電率の温度変化を示す。結晶の *a* 軸方向 (分子回転軸に垂直な方向) には (図 2 a, b)、低周波数に応答する誘電ピークが 348 K に出現し、これは強誘電体—常誘電体転移に相当する。高温相では、*m*-FAni⁺カチオンの 180° 反転運動が熱励起され、フッ素基の +*a* 配向と -*a* 配向が 1 : 1 で分布する。一方、低温相では、+*a* 配向と -*a* 配向の割合を電場により偏らせる事が可能であり、電場—分極曲線にヒステリシスを生じさせる。

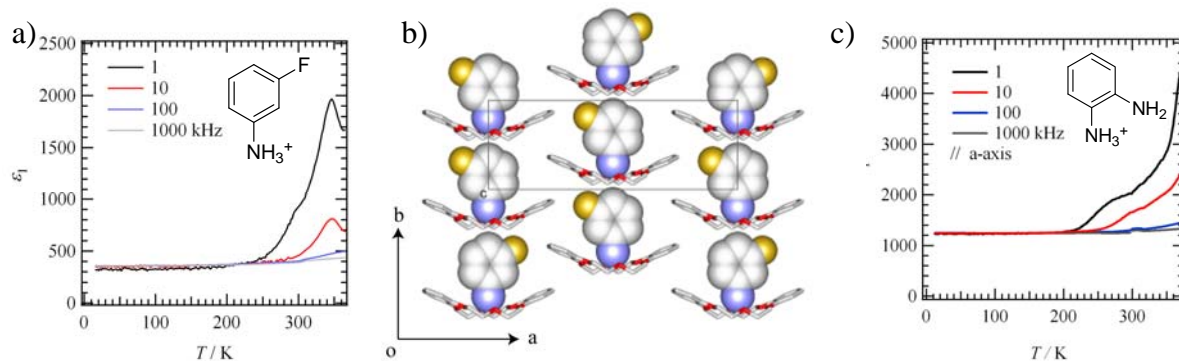


図2 結晶 **1** (a) および **2** (c) の誘電率の温度・周波数依存性とカチオン配列様式 (b)。

結晶 **1** と同型構造を有する (*o*-aminoanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]錯体 (**2**) では、カチオンの 180° 反転運動は存在せず、比較的振幅の大きなカチオン配向の熱揺らぎに由来する誘電率応答が観測された (図 2c)。³ ~1 kHz の低い周波数で顕著な誘電応答が出現する事は、結晶中で比較的遅い分子運動が外部電場により誘起されている事を示唆する。結晶中の分子運動を評価するために、分子軌道計算により運動ポテンシャルエネルギー曲線を評価したところ、結晶 **1** と **2** ではエネルギー曲線に大きな相違が見られ、誘電率の周波数-温度依存性と矛盾しない結果を得た。結晶 **1** では 180° 反転運動が (図 3 左)、結晶 **2** では *o*-aminoanilinium カチオンの左右への振り子運動 (図 3 右) が、誘電物性に大きな影響を与えていた。

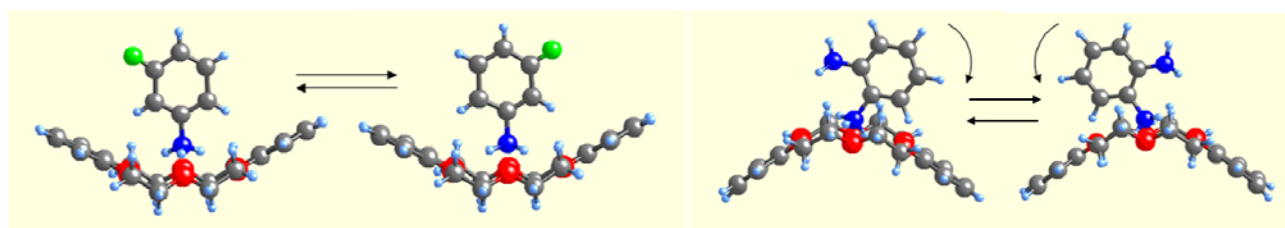


図3 結晶 **1** (左) および結晶 **2** (右) における分子運動。 *m*-FAni⁺カチオンの 180° 反転運動 (左) と *o*-aminoanilinium カチオンの振り子運動 (左)。

カチオン構造の分子設計により、様々なタイプの分子運動を結晶中で実現する事が可能である。特に、双極子モーメントの変化を可能とするユニットの導入は、誘電物性に大きな周波数・温度依存性を出現させる。分子性結晶では、結晶格子の柔軟さと分子設計の自由度に最大の特徴を有している。結晶中のダイナミクスを積極的に利用する事で、有機結晶ならでは物性が開拓できると期待される。⁵

文献

- [1] T. Akutagawa, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2008**, 6335–6345.
- [2] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, *Nature Materials* **8**, 342–347 (2009).
- [3] T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki, T. Nakamura, *Chem. Asian J.* **5**, 520–529 (2010)..
- [4] Q. Ye, T. Akutagawa, H. Ye, T., J. Ge, R. Xiong, S. Noro, T. Nakamura, *CrystEngCommun.* **13**, 6185–6192 (2011).
- [5] Q. Ye, K. Takahashi, N. Hoshino, T. Kikuchi, T. Akutagawa, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura, *Chem. Eur. J.* in press (2011).