

$((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+)_x((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)_{1-x}(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})$ 擬ポリロタキサン超分子構造の誘電応答

(北大院 環境科学院¹・北大 電子科学研究所²) ○堀川 真実子¹・高橋 仁徳^{1,2}・広瀬 昂生¹・黄 瑞康^{1,2}・薛 晨^{1,2}・中村 貴義^{1,2}

Dielectric response of $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+)_x((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)_{1-x}(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})$ poly-pseudo-rotaxane structures (¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University) ○Mamiko Horikawa,¹ Kiyonori Takahashi,^{1,2} Koki Hirose,¹ Rui Kang Huang,^{1,2} Chen Xue,^{1,2} Takayoshi Nakamura^{1,2}

The dielectric response of $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)_x((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)_{1-x}(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ crystals was investigated. In the crystal of $x = 0$, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ are stacked along the a axis forming 1D chain structure. Dialkylammonium cations are disordered over 2 sites, and a relaxor ferroelectric-like dielectric response is observed, which is thought to originate from the 1D polarization structure due to the steric repulsion between neighboring Cl groups in the 1D chain. The correlation length of the 1D polarization structure can be controlled by doping smaller $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ cation. Relationship between the size of 1D polar domain and the dielectric response. The ϵ_1 peak of the crystal with $x = 0.1$ showed a smaller peak compared to that of $x = 0$. It was found that the dielectric constant can be manipulated by doping. Details of the correlation length dependence of dielectric response will be discussed.

Keywords : Supramolecular Cation; Poly-pseudo-rotaxane; Doping Molecular motion in the solid state; Relaxor Ferroelectricity

環サイズの大きな[24]crown-8 誘導体は、dialkylammonium 誘導体と結晶内で擬ポリロタキサン構造を形成する。 $((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶においては、擬ポリロタキサン構造内で $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ が2サイトにディスオーダーしている。1次元鎖内で隣り合う Cl 基間の立体反発により、隣り合うカチオンは同じコンフォメーションをとる。そのため1次元分極構造が形成し、それに由来すると考えられるリラクサー強誘電体類似の誘電応答が見られる (Fig. 1)。よりサイズの小さい $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ をドーピングすることで、擬ポリロタキサン構造内の1次元分極構造を分断することが可能である。 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ をドーピングした結晶 $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}^+)_x((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)_{1-x}(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})$ ($x = 0.1$)は同様にリラクサー強誘電体類似の応答を示したが、1 kHz における ϵ_1 の極大値は約4分の1に低下していた。当日は、1次元分極鎖長の変化に伴う誘電応答の詳細を報告する。

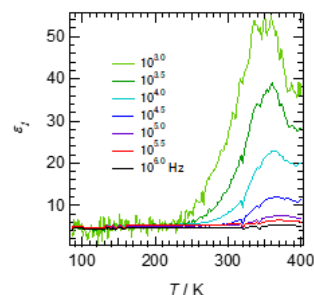


Fig. 1. Temperature- and frequency-dependent dielectric constant (ϵ_1) for $x=0.1$ by applying electric field parallel to the a -axis.