

$\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 内で一次元鎖を形成している 18-crown-6 分子の分子運動の協同性

$\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ は, $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ イオンの磁気的性質と 18-crown-6 の分子運動との関連性に注目されています. この錯体では, Fig. 1 の模式図で示されているように二つの Cs^+ イオンと三つの 18-crown-6 分子が一次元方向に連なっていて, 他方, 強くダイマー化された $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ イオンが別の一次元鎖を形成することがわかっています. また, 18-crown-6 分子の配向は室温では乱れていますが, 冷却するとこの乱れは解消され, $^1\text{H-NMR}$ において, 室温から温度を下げると 225 K 付近で線幅が急激に広がることを見出されています. これは, 一次元鎖を形成している 18-crown-6 分子が協同的に運動している可能性を示唆しています. この錯体の熱容量測定を行い 18-crown-6 の分

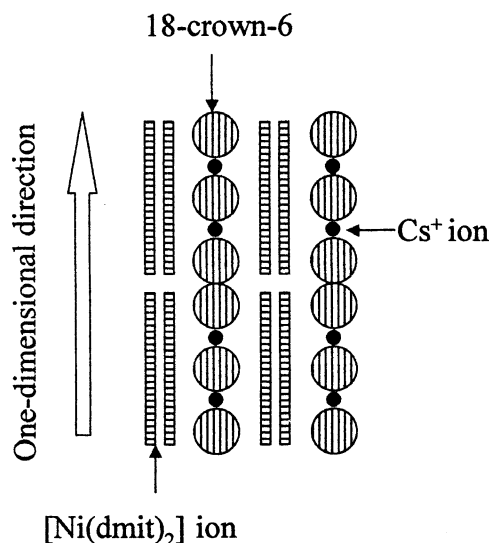


Fig. 1. Schematic drawing of crystal structure of $\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$. Large circles, 18-crown-6 molecules; Small circles, Cs^+ ions; Squares show $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^-$ ions. Two Cs^+ ions and three 18-crown-6 molecules are stacked along one direction. These molecules form a one-dimensional chain. Strongly dimerized pairs of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ion also form another chain.

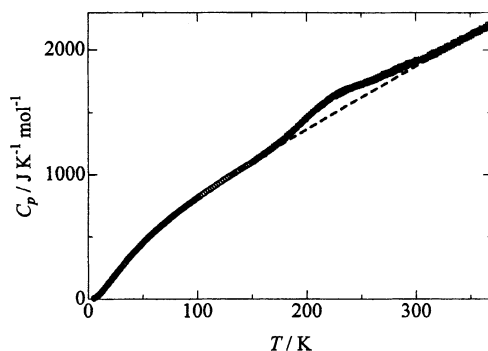


Fig. 2. Measured molar heat capacity (open circle), and the assumed normal heat capacity (solid curve)

子運動の協同性について検討しました.

測定結果の一部を Fig. 2 で示します. 220 K 付近で幅の広い熱異常が見られます. これは, 過去に報告されているほかの物理量の異常と対応しています. Fig. 2 の破線で示した正常熱容量を仮定し過剰熱容量を見積もると, 過剰エントロピーの大きさ ($52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は 18-crown-6 分子が 8 つの状態をとると仮定した場合に予想されるもの ($3R \ln 8 \approx 51.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と概ね一致していることがわかりました.

結晶中では Fig. 1 のように, 18-crown-6 分子は一方向に連なっています. 鎖間には $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ イオンが存在するため, 18-crown-6 の分子間距離は鎖内よりも長くなっています. このため, 18-crown-6 分子の運動に協同性があるとすれば, この一次元方向であると考えられます. そこで, 高分子の協同的転移に用いられている一次元 Ising モデル (A. Teramoto, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 667 (2001)) を用いて過剰熱容量を計算してみました. 分子と隣接分子との協同性の強さは温度に依存し高温になると弱くなると仮定しました. 過剰エンタルピー ΔH_∞ (15000 J mol^{-1}), 低温から積算した過剰エンタルピーが全体の半分に達する温度 $T_{1/2}$

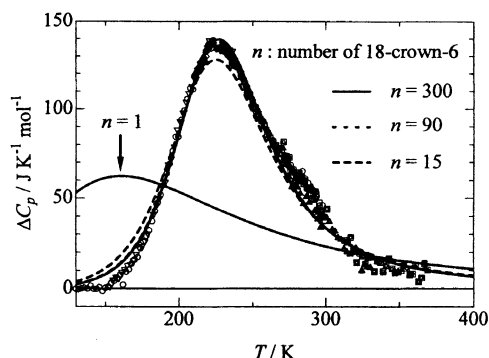


Fig. 3. Excess molar heat capacities. Different marks designate different runs. Different curves designate different numbers of molecules that interacts each other cooperatively. If the number of cooperative molecule (n) is larger ca. 100, an excess heat capacity calculated by a linear Ising model is close to the experimental one.

(245 K), 協同性の温度依存性を特徴づける活性化エネルギー E_a (2300 J mol^{-1}) を一定にし, 一次元鎖の長さに対応する協同している 18-crown-6 分子の数 n をパラメーターとして

計算した過剰熱容量を Fig. 3 の曲線に示します. 協同性がない ($n=1$) と仮定した場合, 実測値と全く合わず, 18-crown-6 の分子運動には協同性があることがわかります. 協同する分子の数が多くなると過剰熱容量の実測値に近づいています. $n=90,300$ の場合では, 計算値はほとんど変化せず実測値とよく合っています. これらのことから, 一次元鎖方向にある 100 個程度以上の 18-crown-6 の分子が協同的に運動していることが示唆されます. この研究は北海道大学の中村貴義教授, 芥川智行博士, 西原貞文さん, 武田定教授との共同研究です.

(池内賢朗, 齋藤一弥)

発表

S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, K. Saito, S. Takeda, T. Akutagawa, S. Nishihara and T. Nakamura, The 58th Annual Calorimetry conference, (Hawaii), 7, (2003)

池内賢朗, 宮崎裕司, 齋藤一弥, 武田定, 芥川智行, 西原貞文, 中村貴義, 第 39 回熱測定討論会 (東広島), 3C1440 (2003)

Cooperativity of Molecular Dynamics of 18-crown-6 Forming One-Dimensional Chain in $\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

Heat capacity of $\text{Cs}_2(18\text{-crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ was measured by adiabatic calorimetry. A broad thermal anomaly was observed around 230 K. The entropy gain (about $52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) is close to that expected for four-fold disordering of 18-crown-6 ($3R\ln 4 \approx 51.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). The shape of thermal anomaly was qualitatively explained by a linear Ising model, developed for cooperative disordering in polymers. (by S. Ikeuchi & K. Saito)