

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19205015

研究課題名（和文） 固相人工分子モーターの構築

研究課題名（英文） Development of Solid State Molecular Motors

研究代表者

中村 貴義 (NAKAMURA TAKAYOSHI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60270790

研究成果の概要（和文）：

有機アンモニウム-クラウンエーテルからなる超分子カチオン構造を用いて、磁性を示す[Ni(dmit)<sub>2</sub>]などの単結晶内に種々の超分子ローター構造を構築した。分子回転の機序をNMR等の物性測定および回転ポテンシャルの理論計算から詳細に検討した。特に、(m-fluoroanillinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]においては、アリール基のflip-flop運動に基づく強誘電性が観察された。マルチフェロイック材料への展開についても検討を進めた。

研究成果の概要（英文）：

Supramolecular cations composed of organic ammonium/[18]crown-6 derivatives were introduced in crystals of anionic species such as [Ni(dmit)<sub>2</sub>] which showed magnetic properties. Molecular rotations were examined by NMR measurements, theoretical calculation, etc. Among others, (m-fluoroanillinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] crystal showed ferroelectric properties based on flip-flop motion of aryl groups. Possibility of application to multiferroic compounds was also studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2008年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
総計	38,000,000	11,400,000	49,400,000

研究分野：有機電子材料

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質科学

キーワード：分子ローター・超分子・分子磁性・強誘電性・マルチフェロイックス

## 1. 研究開始当初の背景

生体の中には多くの分子モーターが存在し、アクチン-ミオシンモーター(筋肉)、ダイニンやキネシンモーターなどのリニアモーター、ATP合成酵素や鞭毛モーターのように一方向回転を行うモーターなどがある。一方、合成分子モーターも最近報告されるようになったが、精緻な生体分子モーターを完全に模倣するには至っておらず、現時点ではシ

ートランス異性化や酸化還元反応を利用した一方向回転の実現に留まっている。これらの合成人工分子モーターと生体中の分子モーターとの決定的な違いは、後者は化学エネルギーを巧みに利用して一方向へ運動する過程で、化学エネルギー間、あるいは化学エネルギーと力学エネルギーとの間で、高効率のエネルギー変換を行っていることである。しかも、これらのモーターは0.1 μmあるいは

それ以下の大きさであり、サイズが小さいが為に、『確率共鳴現象(stochastic resonance)』により熱揺動を利用して高効率エネルギー変換を実現している可能性が高い。

そこで本研究では、分子の一方向回転とそれに基づく高効率エネルギー変換系の構築に向けて、単結晶内において分子回転が可能な系を構築し、その機能開拓および回転の機序に関する研究を行うこととした。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子の一方向回転とそれに基づく高効率エネルギー変換系の構築に向けて、単結晶内において分子回転が可能な系を構築し、その機能開拓および回転の機序に関する研究を行うこととした。具体的な研究項目は以下の通りである。

- (1) 導電性・磁性を示す[Ni(dmit)<sub>2</sub>]などの単結晶内に種々の超分子ローター構造を構築する。結晶内での分子回転が可能になるための、一般的な分子設計指針を得る。
- (2) 分子回転と磁性・電気伝導性との結合を行い、その相互作用の機序を明らかにするとともに、回転エネルギーを電気エネルギー等に変換する可能性を探究する。
- (3) 分子回転可能な系において、回転ポテンシャルの形状を決定するとともに、種々のポテンシャルを導入する。
- (4) 外部からのバイアスを印加し回転ポテンシャルを“揺らす”仕組みを作り、ブラウンラチェット機構による一方向回転のための必要条件を整える。

以上の研究を通じて、固相分子モーターのエネルギー変換材料としての可能性を示すことを当初の目的とした。研究の進捗に伴い、本系が分子性強誘電体として、全く新しい分子設計に基づく有望な系であることが判明した。そこで、研究期間の後半では、長期目標である、エネルギー変換・一方向回転の実現のための基礎研究を進める一方で、強誘電体開拓に向けた研究に軸足を移した。

## 3. 研究の方法

単結晶内に種々の超分子ローター構造を構築し、その構造と物性等を詳細に検討することで、結晶内での分子回転が可能になる、一般的な分子設計指針を得ることを目的に研究を進めた。また、分子回転と導電性・磁性との相互作用の評価、分子回転に関するポテンシャルの決定を行い、長期的な目標である、エネルギー変換が可能な固相分子モーター構築に向けて基礎データを得ることとした。

具体的には、有機アンモニウムと[18]crown-6 誘導体を基本構造とする超分子ローター構造を中心に検討を行った。アンモニウム基は強い水素結合により[18]crown-6

の空孔に包接され、たとえばアニリニウムと[18]crown-6 を組み合わせることで超分子ローター構造(図1左)が形成する。ベンゼン環の水素をすべて重水素に置き換えて合成した(anilinium-*d*<sub>5</sub>)([18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]単結晶に<sup>2</sup>H-NMR を適用することにより、ベンゼン環は室温で約 6 MHz で回転していることが分っている。一方、[18]crown-6 自体もローターとして有用であり、

Cs<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 結晶ではCs<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub> クラブサンドイッチ型超分子カチオン(図1右)が形成し、Cs<sup>+</sup>がベアリングの様な働きをして、[18]crown-6 分子が結晶中で回転している。これらの成果をもとに、上記(1)~(4)に対応した以下の研究を中心に、分子ローターの構築を進めた。

(1)種々の分子ローター構造を構築し、単結晶内に分子ローター構造を構築するための一般的な分子設計指針を得る。

導電性、磁性との結合、外部からのバイアス付与などを視野に入れると、すアニリニウム型のローターに種々の置換基を導入することが、分子設計の面からも有利であると考えられる。しかしながら、置換基の付与により立体障害が起り、結晶内での分子回転が阻害される可能性が高いことは容易に想像できる。実際、アニリニウムの *m*-, *p*-位に置換基を導入して[18]crown-6 と組み合わせた系では、結晶中での回転が立体障害により阻害されている。置換基の導入が可能なより一般的な分子設計指針が必要である。そのために、

- a) ベンゼン環より“丸い”ローター構造を導入し、スムーズな回転を実現する。
- b) [18]crown-6 より大きなクラウンエーテルを利用して回転のための空間を確保する。

ことを試みる。これらの構造を基本に、種々のアンモニウムカチオンと置換[18]crown-6 の組み合わせを検討し、ローター部分に置換基を導入しつつ、結晶内で分子回転が可能な系を開発する。

(2)分子回転と磁性・導電性の結合について評価し、その機序を明らかにする。

得られた結晶について、導電性、磁性を詳細に検討し、分子回転とこれらの電子機能との相関を明らかにする。これまでに得られている結晶では、Cs<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> において磁性と回転の強い相関が見られている。実際、結晶内の [Ni(dmit)<sub>2</sub>] に基づく磁性は、200 K 以上の温度で[18]crown-6 の回転が開始することで大きく変化し、磁性と分子回転との結合が実現していることが判明している。幾つかの系で磁性-回転、導電性-回転の相互作用の機序を解明することを試みる。

(3)回転の熱力学的な評価を行う。回転ポテン

シャルの形状を決定するとともに、種々のポテンシャルを導入する。

分子ローターの回転について、計算および実測から熱力学的な評価を行う。ポテンシャル計算には、RHF/6-31G(d)による *ab-initio* 計算が有効であることが判明したので、同法を用いた計算を進める。簡便のために、結晶構造解析から得られたパラメータを用い、回転子以外を固定して計算を行う。このような方法によっても、半定量的な解析は可能である。また、DSC による測定から、低温での回転の停止が相転移を伴うか、回転に協同性はあるかなどの熱力学的な検討を進める。

(4) 回転にバイアスを加える。またバイアスとして電磁場を用い、電磁気力による回転制御の可能性を探る。

置換基を持つローター構造が実現した段階で、ローターの持つダイポールを利用して、外部電場による回転制御の可能性を探る。具体的には、結晶の誘電率測定により、外部電磁場による回転子の誘電応答を評価する。回転子が外部電場に応答して回転が止まるとともに結晶内で配列すれば、強誘電的な応答も期待できる。

強誘電的な分子性結晶自体も応用的に重要である。しかも、磁性体の中に構築することができるため、もしその磁気構造が強磁性的であれば、マルチフェロイックな系が得られる可能性もある。これら果実にも注意しながら研究を進める。

#### 4. 研究成果

(1) アニリニウム誘導体を用いた強誘電体の作製

有機アンモニウム-クラウンエーテル超分子ローター構造として、arylammonium-(crown ethers) や置換adamantylammonium(crown ethers)を設計し、 $S = 1/2$  スピンを有する  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  分子と複合化した。結晶中で、aryl 基や adamantyl 基が熱的に励起され、分子回転運動することを、結晶構造解析・誘電率・固体 NMR 測定から明らかにした。中でも、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**1**) は強誘電性を示す興味深い結晶である。結晶の中で、*m*-fluoroanilinium と dibenzo[18]crown-6 は、超分子ローター構造を形成した。この構造において、ベンゼン環は 180° のフリップフロップ運動が可能である。さらに外部電場によりその運動を制御することにより、ダイポールの向きを変えることが出来、結果として結晶に自発分極が発生した。実際に、誘電率の温度依存性から、強誘電転移温度が 346 K であることを確認した。

単結晶 X 線結晶構造解析から決定した結晶 **1** 中のカチオンおよびアニオン配列を図 1 に示す。dibenzo[18]crown-6 分子は、V 字形に

折れ曲がったコンフォメーションを取り、*m*-fluoroanilinium カチオンの-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基と N-H<sup>+</sup> ~ O 水素結合により超分子カチオン構造を形成している。超分子カチオン層内では、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)カチオンが、*b*-軸方向にスタックし、分子回転軸である C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>結合の方向は、結晶の *b*-軸と一致していた。また、*m*-fluoroanilinium カチオンのフッ素基には、配向のディスオーダーが観測され、右配向と左配向の平均構造が結晶構造として観測される(図には示していない)。しかしながら、X線結晶構造解析では、このディスオーダーが静的か動的であるかを区別するのは困難である。

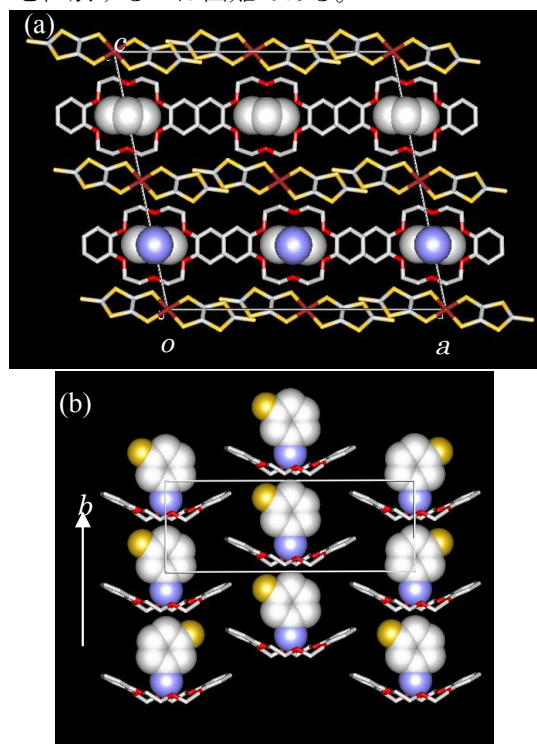


図 1 結晶 **1** の結晶構造。(a) *b*-軸方向から見たユニットセル。(b) *ab*-面内に配列した (*m*-FAni<sup>+</sup>)(DB[18]crown-6)カチオン層。

そこで、インピーダンスアナライザーを用いて、測定周波数 1 ~ 1000 kHz および 4 ~ 400 K の温度領域で誘電率測定を行った。分子運動の周波数が、誘電率の測定周波数と一致する時、大きな誘電応答の出現が期待できる。図 2 は、結晶の *a*-軸方向に測定した誘電率の温度-周波数依存性プロットである。1 kHz の遅い周波数を用いた結晶 **1** の測定では、250 K 以上の温度領域で大きな誘電応答が出現し、346 K に誘電率のピークが出現した。測定周波数を増加させると、誘電応答が抑制されピークも不明確となった。以上の結果は、結晶の *a*-軸方向に比較的遅い周波数に追従する分子運動が存在している事に対応する。一方、結晶の *b*-軸及び *c*-軸方向の誘電率の測

定では、明確な周波数依存は見られず、誘電ピークの出現も確認されなかった。結晶構造と誘電率の異方性の結果から、結晶の  $a$ -軸は  $m$ -FAni<sup>+</sup>カチオンの flip-flop 運動の方向と一致し、回転軸である C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>軸に垂直に電場を印加する事で、 $m$ -fluoroanilinium カチオンの反転運動が誘起されたと考えられる。1 kHz の測定で見られた 346 K の極大から、346 K における分子反転の周波数は約 1 kHz と見積もられる。

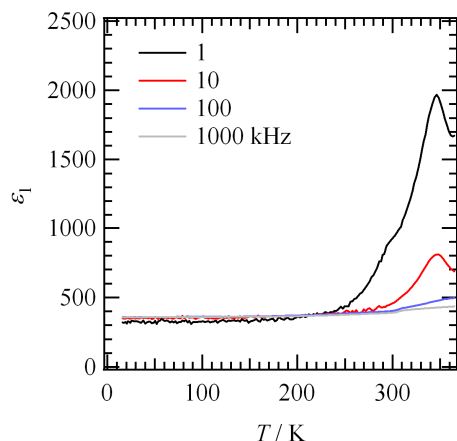


図2  $a$ -軸方向に測定した結晶 **1** の誘電率の温度-周波数依存性。

結晶 **1** 中の分子回転に対するポテンシャルエネルギーを見積もるために *ab-initio* 計算により、ポテンシャルエネルギー曲線を評価した。 $m$ -fluoroanilinium の平面状分子構造を反映して、カチオン構造の周辺には二つの [Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオンが存在し、これらが分子回転の障壁の大きさを決定する要因となる。 $m$ -fluoroanilinium カチオンを 30° ずつ回転させたモデル構造に対して、系全体のエネルギーを計算したところ、二極小型のポテンシャルエネルギー曲線を与えた。以上の結果は、 $m$ -fluoroanilinium カチオンの 180° flip-flop 運動の存在と一致する。また、そのエネルギー障壁の大きさは 250 kJmol<sup>-1</sup> となり、熱エネルギーと比べて大きな値となったが、他の緩和過程を考慮する事で、大幅に減少すると考えられる。

結晶 **1** における誘電率の 346 K でのピークが、強誘電体-常誘電体転移である事を確認するために、室温における分極 ( $P$ ) - 電場 ( $E$ ) 曲線の評価を行った。強誘電体では、電場の印加による分極反転に由来するヒステリシスが出現し、常誘電体では直線的な  $P$ - $E$  応答が観測される。図3に、室温における  $P$ - $E$  曲線の測定結果を示す。比較のため anilinium の結晶についても示してある。結晶 **1** は明らかなヒステリシス挙動を示し、これに対して、anilinium 結晶は常誘電体特有の直線的な応答を示した。結晶 **1** のヒステリシス

は、理想的な強誘電体の挙動からは逸脱しており、これは試料が有する伝導成分 (~10 MΩ) による寄与が重なっているためである。

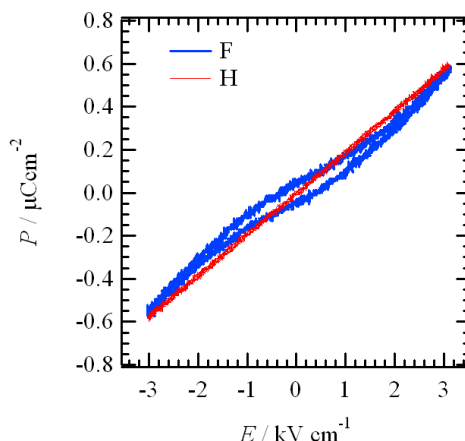


図3  $a$ -軸方向に測定した結晶 **1**(青)および anilinium 塩(赤)の室温分極 ( $P$ ) - 電場 ( $E$ ) 曲線

$m$ -fluoroanilinium カチオンのフッ素基は、X線結晶構造解析において、配向のディスオーダーによる平均構造として観測される。そこで、結晶中の  $m$ -fluoroanilinium カチオンのフッ素基の配向を外部電場で制御する事を試みた。400 K において単結晶試料に直流電場 (1.5 kVcm<sup>-1</sup>) を印加し、カチオンの配向に偏りを生じさせ、室温での構造を解析したところ、右配向と左配向の比が 1:1.7 に変化する事が確認された。すなわち、電場印加により、分子回転を制御できることを直接的に証明した。

## (2) マルチフェロイック材料構築の試み

以上述べた物質系を足がかりに、マルチフェロイック材料を作製し、強磁性と強誘電性の共存を目指した。[Ni(dmit)<sub>2</sub>]における分子間の強磁性的相互作用の例は、我々の研究も含め幾つか知られているが、分子強磁性材料としてはあまり好適でない。そこで、強磁性を示す分子系として、オキザレート系錯体 [Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]等を利用し、これらのカウンターカチオンとして分子ローター構造を導入することで、強磁性と強誘電性の共存を目指した。(  $m$ -fluoroanilinium ) (dibenzo[18]crown-6)[Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>CN)(C H<sub>3</sub>OH)(**2**)の構造を図4に示す。結晶 **2** 中では、 $m$ -fluoroanilinium と dibenzo[18]crown-6 が水素結合により超分子構造を形成し、 $c$  軸方向には超分子カチオンと [Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]アニオンが交互に配列していた。[Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]アニオンは、 $ac$  面内で二次元ハニカム構造を形成しており、ネットワーク内における Mn-Cr スピン間の強磁性的な相互作用に基づく強磁性転移を示した ( $T_c = 5.6$  K)。超分子カチオン



には、disorder が観察されず、結晶中での分子回転は起こっていないことが示唆された。そこで強誘電性結晶 **1** との比較を行ったところ、 $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  アニオンを用いる場合、超分子カチオンが占める空間が不十分であることが判明した。そこで、benzo[18]crown-6 や [18]crown-6 を用いて、さらなる検討を進めている。また、超分子カチオン部分についてもアダマンタン誘導体等、様々なローター構造の導入を試みている。

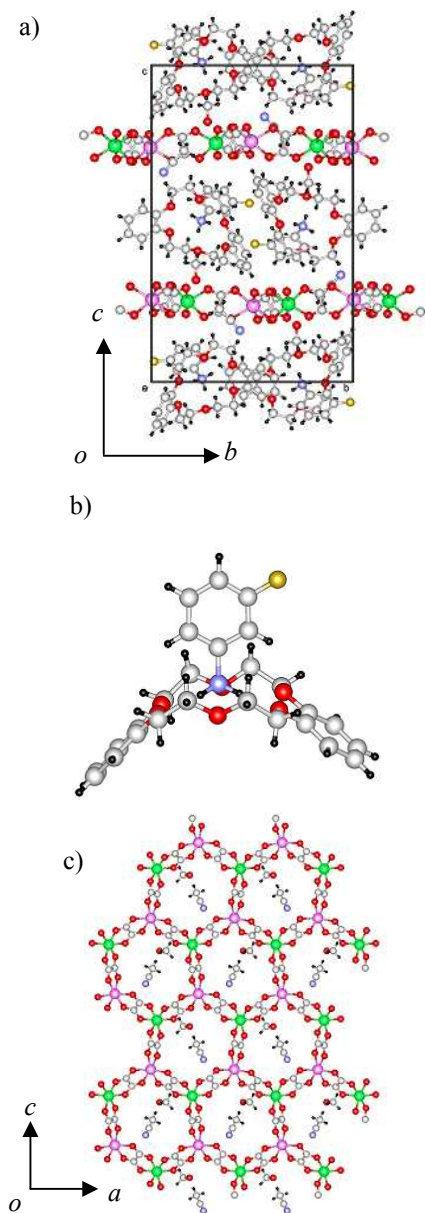


図4 結晶 **2** の構造。a)  $a$  軸方向から見たユニットセル。b) 超分子カチオン構造 c)  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  からなるハニカム層。

### (3) その他のローター構造

分子ローターの回転部分にベンゼン環よりも対称性の高く、結晶内での回転障壁を抑制できる 3-フルオロアダマンチルアンモニ

ウム( $\text{FADNH}_3^+$ )を導入した塩を合成し、その構造、磁性および誘電性について検討した。クラウンエーテルを変えることにより  $(\text{FADNH}_3)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**3**)、 $(\text{FADNH}_3)(\text{DCH}[\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**4**) および  $(\text{FADNH}_3)(\text{DB}[\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (**5**) を得た。結晶 **3-5** では、 $\text{FADNH}_3^+$  カチオンがクラウンエーテルにより包接され、カチオンのアンモニウム基とクラウンエーテル部位の酸素原子が水素結合することにより超分子カチオン構造を形成していた。超分子カチオンの構造によって、結晶中での  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの分子配列が大きく変化した。それに対応して、発現する磁性は、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの分子配列に依存し、**3** と **5** は反強磁性、**4** は強磁性的相互作用を示した。結晶 **3** の誘電率を  $a$  軸方向に測定したところ、高温部において周波数依存のある強い誘電応答がみられた。結晶 **4** は常誘電性を示した。結晶 **5** では、X 線構造解析においてフルオロ基が 4 か所に確認されるディスオーダーが見られ、分極方向を複数持つ強誘電体を得られる可能性が示唆された。

また、adamantyl 基の他に、シクロヘキシル基等を有するローター構造、pyridazine など、アミノ基を持たない構造等についても検討を行い、強誘電性の発現を示唆する結果を得た。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 35 件)

1. "Supramolecular Cations of the  $m$ -fluoroanilinium(dibenzo[18]crown-6) in Ferromagnetic Salt" T. Endo, T. Akutagawa, S. Noro and T. Nakamura; *Dalton Trans.*, **40**, 1491-1496 (2011) 査読有
2. "Polymorphism and Magnetism of (cis-cyclohexane-1,4-diammonium)(dicyclohexano [18]crown-6) $_2$ [Ni(dmit) $_2$ ] $_2$  Salts" Q. Ye, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura and R.G. Xiong; *Crystal Growth and Design*, **10**, 4856-4860 (2010) 査読有
3. "Asymmetrical [Ni(dmit) $_2$ ] Arrangements Induced by (1R,2R)-Cyclohexanediammonium - Crown Ether Supramolecules" Q. Ye, T. Akutagawa, T. Endo, S. Noro, T. Nakamura and R. G. Xiong; *Inorg. Chem.*, **49**, 8591-8600 (2010) 査読有
4. "[18]Crown-6 Rotator in Spin-Ladder Compound of  $m$ -aminoanilinium([18]crown-6)[Ni(dmit) $_2$ ]" T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, T. Endo, S. Noro, S. Takeda and T. Nakamura; *Dalton Trans.*, **39**, 8219-8227 (2010). 査読有

5. "Ferromagnetic coupling of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  Anions in (*m*-fluoroanilinium)(dicyclohexano[18]crown-6) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ " T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, S. Noro and T. Nakamura; *Dalton Trans.*, **39**, 2191-2193 (2010). 査読有
6. "Conformational Polymorph of *o*-Aminoanilinium(dibenzo[18]crown-6) Supramolecules in  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  Salts" T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki and T. Nakamura; *Chem. Asian J.*, **5**, 520-529 (2010). 査読有
7. "Ferroelectricity and Polarity Control in Solid-State Flip-Flop Supramolecular Rotators" T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura and T. Nakamura; *Nature Materials* **8**, 342-347 (2009) 査読有
8. "Solid-State Molecular Rotators of Anilinium and Adamantylammonium in  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  Salts with Diverse Magnetic Properties" T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **47**, 5951-5962 (2008). 査読有
9. "Supramolecular Approach for Solid State Brownian Rotators" T. Akutagawa and T. Nakamura; *Dalton Transactions*, **45**, 6321-6484 (2008) (Perspectives) 査読有
10. "A solid-state supramolecular rotator assembled from a Cs-crown ether polyoxometalate hybrid:  $\text{Cs}^+_3([\text{18}]\text{crown-6})_3\text{H}^+_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ " T. Akutagawa, D. Endo, F. Kudo, S. Noro, S. Takeda, L. Cronin and T. Nakamura; *Crystal Growth and Design*, **8**, 812-816 (2008). 査読有
11. "Multirotations of (Anilinium)([18]Crown-6) Supramolecular Cation Structure in Magnetic Salt of  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ " S. Nishihara, T. Akutagawa, D. Sato, S. Takeda, S. Noro and T. Nakamura; *Chem. Asian-J.*, **2**, 1083-1090 (2007). 査読有

[学会発表] (計 45 件)

1. T. Nakamura, T. Endo, S. Noro and T. Akutagawa "Supramolecular Functional Systems in Electrically Active Molecular Assemblies" Pacifichem 2010, Honolulu, Hawaii, 2010/12 /17(invited).
2. T. Nakamura, R. Tsunashima and T. Akutagawa "Electrically Conducting Nanostructures Formed by Langmuir-Blodgett Method" 19th MRS-J Symposium, Yokohama, 2009/12/8 (invited)
3. T. Nakamura and T. Akutagawa "Molecular Rotators for Ferroelectrics" IUPAC 4th

International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-V) & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XIX), Shanghai, China, 2009/10/20 (invited, keynote lecture)

4. T. Nakamura and T. Akutagawa "Ferroelectric Properties of  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  Crystals with Supramolecular Rotator Structures" 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XVIII) & 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IV), Zhenjiang, China, 2008/10/16 (invited)
5. T. Nakamura "Molecular Rotator Structures in  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  Crystals for Ferroelectrics" The 21st IUCr Satellite Meeting "Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions", Osaka 2008/8/21 (invited)
6. T. Nakamura "Artificial Molecular Rotators in Single Crystals toward the Application for Ferroelectrics" 10th International Symposium on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis, Zhengzhou, China, 2008/5/14 (invited)
7. T. Nakamura and T. Akutagawa "Molecular Rotators in  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  Single Crystals" 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Manila, Philippine, 2008/1/8 (invited)
8. T. Nakamura "Structures and Electronic Properties of Molecular Rotators in Magnetic Crystals" Symposium on Frontier Biomedical and Electro-optical Science, Taipei, Taiwan, 2007/11/16(invited)
9. T. Nakamura "Molecular Rotators in Magnetic and Conducting Crystals; Structures and Electronic Properties" Korea-Japan Joint Forum 2007, Organic Materials for Electronics and Photonics, Seoul, Korea, 2007/9 /28(invited)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中村 貴義 (NAKAMURA TAKAYOSHI)  
北海道大学・電子科学研究所・教授  
研究者番号：60270790

##### (2) 研究分担者

武田 定 (TAKEDA SADAMU)  
北海道大学・理学研究科・教授  
研究者番号：00515011

##### (3) 連携研究者

なし