

ビスインドリルメチリウム塩の構造相転移と誘電応答

東大物性研

○吉田順哉, 森初果

Structural transition and Dielectric Properties of Bisindolylmethylium salts

○Junya Yoshida, Hatsumi Mori

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The ferroelectric materials have attracted much attentions in terms of various electrical, optical, electro-mechanical, and acoustic functionalities. Recently, not only inorganic ferroelectric materials, but also organic ferroelectric materials have been intensively developed and their structural and physical properties have been investigated from the view point of high environmental harmony such as charge-transfer-type organic ferroelectrics [TTF(tetrathiafulvalene)-CA;(p-chloranil)], supramolecular hydrogen-bonded organic ferroelectrics (croconic acid), and organic plastic crystal (quinuclidinium⁺·ReO₄⁻). In this study, we focused on bis(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)methylium cation (1⁺), where a symmetric cation and an asymmetric one with an electric dipole moment exist, depending upon neighboring anions and temperatures. Interestingly, the jump of dielectric constant was observed at around 160 K with accompanying the change of space group from *P2*/*n* to *Pn* for 1⁺·BF₄⁻. The origin of the phase transition will be discussed in comparison of related 1⁺ salts.

【序】 強誘電体は、電子、光学、電気機械、音響デバイスなど、幅広く利用されており、無機材料を中心に物質・材料開発、物性研究、デバイス研究が行われてきた。近年、無機強誘電体ばかりでなく、環境調和および省資源の観点からも、有機強誘電体に対する期待が高まっている。その中で、低分子において、 π 電子ドナーからアクセプターへの電荷移動を起源として電子型強誘電体となるTTF(tetrathiafulvalene) - CA (p-chloranil) [1]や、水素結合と π 電子軌道がカップルしてプロトン変位および分子軌道変形を起こす水素結合型強誘電体のクロコン酸 [2]、そして、分子がもつ双極子モーメントの無秩序—秩序転移により強誘電性を示す柔粘性有機結晶 quinuclidinium⁺·ReO₄⁻ [3]など、新たな有機強誘電体の開発や物性研究が精力的に行われている。

今回、我々はビスインドリルメチリウムカチオン(1⁺)に注目した(Fig. 1)。BF₄塩 (1⁺·BF₄⁻)の1⁺は、100Kにおいて非対称型カチオンであり、結晶構造は極性点群に属することが報告されている[4]。そこで、本研究では、このBF₄塩の単結晶を作製し、室温および低温の構造解析を行い、さらに誘電応答の温度依存性の測定を行ったところ、空間群は反転対称性を持つ点群から極性点群へと変化し、さらに誘電応答測定をしたところ、160K付近で大きな誘電率の飛びが観測された。この飛びの起源について

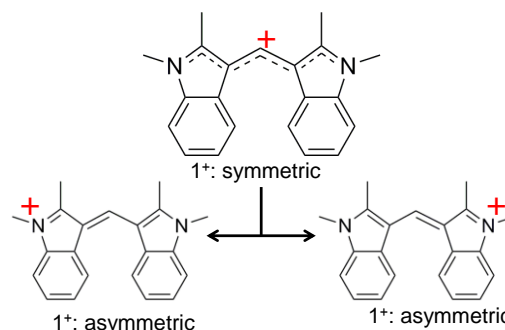


Fig. 1. Molecular structures of symmetric and asymmetric 1⁺ [bis(1,2-dimethyl-1H-indol-3-yl)methylium] cations.

て、 BF_4 塩の類縁体の結晶構造や物性と比較検討しながら、報告する予定である。

【実験方法】 $1^+ \cdot \text{BF}_4^-$ を文献[4]の方法に従い合成し、300K および 100K でX線構造解析(Rigaku MercuryII CCD、温度可変窒素吹付装置)を行い、さらにインピーダンスアナライザー (Solartron 1260, 100-100kHz) を用い、ホームメイドプローブで、MPMS(Quantum design)のクライオスタットを利用して温度変化をさせながら誘電応答を測定した。 BF_4 塩の類縁体として、 $1^+ \cdot X^-$ ($X = \text{PF}_6, \text{IO}_4, \text{AsF}_6, \text{BPh}_4$) を合成し、その結晶構造も解析した。

【結果・考察】 $1^+ \cdot \text{BF}_4^-$ を X 線構造解析した結果、100K では、極性点群[4]に属する Pn であるのに対し、300K では反転対称のある $P2/n$ に属することが明らかとなった。そして、ビスインドリルメチリウムカチオン(1^+)は、300K で分子の中心に 2 回軸を持つ対称型カチオンであり、左右の二面体角は約 40 度であった。さらに、100K では電気双極子を有した非対称型カチオンとなり、二面体角は約 40 度である(Fig. 2a)。また、2 次元層内で、 1^+ は階段状に積み重なり、マーデルングエネルギーの利得となるよう、 1^+ の電気双極子モーメントが揃った配列していることが明らかとなった(Fig. 2b)。一方、 BF_4^- アニオンは、300K で 2 回軸上にあり、熱振動のため大きな温度因子を持つが、100K では、熱振動も抑えられた。誘電率の温度依存性を測定したところ、降温、昇温とも、約 160K で誘電率の大きな飛びが見られた(Fig. 2c)。誘電応答の飛びの起源は、電気双極子の出現と整列、およびアニオンの変位の両者があると考えられる。さらに、他の類縁体との比較より、この振る舞いの起源について考察する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Kobayashi, et al. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [2] S. Horiuchi, et al. *Nature* **463**, 789 (2010).
- [3] J. Harada, et al. *Nat. Chem.* **8**, 946 (2016)
- [4] E. Follet, et al. *J. Org. Chem.* **80**, 8643–8656 (2015).

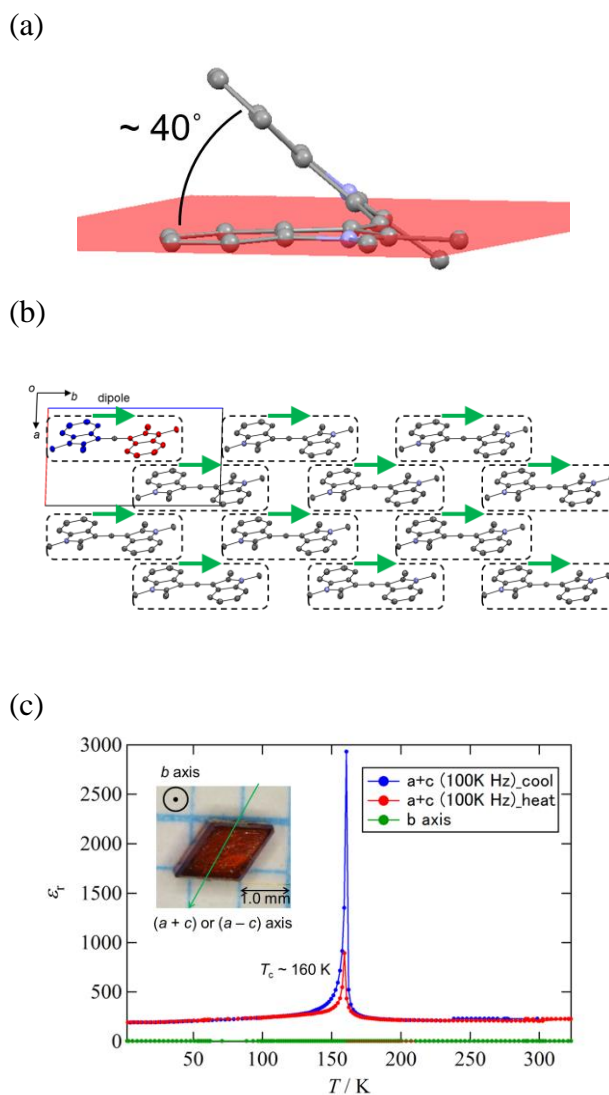


Fig. 2. (a) Dihedral angle, (b) donor arrangement at 100 K, (c) temperature dependence of dielectric constant along the $(a+c)$ and the b -axes, and the single crystal (inset) for $1^+ \cdot \text{BF}_4^-$.