

メシチレン誘導体を用いた in-plane 分子ローターの作製と誘電応答

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

市川順一¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

In-plane Molecular Rotator and Dielectric Responses of Mesitylene Derivatives

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Jun-ichi Ichikawa,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】メシチレン誘導体である dibromiodomesitylene (DBIM) 結晶は、臭素とヨウ素の原子位置に関して配向のディスオーダーが存在する事が X 線結晶構造解析で報告されている (図 1)。¹ この配向ディスオーダーがベンゼン環に垂直な軸に対する

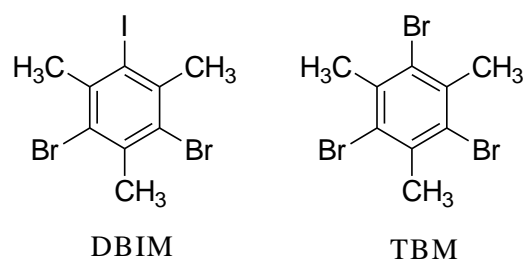


図 1 本研究で用いた分子

面内回転に起因するのであれば、面内の双極子モーメントの変化が可能となり、結晶中の分子回転運動と誘電物性が融合した新規材料の開発が期待できる。一方、tribromomesitylene (TBM) では、分子の対称性から面内回転による双極子モーメントの変化が生じない。本研究では、DBIM および TBM 結晶に対して示差走査熱量計 (DSC)、X 線結晶構造解析、誘電率測定および偏光顕微鏡を用いた観察から、両結晶の相転移挙動と誘電物性の相関について検討を行った。

【実験】DBIM と TBM は、既報に従って合成した。^{1,2} DSC 測定は、両結晶共に 250 ~ 400 K の温度領域で掃引速度 5 K min⁻¹ で測定し、さらに温度可変粉末 X 線回折 (XRD) から相転移挙動に関する評価を行った。昇華法により作製した DBIM 単結晶を用いて、100 K における結晶中の分子配列様式を X 線結晶構造解析から検討した。誘電率の温度一周波数依存性は、ペレットと単結晶試料に関して 270 ~ 400 K、掃引速度 1 K min⁻¹、周波数領域 1 kHz ~ 1 MHz の条件で測定した。また、セルギャップ 5 μm の液晶セルに液体状のサンプルを導入し、ドメインの温度変化を偏光顕微鏡観察した。

【結果・考察】DBIM の DSC 測定 (図 2)より、1 周目の昇温過程で~380 K に不可逆なピークが見られ、それ以降のサイクルでは~350 K に可逆なピークが出現した。~380 K の不可逆なピークは準安定秩序相から無秩序相への転移に対応し、また~350 K の可逆なピークは安定相の秩序—無秩序転移に対応する。DBIM の温度可変粉末 X 線回折から (図 3)、無秩序相では秩序相や準安定秩序相で現れていた低角側のブラッグ反射が消失し、結晶の対称性の向上が見られた。一般に、分子回転運動が生じると、分子の見かけの対称性が増加し結晶の対称性が向上する。従って、高温相は in-plane 分子回転運動に起因する無秩序相である事が示唆される。

図 4 は、DBIM ペレット試料の誘電率の温度一周波数依存性である。DSC のピークに対応する温度において誘電率の実部 ϵ_1 の急激な応答が観測され、相転移に伴う誘電異常が観測された。また、低周波数における ϵ_1 の応答が大きいことから、in-plane 分子回転運動の様な遅い双極子モーメントの変化が生じていると考えられる。

当日は、単結晶の誘電率、偏光顕微鏡観察および TBM の結果との比較から、両結晶の相転移挙動と誘電応答について報告する。

参考文献

- [1] O. Hernandez *et al.*, *Acta Cryst*, **C65**, o498-o501 (2009).
 [2] S. Kajigaeshi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**,439-447(1989).

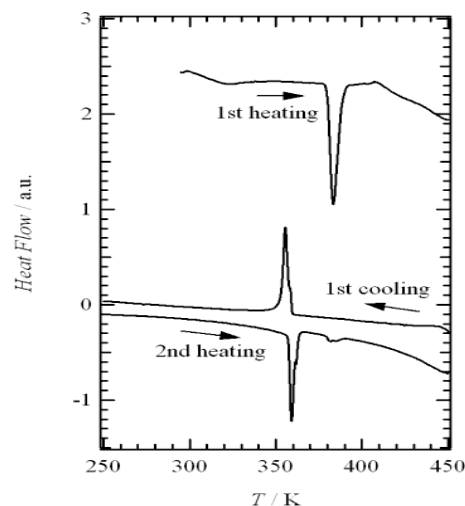


図 2 DBIM の DSC 曲線

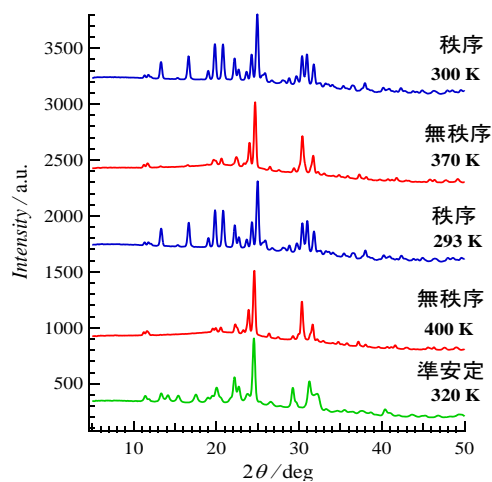


図 3 DBIM の温度可変 XRD

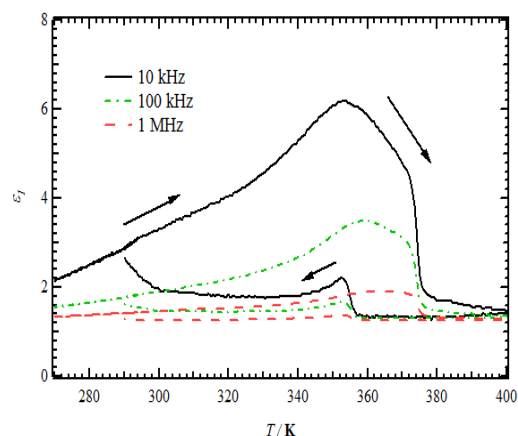


図 3 DBIM の誘電率の温度一周波数依存性