

解 説

高感度 DSC のサーモトロピック液晶材料研究への応用

佐々木 裕司^a, 相原 賢治^b, 八尾 晴彦^c, 江間 健司^b

^a北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門

^b東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻

^c京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科高分子機能工学専攻

(受取日: 2013 年 2 月 6 日, 受理日: 2013 年 3 月 8 日)

Application of High-Sensitivity DSC for the Study of Thermotropic Liquid Crystalline Materials

Yuji Sasaki^a, Kenji Aihara^b, Haruhiko Yao^c, and Kenji Ema^b

^a Division of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University

^b Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

^c Department of Macromolecular Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

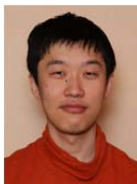
(Received Feb. 6, 2013; Accepted Mar. 8, 2013)

We studied thermal behavior of thermotropic liquid crystal materials by a high-sensitivity differential scanning calorimetry. We report the results of precise heat capacity measurements on two types of materials: antiferroelectric liquid crystal and bent-core liquid crystal. In the former case, phase transitions in chiral smectic-C subphases were investigated. It was found that the transitions observed are intrinsically first order with a thermal hysteresis and little thermal fluctuation. The effect of the thermal fluctuation from the smectic-A – smectic-C*_α transition on the smectic-C*_α – smectic-C* transition was examined. For bent-core liquid crystal, our study focused on the thermal property of the B4 phase exhibiting a novel helical nanofilament structure. A distinctive thermal behavior characterizing the B4 structure was obtained upon cooling. Moreover we investigated a mixture system of bent-core and rodlike molecules involving a nanophase-separated structure due to the asymmetric viscoelastic properties of two components. We show that the technique plays a very powerful role for the study of liquid crystalline systems.

Keywords: antiferroelectric liquid crystals, bent-core liquid crystals, phase transition, DSC.



佐々木 裕司
Yuji Sasaki
E-mail: yuji.sasaki@eng.hokudai.ac.jp



相原 賢治
Kenji Aihara
E-mail: kenji.a.aa@m.titech.ac.jp



八尾 晴彦
Haruhiko Yao
E-mail: hyao@kit.ac.jp



江間 健司
Kenji Ema
E-mail: kema@phys.titech.ac.jp

1. はじめに

高分子やコロイドなどのソフトマターは我々の身の回りの様々な場面で使用されている重要な材料である。その中でも、液体の流動性と結晶の異方性を併せもつ液晶もまた、代表的なソフトマターとして知られている。^{1,2)} 液晶状態を示すための重要な要素は分子形状の異方性である。通常、液晶特有の構造はナノスケールの異方的な分子が自己集合化・自己組織化することによって形成される。この液晶相の異方性はとりわけ光に対して大変興味深い性質を示し、周知のように、ディスプレイ素子を代表として幅広く利用され、現在では欠かすことのできない重要な材料となった。また、階層構造をはじめとした様々な液晶の秩序構造は生体とも深い関連があり、その仕組みを理解することは大きな意義がある。これら液晶秩序は温度によって顕著に変化し、さらに様々な分子形状によって多彩な相を示す。一般に、温度に依存して液晶相へと変化する物質をサーモトロピック液晶、系が複数の成分から構成され、温度に加え、各成分の濃度によって液晶性が観察されるものをリオトロピック液晶と呼ぶ。本稿で紹介する反強誘電性液晶および屈曲型液晶はサーモトロピック液晶に分類される。

温度の変化に応じて多彩な相を示す液晶は熱測定にとって非常に魅力的な題材である。^{3,4)} それにもかかわらず、应用到直接関係する光学研究などに比べれば、液晶の熱物性に関する研究はそれほど盛んではない。その一つの理由として、相転移の際に、液晶材料が示す熱異常が比較的小さいことが挙げられるであろう。最も利用されているのはDSCであるが、汎用の装置はせいぜい相転移の有無を確認するための用途に留まっており、物理を取り扱うに足るだけの精度をもった測定をすることはとても難しい。これまでの液晶の熱物性研究を振り返ってみると、相転移に関する物理的議論は断熱法と交流法による実験を通して行われており、^{5,6)} 著者らのグループでも交流法が主に使用されてきた。その一方で、これらの手法はDSCと比べるとそれほど一般的ではなく、液晶を研究している大半の研究者は使用していない。そのためか、液晶相転移が光学観察のみで決定されることもしばしば見受けられ、熱的な情報は必ずしも必要とされていないのが現状である。しかしながら、液晶状態が温度に依存した熱力学的現象である限り、熱測定を通して研究することは極めて直接的かつ自然なアプローチである。

これらのことを踏まえると、高感度なDSCの活用は液晶の研究にとって大きく役立つだけでなく、さらには研究結果を通じて、熱測定の重要性を示すという目的にも適していると思われる。今回、我々は高感度DSCを液晶材料の研究に用いることによって、新しく分かったことに加え、この手法の有効性についても紹介する。

2. 実験装置

本研究では、熱流センサとして半導体熱電素子を用いた高感度DSCを使用した。この装置は千葉大のグループが開発したナノワット安定化DSC^{7,8)}を参考にして京都工繊大で設計・製作され、その設計に基づいた装置⁹⁾を東工大で使用した。また本研究では、液晶試料をヘリウム雰囲気中で純金製の試料セルに密封している。その結果、酸化等による試料の劣化を防ぐことができ、測定を繰り返しても再現性の高いデータを得ることが可能である。つまり、高感度DSCの性能を発揮するためには、試料セルの役割も重要であると言える。

3. 基本的な液晶相

液晶性を示す分子形状には様々な種類があるが、よく知られている代表的なものとしては、円盤状や棒状などがある。まず大まかなイメージをつかむために、ここでは非キラルな棒状分子の代表的な状態(相)をFig.1で紹介しよう。一つ目はネマチック相(nematic, N相)である。これは通常、分子の位置と向きがランダムな等方相(isotropic, Iso相)から温度を下げた際に最初に観察される液晶相であり、分子の配向のみに秩序が生じている状態である。続いてネマチック相の低温側にはスメクチック(smectic)相が観察される。スメクチック相ではネマチック相の配向秩序に加え、層法線に対して階層構造が現れる。しかしながら、層内では分子は依然として秩序をもっていない。ネマチック相と並んでこのスメクチック構造も液晶材料において頻繁に観察される。その中でも各層内の分子が層法線に対して平行な状態をスメクチックA(smectic-A, SmA)相と呼ぶ。さらに低温側には分子が層法線について一定の角度傾いたスメクチックC(smectic-C, SmC)相と呼ばれる状態が現れる。なお、本稿で扱う内容は名称こそ多少違うものの、反強誘電性液晶・屈曲型液晶共にスメクチック構造に関するものである。

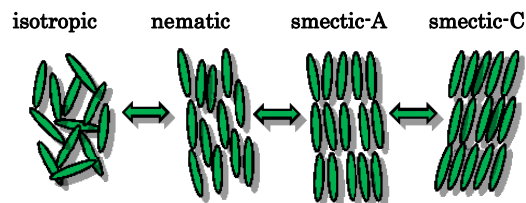


Fig.1 Phase behavior of achiral rodlike molecules.

4. 反強誘電性液晶

液晶分子にとってキラリティの効果は非常に重要な意味をもつ。特に、不斉中心をもつ、すなわちキラルな棒状分子がSmC相を形成する場合、それは相のもつ対称性によって自発分極を示すことが可能となる。これはまず理論的¹⁰⁾に提案され、続いて実験的¹¹⁾に確かめられたことによって大きな注目を集めた。その後、反強誘電性相(SmC*_A)の発見¹²⁾により、キラルSmC相に関する研究はより一段と盛んになった。反強誘電性液晶についての詳しい解説は文献13にまとめられている。特に、反強誘電性液晶の興味深い点は、多くの物質が反強誘電相に加えて様々な種類の副次相を伴うことである。一般に、全てのキラルSmC副次

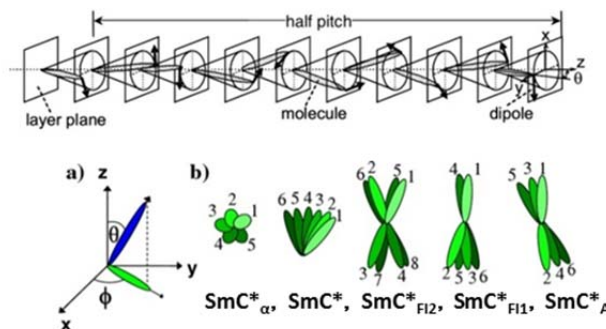


Fig.2 Helical structure of a chiral smectic-C phase (upper) [Adapted from ref.13] and schematic representations of intermolecular layer arrangements in SmC*_α, SmC*, SmC*_{F12}, SmC*_{F11}, and SmC*_A phases (lower). [Adapted from ref.14].

相は Fig.2 に示したように、層法線方向に進むにしたがって、スメクチックの層構造が徐々にねじれたらせん構造を示し、全ての副次相はらせん周期の違いによって特徴付けられる。これまでは SmA 相の低温側には、温度が下がるにしたがって SmC*_α 相, SmC* 相, SmC*_{FI2} 相, SmC*_{FI1} 相, SmC*_A 相の順に5つの相が観察されることが知られている。ここで SmC*_α 相は数周期の短いらせん周期をもつのに対し, SmC* 相は数百層からなる大きならせん構造を形成する。どちらもらせん周期は温度に依存して連続的に変化する。それに対し, SmC*_{FI2} と SmC*_{FI1} はそれぞれ4および3周期の構造をとる。最も低温側では2層周期の反強誘電性相である SmC*_A 相が観察される。さらに最近では6層周期の副次相¹⁴⁾が見つかるなど、キラル SmC 副次相におけるらせん周期の多様な変化は反強誘電性液晶の研究を魅力的なものにしている。これら副次相の中でも特に, SmC*_α 相と SmC* 相は同じ対称性をもっているという特徴がある。そのため, SmC*_α 相から SmC* 相への転移は、よく知られた水の気液相転移と類似しており、一次転移から臨界挙動への移り変わりが観察される可能性のある興味深い系である。¹⁵⁾ 通常、これら副次相に関するらせん構造の周期を決定するための有効な方法は共鳴 X 線回折である。例として SmC*_α-SmC* 相転移における共鳴 X 線回折によって得られたらせんピッチの振る舞いを Fig.3 に示した。試料は、本研究でも用いた物質であり, Fig.4(D) の C10, C11 および C12 とそれらの混合物の結果である。このように試料の物質の種類や混合比によって、転移点におけるらせんピッチが不連続(一次転移)な様子から臨界点を経て連続的(超臨界)挙動へと移り変わる様子が確認されている。

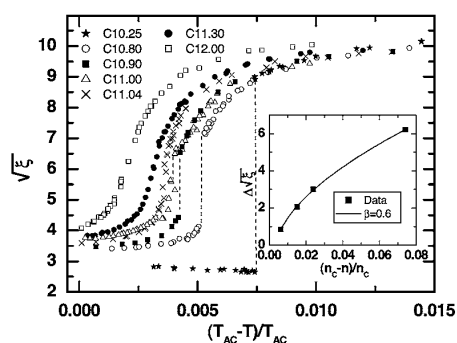


Fig.3 Pitch evolution of pure compounds and mixtures of Cn. The temperatures are normalized to TAc. The dashed lines are used to mark jumps of pitch across the phase boundary. [Adapted from ref.15].

4.1 反強誘電性液晶に関するこれまでの熱測定

さて、反強誘電性液晶に対するこれまでの熱測定の研究について簡単に触れておこう。熱測定もまた様々な手法を通じて研究が行われており、例としてこれまでに DSC,^{16,17)} 断熱法,¹⁸⁾ 交流法,^{19,20)} 緩和法^{15,21,22)}などが用いられている。しかし現在までのところ DSC, 緩和法, 断熱法では熱異常は検出されているものの、十分な精度のデータが得られていない。交流法の研究は, SmA-キラル SmC 相転移の臨界現象の理解に大きな役割を果たしたが, キラル SmC 副次相間の相転移については検出できていない。これらの現状を踏まえると、副次相間における転移は一次転移であることが予想される。それに加え、緩和法と交流法の組み合わせから SmC*_α-SmC* 相転移では非常にゆっくりとした熱緩和現象が存在することが予想されている。¹⁵⁾ しかしながら、これらを直接的かつ正確に観察した報告例は知られていない。

4.2 幾つかの異なる光学異性体についての測定

今回、我々は Fig.4 に示された液晶材料について実験を行った。C11 と C12 はどちらも同じ光学活性をもったエナンチオマーが使用され, C11.04 は C12 と C11 が重量比にして 4 : 96 の割合で混合された試料である。Fig.5 は Cn (n = 11, 12, 11.04) についての DSC の結果である。Cn は先ほど述べた 5 つすべての副次相をもっており、その相系列は SmA ↔ SmC*_α ↔ SmC* ↔ SmC*_{FI2} ↔ SmC*_{FI1} ↔ SmC*_A である。グラフから容易にわかるように、高感度 DSC によって、反強誘電性液晶の示す全ての相転移が検出されている。最も高温側からデータを眺めると、まず SmA-SmC*_α 相転移が観察される。その様子は交流法の結果^{15,19,20)}と同様に転移点を挟んで非対称な振る舞いを示している。

続いて SmC*_α-SmC* 相転移に注目をする。これについては Fig.3 にも示したように共鳴 X 線回折の結果があるため、両者を比較することが可能である。得られたデータを見ると、C11 (Fig.3 の△印) は転移点でらせんピッチが不連続に変化し, C11.04 (×印) ではその不連続さがおよそ消滅していることが分かる。それに対し, C12 (□印) では連続的に変化することが見て取れる。これらの事実を踏まえて、DSC の実験結果と比較してみる。まず C12 はピークの形状が丸まっているが、他の C11 と C11.04 では発散的な振る舞いをしている。続いて熱履歴に関し調べると、C12 と C11.04 についてはそれが観察されないのに対して、C11 では 20 mK ほどの熱履歴が観察され一次転移であることが確かめられた。これらの結果は、共鳴 X 線回折の結果と非常によく対応しており、SmC*_α-SmC* 相転移における臨界点の存在を熱測定によって確かめられたことになる。また熱履歴の減少と共に、SmC*_α 相の温度幅が縮小していることも明らかになった。

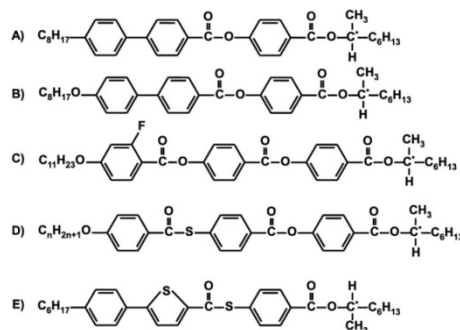


Fig.4 Antiferroelectric liquid crystal compounds used in this work. (A) MHPBC (B) MHPOBC (C) 11OHFB BB1M7 (11OHF) (D) nOTBBB1M7 (Cn, n=11,12) (E) LN36. [Adapted from ref.9].

さらに低温側の SmC*_α-SmC*_{FI2}-SmC*_{FI1}-SmC*_A 相の間では、転移は先程の SmC*_α-SmC* 相転移とは異なり、前駆現象を伴わないスパイク状の鋭いピークが観察されている。また熱履歴もありこれらは明瞭な一次転移であることが確かめられた。一次転移であることは既に主張されていたが、転移が熱揺らぎを伴わずに起こることをデータとして直接示したことはこれが初めてである。また SmC*_{FI2}-SmC*_{FI1} 相転移における熱異常は他と比べて非常に小さく、転移に際し大きなエネルギーを必要としないことが分かる。このように高感度 DSC を用いることによって、より正確なキラル SmC 副次相の相転移の観察が可能になった。

しかしながら依然として、SmC*_α-SmC* 相転移の様子を変化させる要因についての理解がなされていない。そこで、SmC*_α-SmC* 相転移を示す他の物質についても実験を行っ

た。その様子が Fig.6 に示されている。まず LN36 では、先ほど紹介した 5 つの副次相のうち $\text{SmC}^*_{\text{F12}}$ 相が現れず、相系列は $\text{SmA} \leftrightarrow \text{SmC}^*_{\alpha} \leftrightarrow \text{SmC}^* \leftrightarrow \text{SmC}^*_{\text{F11}} \leftrightarrow \text{SmC}^*_{\text{A}}$ となる。一方で、11OHF では $\text{SmC}^*_{\text{F12}}$, $\text{SmC}^*_{\text{F11}}$, SmC^*_{A} 相の 3 つが存在せず、 $\text{SmA} \leftrightarrow \text{SmC}^*_{\alpha} \leftrightarrow \text{SmC}^*$ である。我々は SmC^*_{α} 相の温度幅に注目したため、Fig.6 では $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}$ 相転移温度を基準にしたデータを示してある。LN36 と比べて 11OHF は SmC^*_{α} 相の温度幅が広いことが特徴である。データを見ると明らかなように、 SmC^*_{α} 相が広い 11OHF では $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移は熱履歴をもったデルタ関数的な熱異常を示している。一方で、11OHF に比べると SmC^*_{α} 相が狭い LN36 では C11.04 のように発散的な振る舞いが見られる。以上で得られた傾向を SmC^*_{α} 相に注目して考えると、C12 のように SmC^*_{α} 相が狭い範囲で観察される場合に超臨界的な挙動が得られ、11OHF のように温度幅が十分にある場合にはスパイク状の一次転移となることを推測させる。

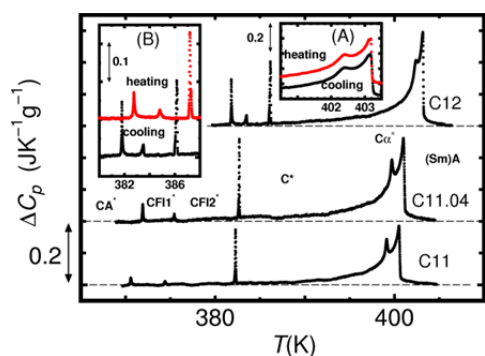


Fig.5 Excess heat capacity near the $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ – $\text{SmC}^*_{\text{F12}}-\text{SmC}^*_{\text{F11}}-\text{SmC}^*_{\text{A}}$ phases. Dashed line shows the background contribution. The insets (A), (B) show the enlarged views near the transition for C12. [Adapted from ref.9].

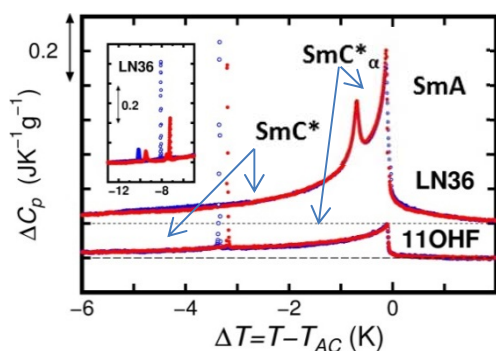


Fig.6 Heat anomalies near the $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ phase transitions. Closed and open circles show heating and cooling runs. T_{AC} shows the $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}$ transition temperature. The inset shows the $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*_{\text{F11}}-\text{SmC}^*_{\text{A}}$ phase transition for LN36. [Adapted from ref.9].

4.3 光学純度の影響

確かな情報を得るために、我々は異なる光学活性の物質を混合し、系の光学純度を変化させて実験を行った。反誘電性液晶の光学純度に関する研究は広く行われており、異性体過剰率の値によって物質の示す相系列は顕著に変化することが知られている。加えて、いくつかの代表的な化合物については相図も得られている。ここで用いた試料は MHPOBC と MHPBC と呼ばれるものである。MHPOBC については Sigma Aldrich 社から購入したものを更なる精製はせずそのまま使用している。²³⁾ 相図は文献¹⁷⁾で確認することができる。

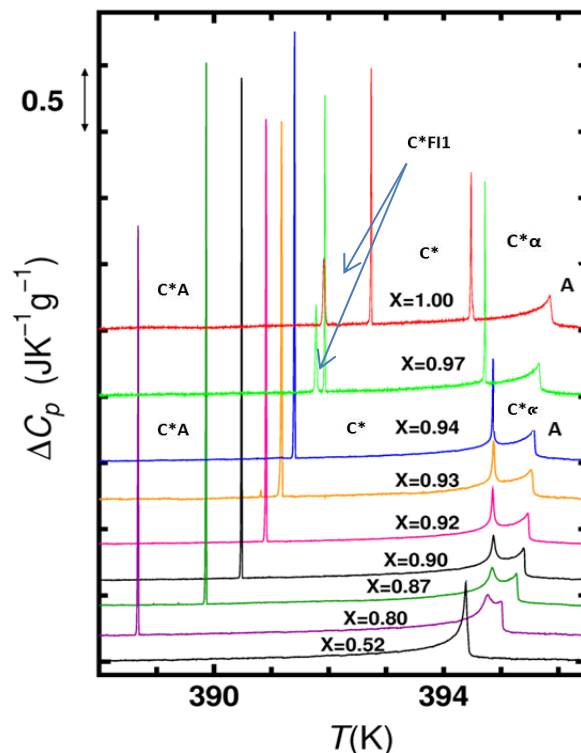


Fig.7 Heat capacity behavior of various MHPOBC enantiomeric mixtures upon cooling. Data points are plotted with lines connecting them. For $X = 0.52$, the $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*_{\text{A}}$ transition is observed ~ 384.5 K (not shown). It is to be noted that the $X = 1.00$ denotes 99 % purity of (S)-enantiomer. [Adapted from ref.9].

その結果を Fig.7 に紹介する。ここで X とは購入した S 体の重量濃度である。²³⁾ 結果は降温時に得られたものが示されている。高温側から確認すると、 $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}$ 相転移の熱異常が観察されている。それに対して、 $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移は $X=1.00$ の時には非常に鋭い形をしているが、R 体の割合を増やしていくとピークの高さが減少しブロードになることがわかる。またピークの変化の際に、 SmC^*_{α} 相の温度幅は小さくなっている。MHPOBC の $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移における熱異常で観察された振る舞いはラセミ化していない系における結果と同じであり、この傾向は $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移一般に対して成り立つということができよう。即ち、物質のもつキラリティの強さに依存して SmC^*_{α} 相の温度範囲が変化するため、 $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移の様子も変化していると思われる。但し、キラリティの強さが直接熱異常の形に影響しているとは考えにくく、これらがどのような要因で起きているかを考えることは重要である。これに関連し、我々は $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移の熱異常が $\text{SmA}-\text{SmC}^*$ 相転移の熱異常の裾の上に見られることに注目した。つまり言い換えると、 $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移の付近では、すでに液晶分子は SmA 相へ転移するための熱揺らぎをもっていることを意味している。この揺らぎの効果が $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移についても影響していると考えるのは極めて自然である。例えば、11OHF の場合、 SmC^*_{α} 相の温度幅は他の場合と比べて広く、さらには $\text{SmA}-\text{SmC}^*_{\alpha}$ 相転移の熱異常も小さい。そのため、二つの相転移は完全に分離され、 $\text{SmC}^*_{\alpha}-\text{SmC}^*$ 相転移の熱異常は他のキラル SmC 副次相間の相転移のように、揺らぎを伴わない鋭いピークを示したのだと考えられる。

さて、以上の考察は反強誘電性液晶のキラル SmC 相間で観察される一連の傾向を説明することができる。実験結果に従うと、キラル SmC 副次相間での相転移は本質的には一次転移となる。スパイク状のピークは転移に際して熱揺らぎがないことを示している。ここでは物理的な話になるため省略するが、一次転移の性質は相の対称性からも議論可能である。ただし、実際にその一次転移の振る舞いの様子が分かったのは高感度 DSC の利用によるものである。

5. 屈曲型液晶

続いて屈曲型液晶について紹介しよう。屈曲型液晶とは Fig.8(a) に示したような「く」の字の形をした分子が示す液晶相のことを指す。²⁴⁾ 一般的に屈曲型液晶分子はその折れ曲がった形状によって、棒状分子とは異なるパッキングを選択し、Fig.9 (左) のように一列に揃いやすい傾向がある。そのため、屈曲型液晶はスメクチックの層状構造を形成しやすい。これは直感的にも明らかであろう。このように屈曲型分子では分子の長軸方向の回転が分子形状によって阻害されマクロな自発分極を示すことが可能となる。したがって屈曲型分子もまた、強誘電性・反強誘電性を示すことが可能である。²⁴⁾ しかしながら、両者の強誘電性の発現機構には大きな違いがある。棒状分子の場合には、自発分極はキラルな分子が傾くことに由来するものであり、分子の傾きと分極には密接な関連があるのに対して、屈曲型分子では分極と分子の傾きには関連性がない。即ち、Fig.9 (右) に示されているように、分極の向きを変化させずに傾く方向を変化させることが可能である。そのため、屈曲型分子のスメクチック相が層法線に対して傾きスメクチック C の状態になった場合、傾く向きによって相はキラルな性質をもつ。このように、屈曲型液晶は非キラルな分子がキラルな相を示すことが出来るという点で棒状分子の強誘電性液晶相とは異なる。これらの興味深い性質によって屈曲型液晶は大きな注目を集めており、現在では液晶材料の中で大きな位置を占める分野となっている。

なお、“屈曲型” (分子) を表す英語は Bow-shaped, Banana-shaped, Bent-core (molecule) など、いずれも B から始まることから、屈曲型分子に特有の液晶相については B1, B2, B3 のように B を付けて呼ばれている。現在では B1 から B7 相まで存在することが分かっており、その中でも本稿では B4 相についての研究を紹介する。

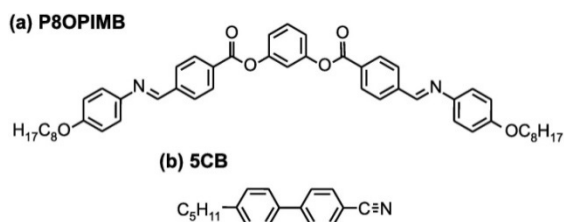


Fig.8 Molecular structures of a bent-core molecule (P8OPIMB) and a rodlike molecule (5CB).

5.1 B4 相

B4 相そのものの存在は屈曲型液晶の強誘電・反強誘電性が発見された当時から知られていた。²⁴⁾ しかしながら、その詳細な構造については分かっておらず、ようやく最近になり、凍結切断レプリカ法による電子顕微鏡観察 (FFTEM) を中心とした実験から B4 相がヘリカルナノフィラメント構造²⁵⁾ をもっていることが明らかになった。その様子が Fig.10 に示されている。これに関し簡単に触れておくと、

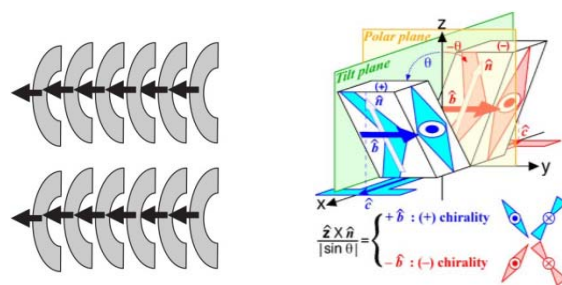


Fig.9 Polar structures (left) and definition of chirality in tilted smectic phase (right) of a chiral bent-core molecules. [Adapted from ref.24]

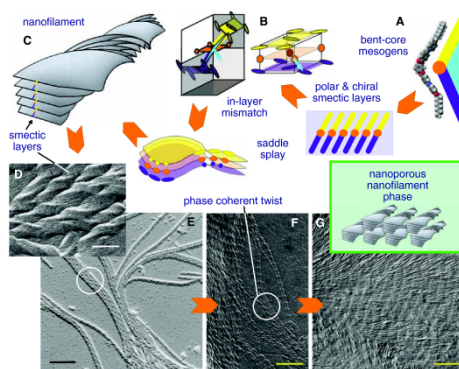


Fig.10 Schematic illustrations and freeze-fracture transmission electron microscopy (FFTEM) images of the helical nano-filament structure. [Adapted from ref.25].

B4 相はまずスメクチック層構造をもっているがそれがキラリティの効果によってねじれる事によってフィラメント状に存在しているというものである。このような構造は通常の棒状分子では観察されることはない。

5.2 屈曲型分子と棒状分子混合系

当然のことながら、B4 相の構造が決定されるまでも、様々な実験がなされてきており、その過程で興味深い現象が報告されている。その中でも、共同研究をしている東工大の竹添・石川研究室のグループでは B4 相の状態にある屈曲型液晶に、Fig.8(b) のような古典的な非キラルの棒状分子を混合させた系に注目して実験が行われてきた。その系の相図を Fig.11 に示した。研究の結果、B4 相のキラルドメインの拡大や新しい相の発見、²⁶⁾ 光学活性の増大²⁷⁾ などの B4 相に関する興味深い性質が明らかになった。さらには著者のグループでも熱測定を通してこの系に関する研究が行われてきた。特にこれまでは B4 相そのものよりも B4 相の作るネットワークに閉じ込められた棒状分子の振る舞いの変化について研究が行われており、それによると B4 相の構造中では棒状分子の等方-ネマチック相転移の一次転移性が消失し、臨界点が観察されるなどの結果が得られている。²⁸⁾ これらの現象はその後、フィラメント構造の発見によって、棒状分子と屈曲型分子がナノスケールでは相分離していると理解されるようになった。²⁹⁾ その後も引き続き精力的な研究が続けられている。

そこで、我々もまた、高感度 DSC の利用を開始後、再び Fig.11 の系に注目し、測定を行った。³⁰⁾ 使用された屈曲型液晶は P8OPIMB [Fig.9(a)] と呼ばれ、我々の熱測定から得られた相系列は Iso-B2-B4 である。棒状分子には 5CB [Fig.9(b)] が使用された。本実験では、以前に交流法を中心にして行われた実験結果と比較するだけでなく、特に

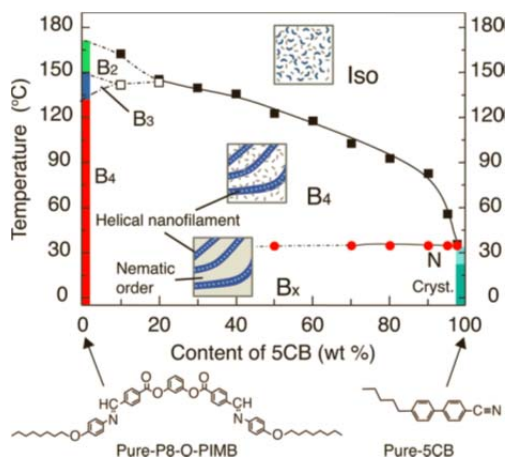


Fig.11 Phase diagram of a binary mixture of P8OPIMB and 5CB. The chemical structures of the constituent molecules and cartoons of the phase structures are also shown. [Adapted from ref.27].

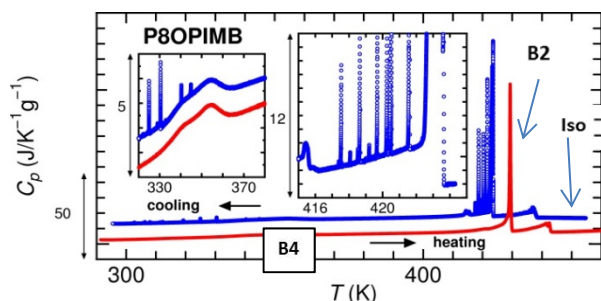


Fig.12 DSC curves for pure P8OPIMB as a function of the temperature. The temperature scan rate was ± 0.05 K/min. [Adapted from ref.30].

B4 相が形成される際の振る舞いに焦点を当て、さらに棒状分子混合による屈曲型分子への影響を調べることにした。

5.3 純粋な P8OPIMB の結果

Fig.12 に高感度 DSC による結果を示す。温度走査速度は ± 50 mK/min である。昇温過程を見てみると 430 K 付近に B4 相から B2 相への転移に伴う熱異常と、440 K 付近で B2 相から Iso 相への熱異常がそれぞれ観察されている。その一方で、試料を Iso 相から降温していくと、最初に Iso 相から B2 相への異常が観察される。熱異常には明らかな熱履歴があり、一次転移であることが分かる。さらに B2 相から B4 相への転移では昇温時とは大きく異なる様子が観察された。通常の液晶相転移とは異なり、熱異常が数多くのスパイク状のピークとして観察された。この振る舞いは DSC の走査速度をそれぞれ 100 mK/min と 25 mK/min にした場合にも同様に観察された。そのため、得られた特異な振る舞いは B4 相に特有のものであると考えられる。先程述べたように、B4 相はフィラメント相であるため、これはフィラメント形成と関連した現象である。一方で、これらのピークがフィラメント形成そのものに対応していると考えるのは現実的ではない。これはドメインの核形成・成長に対応していると考えられる。また 340 K から 360 K にかけて、もう一つブロードな異常がみられるが、こちらについては交流法を用いても検出できる。恐らくこれは室温でも B4 相が結晶相へと転移できないことと関係しており、文献にあるように、分子の動きが凍結されガラス化する²⁹⁾ ことによるものであると考えられる。

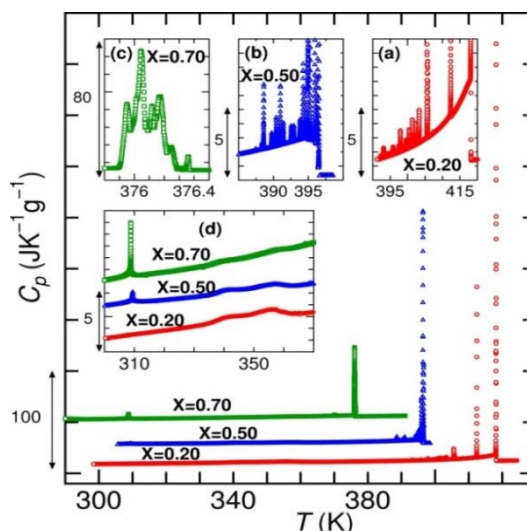


Fig.13 DSC curves for P8OPIMB/5CB mixtures on cooling with -0.05 K/min. Insets (a) - (d) show enlarged views near heat anomalies. [Adapted from ref.30].

5.4 棒状分子を混合した時の結果

一方で我々はさらにこの P8OPIMB に棒状液晶を入れた系についても実験を行った。棒状液晶として 5CB を加えたときの DSC の結果が **Fig.13** に示されている。なお、ここで X は棒状分子の重量比である (即ち X の値を 100 倍した数値が **Fig.11** における横軸の濃度となる)。予め述べておくに相図にも示されているように、5CB は室温でネマチック (N) 相をもち、約 308 K 付近で Iso-N 相転移を示す。その振る舞いは単一のピークとして観察される。ここで示した様子は全て降温測定によって得られたものである。結果を見ると、低温側では 5CB の Iso 相から N 相への転移が見られている。それに対して高温側では屈曲型分子で観察された特異な現象が依然として見られている。**Fig.11** の相図を見ると分かるように、これらの混合比では B2 相は既に消滅しているため、相転移は Iso 相から B4 相へと起きていることになる。Iso 相では系に液晶秩序はすでに存在せず、屈曲型分子と棒状分子は完全に混ざり合っている。そのため、観察している現象は、ランダムな状態の屈曲型分子が B4 相を形成するときの様子である。したがって、この多数のスパイク状のピークは B4 相の形成に特有のものであるといえる。続いて、これらの現象の再現性についても検証を行った。その様子が **Fig.14** に示されている。Iso 相から降温していくと、その定性的な振る舞いは同じではあるが、ピークが現れる場所や大きさには再現性がないことが分かる。これらのことは Iso 相へと転移した際にフィラメントの構造が消え、降温によって再び B4 相のネットワークが形成される際には、最初と異なる様子になることを示している。つまり、ピークは B4 相の形成と深く関係しており、B4 相が形成されるたびにその詳細な構造が変化していることを示唆するものである。

ここで注目すべきは、棒状分子を混ぜた際に屈曲型分子の振る舞いが観察されているという点である。驚くべきことに、実験をした限りでは棒状分子の質量パーセント濃度が 80% 程度を占めるような試料でさえも屈曲型液晶の影響が依然として観察されている。このことは、顕微鏡で組織を観察した場合、屈曲型分子と棒状分子は良く混ざり合っているように見える²⁶⁾ が、実際には両者は相分離しているということを裏付けるものである。つまりナノスケールでの相分離であることが熱測定からも確認された。

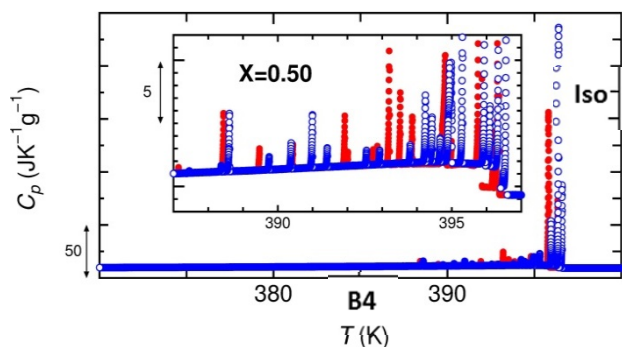


Fig.14 DSC curves for different scans near the Iso-B4 phase transition for $X=0.50$. The data shown as open circles are followed by those shown as closed circles. Both measurements are carried out with -0.05 K/min. [Adapted from ref.30]

最後に、なぜ相分離するのかということについても議論してみたい。これは両者の分子の運動性に注目することによって議論することが可能である。現在の系の場合、B4相が形成される温度で棒状分子は液体相である。つまり、屈曲型分子は自己組織化し B4 の秩序構造を形成しようとしているが、もう一方の棒状分子についてはその傾向がない。このように両者の粘弾性などが非対称な場合に、相分離後のネットワークはより動きの遅い成分のものになると考えられる。³¹⁾ つまり、ここでは粘性の大きなフィラメント構造が優先的にネットワークを構成することになる。Iso相ではどちらの分子もランダムに混ざり合っていることを考えると、相分離は屈曲型分子の相転移によって粘性が急激に変化したことが影響していると考えられる。これもまた粘弾性の非対称さによる相分離の一例として考えられるであろう。

6. まとめ

本稿では半導体熱電素子を用いた高感度 DSC 測定の応用例として、反強誘電性液晶と屈曲型液晶の研究を紹介した。前半では反強誘電性液晶の示すキラル SmC 副次相間における相転移が、本質的には熱揺らぎを殆ど伴わない一次転移であることがわかった。また後半では屈曲型液晶の B4 相において特徴的な熱異常が観察されることを示した。これまで二次相転移には交流法が多大な役割を果たしていたが、ここで紹介したように、一次・二次転移によらず熱量を直接評価する高感度 DSC は、交流法に対して現時点では最も相補的な役割を果たすといえる。今後の液晶材料の熱物性研究に大きな役割を果たすことが期待される。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、東京工業大学有機・高分子材料専攻の竹添秀男先生、石川謙先生には試料の提供に加えて、共同研究の機会を頂きました。反強誘電性液晶の幾つかはミネソタ大学の C. C. Huang 先生から提供して頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また研究の一部は東京工業大学物理学 GCOE (ナノサイエンスが拓く量子物理学拠点) の支援を受けました。深く感謝いたします。

文 献

1) P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press (1995).

2) P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press (2000).

3) 齋藤一弥, 熱測定 **32**, 133-140 (2005).

4) 八尾晴彦, 江間健司, 熱測定 **32**, 241-248 (2005).

5) J. Thoen, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2157-2218 (1995).

6) D. Finotello and G. S. Iannacchione *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2247-2283 (1995).

7) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba *J. Therm. Anal. Cal.* **79**, 605-613 (2005).

8) 稲場秀明, 東崎健一, 林 英子, 王 紹蘭, 熱測定 **32**, 77-85 (2005).

9) Y. Sasaki, K. V. Le, S. Aya, M. Isobe, H. Yao, C. C. Huang, H. Takezoe, and K. Ema. *Phys. Rev. E* **86**, 061704-1-5 (2012).

10) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, L69-71 (1975).

11) N. A. Clark and S. T. Lagerwall *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899-901, (1980).

12) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265-L1268 (1989).

13) H. Takezoe, E. Gorecka, and M. Čepič *Rev. Mod. Phys.* **82**, 897-937 (2010).

14) S. Wang, L. D. Pan, R. Pindak, Z. Q. Liu, H. T. Nguyen, and C. C. Huang *Phys. Rev. Lett.* **104**, 027801-1-4 (2010).

15) Z. Q. Liu, S. T. Wang, B. K. McCoy, A. Cady, R. Pindak, W. Caliebe, K. Takekoshi, K. Ema, H. T. Nguyen, and C. C. Huang *Phys. Rev. E* **74**, 030702(R)-1-4 (2006).

16) M. Fukui, H. Orihara, Y. Yamada, N. Yamamoto, and Y. Ishibashi *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L849-L850 (1989).

17) E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Čepič, B. Žekš, and R. Dabrowski, *Phys. Rev. E* **65**, 061703-1-4 (2002).

18) S. Asahina, M. Sorai, A. Fukuda, H. Takezoe, Y. Suzuki, I. Kawamura, K. Furukawa, and K. Terashima *Liq. Cryst.* **23**, 339-348 (1997).

19) K. Ema, M. Ogawa, A. Takagi and H. Yao *Phys. Rev. E* **54**, R25-R28 (1996).

20) C. C. Huang, Z. Q. Liu, A. Cady, R. Pindak, W. Caliebe, P. Barois, H. T. Nguyen, K. Ema, K. Takekoshi, and H. Yao *Liq. Cryst.* **31**, 127-135 (2001).

21) K. Ema, H. Yao, I. Kawamura, T. Chan and C. W. Garland *Phys. Rev. E* **47**, 1203-1211 (1993).

22) B. K. McCoy, Z. Q. Liu, S. T. Wang, R. Pindak, K. Takekoshi, K. Ema, A. Seed, and C. C. Huang *Phys. Rev. E* **75**, 051706-1-6 (2007).

23) 購入したMHPOBCの純度はS体が99%, R体が98%である。

24) H. Takezoe, and Y. Takanishi *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 597-625 (2006).

25) L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblöva, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark *Science* **325**, 456-460 (2009).

26) Y. Takanishi, G. J. Shin, J. C. Jung, S.-Won Choi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe and P. Toledano *J. Mater. Chem.*, **15**, 4020-4024 (2005).

27) T. Otani, F. Araoka, K. Ishikawa, and H. Takezoe *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12368-12372 (2009).

28) K. Takekoshi, K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, J. Watanabe, H. Takezoe *Phys. Rev. Lett.* **97**, 197801-1-4 (2006).

29) C. Zhu, D. Chen, Y. Shen, C. D. Jones, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, and N. A. Clark *Phys. Rev. E* **81**, 011704-1-5 (2010).

30) Y. Sasaki, H. Nagayama, F. Araoka, H. Yao, H. Takezoe, and K. Ema *Phys. Rev. Lett.* **107**, 237802-1-4 (2011).

31) H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3158-3161 (1993).