

4P040

Crystal E 相を示すアルキルフェニルアズレンの誘電緩和

(筑波大院数物*, 弘前大院理工**)

○安達卓也*, 山村泰久*, 安塚周磨*, 上田真央**, 伊東俊司**, 齋藤一弥*

【序】

液晶の様な光学組織が偏光顕微鏡により観測されるにもかかわらず、流動性を持たない crystal E (CrE) 相と呼ばれる中間相がある. CrE 相はスメクチック A 相のように分子長軸方向に垂直な層構造を有するが、スメクチック A 相と異なり、その層内の 2 次元周期性を持つ. しかしながら、分子の短軸および長軸周りの配向の秩序は部分的に失われており、再配向運動をすることが報告されている. しかしながら、CrE 相についての研究は他の液晶相に比べて非常に少なく、その分子運動に関する知見も特定の分子構造を持つメソゲンに限られている.

CrE 相を発現する分子には、4-*n*-alkyl-4'-isothiocyanatobiphenyl (*n*TCB, Figure 1a) のように剛直なコアにアルキル鎖、極性基を有するものが多い. しかし最近、極性基をもたない分子 6-octyl-2-phenylazulene (8PA) で結晶相と等方性液体の間に CrE 相が発現することが報告された [1]. この 8PA 分子のコアは *n*TCB のビフェニルコアより若干大きく、周りの分子との相互作用も大きく再配向運動に影響を与えると期待される. 本研究では、6-alkyl-2-phenylazulene (*n*PA, Figure 1b) を取り上げ、その CrE 相での分子ダイナミクスについて検討を行った.

【実験】

6-alkyl-2-phenylazulene (*n*PA, $n = 4, 6, 8, 10$) について DSC 測定 (TA instrument, DSC Q200) と偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BXP) による観察を行った. 室温以上における結晶相と CrE 相の温度範囲において、誘電率を LCR メーター (Agilent, 4284A) により測定周波数 20 Hz ~ 1 MHz の範囲で測定した.

【結果と考察】

各試料の DSC の測定結果を Figure 2 に示す. 各試料とも 380 K 以上で二つの熱異常が見出された. 偏光顕微鏡による組織観察でも DSC の熱異常温度で相転移が観測された. いずれの試料にも結晶相と IL 相の間の温度領域で特徴的なモザイク組織が観測されたことから、中間相として CrE 相が存在することを見出した.

8PA の誘電率測定より得られた複素誘電率の虚

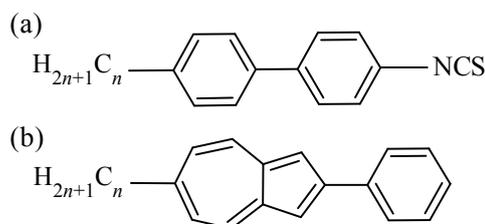


Figure 1. (a) *n*TCB, (b) *n*PA の分子構造

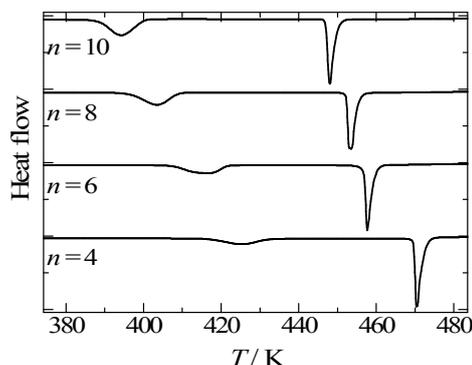


Figure 2. *n*PA の DSC 曲線

部(ϵ'')の結晶相-CrE 相転移温度付近での周波数依存性を Figure 3 に示す. CrE 相をとる温度範囲において $10^3 \sim 10^5$ Hz の範囲の周波数領域に極大が見られる. この周波数領域と *n*TCB で極大がみられた周波数領域は一致する[2]. この極大の位置は温度上昇に伴い高周波数側にシフトすることが確認できたので, この極大は分子運動に起源を持つ誘電緩和によるものと考えられる.

Figure 3 に示したような CrE 相の温度領域に見られる極大について, 各測定温度での極大となる周波数 f を決め, 温度の逆数を横軸に, τ ($= 1/2\pi f$) を縦軸にプロットした. そのグラフを Figure 4 に示す. Figure 4 に示した近似直線から得た活性化エネルギーと高温極限における緩和時間は, $E_a = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_\infty = 7.5 \times 10^{-16} \text{ s}$ となった. τ_∞ は格子運動の特性時間程度(約 10^{-15} s)であり, この誘電緩和は熱活性化型の分子運動を起源にもつ誘電緩和と考えられる.

ここで得られた活性化エネルギーを, すでに報告されている *n*TCB の CrE 相における誘電率測定から得られた活性化エネルギー[2]と比較した.

*n*TCB の活性化エネルギーはアルキル鎖長により異なり, 今回測定した 8PA とアルキル鎖長が等しい 8TCB ではおよそ 65 kJ mol^{-1} となる. 今回の実験から得られた 8PA の活性化エネルギーはこれと同程度であり, さらに, 8PA で極大がみられた周波数領域と *n*TCB で極大がみられた周波数領域は一致する. このことは, 8PA の CrE 相でも *n*TCB の CrE 相と同様の分子短軸周りの再配向運動が起こっていることを示唆する. 今回得られた活性化エネルギーは *n*TCB と同程度ではあるがわずかに大きい. これは, *n*PA の分子形状に起因するものと考えられる.

【参考文献】

- [1] S. Ito, M. Ando, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Mukai, K. Ohta, J. Kawakami, A. Yoshizawa and A. Tajiri, *J. Org. Chem.*, **70**, 3939 (2005).
 [2] S. Urban, K. Czuprynski, R. Dabrowski, B. Gestblom, J. Janik, H. Kresse and H. Schmalfluss, *Liq. Cryst.*, **28**, 691 (2001).

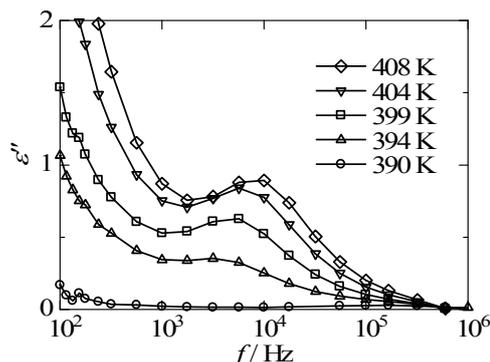


Figure 3. 8PA における複素比誘電率の虚部の温度・測定周波数依存

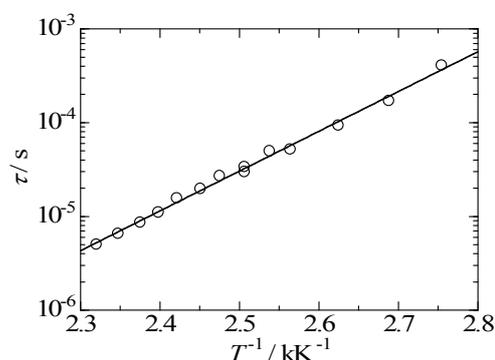


Figure 4. Arrhenius プロット