

テラヘルツ時間領域分光法を用いた液晶性物質 n TCBの 結晶相・SmE液晶相・液相における誘電率測定

¹筑波大学, 数理物質

○知久秀康¹, 菱田真史¹, 山村泰久¹, 齋藤一弥¹

Dielectric properties of crystal, SmE liquid crystal and liquid phases of n TCB measured by terahertz time-domain spectroscopy

○Hideyasu Chiku¹, Mafumi Hishida¹, Yasuhisa Yamamura¹, Kazuya Saito¹

¹ Department of Chemistry, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 To investigate the relation between lattice vibration and aggregation structure in a liquid-crystal phase, terahertz time-domain spectroscopy were performed on n TCB with different alkyl chain length $n = 5, 7, 9$, which exhibit crystal, SmE liquid-crystal and liquid phases. In contrast to the crystal phase, in which spectra in THz region differ largely between these compounds, spectra in the SmE phase hardly depend on the alkyl chain length. The large difference in the crystal phase is due to the different lattices formed by these compounds. Similar spectra in the SmE phase seem to reflect the fact that the lattice is formed primarily by the core part, because the core parts are common for these compounds. A factor group analysis in the SmE phase implies that two translational vibrations in ab -plane contribute to the observed spectra. We also confirmed no dielectric response in THz region in the liquid phase.

【序】 温度を上昇させていくと、結晶 (Cr 相) から等方性液体相 (IL 相) に至るまでに分子の重心位置の秩序や配向秩序が段階的に失われ、様々な液晶相が発現する場合がある。液晶相の例として、分子の配向方向の秩序のみを持つネマチック相 (N 相) や、分子配向方向の重心位置が揃い層状構造をとったスメクチック相 (Sm 相) が挙げられる。Cr 相は格子振動を持ち、IL 相はこれを持たないため、液晶性物質では秩序崩壊に伴い格子振動も段階的に失われると期待される。しかし液晶相における格子振動はこれまであまり観測されておらず、構造上の特徴がいかに格子振動に影響を与えるか、またその構造が変化したときの格子振動の変化は十分に明らかでない。

本研究では、Cr 相、SmE 相、IL 相の三相をとる物質 n TCB (4-alkyl-4'-isothiocyanatobiphenyl, Fig. 1) の各相においてテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) による測定を行い、格子振動と構造の関係を調べた。SmE 相は Sm 相の一種であり、配向方向だけでなく面内での重心位置の秩序も持つ。ある重心位置において、個々の分子は分子長軸、分子短軸まわりの反転運動が可能という点で Cr 相よりも秩序は崩れているが、分子の配向方向が層に直交した液晶相の中では最も秩序高い相である。

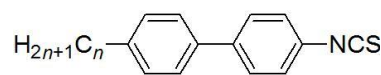


Fig. 1. n TCB

【方法 (実験・理論)】 THz-TDSは、一般的な近赤外吸収分光 (30~300 THz) に比べて低周波数領域 (0.3~3 THz) で行う分光法の一つで、テラヘルツ周波数で振動する電場 (テラヘルツ光) が物質を透過した際の強度の減衰や位相の遅れから、テラヘルツ

周波数帯での物質の複素誘電率を求めることができる。有機物では格子振動はこの周波数領域に存在すると考えられるので、THz-TDSにより赤外活性な格子振動が直接観測できると期待される。

本研究では、光伝導アンテナを用いて THz 光の発生・検出を行う自作の THz-TDS 装置を用いた。n = 5, 7, 9 の nTCB について透過配置で測定を行った。以下では、誘電損失に対応する複素誘電率の虚部を示す。

【結果・考察】 SmE 相では三つの試料でいずれも 1.5 THz 付近に形状の似たブロードなピークが観測された (Fig. 2)。SmE 相では、nTCB のアルキル鎖は完全に融解しており [1]、ビフェニルからなるコア部分とアルキル鎖部分でミクロに相分離している [2, 3] (Fig. 3)。このため、コア部分のみで格子を組み振動していると予想される。スペクトル形状が類似したのは、アルキル鎖長が異なる 3 つの試料ではコアの作る格子構造がほぼ同じであることと表れと解釈できる。また、格子の対称性 (D_{2h}) を利用した因子群解析によると、赤外活性な格子振動モードとして、面内の並進運動に対応した二つが存在するはずである。面内の分子間を同じバネ定数を持つバネでつないだモデルを仮定し、SmE 相の格子構造を用いて二つの振動数の比を計算すると、1.2 となる。今回の測定ではピークがブロードであったため、二つのピークが分離できずに観測されていると考えられる。

Cr 相では、7TCB、9TCB でそれぞれ 0.9 THz と 1.9 THz、0.6 THz と 1.2 THz にピークが観測され、5TCB では 1.6 THz あたりにブロードなピークが一つだけ観測された (Fig. 4)。Cr 相ではアルキル鎖も含めて格子を組み振動しているため、鎖長に依存して格子構造が変化し、その結果ピーク振動数が大きく異なると考えられる。

一方、IL 相では誘電率虚部はいずれの試料でもピークを持たず、格子振動を持たないことが確認できた。

【参考文献】

- [1] K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pelka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4870 (2010).
- [2] T. Miyazawa, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, M. Massalska-Arodz, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 8293 (2013).
- [3] K. Saito, T. Miyazawa, A. Fujiwara, M. Hishida, H. Saitoh, M. Massalska-Arodz, and Y. Yamamura, *J. Chem. Phys.*, **139**, 114902 (2013).

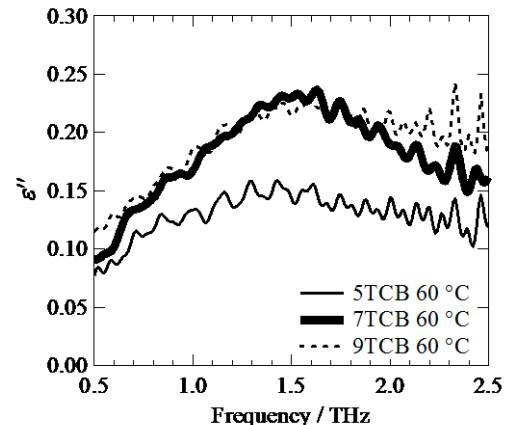


Fig. 2. Imaginary parts of complex dielectric constants of nTCB in SmE phase.

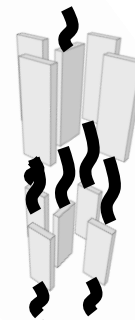


Fig. 3. Schematic structure of SmE phase. Gray plate is the core part, and black bold line is the alkyl chain.

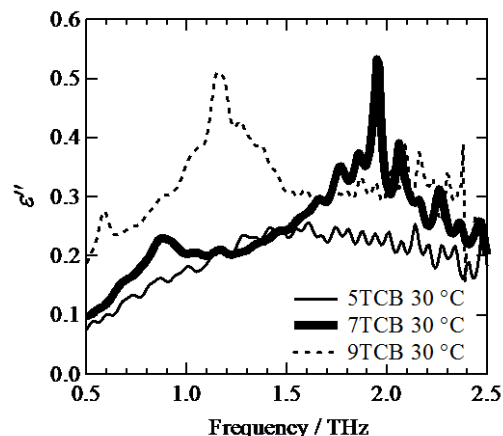


Fig. 4. Imaginary parts of complex dielectric constants of nTCB in Cr phase.