

反強誘電性液晶 MHPOBC と MHPOCBC の相転移

自発分極を有する強誘電性液晶が Meyer らによって見出されたのは1975年のことで、基礎・応用両面にわたる活発な研究が続けられてきました。強誘電相が存在するからには反強誘電相が存在してもよいはずですが。1988年に東工大の福田、竹添両教授らにより初めて反強誘電性液晶相が発見されました。

反強誘電性液晶は、分子の長軸に垂直な双極子モーメントを持ち、これがスメクティック C* 相 (SmC* と略記) の層ごとに反平行に並ぶ反強誘電性液晶 (スメクティック C*_A 相, SmC*_A と略記) を示します。この相は、特有の電気的性質を持ち、現在液晶表示素子材料として使用されているネマティック液晶に替わる次世代材料として注目されています。第一発見者の両教授から共同研究の申し出がありました。私共はガラス性液晶、円盤状液晶、リエントラント液晶などの熱測定を以前から手掛けていましたの

で、よろこんで引き受けさせてもらいました。最初の反強誘電性液晶 MHPOBC とその類似化合物 MHPOCBC は図1のような分子構造を持っています。これら両化合物はスメクティック C*_A 相とスメクティック A 相 (SmA と略記) の間に複雑な相挙動を示し、理論的な立場からも興味深い化合物です。特に MHPOBC は約 4 K の間に三つのスメクティック C* 相間相転移を示すことが報告されています。今回これら化合物に対して断熱法による熱容量測定を行い、反強誘電性液晶の熱的性質について調べました。

熱容量測定は断熱型熱量計により 350 K から 460 K の温度範囲で行いました。測定に使用した試料量は、MHPOBC で約 6.2g, MHPOCBC で 5.2g でした。

MHPOBC, MHPOCBC の熱容量をそれぞれ図2と3に示します。MHPOBC では低温側から SmC*_A (反強誘電相) → SmC*_γ (フェリ誘電相) → SmC* (強誘電相) → SmC*_α (未知相) → SmA (常誘電相) → Iso (等方性液体) の相挙動を示しました。特に SmC*_A から SmC*_α に至る三つの相転移ピークは非常に小さく、それらが SmA に至る高次転移の低温側の裾の上に乗った形をしています。それぞれの相転移温度は、既に報告されている DSC や緩和法などの測定結果と一致しました (A. D. Chandani

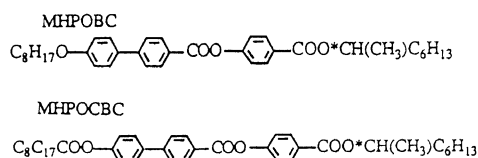


Fig.1 Molecular structures of MHPOBC and MHPOCBC.

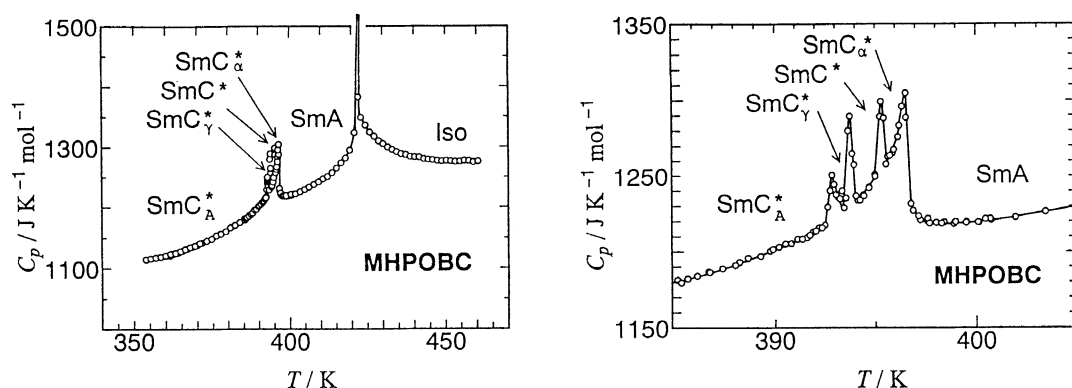


Fig.2 Molar heat capacity of the antiferroelectric liquid crystal, MHPOBC.

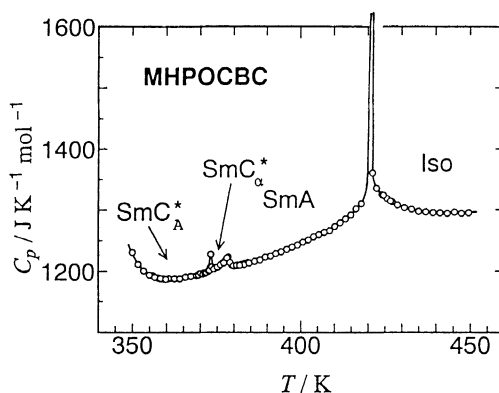
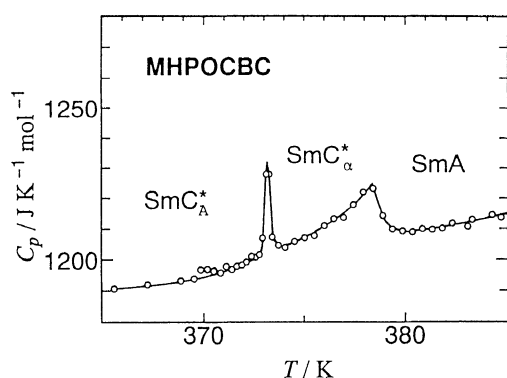


Fig.3 Molar heat capacity of the antiferroelectric liquid crystal, MHPOCBC.

	T_{tr} / K	$\Delta_{tr}H / J \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_{tr}S / J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
(MHPOBC)			
$\text{SmC}_A^* \rightarrow \text{SmC}_\gamma^*$	392.84	16.4	41.7×10^{-3}
$\text{SmC}_\gamma^* \rightarrow \text{SmC}^*$	393.64	18.8	47.8×10^{-3}
$\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^*$	395.29	14.6	36.9×10^{-3}
$\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmA}$	396.51	288	0.733
$\text{SmA} \rightarrow \text{Iso}$	421.73	6.42×10^3	15.2
(MHPOCBC)			
$\text{SmC}_A^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^*$	373.10	11.6	31.1×10^{-3}
$\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmA}$	377.95	70.3	0.187
$\text{SmA} \rightarrow \text{Iso}$	420.49	6.28×10^3	14.9

Table 1 Thermodynamic quantities associated with the phase transitions observed for the antiferroelectric liquid crystals, MHPOBC and MHPOCBC.

et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1261 (1989)). これらのピークは交流法 (K. Ema *et al.*, *Phys. Rev. E* **47**, 1203 (1993)) による測定では観測されず、1次転移の可能性が考えられます。MHPOCBCでは $\text{SmC}_A^* \rightarrow \text{SmC}_\gamma^* \rightarrow \text{SmA} \rightarrow \text{Iso}$ の相挙動を示し、 SmC_A^* と SmA の間に小さな転移ピークを観測しましたが、MHPOBCほどの複雑な相挙動は示しませんでした。MHPOCBCの350 K付近の熱容量の立ち上がりは $\text{SmI}_A \rightarrow \text{SmC}_A^*$ 相転移の高温側の裾と考えられます。また、両化合物とも SmA から等方性液体に相転移しますが、相転移直上の等方性液体領域の熱容量が大きく裾を引いていることが分かります。これは相転移近傍の等方性液体相でも SmA の短距離秩序状態が残っているためと考えられます。

各相転移の熱力学量を表1に示しました。MHPOBCの SmC_A^* から SmC_α^* に至る三つの

1次転移の相転移エンタルピーはDSCや緩和法による既存の報告と同じオーダーを示しました。また、相転移エントロピーは極めて小さく、 SmC^* の層法線に沿った双極子の配向の周期が変化することによる、変位型の相転移であることを示唆しています。

MHPOBCとMHPOCBCは n -ペンチル基とビフェニルの結合部がエーテル結合かエステル結合かの違いのみですが、 SmC_A^* から SmA へ移行する相系列が大きく異なっています。分子構造と液晶性の関係は本当に微妙なものです。

(徂徠道夫)

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫, 福田敦夫, 竹添秀男, 古川顕治, 寺島兼詞, 鈴木義一, 河村一郎, The 4th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, P-35 (1993).

第29回熱測定討論会 (長岡), 1124B (1993).