

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高感度DSCの製作とそれを用いた反強誘電性液晶相転移の研究
Title(English)	
著者(和文)	相原賢治
Author(English)	Kenji Aihara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9379号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:江間 健司,田中 秀数,奥田 雄一,井澤 公一,古賀 昌久
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9379号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

高感度DSCの製作とそれを用いた  
反強誘電性液晶相転移の研究

相原賢治

東京工業大学

平成26年3月

# ABSTRACT

This thesis contains two main factors. The first one is the development of a high-resolution differential scanning calorimeter (DSC). The other is calorimetric investigations on the anti-ferroelectric liquid crystals (AFLCs) using thus developed high-resolution DSC.

The demands for high-resolution calorimetric measurements are rapidly growing among various fields in order to analyze small heat anomaly. In chapter 1 of this thesis, after a short review of phase transition behaviors in AFLCs, it is pointed out that high-resolution calorimeters are especially needed because of some features that the phase transitions of AFLCs exhibit.

Chapters 2 and 3 of the thesis describe details of construction of a high-resolution DSC, to meet with the above-mentioned requirements. The combination of high density thin thermoelectric sensors and CVD diamond heat-spreader achieved quite high-resolution and short relaxation time. Some examples of measurements which prove the effectiveness of the high-resolution DSC are also briefly shown.

Chapter 4 corresponds to the second part of the thesis, focusing on the heat capacity measurements with the high-resolution DSC, and also with an ultralow-frequency ac calorimeter, carried on several AFLCs. The measurements have revealed that all phase transitions among chiral Sm-C phases except for the  $\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmC}^*$  transition are always first-order. These transitions exhibit a delta-function like anomaly with almost no thermal fluctuation, and with distinct thermal hysteresis. These results were discussed in terms of symmetry change in phase transitions. On the other hand, the  $\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmC}^*$  transition changes its nature depending the temperature width of  $\text{SmC}_\alpha^*$  phase. Such behavior has been explained as the effect of coexisting fluctuation due to the transition to the SmA phase. In particular, it was found that the optical impurity play a role of an effective field which drives the the  $\text{SmC}_\alpha^*-\text{SmC}^*$  transition from first-order to supercritical behavior through an isolated critical point. The analyses of the critical behavior at this critical point showed that it does not fit in any known universality class. Therefore, further experimental and theoretical studies on this critical point are highly desired.

After all, in this thesis it has been described that (A) a new high-resolution DSC has been developed, and (B) the new DSC has proved to be quite effective in the study of AFLCs. In particular, the high-resolution of the DSC has enabled a quantitative analyses of the critical behavior in AFLC, stimulating further experimental and theoretical studies on this line. Naturally the applicability of the new DSC is not restricted in rather special cases. It is surely quite useful in wide various fields.

# 目次

第1章 序論	3
1.1 相と相転移	3
1.2 臨界現象	4
1.3 代表的な液晶相	6
1.4 カイラリティと液晶相	8
1.4.1 カイラリティによる自発分極の発生	10
1.4.2 反強誘電性液晶	10
1.4.3 屈曲型分子におけるカイラリティ効果	14
1.4.4 ブルー相	14
1.5 液晶相転移の研究における特殊性	16
1.6 Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$ 相転移およびそれに関する従来の研究	17
1.7 液晶研究における熱測定役割	18
1.8 本論文の構成	19
第2章 主な熱測定法とその原理	23
2.1 主な熱測定法	23
2.2 DSC の測定原理	24
2.3 交流法の測定原理	25
第3章 高感度 DSC の製作	31
3.1 試料セルの構造	31
3.2 初期の高感度 DSC 装置	32
3.2.1 初期高感度 DSC の構成	33
3.2.2 初期 DSC 装置の性能	33
3.2.3 初期高感度 DSC による測定成果	36
3.3 DSC 装置の基本的パラメータ	39
3.4 高感度 DSC 製作の詳細	40

3.4.1	具体的な改善方法 . . . . .	40
3.4.2	キャリブレーションと性能評価 . . . . .	41
3.4.3	改良結果の確認のための測定例 . . . . .	48
3.5	3章のまとめ . . . . .	49
<b>第4章</b>	<b>反強誘電性液晶の測定</b>	<b>53</b>
4.1	測定を行った試料 . . . . .	53
4.2	光学的に純粋な液晶試料についての測定 . . . . .	54
4.2.1	$C_n$ における過去の測定結果 . . . . .	54
4.2.2	$C_n$ における今回の測定結果 . . . . .	54
4.2.3	12OFBBB1M7 における測定結果 . . . . .	60
4.3	光学純度を变化させた系における測定結果 . . . . .	62
4.3.1	MHPOBC における測定結果 . . . . .	62
4.3.2	臨界挙動についてのデータ解析 . . . . .	68
4.4	議論、および4章のまとめ . . . . .	70
<b>第5章</b>	<b>まとめ</b>	<b>73</b>
	<b>参考文献</b>	<b>75</b>
	<b>業績リスト</b>	<b>80</b>

# 第1章 序論

## 1.1 相と相転移

相とは、気相、液相、及び固相のように、巨視的なスケールで物質の性質が一様な状態のことをいう [1]。巨視的なスケールでの性質は、温度や圧力、密度などの要素によって決定される性質であり、したがって物質がどのような相となるかは、それらのパラメータによって決まる。例として水を挙げると、水は温度の上昇に伴って氷（固相）から水（液相）、水蒸気（気相）へと変化する。熱力学的パラメータを軸にとって相の領域を示したものを相図という。図 1.1 には水の相図を示した。この水の相図の例からも分かるように、相図には相境界、臨界点、三重点などの情報が含まれている。まず、図において実線は相境界であり、各相の境界を表している。たとえば温度を変化させて相境界を横切ると、相が別の相へと変化する。この現象を相転移という。また、図中で T は三重点と呼ばれる。この場合、T においては気相、液相、固相が共存する。さらに、図において C は臨界点と呼ばれる。液相と気相の相境界線上では液相と気相が共存するが、この境界線に沿って C に近づいていくと、2 相の密度の差が次第に小さくなり、C においては 2 相は区別できなくなる。臨界点では臨界現象と呼ばれる興味深い現象が起きる。この点については後に述べる。

相転移は大きく分けて一次転移と二次転移に分類することができる。自由エネルギーの一階微分に不連続性があるとき、その相転移を一次転移とよぶ。たとえばエントロピー  $S$  と体積  $v$  はギブスの自由エネルギー  $G$  のそれぞれ温度  $T$ 、圧力  $p$  についての一階微分として与えられる。

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad v = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (1.1)$$

したがって、一次転移においてはエントロピーや体積に不連続性が見られる。具体的に例を挙げると、水は定圧条件下での水蒸気への変化において体積が不連続的に変化するため、この転移は一次転移である。一方、二次転移は一次転移ではない相転移のことで、自由エネルギーの二階の導関数が不連続となるか、または発散的に振る舞う。たとえば比熱  $C_p$  は、

$$C_p = -T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

と書くことができ、自由エネルギーの二階微分であるから、二次の相転移では不連続あるいは発散的な挙動を示す。図 1.2 は、いくつかの代表的な相転移におけるエンタルピー  $H$

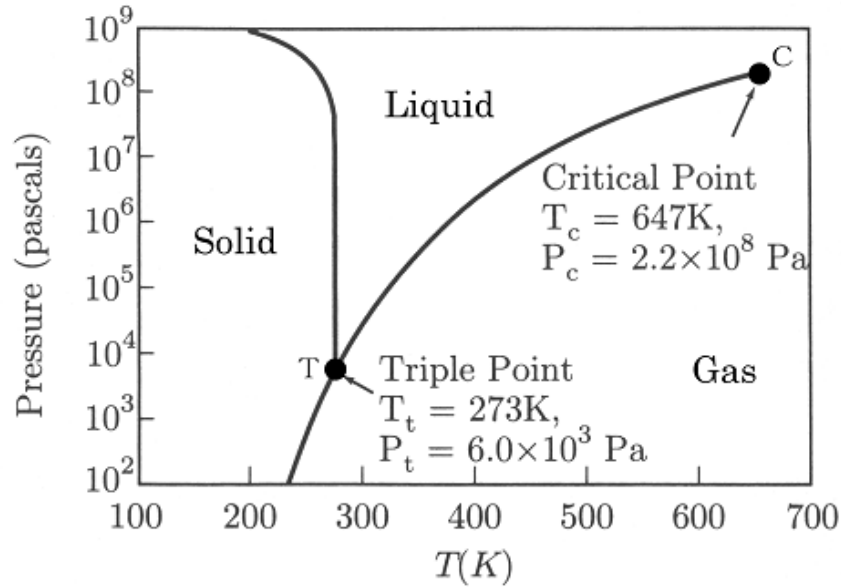


図 1.1: 気相-液相-固相を示す水の相図 [2]。実線で示されている相境界や、臨界点 C (Critical Point)、三重点 T (Triple Point) によって特徴づけられる。

と比熱  $C_p$  の振る舞いをまとめたものである。図の (a) は強い一次転移の場合であり、相転移点近傍でゆらぎの影響による前駆的な異常を伴わず、エンタルピーには強い不連続性が見られる。この場合、転移点で比熱はデルタ関数の振る舞いをする。(b) は弱い一次転移であり、ゆらぎによる前駆的な熱異常が観察されている。(c) はランダウ現象論で得られる挙動であり、高温側にゆらぎによる熱異常が存在しない点が特徴である。(d) と (e) はともに二次転移であるが、転移点において比熱が発散するか有限にとどまるかという違いがある。

## 1.2 臨界現象

相転移の中でも二次転移は特に興味深く、特徴のある現象が見られる。二次転移に伴って多くの場合、相関距離や比熱などの物理量が発散するという特異性が現れる [2]。前節で水の相図中に現れる臨界点 C について、臨界点に近づくとつれて 2 つの相が区別できなくなると述べたが、その状況は一般に臨界点について生じるものである。2 つの相が区別できなくなるわけであるから、臨界点付近では温度や圧力、磁場などの巨視的なパラメータの微小な変化に伴って系がどちらの相に行こうか「迷った」結果、大きなゆらぎが生じ、このゆらぎによって臨界点付近の物理量に特異性が生じると理解できる。水の液相・気相臨界点の場合にも、そのような現象が見られる。液相側から温度と圧力を変化させて

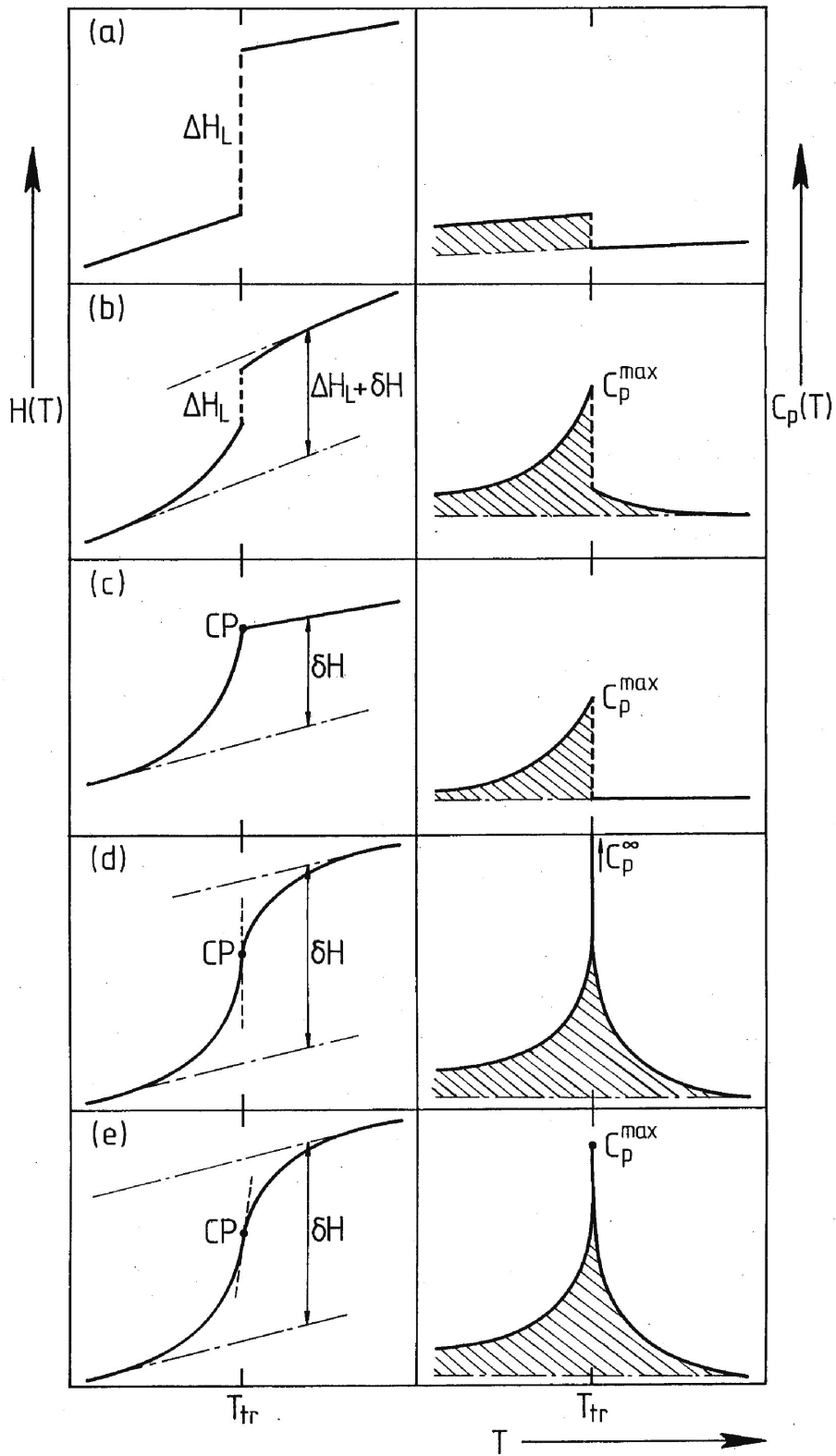


図 1.2: 相転移におけるエンタルピー  $H$  と比熱  $C_p$  の温度依存性。(a) 強い一次転移、(b) 弱い一次転移、(c) ランダウ的挙動、(d)  $C_p$  が発散する二次転移、(e)  $C_p$  が有限である二次転移 [3]。

臨界点  $C$  に近づけると、密度が大きく揺らぎ、液体と気体の区別がなくなる前兆現象が生じる。この場合、特異性を示している物理量は単位体積当たりの密度の分散であり、臨界点で発散する。臨界点近傍で見られるこれらの特異な現象を総称して臨界現象と呼び、その振る舞いを臨界挙動と呼ぶ。なお、臨界点の外側の経路をとるような変化を超臨界挙動とよぶ。超臨界挙動においては、比熱や感受率といった各物理量は発散することなく連続的に変化し、ブロードなピークを示すだけで特異性が見られなくなる。したがって超臨界挙動を相転移と呼ぶことは適当でない。

臨界点付近で物理量がどのような発散を示すかの目安として臨界指数が用いられる。臨界点付近における発散的な挙動は、臨界点からの距離を示す何らかのパラメータのべきの形で表すことができる。例として温度の場合、

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (1.3)$$

の形で定義された無次元パラメータ  $t$  を用いることができる。ここで  $T_c$  は転移温度であり、 $t$  は換算温度と呼ばれる。この換算温度を用い、たとえば相転移に伴う比熱の異常部分を  $\Delta C_p$  として、その挙動が転移点の十分近傍で漸近的に

$$\Delta C_p = A |t|^{-\alpha} \quad (1.4)$$

と表せるなら、このべき指数  $\alpha$  を臨界指数と呼ぶ。臨界指数として用いる記号は慣用的にいくつかの物理量に対して決められており、比熱については  $\alpha$  が、秩序変数については  $\beta$  が用いられる。

臨界現象に関して重要な概念として、ユニバーサリティ（普遍性）がある。これは、臨界指数や関連する性質が系の詳細によらず、系の持つ大まかな特徴、すなわち系の次元性や、秩序パラメータの次元性、および相互作用が長距離的であるか短距離的であるか、などによって決まり、系の詳細には依存しない、という概念である。また、互いに大まかな特徴が同じであるそれぞれのグループをユニバーサリティクラスと呼ぶ。ユニバーサリティ、およびユニバーサリティクラスについてここではこれ以上の説明は省き、本論文の測定結果の議論の項で必要な点を取り上げることにする。

### 1.3 代表的な液晶相

通常、物質の状態は大きく分けると、気体、液体、固体の3つの相に分類されるが、液晶は液体と結晶の中間状態と言える性質を持つことから、その名称が付けられた。その意味は英語での記述を見るとより明確であり、liquid crystal、すなわち『液体状の結晶』である。液晶相の特徴を示すために、液体と固体との比較を含めて説明しよう。通常の液体状態はアイソトロピック相（以下では等方相、I相とも記述する）と呼ばれ、分子は自由に動き回り、回転しているため、等方的である。従って図 1.3(a) に示すように、分子の

配向と重心位置の双方に秩序がない。一方、ガラスのような例外を除けば固体状態は結晶構造が存在する結晶相でもあり、分子の位置に長距離秩序が存在し、多くの場合、異方的である。液晶相を含まない物質の場合、アイソトロピック相から結晶相への相転移によって流動性が3次元すべてにわたって一挙に失われ、同時に等方性もなくなる。これに対し、液晶相を発現する物質の場合は、この2つの状態の間に液晶状態(相)が存在し、その状態の下では2次元的な流動性を持っていたり、重心位置に関しては一様だが等方的でないなどの性質を示す。すなわち、液晶相は液体の流動性と固体の異方性を併せもった状態であるといえる。液晶相を示す分子は、棒状や円盤状といった、分子形状そのものが強い異方性を持つ幾何学的形状をしている場合が多い。大きく分けて濃度変化によって相転移するリオトロピック液晶と温度変化によって相転移するサーモトロピック液晶があり、本研究ではサーモトロピック液晶を扱う。サーモトロピック液晶では、アイソトロピック相と結晶相の中間の温度領域に液晶相が存在する。以下さらに図1.3を用いて棒状分子が示す代表的な液晶相を紹介することにする。

#### ネマティック相 (N相)

液晶相の中ではもっとも高い対称性を持つ相である。図1.3(b)に示されるように分子長軸が平均するとある一定の方向に配列している。この方向はディレクター ( $n$ ) と呼ばれる。ただし、分子の重心位置には秩序がなく、ランダムに分布している相である。この相では分子の頭尾を平均的には区別できず、さらに分子はその長軸まわりに自由に回転できるため、この軸回りに関して対称である。そのため、この相の対称性は1軸性である。ネマティック相の秩序パラメータ  $s$  は、それぞれの分子の長軸がディレクター  $n$  となす角度  $\theta$  を用いて次のように定義される。

$$s = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle \quad (1.5)$$

ただし角括弧は統計平均を表す。このように  $s$  は液晶分子がどの程度  $n$  の方向を向いているかを表しており、すべての分子が  $n$  方向を向いていれば  $s = 1$  となり、完全にランダムなアイソトロピック相では  $s = 0$  となる。通常よく見られるような(たとえば強磁性体のような)秩序パラメータが正と負で対称である状況とは異なり、このネマティック秩序パラメータは正負対称でないことに注意する必要がある。

#### スメクティック A相 (Sm-A相)

スメクティック相は、多くの場合 N相の低温側に現れる相であり、分子の重心位置に一次元秩序を持つ相である。スメクティック相では、その高い秩序度のために、通常の液体に比べて非常に高い粘性が見られる。もっとも、図1.3(c)に描かれているスメクティック相は単純化されたものであり、実際には層法線方向に対する分子の重心位置の確率分布

は次のような周期的な変化を示す。すなわち、 $z$  軸を層法線方向とすると、その方向の分子の重心の分布関数  $f(z)$  は、

$$f(z) = \frac{1}{d} \left[ 1 + \sum_{l=1}^{\infty} 2\tau_l \cos \left( \frac{2\pi l}{d} z \right) \right] \quad (1.6)$$

と表せる [4]。ここで、 $d$  は平均の層間隔、 $\tau_l$  は  $l$  次のスメクティック相の秩序変数である。さらに、現実のスメクティック相では、高次の変調成分は小さく、分子の重心位置に関する確率分布はほぼ

$$f(z) = \cos \left( \frac{2\pi z}{d} \right) \quad (1.7)$$

の形で記述することができる。

広い意味でスメクティック相に含まれる相が多くあることが明らかになっている。図 1.3(c) に示す Sm-A 相は、スメクティック相の中でもっとも対称性の高い相であり、平均的な分子の向き、すなわちディレクターは、層法線方向と一致する。N 相と同様に、ディレクターを軸とする回転対称性が存在するため、この相の対称性も 1 軸性である。したがって、系の対称性も N 相と同じ  $D_{\infty h}$  である。

#### スメクティック C 相 (Sm-C 相)

図 1.3(d) に示されている Sm-C 相は、Sm-A 相よりさらに低温側に現れるスメクティック相である。Sm-A 相と同様に、分子方位と並進それぞれについて、一次元的な長距離秩序が存在するが、ディレクター  $n$  が層法線方向と平行ではなく、傾いた向きをとるという違いがある。このため、Sm-A 相と異なり、1 軸性ではなく、2 軸性となる。したがって対称性も Sm-A 相と異なり、 $C_{2h}$  である。ディレクターの層法線方向からの傾き角が Sm-C 相での秩序パラメータとなる。

## 1.4 カイラリティと液晶相

カイラリティとはギリシャ語で手を意味する単語である。右手を鏡に映した像は右手とは重ならないように、鏡映対称性を持たない性質をカイラリティと呼ぶ。逆に、カイラリティを持たないことをアカイラルと言う。系がカイラリティをもつことは、通常、構成要素となる分子自体の鏡映対称性の欠如によって起こるが、多くの場合、これは、不斉中心となる炭素原子の存在によって生じる。炭素原子が不斉中心であるとは、結びついている四つの配位子がすべて異なることを言い、その炭素原子を不斉炭素と呼ぶ。一般にこのような鏡映対称性のない、したがってカイラリティをもつ分子をカイラル分子と言い、カイラル分子には、右手と左手のように互いに鏡像である 1 対の立体異性体が存在する。これら 2 つの異性体は互いに鏡像異性体あるいは光学異性体であると言い、それらは S 体、R 体と呼んで区別される。また、R 体と S 体が等量存在するとき、系はラセミであると言

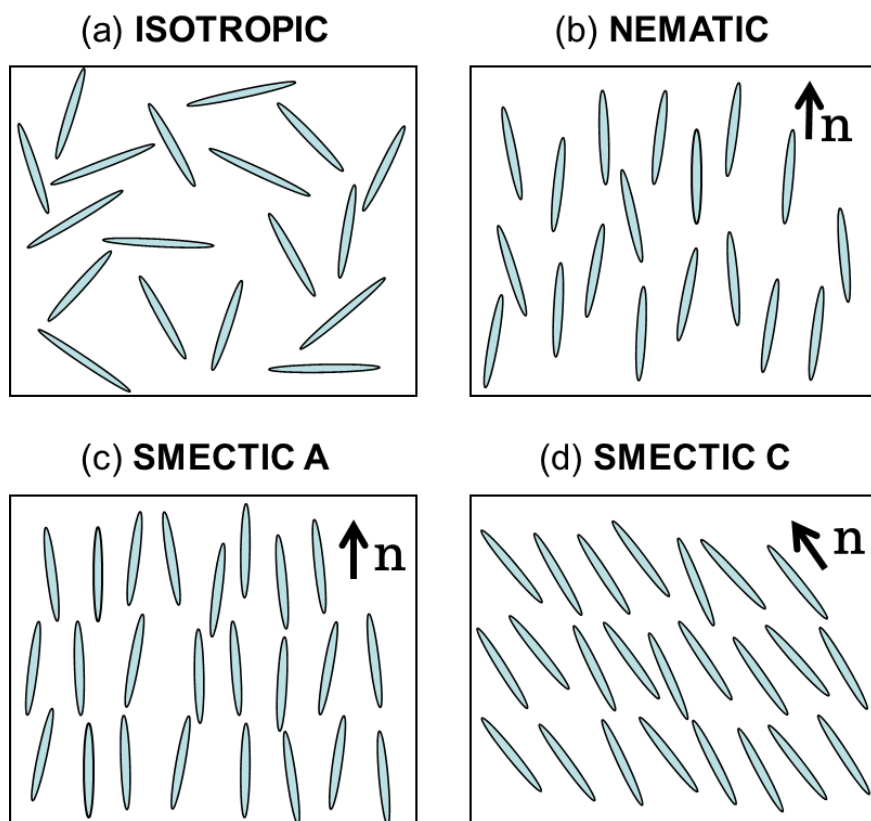


図 1.3: 棒状液晶分子が示すいくつかの代表的な相。(a) アイソトロピック相、(b) ネマティック相、(c) スメクティック A 相、(d) スメクティック C 相。図中の  $n$  はディレクターを示す (本文参照)。

う。液晶はその発見以来、次々と新規な相や、新規な現象が見出されてきたが、近年では中でも、以下で述べるように強誘電性の発現との関連もあって、カイラリティに関する現象に注目が集まっている。

#### 1.4.1 カイラリティによる自発分極の発生

この論文の表題からも明らかなように、本研究では液晶の中でも特に強誘電性、反強誘電性を示す液晶に注目している。そのためにここでまず、液晶相における自発分極の発生について説明する。永久電気双極子モーメントを持つ極性基が存在する場合を含めて、液晶相を構成する分子には多かれ少なかれ分極が発生しており、そのような分極の配向が液晶の強誘電性発現に重要な役割を演じる。しかし、液晶分子の分極方向と直交する鏡面がある場合、分極は系全体では打ち消され、自発分極が発生しない。従って、系全体に自発分極が発現するためには、鏡面对称性を持たない、 $C_n$  や  $C_{nv}$  などの低い対称性であることが必要となる。鏡面对称性を系から除去する一つ的手段として、上で述べたように、分子の化学構造に不斉炭素を導入することが挙げられる。しかし、系全体でラセミでないとしても、これだけで自発分極が発生するわけではない。不斉炭素の有無に関わらず、液晶分子が N 相や Sm-A 相を形成する場合、分子長軸方向に対しての回転が許されるため、相構造の対称性は  $C_{\infty h}$  となり、自発分極は発生しない。一方、液晶分子が Sm-C 相構造を形成する場合、分子の傾く方向と層法線方向とが決定する面に垂直な軸が 2 回回転軸となる。系全体でラセミなら、相構造の対称性は  $C_{2h}$  だが、そうでないなら、対称性は  $C_2$  となる。後者の場合、2 回回転軸方向に自発分極が発生すると考えられる。このような推論にしたがって Meyer は 1975 年に不斉炭素原子を導入することによってカイラリティ(鏡面对称性の欠如)を Sm-C 相に生じさせ、強誘電相である Sm-C\* 相を発現する系を発見した [5]。なお、加えて重要な点として、Sm-C\* 相では、カイラリティによって層法線からの傾き角が層ごとに変化し、図 1.4 および図 1.5(a) に示すように、らせん構造をとる [6]。すでに述べた通り、各層で、分子の傾く方向つまりディレクタ  $n$  と層法線  $k$  とが決定する面に垂直な向きに分極が生じていることに注意されたい。なお図 1.5 は反強誘電性液晶における構造を比較のために示したもので、反強誘電性については次の小節で述べるが、らせん構造は本研究の研究内容の中で大きな役割を担うものであり、以下でさらに詳しく論じて行くことにする。

#### 1.4.2 反強誘電性液晶

1989 年に Chandani らのグループによって反強誘電相である Sm-C<sub>A</sub>\* 相が強誘電性液晶 MHPOBC において発見された [9]。その後、反強誘電相が示すさまざまな副次相の存在が明らかにされ、X 線構造解析や光学観察、誘電率測定や熱測定などを通してそれら

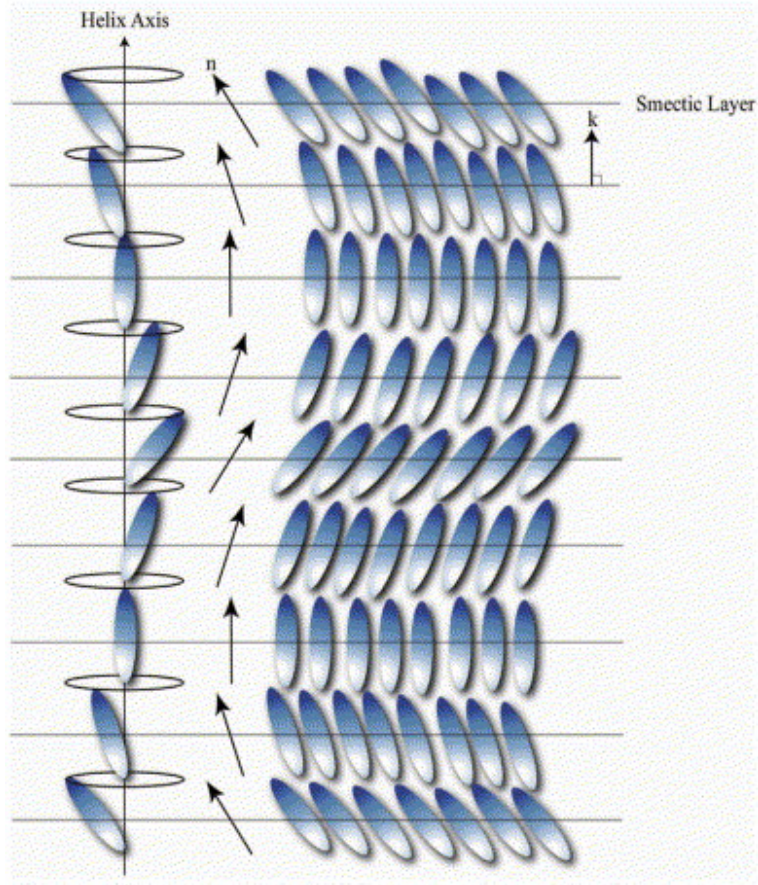


図 1.4: 強誘電性液晶相  $\text{Sm-C}^*$  相の構造模式図 [7]。層ごとに分子長軸ベクトル  $n$  の方位角が変化することによってらせん構造を形成しており、層法線  $k$  はらせんの軸と一致している。また、各層において分極は  $k \times n$  の方向を向いている。

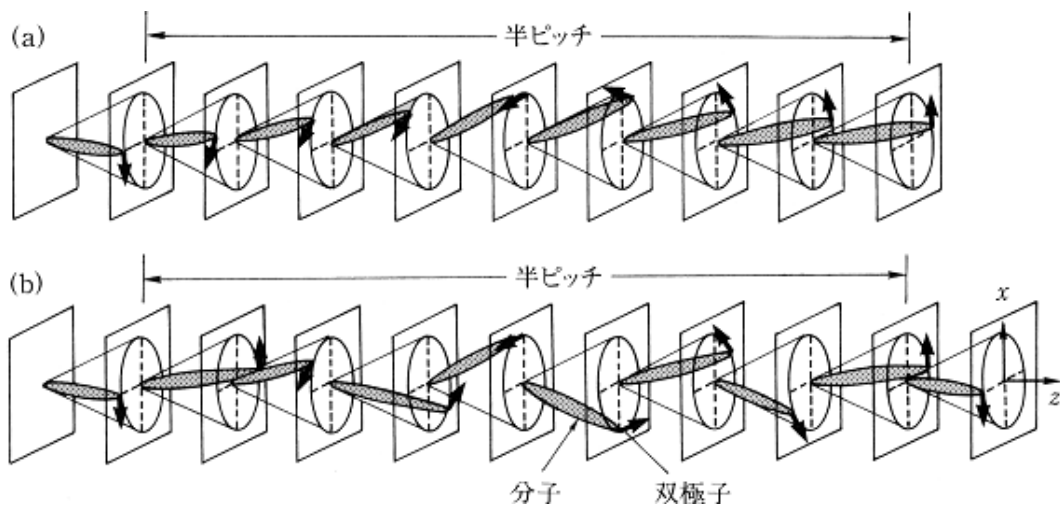


図 1.5: (a) 強誘電性液晶相  $\text{Sm-C}^*$  相と (b) 反強誘電性液晶相  $\text{Sm-C}_A^*$  相のらせん周期構造。  $\text{Sm-C}_A^*$  相は二層周期の超格子構造を形成している [8]。なお図中の太い矢印は各層における分極の方向を表している。

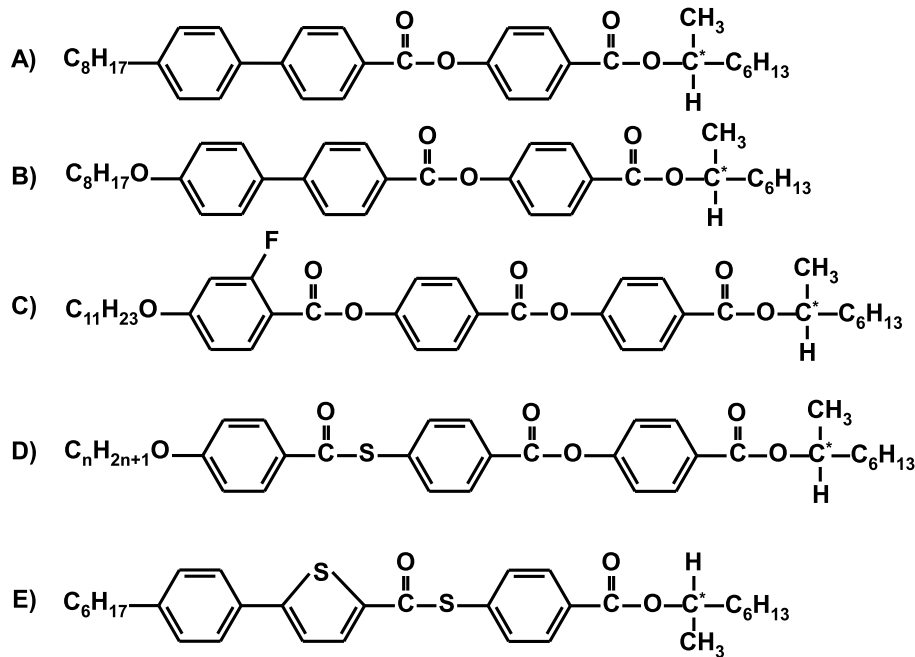


図 1.6: いくつかの反強誘電性液晶の構造式。(A)MHPBC、(B)MHPOBC、(C)11OHFBBB1M7、(D) $n$ OTBBB1M7、(E)LN36。この中の(B)のMHPOBCについて初めて反強誘電性が発見された。(A)のMHPBCは本論文では直接の測定対象には含まれていないがMHPOBCの同族の代表的な液晶である。(C)、(D)、(E)で示した物質は後に紹介する測定で用いられたものである。

の構造や性質が研究されてきた。なお、MHPOBCを初め、本研究で測定を行なったものを含めたいくつかの反強誘電性液晶物質について構造式を図 1.6 に示しておく。図 1.5(b)に示すように、Sm- $C_A^*$ 相では、分子の傾く方位は隣り合う層でほぼ  $\pi$  rad ずれ、2層で超格子構造を形成しつつ、それが全体としてらせん構造を形成する。この相は各層の中央に分子傾き面に垂直な2回回転軸を持ち、その軸方向に自発分極を持つ。しかし、単純な強誘電性液晶とは異なり、一層ごとに自発分極は逆を向き、系全体で打ち消しあうので、反強誘電性を示すことが分かる。こうした反強誘電性を示す液晶において興味深い点として、それらに伴う様々な種類の副次相の存在が明らかになった [10]。Sm- $C^*$ 相の副次相はSm- $C_A^*$ 相のほかにSm- $C_{FI1}^*$ 、Sm- $C_{FI2}^*$ 、およびSm- $C_\alpha^*$ 相が現時点で知られている。これら5つの相は全てスメクティック層構造をとり、層ごとに傾き角がどのように変化するかによって特徴付けることができる。図 1.7 にそれらの相の構造を示す。この中で(らせん構造を別にすれば)、Sm- $C_{FI1}^*$ 相は三層周期、Sm- $C_{FI2}^*$ 相は四層周期といった整数倍の周期構造を持つことが知られており、共にフェリ誘電性を持ち、Sm- $C_A^*$ 相と同様に超格子構造を示す。一方で、Sm- $C_\alpha^*$ 相は、不整合ナノスケールらせん周期 (INHP: Incommensurate Nanoscale Helical Pitch) 構造をとる。不整合という言葉が示すように、この場合、らせんの周期が層間隔の整数倍ではない。らせん周期が短い事もSm- $C_\alpha^*$ 相構造の特徴であり、その名の示す通りナノスケールであって、Sm- $C_\alpha^*$ 相でのらせん周期は5-50層程度であることが一般的である。また、らせん周期には温度依存性が存在し、通常は温度が高くなる

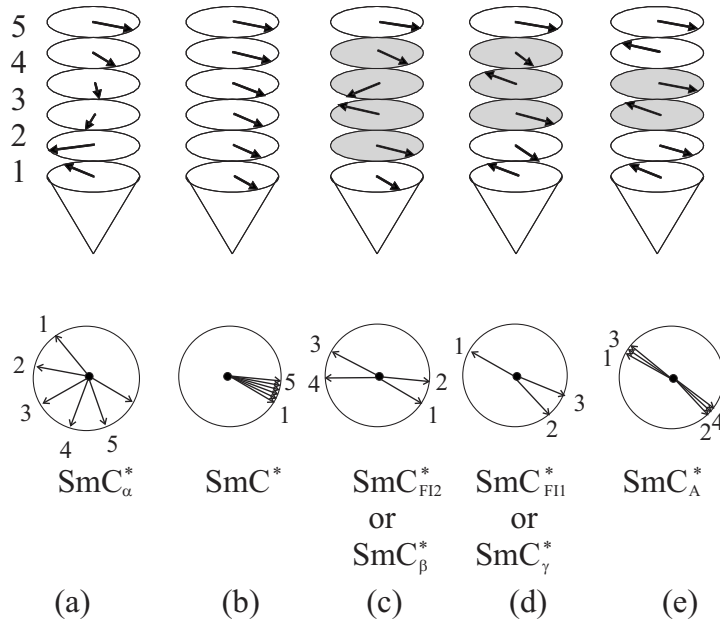


図 1.7: 反強誘電性液晶の副次相の構造 [10]。 (a)  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相、 (b)  $\text{Sm-C}^*$  相、 (c)  $\text{Sm-C}_{FI2}^*$  相、 (d)  $\text{Sm-C}_{FI1}^*$  相、 (e)  $\text{Sm-C}_A^*$  相。反強誘電性の発見後の研究初期における歴史的な事情から、下段に併記されているように  $\text{Sm-C}_{FI2}^*$  相、  $\text{Sm-C}_{FI1}^*$  相はそれぞれ  $\text{Sm-C}_\beta^*$  相、  $\text{Sm-C}_\gamma^*$  相とも呼ばれる。また、図の上部は連続する 5 層の見取り図であって、各層での分子の傾き方向を矢印で記入してある。図の下部は層に垂直な方向から見た様子であり、数字は上部見取り図に示されている層の番号に対応している。

と共にらせん周期は短くなる。これらの反強誘電性液晶における副次相に関しては、隣接相との相互作用に基づくモデルや、長距離相互作用が存在するというモデルなど、いくつかの理論があるが、それらはいずれも副次相の相系列を十分説明することはできていない。さて、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相と  $\text{Sm-C}^*$  相の構造には注目すべき共通点がある。 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相と同様に  $\text{Sm-C}^*$  相もらせん構造を形成するが、 $\text{Sm-C}^*$  相ではらせんの周期は数百層程度であることが多く、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相より、およそ一桁以上大きい。とは言え、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の INHP 構造と、 $\text{Sm-C}^*$  相のらせん構造の間にはらせん周期の違いしかなく、したがって、二つの相の間には対称性の違いが存在しない。一般に、対称性の破れを伴わない相転移を含む相図は、気相-液相相転移に代表されるように、臨界端点を持つ一次転移線で特徴付けられる。温度を変化させて一次転移線を交差する場合は、物理量に不連続な変化を示し、臨界端点上またはそれを超えた経路の場合は連続な変化を示す。これらの転移はそれぞれ、一次転移、臨界挙動、超臨界挙動に対応している。この  $\text{Sm-C}^*$ - $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移については、後の 1.6 節で改めて詳しく述べる。

### 1.4.3 屈曲型分子におけるカイラリティ効果

1.4.1 節で述べたように、液晶において系全体が極性を示すためには  $C_n$  や  $C_{nv}$  という低い対称性を持つことが必要である。そのために通常は不斉炭素を含むカイラルな分子を用いる方法が取られて来たが、1996年に Niori らによって、不斉炭素原子を持たない屈曲型分子における系において極性構造が発現することが発見された [11]。それ以来、屈曲型分子による系は多くの研究者の注目を集めており、B1 相から B7 相までの液晶相が見出されている。ここではその中で特に、B4 相について説明する。なお屈曲型分子は不斉炭素分子をもっていないとして話を進める。

B4 相は屈曲型分子が発現するスメクティック相の一つである [12]。屈曲型分子の示すスメクティック相では主に排除体積効果によって安定なパッキングが実現する。これら層内の分子が層法線に対して傾きを生じるため、分子自体は非カイラルであるのに鏡像異性を示す。B4 相は屈曲型分子が示すスメクティック相の中で構造が決定されるのが最も遅かった。しかし近年、Hough らによる凍結切断法を用いた電子顕微鏡観察の結果から、ヘリカルナノフィラメント構造を持つと考えられることが明らかになった [13]。ヘリカルナノフィラメントは、図 1.8C において示されているようにスメクティック相の層が段階的にねじれた構造を持っており、右回りと左回りのヘリカルナノフィラメントがそれぞれ存在する。同じカイラリティーを持つナノフィラメントが集合し、マクロなカイラルドメインを形成する [14]。左回りと右回りのナノフィラメントが混ざり合うことはなく、通常  $\mu\text{m}$  程度の大きさで、カイラルドメインが形成される。また、B4 相を示す屈曲型液晶と棒状分子を混合した系において、屈曲型分子と棒状分子がナノスケールで相分離することが指摘されている [15]。ナノスケールで相分離しているとは、マクロな視点で見ると混ざり合っているものの、棒状分子がヘリカルナノフィラメントの内側ではなく外側に位置していることを意味している。図 1.8E は、B4 相を示す屈曲型分子と棒状液晶分子の混合系における電子顕微鏡像であるが、ヘリカルナノフィラメントが棒状分子の素地の中で成長している様子が示されている。このナノスケール相分離に由来すると考えられる多段階核生成を示すデータが最近我々のグループが行った高感度 DSC 測定によって得られている [16]。

### 1.4.4 ブルー相

本研究ではその測定について詳しくは含まれていないが、カイラリティの効果を論じる上で関連する情報としてブルー相についても述べておくことにする。ブルー相は二重ねじれシリンダーによって形成される相であり、通常、強いカイラリティを持った系に生じる。反強誘電性液晶の項で述べたように、カイラル分子は相互作用によってねじれた長軸と平行方向にねじれた構造の方が安定となる。このねじれは通常、一方向へのねじれ

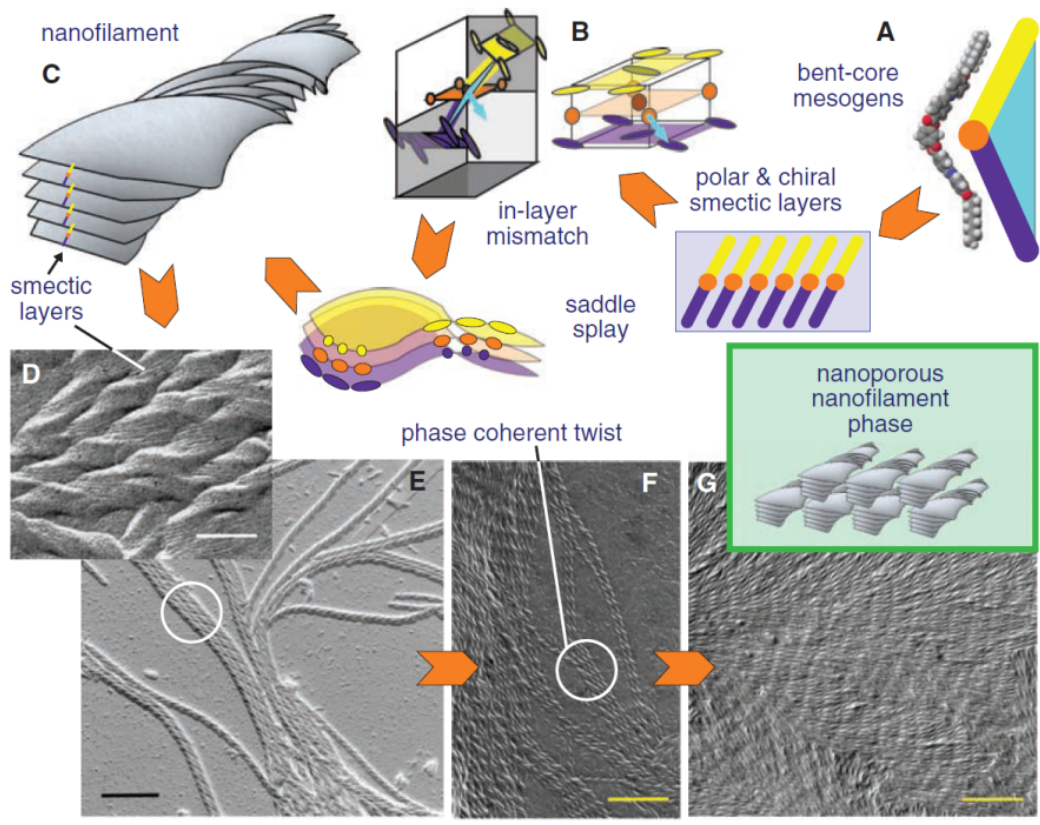


図 1.8: B4 相が示すヘリカルナノフィラメント構造 [13]。図の C がナノフィラメントの構造の模式図である。この構造の基本単位は図 A に示すような屈曲型分子であり、分子のそれぞれの半分を色付けして区別して示している。その分子は図 A の左下に示されているように整列することにより全体としてカイラルなスメクティック層を形成する。この場合、分子のそれぞれの半分が傾く方向が大きく異なるため（図 B）、図 B の下側に示されているようなサドル・スプレー型の変形が生じ、全体として図 C のようなねじれた構造から成るフィラメント状の形を形成する。その様子を凍結切断法による電子顕微鏡像で観察した結果が図 D、E、F、G に示されている。たとえば図 D は屈曲型分子 P12OPIMB だけから成る系での観察像であり、ナノフィラメントが全領域を占めている。また、フィラメントの表面には約 5nm の層間隔をもつスメクティック構造が見られる。一方、図 E は棒状分子と屈曲型分子の混合系での観察像であり、棒状分子から成る素地の中にナノフィラメントが成長している。

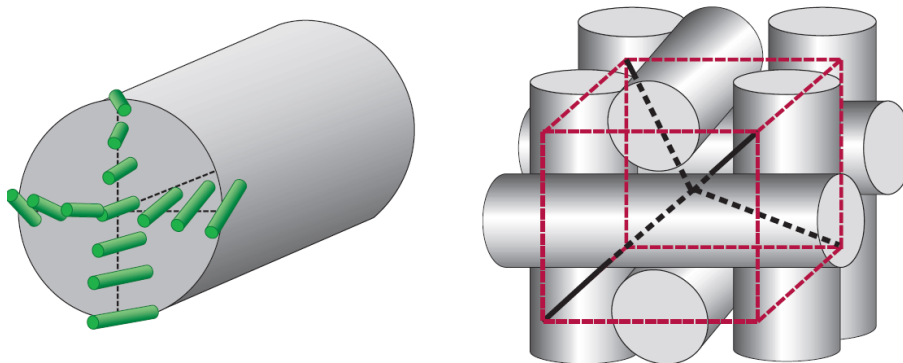


図 1.9: カイラリティを持つ棒状液晶分子による二重ねじれシリンダー (左) と BPI 相における二重ねじれシリンダーによる体心立方格子 (右)。

として存在する。等方的に作用するはずのカイラリティが方向性を持つ理由は、もし、二方向にねじれを持つ配列をとると、分子の向きが不連続になる欠陥が生じるからである。ただし、欠陥によって生じるエネルギー損失よりも、系のカイラリティが十分高ければ、二重ねじれシリンダーによるブルー相が発現する。ねじれを生じる力を Helical Twisting Power (HTP) といい、カイラリティの強さを表す尺度ともなる。二重ねじれシリンダーの対称性が異なるブルー相が存在し、それぞれ BPI、BPII、BPIII 相と呼ばれている。それぞれ、体心立方、面心立方、アモルファスの格子構造をとると考えられており、図 1.9 は二重ねじれシリンダーとそれによって構成される BPI 相の模式図を示している。ブルー相は欠陥を持った相であるので出現する温度範囲が狭く (1–2 K) ディスプレイやデバイスへの実用化のために温度範囲拡大への努力が続けられてきた。最近では高分子ネットワークによる安定化 [17] や、屈曲型分子へのカイラルドーパント添加によって広い温度範囲 [18] でブルー相が発現することが知られている。一般に、ブルー相間の相転移は二重ねじれシリンダーの対称性が変化するのみによって生じることから、転移のエンタルピー変化は小さい。特に、コレステロール基を含むコレステリック液晶に発現することが知られている [19]。

## 1.5 液晶相転移の研究における特殊性

ここまで述べてきた事からも明らかなように、液晶は様々な相転移を示すため、相転移や臨界現象の研究を行うのに非常に適した研究対象である。しかし、液晶における特殊な状況のために生じる困難もある。様々な相における秩序パラメータも様々であり、相転移について調べようとする際、どのような外場を用いるべきかは必ずしも明白ではない。たとえば、液晶の臨界現象を研究しようとする場合、臨界点をどのように生じさせるかと

いう点がしばしば大きな障害となってきた。例として N-I 相転移の場合について説明すると、この相転移は、二次転移に特徴的である前駆的な挙動を示すにもかかわらず、ランダウ流の自由エネルギー展開で秩序変数の 3 次項が存在することからも予想されるように、必ず一次転移となる。例えば、強誘電体の場合、秩序変数に共役な外場として電場をかけることによって一次転移性を消失させ、臨界点に到達することができる。それと同様に N-I 相転移の場合においても外場をかけることによって一次転移を臨界点に変化させる試みがなされたが、ネマティック秩序においてこのような「外場」を実験的に発生させることには多くの困難があった。たとえば Wojtowicz ら [20] は、外部磁場を印加することによってネマティック相における臨界点を発現させる可能性を示したが、臨界点に到達するのに必要な外部磁場の大きさは  $10^3\text{T}$  程度であり、実現は困難であった。N-I 相転移のように、液晶の相転移では電場や磁場を外場として用いることが実効的でない場合が多い。こうした中で、近年、Takekoshi らによって B4 相を示す屈曲型分子が秩序変数に対して共役な外場として作用することが見出された [21]。これは、B4 相におけるナノフィラメント構造が棒状分子を閉じ込めた結果、棒状分子の系に対し外場として働いていると理解される興味深い例である。

## 1.6 Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$ 相転移およびそれに関する従来の研究

1.4.2 節で説明したように、Sm- $C_\alpha^*$  相の構造は不整合短周期らせん構造である一方、Sm- $C^*$  相もらせん構造を形成する。Sm- $C^*$  相ではらせん周期は数  $\mu\text{m}$  程度であり、Sm- $C_\alpha^*$  相の場合よりも長いことを除けば、Sm- $C_\alpha^*$  相と Sm- $C^*$  相の対称性は同じである。一般に、対称性の破れを伴わない相転移では、いくつかの物理量が連続変化を示すか、不連続変化を示す。前者は臨界挙動および超臨界挙動、後者は一次転移に対応する。さて、こうした点についてさらに考えるにあたり、まず相転移を記述する秩序パラメータを特定する必要があるが、Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移の場合、相転移を特徴付ける物理量はらせん周期の長さだけであるため、らせん周期  $\xi$  を用いて次のように秩序パラメータを定義するのが自然な方法と思われる。

$$\rho = \frac{\xi - \xi_c}{\xi_c} \quad (1.8)$$

ここで  $\xi_c$  は臨界点におけるらせん周期の値である。したがって Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移に伴うらせん周期の温度依存性を測定し、変化が連続か不連続かを含めてその挙動を調べることによって、臨界点付近での相転移の性質を知ることができる。Sm- $C_\alpha^*$  相と Sm- $C^*$  相の対称性は同じであることから、図 1.10 のように、Sm- $C_\alpha^*$  相と Sm- $C^*$  相は臨界端点をもつ一次転移線で隔てられている相図を示すことが予想される。ここで縦軸は外場を表しており、これはひとまず実体が明らかではないパラメータである。この外場に対応する物理量が何であるか、そこに反強誘電性液晶全体に共通の外場が存在するののかも自明ではない。

このような状況は前節で挙げた N-I 相転移で見られたのと同様のものである。

そうした中で、Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移を示す一連の液晶同族体の混合系において、側鎖の長さが Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移に対して秩序パラメータに共役な外場として働くことが実験によって明らかになった。図 1.11 に、 $n$ OTBBB1M7 シリーズの Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移に伴う共鳴 X 線散乱測定から得られたらせん周期の温度依存性の結果を示す [22]。横軸には温度  $T$ 、縦軸にはらせんの周期  $\xi$  の平方根がプロットされている。なお試料名  $C_n$  の  $n$  の値はアルキル側鎖の長さを示しており、 $n$  が整数でない場合、たとえば C10.80 と表記されている場合は、10OTBBB1M7 と 11OTBBB1M7 を 20:80 で混合した試料の結果を表している。10.25OT で観測された明瞭ならせん周期のジャンプは  $n$  が増加するにしたがって減少し、12OT ではジャンプが観察されず連続的な変化を示す結果が得られている。これは、一次転移から超臨界挙動へと移り変わっていることを示しており、側鎖の長さが秩序パラメータに共役な外場として働いているとすることができる。この系では 11.04OTBBB1M7 が臨界挙動を示していると考えられ、この試料について精密熱測定が行われたが、測定精度の限界のため、臨界指数  $\alpha$  を見積もることは難しかった。一方、理論の側からの研究も行われており、スメクティック液晶のように層状構造をもつ系で観測される臨界挙動はその構造の持つ異方性により、新たなユニバーサリティクラスに属すると考えられている [23]。Sm- $C^*$  相と Sm- $C_\alpha^*$  相は共に層状構造を形成する系であるため、Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移で観測される臨界挙動もこのユニバーサリティクラスに属すると考えられる。したがって、より高精度な熱測定によって臨界指数  $\alpha$  を決定することを含め、実験の側からのさらなる研究の余地が残されているとすることができ、理論を検証する新たな系として重要である。

## 1.7 液晶研究における熱測定の役割

比熱  $C_p$  とエンタルピー  $H$  の正確な温度依存性を測定することは、試料の熱的な物性を知るためにとりわけ重要である。通常の相転移やガラス転移、それらに伴う熱履歴、あるいは硬化、熱変成といった様々な現象に関する情報を得ることができる。一方、比熱からは、液晶を特徴付ける性質である異方性に関する情報を得ることができないため、単独の測定によって相を決定することは難しく、他の測定手段と併用することがしばしば必要となる。液晶研究においては偏光顕微鏡観察がもっとも広く相同定的手段として広く用いられており、Sm- $C_A^*$  相は、ディスプレイの発見によって [24]、その存在が確認された。他にも、X 線散乱測定は、液晶相の構造解析に大きな役割を果たしており、近年では、新しい測定法である共鳴 X 線散乱 [25] が反強誘電性液晶におけるらせん構造の決定に重要な役割を果たした。とは言うものの、液晶における幾つかの事情から、熱測定は液晶の研究において際立って有効な手段の一つとすることができる。特に、比熱の測定は異

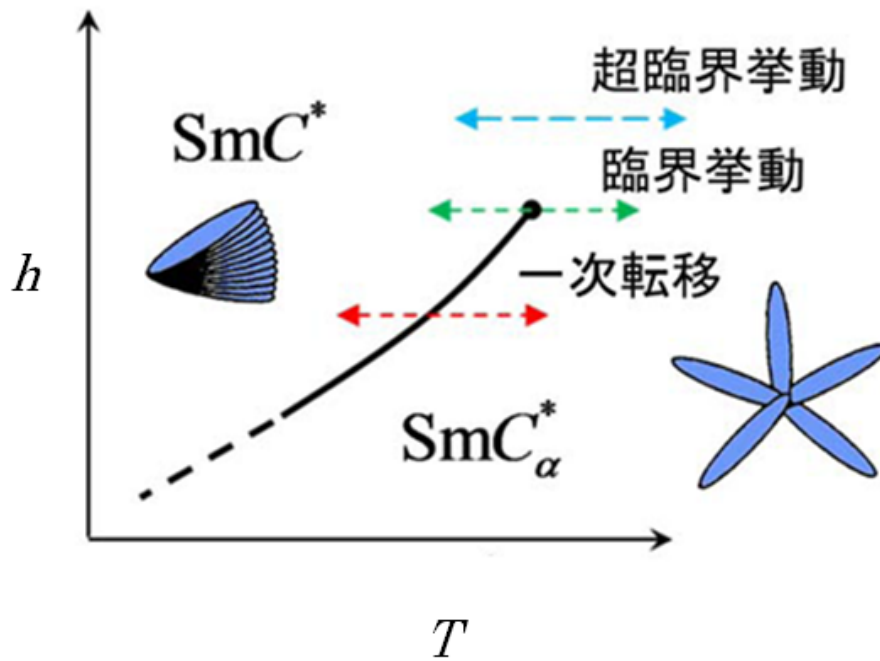


図 1.10:  $\text{Sm-C}^*$  相と  $\text{Sm-C}_{\alpha}^*$  相間に予想される相図。横軸は温度  $T$ 、縦軸は秩序パラメータに共役な外場  $h$  である。

方に影響されず、また自由度の詳細とは関係なく、試料全体としてのエネルギーに関する情報が得られることが特徴であり、相転移の存在を確かめるのに最も確実な方法であるといえる。熱測定の手法には様々な方法があり、知りたい情報に応じてそれぞれ適した手法が存在するが、いずれにせよ、装置の高感度化、高精度化は重要な課題である。相転移の検出、転移温度の決定や転移エンタルピーの見積もりを高精度に行えるようになれば、今まで熱測定があまり有効ではなかった研究対象に対しても、大きな効果を持つことが期待される。

## 1.8 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。第一章では主に液晶の相および相転移について、カイラリティとの関連性を含めて紹介し、液晶の研究における独特な状況や、熱測定の重要性についても説明した。第二章では、液晶の研究で用いられて来たいくつかの熱測定法の原理について述べ、中でも本研究で用いた手法については詳細に述べる。第三章では、高感度 DSC の製作について段階を追って述べて行くが、まず我々の研究グループで初期に製作され用いられていた DSC の構成と成果について述べる。我々が継続的に行ってきた高感度 DSC の開発の中で、こうした初期の段階でもすでに相当程度の高感度が得られており、その装置によって得られた目立った成果の一つに B4-I 相転移における不連続多段階核生成の発見がある。さらに第三章の続く部分では、この初期の装置が持つ弱点で

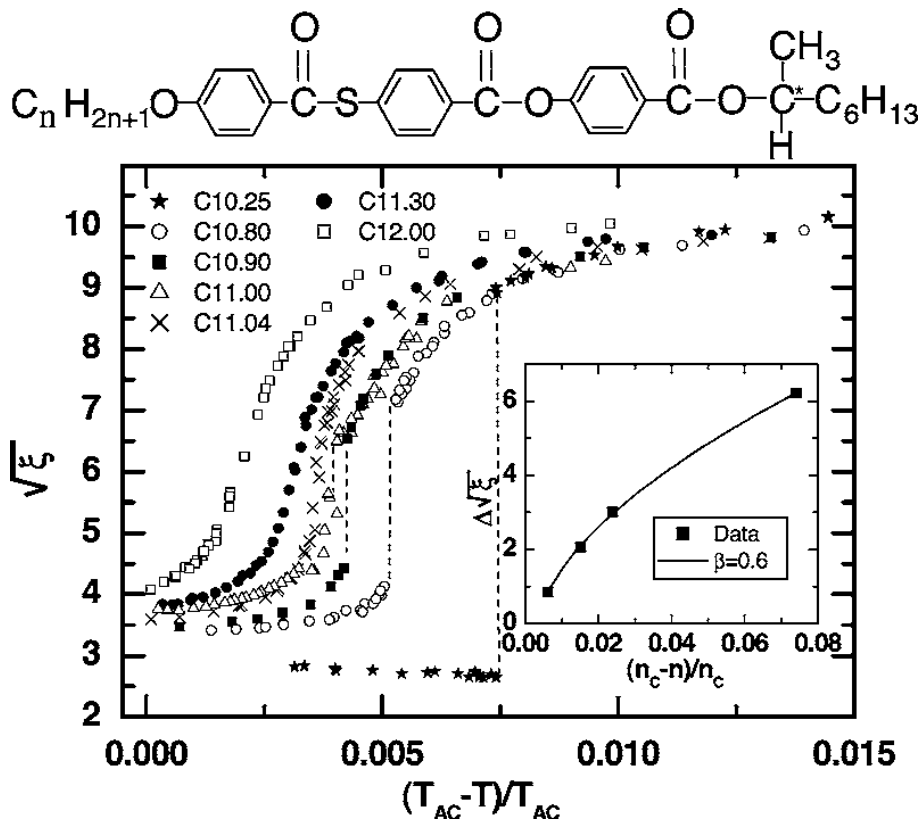


図 1.11:  $C_n$  ( $n$ OTBBB1M7) の混合系における  $\text{Sm-C}^* - \text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移に伴うらせん周期の温度依存性 [22]。縦軸はらせん周期  $\xi$  の平方根  $\sqrt{\xi}$ 。また  $C_n$  における  $n$  の値は図の上部に示した分子構造における側鎖の長さを表す。C10 ではらせん周期の明瞭なジャンプが観察されているが、 $n$  の増加と共に不連続性が小さくなり、C11.04 では観察されなくなっている。

ある時定数の改善と、さらなる高感度化について述べ、それによって可能となった測定結果を簡潔に紹介する。第四章では、完成した高感度 DSC と、超低周波交流法とを並行して用いて行った、さまざまな反強誘電性液晶の精密熱測定の結果について詳しく紹介し、解析・議論を行なう。第五章では全体をまとめ、今後の展望を述べる。



## 第2章 主な熱測定法とその原理

### 2.1 主な熱測定法

比熱は、基本的な物性量の一つであり、さまざまな測定法があるが、液晶の熱測定に用いられている主な手法としては

- 断熱法
- 交流法 (AC)
- 示差走査型熱量計 (DSC)
- 非断熱走査型熱量計 (NAS)

の四種類を挙げることができる。なお、通常、比熱とは単位量当たりについての量であり、一般の量の物質については熱容量という用語を用いる。すなわち単位量当たりの熱容量が比熱である。この章では一般の量の試料について論じる場合が多いので、主に熱容量という表現を用いる。さて、上に挙げた中で、まず断熱法は周囲から断熱された状態におかれた試料に熱量を加えた際の温度変化から熱容量を求める方法である。熱容量の値を正確に測定することができるが、必要な試料の量が通常は数十 g 程度であり、降温方向での測定が難しいという欠点がある [26]。交流法（以下 AC 法とも呼ぶ）は、試料を交流的に加熱した際の試料の交流温度応答から熱容量を求める方法である。なお、その詳細については後の節で述べる。交流法は熱容量を高精度で測定できるが、潜熱の定量的評価が困難であり、しばしば潜熱の存在さえ検出することができない。また、交流加熱周期より遅い速度で進行する相転移は検出できない。非断熱走査型熱量計は試料に時間と共に一次関数的に変化する熱量を与え、それによって生じる試料の温度変化を測定して熱容量を求める方法である。一次転移、二次転移の両方を検出できるが、熱容量の測定精度は交流法よりも若干劣る。示差走査型熱量計（以下 DSC と呼ぶ）は、試料と標準物質とに同じ条件で熱量を与えた際のそれらの温度応答の差から試料の熱容量を求める方法である。なお、DSC の測定原理その他の詳細については後の節で改めて紹介する。DSC は非断熱走査型熱量計と同様に一次転移を検出することができるが、通常は試料の正確な温度を得ることが難しい。以上述べたように、それぞれの測定法に一長一短があるが、本研究では、AC 法と DSC を用いた。AC 法が潜熱に対して鈍感であるという事情は、DSC を補助的に用いることによって、相転移の次数を判別する事ができる。ただし、液晶の相転移を詳細に

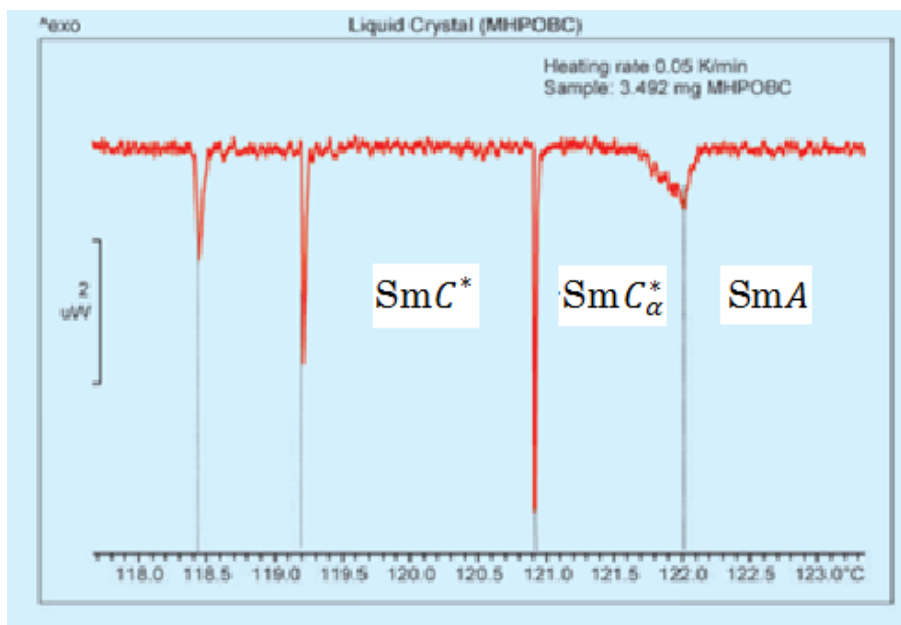


図 2.1: Mettler Toledo DSC1 による反強誘電性液晶 MHPOBC についての測定結果 [27]。

調べるためには既存の DSC を改良する必要があった。DSC は、汎用性の高さから広く用いられているが、通常、市販されている装置で 0.1K/min 以下の走査速度による測定において十分な感度を得ることは難しい。図 2.1 は、現在市販されている DSC の中で最も高感度であると考えられる装置 (Mettler Toledo DSC1 HSS 8) による S-MHPOBC についての測定結果 (温度走査速度は 0.05K/min) であるが [27]、文献 [28] で報告されている AC 法による結果では 122 °C 付近に見られる Sm-A-Sm-C<sub>α</sub> 相転移に伴う前駆的な熱異常が滑らかに変化する様子が観察されているのに対して、DSC1 では急な傾きの変化として観察されているにすぎない。

## 2.2 DSC の測定原理

DSC は試料物質と基準物質を対称的に設置し、それらについて昇温走査もしくは降温走査を行った際の応答から熱容量を測定する手法であり、熱流束型と熱補償型の二種類がある。熱補償型はヒーターによって試料物質と基準物質の間に温度差が生じないように熱を供給し、その熱量の差から熱容量を求める。熱流束型は一定の速度で両者に熱流を加え、試料物質と基準物質の温度差を測定することにより、熱容量を測定する。熱流束型は、装置が単純であるため、高感度化を行なうために構造上の変更を行なう面で有利であると考えられる一方、熱補償型には、キャリブレーションの必要がなく、試料温度の決定が容易であるという特徴がある。本研究では、転移エンタルピーが微小な液晶相転移を扱うため、高感度化が容易であると期待される熱流束型 DSC を選択した。本研究で用いた走査

速度は比較的ゆっくりとしたものであるため、試料部と測温部との温度差によって生じるキャリブレーションの困難さは生じにくい。

熱流束型 DSC は図 2.2 に示すような  $M_{raw}$  のモデルによって記述することができる [29]。この図の左側は、測温部 (温度  $T_{sm}$ , 熱容量  $C_{sm}$ ) と熱浴 (温度  $T_h$ ) が熱抵抗  $R$  によって、試料 ( $T_s, C_s$ ) と測温部が熱抵抗  $R'$  によって接続されているという意味である。右側の参照物質側も同様に考えることができる。それぞれに付いている添え字は  $s$  が sample 側、 $r$  は reference 側を意味している。ここで、簡単のため、試料側と参照物質側は十分対称に構成されていると仮定する。この仮定から  $C_{sm} = C_{rm}$ 、 $R_s = R_r = R$ 、 $R'_s = R'_r = R'$  とおける。一般に熱流量はニュートンの冷却法則によって

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R} \quad (2.1)$$

として与えられる。 $dQ/dt$  は温度差  $\Delta T$  と熱抵抗  $R$  によって隔てられた任意の 2 点間の熱流量である。続いて、熱浴から試料へ流れる熱流量の総量 ( $dq_s/dt$ ) について考える。この熱流量は測温部と試料に熱を供給することのみに用いられるので

$$\frac{dq_s}{dt} = C_{sm} + C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (2.2)$$

と書くことができ、ここで式 (2.1) を用いると、

$$\frac{1}{R}(T_h - T_{sm}) = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (2.3)$$

となる。また、系が対称であることから参照物質側でも同様に書くことができる。

$$\frac{1}{R}(T_h - T_{rm}) = C_{rm} \frac{dT_{rm}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (2.4)$$

このとき、熱浴の温度変化速度と測温部、試料、参照物質の温度変化速度は等しいと仮定することによって

$$\frac{dT_h}{dt} = \frac{dT_{sm}}{dt} = \frac{dT_{rm}}{dt} = \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \frac{dT}{dt} \quad (2.5)$$

とおくことができる。この条件を用いると、式 (2.3) と式 (2.4) から

$$\frac{1}{R}(T_{rm} - T_{sm}) = \frac{dT}{dt}(C_s - C_r) \quad (2.6)$$

が得られる。実際の測定は、昇温 (降温) 速度 ( $dT/dt$ ) を一定に保って行うため、式の導出に用いた、熱浴の温度変化速度と各部分の温度変化速度が等しいという条件が成立する。参照物質を空とした場合、試料と参照物質の温度差が分かれば、試料の熱容量を求めることができる。熱流束型 DSC の場合、この温度差は熱電温度センサーによって測定される。

## 2.3 交流法の測定原理

交流法は、試料に交流熱を与え、それにより生じる試料の温度応答を測定、解析することで熱容量を測定する方法である。この方法は Sullivan と Seidel らによる論文で詳しく

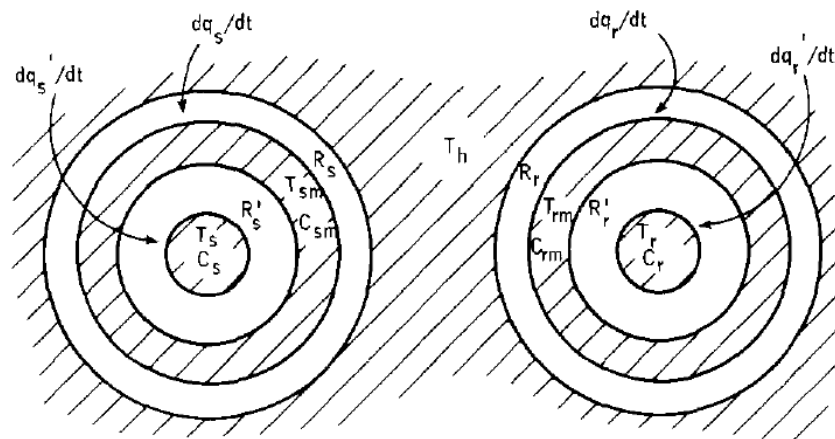


図 2.2: Mraw による DSC の概念図 [29]。  $C_s$ : 試料側測定物質の熱容量、  $C_r$ : 参照側測定物質の熱容量、  $C_{sm}$ : 試料側測温部の熱容量、  $C_{rm}$ : 参照側測温部の熱容量、  $T_h$ : 熱浴の温度、  $T_s$ : 試料側測定物質の温度、  $T_r$ : 参照側測定物質の温度、  $T_{sm}$ : 試料側測温部の温度、  $T_{rm}$ : 参照側測温部の温度、  $R_s$ : 試料側熱浴と測定物質間における熱抵抗、  $R_r$ : 参照側熱浴と測定物質間における熱抵抗、  $R'_s$ : 試料側測温部と測定物質間における熱抵抗、  $R'_r$ : 参照側測温部と測定物質間における熱抵抗、  $dq_s/dt$ : 試料側熱浴と測定物質間における熱流量、  $dq'_s/dt$ : 試料側測温部と測定物質間における熱流量、  $dq_r/dt$ : 参照側熱浴と測温部間における熱流量、  $dq'_r/dt$ : 参照側測温部と測定物質間における熱流量。

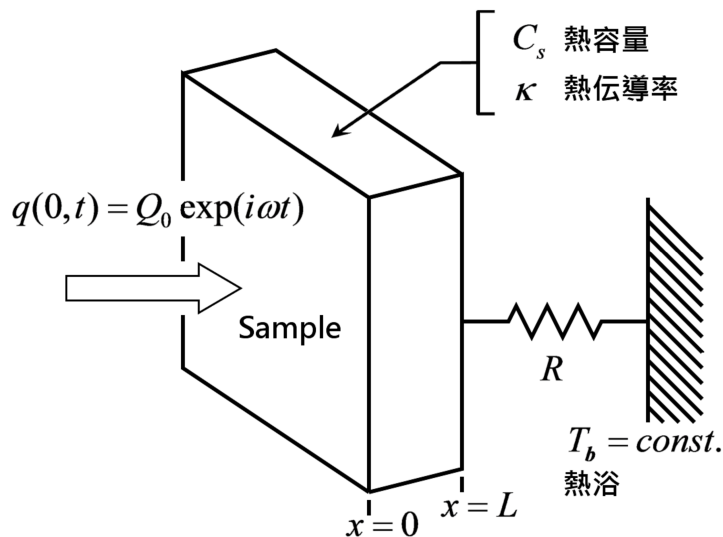


図 2.3: 交流法の概念図。

紹介された [30]。図 2.3 は、AC 法の原理を示した概念図であり、厚さ  $L$  の平板上の試料と、一定温度  $T_b$  に保たれた熱浴とが熱交換を行っている。試料には  $x = 0$  の地点で角周波数  $\omega$  の交流熱が加えられ、一方  $x = L$  の地点で熱抵抗  $R$  を介して熱浴との熱交換が行われる。試料が十分広く、交流熱による加熱と、試料と熱浴の熱交換が共に  $x$  軸に垂直な平面内で一様ならば、この系は一次元系とみなせる。任意の  $L$  の値について試料の各地点での温度応答を求めることは可能であるが、もしも  $L$  が、交流加熱の周波数および試料の熱拡散率によって定まる熱長に比べて十分小さい場合は計算は簡単になる。この条件を内部緩和条件と呼び、それが満たされるとき、 $x = L$  の地点での試料の交流温度応答の振幅を  $T_{ac}$ 、また試料の熱容量を  $C$  として

$$T_{ac} = \frac{P_{ac}}{R^{-1} + i\omega C} \quad (2.7)$$

と表すことができる。さらに、外部緩和条件と呼ばれる  $\omega RC \gg 1$  なる条件が成り立てば上の式はさらに簡単な形に直すことができ、

$$T_{ac} = \frac{P_{ac}}{i\omega C} \quad (2.8)$$

となる。

図 2.4 は AC 法による装置のブロックダイアグラムの一例であり、また図 2.5 はその装置の構造の概略である。ここに示した装置では交流法測定と緩和法測定を切り替えて使用することができる。図 2.4 に示されているように、試料セルに取り付けられた測温抵抗素子をホイートストンブリッジの一边に組み込むことによって試料の温度を測定する。このホイートストンブリッジは交流電源によって駆動されている。ブリッジの非平衡成分をロックインアンプによって増幅し、その出力をデジタルマルチメータで AD 変換してコンピュータに読み込む。各回の測定に先立って予め平衡状態に近い状態となるよう可変抵抗を設定することによって非平衡成分の振幅を抑え、ロックインアンプを高感度の測定レンジで用いられるようにして測定精度を向上させている。コンピュータに読み込まれたデータを解析して  $T_{ac}$  を求め、試料の熱容量を決定する。熱浴温度の測定には、熱浴内部に埋め込まれた白金抵抗を用いる (図 2.5 参照)。白金抵抗は 0.1K の確度で構成されている。熱浴の温度制御は、フィルムヒーターに加えられる電圧をプログラムによって PID 制御することで行われる。この装置で通常用いられる交流加熱周波数  $f$  は 0.03125Hz (32s 周期) であり、交流加熱の振幅  $P_{ac}$  は 0.5mW である。液晶試料の熱容量の値によって多少異なるが、相転移から離れた温度領域では通常  $T_{ac}$  はおよそ 7mK となり、この値が測定の温度分解能となる。また、この交流周波数  $f = 0.03125\text{Hz}$  ではすでに述べた内部緩和条件と外部緩和条件はそれぞれ満たされる。内部緩和条件が満たされなくなるのはおよそ  $f = 0.1\text{Hz}$  (約 2s 周期) から、外部緩和条件が満たされなくなるのは  $f = 0.001\text{Hz}$  付近からである。外部緩和条件が満たされない場合でも、熱抵抗の値  $R$  を緩和法によって測定し補正を行なうことが可能である [31, 32]。本論文では詳しく述べないが、緩和法では、熱浴の

温度を固定して測定を行う。試料に加える熱流は時間に関して階段関数となっている。また、階段関数の振幅  $P$  の値は通常  $0.2\text{mW}$  であり、それによって生じる試料温度の変動は  $\Delta T$  は  $50\text{mK}$  程度である。

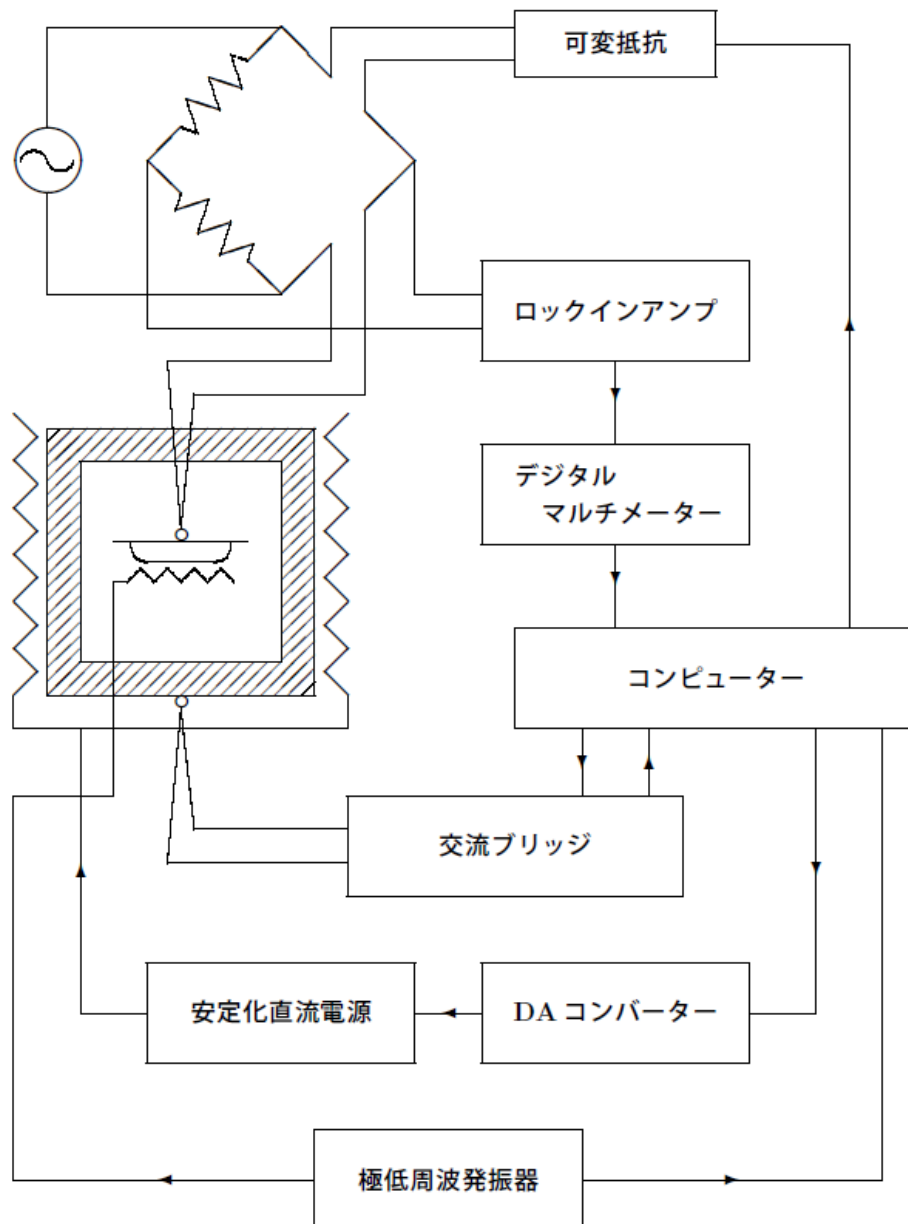


図 2.4: 交流法のブロックダイアグラム。デジタルマルチメーター: Yokogawa 7651、極低周波発信器: Biomation 2711A、交流ブリッジ: Automatic Systems Laboratories F17A、ロックインアンプ: EG&G 5209、DA コンバーター: Advantest TR6144、安定化直流電源: TAKASAGO, LTD GP060-3。

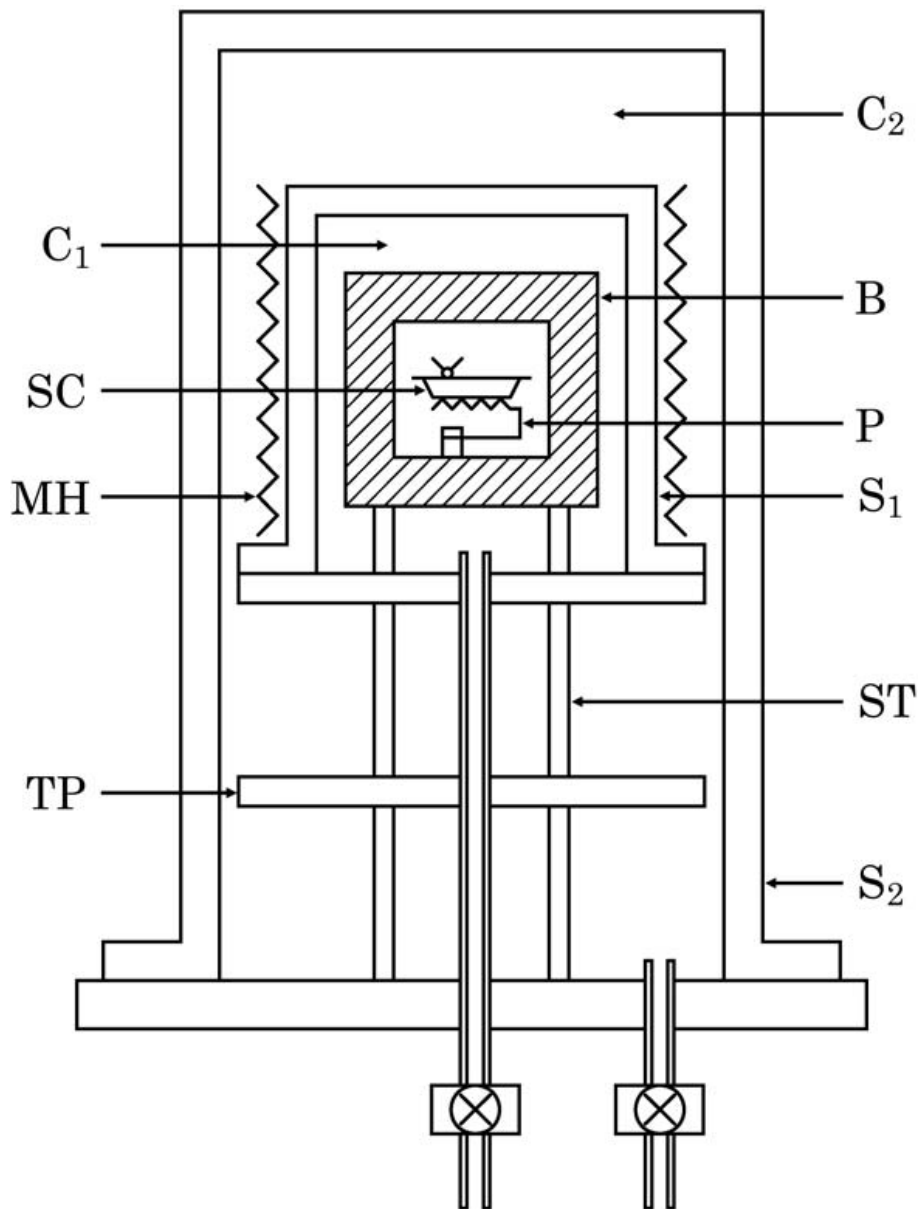


図 2.5: 交流法の装置の構造。SC: 試料セル、B: 熱浴、P: ポリイミド被覆銅線、MH: メインヒーター、S1: 内部シールド (黄銅)、S2: 外部シールド (ステンレス)、C1: 内部試料室 (1 気圧の乾燥窒素ガス)、C2: 外部試料室 (1 気圧の乾燥窒素ガス)、ST: 支柱 (ステンレス製)、TP: テフロンプレート。

## 第3章 高感度DSCの製作

本研究では、液晶の比熱の温度依存性を精密かつ正確に知るために、遅い走査速度でも高感度な測定が可能なDSCの製作を目標とした。測定温度範囲については、市販されているDSCは汎用性を重視しているため、最低でも800K程度までの測定が可能であるが、液晶の相転移は、270Kから470Kの間で起こることがほとんどであり、これより高温における長時間の測定は熱分解を生じるため、液晶の熱物性研究における必要性は低い。従って、本研究では、300Kから470Kまでの温度範囲で測定を行えることを前提として装置の構造を検討した。また、もし必要となれば、低温側における測定は冷却装置の追加によって簡単に実現することができる。

なお、高感度化を中心としての熱量計の改良は我々の研究グループで多年にわたって継続的に行われてきた。DSC装置の改良についてもすでに数年間行われて来ており、本論文の著者が研究グループの一員として加わっていた初期の段階と、グループの中心となって改良に加わった後期の時期に大別できる。以下、本論文中では、初期の改良については3.2節でその結果を概説し、3.3節以降で後期の段階における改良について詳しく述べる。

### 3.1 試料セルの構造

本研究では、二種類のセルを用いて測定を行っている。一方は金によってできたカップとリッドからなり、もう一方はアルミ製のカップとリッドによってできている。以下ではそれぞれを金セル、アルミセルと呼ぶ。図3.1は、金セルの断面図である。カップCに試料を入れ、そのカップの周囲にある縁の部分にリッドLを圧着して、試料セルを作成する。一方、アルミセルとしては市販されている Aluminum Crucible standard 40  $\mu$ l (Mettler Toledo) を用いた。素材に金とアルミを選んだ理由は、どちらも常温圧接によって、シール剤を用いることなしに試料を封入することができるからである。

二種類のセルの特性を述べると、金は熱伝導率が  $500\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  とアルミの  $250\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  より2倍以上高く、熱測定に用いる材料として望ましい。また、液晶の試料セルとして有利な点として、金は化学的反応性が非常に低く、酸化物を表面に生成しないため、液晶を長時間劣化させずに保つことができるという点が挙げられる。今回用いた金セルは面積が広く、ある程度の厚さがあるため、試料内の温度分布を小さくできることも利点である。一方、欠点としては金が持つ柔らかさがある。DSCの測定では装置との熱交換が温

度センサーとの接触面で行われるため、セルの底面はなるべくフラットであることが望ましい。しかし、金は柔らかいためプレス機で成形する際に、底の面に若干の歪みが生じてしまう。その結果、センサーとセルの熱的接触を良くするためのグリスが余分に必要になる。グリスは、熱伝導性の高い製品でも、熱伝導率はたかだか数  $W/m \cdot K$  程度であるため、グリスの量が増加すると、熱抵抗が増大し、さらに、グリスの熱容量が誤差として加わる点でも不利である。

アルミは金より固いため、より薄く、よりフラットなセルの形状が可能である。水に対して弱く、水酸化アルミニウムとなって腐食するという欠点があるが、表面が薄い酸化被膜に覆われているため、金ほどではないにしても液晶試料に対しての反応性は低く、長期間の測定を安定に行うことが可能である。熱伝導率は金の半分程度であるが、板厚を薄くでき、比重も小さいことから、セルの重量が 0.1g 程度と金セルの 10 分の一以下であり、熱容量が小さい。このことは、測定における緩和時間を短くできる結果となり、その意味でも有利である。

以上のことから、試料内の温度分布を少なくしたい場合には金セル、緩和時間を短くしたい場合にはアルミセルと、必要に応じ使い分けて測定を行った。加えて、測定温度も選択の要因となる。今回作成するような高感度の DSC では、ある一定の温度を超えたときに空気の対流による熱の揺らぎがノイズとして観測されてしまう。そのため、低温と同様に高感度に測定したい場合は、低真空に引いて測定を行う。この際、400K 以上では金セルは気圧に耐えられず、密封が解けてしまう。したがって、400K を超える温度範囲で DSC 測定を行う場合にはアルミセルを用いた。交流法では試料を多く用いて二週間以上の長時間の測定を行うため、測定温度範囲にかかわらず劣化が生じにくい金セルを使用した。金セルとアルミセルは共にヘリウム雰囲気中で常温圧接を行い、試料を封入する。ヘリウムを雰囲気とするのは、試料の劣化を防ぐためと、圧接に伴う重量の低下を利用して常温圧接の成否を判断するためでもある。なお、交流法に用いる場合は、測温体としてサーミスター (Victory Eng.Co., VECO 0.013" Small Beads) を、ヒーターとして歪みゲージ (共和電業 KFR-5-120-C1-16) を絶縁ワニス (GE7031) によって接着した。

### 3.2 初期の高感度 DSC 装置

ここではまず、本研究の初期の段階で製作され用いられていた DSC 装置について述べる。その時点ですでに市販の DSC を超える性能が得られていた。本研究の中期以降に施されたさらなる改良についてはこの章の後半で述べる。

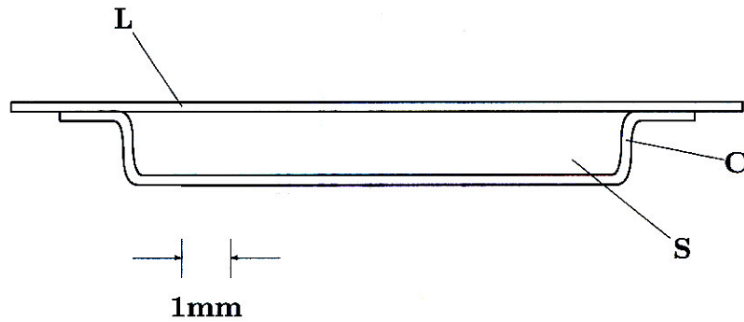


図 3.1: 金セルの断面図。C:金製カップ (底の直径 10mm、深さ 1mm、肉厚 0.2mm)、L:金製リッド (直径 16mm、肉厚 0.2mm)、S:試料。

### 3.2.1 初期高感度 DSC の構成

図 3.2 および図 3.3 は初期に製作され用いられていた DSC 装置のブロックダイアグラムおよび熱浴付近の構造図である。図 3.3 から分かるように、アルミ製の熱浴は 4 重のシールドに囲まれている。熱浴の内部には参照側と試料側に対応する二つの半導体熱電温度センサーが取り付けられている。これら二つは検出された起電力が互いに打ち消し合うように接続されており、その結果二つの素子の温度差を出力電圧として検出できる。後に詳しく考察するが、測定感度はセンサーの熱電能に大きく左右される。この装置ではペルチェ素子を用いることで高い熱電能を得ている。センサーを用いて検出した電圧はナノボルトメータによって AD 変換され、データ処理される。熱浴の中心には校正された白金抵抗が配置されており、それによって試料の温度を測定している。実際には、温度を固定した状態ではなく、降温か昇温のどちらかの温度変化をさせて測定を行うため、白金抵抗とセンサー素子の温度が多少異なる事が問題となる。この差異は走査速度によって大体決まるため、交流法との比較から、ある走査速度における差異を見積もって補正を行う。熱浴の外側のいくつかのシールドは温度制御の揺らぎを防ぐ役割を果たしており、温度制御は S3 の外側に固定された白金抵抗を基準にして行う。この白金抵抗は温度調節器に接続され、温度調節器の出力は安定化電源によって増幅されてフィルムヒーターに送られる。一番外側の S4 は必要なら恒温循環水槽と連結し、外気温の長期的な変動による影響を抑えることができる。

### 3.2.2 初期 DSC 装置の性能

この DSC では試料と参照物質の温度差をゼーベック効果を用いた素子によって検出している。ゼーベック効果とは、異なる金属または半導体を二か所で接続した回路におい

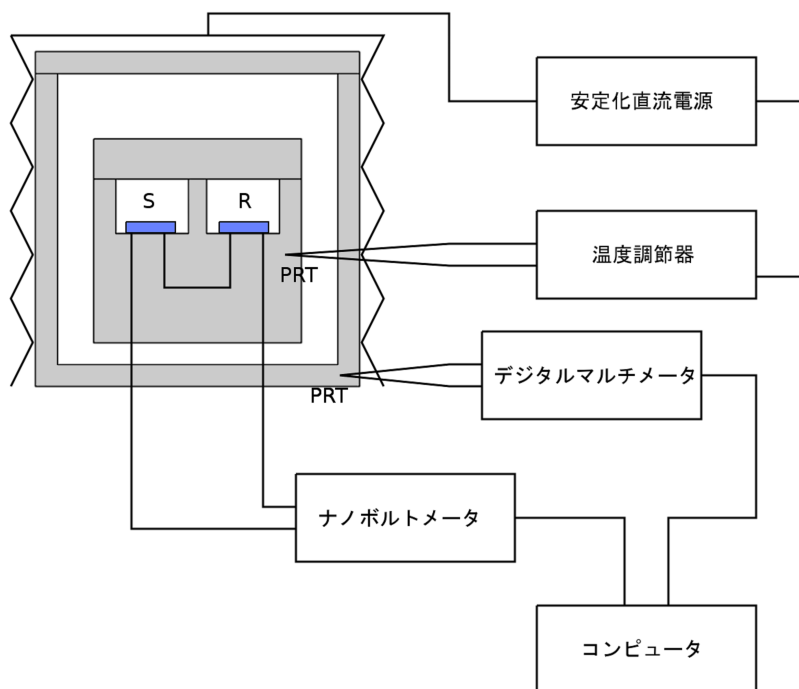


図 3.2: DSC のブロックダイアグラム。ナノボルトメータ: Keithley 2182A、デジタルマルチメータ: Hewlett Packard 34401A、温度調節器: Shimaden FR23、安定化直流電源: GP060-3、PRT: JIS A 級白金抵抗測温体。

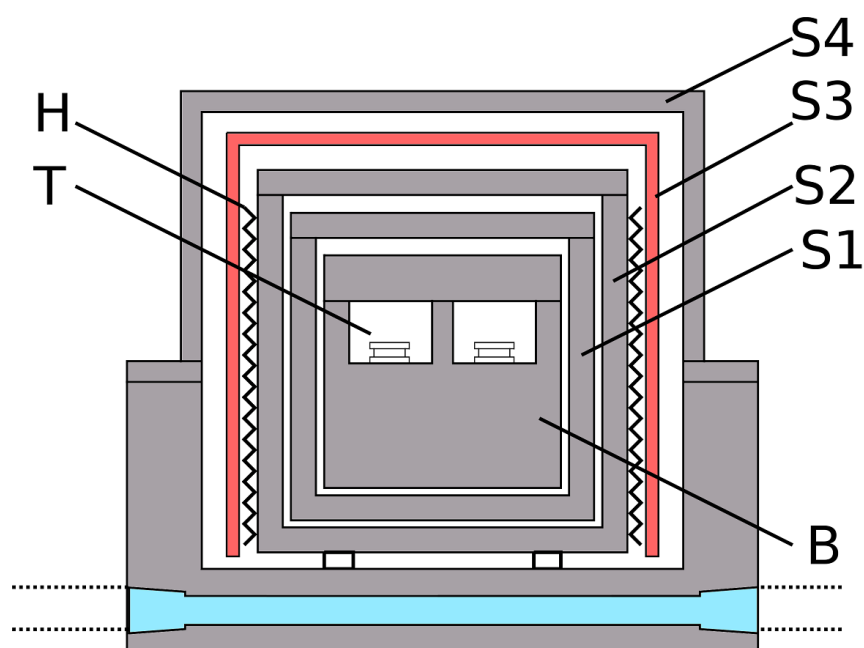


図 3.3: DSC 装置の熱浴付近の構造。H: カプトンヒーター、S1-S4: 熱シールド、B: 熱浴、T: 熱電温度センサー。

て、接合面の温度差に応じて電圧が発生する現象である。その温度差  $\Delta T$  と電圧の間には

$$\Delta E = S\Delta T \quad (3.1)$$

という比例関係が成り立つ。 $S$  は比例定数であり、ゼーベック係数と呼ばれる。ゼーベック係数はそれぞれの材料、温度によって異なる値を持つ。熱浴からの参照物質と試料の温度差をそれぞれ  $\Delta T_1$ 、 $\Delta T_2$  とし、二つの素子の底面温度が等しいと仮定すると、参照物質と試料の温度の差は  $\Delta T_1 - \Delta T_2$  となり 2.2 節で用いた  $T_{rm} - T_{sm}$  に等しい。よって電圧と試料の熱容量の関係式は

$$\Delta E = RS \frac{dT}{dt} (C_s - C_r) \quad (3.2)$$

となる。実際の測定で試料の熱容量  $C_s$  を求めるためには、装置定数  $RS$  を求める必要があるが、 $RS$  の温度依存性を決定する前に、装置の非対称性について考えなくてはならない。これまでの導出は、試料側と参照物質側が完全に対称であるという仮定に基づいて行ってきた。現実にはゼーベック素子は厳密に対称ではないし、センサーの個体差もある。また、ゼーベック素子自体が有限の熱容量をもっていることは重要である。このことから、 $C_s = C_r = 0$  とした、いわゆるゼロラインの電圧を測定することは不可能である。装置の非対称な成分を  $\delta E$  とし、 $RS$  について書き直すことが必要となる。つまり、 $RS$  の値を求めるには、 $\delta E$  の影響を取り除かなくてはならない。この目的のためには、比熱が

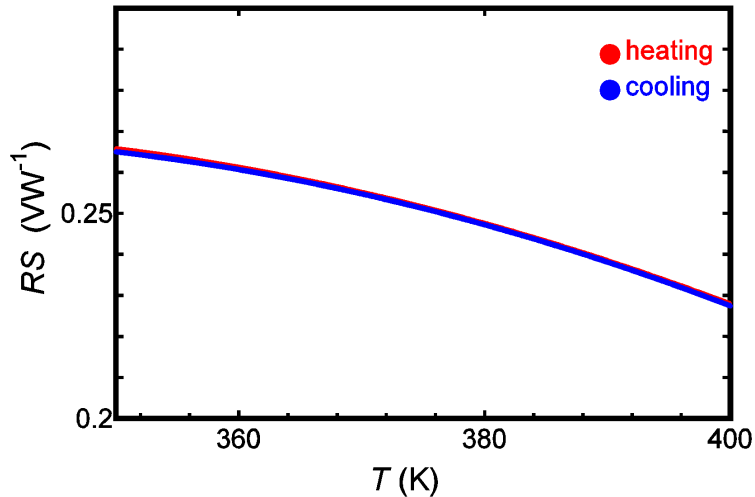


図 3.4: 改良前の初期高感度 DSC における  $RS$  の温度依存性。昇温過程と降温過程における  $RS$  の値がよく一致している。

あらかじめ分かっている重さの異なる金属を用いて複数回測定を行うことで、 $\delta E$  の影響を除くことができる。例えば、参照物質側に金の空セル、試料側に重さがそれぞれ  $m_1$ 、 $m_2$  である金小片 1,2 を置いて測定を行い、小片 1 を用いたデータを  $\Delta E_1$ 、小片 2 を用いたデータを  $\Delta E_2$  とおくことにすると

$$\Delta E_1 = RS \frac{dT}{dt} (C_1 - C_r) + \delta E \quad (3.3)$$

$$\Delta E_2 = RS \frac{dT}{dt} (C_2 - C_r) + \delta E \quad (3.4)$$

と書くことができ、この二つの式から  $RS$  は

$$RS = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{\frac{dT}{dt} c_{\text{gold}}(m_1 - m_2)} \quad (3.5)$$

と求められる。図 3.4 に実際に測定して得られた  $RS$  の温度依存性を示す。このようにして求めた  $RS$  を使い、さらにベースラインの安定性を評価した。温度を 313K で固定した状態でのベースラインの時間変化は図 3.5 のようになり、その安定性は  $\pm 20\text{nW}$  程度であることが分かる。またこの章の後半で詳しく説明するが、転移終了後ベースラインに復帰するまでの時間を表す緩和時間は 11s 程度であった。

### 3.2.3 初期高感度 DSC による測定成果

ここまで述べたように、研究の初期において用いられていた初期高感度 DSC の性能は、ベースラインの安定性が  $\pm 20\text{nW}$ 、時定数は 10s 程度であった。現在市販されている

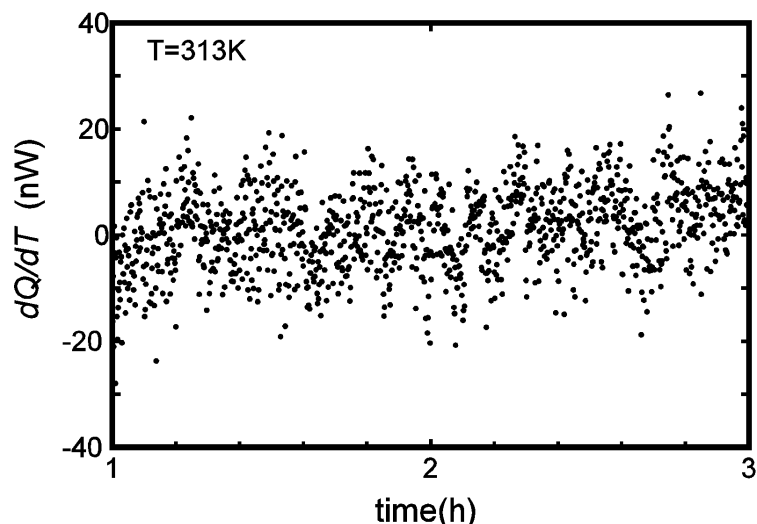


図 3.5: 313K における改良前の初期高感度 DSC のベースライン安定性。±20nW 程度の安定性であることが分かる。

DSC で、もっとも感度が良いと考えられる DSC(Mettler Toledo DSC1) のベースライン安定性が ± 150nW、時定数は 6s 程度であることから比較すると、ベースライン安定性において 7.5 倍であり、この時点ですでに高い感度を持っていることが分かる。

続いて、初期高感度 DSC によって得られた測定結果を紹介すると共に、更なる改良が必要であった背景を説明しよう。図 3.6 は屈曲型液晶-棒状液晶混合系が示す B4-I 相転移における熱異常の測定結果である。高感度化によって、比較的ゆっくりとした走査速度でも十分な感度を得られ、ナノフィラメントの成長に伴う明瞭な多段階相転移ピークの観察に成功した。このように、実際の測定結果からも、この装置が市販の汎用的 DSC に対して感度の面で大きな優位性を持っていることが分かる。しかしながら、この高感度 DSC は測定における緩和時間が長いため、データがベースラインに復帰する前に別の転移が始まってしまい、多段階相転移の挙動をより詳細に知る事を妨げている。

熱電対のペアを多くすることによって高感度化する方法があるが、この方法は一般に緩和時間の増大を伴い、多くの場合 10s–100s 程度となる [33]。本研究での主たる測定対象である液晶の相転移では、物理量が発散的挙動やデルタ関数的な挙動を示すことが多く、その評価には短い緩和時間を得ることが不可欠である。緩和時間が長くても走査速度を遅くすれば熱容量の正確な温度依存性が測定されるが、DSC では測定される電圧と走査速度が比例するため、あまりに遅い速度では十分な感度を得られなくなる。加えて、液晶の混合系を研究する場合にはたくさんの種類の試料を測定が必要である。測定にかかる時間が長いということは、研究内容に対して本質的な条件ではないが、短縮されれば多くの試料を測定できるため、研究の進行も速めることが期待できる。

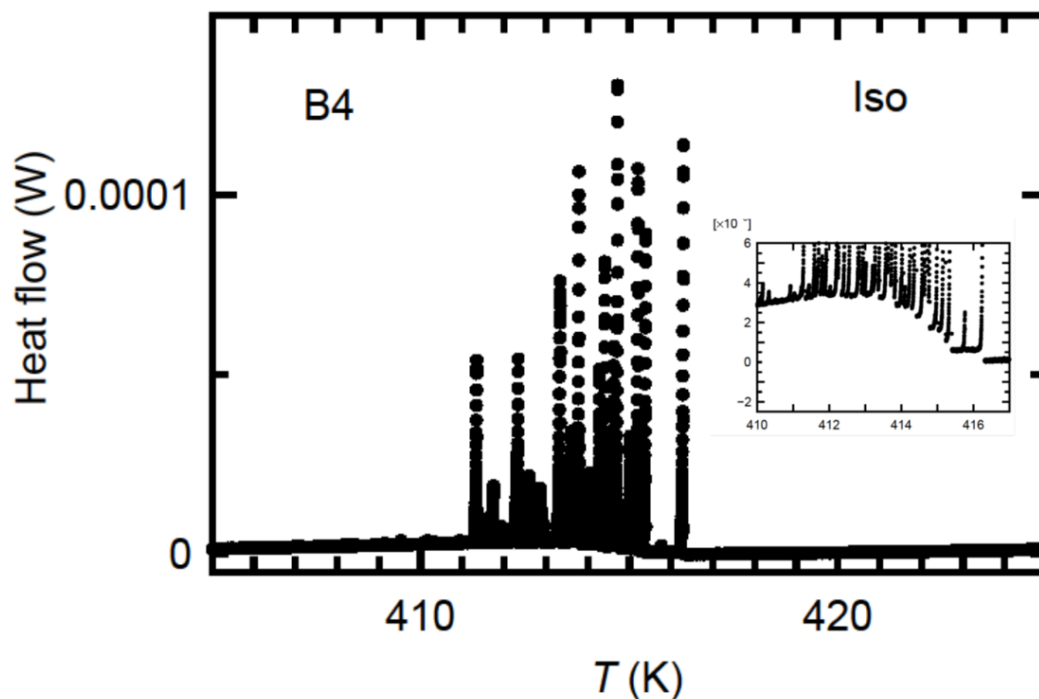


図 3.6: 屈曲型分子 P8OPIMB-棒状分子 Compound1 混合系 (70:30) における初期高感度 DSC による測定結果。B4-I 相転移における降温過程の測定結果を示している。

初期高感度 DSC のもつ別の問題は、熱容量の測定確度であった。現状では熱容量の校正を金の小片を用いて行っていると述べたが、校正の精度を検証するために、重さを変えて金の小片を複数測定した値をプロットしたのが図 3.7 である。本来は直線状に乗るデータだが、ばらつきが大きく、最大 5% 程度ずれていることが分かる。一般に DSC は非断熱走査であるため、熱容量の測定値の確度が限られるという欠点があり、この 5% という値は DSC としては標準的な値ではあるが、なぜこのような誤差が生じるのか考察してみた。原因としては、参照物質として用いている金の形状が第一に挙げられる。簡単のため金の小片は板を加工して作成しているため、異なる重さを持った試料では、形状が異なる。これによって測定ごとに金とセンサーの接触面積や雰囲気への熱の逃げの程度が異なり、直線性からの外れを生じさせていると考えられる。

以上のような事情から、装置の更なる高感度化、緩和時間の短縮、および高確度化が必要であると考えた。また、物理の研究としては本質的な要求ではないが、混合系を研究する場合には多くの試料を測定する必要があるため、装置の製作費をなるべく廉価におさえ、複数台の DSC を運用できるようにする事にも注意を払った。

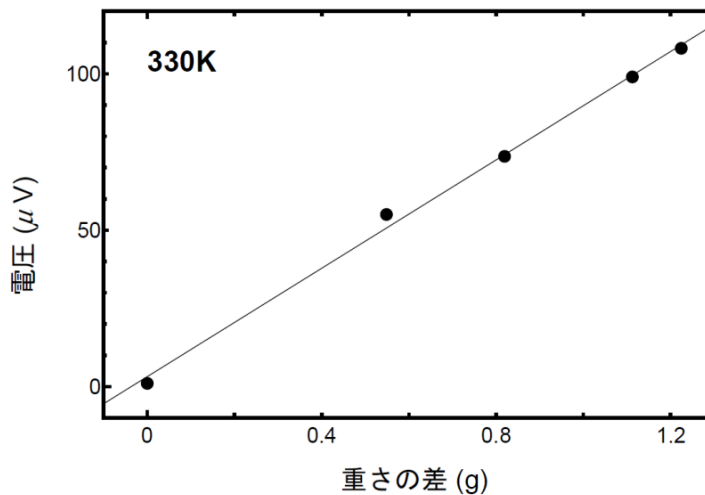


図 3.7: 物質側に金セル、試料物質側に金小片を載せた場合の、330K における測定電圧。本来は直線に乗るべきところであるが、直線からの目立った外れが観察されている。

### 3.3 DSC 装置の基本的パラメータ

以下では DSC 装置の改良について述べて行くが、まずその際に関係するいくつかの基本的パラメータを列挙し、それぞれについて考察しておく。DSC の原理を示す式、たとえば式 (3.2) などから、熱容量がわかりやすい形に変形すれば、以下のように書くことができる。

$$\Delta C_s = \Delta E \cdot RS \frac{dT}{dt} \quad (3.6)$$

感度に影響するパラメーターは、ゼーベック係数  $S$ 、熱抵抗  $R$ 、走査速度  $dT/dt$ 、電圧誤差  $\Delta E$  の四つであることが分かる。これらのパラメーターを改善すれば、装置の性能が向上する事になる。

#### 1. ゼーベック係数 $S$

すでに述べたように、素子の温度差に対してどれだけ電圧が発生するかを示すパラメータである。この値は高ければ高いほど良い。この値を高くするためには、熱電能の高い材料を用いるか、熱電対のペア数を増やすかのどちらかである。ペルチェ素子に用いられている材料はビスマス-テルル合金であるが、 $0.44\text{mV/K}$  と、高いゼーベック係数を持っている。この値は最も一般的に用いられている金属熱電対クロメル-アルメルの 10 倍程度である。しかし高いゼーベック係数を持つという利点の一方で、使用可能温度の上限が  $250$  という欠点がある。

#### 2. 熱抵抗 $R$

この式で示されている熱抵抗は、熱電対金属両端の平面間の熱抵抗であり、熱電対を支持している基盤の熱抵抗ではない。熱抵抗が高ければ感度が良くなるが、試料への熱の

伝わりが悪くなり、温度分解能に影響を与える。特に、多段階相転移の検出に大きな問題がある。後で詳しく説明するが、緩和時間  $\tau$  は熱容量  $C$  と熱抵抗  $R$  の積で表せるので、熱抵抗の増加は緩和時間の悪化を招くという点でも不利である。

### 3. 走査速度 $dT/dt$

走査速度の揺らぎは、それに比例したベースラインの揺らぎとなって現れる。したがって、センサー素子を高感度化しても、それに伴った走査速度の安定性がなければ、ベースラインを安定化することはできない。空気やテフロンワッシャーなどの大きな熱抵抗を挟んで金属シールドをおくことによって熱抵抗  $R$  と熱容量  $C$  による積分回路が形成され、温度揺らぎが減少するため、装置では2重シールドによって温度揺らぎを減衰させている。しかし、積分回路を形成することは温度操作への応答遅れも意味しているため、あまりシールドを増やしすぎることはよくない。昇温走査から降温走査への折り返しに伴う時間が長くなることは、試料温度を高温に長時間保持することにつながり、試料の劣化も招くからである。

### 4. 電圧ノイズ $\Delta E$

検出する電圧のノイズは少なければ少ないほど良い。電圧のノイズ源として挙げられるものは大きく分けて

- 熱リークの不均衡から来るもの
- リード線と熱電温度センサーの接点に生じる熱電効果
- 計測器自体が生じるノイズ

の三つである。言うまでもなく、それぞれを全て減少させることが望ましい。

## 3.4 高感度 DSC 製作の詳細

### 3.4.1 具体的な改善方法

前節で、DSC に関するパラメータを列挙し、それらが良くなれば性能が向上する事を概説した。以下では、パラメータの具体的な改善方法について述べる。DSC の高感度化において最初に改良する点として考えるべきなのはゼーベック係数である。単純にペア数を増やすだけでは熱抵抗の減少と試料内温度分布の悪化を招いてしまうので、熱電対ペアの高密度化が重要である。最初に用いていたペルチェ素子は微小部品の冷却用として開発された製品であるため、大電流に耐えられるようにビスマステルル合金の直方体をはんだによって基板に接合している構造であり、ペアの高密度化には限界があった。そこで、本研究では、高電圧発電モジュールとして開発されたペルチェ素子 (Micropelt MPG-D751)

に注目した [34]。この素子は、光リソグラフィーを用いて作成された製品で、 $1\text{mm}^2$  あたりに百を超えるペアの熱電対を備えている。また、熱電対が薄く形成されているため熱抵抗が  $12.5\text{K/W}$  と、冷却用である素子 (Ferrotec 9200 018 031) の 4 分の一程度である。さらに、基板素材がシリコンであり熱伝導性が良いことと、上面の基板が薄く、素子の熱容量が小さいことから、高速の応答が期待できる。本研究では、ペア数が 566 ある MPG-D751 を採用した。図 3.8 は MPG-D751 の概念図と SEM 写真である。熱電能は  $140\text{mV/K}$  と非常に良い。DSC の感度を表す装置定数  $RS$  は熱抵抗と熱電能の値から  $1.75\text{V/W}$  となる。

センサー素子が高感度化しても走査速度が一定でないときベースラインが揺らいでしまい、効果が薄れてしまう。温度制御のさらなる正確さが必要である。前述した通り、熱シールドを増やして温度揺らぎを低減する手段には問題が存在する。我々はヒーターによる温度制御の精密化を試みた。当初用いていた温度調節器 FR23 は  $0.01\text{K}$  までしか温度の設定単位を細かくできないため、控えめに見ても  $\pm 10\text{mK}$  程度の揺らぎが発生していると考えられる。そのため、デジタルマルチメーター (Keithley 2002) と電圧発生器 (ADVANTEST TR6142) を用いて、PID による温度制御を行った。その結果、 $\pm 0.3\text{mK}$  程度の安定度で温度制御を行うことができた。

次に考えるのは電圧ノイズである。一番大きなノイズ源は、接点で生じる熱起電力である。ナノボルトメーターへの接続端子とははんだを用いて接着しているが、はんだは銅と異種金属であるため、多少なりともゼーベック係数を持つ。中でも良く用いられる鉛スズはんだは低いゼーベック係数を持つ。カドミウムとスズの合金による低熱起電力はんだは鉛スズはんだよりも格段に低いゼーベック係数を示すことが知られているため、カドミウムスズはんだを接点の接続に用いることによって、電圧ノイズを減少させた。ただし、カドミウムスズはんだは融点が  $150$  と低いので、 $200$  まで走査する熱浴中の接点に用いることはできない。金によるワイヤーボンディングによって熱浴中のすべての端子を接続することがノイズの面から考えると理想的であるが、ある程度の機械的強度を保ちながらワイヤーボンディングを行うことは技術的に難しく、今後の課題である。いずれにせよ、接点間の温度差によってノイズが発生するため、配線位置の見直しや接点の均温化に努めることにより、電圧ノイズを  $\pm 8\text{nV}$  程度に低減することができた。これは、改良前の値  $\pm 5\text{nV}$  よりやや悪化しているが、ペルチェ素子のペア数が 20 倍になった影響で信号源抵抗が  $300$  に増加した結果生じた熱雑音の増大による影響である。

### 3.4.2 キャリブレーションと性能評価

DSC のキャリブレーションは既知の熱容量をもった物質を測定することによって行われる。例えばサファイヤ (アルミナディスク) や金の小片を用いて行われることが多いが、素子との接着条件や、雰囲気への熱の逃げなどの条件が、実際にセルに試料を封入し

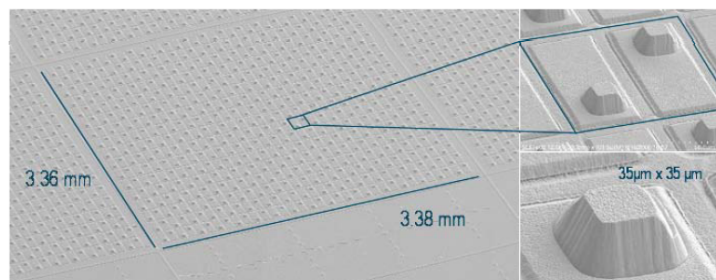
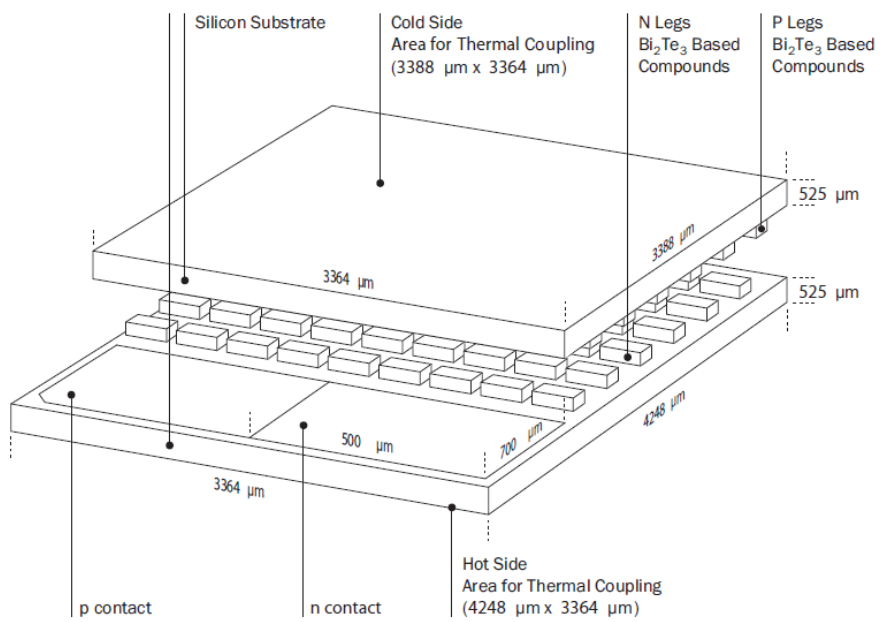


図 3.8: ペルチェ素子 MPG-D751 の全体図 (上) と SEM 画像 (下)[34]。

た場合とできるだけ同一になるよう配慮しなくてはならない。この点を考え、今回は重さがほぼ同じ ( $\pm 0.02\text{mg}$ ) であることを確認したいくつかのアルミセルを用意し、高純度 (99.99%) で粉末 ( $1\mu\text{m}$ , ca) 状の アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を封入する事によってキャリブレーションを行うことにした。粉末試料は熱伝導率が悪いため緩和時間が長くなるが、キャリブレーションに用いた走査速度  $0.1\text{K}/\text{min}$  では問題ないと考えられる [35]。アルミナの熱容量は  $0.8\text{J}/\text{K}$  と液晶の  $1/3$  程度であるため、通常用いる  $10\text{mg}$  の液晶試料に近い熱容量になるように、アルミナの量として  $15.85\text{mg}$ ,  $32.80\text{mg}$ ,  $47.3\text{mg}$  の三種類の場合について測定を行った。アルミナの比熱の値は、過去に断熱法によって測定されたデータを用いた [36]。  $15.85\text{mg}$  と  $47.3\text{mg}$  の測定結果から装置定数を決定し、  $15.85\text{mg}$  と  $32.8\text{mg}$  の差からアルミナの熱容量と式を用いて比較した。このようにして得られた装置定数  $RS$  の温度依存性を図 3.9 に示す。データシートから予測された  $1.75\text{V}/\text{W}$  よりは低い値を示しているが、予想と大きく異なる結果である。  $360\text{K}$  における  $RS$  の値を改良前と比較すると、その値はそれぞれ  $0.26\text{V}/\text{W}$ 、  $1.65\text{V}/\text{W}$  であるから、約 6 倍の装置定数を持つことが分かる。市販の DSC においては  $0.1\text{V}/\text{W}$  であるから、約 16 倍の値である。

装置定数の温度依存性については、改良前は高温側で顕著な装置定数の減少が見られたが、改良後の結果では大きな減少は見られなかった。低温側での装置定数の減少は類似する他の装置でも見られるが [37]、いずれも  $350\text{K}$  周辺において装置定数が最大値をとっている。これは、ビスマス-テルル合金のゼーベック係数が  $350\text{K}$  より高温では減少することに対応している可能性がある [38]。ただし、ゼーベック係数は  $300\text{K}$ - $350\text{K}$  においてほぼ一定の値をとっており、ゼーベック係数の温度依存性からだけでは  $RS$  の変化を説明できない。したがって、熱抵抗  $R$  の温度依存性も考慮する必要がある。熱電素子として用いているビスマス-テルル合金の熱伝導率は高温で上昇するため [39]、熱抵抗が低くなり、装置定数の温度依存性を説明できると考えられる。フィルム型素子において装置定数が大きな温度依存性を示さない理由は、ビスマス-テルルの厚さが  $40\mu\text{m}$  程度であるため、熱抵抗に占める雰囲気や界面熱抵抗の値が大きく、減少傾向をあまり示さないのだと考えられる。いずれにしても、測定する温度範囲で装置定数が大きく変動しないことは、望ましい特性であるといえる。

#### ベースライン安定性

上記のキャリブレーションによって信頼できる装置定数の値が得られたので、それを用いて、さらにベースラインの安定性を評価した。熱浴を温度  $320\text{K}$  に保ち、走査速度を 0 にして時間変化の様子を調べた結果が図 3.10 である。本研究で製作したベースラインの安定性は  $\pm 5\text{nW}$  程度であることがわかる。約  $1000\text{s}$  の周期でベースラインが振動しているのはナノボルトメーターやデジタルマルチメーターの温度依存性から生じていると考えられる。恒温槽を作製することによって、この周期的なベースラインの振動をなくす

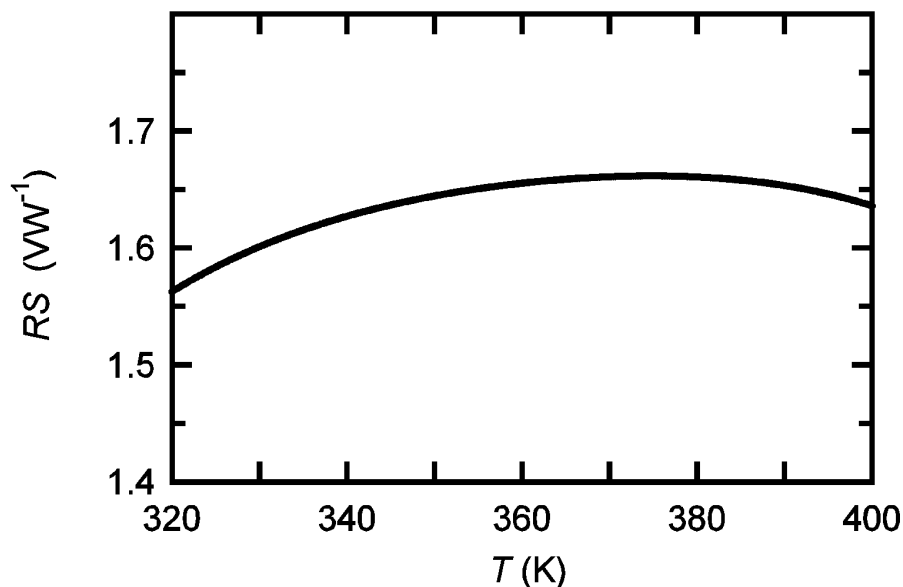


図 3.9: 改良 DSC における装置定数  $RS$  の温度依存性。

ことができると期待される。

#### 緩和時間

DSC には時定数とも呼ばれる緩和時間が存在し時間分解能を決めている。一次転移の場合、転移に際しては潜熱の出入りによって試料と感温素子との間に温度差が生じ、大きな熱流  $dQ/dt$  が生じる結果、顕著なピークが測定される。理想的には、このピークは一次転移が終了すれば速やかに回復するはずであるが、実際には試料と感温素子との間に熱抵抗が存在するので、測定データには指数減衰によって表される緩和が現れる。すなわち、ここで言う緩和時間とは、転移終了後に測定データがベースラインに復帰するまでの時間である。本研究では、製作した高感度 DSC の緩和時間を調べるために、インジウムの融解を測定した。その概念図を図 3.11 に示す。インジウムは、低い融点 429.748K で融解し、融解の前後で比熱がほとんど変わらないため、転移エンタルピーと、試料台温度の校正、DSC 装置の緩和時間の測定によく用いられる。融解現象は核形成を伴わないため、過加熱されずに融点で進行すると考えられており、熱流束と時間  $t$  の間に、次に示す式 (3.7) と式 (3.8) が成立する [40]。ここで、 $dT_r/dt$  は走査速度、 $(dQ/dt)_{\max}$  は熱異常のピークの値である。

融解前においては

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{R} \frac{dT_r}{dt} \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{\max} \quad (3.7)$$

であり、また融解終了後は次のようになる。

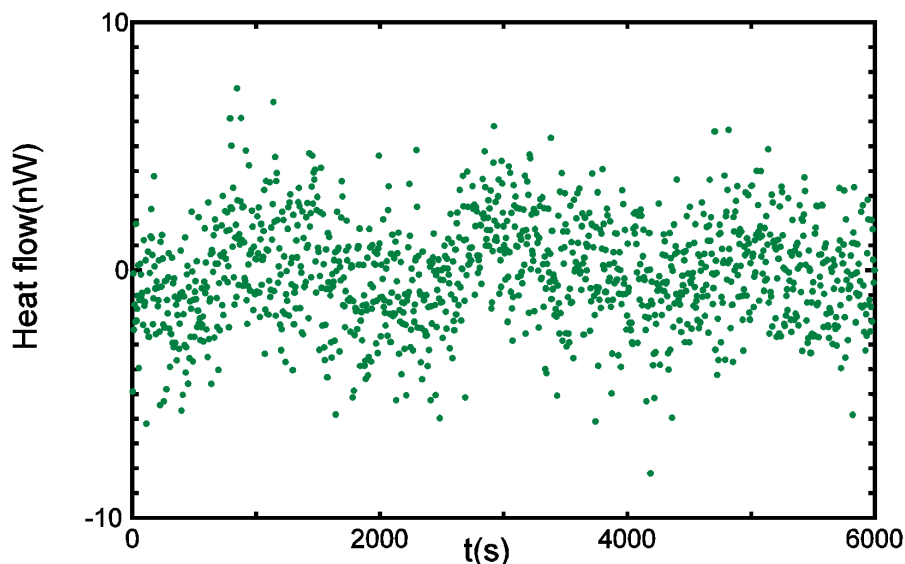


図 3.10: 改良 DSC の  $T = 320\text{K}$  におけるベースライン安定性。周期的な揺らぎが観察されているものの、 $\pm 5\text{nW}$  程度におさまっていることが分かる。

$$\frac{dQ}{dt} = \left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{\max} \exp \left[ -\frac{t}{RC_s} \right] \quad (3.8)$$

これらの式から、緩和時間は

$$\tau = RC_s \quad (3.9)$$

として求められる。ここで、熱容量  $C_s$  は試料容器、試料台、試料を全て合わせた熱容量である。図 3.11 からも分かるように、緩和の存在は転移エンタルピーの測定値には影響を及ぼさないが、ピークの形状を変化させている。

緩和時間に関しての今回の改良の成果について調べるため、99.999%の高純度インジウムをアルミニウムセルに 1.40mg 封入し、融解過程を測定した。図 3.12 は走査速度 0.05K/min における改良前の初期高感度 DSC との測定結果の比較である。なお、この図に併せて含まれているダイヤモンド基板の使用については後で述べる。改良後の DSC では転移エンタルピーが精度よく測定できており、誤差は 1%以内であった。ピークの形状を比べると、挿入図から分かるように、改良前の初期 DSC は転移終了後、ベースラインに戻るまでにやや時間がかかる傾向がある。指数緩和の式でフィッティングしたところ、緩和時間  $\tau$  は 11s 程度であった。これは同タイプではあるが、素子の面積が狭いセンサー (Ferrotec 9500/18/12) で作成した DSC による測定結果の 10s よりも長い。素子の面積が広く、熱電対の数が多ければ、熱抵抗が少なくなり、緩和時間が短くなると期待できるが、そうならない。この原因の一つは、部品を作成する際に、中心ではない場所を中ぐり加工しているため、センサーを置く部分の平面度を損なう結果、十分な熱的接触を得るために余分なグリスが必要となっていることである。グリスは熱伝導が悪いため、この部

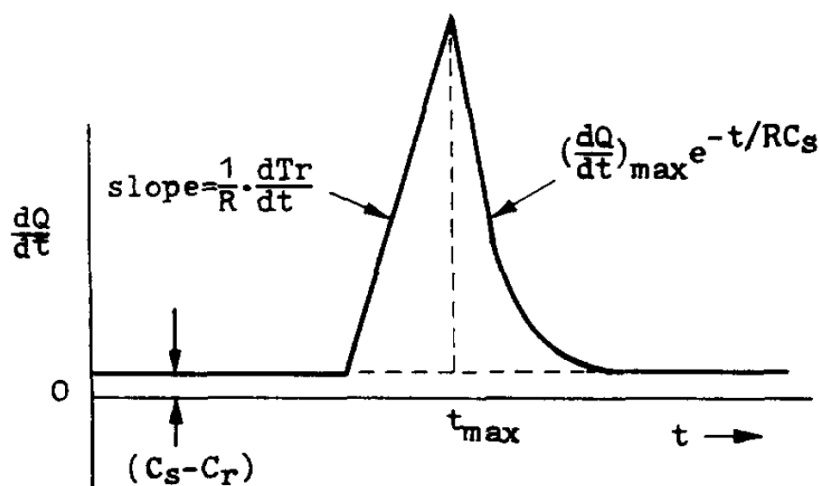


図 3.11: DSC による昇温走査時におけるインジウムの融解時に生じる熱流量 ( $dQ/dt$ ) の理論的曲線。  $t_{\max}$  は融解終了時刻を表しており、融解終了後は、緩和による指数的な減衰が生じる。

分が付加的な熱抵抗となり、ベースラインに戻るまでの緩和時間を増大させているのであろう。また、別の原因として、面積が大きくなったことで、ビスマス・テルル熱電対を支持する基板の熱容量が増加したことが考えられる。

さて一方で、フィルム型素子を用いた改良後の装置による測定では、ベースラインへの迅速な復帰が観察されている。フィッティングによって求められた緩和時間は 3.1s であった。これは DSC の性能として十分な値であるが、理論に期待される値と比較して妥当かどうかを確認してみた。MPG-D751 のデータシートにおける熱抵抗の値は 12.5K/W であるので、50mg のアルミセルと熱電対のシリコン基板 10mg とインジウム 1.4mg の熱容量は合わせて 55mJ/K 程度であると計算され、緩和時間は 0.6s 程度になるはずであるが、この値は測定された値の約 1/5 である。実際にそこまで到達できていない原因は、前述したように、素子が置かれている場所が十分にフラットでないことに起因する熱抵抗の増加であろう。

以前の装置では、試料物質側と参照物質側の熱的干渉を防ぐために、図 3.3 で示したように熱浴内で素子の間を構造的に隔てていたが、この干渉は、試料付近を真空状態にすることで防げると考えた。また、熱浴付近の部品素材として使用したジェラルミン合金は、熱伝導率が 120K/W とアルミニウムの約半分しかないことも、素子が持つ性能を活かしていない原因であると考えた。そこで、現在知られている物質の中では室温付近では最も熱伝導率が良い CVD ダイヤモンドをヒートスプレッド、つまり熱的接触を必要な範囲で十分確保する素材として用いた。CVD とは化学気相成長法 (Chemical Vapor Decomposition) のことであり、近年では物性の良い、板状の人工ダイヤモンドが得られている。今回用いたのは Elementsix 社の TM180 である。図 3.13 に CVD ダイヤモンドと銅における熱伝導率の比較を示す。ダイヤモンドは金属と違い、高温になるにしたがって熱伝導率が顕著

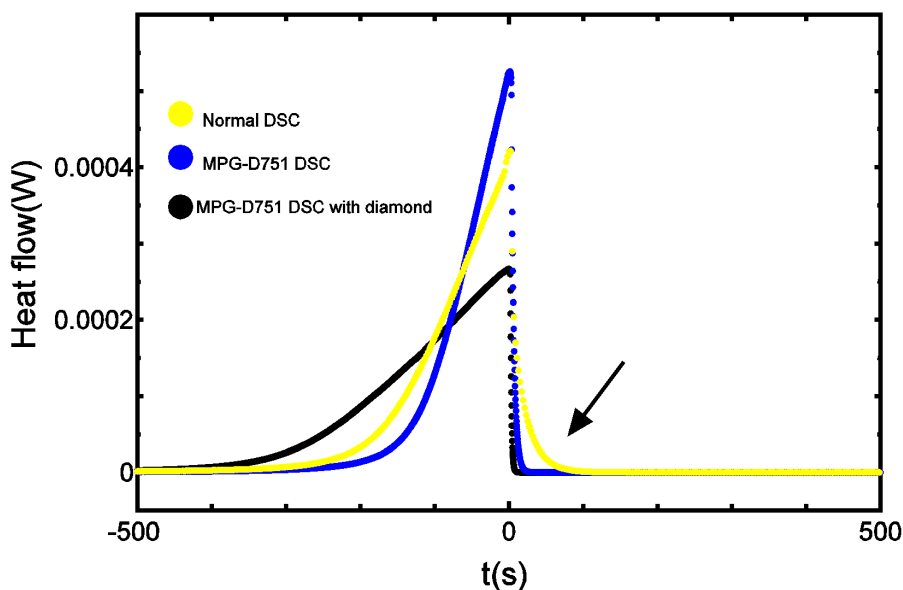


図 3.12: インジウムの融解における熱流量の温度依存性。融解終了時刻を  $t = 0$  とした。黄色は改良前、青はペルチェ素子 MPG-D751 を用いた場合、黒はダイヤモンド製のヒート・スプレッドを追加した場合を示す。素子の変更、ダイヤモンドの追加によって顕著に緩和時間が短くなっている様子が観察されている。

に悪化する特性を持っているが、図から分かるように、 $200 \text{ } \mu\text{m}$  でも  $1000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であり、銅の 2 倍以上の良い値である。また、 $100 \text{ } \mu\text{m}$  以下では比熱が小さいため、熱拡散率が銅の 5 倍以上ある。良く研磨されていて ( $50 \text{ nm Ra}$ ) 平面度も十分であり、温度センサー素子との良好な接触が期待できる。

以上の推論から接触面の平面度を高めるために、温度センサーを置く熱浴の形状を図 3.14 のように変更した。図 3.12 には CVD ダイヤモンドをセンサー素子との間に接着した場合の測定結果も含めてある。図 3.15 には緩和に対するフィッティングの結果を示した。緩和時間は  $\tau = 1.44 \text{ s}$  であり、ダイヤモンドを用いない場合より 2 倍以上良い。ただし、融解前の傾きはダイヤモンドが存在しない方が高いが、これは緩和時間が減少したことと矛盾する。この原因は、先ほど述べたように、グリスによる熱抵抗のため、素子下面とアルミの間に温度差が生じてしまっていると考えられる。その証拠として、融解が始まる時間は変わらない一方で、ピークの形状が直線となるのはダイヤモンドを用いている方が早いという点が挙げられる。今回はインジウムの融点  $156 \text{ } ^\circ\text{C}$  における緩和時間を測定したが、このような高温ではダイヤモンドの温度拡散率が顕著に低下し、ワニスの熱伝導率も悪化していることを考えると、我々が主に用いるような比較的低い温度ではより短い緩和時間をもつと予測される。

結局のところ、ダイヤモンドをヒートスプレッドとして用いることによって緩和時間を 2 倍以上改善することに成功した。しかし依然として理論値との間にはかなりの差がある。この原因としてはセルと素子の間に存在するグリスの熱抵抗の影響と、ダイヤモンドと

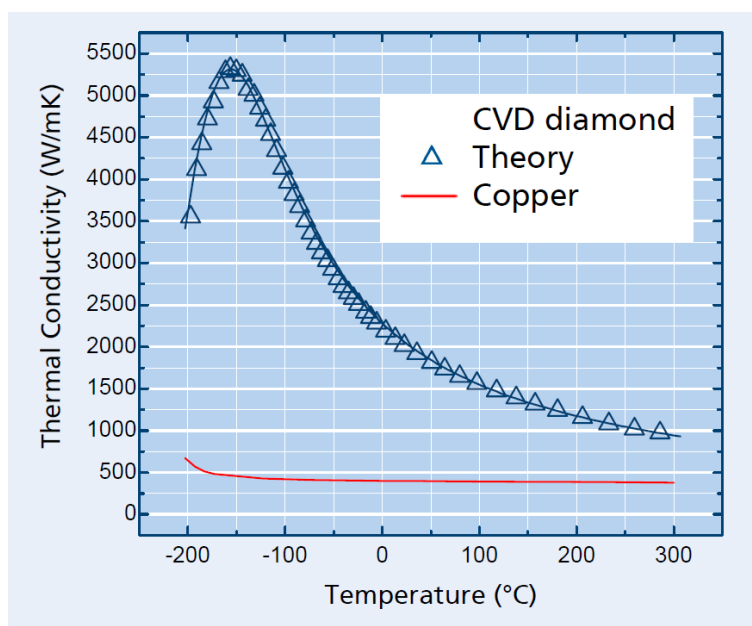


図 3.13: CVD ダイヤモンドと銅の熱伝導率の比較 [41]。ダイヤモンドが広い温度範囲に渡って銅よりも良い熱伝導率を持つことが分かる。

素子の接着に用いている絶縁ワニスの熱抵抗の影響の二つの可能性が考えられる。いずれにせよ、より良好な熱接触を実現するために、熱伝導率が高い接着剤とグリスが必要である。

### 3.4.3 改良結果の確認のための測定例

高感度化と緩和時間の短縮によって液晶相転移における測定データにどのような効果が現れるかを知るために、試料として8CBを用い、そのN-Sm-A相転移に関して調べた。図 3.16 に示すその結果において、改良前のDSCと比較して、ベースラインの安定性に顕著な差が見られる。改良前のDSCでは、走査速度のゆらぎから来る不連続的な傾きの変化が観察されるが、改良後のDSCでは、そのようなズレがなく、なめらかな線として見えている。

また、図 3.17 は、緩和時間の短縮の効果を評価するために、NBOOAのN-Sm-A相転移を0.1K/min、0.2K/minと変化させた場合の昇温過程の測定結果である。改良前のDSCでは、走査速度が上がるにしたがって、発散的な熱異常が高温側になびいていたが、改良後のDSCでは、二つの走査速度でデータが一致しており、熱異常の本来の挙動に追従できていることが分かる。

次に、先ほど過大な緩和時間の及ぼす影響の例として挙げた屈曲型分子におけるB4-I相転移の測定結果を図 3.18 に示す。改良前の装置による結果で見られたようなピークの重なりがなく、独立して観察されており、ピーク高さの最大値も5倍以上になっている。

また、改良前の装置では、熱異常のシャープなピークとそれ以外の部分の挙動との関係が不明瞭であったが、改良後の DSC では不規則な階段状になっているのが見て取れる。このことから、潜熱によるピークがもつ転移エンタルピーと、前後における熱容量のステップ状の変化が比例関係になっていることも推測される。測定系が平衡状態に戻るまでの時間が短いため、それぞれのピークの転移エンタルピーが計算できる。また、今回測定した NBOOA・Compound1 70% 混合系における試料の量は 0.9mg と 0.8mg であるが、試料の量が 1mg 以下という僅かな量でも十分な精度を持った測定結果が得られた。

さらに、高感度 DSC が非常に小さな熱異常を検出する場合にも有効であるという例を示す。図 3.19 はコレステリック液晶における BP-Iso 相転移を示している。偏光顕微鏡観察によって確認されている相転移であるが [42]、転移エンタルピーが非常に小さく、Iso 相への相転移温度と転移温度が近いため、検出自体が難しい転移である。今回得られた結果ではピークの高さは 70nW 程度、転移エンタルピーも  $2.4\mu\text{J}$  程度であり、改良した高感度 DSC が非常に小さな熱異常を検出できる性能を持っていることが分かる。

### 3.5 3章のまとめ

高感度、短緩和時間、高確度、高温分解能をもった DSC を作製した。ベースライン安定性は  $\pm 5\text{nW}$  と改良前の初期装置と比べて 4 倍の感度を実現し、緩和時間は 1.4s と、改良前の 1/7 となる結果を得た。市販されている中で、最も高性能とされる装置と比較しても、感度において 30 倍、緩和時間は 1/4 である。高感度化によって、1mg 以下の少量の試料での測定においても、ピーク形状が十分に判別できる結果が得られた。また、非常に小さな転移エンタルピーを持つ相転移の検出も可能であることが確認できた。従来の高感度 DSC では緩和時間の長さが課題となっていたが、素子の選別と、ダイヤモンド基板を温度拡散材として用いることにより、大幅な短縮に成功した。この結果、潜熱による熱異常からベースラインへの測定値の復帰が高速化し、B4-I 相転移の多段階相転移の観察において有効に働くことが確かめられ、改良前の高感度 DSC では困難であった速い走査速度による熱異常の測定もできるようになった。ただし、液晶の相転移自体が緩和を持つ場合が少なからず存在するが、試料由来の緩和が物理的な情報を含んでいるため、装置由来の緩和を除外して試料由来のみの緩和を観察できることは重要である。加えて、走査速度を変化させることによって試料の動的な熱容量の温度依存性を測定できることは熱物性の観点からも有用である。また、従来の DSC では、熱容量の確度が良くないことが課題であったが、校正方法を改善することにより、確度の向上を得ることができた。

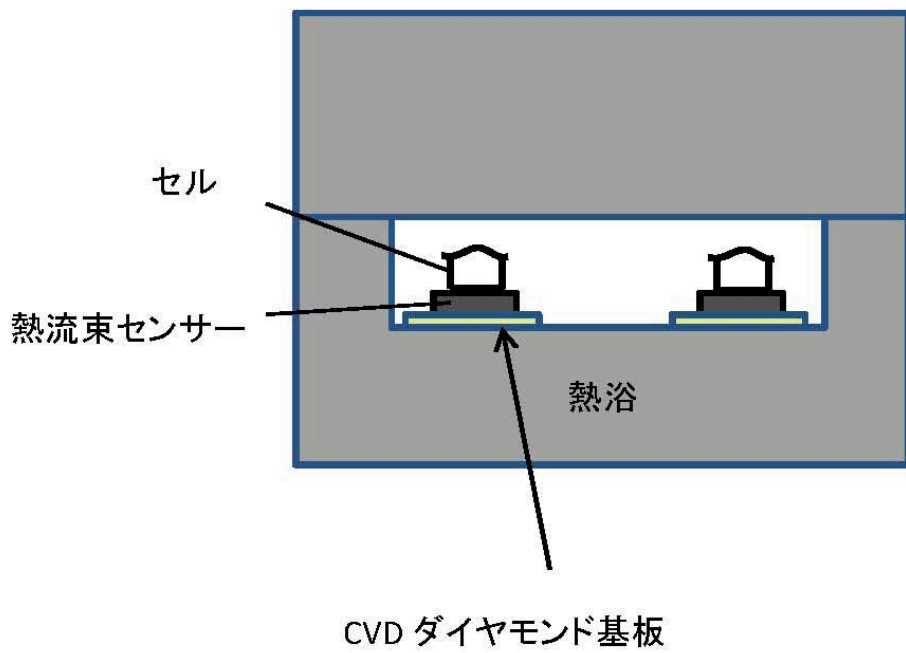


図 3.14: 緩和時間を減少させるために改良した熱浴の構造。

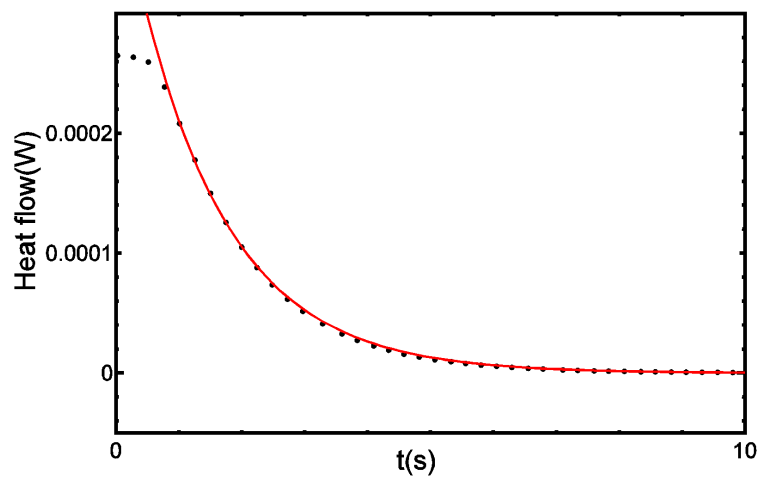


図 3.15: ダイヤモンド基板を用いた場合のインジウム融解終了後のフィッティング結果。

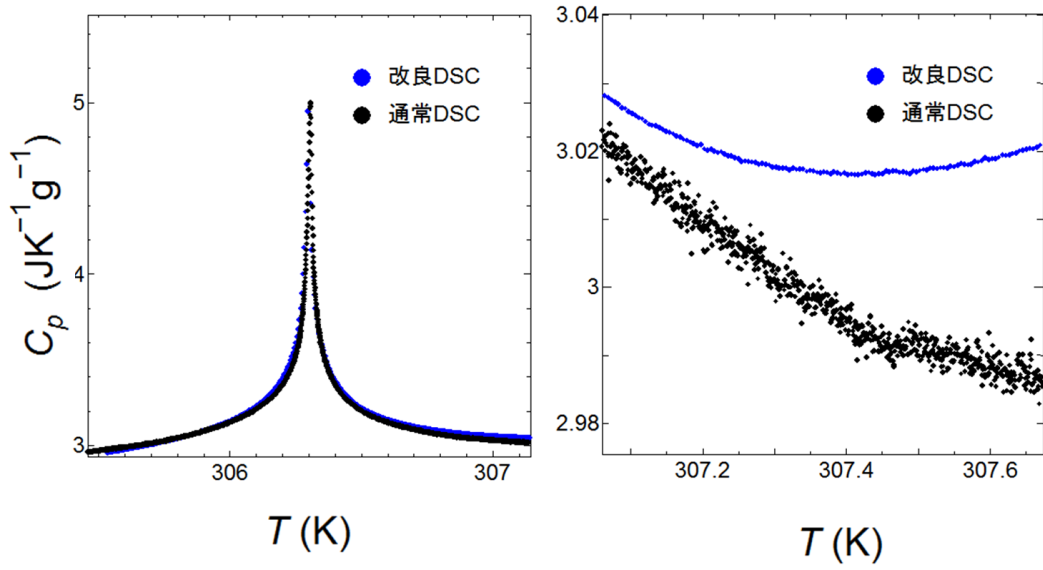


図 3.16: 8CB における N-Sm-A 相転移における改良 DSC と改良前 DSC の比較 (0.05K/min)。改良により顕著なノイズの減少が見られる。

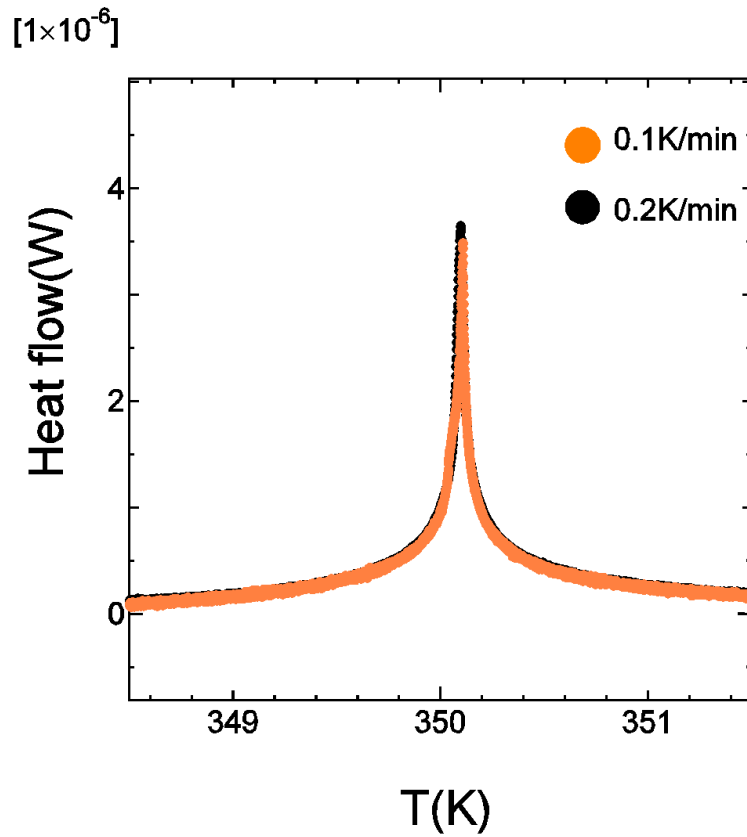


図 3.17: 改良 DSC による NBOOA の N-Sm-A 相転移の測定結果。走査速度にかかわらず、結果がよく一致している。

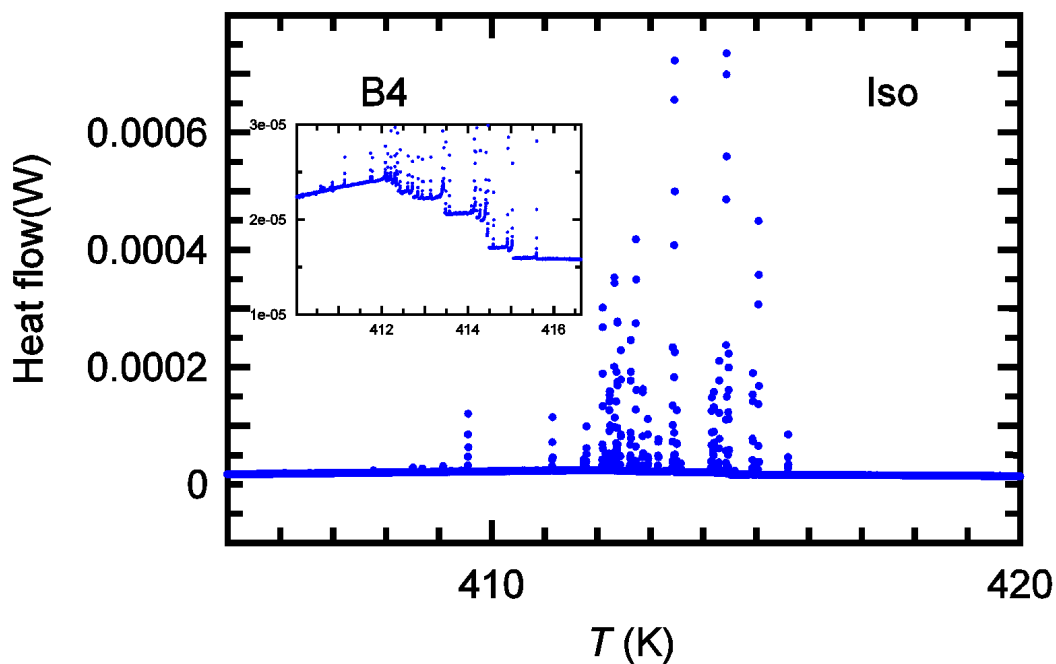


図 3.18: 改良 DSC による P80-PIMB と Compound 1 混合系 (70:30) の B4-I 相転移 (0.1K/min)。左上部分の拡大図からも分かるようにステップ状の変化が観察されている。

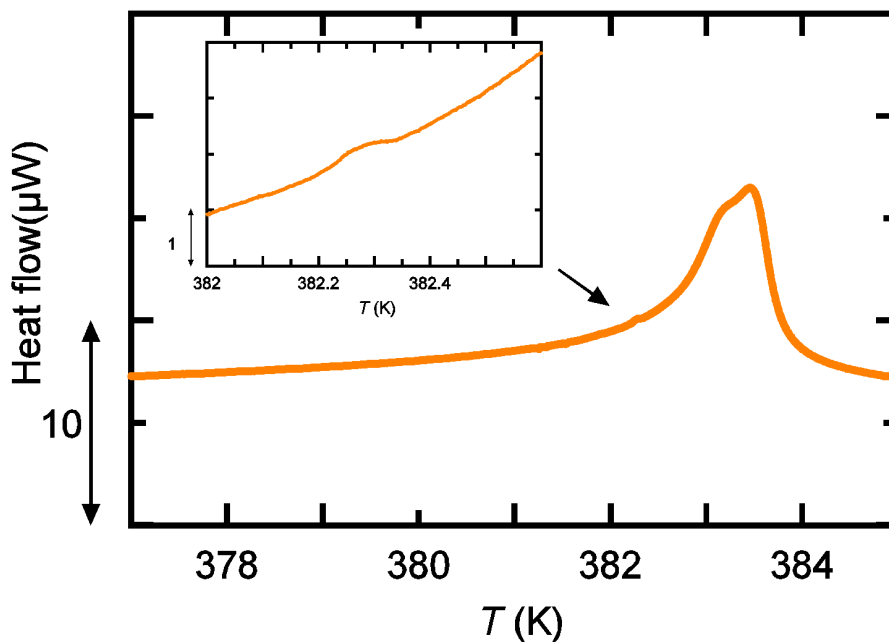


図 3.19: 液晶ダイマー 4208 における BP-I 相転移付近の改良 DSC による測定結果 (0.05K/min)。

## 第4章 反強誘電性液晶の測定

反強誘電性液晶において出現する副次相およびそれらを含む様々な相転移に関してはすでに多くの研究がなされてきた。一方で、より詳細な研究が必要な部分も認識され、序論の部分でも言及したように、相転移における熱測定による研究はその際立った一例である。実際、これらの相転移においては転移エンタルピーが  $10\text{J/mol}$  以下であることが多く、また、潜熱を伴っているため、本来なら最高の測定精度が得られる交流法による測定が有効でないという不都合があった。こうした背景の下で本研究では、高感度 DSC と超低周波交流法を用いて反強誘電性液晶に対して精密熱測定を行い、カイラリティが反強誘電性液晶相に及ぼす影響を含めて調べた。本章ではその結果について詳細に述べる。

### 4.1 測定を行った試料

反強誘電性液晶における相転移は、 $\text{Sm-C}^*$  副次相間の相転移と、 $\text{Sm-A-Sm-C}^*$  相の相転移の二つに大きく分けることができる。 $\text{Sm-A-Sm-C}^*$  相転移に関しては、すでに詳細な研究が行われており [43]、本研究が主に注目する所ではない。本研究では  $\text{Sm-C}^*$  副次相間の相転移の、中でも特に  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の性質を明らかにすることを目的に、いくつかの種類反強誘電性液晶を用いて精密熱測定を行った。具体的に言えば、本研究で使用した反強誘電性液晶は 11OFBBB1M7、LN36、 $n\text{OTBBB1M7}$ 、12OFBBB1M7 と MHPOBC である。これらの物質の分子構造は図 1.6 を参照されたい。なお  $n\text{OTBBB1M7}$  は  $C_n$  とも略記され、本書においても以下しばしばこの略記法も併せて用いる。さて上記の中で 11OFBBB1M7、LN36、 $n\text{OTBBB1M7}$  はすでに共鳴 X 線散乱によってらせん周期の詳細な測定がなされており、その結果と熱測定による結果を比較することは相転移の性質を理解する上で大きな意味があると期待できる。また、 $n\text{OTBBB1M7}$  と 12OFBBB1M7 は、現在知られている反強誘電相すべてを示し、相系列は  $\text{Sm-A-Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI2}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  であり、反強誘電性液晶として典型的な特性をもっていると言える。また MHPOBC は、光学純度を変化させることによって  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度範囲が変化することと [44]、 $\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移にともなう熱異常が比較的大きいことから、 $\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移の研究に適していると考えられる。加えて MHPOBC は最初に反強誘電相が発見された物質であり、誘電率 [45] や動的散乱 [46]、NMR [47] などによる測定によって多くの研究結果が得られていることも重要である。光学純度が十分高い場合、MHPOBC の相

系列には Sm-C\* 相が存在しないが、R 体の混合比が 2% を超えると Sm-C\*<sub>FI1</sub> 相が消失し、Sm-C\* 相が現れる。副次相である Sm-C\*<sub>FI1</sub> 相と Sm-C\*<sub>FI2</sub> は一般的傾向として光学純度の低下によって消失する。一方で、Sm-C\*<sub>α</sub> 相は発現する温度範囲が光学純度の低下に伴って狭まるが消失はせず、ラセミ体に近い光学純度においても発現することが知られている [48]。

## 4.2 光学的に純粋な液晶試料についての測定

この節では光学的に純粋な液晶試料に対して行なわれた測定を紹介する。その中でまず最初に C<sub>n</sub> についての測定について述べる。C<sub>n</sub> に関しては以前我々の研究グループによってすでに熱測定が行われたが、その当時の測定精度の限界のため、十分の成果を得ることはできなかった。本研究で作製した改良型 DSC の効果性を知る上で、当時得られていたデータとの比較は有益である。以下ではまず最初の小節で C<sub>n</sub> についての過去の測定結果を述べ、続く小節で C<sub>n</sub> について改良型 DSC によって得られた測定結果を述べる。さらにその後、それ以外のいくつかの光学的に純粋な液晶試料についての測定について紹介する。

### 4.2.1 C<sub>n</sub> における過去の測定結果

図 4.1 は、反強誘電性液晶 C<sub>n</sub> における過去の精密熱測定における測定結果である [22]。この物質では、共鳴 X 線散乱測定によって臨界点が求められているが、非断熱走査型熱量計 (NAS) による熱測定においても同様に、臨界点と考えられる混合比では熱履歴が観察されなかった。しかし、このような一次転移性がないことを示す測定結果が得られた混合比においても、図からも分かるように AC 法 (図の黒) で検出される熱異常は NAS (図の ) に比べてごく僅かであった。これは、相転移に伴う緩和が AC 法の周波数 0.03125 Hz (32 s 周期) よりも遅いためと予想される。またそのような遅い緩和を持つ理由は、らせん周期  $\xi$  が決定される過程の複雑さに由来していると考えられる。らせん周期を用いて秩序パラメータを  $\sqrt{\xi}$  の形に仮定した場合、この系における臨界点のユニバーサリティクラスの値は  $\beta = 0.6 \pm 0.1$ 、 $\delta = 2.3 \pm 0.4$  と解析されており、平均場理論と矛盾しない値が得られていると報告されている [22]。しかしながら NAS による測定では測定精度が十分ではなく、ユニバーサリティクラスの決定を含めた定量的な解析を行うことができなかった。

### 4.2.2 C<sub>n</sub> における今回の測定結果

続いて本研究で用いた改良型 DSC による測定結果について紹介する。図 4.2 は C12 における SmA–Sm-C\*<sub>α</sub>–Sm-C\*–Sm-C\*<sub>FI2</sub>–Sm-C\*<sub>FI1</sub>–Sm-C\*<sub>A</sub> 相転移を含む温度領域での測定

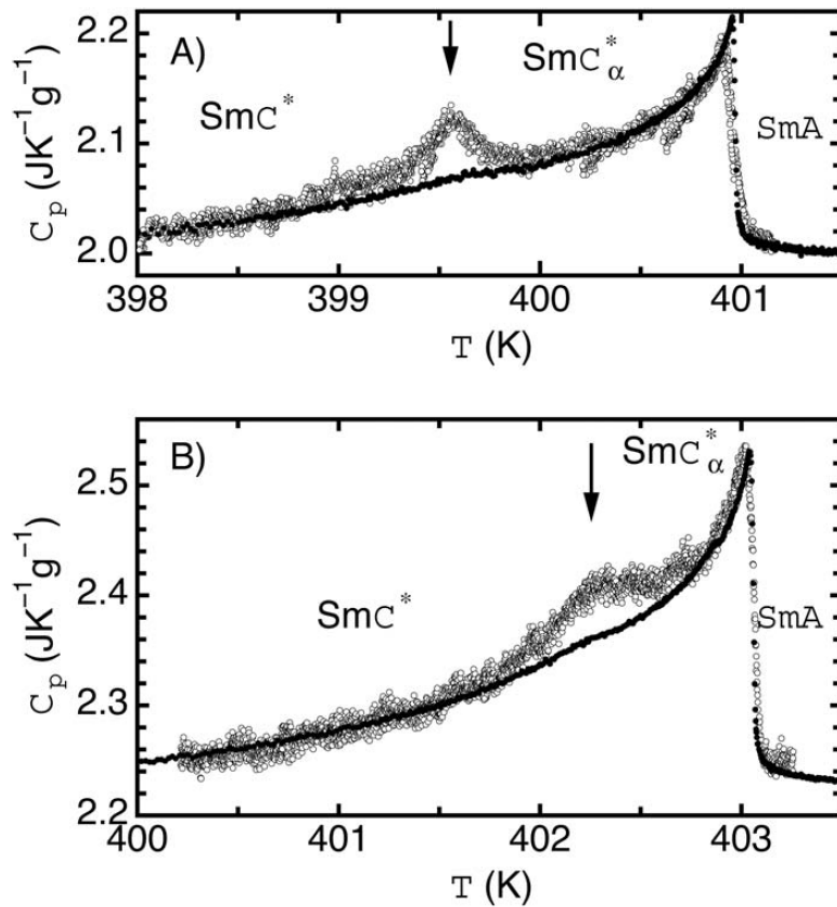


図 4.1: 11.04OTBBB1M7 (A) と 12OTBBB1M7 (B) についての過去の精密熱測定の結果。 が非断熱走査法、 が高精度交流法熱量計によるもの [22]。交流法ではいずれも Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移に伴う熱異常が観察されていない。

結果である。図 4.2 の挿入図 (A) に示されている  $\text{Sm}-C^*-\text{Sm}-C_{FI2}^*-\text{Sm}-C_{FI1}^*-\text{Sm}-C_A^*$  相転移では、降温過程と昇温過程との間に明瞭な熱履歴が観察されているのに対して図 4.2 の挿入図 (B) に示されている  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移では熱履歴は観察されなかった。なお図 4.2 の挿入図 (A) と図 4.1(B) は同じ試料についてほぼ同じ温度範囲を示している事に注目されたい。今回改良型 DSC で得られた結果は以前 NAS を用いて得られたものとその熱異常の様子は当然ながら同一である一方、データのバラつきが顕著に少なくなっており、測定精度が格段に向上している事が分かる。

図 4.3 は C12 における測定結果を AC 法と DSC を用いた場合について比較したものである。なおこの図では熱異常の挙動をより明確に示すために異常部分  $\Delta C_p$  をプロットした。AC 法では副次相間の転移に伴う異常がほとんどあるいは全く検出されないのに対して DSC による測定結果では鋭いピークが明瞭に見られている。

さらに C11、C11.04、C12 についての DSC による測定結果をまとめて図 4.4 に示した。この図には示していないが、C11.04 でも  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移においては熱履歴は観察されず、C11 では、わずかな熱履歴が観察された。C11 におけるその小さな熱履歴は、共鳴散乱の結果における小さな跳びに対応していると考えられ、以上のような状況は、共鳴 X 線散乱の結果に基づく推論と一致して、C11.04 における相転移は臨界点に非常に近い事を示すものである。

さて 3 つの試料について  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移に伴う異常を定量的に比較する事は興味深い。その際、図 4.2 および図 4.4 などからも分かるように、 $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移に伴う異常は  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移に伴う異常の上に重なった形で存在するため、まず  $\text{SmA}-\text{Sm}-C^*$  相転移の熱異常をフィッティングしてベースラインを決定し、それをデータから差し引く事により  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移に伴う異常を見積もる事にした。図 4.5 は C11 について、そのようにして決定したベースラインを示したものである。また、C11、C11.04、C12 について決定された  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の熱異常を示したのが図 4.6 であり、関連する幾つかの量を比較してまとめたのが表 4.1 である。ただし表において、 $T_c^{C_\alpha-A} - T_c^{C-C_\alpha}$  は  $\text{SmA}-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移と  $\text{Sm}-C^*-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移の転移点の温度差を、 $\Delta H(\text{Jmol}^{-1})$  は、 $\text{Sm}-C^*-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移に伴う転移エンタルピーを表している。C11、C11.04、C12 と  $n$  が大きくなるに従って、熱異常の温度範囲が広がっていることがわかる。また、 $n$  が大きくなるに従って、 $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の転移温度が  $\text{SmA}-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移温度に近づいている事も見てとれる。しかし、熱異常のピークの大きさは C11、C11.04、C12 のいずれもほとんど変わらない。従って、転移エンタルピーは C11 と C11.04 に対して C12 の方が大きいと考えられ、単純な超臨界挙動への移り変わりに加えて何らかの変化が伴っている可能性がある。 $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移におけるこの転移エンタルピーの差が  $\text{SmA}-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移のふるまいの違いに影響を及ぼしているのかも知れない。ちなみに、C12 の  $\text{SmA}-\text{Sm}-C_\alpha^*$  相転移のピークの高さは C11 の 1.5 倍程度である。

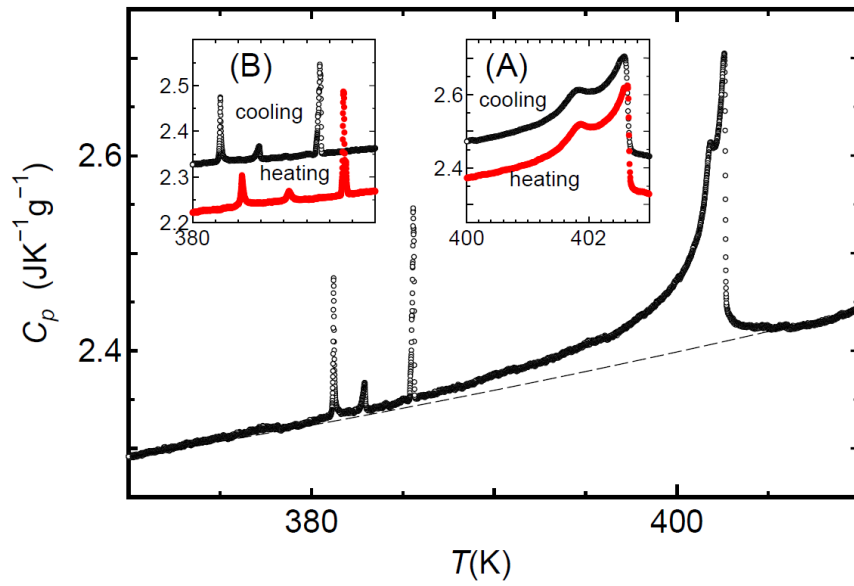


図 4.2: C12 の  $\text{Sm-A-Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI2}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  相転移付近の測定結果。挿入図 (A) は  $\text{Sm-A-Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の昇温時と降温時の比較、(B) は  $-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI2}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  相転移の昇温時と降温時の比較。破線はベースラインを示している。

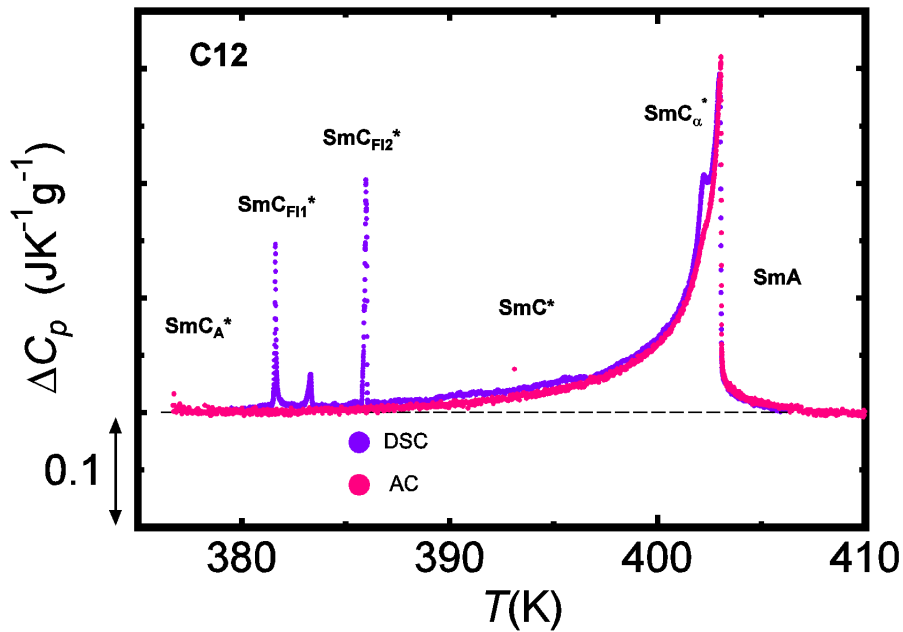


図 4.3: C12 の  $\text{Sm-A-Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI2}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  相転移付近の DSC (紫) と交流法 (赤) による測定結果の比較。交流法では  $\text{Sm-A-Sm-C}_\alpha^*$  以外のカイラル副次相転移による熱異常がほとんど検出されていない。破線はベースラインを示している。

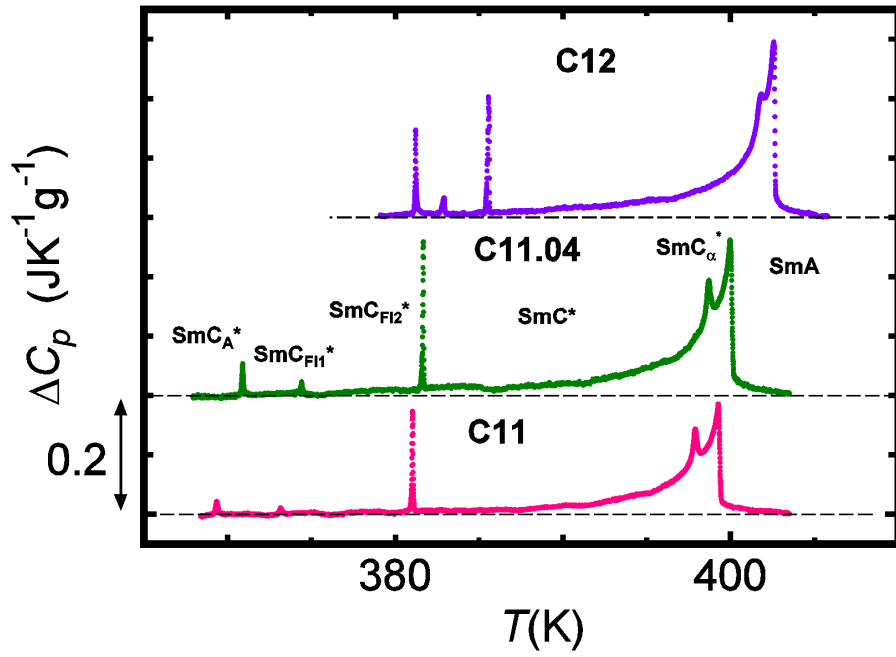


図 4.4: C11、C11.04、C12 の Sm-A-Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$ -Sm- $C_{FI2}^*$ -Sm- $C_{FI1}^*$ -Sm- $C_A^*$  相転移付近の降温過程における測定結果。破線はベースラインを示している。

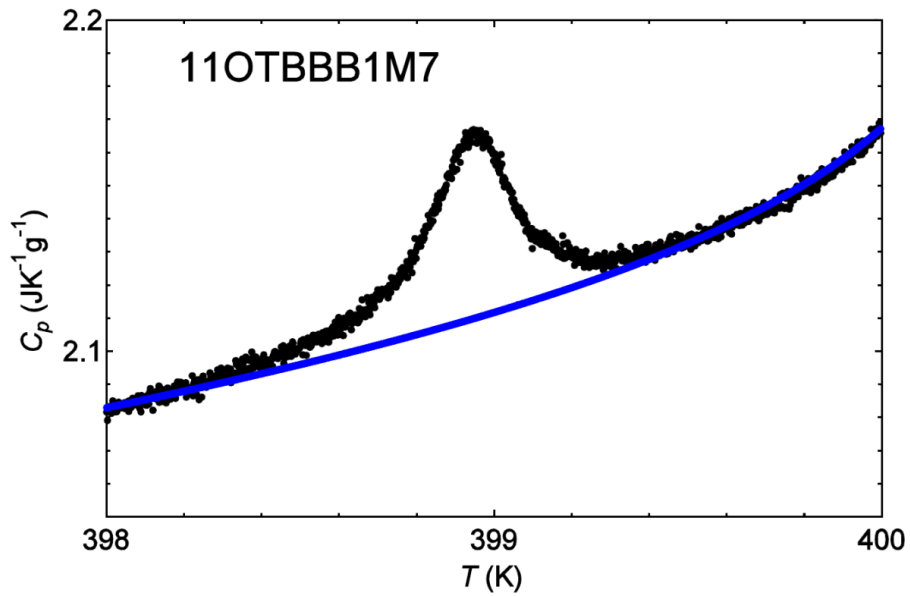


図 4.5: C11 において、Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移の熱異常部分を取り出すために用いたベースライン（青の実線）。

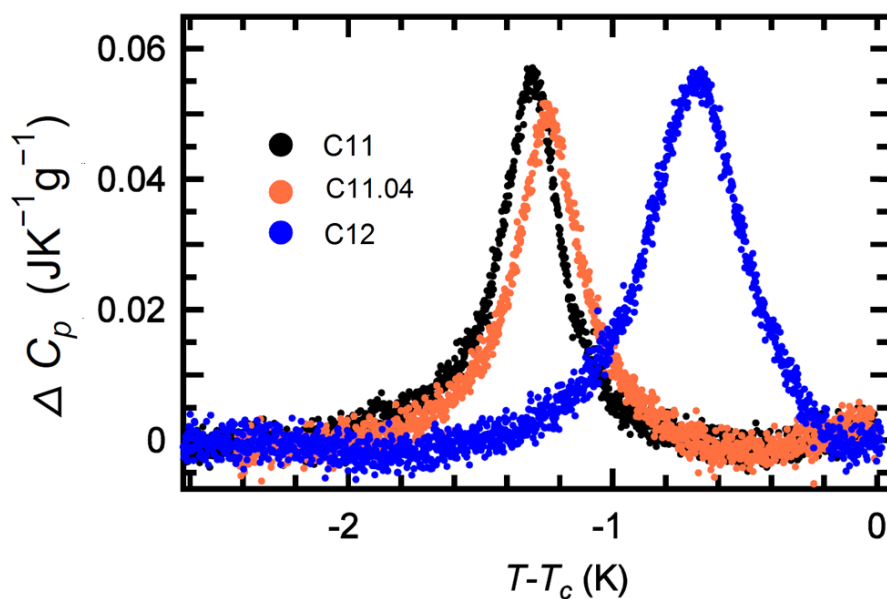


図 4.6: C11、C11.04、C12 における Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移の過剰熱容量。横軸は Sm-A-Sm- $C_\alpha^*$  相転移の転移点  $T_c$  を基準にしたときの温度を表す。

表 4.1: C11、C11.04、C12 における Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移に伴う諸量の比較。 $T_c^{C_\alpha-A}$ 、および  $T_c^{C-C_\alpha}$  はそれぞれ Sm- $C_\alpha^*$ -Sm-A 相転移、Sm- $C^*$ -Sm- $C_\alpha^*$  相転移温度であり、また  $\Delta C_p^{\text{peak}}$  は Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移における熱異常のピーク値を意味する。

試料名	$T_c^{C_\alpha-A} - T_c^{C-C_\alpha}$ (K)	$\Delta C_p^{\text{peak}}$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J mol <sup>-1</sup> )
C11	1.37	0.056	12.5
C11.04	1.36	0.052	11.5
C12	0.73	0.056	17.5

### 4.2.3 12OFBBB1M7 における測定結果

次に、別の光学的に純粋な系として本研究で測定を行なった 12OFBBB1M7 についての結果を述べる。図 4.7 は DSC による測定結果を昇温過程と降温過程を比較して示したものである。高温側から順に、Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$ -Sm- $C_{FI2}^*$ -Sm- $C_{FI1}^*$ -Sm- $C_A^*$  へと相転移している事に伴う熱異常が見られている。357K 付近に存在する Sm- $C^*$ -Sm- $C_{FI2}^*$  相転移と 354K 付近の Sm- $C_{FI2}^*$ -Sm- $C_{FI1}^*$  相転移、352K 付近の Sm- $C_{FI1}^*$ -Sm- $C_A^*$  相転移には、1K 程度の明瞭な熱履歴が観察される。これらの相転移については前駆的な振り舞いが観測されていない事も、転移の一次転移性を支持するものである。一方で、Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移においては降温過程と昇温過程で目立った違いが見られない。Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移を拡大したのが図 4.8 である。365K 付近に見られる  $\lambda$  型の異常が Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移によるものであり、364.3K 付近に見られるピークが Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移によるものである。Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移と Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移はいずれも昇温過程と降温過程における熱異常が一致しており、熱履歴を伴っていないことが分かる。

次に、いくつかの異なる周波数での AC 法の測定結果を DSC による結果と比較して図 4.9 に示す。AC 法での結果は超低周波領域で長時間かけて測定されたものであるため、わずかではあるが試料の劣化によって転移温度がやや低下する傾向が見られた。しかし相転移に伴う熱異常の様子そのものは変化していないと考えられるため、Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移が重なるように、データの温度軸をシフトして示した。二次転移である Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移については、AC 法と DSC による測定結果は、かなり良く一致している。細かく見ると DSC の結果の方が温度幅が広く、ピークが若干ラウンディングしているが、DSC の走査速度が 0.05K/min であるのに対して、AC 法の走査速度はそれより遅く、0.005K/min であるという違いの影響であると思われる。一方で、Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移においては、交流法と DSC の測定結果には顕著な違いがある。DSC では広い温度範囲にわたってブロードなピークが観察されるのに対し、交流周期が 20s と 80s での測定では熱異常が検出されていない。200s による測定では DSC で観察されたピークの半分程度の大きさを持った熱異常が検出されている。複数の交流周期による測定から、12OFBBB1M7 の Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移に伴う熱異常が周波数依存性を持ち、相転移が極めて遅い緩和を伴っていることが分かる。この事は、過去の熱測定で Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移において、AC 法では熱異常が観察されない原因として、交流周期よりも進行が遅い緩和の存在を挙げた推論を裏付けるものである。なお併せて強調すべき点として、Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移において加熱周波数に対して熱異常が変化の様子を直接捉えたのはこの例と、以下に述べる MHPOBC の例が初めてである。もっともこの 12OFBBB1M7 ではその周波数依存はそれほど明確ではないが、後に述べる MHPOBC ではその様子は極めて明瞭かつ顕著であることを前置きしておく。

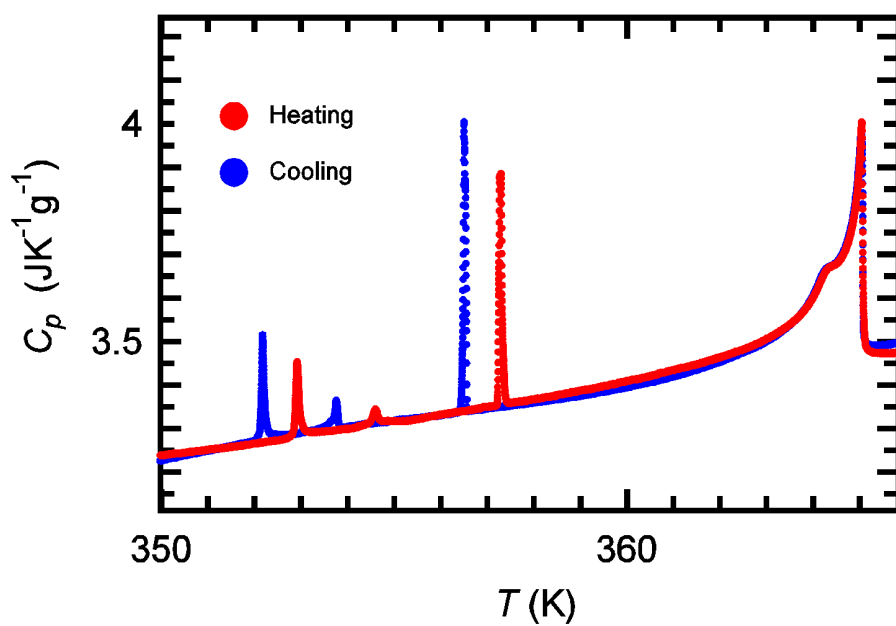


図 4.7: 高感度 DSC による 12OFBBB1M7 の Sm-A-Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$ -Sm- $C_{FI2}^*$ -Sm- $C_{FI1}^*$ -Sm- $C_A^*$  相転移付近の昇温時と降温時における測定結果。

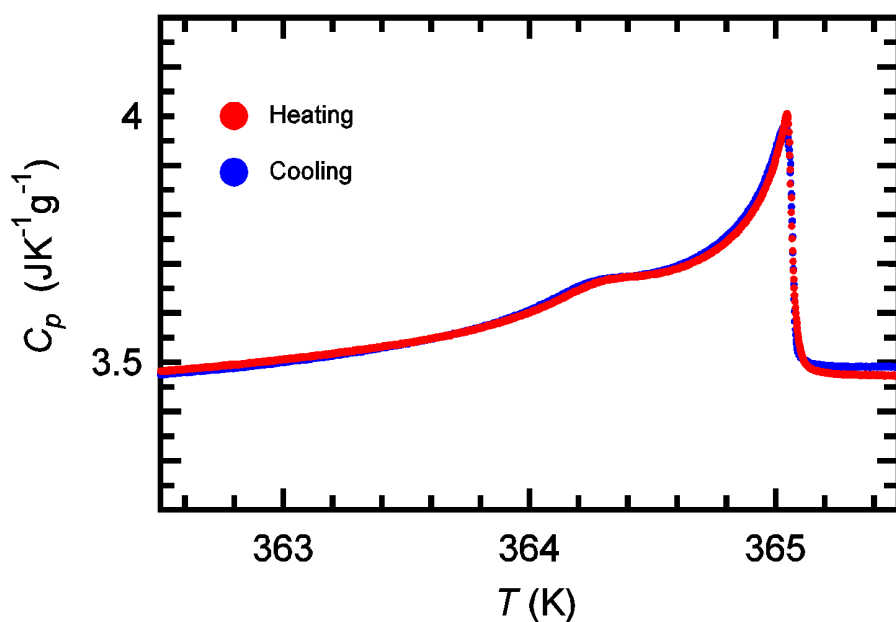


図 4.8: 高感度 DSC による 12OFBBB1M7 の Sm-A-Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移付近の昇温時と降温時の測定結果の比較。

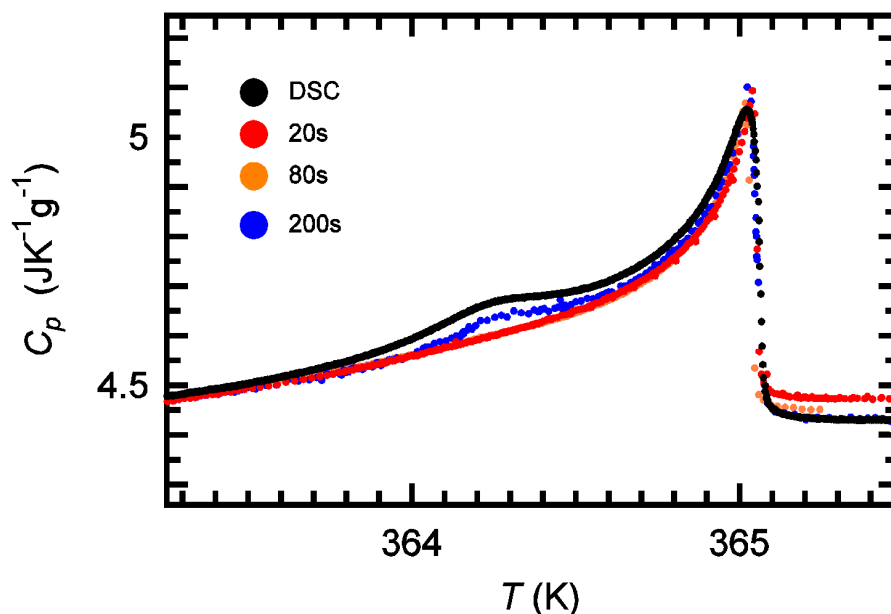


図 4.9: AC 法と DSC による 12OFBBB1M7 の Sm-A-Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移付近の熱容量の温度依存性。AC 法の結果は、いくつかの異なる交流加熱周期による測定結果である。交流周期の増加に従って Sm- $C_{\alpha}^*$ -Sm- $C^*$  相転移に伴う熱異常が大きく検出されている。

### 4.3 光学純度を変化させた系における測定結果

前節では光学的に純粋ないくつかの試料についての測定結果を紹介した。中でも  $C_n$  の系列における測定から、アルキル鎖の長さが変化することによって Sm- $C^*$ -Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移が一次転移から超臨界挙動へと移り変わる事が確認できた。従って、すでに本論文でも 1.6 節で言及した通り、アルキル鎖の長さがこの相転移の挙動を決定する「フィールド」としての役割を果たすと言える。ではアルキル鎖の長さは具体的にはどのような形で「フィールド」として振舞うのであろうか？液晶における反強誘電性の出現に関してはカイラリティが本質的な起源となっている。また、Sm- $C^*$ -Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移においてはらせん周期が秩序パラメータと直接関係している。カイラリティの強さはらせん構造の取りやすさに関係するため、アルキル鎖の長さを変える事がカイラリティを変化させ、その結果として Sm- $C^*$ -Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移の挙動を変化させると推論できる。この事から、カイラリティを系統的に変えて実験を行う事は Sm- $C^*$ -Sm- $C_{\alpha}^*$  相転移のより詳細な理解につながると考えられる。この節では、反強誘電性液晶 MHPOBC において系の光学純度を変化させる事によってカイラリティの強さを制御して行った実験について述べる。

#### 4.3.1 MHPOBC における測定結果

さまざまな光学純度の MHPOBC について、Sm-A 相から Sm- $C_A^*$  相までを含む広い温度範囲における降温過程での測定の結果を図 4.10 に示す。ここで  $X$  は S 体の光学異

性体の混合比であり、光学純度を表している。本研究では  $\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移に関して詳細な情報を得るため、 $X$  が大きい領域 (80%–100%) に特に重点をおいて測定を行った。 $X=100\%$  と  $97\%$  では相系列  $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  に対応した熱異常が観察されており、過去の結果と一致する [44]。 $X=95.5\%$  では  $\text{Sm-C}_{FI1}^*$  相が消失し、相系列は  $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*-\text{Sm-C}_{FI1}^*-\text{Sm-C}_A^*$  となる。 $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移と  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移以外の相転移では、 $X$  の値に依らず、顕著な熱履歴が観察され、ピークの形状も潜熱の存在を示すデルタ関数的な振る舞いであった。図 4.11 は、 $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移付近の測定結果を拡大して示したものである。 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に注目すると、 $X$  が減少するにつれて、鋭いピークから徐々にラウンディングを伴う異常へと移行していくことが分かる。 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移における熱履歴の  $X$  依存性をまとめると図 4.12 のようになる。熱履歴の大きさが光学純度に依存し、 $X$  が減少すると共に、熱履歴が小さくなる傾向が見られる。なお、熱履歴の減少に伴って  $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度範囲が狭くなっている事は  $C_n$  の測定で観察された結果と同様の挙動であり、興味深い。

$\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の様子をさらに詳しく調べるために、測定データから過剰熱容量を算出した結果が図 4.13 である。このとき、バックグラウンドは  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移から離れた領域を温度の多項式でフィッティングすることによって求めた。なお  $X=90\%$  では  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の温度範囲が  $\text{Sm-A}$  相に近いので、バックグラウンドの決定に若干の不確かさが存在する。図から分かるように、 $X$  の減少に従って熱異常の温度範囲が広がり、ピークがなだらかになっている。さらに図 4.14 には  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う過剰エンタルピーの温度変化を示す。 $X=97\%$  では転移点において急激なエンタルピー変化が観察され、強い一次転移性をもっていることが分かる。 $X$  の減少に従って転移点付近での変化が連続的になって行き、 $X=87\%$  では不連続性がほとんど見られない。これらのことを総合すると、 $X=87\%$  では超臨界挙動を示しており、臨界点はこの付近と  $X=90\%$  との間に存在すると考えられる。

以上のようにして、高感度 DSC による測定から、臨界点が存在する範囲を  $87\% < X < 90\%$  に限定できた。しかしながらさらに議論を進める前に、すでにその存在が予想されている遅い緩和の影響がどの程度であるかを確認する必要があると考えた。すなわち、今得られているデータが遅い緩和よりも十分小さな速度で測定されており、従って真の平衡状態における挙動を示しているのかどうかを知る必要がある。そこで、この付近における熱異常の周波数依存性を調べるために、 $X=89\%$  の試料について超低周波 AC 法による測定を行った。図 4.15 に、降温過程における AC 法と DSC による測定結果を比較して示した。なお、AC 法のデータの中で加熱周期 500s における測定精度が比較的低いのは、周波数が低いために熱浴の温度振動の影響をもっとも敏感に受けるからである。12OFBBB1M7 の場合と同様に、二次転移である  $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移については、AC 法と DSC による測定結果は、わずかに DSC の方が広い温度幅を持つとは言え、良く一致している。これ

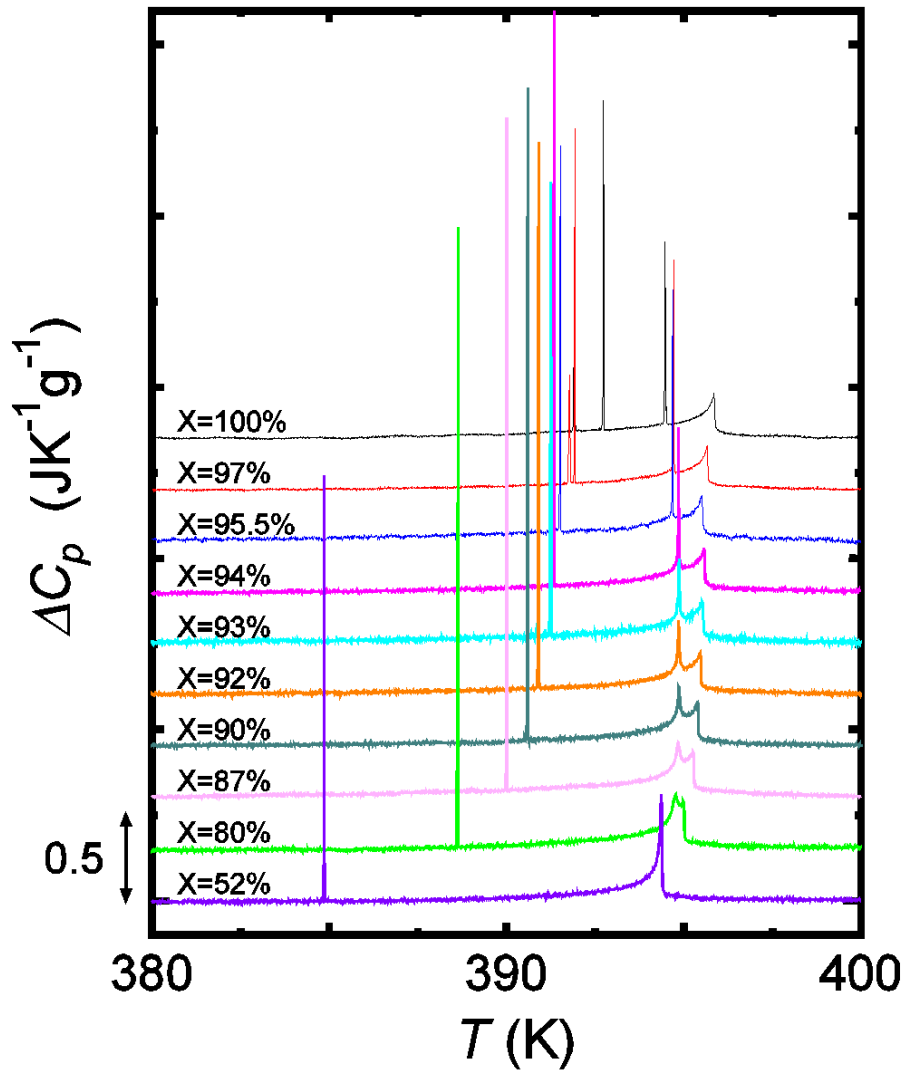


図 4.10: MHPOBC における  $\text{Sm-A}$  から  $\text{Sm-C}_A^*$  相までを含む温度領域での DSC による降温過程の測定結果。X は混合系における S 体の質量分率を表す。

は、 $0.02\text{K}/\text{min}$  という走査速度が実質上十分遅いものであり、この条件で試料内の温度が一様に保たれている事を示している。一方で、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移においては、AC 法と DSC の測定結果には顕著な違いがある。交流周期  $20\text{s}$  では、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う熱異常がほとんど観察されないのに対し、交流周期が短くなると共に熱異常が大きくなり、周期  $500\text{s}$  ではほぼ DSC と等しい大きさの熱異常が観察されている。従って交流周期が  $500\text{s}$  の時、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に追従できていることが分かる。なお以上の事実は、MHPOBC について臨界点に十分近いと考えられる試料について、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移において、12OFBBB1M7 と同様に、しかもこの場合にはいっそう鮮明に、極めて遅い緩和が存在する事が直接示されたという点で注目に値すると言える。

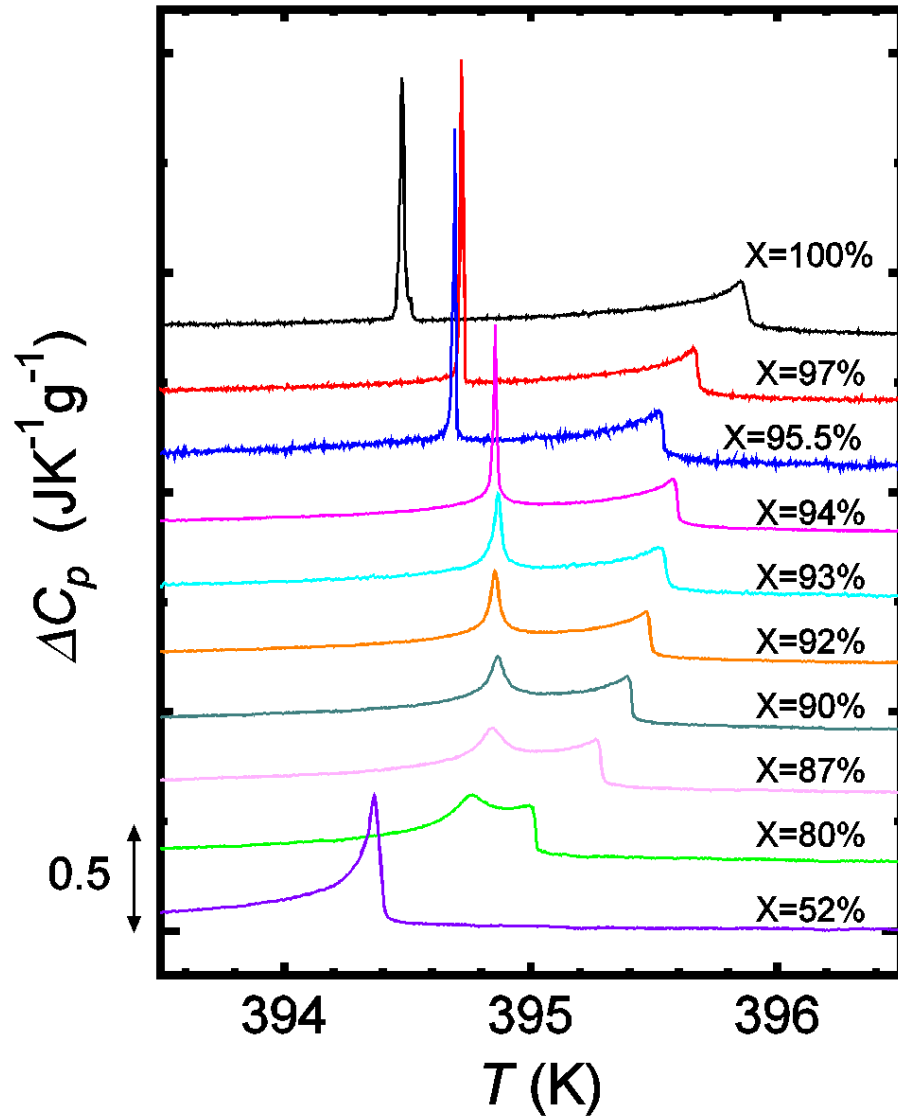


図 4.11: MHPOBC の Sm-A-Sm-C\*<sub>α</sub>-Sm-C\* 相転移付近の測定結果 (降温過程)。X は混合系における S 体の質量分率を表す。

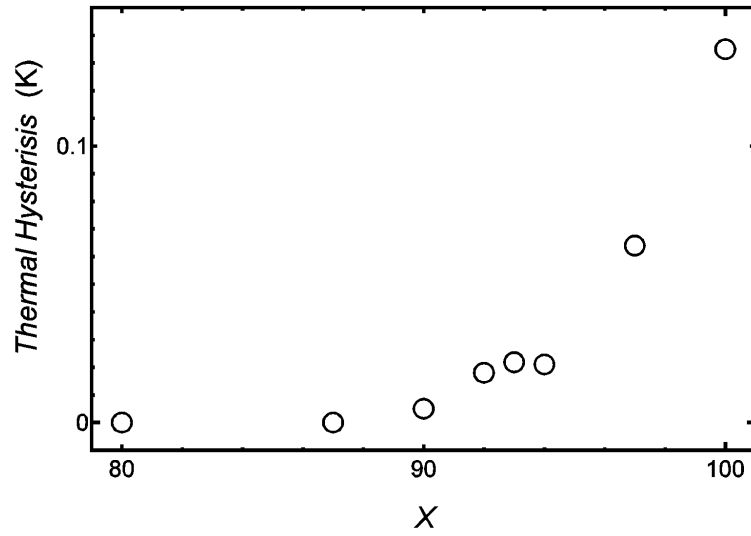


図 4.12: MHPOBC の  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う熱履歴の  $X$  依存性。  $X$  は混合系における S 体の質量分率を表している。  $X$  の減少に伴って顕著な熱履歴の減少が観察されており、  $X = 87\%$  では熱履歴は観察されていない。

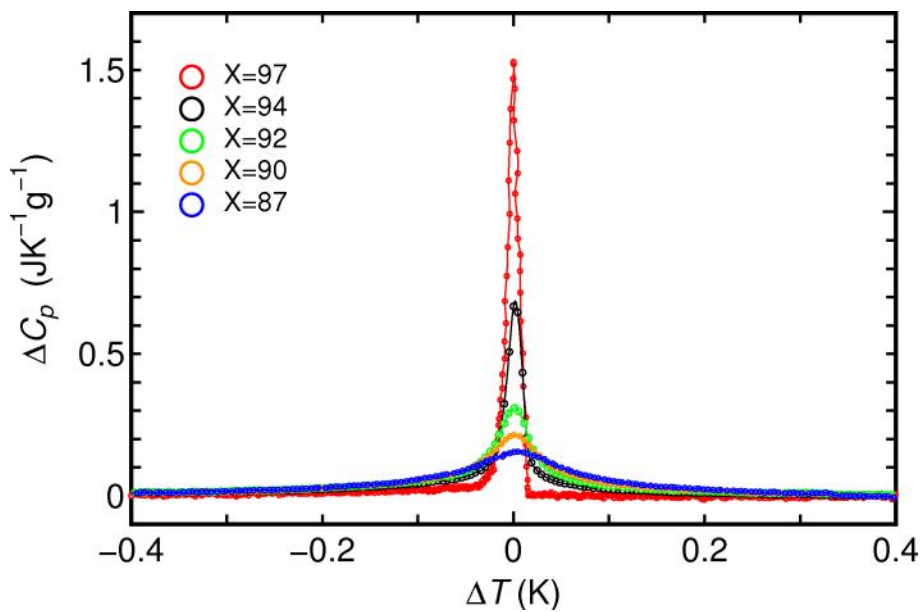


図 4.13: MHPOBC の  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の過剰熱容量の温度依存性。  $X$  は混合系における S 体の質量分率を表す。なお、  $\Delta T = T - T_c$  である。

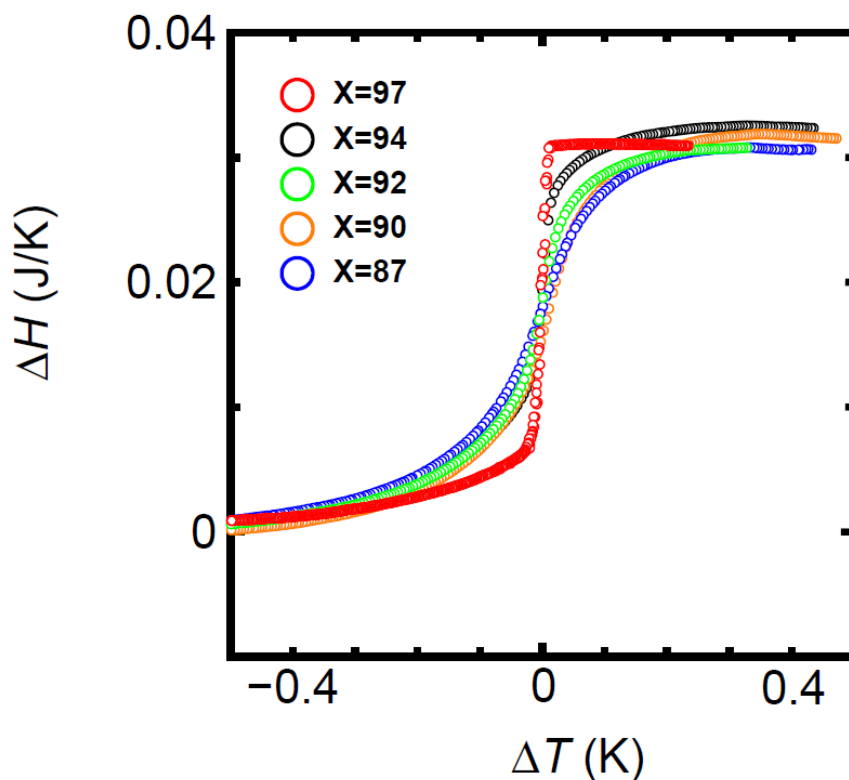


図 4.14: MHPOBC の  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の過剰エンタルピーの温度依存性。X は混合系における S 体の質量分率を表す。なお、 $\Delta T = T - T_c$  である。

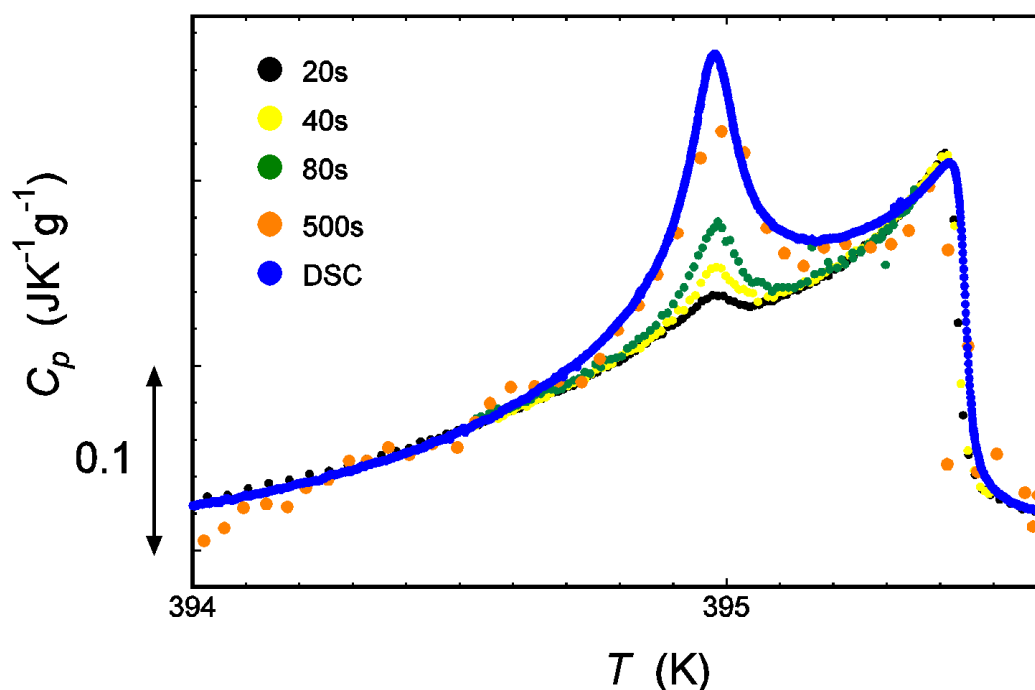


図 4.15: MHPOBC( $X=89\%$ ) における  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移の降温過程における交流法と DSC( $-0.02\text{K}/\text{min}$ ) の測定結果。AC 法については、いくつかの異なる交流加熱周期による測定結果を示した。交流周期の増加に従って  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う熱異常が大きく検出されている。

### 4.3.2 臨界挙動についてのデータ解析

前の小節で述べた測定結果から、 $X = 89\%$ における  $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移は潜熱を伴わず、臨界挙動にかなり近い振る舞いをしていると期待できる事、また DSC による測定では遅い緩和に対して十分追従している条件で測定がなされている事が分かった。従って  $X = 89\%$ の試料についての測定結果は  $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移における臨界挙動を示す貴重な結果であると言えるので、その様子を定量的にまた詳細に調べる解析を行った。臨界指数を決定するために用いた式は次の通りである。

$$\Delta C_p = A^{\pm}|t|^{-\alpha} + B \quad (4.1)$$

ただし  $t = (T - T_c)/T_c$  は換算温度、 $A^{\pm}$  は臨界振幅であり  $\pm$  は転移温度  $T_c$  の上下に対応する。また  $B$  は定数である。

4.3.1 節では MHPOBC の  $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移における過剰熱容量の見積もりのために、転移点から離れた領域の測定データを多項式でフィッティングすることによってバックグラウンドを求めた。しかしながら、ここで解析を行おうとしているような臨界点に近い試料においては、 $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移は  $\text{Sm}-A-\text{Sm}-C_{\alpha}^*$  相転移における前駆現象が見られる領域と温度範囲が重なっているため、4.3.1 節と同じ方法では、 $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移に伴う過剰熱容量を正確に決定することはできない。こうした困難を解決する方法として、 $\text{Sm}-A-\text{Sm}-C_{\alpha}^*$  相転移に伴う熱異常についての測定結果には周波数依存性が見られない事、一方で  $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の熱異常は短い交流加熱周期ではほとんど観察されない、という特徴を考え、 $\text{Sm}-A-\text{Sm}-C_{\alpha}^*$  相転移の熱異常のみが観察されていると考えられる交流周期が 20s での結果をバックグラウンドとして用い、その値を差し引いて、 $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の熱異常とした。

また、フィッティングでは転移点を挟んで高温側と低温側のデータが使用され、用いるデータの温度範囲は通常、可能であれば高温側と低温側で等しくとる。ここではその温度範囲を換算温度を用いて  $|t|_{\max}$  と書く。すなわち  $-|t|_{\max} < t < |t|_{\max}$  であるような温度範囲のデータを用いることになる。しかし今考えている  $\text{Sm}-C_{\alpha}^*-\text{Sm}-C^*$  相転移では高温側に  $\text{Sm}-A-\text{Sm}-C_{\alpha}^*$  相転移の型の熱異常が存在し、当然ながら  $\text{Sm}-A$  相のデータまでをフィッティング領域に含めることはできない。 $\text{Sm}-A$  相への相転移の位置に相当する換算温度は  $t = 0.00078$  であるので、それより大きな  $|t|_{\max}$  におけるフィットにおいては低温側の温度範囲を高温側よりも広くとって最小二乗法の計算を行った。また一般に、僅かであっても存在する試料中の不純物や不均一性のため、現実の測定においてはピークの頂上付近が多少なりともラウンディングした結果が得られる事が知られている。そのような領域内のデータは本来の値とは異なる挙動をしていると考えられ、フィッティングに際しては除外する必要がある。本研究の解析では文献 [49] に示されている方法によってこのような「ラウンディング領域」を決定した。この方法では、フィッティングにおいて除外する

領域、つまりマスクする領域を系統的に変化させ、それに伴う二乗残差  $\chi_\nu^2$  の変化を調べる。そしてマスクする領域を増やしても  $\chi_\nu^2$  の値がほぼ安定し、あまり変化しなくなるまでの範囲をラウンディング領域として決定する。図 4.16 はその例であり、式 (4-1) を用いてマスクする領域を変化させた場合の  $\chi_\nu^2$  と臨界指数  $\alpha$  の値をプロットしてある。マスクするデータ点数  $n$  が増加するにつれて  $\chi_\nu^2$  が減少していることが分かる。フィッティング領域を狭くしていけばいくほど  $\chi_\nu^2$  の値が小さくなるのはなかば当然ではあるが、今述べたような手順に沿って、ここでは、 $\chi_\nu^2$  に顕著な減少が見られなくなる値として  $n = 52$  を採用した。その結果、ラウンディング領域は、 $-8 \times 10^{-5} < t < 1.1 \times 10^{-4}$  となった。

このようにして決定したラウンディング領域を除外し、いくつかの  $|t|_{\max}$  についてフィッティングを行った結果を表 4.2 に示す。表から、フィッティングの範囲  $|t|_{\max}$  に対して残差  $\chi_\nu^2$  の値はあまり変化せず、全体としてよくフィッティングできている事がわかる。また、図 4.16 は  $|t|_{\max} = 0.015$  についてフィッティングによって得られた理論曲線をデータと比較したもので、良い一致が見られている。

続いて得られた臨界指数  $\alpha$  の値に注目しよう。 $\alpha$  の値はフィッティングの範囲にやや依存し、フィッティング領域が狭い方が小さめの値となっている。 $|t|_{\max} = 0.005$  の場合の  $\alpha$  の値 0.204 は、三次元イジングモデルから理論的に予想されている値  $\alpha = 0.11$  に近い値である [50]。しかし、同じく理論によって与えられるその場合の臨界振幅比は  $A^-/A^+ = 1.85$  であるため [51]、今考えている臨界挙動が三次元イジングモデルに属している可能性は少ないと考えられる。

ランダウ型の自由エネルギーによって記述される平均場理論によると、臨界点において予想される値は臨界指数  $\alpha = 2/3$ 、臨界振幅比  $A^-/A^+ = 1$  である (この点を明確に述べた文献は著者の知る限りでは見当たらないが、文献 [52] に一部示されており、少しの計算をさらに行えばこれらの結果を得ることができる)。今回の MHPOBC における解析結果では、臨界振幅比については平均場理論における  $A^-/A^+ = 1$  に近いということが出来る。しかし臨界指数の値は  $\alpha = 0.20-0.37$  であり、このランダウ理論の結果からはやや離れた値をもっていると思われる。

関連して注目すべき点として、やはり臨界点に近いと考えられる LN36 でも、本研究と同じ解析法によって得られた結果は、 $\alpha = 0.157-0.366$ ,  $A^-/A^+ = 1.059-1.157$  であり [53]、今回の MHPOBC ( $X = 89\%$ ) における結果とおおむね一致する。なお、実験条件の関係からフィッティングは行えなかったものの、C11.04 の  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う熱異常の形は左右対称に近く、臨界振幅比は 1 に近いと予想される。こうした事実は、今考えている臨界挙動について  $\alpha \sim 0.2-0.4$ ,  $A^-/A^+ \sim 1$  がかなり信頼できる値であることを強く示唆している。しかしながら、この結果に一致するユニバーサリティクラスが見当たらないのも事実である。

Défontaines と Prost は層状構造をもつ系における臨界点の性質について論じた [23]。その中で彼らは、層構造を持ち、対称性の変化を伴わない臨界点において、新しいユニバーサリティクラスが存在することを理論的に予測しているが、カイラル Sm-C-カイラル Sm-C 相転移、Sm-A-Sm-A 相転移、Sm-C-Sm-I 相転移、Sm-C-Sm-F 相転移における臨界点がそうした場合には含まれるとしている。一方で現在までの所、この範疇に含まれる系についての実験による研究は限られている。その一つである Sm-C-Sm-I 臨界点に関しての 8SI + 8OSI 混合系についての測定は平均場挙動を示す結果となった [31]。今回の Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移はこの場合に属していると期待されるが、平均場挙動では説明できない新しい臨界挙動が出現している可能性があり、極めて興味深いものと言う事ができる。熱測定以外の測定によって、他の臨界指数を決定する試みが是非望まれる。一方、理論の側からも、現在の所、臨界指数の理論による推定はまだ大まかなものであり、更なる理論的研究も必要と考えられる。

#### 4.4 議論、および4章のまとめ

前節ですでに MHPOBC における臨界挙動の解析の結果について一通り詳しく述べたが、この章の最後にあたり、得られた測定結果全体に関して要約し、さらにいくつかの議論を行うことにする。測定結果から、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移以外のカイラル Sm-C 相の間の転移は、試料の種類によらず、常に一次転移であることがわかった。加えて、いずれも明確な熱履歴を持つことと、また熱揺らぎに由来する前駆的な挙動を示さない、デルタ関数的なピークであるという特徴も明らかになった。一方で、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移は試料の種類によって相転移の振る舞いが異なり、デルタ関数的な熱異常である場合もあれば、前駆的なふるまいを示す熱異常が観察される場合もあった。また、臨界挙動、超臨界挙動を示す試料においては、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移に伴って極めて遅い緩和が存在することが超低周波交流法による測定によって明らかになった。このとき、臨界点に近い混合比における MHPOBC では周波数の変化に比例して観察される熱異常は大きくなった。それに対して、12OFBBB1M7 では 20s と 80s では Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移に伴う熱異常が観察されなかったのに対して、200s 周期では明瞭な熱異常が観察された。このように、交流周波数に対する熱異常の変化が異なるため、臨界挙動から超臨界挙動へと移り変わるに従って、相転移の緩和の挙動も変化している可能性が考えられるがそれ以上の情報は得られていない。

ここで、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移以外のカイラル副次相転移と、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移において異なる相転移挙動が観察された原因について考察しよう。まず、Sm-C<sub>α</sub>\*-Sm-C\* 相転移以外の相転移が一次転移であることは、対称性に関する議論から理解できる。ランダウによって論じられているように [54]、二次の相転移においては、低い対称性を持つ相

の対称群は、高い相の対称群に対して部分群になっていなくてはならない。この条件は、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移以外のカイラル副次相転移に対して成り立たないため、これらの相転移は、一次転移となる。別の表現をすれば、これらの相転移は揺らぎによって引き起こされる小さな構造変化を伴ってある相から別の相へと移り変わることは不可能であると言うこともできる。また、このような推論によって、カイラル副次相転移が  $10\text{J/mol}$  程度と極めて小さい潜熱しかもたないことと、明確な熱履歴をもつことも矛盾なく説明できる [55]。

一方で、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う挙動の差異は、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度幅と相関があり、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度幅が十分広い場合には、他のカイラル  $\text{Sm-C}$  相転移におけるのと比較的似たデルタ関数的なピークを示す。加えて、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度幅が狭いときには、 $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移に伴う前駆的な熱異常に  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う熱異常が重なっている様子が観察された。このことは  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移に伴う揺らぎと共存する形で  $\text{Sm-A}$  相への転移に関連した揺らぎが存在し、両者が互いに影響しあっていることを示唆している。 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度幅が比較的広いときには、 $\text{Sm-A}$  相に関連した熱揺らぎは  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移付近ではそれほど成長していないのでその影響は小さく、他のカイラル副次相転移と同じように、熱異常はデルタ関数的なピークとなり、一方で、 $\text{Sm-C}_\alpha^*$  相の温度幅が狭く、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移が  $\text{Sm-A}$  相に比較的近いときには、分子の揺らぎが大きくなり、熱異常が前駆的なふるまいを示すのだと理解できる。このような状況は、 $\text{N}-\text{Sm-A}$  相転移において、ネマティック相の秩序パラメータとスメクティック相の秩序パラメータが結合しているため、ネマティック相の温度幅の変化によって相転移が一次転移から二次転移へと移り変わることと類似している [56]。また、 $\text{Sm-A}-\text{Sm-C}_\alpha^*$  相転移の転移エンタルピーが小さな転移ほど、一次転移性が強いという結果も、以上の推論を支持するものと考えられる。

今回得られた知見は、カイラル副次相転移における相互作用の種類について議論を行う上で参考になるものでもある。現在のカイラル副次相転移の理論には様々なものがあるが、分子の短距離相互作用に基づく現象論 [57] とスメクティック層構造の揺らぎが長距離相互作用としてはたらくと考えられる Hamaneh と Taylor によるモデルが代表的である [58]。短距離秩序と長距離秩序が競合する場合、短距離相互作用によって誘起された局所状態は、長距離相互作用を阻害することが主張されている [59]。したがって、カイラル  $\text{Sm-C}$  相転移の場合においても、短距離相互作用が大きな役割を示している可能性が考えられる。当然ながら、長距離の相互作用が関与していないと結論付けることはできず、これらの問題を明らかにするために、他の異なるアプローチが是非望まれるところである。

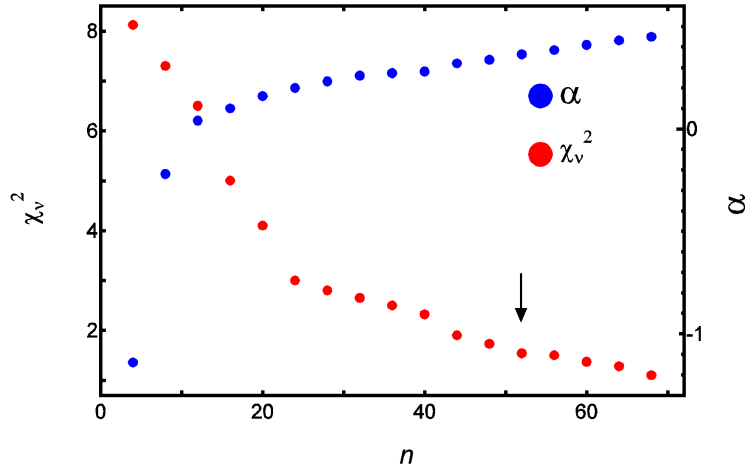


図 4.16:  $X = 89\%$ において式 ( 4-1 ) を用いた場合の転移点近傍での  $\chi_v^2$  と臨界指数  $\alpha$  の変化。  $n$  はマスクされたデータ点数を表す。矢印で示されている位置に対応するデータ点数が決定されたラウンディング領域である。

表 4.2:  $X = 89\%$ における  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の式 ( 4-1 ) による解析結果。

$ t _{\max}$	$\alpha$	$T_c$	$A^+$	$A^-/A^+$	$B$	$\chi_v^2$
0.0005	0.204	394.977	0.101	1.059	-0.3354	1.00
0.001	0.323	394.977	0.062	1.095	-0.2142	1.07
0.0015	0.375	394.978	0.037	1.157	-0.2211	1.21

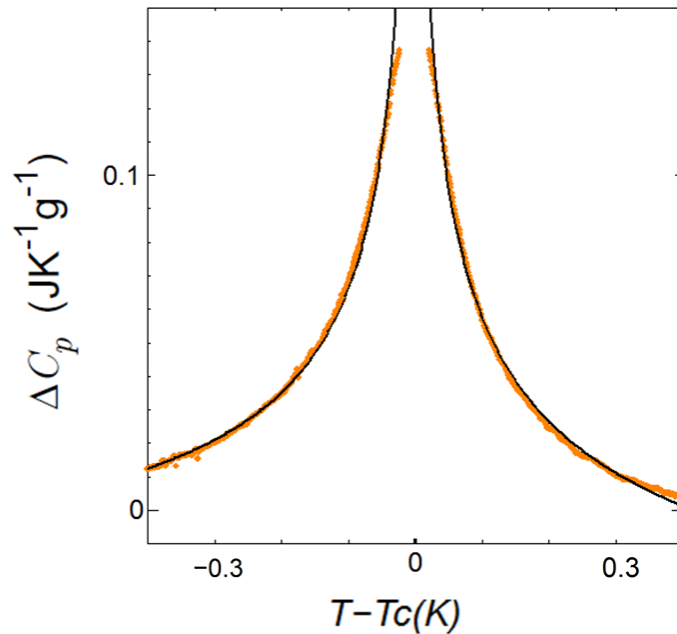


図 4.17:  $X = 89\%$ における  $\text{Sm}-C_\alpha^*-\text{Sm}-C^*$  相転移の解析結果。実線は式 ( 4-1 ) によるフィッティング ( $|t|_{\max} = 0.015$ ) を表す。

## 第5章 まとめ

本論文では、まず1章で相転移についての序論の後に、液晶とその相転移について述べ、特に強誘電性、反強誘電性の発現とそれに伴う現象について紹介した。反強誘電性液晶においては多彩な相転移挙動が見られ、物性物理学の基礎的な研究対象として奥深い可能性をもつ事について述べた。そのような研究対象についての実験の側からのアプローチにおいて、熱測定が果たす重要な役割が期待される一方で、液晶相転移におけるいくつかの特徴、すなわち、多くの場合に一次転移であること、熱異常が全般的に僅かであること等のため、既存の熱測定手法・装置では不十分であり、それが高感度 DSC 装置の製作の動機付けとなった事を述べた。

本論文の2章では液晶の研究に用いられてきた主な熱測定法について、それぞれの特徴、長所、短所について述べ、中でも本研究で測定に用いている DSC および交流法についてはやや詳しく紹介した。

続く3章では今回行った DSC 装置の改良について述べた。我々の研究グループは早くから上述のような状況を認識し、継続的に DSC 装置の改良を行って来た。3章の冒頭でも述べたように、そうした努力は大きく分けて、本論文の著者がそのグループの一員として参加していた時期と、グループの中心となって改良を行なった時期とに分けることができた。前者の段階でもすでに市販の DSC 装置を感度の点で十分に凌ぐ装置を作成することができており、論文中ではそれを「初期」高感度 DSC 装置と呼んだ。後者の時期に行われた、「初期」高感度装置をさらに改良する「高感度 DSC 装置」の製作について、3章の3.3節以下で詳しく紹介した。具体的には、高い温度分解能とナノワットオーダーの感度を持つ装置を熱電温度センサーやセル構造を改良することによって製作し、高感度と低緩和時間を両立させることに成功した。また、校正方法の改良によって、より高い確度を実現した。さらに、こうした改良によって、一次転移における潜熱を正確に評価し、相転移の臨界的性質も定量的な解析を可能とする高い精度で測定することが可能となったことを述べ、具体的な測定例のいくつかを簡潔に紹介した。

本論文の4章では、製作した高感度 DSC を用い、さらに超低周波交流法を併用して、いくつかの反強誘電性液晶に対して行った測定について述べた。測定の結果全般に共通な点として、 $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移以外のカイラル副次相転移は、熱揺らぎの影響がほとんど見られない一次転移である事が見出された。この点是对称性に基づくランダウ的理論考察から理解できる事を述べた。一方で  $\text{Sm-C}_\alpha^*-\text{Sm-C}^*$  相転移は試料によって性質が異なる

り、 $Sm-C^*_\alpha$  相の温度幅が広い時には一次転移、狭いときには連続的な挙動を示す様子が観察された。このような相転移挙動の変化は、 $Sm-C^*_\alpha-Sm-C^*$  相転移が、 $Sm-A$  相への転移に伴う揺らぎが共存する中で起きているという事情によると考えることができた。

MHPOBC において光学純度を系統的に変化させての測定からはとりわけ興味深い情報が得られた。すなわち、光学純度を変化させた系においては、 $Sm-C^*_\alpha-Sm-C^*$  相転移に対してカイラリティが実効的な外場として働いている様子が観察された。この事を利用して、臨界点に十分近いと考えられる混合物を特定することができた。一方で、際立った点の一つとして、高感度 DSC 装置の使用により、以前は困難であった臨界指数の定量的な評価が可能となった。そのため、臨界点と考えられる試料の測定結果について定量的な解析を行うことができた。解析の結果得られた比熱の臨界指数  $\alpha$  および臨界振幅比の値は、平均場理論を含めて、現在知られているいずれのユニバーサリティクラスにおけるものとも一致しないものであった。層状構造をもつ液晶が発現する臨界挙動が新しいユニバーサリティクラスに属する事が理論的に予測されている。今回我々が測定・解析を行なった上記の臨界点はそれに対応するものであると考えられ、熱測定以外の実験的研究や、臨界指数のより詳細な評価を初めとする理論的研究が強く望まれる。

以上のような研究結果は、今回我々が製作した、十分に性能を有する高感度 DSC を用いて初めて測定・検出、また解析することが可能となったものであり、装置の高感度化が果たした役割が大きい事を示している。今後さらに関連する他の液晶系について用いて得られる成果への期待も大きい。

## 参考文献

- [1] 西森 秀稔, 相転移・臨界現象の統計物理学. 培風館, (2005).
- [2] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Principles of condensed matter physics. Cambridge University Press, (1995).
- [3] J. Thoen, G. Cordoyiannis, and C. Glorieux, *Liq. Cryst.*, **36**, 669 (2009), "Investigations of phase transitions in liquid crystals by means of adiabatic scanning calorimetry."
- [4] W. McMillan, *Phys. Rev. A*, **6**, 936 (1972), "X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate."
- [5] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys. Lettres*, **36**, 69 (1975), "Ferroelectric liquid crystals."
- [6] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Third Edition. Butterworth-Heinemann, §140, "Nematic and cholesteric liquid crystals."
- [7] L. Hirst, S. Watson, H. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, R. Pindak, J. Pitney, A. Cady, P. Johnson, C. C. Huang, A. M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, W. Caliebe, A. Seed, M. Herbert, J. Goodby, and M. Hird, *Phys. Rev. E*, **65**, 041705 (2002), "Interlayer structures of the chiral smectic liquid crystal phases revealed by resonant x-ray scattering."
- [8] H. Takezoe and A. Fukuda, *固体物理*, **29**, 393 (1994), "液晶における反強誘電相の出現と逐次相転移."
- [9] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 729 (1988), "Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC."
- [10] H. Takezoe, E. Gorecka, and M. Čepič, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 897 (2010), "Antiferroelectric liquid crystals: Interplay of simplicity and complexity."
- [11] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996).

- [12] H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 597 (2006), "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World."
- [13] L. E. Hough, H. T. Jung, D. Kruerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Korblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **325**, 456 (2009), "Helical nanofilament phases."
- [14] D. Chen, J. E. MacLennan, R. Shao, D. K. Yoon, H. Wang, E. Korblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12656 (2011), "Chirality-Preserving Growth of Helical Filaments in the B4 Phase of Bent-Core Liquid Crystals."
- [15] T. Otani, F. Araoka, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12368 (2009), "Enhanced optical activity by achiral rod-like molecules nanosegregated in the B4 structure of achiral bent-core molecules."
- [16] Y. Sasaki, H. Nagayama, F. Araoka, H. Yao, H. Takezoe, and K. Ema, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 237802 (2011), "Distinctive Thermal Behavior and Nanoscale Phase Separation in the Heterogeneous Liquid-Crystal B4 Matrix of Bent-Core Molecules."
- [17] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, **1**, 64 (2002), "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases."
- [18] S. Taushanoff, K. Van Le, J. Williams, R. J. Twieg, B. K. Sadashiva, H. Takezoe, and A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5893 (2010), "Stable amorphous blue phase of bent-core nematic liquid crystals doped with a chiral material."
- [19] S. Meiboom, J. Sethna, P. Anderson, and W. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1213 (1981), "Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals."
- [20] P. J. Wojtowicz and P. Sheng, *Phys. Lett. A*, **48**, 235 (1974), "Critical point in the magnetic field-temperature phase diagram of nematic liquid crystals."
- [21] K. Takekoshi, K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 197801 (2006), "Appearance of a Liquid Crystalline Nematic-Isotropic Critical Point in a Mixture System of Rod- and Bent-Shaped Molecules."
- [22] Z. Liu, S. Wang, B. McCoy, A. Cady, R. Pindak, W. Caliebe, K. Takekoshi, K. Ema, H. Nguyen, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E*, **74**, 030702 (2006), "Smectic- $C^*_\alpha$ -smectic- $C^*$  phase transition and critical point in binary mixtures."

- [23] A. Defontaine and J. Prost, Phys. Rev. E, **47**, 1184 (1993), "Critical points in layered systems."
- [24] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe, J. Mater. Chem., **4**, 997 (1994), "Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals."
- [25] P. Mach, R. Pindak, A. -M. Levelut, P. Barois, H. Nguyen, C. C. Huang, and L. Furenlid, Phys. Rev. Lett., **81**, 1015 (1998), "Structural Characterization of Various Chiral Smectic-C Phases by Resonant X-Ray Scattering."
- [26] C. S. P. Tripathi, J. Leys, P. Losada-Pérez, K. Lava, K. Binnemans, C. Glorieux, and J. Thoen, Liq. Cryst., **40**, 329 (2013), "Adiabatic scanning calorimetry study of ionic liquid crystals with highly ordered crystal smectic phases."
- [27] Mettler toredo, Datasheet.
- [28] K. Ema, J. Watanabe, A. Takagi, and H. Yao, Phys. Rev. E, **52**, 1216 (1995), "Critical behavior of heat capacity at the smectic- $C_{\alpha}^*$ -smectic- $A$  transition of the antiferroelectric liquid crystal methylheptyloxycarbonylphenyl octyloxybiphenyl."
- [29] S. C. Mraw, Rev. Sci. Instrum., **53**, 228 (1982), "Mathematical treatment of heat flow in differential scanning calorimetry and differential thermal analysis instruments."
- [30] P. F. Sullivan and G. Seidel, Phys. Rev., **173**, 679 (1968), "Steady-State, ac-Temperature Calorimetry."
- [31] H. Yao, T. Chan, and C. W. Garland, Phys. Rev. E, **51**, 4585 (1995), "Smectic-C-smectic-I critical point in a liquid crystal mixture: Static and dynamic thermal behavior."
- [32] H. Yao, H. Nagano, Y. Kawase, and K. Ema, Biochim. Biophys. Acta, **1212**, 73 (1994), "Slow relaxation process in the main transition of phosphatidylcholines studied with heat capacity spectroscopy. I. Multilamellar vesicles."
- [33] O. Lopez Mayorga and E. Freire, Biophys. Chem., **27**, 87 (1987), "Dynamic analysis of differential scanning calorimetry data."
- [34] Micropelt, Datasheet.
- [35] H. W. Godbee and W. T. Ziegler, J. Appl. Phys., **37**, 40 (1966), "Thermal Conductivities of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub> Powders to 850°C. I. Experimental."

- [36] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, and N. Bureau, J. Res. Natl. Bur. Stand.(1934)., **87**, 159 (1982), "Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) from 10 to 2250 K."
- [37] S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, J. Therm. Anal. Calorim., **79**, 605 (2005), "Nnano-watt stabilized DSC and its applications."
- [38] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, and K. Makita, J. Appl. Phys., **93**, 368 (2003), "Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit."
- [39] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, Proc. Phys. Soc. Sect. B, **203**, 2 (1956), "The Thermal Conductivity of Bismuth Telluride."
- [40] Y. Boling and J. Jiaodong, Thermochim. Acta, **137**, 307 (1989), "Interpretation of DSC curves of the indium melting process and determination of the thermal resistance R, thermal time constant RCS and least."
- [41] Elementsix, Datasheet.
- [42] A. Zep, S. Aya, K. Aihara, K. Ema, D. Pocięcha, K. Madrak, P. Bernatowicz, H. Takezoe, and E. Gorecka, J. Mater. Chem. C, **1**, 46 (2013), "Multiple nematic phases observed in chiral mesogenic dimers."
- [43] K. Ema, M. Ogawa, A. Takagi, and H. Yao, Phys. Rev. E, **54**, R25 (1996), "Crossover from XY critical to tricritical behavior of heat capacity at the smectic-A–chiral-smectic-C liquid-crystal transition."
- [44] E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Čepič, B. Žekš, and R. Dabrowski, Phys. Rev. E, **65**, 061703 (2002), "Enantiomeric excess dependence of the phase diagram of antiferroelectric liquid crystals."
- [45] K. Hiraoka, A. Taguchi, and Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L103 (1990), "Observation of three subphases in smectic C\* of MHPOBC by dielectric measurements."
- [46] Y. Takanishi and K. Hiraoka, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2023 (1991), "Stability of Antiferroelectricity and Causes for its Appearance in Sm-C and Sm-C Phases of a Chiral Smectic Liquid Crystal, MHPOBC."
- [47] T. Nakai and H. Fujimori, D. Kuwahara, S. Miyajima, J. Phys. Chem. B, **103**, 417 (1999), "Complete assignment of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and determination of orientational order parameter for antiferroelectric liquid-crystalline MHPOBC."

- [48] K. Ema, M. Kanai, H. Yao, Y. Takanishi, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, **61**, 1585 (2000), "Effect of optical purity on the critical heat capacity at the smectic-A-(chiral)-smectic-C transition in an antiferroelectric liquid crystal."
- [49] H. Haga, A. Onodera, Y. Shiozaki, K. Ema, and H. Sakata, *J. Phys. Soc. Japan*, **64**, 822 (1995), "Three Dimensional XY Critical Behavior of Heat Capacity at Normal-Incommensurate Phase Transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ."
- [50] C. Bagnuls and C. Bervillier, *Phys. Rev. B*, **32**, 7209 (1985), "Nonasymptotic critical behavior from field theory at  $d = 3$ : The disordered-phase case."
- [51] C. Bagnuls, C. Bervillier, D. I. Meiron, and B. G. Nickel, *Phys. Rev. B*, **35**, 3585 (1987), "Nonasymptotic critical behavior from field theory at  $d = 3$ : II. The ordered-phase case."
- [52] J. Grindlay, *An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity*. Pergamon Press, 1970, pp.205–208.
- [53] Y. Sasaki, K. Aihara, K. Ema, H. Yao, and C. C. Huang, *Ferroelectrics*, **395**, 60 (2010), "Critical Behavior at the  $\text{Sm-C}'_\alpha$ - $\text{Sm-C}^*$  Phase Transition Studied by High Sensitivity DSC."
- [54] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Third Edition. Butterworth-Heinemann, §145, "Change in symmetry in a phase transition of the second kind."
- [55] Y. Sasaki, K. V. Le, S. Aya, M. Isobe, H. Yao, C. C. Huang, H. Takezoe, and K. Ema, *Phys. Rev. E*, **86**, 061704 (2012), "High-resolution calorimetric study of phase transitions in chiral smectic-C liquid crystalline phases."
- [56] W. McMillan, *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971), "Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals."
- [57] K. Susman, B. Žekš, and M. Čepiš, *Phys. Rev. E*, **81**, 031701 (2010), "Theoretical analysis of continuous pitch evolution and reversed phase sequence in antiferroelectric liquid crystals."
- [58] M. Hamaneh and P. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 167801 (2004), "Long-range inter-layer interactions in ferroelectric liquid crystals."
- [59] H. Shintani and H. Tanaka, *Nat. Phys.*, **2**, 200 (2006), "Frustration on the way to crystallization in glass."

# 業績リスト

## 投稿論文

1. A. Zep, S. Aya, K. Aihara, K. Ema, D. Pocięcha, K. Madrak, P. Bernatowicz, H. Takezoe, and E. Gorecka, J. Mater. Chem. C, **1**, 46 (2013), "Multiple nematic phases observed in chiral mesogenic dimers."
2. K. Aihara, Y. Sasaki, and K. Ema, Liq. Cryst., **40**, 1373 (2013), "High-resolution calorimetric study of critical behaviour at the smectic- $C^*$ -smectic- $C_\alpha^*$  phase transition."

## 会議報告 (査読付き)

1. Y. Sasaki, K. Aihara, K. Ema, H. Yao, and C. C. Huang, Ferroelectrics, **395**, 60 (2010), "Critical Behavior at the Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  Phase Transition Studied by High Sensitivity DSC."
2. K. Aihara, K. V. Le, M. Isobe, Y. Sasaki, J. Mieczkowski, H. Takezoe, and K. Ema, Ferroelectrics, **431**, 1 (2012), "Blue Phase III-Isotropic Phase Transition in a Bent-Core Liquid Crystal with Chiral Dopant."

## 解説

1. 佐々木 裕司、相原 賢治、八尾 晴彦、江間 健司, 「高感度 DSC のサーモトロピック液晶材料研究への応用」, 熱測定, **40**, 71 (2013).

## 口頭発表

1. 相原 賢治、佐々木 裕司、八尾 晴彦、江間 健司, 「高感度 DSC による Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移の研究」, 液晶討論会, 東京, 2009 年.
2. 相原 賢治、武田 航、佐々木 裕司、江間 健司. 「Sm- $C_\alpha^*$ -Sm- $C^*$  相転移における超低周波交流法による熱測定」, 液晶討論会, 東京, 2012 年.

## ポスター発表

1. 相原 賢治, 佐々木 裕司, 八尾 晴彦, 江間 健司, 「屈曲型-棒状液晶混合系における等方-B4 相転移の高感度 DSC 測定」, 日本液晶学会討論会 2011 年, 東京.
2. 磯部 真理子, 相原 賢治, レバンコア, 佐々木 裕司, 竹添 秀男, 江間 健司, 「屈曲型液晶混合系における BPIII-isotropic 相転移の熱測定による研究」, 日本液晶学会討論会, 2011 年, 東京.
3. 白壁 和彦, 謝 暁晨, 相原 賢治, 佐々木 裕司, 竹添 秀男, 江間 健司, 「液晶-アエロジル混合系における相転移の高精度熱測定による研究」, 日本液晶学会討論会, 2011 年, 東京.
4. 白壁 和彦, 相原 賢治, 謝 暁晨, 竹添 秀男, 江間 健司, 「交流法比熱測定による液晶-アエロジル混合系の相転移の研究」, 日本液晶学会討論会, 2012 年, 千葉.
5. 村上 惇朗, 武田 航, 相原 賢治, 江間 健司, 「高感度 DSC を用いた液晶相転移における界面の影響の研究」, 日本液晶学会討論会, 2013 年, 大阪.
6. 荒木 寛太, 相原 賢治, 江間 健司, 「アゾベンゼンを添加した液晶系におけるネマティック-アイソトロピック相転移の熱測定」, 日本液晶学会討論会, 2013 年, 大阪.

## 謝 辞

本研究の過程では様々な方の協力があり、その助けなしではここまでくることはできなかったと感じています。まず、指導教員である江間健司先生には非常に辛抱強く丁寧に指導して頂きました。厚くお礼申し上げます。江間研究室の方々にも多くの協力を頂きました。特に、現北海道大学助教である佐々木裕司さんには実験方法や研究の方針など、非常に多くのことを教えていただきました。ありがとうございました。また、磯部真理子さんには、本研究における実験やデータ作成の多くを手伝っていただきました。羽賀岳尋さん、瀬戸口由加さん、石綿友樹君、木村浩樹君、茂木暁彦君、元田洋隆君、白壁和彦君、武田渡君、佐藤貴亮君、村上敦朗君、荒木寛太君ほか、研究室の皆さんからの助力にも感謝しています。

江間研究室以外の方々にもお世話になりました。本学の有機・高分子材料専攻の謝暁晨さんには様々な液晶試料の提供していただき、高感度 DSC の有用性を示すことができました。高感度 DSC 作成の鍵となる熱電素子は Micropelt 有限会社によって当初、無償で提供していただきました。本研究は文部科学省グローバル COE プログラム (ナノサイエンスを拓く量子物理学拠点) による支援によって行われました。ありがとうございました。

最後に、さまざまな面で支えてくださった家族に心より感謝します。

2013 年 12 月 相原 賢治