

A02 実在モデル系としての球形分子会合体からなる液体のガラス転移

筑波大学数理物質系 齋藤一弥
筑波大学数理物質系 山村泰久
筑波大学数理物質系 菱田真史

1. 会合性液体のガラス転移

ガラスのマイクロ構造や発現メカニズムは依然として未解明な部分が多い。理論あるいは計算機実験の対象とするモデル系は、多くの場合、単純な分子（粒子）からなる系であり、その一方で、実験的な研究はガラス転移の実現しやすさのため複雑な（「いびつな」）形をもつ低分子液体を対象とすることが必然的に多くなる。このため、実験と理論モデルの比較には種々の困難がある。そこで本研究では球形の会合体を選択的に形成する分子液体の（理論モデルと比較するための）実在モデルとしての可能性を探究する。

1. 1 DCHM と TCHM の動的物性

これまでにジシクロヘキシルメタノール（DCHM, 図 1 で $R=H$ ）や、類似の嵩高い置換基を持つメタノール類が、液相において選択的に球状の 4 量体を形成すること、さらにガラス転移温度ではほとんどの分子が 4 量体になっていることを見出してきている¹⁻³⁾。これまでに行ってきた実験は、静的物性に注目したものであ

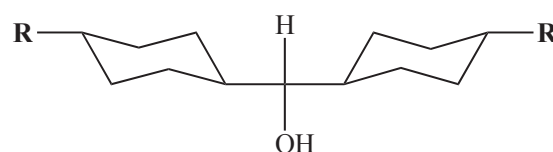


図 1. DCHM 分子の構造.

った。本年は、DCHM と 2 量体しか作らない TCHM について動的熱容量、誘電分散、動的粘弾性の測定を行い、解析を進めた。誘電測定と粘弾性測定により求めた緩和時間の温度依存性の VFT 式に対するあてはめにおいて、TCHM では物理的に正常なパラメータが得られたのに対し、DCHM では異常なパラメータとなった⁴⁾。これまでの研究から、DCHM の方が構造形成の影響がはるかに小さいはずであり、その起源の検討を進めている。

1. 2 X 線散乱による液相中の会合構造の検討

これまでは熱容量、誘電率の温度依存性と水素結合生成割合（赤外吸収スペクトルによる）に基づき会合状態を議論してきたが、より詳細な情報を得るため小角および広角 X 散乱実験を実施した。ゆらぎと会合構造の検討を進めている。

1. 3 アルキル置換 DCHM の合成と物性検討の開始

DCHM 分子の最外縁部の R をアルキル基で置換すれば、球状会合体の外側にアルキルブラシの生えた会合体を作ることができると考えられる。とくに、異なる長さのアルキル鎖のはえた球状 4 量体を手にすることができれば、粒子間相互作用の系統的变化に伴うガラス転移挙動の変化を実験的に（実際の物質で）観測できる様になると予想できる。そこで、合成化

学者の助言を得ながら合成に取り組んだ。R = C₄H₈-の化合物については少量ながら合成に成功し、分子構造の確認に至っており、現在、大量合成に取り組んでいる。DCHM よりは結晶化しやすいものの融液の急冷によりガラス状態にできる事を確認した。今後、液体中の会合状態の解明を済ませてから、動的物性測定へと研究を展開する計画である。また、同様の方法で合成が可能と思われる R = C₈H₁₆-および C₁₀H₂₀-についても反応条件の検討を進めている。

2. ネマチック転傾の減衰振動の発見⁵⁾

ネマチック液晶中のトポロジカル欠陥である転傾は配向ベクトル場を通して相互作用し、自発的に運動し、また対消滅するなど様々な振る舞いを示すことから、興味深い研究対象として多くの研究が為されてきた。外場の影響についても静的な場合については研究があるが、時間依存が顕著な効果を及ぼす場合の報告はなかった。ネマチック液晶 8CB の液滴を垂直配向処理した 2 枚の電極に挟むと周囲に転傾リングが安定的に生成する。これを利用して、段階的にその電圧を変化させる ($V_i \rightarrow V_f$) 実験を行った。直流と同様の効果を与えると考えられてきた交流 (1 kHz) を印加した場合には単調な緩和が見られたのに対し、直流の場合には図 2 のような減衰振動が観測された。直流電場下で観察された振動の半「周期」は振幅が小さいほど長く、数 100 秒におよんだ。振動の特徴を抽出し、非線形な場の中で有限質量の転傾が振動するモデルを構築し、半定量的に運動を記述することに成功した。こうして得られた転傾の有効質量は 0.1 g mm⁻¹ 程度の大きな値となった。弾性体理論で予想できる有効質量は実験値の約 10 分の 1 程度でしか無く、弾性体理論を超えた取り扱いが必要な現象であることが明らかになった。

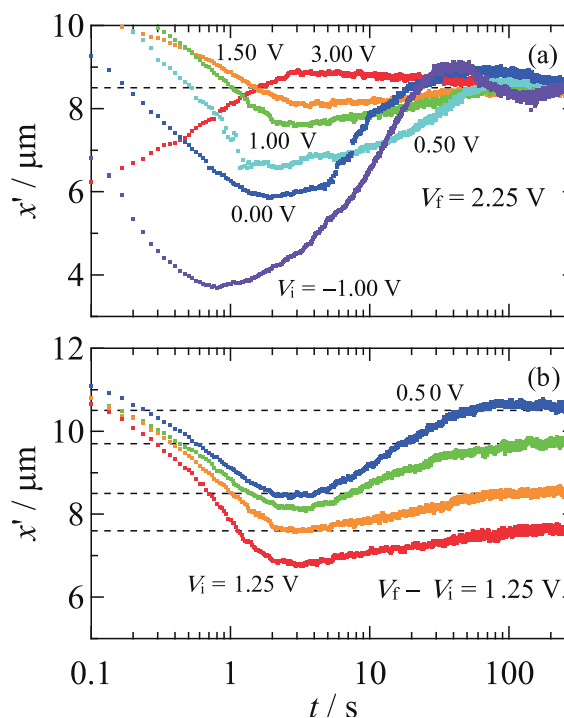


図 2. 直流電圧スイッチングによるネマチック液相中の転傾位置の緩和⁵⁾.

参考文献:

- (1) Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10077 (2009).
- (2) Y. Yamamura, Y. Suzuki, M. Sumita & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3938 (2012).
- (3) S. Nagatomo, M. Nobuhira, Y. Yamamura, M. Sumita & K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 569 (2013).
- (4) M. Maeda, Y. Yamamura, M. Hishida & K. Saito, in preparation.
- (5) T. Yanagimachi, M. Hishida, Y. Yamamura & K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **84**, in press.