



## Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士（理学）
報告番号	乙第1868号
学位記番号	論 第9号
氏 名	松村 昌典
授与年月日	平成 28年 9月 12日
学位論文の題名	ブルー相を発現するキラルネマチック液晶の 偏光顕微赤外分光法を用いた解析方法の確立と 相転移による分子配向変化に関する研究
論文審査担当者	主査： 片山 詔久 副査： 藤田 渉, 三浦 均, 土川 覚

## 学位論文内容要旨 (1/2)

氏名	松村 昌典	提出年月日	平成 28年 5月 2日
主論文名	ブルー相を発現するキラルネマチック液晶の偏光顕微赤外分光法を用いた解析方法の確立と相転移による分子配向変化に関する研究		
<p>(学位論文中の要旨と同じ内容で可)</p> <p>異方性と流動性を持つ液晶 (LC) はテレビやスマートフォン等の液晶ディスプレイ (LCD) に応用され、我々の生活になくてはならない物となった。近年、ブルー相 (BP) と呼ばれる新しい液晶の相が、ネマチック液晶 (NLC) に代わりディスプレイへの応用が期待されている。BP はキラルネマチック液晶 (N*LC) の等方相とキラルネマチック (N*) 相の間で約 1 K という温度範囲で発現し、1888 年に Reinizer が等方相状態のコレステロールベンゾエートから冷却していく過程で初めて観察された。BP の研究は、古くは X 線構造解析や電子顕微鏡を用いた解析より、LC 分子が格子構造を形成していることが解明されており、近年では LCD 応用のため発現する温度範囲の拡張や疑似的デバイス作成による電気光学測定等の研究が盛んであるが、分子配向に関する研究報告はない。LC の分子配向は LCD の製造に関してたいへん重要なファクターであり、BP を発現する N*LC の分子配向を解析することは科学的及び工業的に意義のある研究である。これらの背景をもとに、本論文では相転移による BP を発現する N*LC の各相を偏光顕微赤外分光法より測定し、得られたスペクトルから分子配向を議論する。</p> <p>測定に使用した試料は、ネマチック液晶混合系 (5CB/6CB/5OCB/7OCB) に、キラル剤として ISO(6OBA)<sub>2</sub> をそれぞれ 5、6、7、8、9 wt% 添加し、キラル剤濃度が異なる 3 種類の N*LC を調製した。CaF<sub>2</sub> 基板に PVA (平面配向剤) とジメチルオクチルクロシラン (垂直配向剤) 溶液を塗布した 2 種類の配向膜基板を作成し、調製した N*LC を 2 枚の基板で挟み、平面配向セルと垂直配向セルを作成した。作成したセルを Hot-stage (Mettler, FP82HT) にセットし、赤外分光光度計 (Perkin Elmer, Spectrum One) の顕微ステージに置いて、35.0 ~ 42.0 °C の範囲で毎分 0.3 °C で温度を変えながら、透過法により赤外スペクトルの測定を行った。</p> <p>作成した N*LC セルを偏光顕微鏡下で温度をコントロールしながら観察したところ、キラル剤濃度が 7 wt% の場合のみ、加熱過程では N*相から 39.8 °C で BP III に、41.0 °C で等方相に相転移し、冷却過程では 40.8 °C で BP III、40.2 °C</p>			

(システム自然科学研究科)

## 学位論文内容要旨(2/2)

氏名	松村 昌典	提出年月日	平成 28年 5月 2日
主論文名	ブルー相を発現するキラルネマチック液晶の偏光顕微赤外分光法を用いた解析方法の確立と相転移による分子配向変化に関する研究		
<p>で BP II、39.8 °C で BP I、38.0 °C で N*相へ相転移していく様子が観察された。一方、5、6 wt%セルでは BP の発現は確認できず、8、9 wt%セルでは冷却過程で BP III のみ観察された。</p> <p>分子の垂直方向への立ち上がり変化については平面配向セル中のネマチック液晶の CN と CH<sub>2</sub> 伸縮振動の吸光度比 (CN/CH<sub>2</sub>) と温度変化の関係から検討した。分子が垂直方向に立ち上がっていくほど、CN 伸縮振動の吸光度は小さくなるが CH<sub>2</sub> 伸縮振動の強度はほとんど変化しないことから、CN/CH<sub>2</sub> が小さいほど分子は垂直方向に立ち上がっていると考えられる。キラル剤濃度が 7 wt% のセルにおいて、加熱過程では N*相から BP III へ相転移したとき吸光度比が減少し、さらに冷却過程では BP I から N*相へ相転移したときにもこの比が減少したことから、加熱前は基板面に対し平行配向だった分子が、BP III へ相転移したことで垂直方向に立ち上がる分子が増え、冷却後分子は加熱前の平行配向に戻らず、BP I から相転移した N*相では基板面に対しさらに垂直方向に立ち上がることを示された。</p> <p>また、偏光測定の結果、冷却過程の BP I から N*相へ相転移したとき配向変化が見られ、BP I では見られなかった各偏光角における CN 伸縮振動の吸光度差が、N*相では偏光角 130 度で吸光度が最も大きくなり、分子が 130 度方向に平行配向していると決定できた。上記の非偏光測定の結果と合わせると、加熱前では基板面に対し垂直であった N*相のらせん軸が、冷却後らせん軸が基板面に平行方向に傾いたと決定できた。</p> <p>上記の分子配向変化は、BP I を発現しなかった他 4 つのキラル剤濃度でのセルでは観察されなかったことから、BP I の格子構造と配向膜の状態が BP I を発現する N*LC の相転移による分子配向変化に関与しており、冷却後の N*相のらせん軸の挙動に影響を与えていることが明らかにされた。</p>			

## 博士論文審査結果の要旨 ㊦

論文提出日	平成 28 年 5 月 23 日
学位試験日	平成 28 年 7 月 23 日

論文提出者	松村 昌典			
博 士 論 文 審 査 結 果				
学 位 審 査 委 員	主 査	片山 詔久	副 査	藤田 渉、三浦 均、土川 覚 (名古屋大学)
主論文題目	ブルー相を発現するキラルネマチック液晶の偏光顕微赤外分光法を用いた解析方法の確立と相転移による分子配向変化に関する研究			
論文審査の結果の要旨				
<p>提出された博士論文は、ブルー相を示す液晶の相転移における分子配向変化について、顕微偏光赤外法を応用した研究により、配向メカニズムの一端を明らかにしたものである。液晶ブルー相は、従来のネマチック液晶相を利用した表示素子とは異なる新しいデバイスとしての利用が期待されているが、これまでの研究では相転移に関する詳しいメカニズムはわかっていない。この論文では、各種ブルー相からキラルネマチック相への相転移に伴う配向変化について、顕微偏光赤外法を工夫した新しい手法を用いて、振動モードの違いにより面内ならびに面外に関する官能基レベルでの分子配向を議論し、ブルー相 I の格子構造とセルの配向膜が相転移後のキラルネマチック相における配向挙動に影響を与えていることを見出した。</p> <p>この論文で報告されている主な研究成果は、学術誌に掲載されるなど当該の分野に新たな知見を与えたものである。基礎研究があまり行われていない液晶ブルー相に対する挑戦的な課題である点に加え、赤外法における独自性のあるスペクトル解析手法が提案されており、液晶相転移の基礎研究に対する本研究の意義は大きい。また、申請者はこれまでに、英文論文誌への掲載のほか関連内容を発表した多くの国際会議および国内学会で、国内外のたくさんの参加者から高い評価を得ている。</p> <p>以上より、博士の学位を与えるにふさわしいと判断する。</p>				