



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

名古屋市立大学 博士学位論文

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

2016 年

松村 昌典

名古屋市立大学大学院 システム自然科学研究科

要 旨

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ト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。

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)₂ 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。CaF₂ 基板に PVA (平面配向剤) とジメチルオクチルクロロシラン (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。

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 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。

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 CH₂ 伸縮振動の吸光度比 (CN/CH₂) 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 CH₂ 伸縮振動の強度はほとんど変化しないことから、CN/CH₂ 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が示された。

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。

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。

目 次

第 1 章 序論

1.1 液晶の特徴	1
1.2 キラルネマチック液晶	2
1.3 ブルー相の特徴	3
1.4 BP 発現の条件	6
1.5 LCD への実用化	8
1.6 赤外分光法	
1.6.1 赤外分光法の原理	9
1.6.2 顕微赤外分光法の原理	13
1.7 研究の目的と意義	15

第 2 章 実験方法

2.1 N [*] LC の調製	17
2.2 N [*] LC の作成	18
2.3 偏光顕微赤外分光法を用いた測定	20

第 3 章 結果と考察

3.1 N [*] LC の相転移観察	22
3.2 N [*] LC の赤外スペクトルのバンド帰属と振動方向	30
3.3 IR スペクトル解析による NLC 分子の相転移による配向変化	
3.3.1 N [*] LC 中の NLC 分子の垂直配向変化	34
3.3.2 N [*] LC 中の NLC 分子の面内配向変化	39
3.3.3 N [*] CL の BPI を経た相転移による分子配向変化	41
3.4 BPI を発現しない N [*] LC の相転移による分子配向変化	43
3.5 N [*] 相らせん軸の方向決定ヘラビングの影響	47

3.6 垂直配向セルにおける N*LC の分子配向変化	50
3.7 N*LC の分子配向変化に NLC 混合量の影響	55
第4章 結論	59
参考文献	60
謝辞	62
解説	63
用語解説	67
関連学会発表	70
関連論文発表	71

第 1 章 序論

1.1 液晶の特徴

一般的に物質は常温、常圧のもとで固体、液体、気体のいずれかの状態で存在し、温度や圧力に依存して変化することが知られているが、ある種の物質は固体から液体に直接相転移せず、固体と液体両方の性質を持つ中間状態を経て液体となる。この中間状態は液晶（LC）状態（物質第 4 の状態）と呼ばれ、私たちが普段液晶と呼んでいるものはこの状態で安定化している化学物質のことである[1]。

液晶物質の相転移と構造変化を図 1.1 に示した。固体の場合、分子軸は結晶構造により異方性を持つのが一般的で、分子の重心位置に秩序を持つが、液体では分子の異方性と位置の秩序は崩壊している。一方、一般的な液晶では、分子は 1 軸方向に配向しているが重心位置の秩序性は崩壊している。ゆえに液晶は結晶のような異方性を持ちながら、液体の流動性を持つ物質であり、この特徴を持つものはネマチック液晶（NLC）と呼ばれ、現在の液晶ディスプレイ（LCD）に応用されている[1,2]。

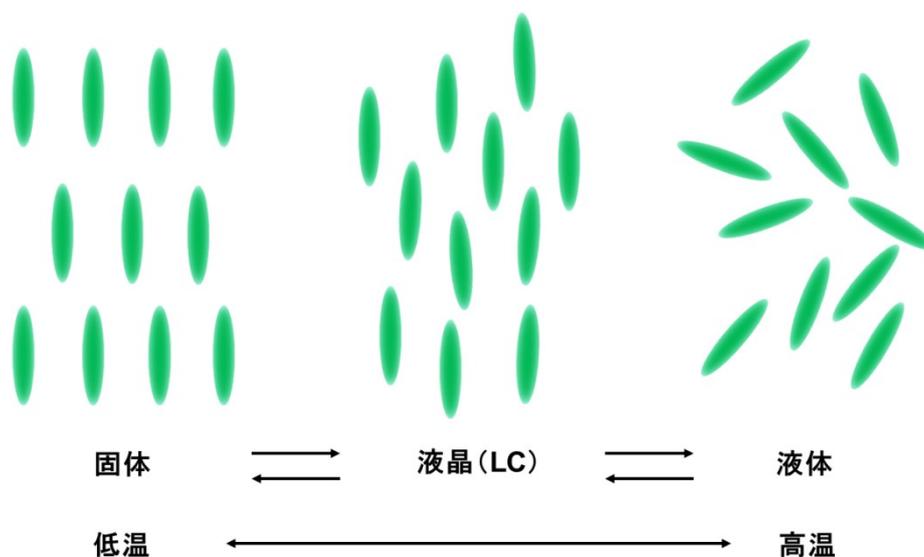


図 1.1 液晶物質の相転移

代表的なネマチック液晶である 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル (5CB) の分子構造を図 1.2 に示した。液晶状態を発現するには、図に示した分子のように剛直な部分であるコアと、フレキシブルな部分である側鎖を両端に持つのが一般的である。コア部分にはベンゼン環やシクロヘキサン環などの環状構造が、側鎖部分にはアルキル基やアルコキシ基などの長い炭素鎖とシアノ基やフッ素基のような分極率に異方性を持つものが液晶相を発現する条件である[1]。

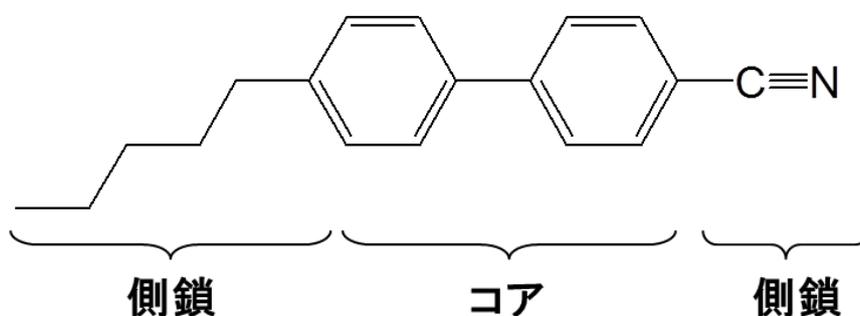


図 1.2 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル(5CB)の分子構造

1.2. キラルネマチック液晶

LC の中にキラルネマチック液晶 (N^*LC) と呼ばれるものがあり、LC 分子の側鎖に不斉炭素原子 (キラル位) 持つものや、通常のネマチック液晶にキラル位を持つ分子、いわゆるキラル剤と呼ばれる試料を添加することで、キラルネマチック (N^*) 相を発現する。この N^* 相は NLC の N 相とは異なり、LC 分子が図 1.3 に示したようならせん構造をとる。らせん構造を形成する理由は、1つの面内では分子が一定方向に並び、NLC と同様の分子配列を形成しているが、隣接する面内での分子配向の軸がねじれた状態になるためである。キラルネマチック相のらせん周期 (ピッチ) は温度や電場の影響を敏

感に受けるので、特定の波長領域で円偏光を選択反射するという光学的な特性を発現する。この温度、反射角および入射角に依存する選択反射光の波長は、LC 表示素材だけでなくサーモグラフィーなどへ応用されている[1]。

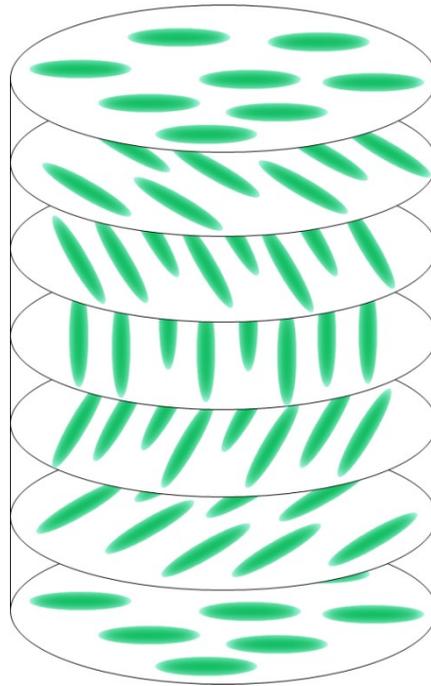


図 1.3 キラルネマチック(N^*)相のらせん構造

1.3. ブルー相の特徴

N^* 相を示す LC のうちいくつかの物質では、加熱・冷却による相転移中にブルー相 (BP) と呼ばれる 1 つの LC 相を発現する。その相転移の様子を図 1.4 に示した。BP は等方相と N^* 相の間で約 1K という非常に狭い温度範囲で発現することが知られており[1,3]、その多くが青く着色した相を示すことから前述の名前が付けられた。

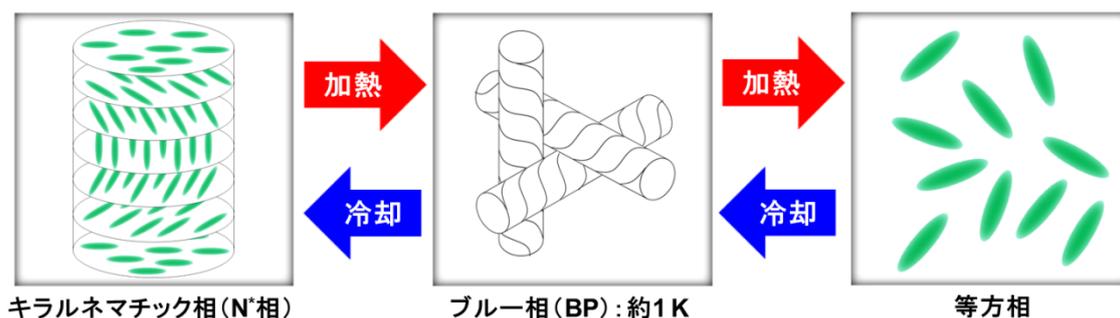


図 1.4 キラルネマチック液晶(N*LC)の相転移

BP の発見はとても早く、現在の LCD に使用されているサーモトロピック LC とほぼ同時期であると言われている。発見者である”Reinitzer”は 1888 年に、等方相状態のコレストロールベンゾエートから冷却していくと、非常に狭い温度範囲で N*相とは異なる青色の相が観察されたことを当時報告している。しかし、当初 BP は LC 相として認められず、1975 年に”Armitag”達が BP の LC 相としての熱力学的安定性を初めて証明し、その後 BP の分子構造や応用に関する研究が盛んになっていく [4]。

図 1.5 に BP と N*相の構造模式図を示す。BP と N*相の違いは、らせん構造を形成する LC 分子の形である。N*相の場合、図のように LC 分子は単純ねじれを起し、連続したらせん構造を形成する。しかし BP の場合、LC 分子は二重ねじれを起し、らせん構造を形成する。図 1.5 に示したらせん構造は、「二重ねじれシリンダー構造」と呼ばれ、形成には LC 分子のねじり力が関係している。

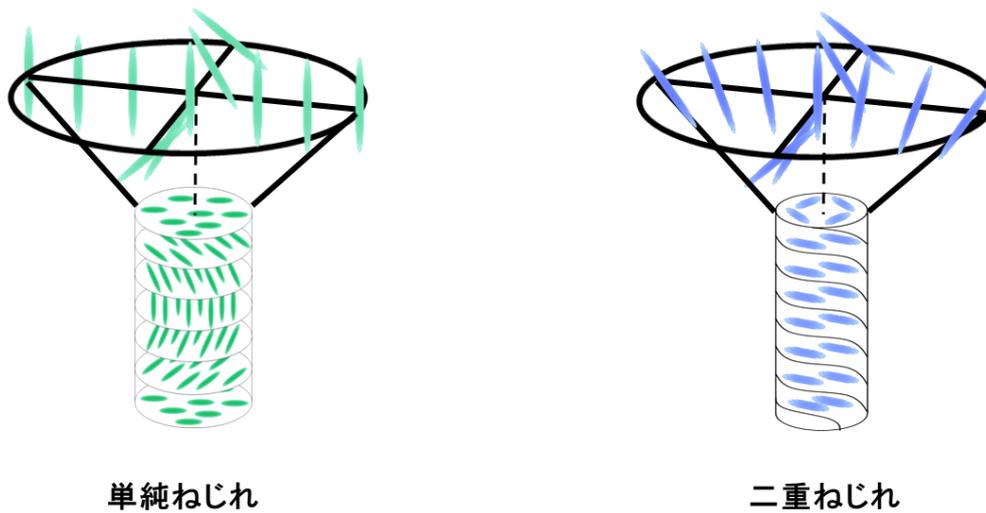


図 1.5 BP の二重ねじれシリンダー構造

このシリンダーどうしが3次元立方格子を組むことでBPができる[1]。BP形成時、「転傾」と呼ばれるLCの欠陥が生じ[5]、シリンダーは欠陥線に沿って配置され、異なった方向を向いたシリンダーどうしの接点で転傾点が発生する。通常なら、転傾が発生したようなLCDは不良品として扱われるが、BPの立方格子を形成するにはとても重要な要素であることから、数あるLC相のなかでもBPが特殊な相であるといえる。

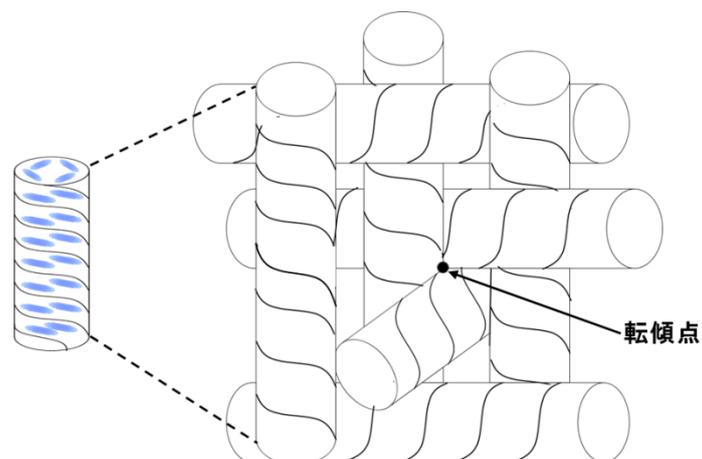


図 1.6 BP I の体心立方格子

BPには3種類あり[6]、図1.6に示したのはBP Iと呼ばれ、体心立方格子を形成し、偏光顕微鏡下では筋状の紋様を伴い、青・赤・緑に着色した小板状組織が観察される。この他にも、暗い背景に薄い青色の小板状組織が発現するBP IIは、単純立方格子を形成し、BP IIIでは青い雲のような霧状の組織を発現することが知られている。このBP IIIは二重シリンダー構造を形成しているが、BP I、IIのように格子構造を形成していないため、擬似的等方相と呼ばれている。この3種類のBPは、N*相から温度を上げて行くと、BP I、II、IIIの順に発現するが、LC分子の種類や混合比、キラル剤の添加量によっては発現しない相もある。

1.4 BP発現の条件

LC相の中でも特殊な相であるBPは、等方相とN*相の間で約1 Kという非常に狭い温度範囲で発現するが、全てのN*LCでBPを発現するわけではない。どのような構造を有する化合物がBPを出現しやすいか明らかではないし、発現条件も確定していないのでLC試料の調製は困難のため工夫が必要となってくる。

BPが液晶の1つの相として認められ、初期の構造解析ではコレステリルノナネートやコレステリルミスチン酸などコレステロール誘導体が使用されていた。これらの物質を光学的なブラッグ反射や可視偏光顕微鏡で観察することにより、BP I、II、IIIがそれぞれ体心立方格子、単純立方格子、アモルファスであることが分かった。その後コレステロール誘導体だけでなく、液晶分子の側鎖にキラル位を持つN*LCでもBPが観察されるようになった。これらの分子の特徴はフッ素基やクロロ基などハロゲン置換の光学活性基を持つ化合物が多く見られ、BP発現に影響を与えているものと考えられる。しかし、先に述べたようにどのような影響を及ぼしているかは明らかになっていない。

BP の構造が解明され、LCD への応用が検討され始めると、前述に示した LC の BP への相転移温度は、そのほとんどが 100 °C を超えており、実用化に不利であるため、複数のネマチック液晶を混合した系にキラル剤を添加し、実用化に向けた様々な N*LC の混合物が調製されるようになった。多くの論文で見られるのは、5CB を母材として N 相への相転移温度が高い (60~80 °C) NLC 分子との混合系である。相転移温度の高い NLC には側鎖にフッ素基が導入されているものが多く見られ、これらの NLC を用いて調製された混合系の N*LC は 40~70 °C 程度の BP への相転移温度を持つ。これ以外にも近年では、バナナ型 LC と呼ばれる”くの字型”に折れ曲がった LC 分子の合成もされている。

これまでの BP の研究から、1) N 相への相転移温度が高く LC 相の温度範囲が広い NLC 分子同士の混合、2) 側鎖にフッ素基などの極性が大きい置換基の導入が N*LC の BP を発現させるのに必要だと考えられる。その他に 3) HTP (ねじり力) の大きいキラル剤の添加が BP の発現に必須の条件であることが判明している。

1) については LC 相の相転移温度や温度範囲を大きくとることで、BP が発現しやすい状態に持っていく方法である。例として、側鎖に長鎖アルコキシ基やコア部に 3 つのベンゼン環またはシクロヘキサン環が導入された NLC 分子を用いることが多い。

2) のフッ素基などの導入に関して実は詳細なことは分かっていない。ただ BP の発現に使用されている NLC 分子は前述に示したとおりシアノ基よりも極性の大きいフッ素基を持つものが多い。研究で使用されているものには、5CB など nCB 系 LC と極性の大きいフッ素基などを持つ NLC 分子を 2~4 種類混合し、キラル剤を添加して N*LC を調製する。

3) に関しては、NLC 分子により形成される二重ねじれシリンダー構造のピッチを 5000 Å 以下にしないと BP は発現せず、絶対条件として唯一知られている[1,3]。HTP と

ピッチは反比例の関係にあるので、HTP が大きいほどシリンダーのピッチは短くなる。故に上記の 2 つに比べ、キラル剤の HTP と添加量は BP の発現に重要な要素となる。

上記の条件を満たすと、NLC 分子は単純ねじれよりも二重にねじれた方がエントロピー的に有利であることが分かっており、これにエネルギー的に不安定である転傾発生の兼ね合いにより BP の格子が組まれるのではないかと考えられている。

1.5 LCD への実用化

近年、LCD への実用化に向けた BP の応用研究が盛んである。LC は主に LCD に使用されているため、BP に関しても LCD に使用するという考えは、自然な流れであると感じる。従来の NLC を使用した LCD に対し BP を使用する主なメリットは、1) LCD 製造工程の簡略化、2) 高速応答表示素材である、3) 消費電力の低下の 3 つである[1,3,7]。

1) に関して、従来の N 相を使用した LCD は配向膜を用いて NLC 分子を配向させ画面の on/off をしており、NLC 分子の配向が製品の良し悪しに大きな影響を与えていた。しかし BP は光学的等方性のため配向膜が基本的必要ないので、配向膜塗布やラビング操作の工程を省略でき、また異物混入や配向膜の欠損を起こすのを防ぐことで、優良製品の製造にもつながる。2) に関しては、BP は N 相よりも応答時間が 1/10 (約 10 ~ 100 μsec) であり、現状の製品よりも高速応答表示である LCD の開発が期待されている。3) は従来のバックライトをカラーフィルターに当て色を表示する方法から、フィールドシークンシャルカラー方式が考案されている。この方法は、RGB のライトを時分割で点灯させ、LC の切り替えを高速 (1/180 秒) で行うことにより様々な色を表現する。画面を素早く切り替えるので N 相では応答時間が遅く従来の LCD には使用できないため、強誘電性 LC の応用も検討されたが実現には至っていない。そこで現在検討されている

のが BP を用いた高速応答 LCD へこの方式を採用することである。もし実現されれば、強い光を放射するバックライトが不要となり、電力の削減が期待されている。

このように BP を使用するメリットは多くあるが、現時点において LCD への実用化にはまだ成功していない。実現が困難なのは、BP の安定した発現にあり、応用には発現温度範囲が約 80 度必要とも言われている。また LCD の製造では等方相の LC を内部に流入した後 LC 相に転移させるので、分子配向変化による格子構造形成も安定した LCD 開発に関わってくると考えられる。

1.6 赤外分光法

1.6.1 赤外分光法の原理

赤外光を物質(分子)に照射すると赤外光のエネルギーが物質に吸収される。ある波数において、強度 I_0 の赤外光を分子に入射し、透過した赤外光の強度が I であったとすると、このとき透過率と吸光度は、

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

で示される。 A は吸光度、 T は透過率であり、波数によって変化する。赤外光の波数に対して吸光度または透過率をプロット(本研究では吸光度を用いる)したグラフを赤外吸収スペクトルと呼ぶ。このスペクトルは物質固有のものである。物質の赤外吸収は、分子の振動運動に伴う $E = h\nu$ (h :プランク定数)のエネルギーに相当する光を吸収し、低いエネルギー準位から高いエネルギー準位に遷移することで起こる。しかし、エネルギー遷移は $E = h\nu$ を満たすならば必ず起こるものではなく、選択律に従い許される遷移(許容遷移)と許されない遷移(禁制遷移)がある[8,9]。

分子が赤外光を吸収すると、振動エネルギーの低い準位から高い準位への振動遷移が起こる。この時、分子の電気双極子モーメントと光の電場が相互作用し、 $E = h\nu$ の振動数条件を満たす振動数の光に対して赤外吸収が生じる。ただし、全ての振動において赤外吸収が起こるわけではなく、赤外吸収には分子振動のうち「電気双極子モーメントが変化する振動」が必要であり、このような振動は赤外活性と呼ばれる。双極子モーメントが変化する振動は、分子内で電気陰性度の差による電荷の偏りをベクトルで表現し、分子全体で合成を行い、その結果振動によって合成ベクトルが変化していれば赤外活性となる。では、どのような双極子モーメントの変化が赤外活性になるか、簡単な直線三原子分子である CO_2 と非直線三原子分子の H_2O で見ていく。

図 1.7 に CO_2 の振動の様子を示した。直線三原子分子の場合、振動には対称、逆対称と変角の振動がある。C=O 結合は、電気陰性度が大きい O 原子と小さい C 原子から構成されるので双極子モーメントをもち、振動による分子の双極子モーメント変化を 2 つの結合に分けて考える。対称伸縮振動では 2 つの C=O 結合の双極子モーメント変化が打ち消しあい、分子全体では双極子モーメントの変化がないので、赤外活性ではないから赤外吸収は観測できない。一方、逆対称伸縮振動では、2 つの結合の双極子モーメント変化が足し合わされ、分子全体で双極子モーメントの変化が見られるので、赤外活性である。変角振動も同様に、分子全体で双極子モーメントの変化が見られるので、赤外活性となる。

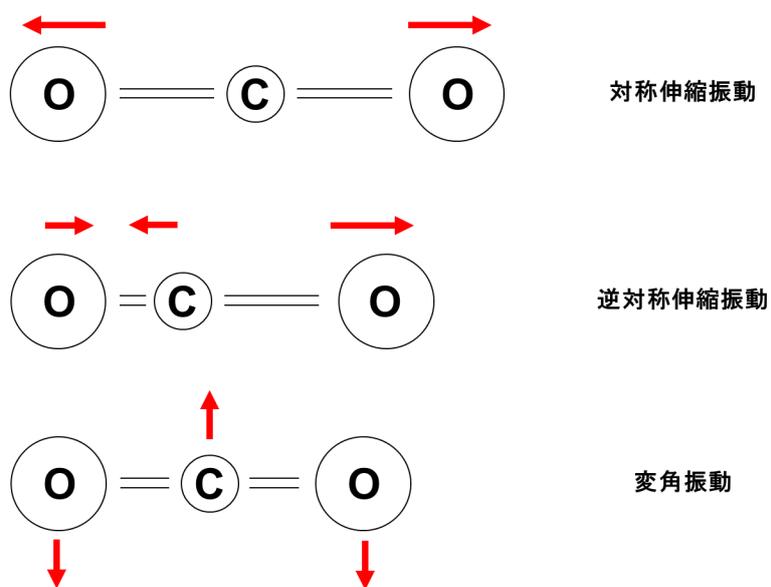


図 1.7 CO₂ 分子の振動による双極子モーメント変化

これに対し、図 1.8 に示した非直線三原子分子である H₂O の伸縮振動では、対称伸縮振動の場合、2 つの O-H 振動の伸縮を足し合わせると分子軸の方向に双極子モーメントの変化が見られることから、赤外活性となる。逆対称伸縮振動では分子軸に直交する方向に、変角振動は対称伸縮振動と同様に分子軸方向に双極子モーメントの変化が見られることから赤外活性となる。

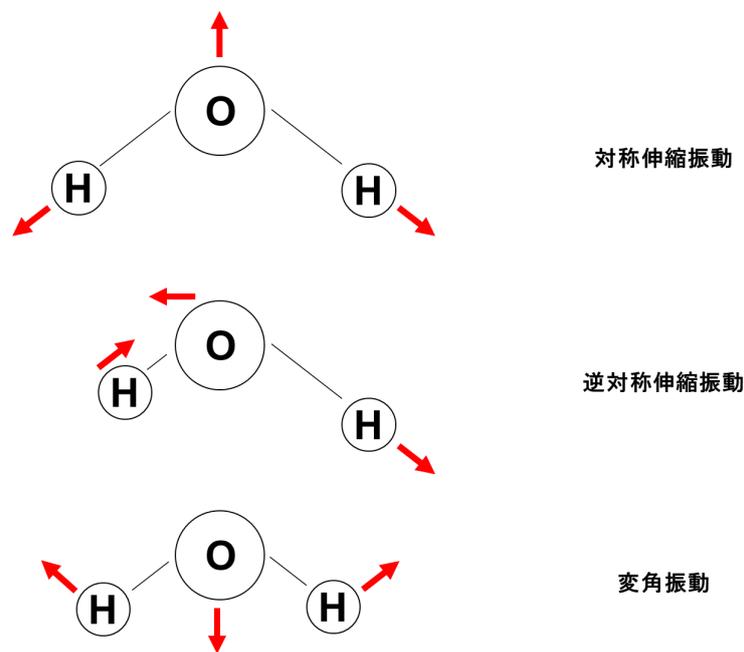


図 1.8 H₂O 分子の振動による双極子モーメント変化

このように赤外分光法は、分子中に存在する各官能基に対応した基準振動モードを持ち、それぞれの官能基で基準振動に起因したグループ振動として、相当する波長の光の吸収をスペクトルとして我々に提示される。LC の分子配向を研究するにあたり、従来から行われているような可視偏光顕微鏡による観察では分子を剛体モデルとしての分子配向を決定できるが、BP のように複雑な立体構造を持つ LC についてより詳細な配向を知るためには、LC 分子の各官能基における吸光度変化を解析することで、相転移に伴う配向変化やその仕組みを考察できる。

赤外分光法には偏光した赤外吸収を利用した測定方法があり、偏光赤外吸収は赤外バンドの遷移モーメントの方向を知ることが可能である。偏光赤外光は、偏光子に赤外光を照射することで得られ、赤外光は直線偏光となり透過される。ここで、今回の研究で用いた 5CB の CN 伸縮振動を例に、実際の偏光赤外吸収について見る。図 1.9 に基板に配向した 5CB に偏光

赤外光を照射した場合の吸収について示した。5CB は基板長軸方向に配向しており、この方向を偏光角 0 度と設定し、各々の偏光赤外光を照射した。5CB の C≡N 伸縮振動は双極子モーメントの変化があり、赤外活性である。図の偏光角 0 度の赤外光を照射した場合、CN 伸縮振動の遷移モーメントと赤外光の電場方向が一致するため、赤外光が吸収されスペクトルにバンドとして現れる。しかし、それ以外の偏光角度の赤外光を照射すると、遷移モーメントと電場方向が一致しないため、赤外光が吸収されずスペクトルにバンドとして現れない。

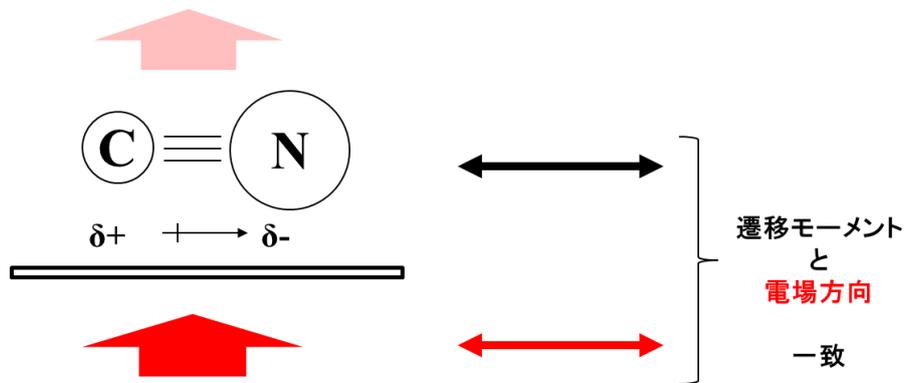


図 1.9 CN 伸縮振動の偏光赤外吸収

偏光赤外吸収は、今回の LC や繊維など高分子鎖の配向を研究するのに主に用いられている。

1.6.2 顕微赤外分光法の原理

通常の赤外吸収測定では本体の試料室に測定試料をセットし、赤外光を透過もしくは反射させて赤外吸収スペクトルを得る。合成した有機化合物の同定などにはこの方法が用いられ

ている。しかし、赤外光の光束は数 mm から数 cm 程度であり、同一試料において場所による組成の違いなどを測定することができない。

一方、顕微鏡を組合せた顕微付き赤外分光光度計を用いれば、数十から百マイクロン程度の領域での赤外吸収スペクトルを測定することが可能である[10]。顕微鏡部分は、赤外分光光度計の外部に設置し、本体から赤外光の光路を変更して測定するタイプや、分光光度計本体内部に顕微鏡を直接組込んだタイプがある。図 1.10 に顕微付き赤外分光光度計の透過法による LC セル測定の概略図を示した。

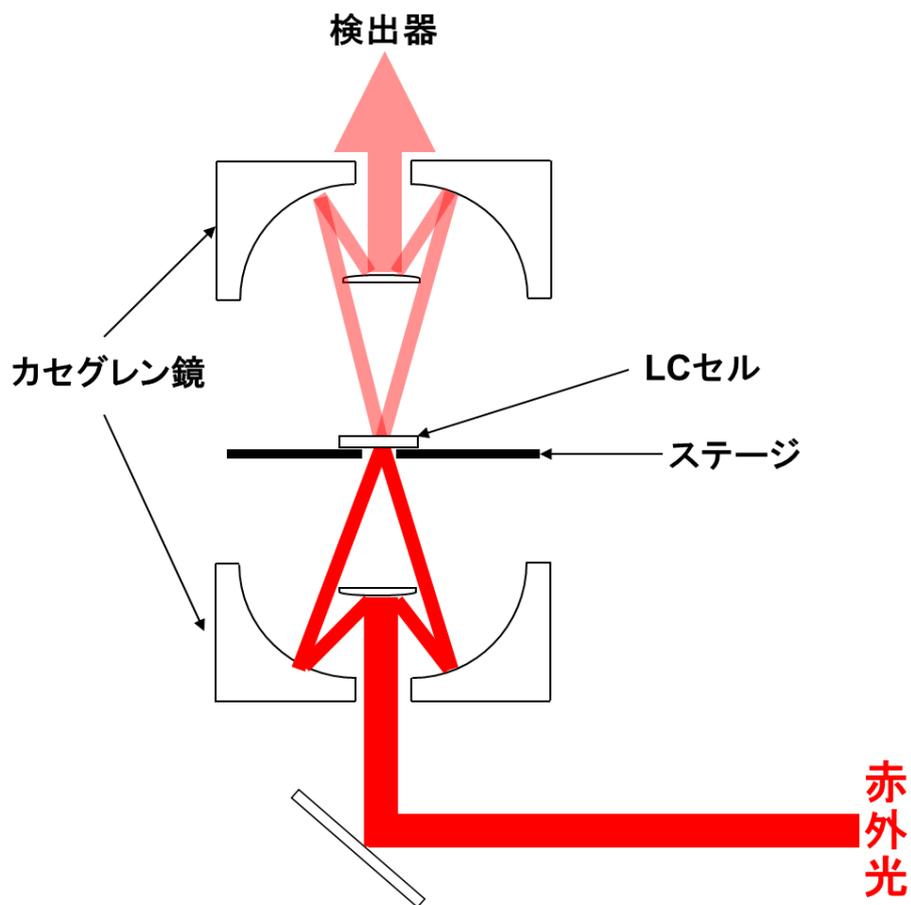


図 1.10 顕微赤外分光法の概略図

赤外分光光度計本体から出力された赤外光は顕微鏡の下方から入射し、下部の集光カセグレン鏡によって試料である液晶セルに焦点を結ぶ。試料を透過した赤外光は上部の対物カセグレン鏡を通過して検出器に集光し光の強度が検出され、FT 型の場合ではフーリエ変換することでスペクトルとして表される。顕微赤外分光法は試料走査による組成の違いを見るだけでなく、微量・微小範囲の試料測定にも有効である。

1.7 研究の目的と意義

これまで述べてきたように、BP は他の LC 相にはない様々な特性を持っており、その特性は従来の LCD の応答速度、消費電力の向上や製造工程の効率化につながる可能性を秘めており、これまで様々な研究が行われている[7]。

例えば基礎研究では、BP が LC 相として認識されてから比較的初期の段階で、電子顕微鏡や可視・近紫外光を用いたブラッグ回折による格子構造の解明が行われた[11,12]。近年では、BP 中にポリマーを添加して高分子ネットワークを形成[13]した BP の格子構造の安定化や、屈曲型構造を持つ LC 分子の設計[14]により BP が発現する温度範囲の拡大(約 40 K)に成功している。また疑似的デバイス作成とその電気光学特性の検証[15]など、LCD への実用化に関する研究が数多く行われている。

このように応用研究は盛んであるが、強誘電性や反強誘電性 LC の相転移による分子配向変化に関する赤外分光法を用いた研究[16-19]、および赤外・ラマン分光法を用いた N^{*}LC の相転移による CH₂ 伸縮振動の吸光度変化解析[20,21]のように、BP を発現する LC 分子の分子配向に関する研究報告はほとんどない。

そこで本研究では、N^{*}LC の相転移によって発現する各相に関して偏光顕微赤外分光法を用いて測定を行った。赤外分光法を用いる利点は、複雑な処理をせずに比較的短い時間で測定を行い官能基レベルで LC 分子の配向に関する情報を得ることができる[22,23]。これ

より顕微鏡を用いた特定領域に対し非偏光および偏光状態で測定することで、得られた赤外スペクトルから分子の基板面に対する面内および垂直方向の配向変化を決定することで、N^{*}LCの分子配向変化にBPの構造がどう影響しているか解明することが目的である。

第2章 実験方法

2.1. N*LC の調製

NLC には 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル (5CB)、4-シアノ-4'-ヘキサビフェニル (6CB)、4-シアノ-4'-ペンチルオキシビフェニル (5OCB)、4-シアノ-4'-ヘプチルオキシビフェニル (7OCB) の4種類 (東京化成工業株式会社)、キラル剤として ISO(6OBA)₂ (みどり化学株式会社) を使用し、これらの分子構造を図 2.1 に示した。

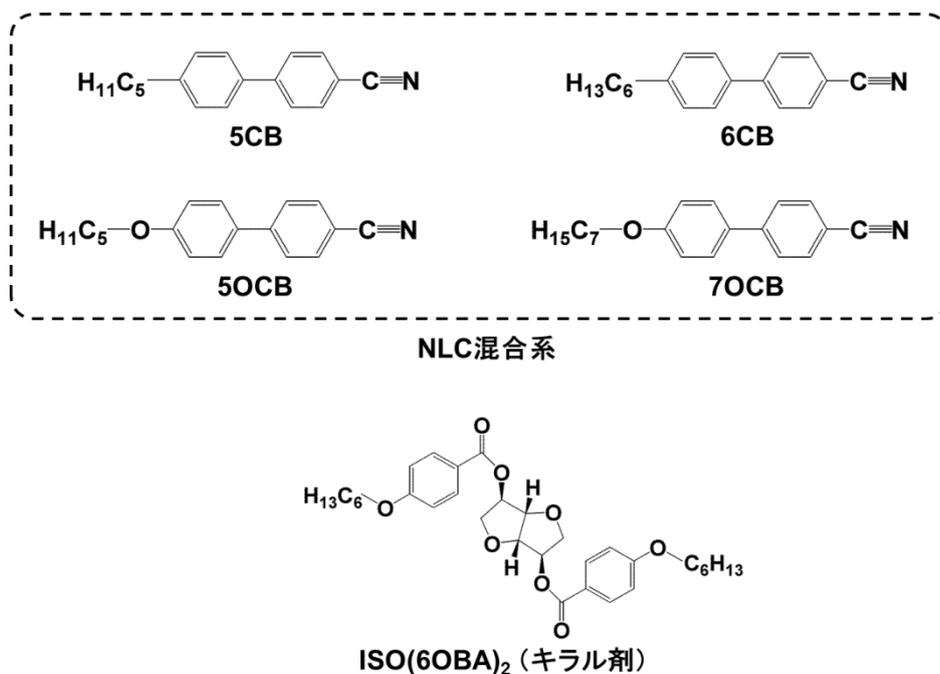


図 2.1 ネマチック液晶 (NLC) と ISO(6OBA)₂ の分子構造

5CB/6CB/5OCB/7OCB は各々、3/2/4/1 (Mixtur-1) および 2/1/5/2 (Mixtur-2) の重量比でそれぞれ混合し、2 種類の NLC 混合系を調製した。調製したそれぞれの混合系に

ISO(6OBA)₂を5、6、7、8、9 wt%ずつ添加し、ホットスターラーを用いて100 °Cで8時間攪拌を行い、キラル剤濃度が異なる5種類のN*LCを調製した。

2.2. N*LCセルの作成

図 2.2 にフォトレジストスピナー（有限会社共和理研 K-359S-1）を用いたスピコートによる配向膜基板の作成方法について示した。

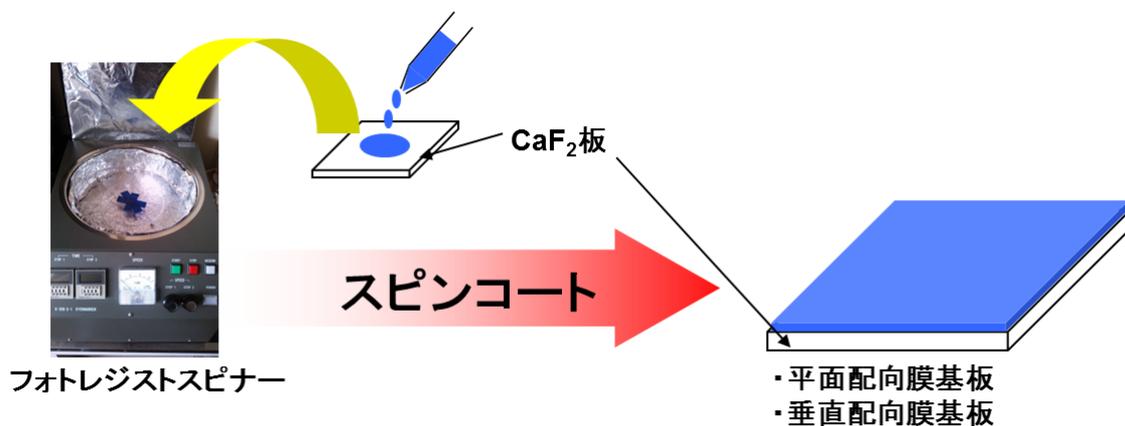


図 2.2 スピコートによる配向膜基板の作成

フォトレジストスピナーにセットしたCaF₂基板に平面配向剤である1.5 wt%ポリビニルアルコール（PVA：関東化学株式会社）溶液または垂直配向剤である1.5 wt%ジメチルオクチルクロロシラン（東京化成工業株式会社）溶液を滴下した。その後、回転速度1500 rpm、回転時間30秒にてスピコートを開始した。スピコート終了後、基板をホットプレートに移して120 °Cで1時間焼成し、平面配向膜基板および垂直配向膜基

板を作成した。ここで平面配向膜基板のみ基板長軸方向にラビング操作を行った。作成した配向膜基板は以下の4つである。

- ・ラビング 30 回
 - ・ラビング 1 回
 - ・ラビング無 (PVA 塗布のみ)
 - ・垂直配向膜基板
- } 平面配向膜基板

作成した配向膜基板に調製した N^*LC を滴下し、基板の両端にスペーサーとして厚さ $14\ \mu\text{m}$ のポリスチレンフィルムを置き、もう 1 枚の基板で挟むことで N^*LC セルを作成した。作成したセルを温度可変式ホットステージ (Mettler, FP82HT) にセットし、偏光顕微鏡を用いて偏光子と検光子を直交させたクロスニコル下で温度変化をさせながら相転移による N^*LC の各相の発現を確認した。温度変化は $35.0 \sim 42.0\ ^\circ\text{C}$ の間で毎分 0.3°C で加熱・冷却を行った。図 2.3 に N^*LC セル作成の過程と完成した模式図を示す。

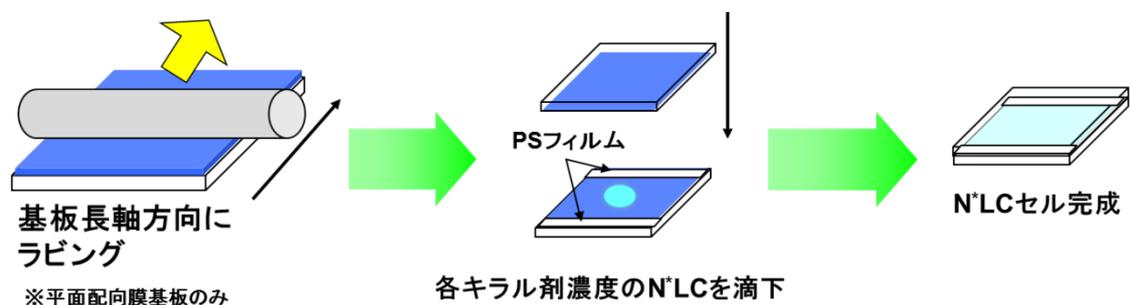


図 2.3 N^*LC セルの作成

2.3. 偏光顕微赤外分光法を用いた測定

顕微ユニットが付加された赤外分光光度計 (PerkinElmer 製 SpectrumOne) を用いて、N*LC の赤外 (IR) スペクトルを透過法により測定した。赤外分光光度計の測定条件は、以下のとおりである:波数範囲は $4000 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は 64 回、試料の測定範囲は $100 \mu\text{m}\phi$ とした。

最初に、顕微ユニットの試料ステージに何も載せずバックグラウンドを測定した。次に、図 2.4 に示したように N*LC を入れたホットステージを赤外分光光度計の顕微ステージ上へのせ、加熱・冷却を行いながら、発現した N*LC の各相において縦軸を吸光度、横軸を波数とし非偏光および偏光赤外吸収スペクトルを測定した。この時、温度変化は偏光顕微鏡下での観察と同条件であり、IR の偏光測定には PerkinElmer 製偏光子 (WireGridPolarizer L189-0408) を顕微ユニットにセットし、基板長軸方向を偏光角 0 度とし $0 \sim 180$ 度まで 10 度ずつ偏光させながら測定した。最後にホットステージを外し、偏光子のみ顕微ユニットに取り付け、偏光角を $0 \sim 180$ 度まで 10 度ずつ変えながら偏光子の IR スペクトルを測定した。

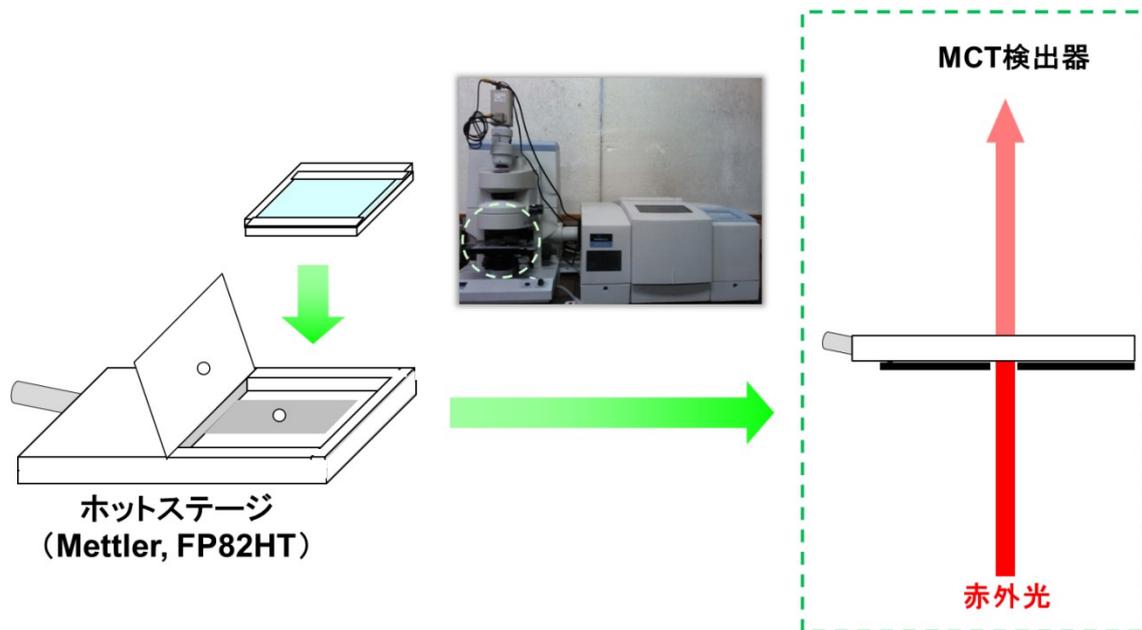


図 2.4 N*LC セルの顕微赤外分光測定

以上の測定終了後、得られた N*LC の偏光 IR スペクトルから偏光子の IR スペクトルを引いた差スペクトルを求めた。これらの差スペクトルと非偏光 IR スペクトルを解析し、セル内の N*LC 分子の面内および垂直配向変化を決定した。

第3章 結果と考察

3.1 N^{*}LCの相転移観察

作成した各N^{*}LCセルで発現した各相を見ていく。偏光顕微鏡を用いて観察したキラリ剤濃度7 wt%のN^{*}LCセル (Mixture-1) 各相の写真を図3.1に示した。

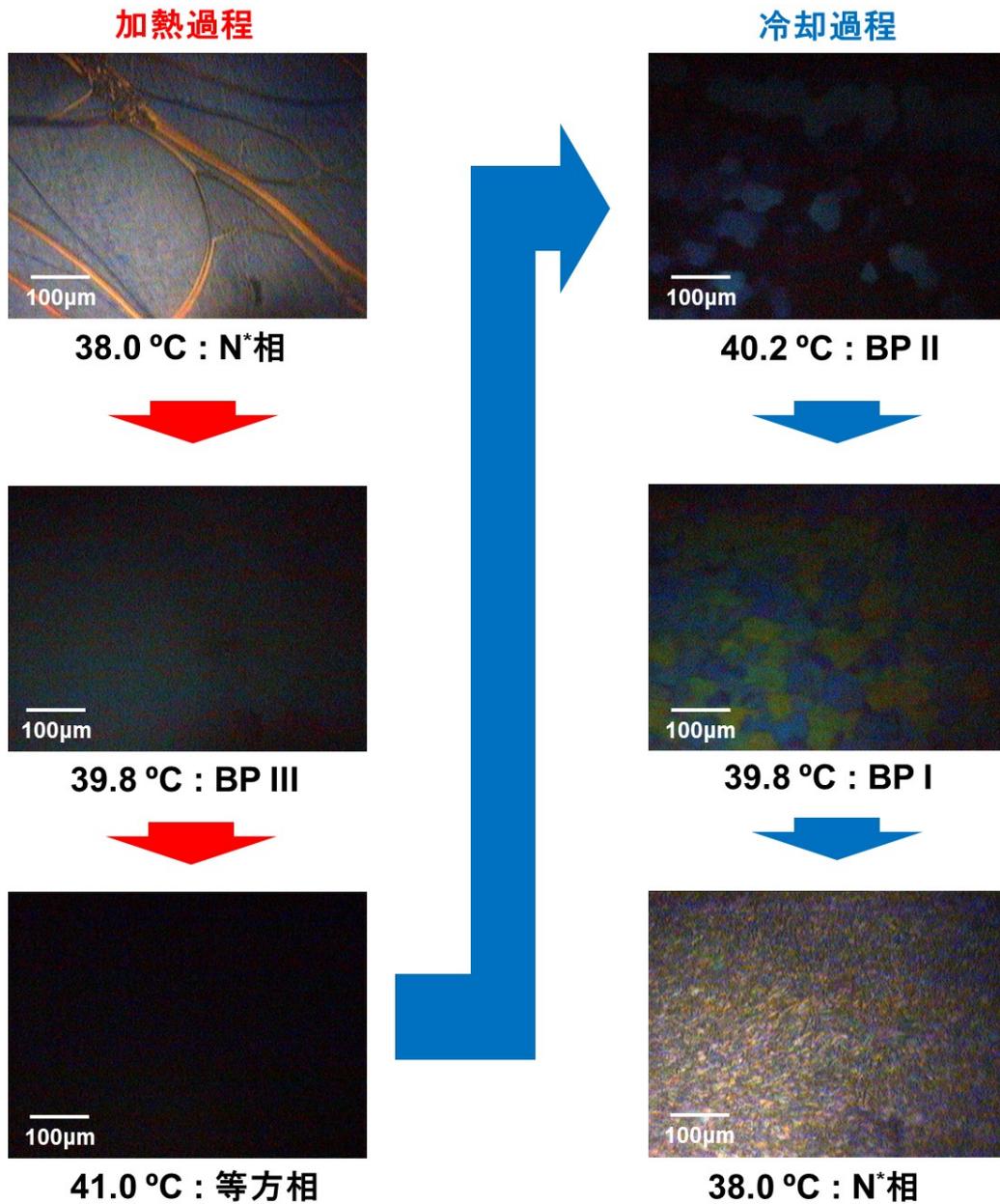


図 3.1 N^{*}LC(7 wt%, Mixture-1)の偏光顕微鏡写真

まず加熱過程では、N*相から温度上げていくと、39.8 °C で黒い背景に薄く青い霧状の組織である BP III の発現が確認され、41.0 °C で等方相へ相転移した。冷却過程では、等方相から温度を下げていくと、40.8 °C で BP III、40.2 °C で黒い背景に水色の小板状組織である BP II、39.8 °C で青、緑、黄色の小板状組織が集合した BPI が発現し、38.0 °C で N*相への相転移が確認された[13,24,25]。調製した N*LC は加熱と冷却過程で異なる相配列を示す結果となった。加熱過程の場合、らせん構造の N*相から等方相への相転移において、ピッチが 5000 Å 以下となる HTP の条件を満たしていたので、NLC 分子が二重ねじれシリンダー構造を形成した。しかし BPI、II の格子構造を形成するのに重要な転傾が発生しないため格子を組まない BP III のみが発現したと示唆される。一方冷却過程では、等方相から N*相へ相転移する間に、強力な HTP によってピッチ 5000 Å 以下の二重ねじれシリンダー構造を形成すると同時に LC セル内で転傾が発生したと考えられる。転傾の発生に伴い生まれた転傾線（欠陥線）の隙間を埋めるよう形成されたシリンダーが配列され、格子を組むことで BPI、II の発現に成功したと考えられる。

BP I、II、III の 3 種類を発現したのはキラル剤を 7 wt% 添加した N*LC だけであり、5、6 wt% 添加 N*LC セルでは BP が発現せず、8、9 wt% 添加 N*LC セルでは冷却過程でのみ BP III の発現が見られた。これら N*LC の相転移変化を図 3.2 に示した。

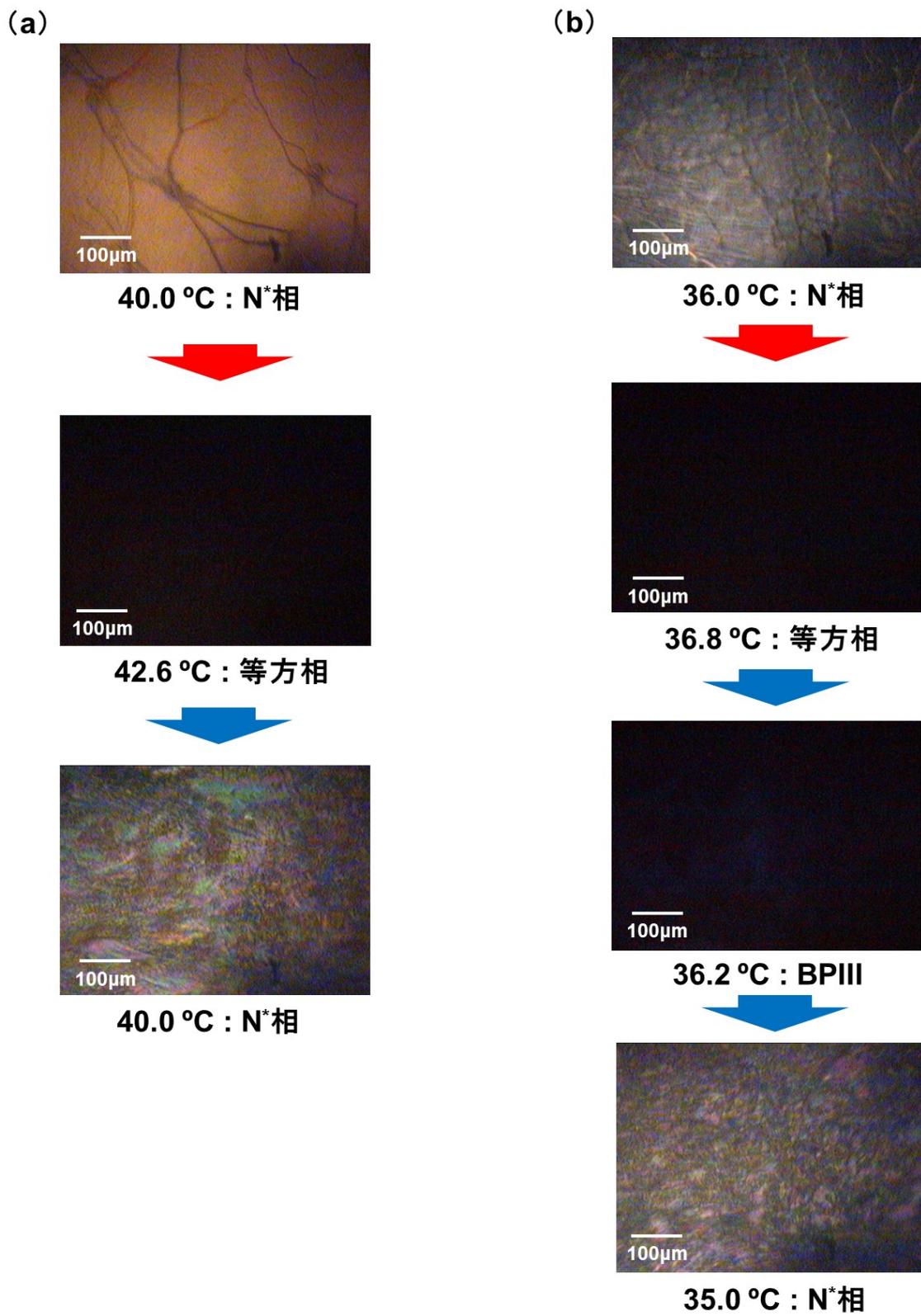


図 3.2 N*LC : (a) 5 wt%, (b) 9 wt% (Mixture-1)の偏光顕微鏡写真

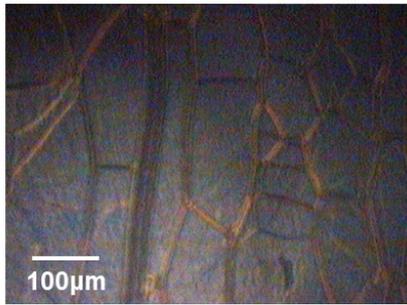
この2つのセルでBPの発現が見られなかったのは、キラル剤の添加量による二重ねじれシリンダー構造形成への影響が考えられる。(a) 5 wt%セルのN*LCでは、キラル剤の添加量が少量であったため、NLC分子に対するHTPが小さくシリンダーのピッチが5000 Åより長くなったのが原因と考えられる。そのため二重ねじれのシリンダーが形成されず等方相へ直接相転移した。冷却過程でもHTPが小さいため5000 Å以下のシリンダーが形成されずN*相へ直接相転移したと示唆される。一方(b) 9 wt%セルのN*LCでは、ピッチ5000 Å以下の二重ねじれシリンダー構造を形成できるHTPの大きさはあったと考えられる。しかし7 wt%セルに比べ、加熱過程では等方相への相転移温度が低いためBPが発現せず、また冷却過程においてもN*相への相転移温度が低いためBPI、IIの格子構造は発現せず、BP IIIのみ発現しN*相へ相転移した可能性が考えられる。

これらの結果から、格子構造を有するBPI、IIを発現するN*LCを調製するには、5000 Å以下のピッチにするため強いHTPのキラル剤の選定と添加量に注意するだけでなく、調製したNLC混合系の相転移温度に関しても考察しなければならない。特にN相への高い相転移温度とその発現温度範囲の広さはBPの発現に関係しているため、試料の選択と混合比によって発現が可能である。このことは、相転移温度に注意しNLC分子の混合比を制御することで、3種類の内狙ったBPのみを発現させるN*LCの調製が可能であることを意味している。

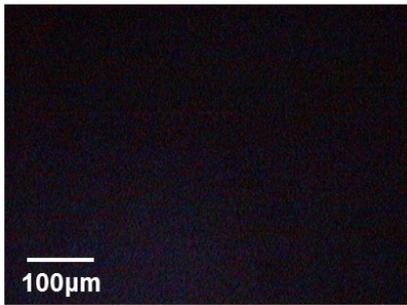
Mixture-2のN*LC相転移に関しても同様に偏光顕微鏡を用いて観察したところ、各相の相転移温度は異なったが、発現したLC相と相配列はMixture-1のそれと同じであることが確認された。キラル剤濃度7 wt%添加Mixture-2ではN*相から加熱していくと、47.2 °CでBP III、49.0 °Cで等方相の順に相転移した。また等方相から冷却していくと49.0 °CでBP III、48.4 °CでBP II、47.6 °CでBPIが発現し、46.0 °CでN*相に相転移した。各キラル剤濃度Mixture-2の各相の偏光顕微鏡写真は図3.3に、また今回実験のために調製したN*LCの加熱・冷却過程における相配列とその転移温度を表3.1に示した。

今回の実験において、nCB 系 NLC 分子の混合量が多い 5CB/6CB/5OCB/7OCB = 6/2/1.2/0.8 にキラリ剤 7 wt% を添加した N*LC 用いたセルでも観察を行ったが、BP の発現は観察されなかった。Mixture-1、2 と比較すると、今回の NLC 混合系において nOCB 系 NLC 分子の混合量 ($nCB \leq nOCB$) が BP の発現に大きな影響を及ぼしていると決定できる。5OCB および 7OCB は N 相への相転移温度が高いため、混合量を多くすることで、N*LC の LC 相への相転移温度を高くしたことで、BP の二重ねじれ構造を形成しやすくなったと考えられるが、Mixture-1 と 2 を比較すると、相転移温度は異なるが発現する相配列が同じであることから、3 種類の BP が発現するための適切な NLC 混合量より nOCB 系 NLC 分子を増加させても、今回調製した N*LC が発現する相配列に影響を及ぼさないことが分かった。また nOCB 系 NLC 分子の混合量が BP の発現に多大な影響を与えているとはいえ、nCB 系 NLC 分子の混合量が 0 でも良いというわけではない。BP を発現する他の N*LC の試料では、5CB をマトリックスとして他の分子と混合し、3 種類の BP を生み出しているものが多く見られる。ここから考えられるのは、nCB 系 NLC 分子のアルキル基の数やそれに伴う鎖の長さが関係しているのではないかとと思われる。ここからも、用いる NLC 分子の混合比のバランスが BP 発現するために重要であることが分かる。

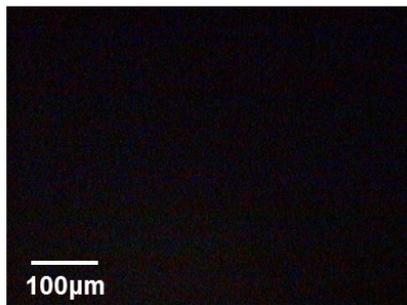
(a) 加熱過程



45.0 °C : N*相

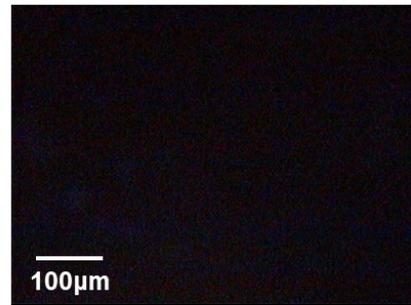


47.2 °C : BP III

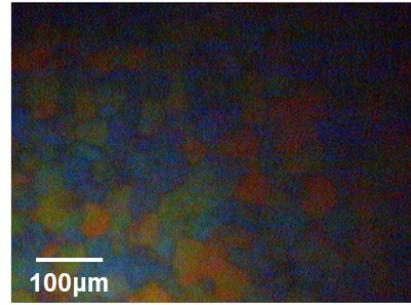


49.0 °C : 等方相

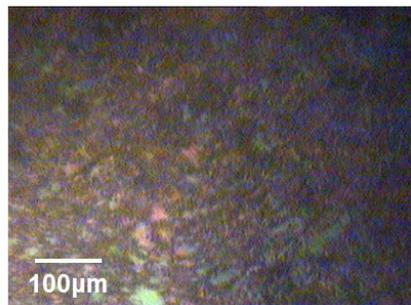
冷却過程



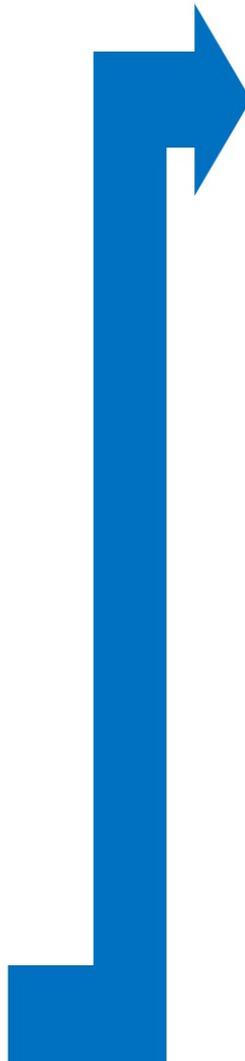
48.4 °C : BP II



47.6 °C : BP I



46.0 °C : N*相



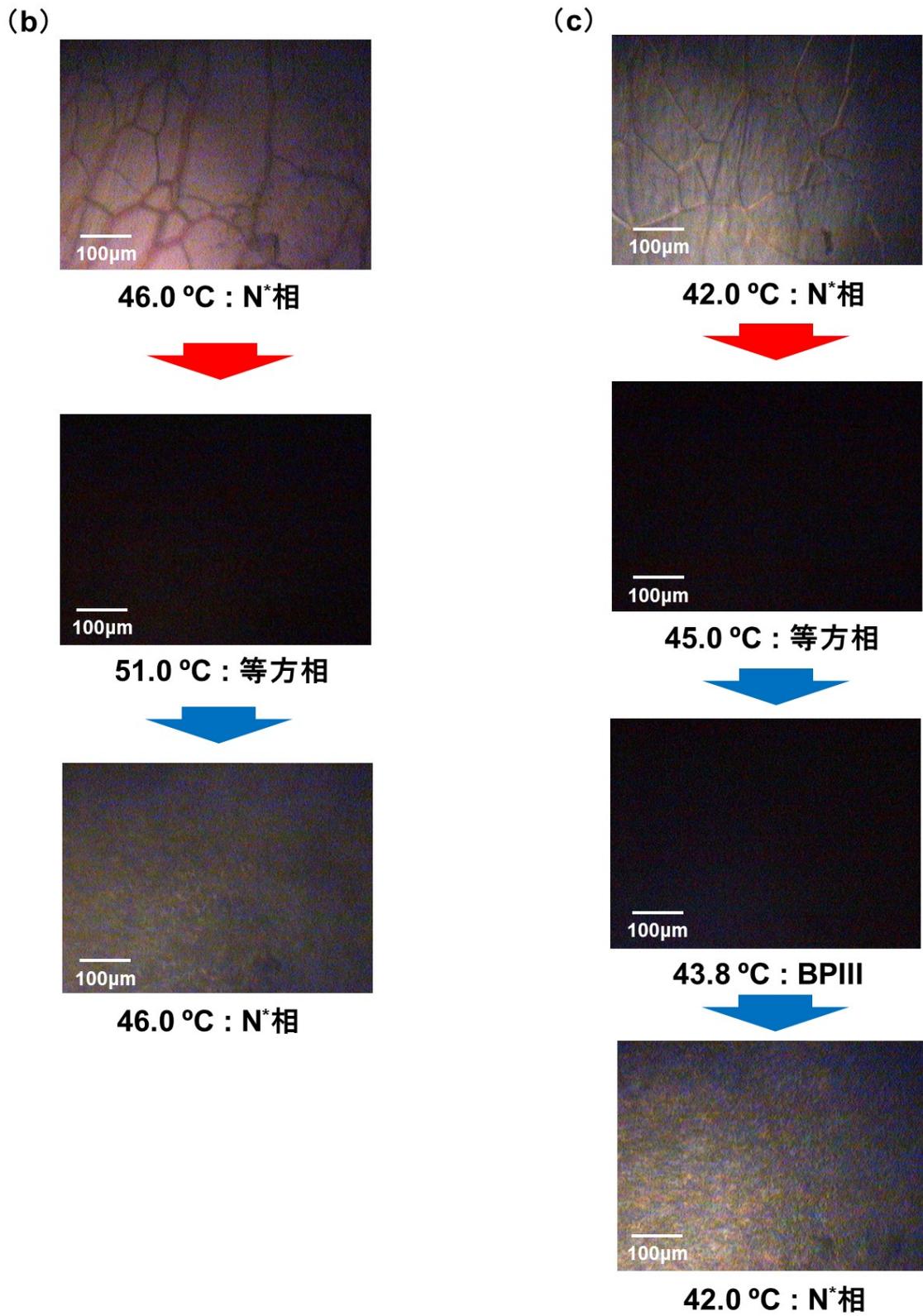


図 3.3 N*LC; (a) 7 wt%, (b) 5 wt%, (c) 9 wt%

(Mixture-2)の偏光顕微鏡写真

表 3.1 加熱および冷却過程における NLC の相配列

I = 等方相、N* = N*相、BP = ブルー相

NLC混合系 (ISO(6OBA) ₂ 添加濃度 %)	相配列 (相転移温度 / °C)	
	加熱過程	冷却過程
Mixture-1 (5 %)	N* → I (42.6)	I → N* (40.0)
Mixture-1 (6 %)	N* → I (41.4)	I → N* (39.2)
Mixture-1 (7 %)	N* → BP III (39.8) → I (41.0)	I → BP III (40.8) → BP I (39.8) → N* (38.0)
Mixture-1 (8 %)	N* → I (38.2)	I → BP III (38.6) → N* (36.4)
Mixture-1 (9 %)	N* → I (36.8)	I → BP III (36.2) → N* (35.0)

Mixture-2 (5 %)	N* → I (51.0)	I → N* (49.0)
Mixture-2 (6 %)	N* → I (49.2)	I → N* (47.8)
Mixture-2 (7 %)	N* → BP III (47.2) → I (49.0)	I → BP III (48.8) → BP II (48.4) → BP I (47.6) → N* (46.0)
Mixture-2 (8 %)	N* → I (45.7)	I → BP III (45.8) → N* (44.0)
Mixture-2 (9 %)	N* → I (45.0)	I → BP III (43.8) → N* (42.0)

3.2 N*LC 赤外スペクトルのバンド帰属と振動方向

測定した N*LC の赤外 (IR) スペクトルと主なバンドの帰属を図 3.4 に示した。縦軸は吸光度 [A]、横軸は波数 [cm^{-1}]である。また、測定した全ての IR スペクトルは混合比の差異によるバンドシフトが観察されず、成分比の違いによるわずかな吸光度の変化を除いてスペクトルの形状は相似であるから、下記にはキラル剤濃度 7 wt% の N*LC (Mixture-1) のみを示した。

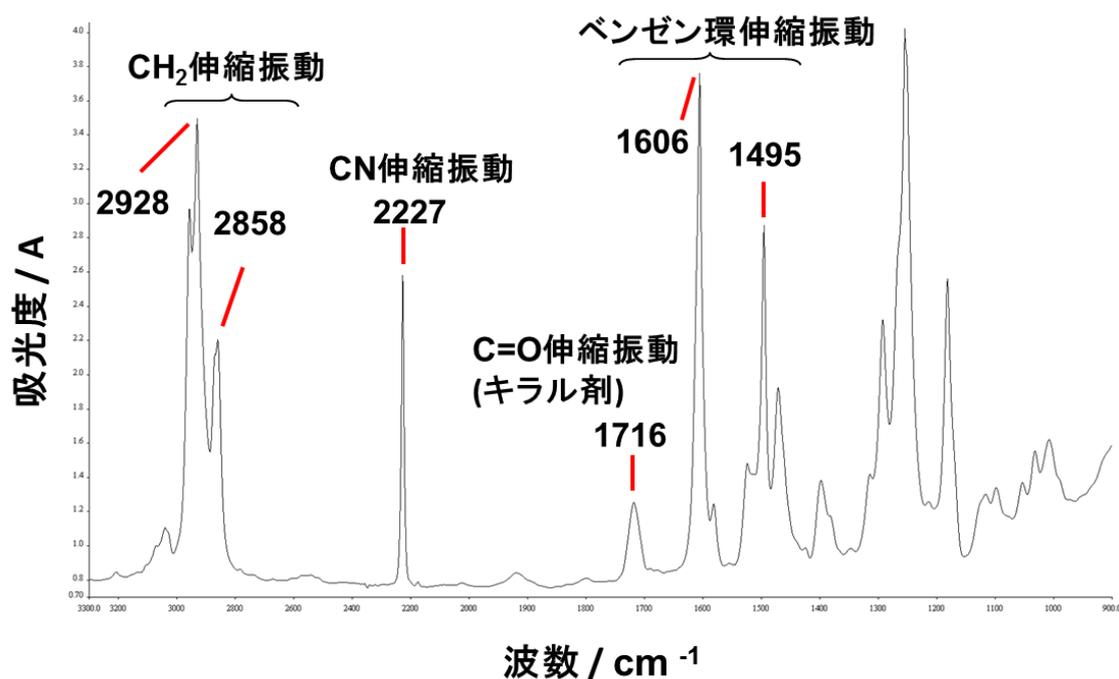
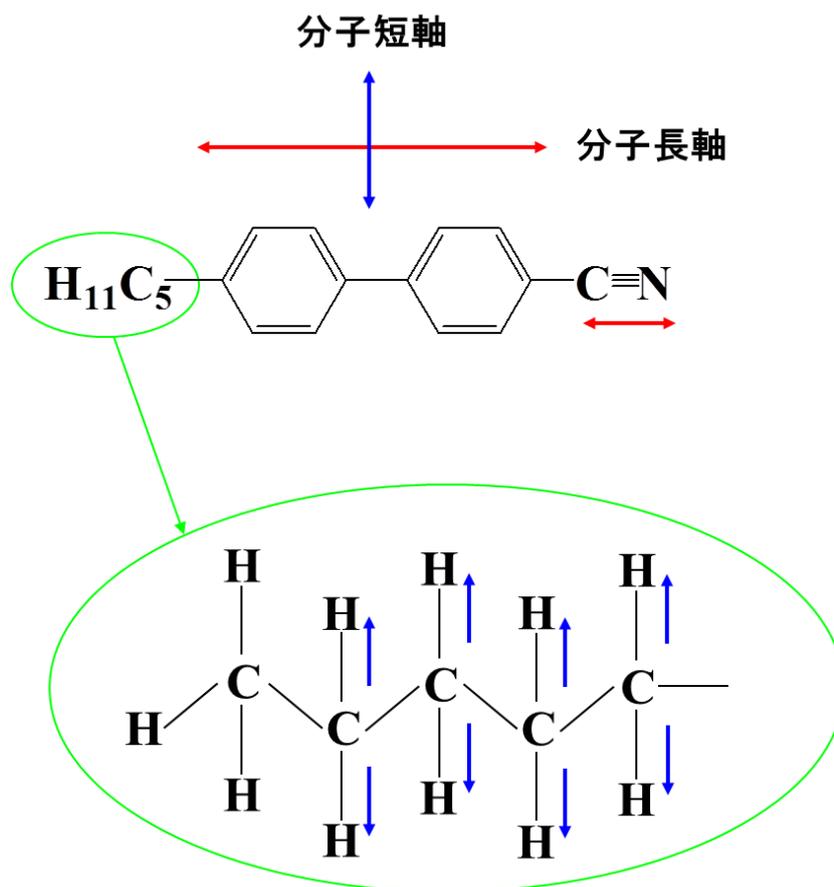


図 3.4 N*LC の赤外スペクトルとバンド帰属

2928 と 2858 cm^{-1} のバンドはそれぞれ NLC 分子のアルキル鎖の CH₂ 逆対称・対称伸縮振動に、2227 cm^{-1} のバンドはシアノ基の C≡N (CN) 伸縮振動に、1606 と 1495 cm^{-1} のバンドはコア部となるベンゼン環の v8 と v19 伸縮振動にそれぞれ帰属された。また、1716 cm^{-1} に現れたバンドはキラル剤である ISO(6OBA)₂ の C=O 伸縮振動に帰属された [16-19]。

ここで模式的に表した NLC と ISO(6OBA)₂ の分子振動の遷移モーメントを図 3.5 に示した。今回、実験に使用した NLC 分子を棒状の分子とみなすと、CN 伸縮振動とベンゼン環伸縮振動の遷移モーメントは分子の長軸方向に沿った方向と考えられる。ベンゼン環の振動は環構造内部における振動だが、NLC 分子ではパラ位にシアノ基や別のベンゼン環、アルキル基またはアルコキシ基を持つので、振動の遷移モーメントが分子長軸に沿った方向となる。これに対し、CH₂伸縮振動と CO 伸縮振動は分子軸に直交した方向（分子短軸方向）の遷移モーメントを持つ[26,27]。



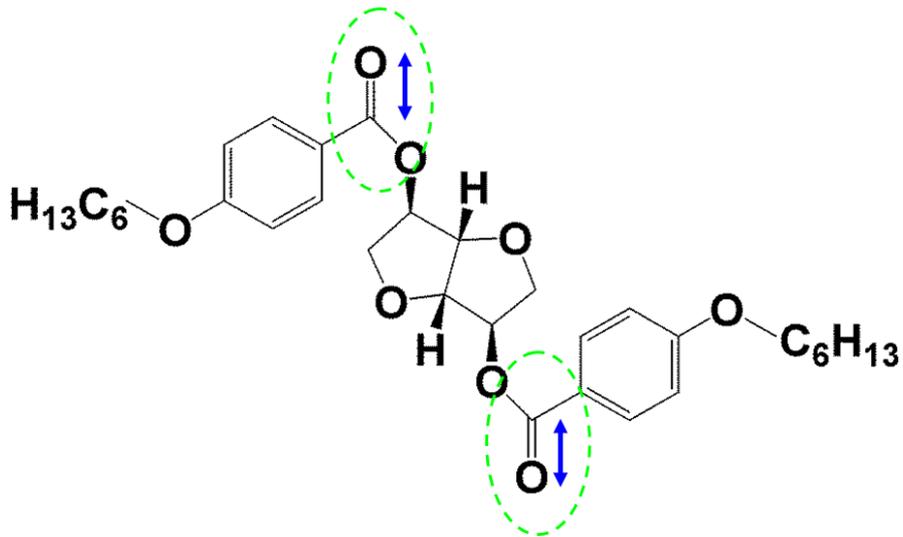


図 3.5 NLC と ISO(6OBA)₂ の遷移モーメント

ここで、分子長軸方向と分子短軸方向の振動における赤外光吸収の違いについて説明する。

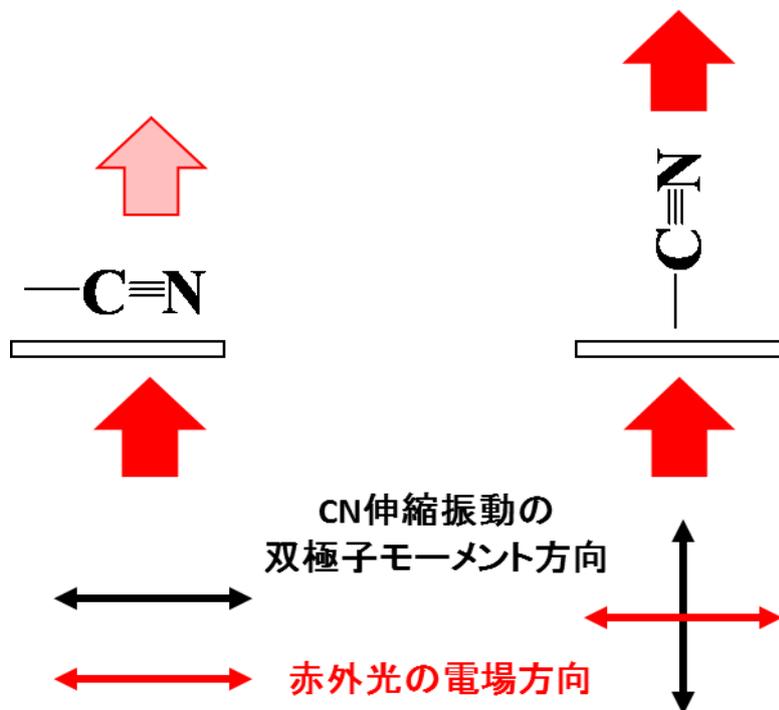


図 3.6 CN 伸縮振動(分子長軸)の赤外光吸収

図 3.6 は配向膜基板における分子長軸方向の振動を持つ NLC 分子のシアノ基の振動方向による赤外光吸収の様子について表している。基板面に対し NLC 分子が平行方向に配向している場合、赤外光の電場方向と CN 伸縮振動の双極子モーメントの方向が一致するため赤外光の吸収が起こる。しかし、NLC 分子が基板面に対し垂直方向に立ち上がっている場合、赤外光の電場方向と CN 伸縮振動の双極子モーメントの方向が一致しないため赤外光が吸収されない。そのため分子長軸方向に振動を持つ官能基は、NLC 分子が基板面から垂直方向に立ち上がっていくほど IR スペクトルの吸光度は減少していく。

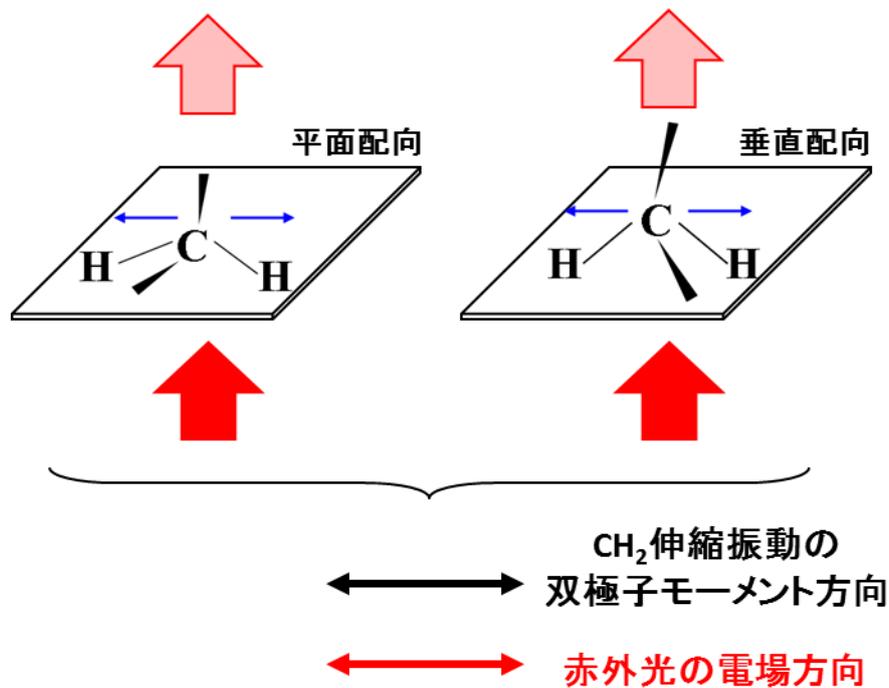


図 3.7 CH₂伸縮振動(分子短軸)の赤外光吸収

一方、分子短軸方向振動の場合、赤外光吸収の様相は異なってくる。図 3.7 は NLC 分子のアルキル鎖を構成している CH_2 基の振動方向による赤外光吸収の様子について表している。 CH_2 伸縮振動では基板面に対し NLC 分子が平行配向または垂直方向に立ち上がっているどちらの場合でも、赤外光の電場方向と CH_2 伸縮振動の双極子モーメントの方向が一致するので赤外光吸収が起こる。これより分子短軸方向の振動を持つ官能基は、NLC 分子が基板面に対しどの配向方向であっても吸光度にほとんど差が表れず同程度であると考えられる。

これより、CN と CH_2 伸縮振動の吸光度比 (CN/CH_2) をとることで、NLC 分子の基板に対する垂直方向の配向変化を検討することができる。つまり CN/CH_2 が大きければ NLC 分子は基板面に平行方向に配向しており、小さければ垂直方向に立ち上がっていることが解析できる。

以上のことから、非偏光で測定した IR スペクトルの吸光度比から NLC 分子の垂直方向の配向方向を、偏光 IR スペクトルの CN 伸縮振動の吸光度からセル中の基板面内における分子配向を決定し、 N^*LC の分子配向変化について考察した。

3.3 IR スペクトル解析による NLC 分子の相転移による配向変化

3.3.1 N^*LC 中の NLC 分子の垂直配向変化

この項では、加熱および冷却過程で 3 種の BP を発現したキラル剤濃度 7 wt% の N^*LC (Mixture-1) の平面配向セル (ラビング 30 回) の非偏光赤外分光測定より得られた非偏光 IR スペクトルから垂直方向の立ち上がり変化の解析と考察を示す。

図 3.8 に加熱過程における N^* 相、BP III と等方相で測定した非偏光 IR スペクトルを示した。各スペクトルを比較すると、 N^* 相から BP III に相転移したとき CN 伸縮振動の

吸光度が減少したが、BP III から等方相への相転移では吸光度の変化は観察されなかった。一方、CH₂伸縮振動の吸光度は各相でほぼ同じであったことから、N*相からBP IIIへの相転移において基板面に対し垂直方向に立ち上がるNLC分子が現れた可能性を示唆していることが分かった。一方で、BP IIIが疑似的等方相であるため等方相と同じく光学的等方性であるから、NLC分子のCN伸縮振動の吸光度変化がみられなかったと考える。

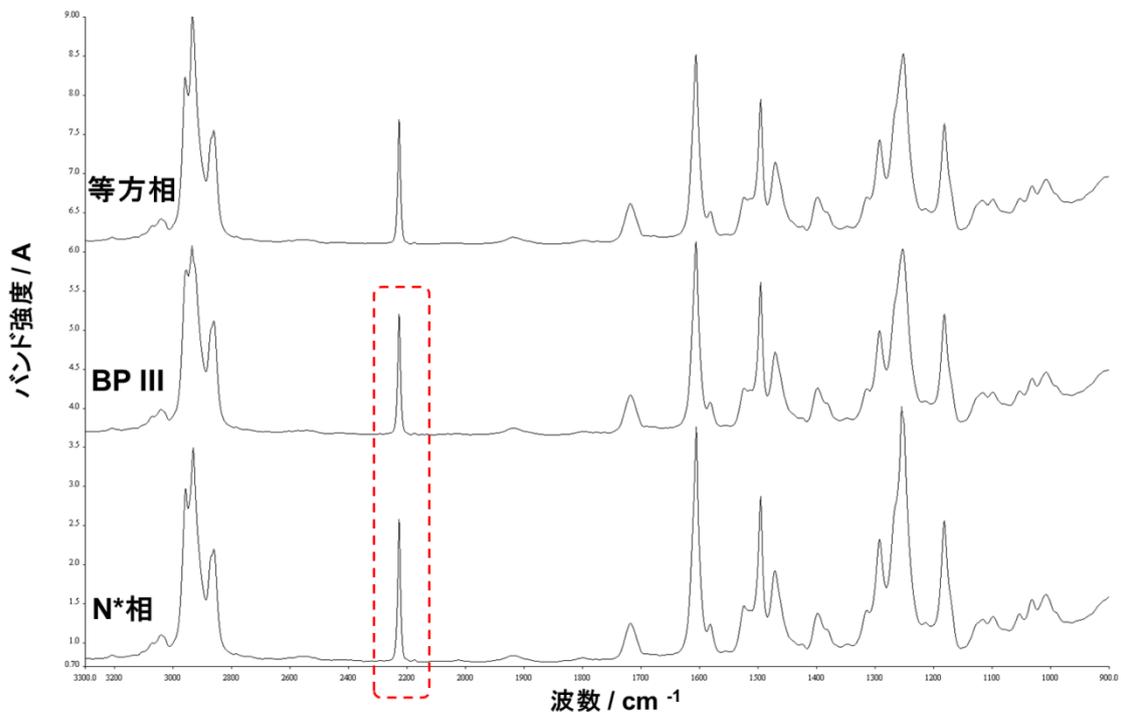


図 3.8 加熱過程における 7 wt%セル各相の非偏光 IR スペクトル

加熱過程に続き、図 3.9 に冷却過程における等方相、BPI と N*相で測定した非偏光 IR スペクトルを示した。加熱過程と同様に各スペクトルを比較すると、各相で CH₂伸縮振

動の吸光度はほぼ同じであり、冷却の相転移で吸光度変化は見られなかった。一方等方相と BP I では CN 伸縮振動の吸光度に差はなかったが、BP I から N*相への相転移では吸光度の減少が観察されたことから、冷却過程でも NLC 分子の垂直方向への変化が確認された。

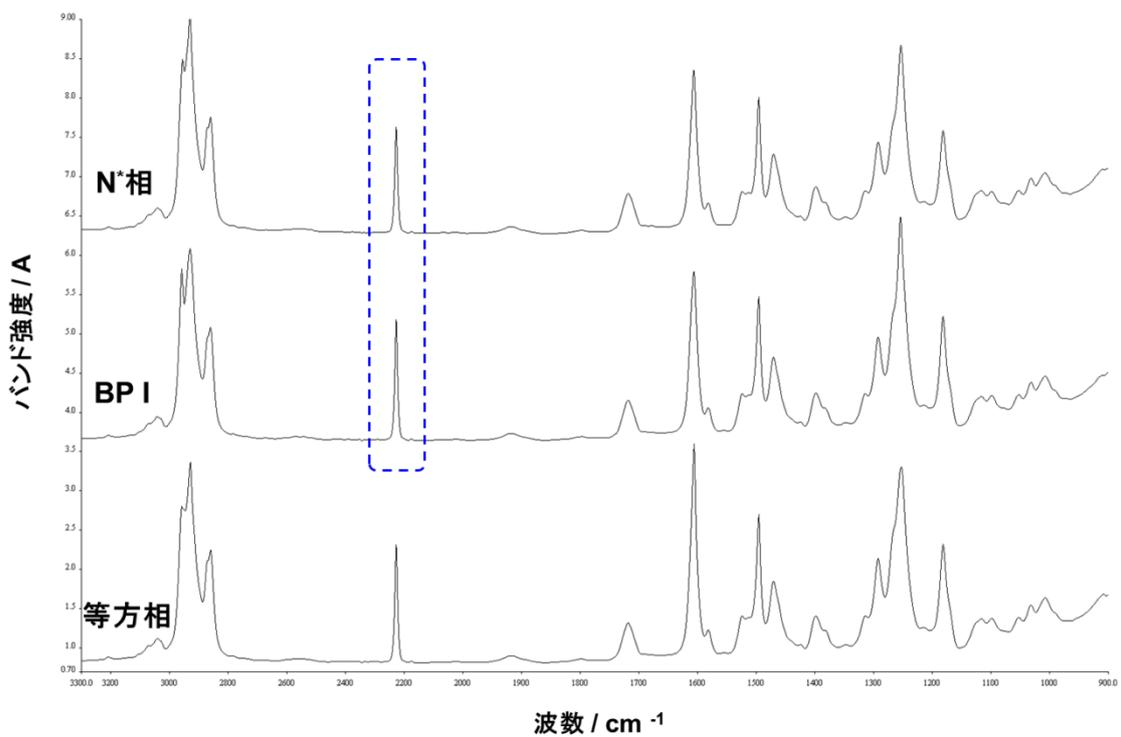


図 3.9 冷却過程における 7 wt%セル各相の非偏光 IR スペクトル

また、加熱・冷却過程による各相の吸光度変化で、ISO(6OBA)₂ の C=O 伸縮振動は NLC 分子の CH₂ 伸縮振動と同様に非偏光 IR スペクトルより吸光度の変化が見られなかったことから、3.2 項で示した C=O 伸縮振動の遷移モーメントが NLC の分子軸に直交している証明となった。

これより、加熱・冷却過程における各温度での CN/CH₂ 吸光度比変化の比較を図 3.10 に示した。

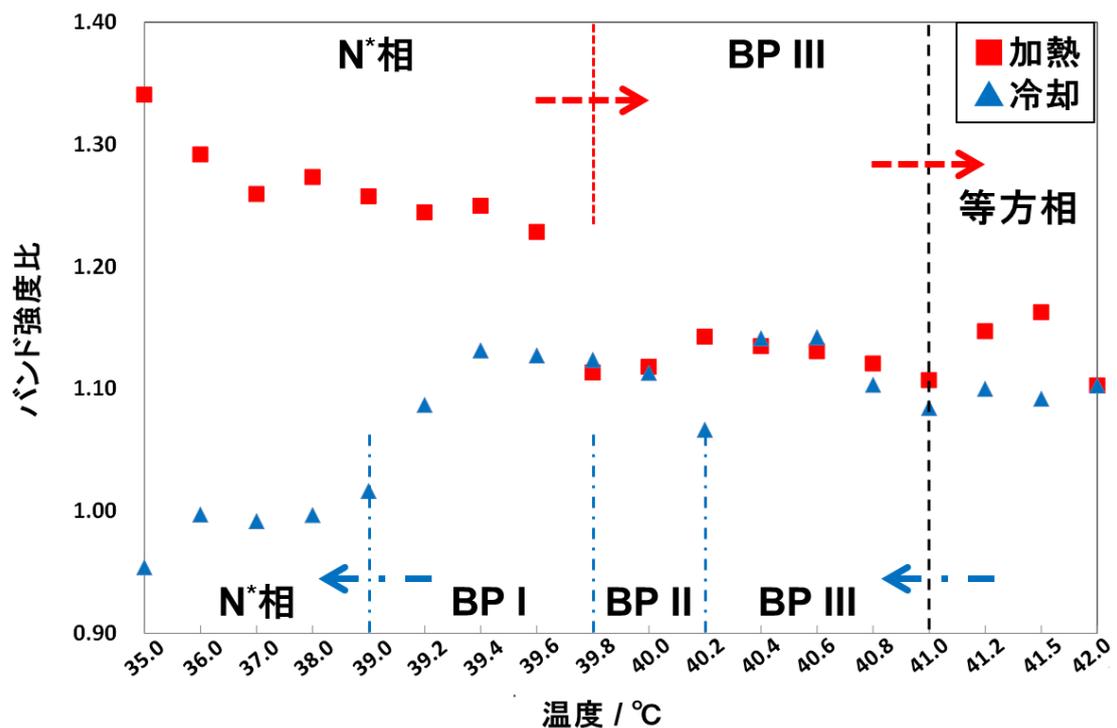


図 3.10 相転移による CN/CH₂ 吸光度比の変化

この CN/CH₂ 変化から、加熱前及び加熱中の N*相では比較的吸光度比が大きいので、N*LC 中の NLC 分子は基板面に対し平行方向に配向していると考えられる。これが BP III へ相転移すると吸光度比が減少したことから、セル内で垂直方向に立ち上がる NLC 分子が増加したと考えられる。一方、BP III から等方相の相転移では吸光度比の変化が見られなかったことから、疑似的等方相と等方相に光学的異方性がないと分かる。しか

し、相転移後に見られるわずかな吸光度比変化は、BP の二重ねじれシリンダー構造が崩壊し、セル内で配向秩序を失った NLC 分子の挙動と考えられる。

これに対し、冷却過程では等方相から BP III、BP II、BP I の相転移では吸光度比の変化は観察されなかったことから、この 4 つの相に関して光学的等方性であるという結論に至ったため、格子構造である BP I、II と擬似的等方相である BP III で各バンドの吸光度に差が現れなかったと考えられる。しかし、BP II への相転移温度 (40.2 °C) で吸光度比の減少が見られる。これは、相転移により二重ねじれシリンダーが単純立方格子を形成するときの NLC 分子の挙動が観察されたと考える。これに対し、BP I から N*相への相転移で吸光度比の減少が確認された。これは加熱前の N*相の吸光度比の結果と異なることから、加熱・冷却後で NLC 分子は垂直方向にまったく異なる配向をしていることが観察された。加熱前と冷却後のセル内において、NLC 分子が垂直方向へどのように変化したかは図 3.11 に示したように、加熱前の N*相において NLC 分子は基板面に対し平行方向に配向していたが、冷却過程で BP I から N*相へ相転移することで、NLC 分子は加熱前の同じ平行配向に戻らず、BP I の時よりも基板面に対し垂直方向に立ち上がる NLC 分子が増加したと決定することができた。なお NLC 分子は LC セル内のある一方向に対して配向秩序を持って配向している。図 3.11 で表現した NLC 分子の模式図は、その配向方向を示したものである。

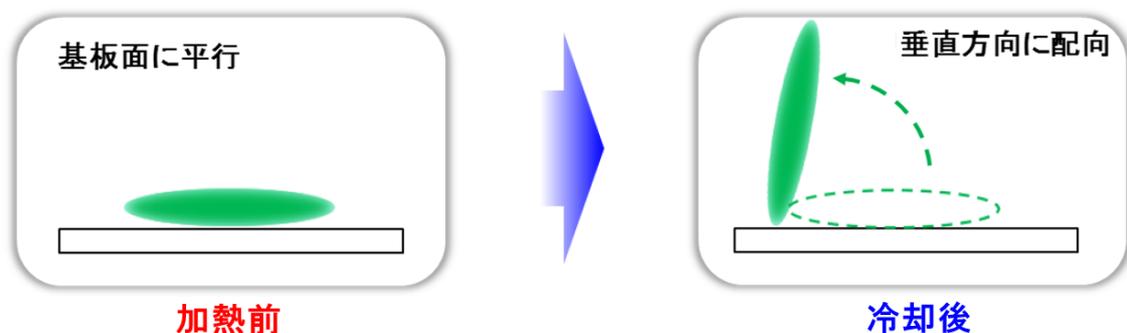


図 3.11 加熱前・冷却後の NLC 分子の垂直方向の変化

3.3.2 N*LC 中の NLC 分子の面内配向変化

この項では偏光 IR スペクトル解析より、CN 伸縮振動の吸光度変化から N*LC 中 NLC 分子の面内配向変化に関して結果と考察を示す。ここで議論に入る前に、加熱過程では N*相、BP III、等方相において各偏光角での有意な吸光度差が見られなかったことを述べておく。これは基板面内において NLC 分子の特定方向への配向が、加熱過程における各相で現れなかったことを示している。

一方、冷却過程では相転移により面内分子配向が現れる相が観察された。図 3.12 と図 3.13 に冷却過程での N*相における偏光角 130 度とそれに直交した偏光角 40 度の偏光 IR スペクトルと、BP I と N*相の各偏光角で測定した CN 伸縮振動の吸光度の変化を示した。

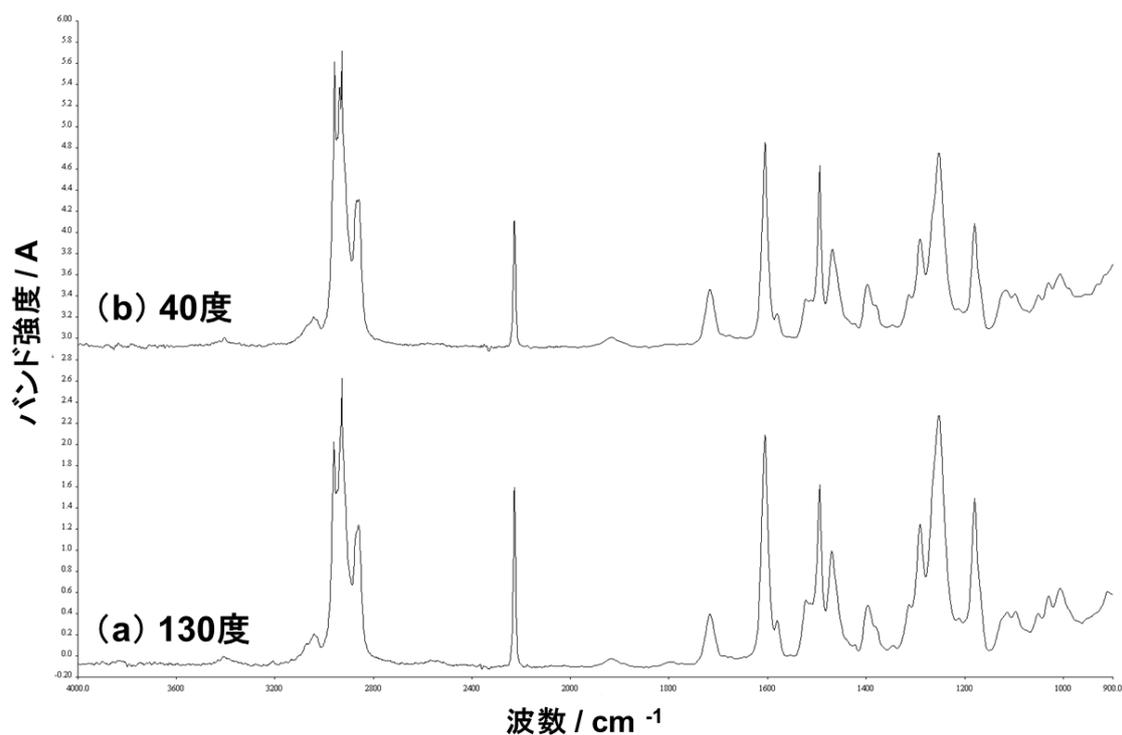


図 3.12 冷却後の N*相における偏光角(a)130 度、(b)40 度の
偏光 IR スペクトル

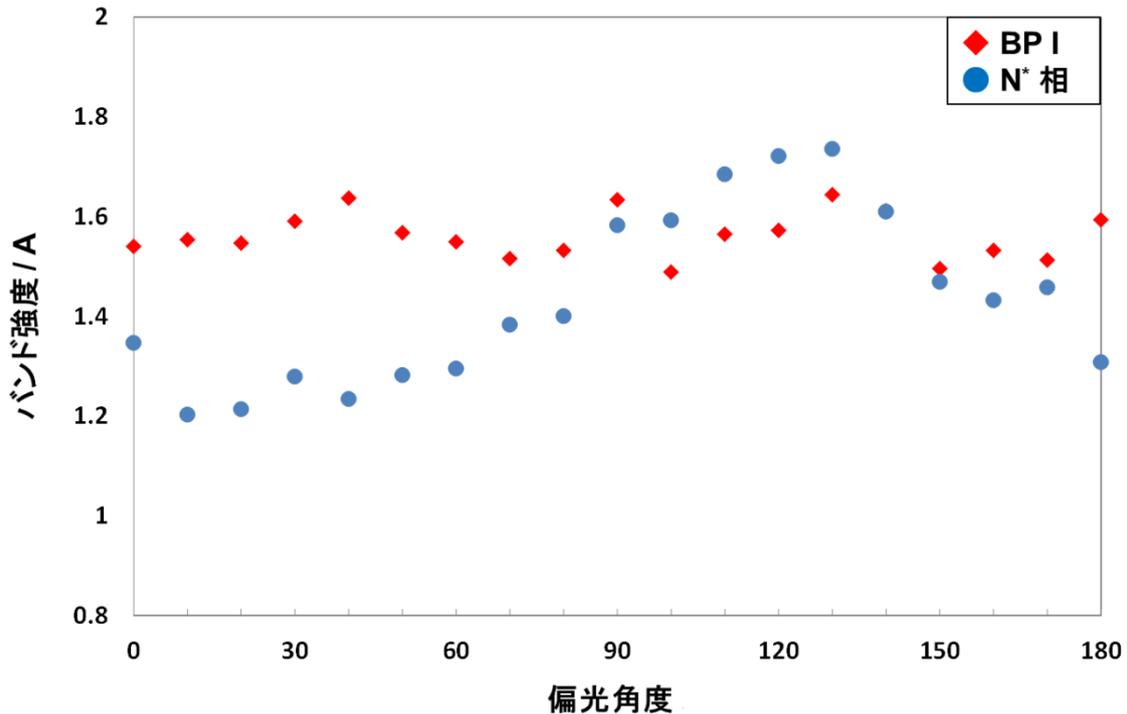


図 3.13 冷却過程における BPI と N* 相の各偏光角で測定した CN 伸縮振動の吸光度変化

IR スペクトルより、BPI から相転移後の N* 相で、CN 伸縮振動の吸光度は (a) 偏光角 130 度のとき最も大きくなり、それに直交する (b) 偏光角 40 度で測定したスペクトルで吸光度は最も小さくなる結果となったことから、NLC 分子は面内で特定方向に配向していることが確認された。比較のため、冷却過程での BPI と N* 相の各偏光角における CN 伸縮振動の吸光度変化を見ると、BPI では各偏光角において吸光度に有意な差は見られず、NLC 分子の基板面内における分子配向は観察されなかった。しかし、相転移後の N* 相では各偏光角度における吸光度に有意差が見られたことから、N* 相の NLC 分子はラビング方向に対して 130 度方向に配向していることが分かった。冷却過程において N* 相で見られた NLC 分子の面内分子配向は、加熱前の N* 相では見られなかったものであり、相転移によって N* 相のらせん構造が明らかに変化していることが示

唆された。この実験で観察された BP I から N*相への相転移により起こった分子配向変化による NLC 分子の 130 度方向への配向は、BP I の格子構造による影響または 1 方向にラビングされた配向膜基板からのアンカリング力によるものと考えられるが、この実験結果からはどちらの影響によるものか決定することは出来なかった。

3.3.3 N*CL の BP I を経た相転移による分子配向変化

セル中の基板面における NLC 分子の垂直方向の立ち上がりおよび面内における配向変化の解析結果より、相転移による N*LC の分子配向変化を考察し、図 3.14 に加熱前と冷却後の N*LC の分子配向変化に関する模式図を示した。加熱前の N*相では、非偏光 IR 測定より CN/CH₂ 吸光度比が大きいことから NLC 分子は基板面に対し平行に配向しており、偏光 IR 測定より各偏光角で CN 伸縮振動の吸光度の有意差が見られなかったことから基板面内において NLC 分子は特定方向に配向していないことから、N*相のらせん構造は基板面に対し垂直方向に向かって形成されており、これに伴ってらせん軸も垂直方向であると考えられる。これに対し、冷却過程で BP I から相転移した N*相では加熱過程でのそれとは全く別の分子配向をしていると考えられる。非偏光測定の結果より、CN/CH₂ 吸光度比は加熱前の吸光度比と比較すると大きく減少したことから、基板面に対し垂直方向に立ち上がる NLC 分子の増加が観察された。この垂直方向の変化と偏光測定の結果を合わせて考えると、ラビング方向に対し 130 度方向に配向している NLC 分子は、基板面に平行方向に配向していると考えられ、これに直交する 40 度方向の NLC 分子は、基板面に対し垂直方向に立ち上がっていると考えられる。この分子配向変化は、偏光角 40 度で測定した IR スペクトルの CN 伸縮振動の吸光度が、偏光角 130 度での吸光度よりも小さかったことと、冷却過程で垂直方向に立ち上がる NLC 分子が

増加したことから示唆される。この分子配向変化から N^* 相のらせん構造変化について検討すると、冷却後の N^* 相のらせん構造は基板面に対し平行方向に形成されていると考えられ、 N^* 相のらせん軸も平行方向に傾いたことが決定された。一連の分子配向変化には BP I を経た相転移による影響がこの実験より考えられる。また、NLC 分子のラビング方向に対する 130 度方向への平行方向と 40 度における垂直方向の立ち上がりかららせん構造を描いていくと、らせん軸はラビング方向に対し 40 度方向に向いていると決定できる。ラビング方向に沿った方向にらせん軸が傾かなかったのは、ラビングされた配向膜のアンカリング力が BP I の格子構造に影響をおよぼすことで、相転移後の N^* 相の分子配向方向を決定したものと考えられる。

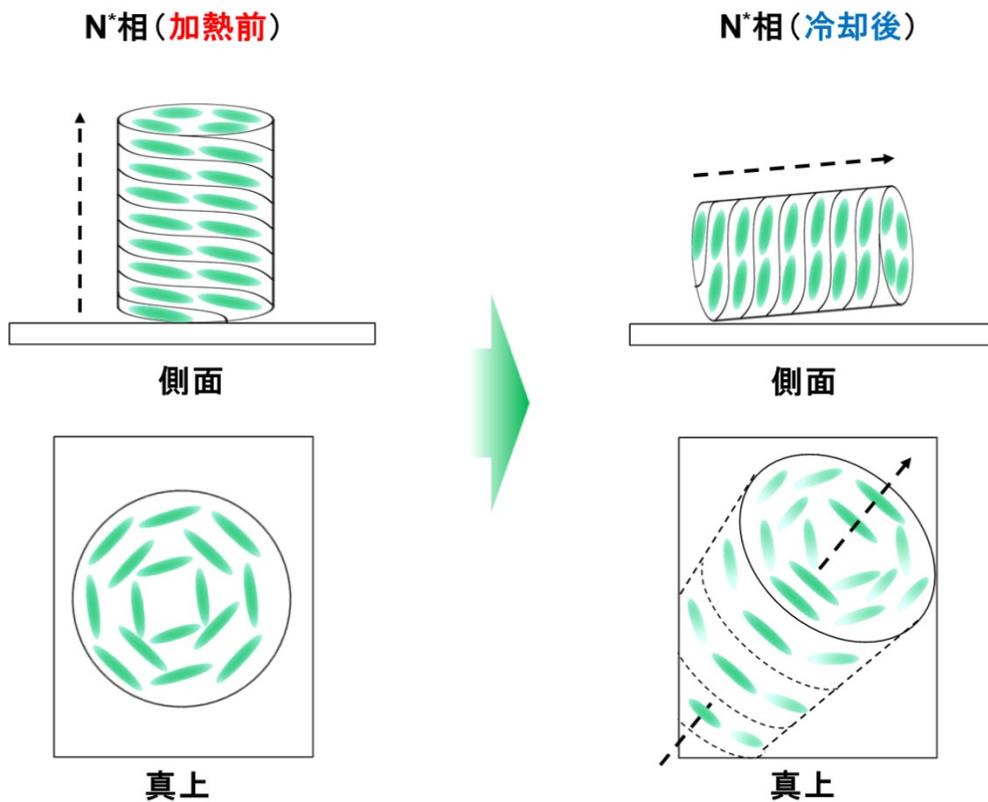


図 3.14 相転移による N^* 相の分子配向変化

3.4 BPIを発現しないN*LCの相転移による分子配向変化

前項で加熱前と冷却後のN*相で異なる分子配向を示すのにBP Iからの相転移が影響しているのではないかと考えた。その証明を行うため、BPを発現しなかったキラル剤5 wt%と格子構造を形成しないBP IIIのみ発現した9 wt%のN*LC (Mixture-1)セルに関して同様の測定・解析を行った。

図3.15にキラル剤濃度の異なるN*LCの非偏光測定によるCN/CH₂吸光度比変化について示した。この図は、キラル剤濃度の異なるN*LCの各相におけるCN/CH₂吸光度比が相転移によって変化していく様子を示しており、値が小さいほどNLC分子は基板面に対しより垂直方向に立ち上がっている。

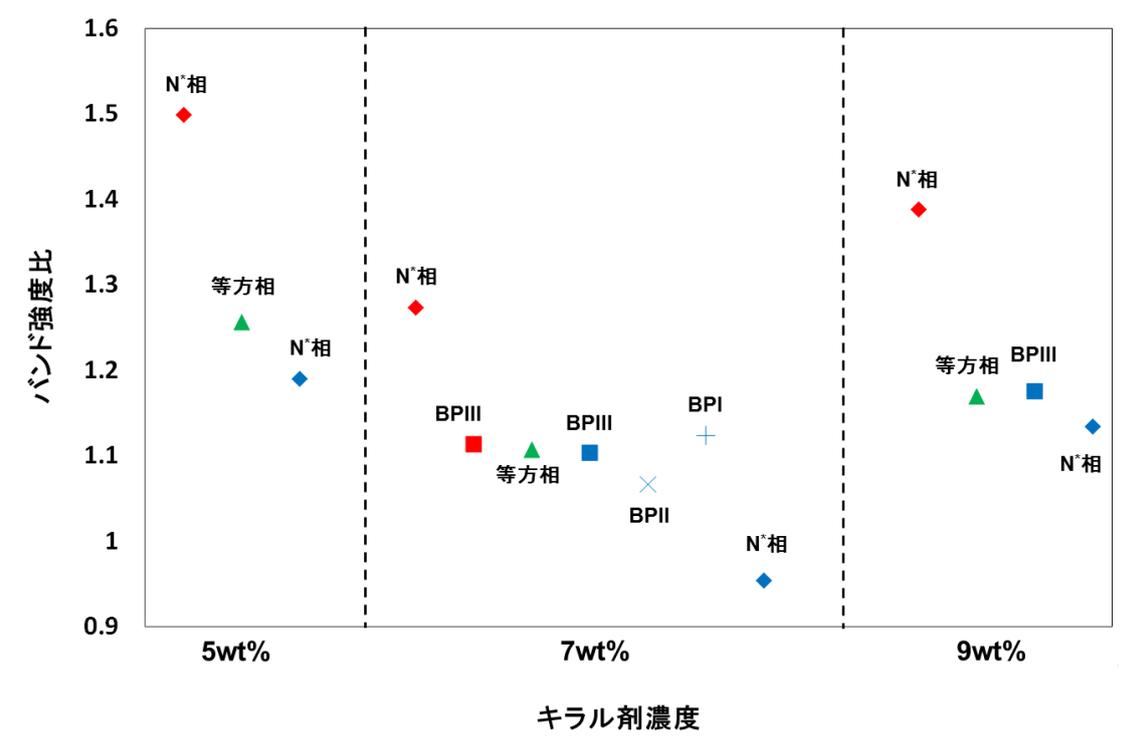


図 3.15 相転移による各キラル剤濃度 N*LC の CN/CH₂ 吸光度比の変化

図の吸光度比変化より、加熱過程では N*相から BP III (7 wt%セル) または、等方相 (5, 9 wt%セル) への相転移で吸光度比の減少が観察されたことから、3 種類のセルとも N*相で平行方向に配向していた NLC 分子は、相転移により垂直方向に立ち上がる分子が増加することが観察された。7 wt%セルでは、BP III の二重ねじれシリンダー構造の形成による NLC 分子の配向変化によるもので、5 および 9 wt%セルでは等方相により NLC 分子が様々な方向を向いたことが、垂直方向に立ち上がる NLC 分子の増加につながったと考える。一方、冷却過程における 5、9 wt%のセルでは等方相および BP III から N*相への相転移で、7 wt%のセルにおける BP I から N*相への相転移により見られた吸光度比の減少が観察されなかった。この解析結果より、等方相および疑似的等方相である BP III から N*相への相転移では垂直方向に立ち上がる NLC 分子に変化がなかったことから、BP I の形成する格子構造から相転移することで、冷却後の N*相において垂直方向に立ち上がる NLC 分子の増加が起きたと考えられる。

また、図 3.16 と 3.17 に 5 および 9 wt%セルでの冷却過程における等方相または BP III と N*相の偏光 IR スペクトルから解析した各偏光角での CN 伸縮振動の吸光度変化を示した。

5 wt%セルの冷却前の等方相では、各偏光角において吸光度差は見られなかったため、基板面内における NLC 分子の特定方向への配向は見られなかった。しかし、冷却後の N*相では偏光角 70 度で吸光度が最も大きくなったことから、ラビング方向に対し NLC 分子は 70 度方向に配向している結果となった。しかし前項の非偏光測定で CN/CH₂ 吸光度比の減少が見られず、垂直方向に立ち上がる NLC 分子が増加しなかったことと合わせて考えると、N*相のらせん軸は 7 wt%セルのような基板に対し平行方向に傾いておらず、その傾きは垂直方向に近いと考えられる。

一方、9 wt%セルでは BP III および相転移後の N*相において、どちらも吸光度に有意差は見られなかったことから、冷却後 N*相において基板面内において NLC 分子の特定

方向への配向がないと決定でき、加熱前の N*相と同じ NLC 分子は基板面に平行方向であると考えられる。これより冷却後の N*相のらせん軸は基板面に対しほぼ垂直方向であると考えられる。

分子配向変化の解析より、等方相 (5 wt%セル) からの相転移では N*相に NLC 分子の面内分子配向が現れたが、疑似的等方相 (9 wt%セル) からの相転移では面内分子配向は観察されなかった。5 wt%セルの場合、ラビングされた配向膜からのアンカリング力の影響を受けて N*相のらせん構造が形成されたと示唆される。しかし 9 wt%セルの場合、NLC 分子の二重ねじれの方が配向膜からの影響よりも強かったことと、BP I のように格子構造を形成していなかったため、冷却後の N*相に面内分子配向が現れず、らせん軸の傾き変化が観察されなかったと考える。

以上の解析結果から、冷却過程において N*相への相転移において BP I を通さない 5、9 wt%セル中では、加熱前と冷却後で非偏光測定 of CN/CH₂ 変化または面内の CN 伸縮振動の吸光度変化が観察されず、BP I を発現する 7 wt%セルでのみ加熱前と冷却後の N*相で NLC 分子の吸光度が変化から分子の配向方向が変化し、らせん軸の傾きが観察されたのは、BP I を経た相転移のためと考えられる。これより冷却過程における N*相のらせん軸の傾き変化に BP I の格子構造が影響していることが分かった。

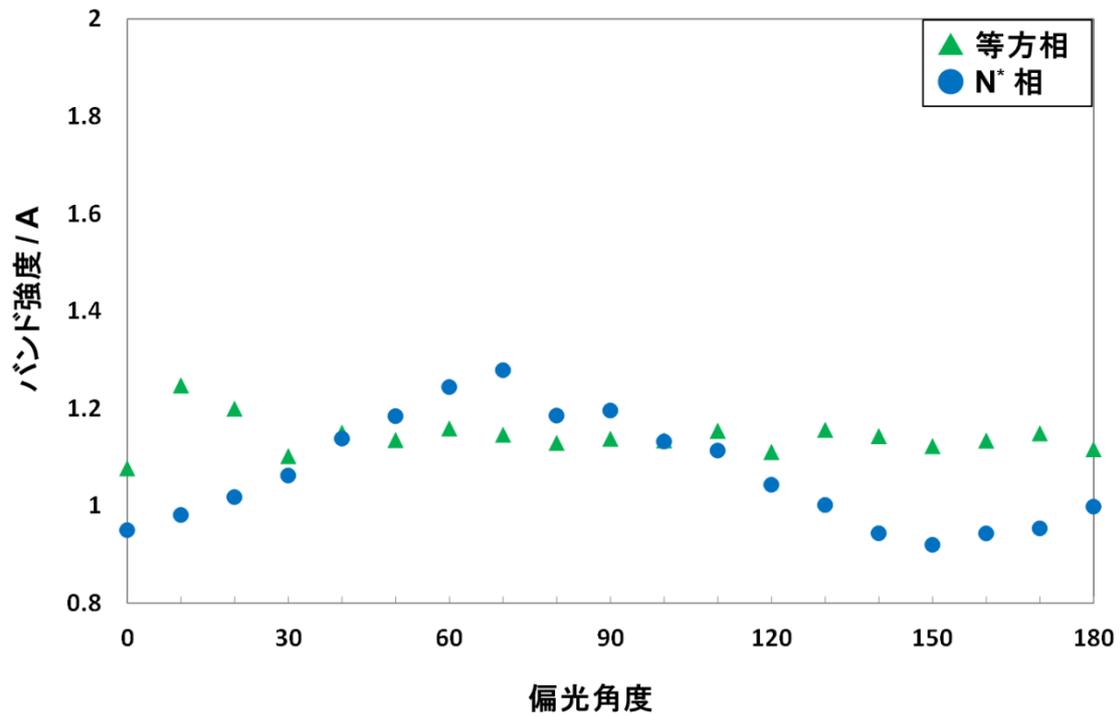


図 3.16 5 wt%セルの各偏光角で測定した CN 伸縮振動の吸光度変化

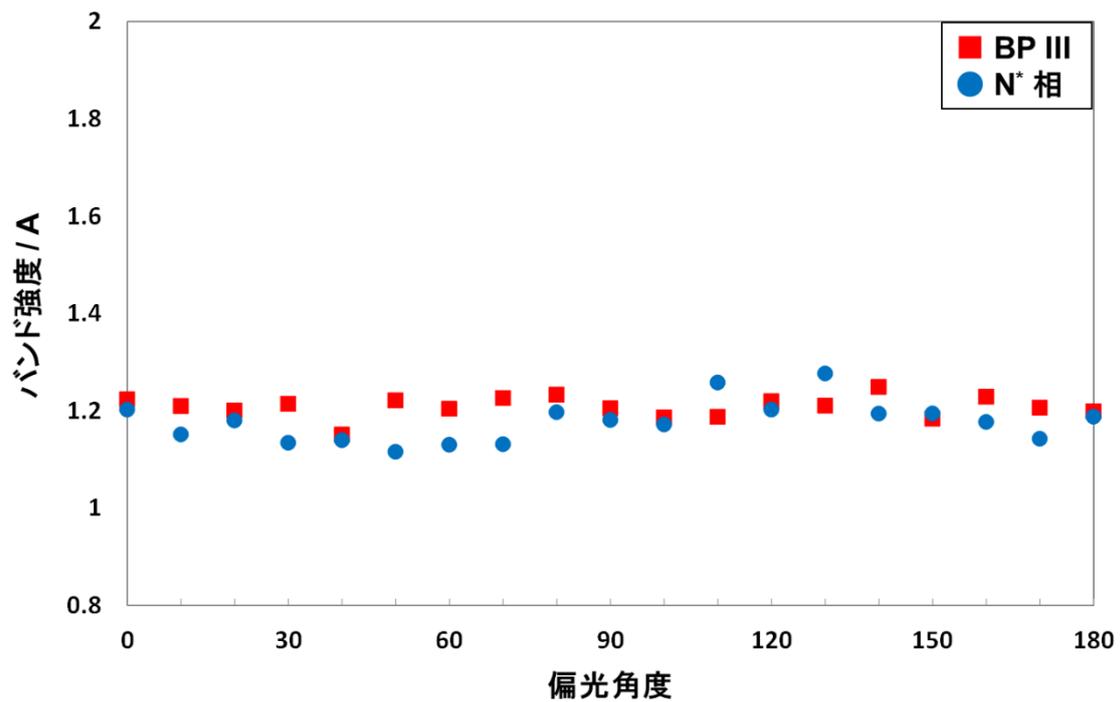


図 3.17 9 wt%セルの各偏光角で測定した CN 伸縮振動の吸光度変化

3.5 N*相らせん軸の方向決定へラビングの影響

冷却後の N*相の分子配向とらせん軸の傾きに BP I からの相転移が影響を及ぼしていることが証明されたが、冷却後 N*相で見られた基板面内における NLC 分子の配向する方向とそれに伴うらせん軸の方向決定に、BP I の格子構造または配向膜基板によるアンカリング力など、何が影響しているかをここで考察する。BP I を発現する 7 wt%セル (Mixture-1) の冷却後の N*相において、ラビング方向に対し 130 度方向の NLC 分子は基板面に平行方向に配向し、らせん軸は 40 度方向に傾いているという実験結果をこれまでに得た。この結果は一過性のものではなく、その後の再実験において、冷却後の N*相の NLC 分子はラビング方向に対しおおよそ 130 度 (120~140 度) 方向に平行配向することが分かった。ここでラビング操作による配向膜の状態がらせん軸の方向決定に影響しているのではないかと考え、ラビング 1 回とラビング無の配向膜基板で 7 wt%の N*LC (Mixture-1) を挟んだセルをそれぞれ作成 (2.2 項) し、ラビング 30 回の 7 wt%セルとの比較検討を行った。また加熱・冷却過程で相転移により発現した各相は 3 つのセルとも同じであり、ラビングの有無が N*LC の発現する相配列および相転移温度に影響を及ぼすことはなかった。

図 3.18 はラビング回数の異なる N*LC の非偏光測定による CN/CH₂ 吸光度比の変化を示したものである。

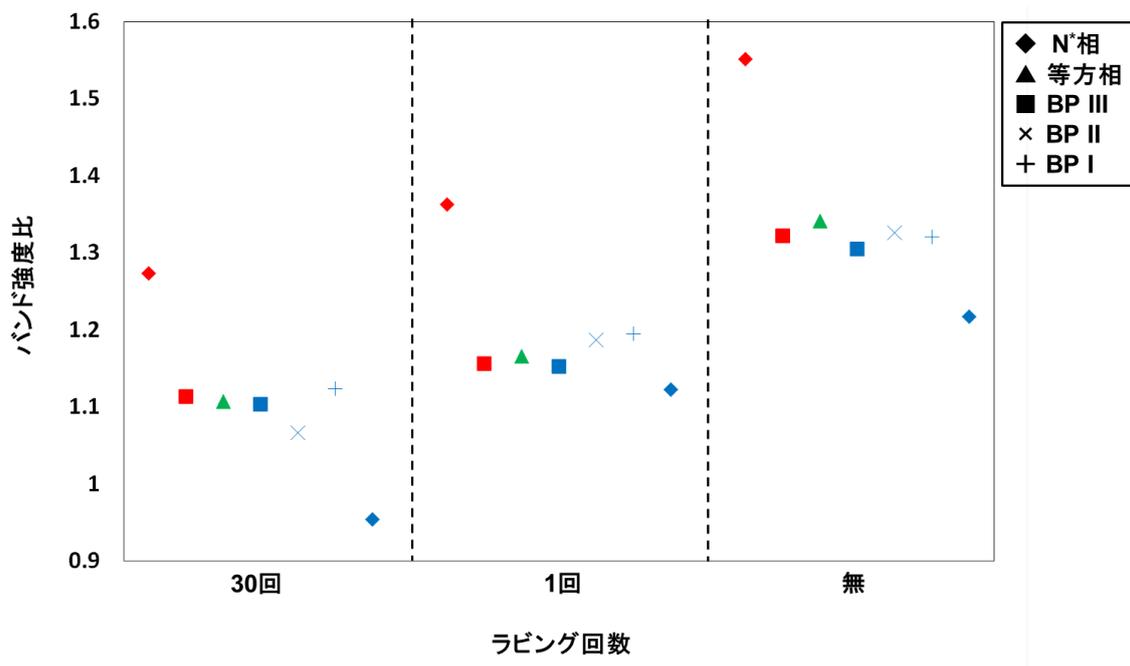


図 3.18 相転移によるラビング回数の異なるセルの CN/CH₂ 吸光度比
の変化

加熱過程では3つのセルとも N*相から BP III への相転移で吸光度比の減少が見られたことから、ラビングの有無に関係なく、相転移により垂直方向に立ち上がる NLC 分子が増加したことが分かった。これに対し冷却過程では、BP I から N*相への相転移で、ラビング無および1回のセルでは、ラビング30回のセルで見られた吸光度比の減少が観察されず、垂直方向に立ち上がる NLC 分子はほとんどなかったと考えられる。これより、冷却後の N*相で垂直方向の配向に BP I の格子構造以外に、平面配向膜基板の場合はラビング操作による配向膜の状態も影響を与えていることが示唆された。

また冷却過程における BP I から N*相への相転移による面内での分子配向を CN 伸縮振動の吸光度比を利用して考察した。これは CN 伸縮振動において最も大きい吸光度とその偏光角度に直交する偏光角度での吸光度で比 ($A_{//}/A_{\perp}$) をとったものであり、比が

大きいほど NLC 分子は特定の方向に配向し、1 に近いと NLC 分子は等方的つまり基板面内において分子は特定方向に配向していないことを示している。こちらに関しても、ラビング 30 回のセルにおける CN 伸縮振動の吸光度比は 1.42 で、NLC 分子はラビング方向に対し 130 度方向に配向した結果と比較すると、ラビング 1 回および無のセルでは吸光度比はそれぞれ 1.09 と 1.01 であったことから、NLC 分子は特定方向に配向していないことが分かった。このことは BP が発現する同じ N*LC であっても、平面配向膜の場合ラビングの状態によってまったく異なる分子配向変化が相転移によって起こることが明らかになった。

これらの解析結果より、加熱過程では、平面配向膜基板の状態に関係なく NLC 分子の垂直方向の立ち上がり変化および面内分子配向変化に与える影響がないことを結論づけられた。しかし冷却過程では、ラビングが弱いまたはラビング操作を行わない配向膜基板で作成したセルでは、冷却後に特定方向に傾く N*相のらせん軸が発現しないことが分かった。これは BP I の格子構造が崩壊するときに 1 方向にしっかりとラビングされた配向膜基板のアンカリング力が作用し、相転移後 N*相中の NLC 分子の配向方向が決定されていると考えられ、らせん軸の傾き方向決定に BP I の格子だけでなくラビング操作による配向膜基板からのアンカリング力による影響していることが示唆された。これよりラビングする方向を変更することにより、N*相のらせん軸の傾き方向を制御できることが可能であると考えられる。

7 wt%N*LC (Mixture-1) のように同じ相配列を示すにも関わらず、異なる配向膜状態の平面配向セルにおいて冷却過程でのみ分子配向変化に違いが出てくる理由としては、NLC 分子の二重ねじれ形成やエネルギー的に不安定な転傾発生が、ラビングされた配向膜とそうでないものとで、異なる相互作用を引き起こすためと考えられる。例えば、しっかりとラビングされていないセル内では転傾を発生しやすいため、BPI の格子構造

で発生した転傾が、相転移後の N*相にも発生したため分子配向変化に影響を及ぼしたのではないかと示唆される。

3.6 垂直配向セルにおける N*LC の分子配向変化

前述までの平面配向膜基板で作成した LC セル中の N*LC の相転移による分子配向変化を中心に解析を行い、BPI から N*相へ相転移したときの分子配向変化に伴う N*相のらせん軸の傾きに、BPI の格子構造と転傾を発生しにくい配向膜基板が影響を与えているのではないかと考えてきた。BPI の発現において重要な要素を持つ転傾が、冷却後の N*相における分子配向変化に対して実際に影響を及ぼしているのか解明するため、同じく転傾を発生させにくい垂直配向膜基板を用いて作成した N*LC セルについて、同様の実験および解析を行うことで検討した。通常 NLC 分子は平面配向セル内では基板面に平行方向に配向し、垂直配向セル内では基板面に対し垂直方向に立ち上がっている。NLC 分子の代表である 5CB を用いて非偏光および偏光赤外測定を行うと、2 つの配向膜基板のセルで 5CB の各官能基はまったく異なる吸光度変化を示すことが確認されており、配向膜の種類による影響を受けていることははっきりと分かっている。これが相転移により BPI を発現する場合、相配列および分子配向変化がどうなるか、5、7、9 wt% の N*LC (Mixture-1) を用いて作成した垂直配向セルを偏光顕微鏡と赤外分光測定より解析を行った。

まず偏光顕微鏡を用いた相転移温度と相配列の観察より、3 種類キラル剤濃度の N*LC とも平面配向膜基板を用いたセルとまったく同じ相配列を示すことが観察された。これより、今回の実験で使用した N*LC は、相転移により発現する LC 相とその相配列に配向膜の影響がないことを確認した。

続いて図 3.19 に 3 種類のキラル剤濃度の N*LC の非偏光測定による CN/CH₂ 吸光度比変化を示した。

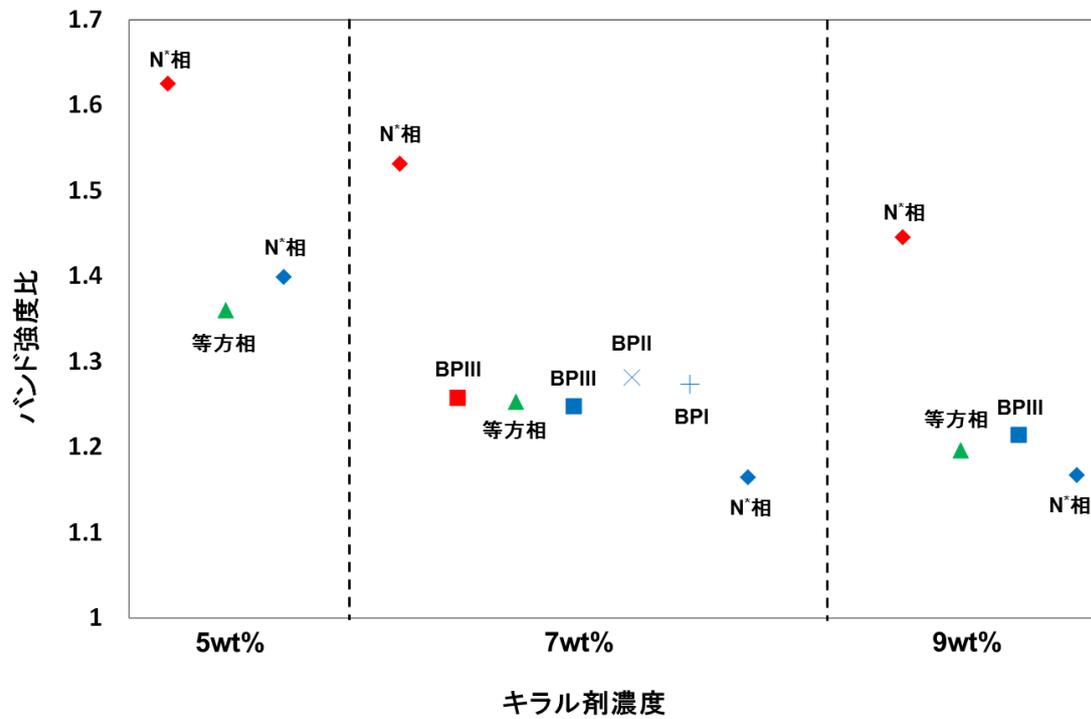


図 3.19 相転移による各キラル剤濃度の垂直配向セルの CN/CH₂ 吸光度比

図より、加熱過程では 3 種類の N*LC とも平面配向セルと同様に、N*相から BP III または等方相への相転移で吸光度比が減少したことから、基板面から垂直方向に立ち上がる NLC 分子の増加が観察された。一方冷却過程では、7 wt%セルでは BP I から N*相への相転移で吸光度比の減少を観察したが、他 2 つのセルでは吸光度比の減少は観察されなかった。特に BP を発現しなかった 5 wt%セルでは、等方相からの相転移で吸光度比の増加が見られ、加熱前の平行方向の配向に戻ろうとする現象が確認された。これより、

NLC 分子の垂直方向変化に BP を発現する N*LC とそうでない N*LC で明確な差が見られ、5 wt%セル中の N*LC は配向膜からの影響を強く受けていると考えられ、平面と垂直配向セルで異なる吸光度比変化が観察された。一方、BP を発現する 7 および 9 wt%セル中の N*LC の場合、垂直方向の変化には BP の二重シリンダー構造の発現と配向膜からのアンカリング力の影響により、平面配向セルと同様の吸光度比変化を示したと考える。

また表 3.2 に 3 種類のキラル剤濃度で冷却過程の N*相における面内分子配向の比較について CN 伸縮振動の吸光度比 ($A_{//}/A_{\perp}$) で示した。これは冷却過程において相転移後の N*相で、CN 伸縮振動の吸光度比が 1 より大きいほど基板面内において特定方向に NLC 分子が配向していることを示し、それぞれのキラル剤濃度で各配向膜基板を用いたセルの比較検討を行った。

表 3.2 冷却過程における N*相での偏光 IR スペクトル解析からの
CN 伸縮振動の吸光度比 ($A_{//}/A_{\perp}$)

	CN伸縮振動のバンド強度比 ($A_{//}/A_{\perp}$)	
	平面配向セル	垂直配向セル
5 wt%	1.43	1.09
7 wt%	1.47	1.54
9 wt%	1.27	1.29

まず 5 wt%のセルでは、平面配向セル中で冷却後の N*相において、CN 伸縮振動の吸光度比より解析されたラビング方向に対する 70 度方向への NLC 分子の面内配向が、垂直配向セル中の N*相では吸光度比はほぼ 1 であり、基板面内における NLC 分子の特定方向への配向は観察されなかった。これより BP を発現しない N*LC は等方相から相転移するとき NLC 分子が配向膜基板からのアンカリング力を受け、N*相のらせん構造を形成すると考えられる。今回使用した 5 wt%セルでは、平面配向セルで N*相のらせん軸は基板面の方に傾いており、垂直配向セルでは加熱前同様に垂直方向であると決定した。

続いて 9 wt%セルでは、平面配向および垂直配向セルとも CN 伸縮振動の吸光度比は小さく、面内における NLC 分子の配向は見られないことが分かった。BP III から相転移による分子配向変化は配向膜からの影響を受けず、らせん軸は基板面に対し完全に垂直方向ではないが、それに近い方向に傾いていると示唆される。BP III は疑似的等方相ではあるが、二重シリンダー構造からの相転移であったため、配向膜の影響を受けなかったことが等方相からの相転移である 5 wt%セルとの違いであると考えられ、7 wt%セルのように基板面に平行ならせん軸の傾きが起こらなかったのは、BPI のような格子構造からの相転移でなかったためと考えられる。

最後に 7 wt%のセルでは、平面配向および垂直配向セルとも CN 伸縮振動の吸光度比は 1 より大きく、面内における NLC 分子の配向が観察された。ここで注目すべきことは、両配向セルとも冷却後の N*相において偏光角 130 度のとき CN 伸縮振動の吸光度が最も大きくなり、直交する偏光角 40 度で最も小さくなったことから、加熱前と冷却後の分子配向変化による N*相のらせん構造形成とらせん軸の傾き方向は、配向膜の種類によらず図 3.14 に示した通りになったことである。3.5 項の結果より、平面配向セルではしっかりラビングされた配向膜が、らせん軸の傾き方向の決定に関与しているのではないかと考えたが、垂直配向セルにラビング操作は行っていないので、らせん軸の傾き方向決定には、ラビングされた配向膜の状態以外に何らかの影響があったと考えられ

る。最も考えられる影響は BP I の格子構造で、図 3.14 に示した平面配向セルで観察されたらせん軸の傾きが、垂直配向セルにおいても観察されたことから BP I の影響は無視できない。しかし、BP I を発現したラビング 1 回と無のセルではらせん軸の傾きを発現しなかったことから、BP I の影響のみが N*相のらせん軸の傾きとその方向決定に影響を及ぼしているとは考え難い。これ以外の影響も考えると、冷却後の N*相における転傾発生の有無が関係しているのではないかと思われる。転傾の発生には配向膜からの影響が大きく、ラビング操作を行っていない平面配向セルに等方相状態の NLC 分子を注入して冷却すると発現する。今回の実験で、ラビング 30 回の平面配向セルと垂直配向セルは転傾が発生しにくい状態の配向膜であったため、冷却後の N*相では転傾が発生せず、BP I の格子構造によって同様の分子配向変化およびらせん軸の傾きが起こったのではないかと考える。また平面および垂直配向セルの両方でらせん軸の傾き方向が同じであったことから、らせん軸傾き方向の決定には配向膜からの影響ではなく、BP I の格子構造により決定されたと示唆される。分子配向変化の流れとしては、冷却による BP I からの相転移で、しっかりとラビングされた配向膜からの影響により N*相中において NLC 分子が転傾構造を形成しない状態となっている。そして BP I の格子構造の影響により NLC 分子は基板面に平行かつ 40 度方向を向くようならせん構造を形成する N*相を発現したと考えられる。

これより、BP を発現しない N*LC の相転移による分子配向は配向膜の種類に依存して変化していくが、冷却過程で BP I を発現する N*LC の分子配向変化は配向膜の種類によらず、冷却後の N*相のらせん軸は基板面に対し傾くことが分かった。このことから、相転移による N*相のらせん軸の挙動には、転傾を発生しにくい配向膜の状態を整えたうえで BP I の格子構造が関係していることがこの実験より明らかにされた。

3.7 N*LC の分子配向変化に NLC 混合量の影響

これまで Mixture-1 の混合系を使用して N*LC の分子配向変化を観察してきた。ここで 3.1 項の相転移観察において、NLC 混合比を変化させた Mixture-2 の 7 wt%セル中の N*LC では相転移温度は異なるが、Mixture-1 と同じ相配列が観察され、N*LC の各 LC 相発現に NLC 分子の混合量が関係していないことを確認した。これまでの解析結果より、BPI の格子構造と配向膜からの影響によって N*LC の分子配向変化に影響を及ぼすことを明らかにしたが、N*LC の骨格ともいえる NLC の組成が異なっても相転移による分子配向変化に BPI の影響があるのか検討することは重要である。そこで Mixture-2 の N*LC セルに関し、同様の IR 測定を行い、Mixture-1 と 2 の比較検討から、BP I の発現と NLC 混合量のどちらが分子配向変化に影響を与えているのか解析を行った。

図 3.19 にキラル剤濃度 7 wt% の Mixture-1 と 2 の非偏光測定による CN/CH₂ 吸光度比変化の比較を示した。

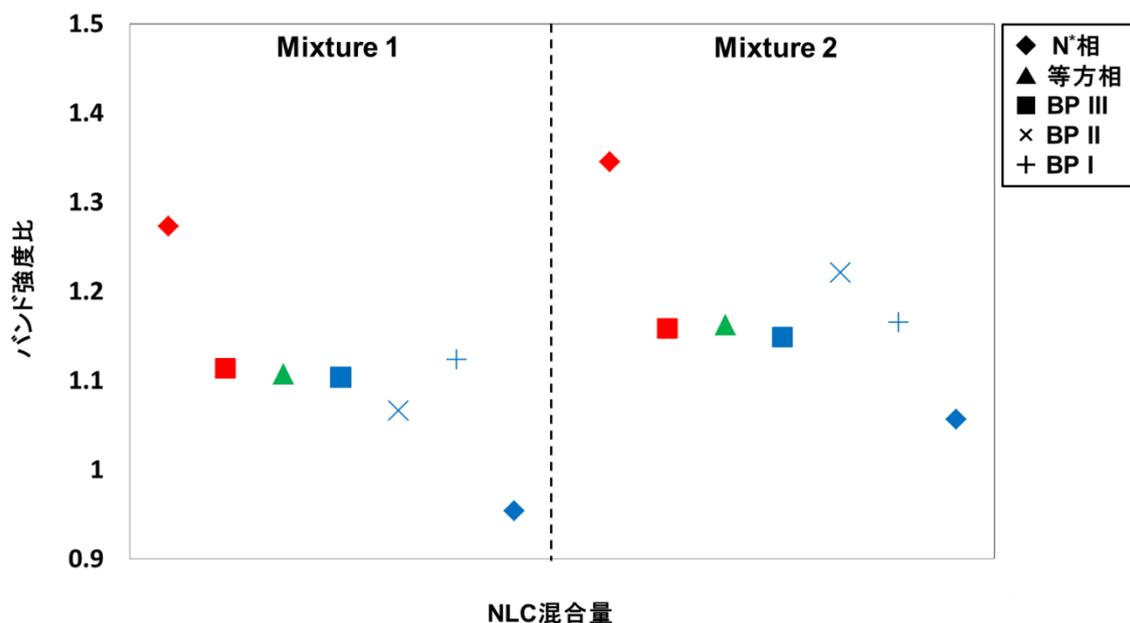


図 3.19 相転移による NLC 混合量の異なるセルの CN/CH₂ 吸光度比
の変化

加熱過程では、Mixture-2においても1と同様にN*相からBP IIIへの相転移で吸光度比が減少していることから、基板面に平行配向していたNLC分子が垂直方向に立ち上がったことが確認された。また、BP IIIから等方相への相転移でもMixture-1と同様、吸光度比の変化は見られなかった。これより加熱過程ではnOCB系NLC分子を増加した影響は確認されなかった。冷却過程でも、Mixture-2は1と同様に等方相からBP III、II、Iの相転移で吸光度比の変化は見られなかったが、BP IからN*相への相転移後に吸光度比の減少が観察されたことから、Mixture-2においても図3.12のように加熱前の平行配向に戻らず、冷却後のN*相で垂直方向に立ち上がるNLC分子が増加したことが決定され、垂直方向への立ち上がり変化にnOCB系NLC分子の混合量は関係ないことがこの結果から判明した。これより、異なる混合比であっても、NLC分子はセル内において垂直方向に関しては同じ立ち上がり変化を行うことが判明した。ただMixture-2は1と比べN*相での吸光度比の減少が小さい。これはnOCB系NLC分子の増加によるフレキシブルなアルコキシ鎖の増加が影響していると考えられ、棒のように真っすぐ基板面に垂直方向に立ち上がっているわけではなく、C-O-Cの結合の部分で折れ曲がっているnOCB系NLC分子が存在しているものと思われる。またMixture-2においても、冷却過程のBP IIIからIIへの相転移で、吸光度のわずかな強度比変化がMixture-1と同様に見られたことから、二重ねじれシリンダーが転傾の発生により格子を組むときのNLC分子の挙動が、吸光度比の変化に現れたと考える。

また図3.20に7 wt%のMixture-2のBP IからN*相への相転移によるCN伸縮振動の吸光度変化について示した。

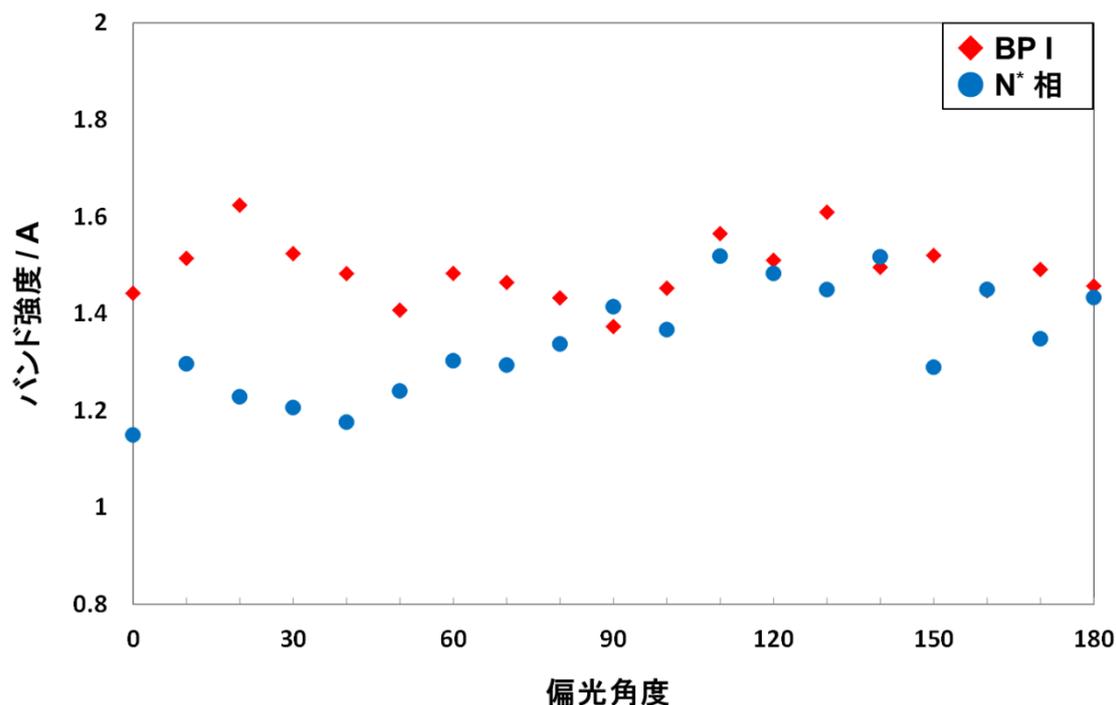


図 3.20 7 wt% (Mixture-2) セルの各偏光角で測定した CN 伸縮振動の吸光度変化

Mixture-2 では、解析よりラビング方向に対し偏光角 140 度るとき吸光度が最も大きくなり、直交する 50 度で最も小さくなった。これより Mixture-2 の N*LC において NLC 分子は、ラビング方向に対し 140 度方向に平行配向しており、50 度方向の分子は基板面に垂直方向に立ち上がっていると決定でき、Mixture-1 とほぼ同じ分子配向をすることが観察された。加熱過程も Mixture-1 と同様に、各相において吸光度の有意差が見られず、基板面内での分子の特定方向への配向は観察されなかった。ただ Mixture-1 と比較し、綺麗な吸光度変化にならなかったのは、nOCB 系の NLC 分子中のフレキシブルなアルコキシ鎖の増加により、NLC 分子がゆらいているためと示唆される。

垂直方向変化と面内分子配向の結果より、相転移によって BP I を発現する Mixture-2 は 1 とまったく同じ分子配向変化が起こることが分かった。このことから Mixture-2 は 図 3.14 の Mixture-1 の分子配向変化とまったく同様に、加熱前は基板面に対し垂直方向に形成されていた N^* 相のらせん構造が、冷却によって BP I から N^* 相へ相転移することにより基板の平行方向にらせん構造を形成し、これに伴い N^* 相のらせん軸も加熱前垂直に向いていたものが、冷却後基板面に対し平行方向に傾くことが決定された。これより、BP を発現する N^* LC の相転移による分子配向変化に NLC 混合比の影響はなく、nOCB 系 NLC 分子の添加量は BP 発現の有無に関してのみ影響を与えることが考えられる。これらのことから、相転移により起こる N^* LC の一連の分子配向変化によって形成される N^* 相のらせん構造形成やらせん軸の傾きに関しては、発現する BP I の格子構造とラビングされた配向膜基板からの影響を受けており、らせん構造を形成している NLC 分子に左右されるものでないことが明らかにされた。

第 4 章 結論

本研究より、加熱および冷却過程において相転移による N*LC の分子配向変化に BP の影響があることを偏光顕微赤外分光法により初めて明らかにした。BP を含めた N*LC の各相に関して非偏光および偏光赤外分光測定を行い、得られた IR スペクトルから NLC 分子の垂直方向の立ち上がり変化および面内分子配向の解析を基本とし、以下の結論を得た。

BPI を発現した 7 wt%セル中の N*LC (ラビング 30 回) の N*相は、加熱前 NLC 分子は基板面に対し垂直方向にらせん構造を形成し、特定方向への面内配向もなくらせん軸は垂直方向であった。しかし、冷却過程で BPI から相転移後の NLC 分子の CN/CH₂ 吸光度比と CN 伸縮振動の吸光度から NLC 分子の垂直方向への立ち上がりと基板面内における分子配向から、NLC 分子は基板面に対し平行方向にらせん構造を形成しており、垂直方向を向いていたらせん軸も平行方向に傾いた。この分子配向変化は、BPI を発現しない 5 および 9 wt%セル中の N*LC では観察されなかった。

また、ラビング操作の有無による配向膜の状態によって、BPI から相転移した N*相においてらせん軸の傾きに違いが現れた。これは垂直配向セルの結果も含めて考えると、ラビングされた配向膜により冷却後の N*相で転傾が発生しにくい状態となったため、BPI の格子構造により N*相のらせん軸の傾きとその方向が決定されたと考えられる。

上記の結果より、BP を発現する N*LC の相転移による分子配向変化には BPI の格子構造と転傾発生の有無に関与する配向膜の状態が関係しており、冷却後 N*相の NLC 分子によるらせん構造の形成とらせん軸の傾き方向に多大な影響を与えていることが解明された。この研究成果は、今後 BP を用いた LCD を開発する上で、分子配向制御の過程に役立てることができる。

参考文献

- [1] 液晶便覧 液晶便覧編集委員会 丸善株式会社 (2000)
- [2] Introduction to liquid crystals, Denis Andrienko, MODELLING OF SOFT MATTER (2006)
- [3] J. Yan, W. Shin-Tson, Optical Materials Express 1(8) (2011) 1527-1535.
- [4] T. Seideman, Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 659-705.
- [5] N.V. Madhusudana, R. Pratibha, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 103 (1983) 31-47.
- [6] W.R. Chen, J.C. Hwang, Liquid Crystals 31(11) (2004) 1539-1546.
- [7] Y. Chen, W. Shin-Tson, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 1-10.
- [8] Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, N.B. Colthup, L.H. Daly, Stephen E. Wiberley, Academic Press International Edition (1964)
- [9] 第 2 版 FT-IR の基礎と実際 田隅三生 落合周吉 加藤祐志 吉川行夫 増谷浩二 東京化学同人 (1994)
- [10] 赤外分光測定法—基礎と最新手法 第 II 部 各種測定法 第 8 回 12. 顕微赤外測定法 落合周吉 関洋文 分光研究 第 60 卷 第 2 号 (2011)
- [11] S. Meiboom, M. Sammon, Physical Review Letters 44(13) (1980) 882-885.
- [12] M.J. Costello, Physical Review A 29(5) (1984) 2957-2959.
- [13] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, Nat. Mater. 1(1) (2002) 64-68.
- [14] M. Lee, S.T. Hur, S.H. Hong, H.J. Lee, S.T. Shin, S.W. Choi, K. Song, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 550 (2011) 1-6.
- [15] O. Chojnowska, R. Dabrowski, P. Kula, L. Sczucinski, J. Yan, S.T. Wu, Liquid Crystals (2013)
- [16] K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, Physical Review E 52(3) (1995) R2153-R2156.

- [17] M.D. Ossowska-Chrusciki, R. Korlachi, A. Kocot, R. Wrzalik, J. Chrusciel, S. Zalewski, Physical Review E 70(041705) (2004) 041705(1)-041705(10).
- [18] K.H. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, Physical Review E 51(3) (1995) 2166-2175.
- [19] A. Kocot, R. Wrzalik, B. Orgainska, Physical Review E 59(1) (1999) 551-555.
- [20] H.S. Tai, J.Y. Lee, J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 940-944.
- [21] B.J. Bulkin, K. Krishnan, Journal of the American Chemical Society 93(23) (1971) 5998-6004.
- [22] N. Katayama, Y. Ozaki, T. Seki, T. Tamaki, K. Iriyama, Langmuir 10(6) (1994) 1898-1902.
- [23] M.A. Czarnecki, N. Katayama, M. Satoh, T. Watanabe, Y. Ozaki, J.Phys. Chem. 99(38) (1995) 14101-14107.
- [24] S.K. Hong, G.H. Lim, H. Kikuchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 511 (2009) 248-254.
- [25] K. Aihara, K.V. Le, M. Isobe, Y. Sasaki, J. Mieczkowski, H. Takezoe, K. Ema, Ferroelectrics 431 (2012) 1-5.
- [26] L.G.P. Dalmolen, E. Egberts, W.H. de Jeu, J. Physique 45 (1984) 129-135.
- [27] M. Rogojerov, G. Keresztury, D. Tsankov, G. Andreev, E.H. Korte, B. Schrader, Bulgarian Chemical Communications 37(4) (2005) 213-229.

謝辞

名古屋市立大学大学院 システム自然科学研究科 博士前・後期課程での研究活動において指導教員である片山詔久准教授には丁寧な御指導を賜りましたことを心より深く感謝致します。

また本研究科で研究を行うにあたり、諸先生方をはじめとして、様々な方々から御助言を頂きましたこと、深く御礼申し上げます。

最後になりますが、本学での研究活動を理解して頂き、研究生活を支えてくれた母である松村由利子に心から御礼申し上げます。

解説

本研究は、液晶ディスプレイ (LCD) への高速応答表示素材として注目されている液晶 (LC) のブルー相 (BP) を発現するキラルネマチック液晶 (N^*LC) に関して、偏光顕微赤外分光法を用いて相転移により LC 分子の配向変化を解明した。

従来の LCD にはネマチック液晶 (NLC) が用いられているが、高速応答や高精細の次世代 LCD を開発するのに別の様々な方法や物質が研究されており、その中で注目されているのが N^*LC で発現される BP である。BP はキラルネマチック (N^*) 相と等方相の間で約 1 K という狭い温度範囲で発現し、NLC 分子により形成される二重ねじれシリンドラー構造と LC の欠陥と呼ばれる転傾により格子を組む。また BP は異なる構造を持つ BPI、II、III の 3 種類を示すことが知られている。BP を用いた場合、NLC を使用した LCD よりも応答速度は 10 倍以上速くなり、消費電力の低下にもつながることが示唆されており、実用化に向けての研究が日々行われている。BP に関して応用研究は数多くみられるが、LCD の製造工程でも重要な分子配向に関する研究はほとんどないので、偏光顕微赤外分光法を用いて測定した N^*LC の赤外スペクトルより、BP の格子構造が分子配向変化に及ぼす影響の解明を目指した。

試料となる N^*LC には、5CB/6CB/5OCB/7OCB を以下の 2 混合比で調製し、2 種類の NLC 混合系を準備した : Mixture-1 (3/2/4/1)、Mixture-2 (2/1/5/2)。これらの混合系にキラル剤である ISO(6OBA)₂ を 5、7、9 wt% ずつ添加し、濃度の異なる 3 種類の N^*LC を調製した。セルの作成には、平面および垂直配向膜基板を準備して、調製した N^*LC を 2 枚の基板で挟むことで、平面および垂直配向セルを用意した。作成したセルは、35.0 ~ 42.0 °C の範囲において毎分 0.3 °C で温度制御を行いながら、顕微ユニット付き赤外分光光度計を用いて測定を行い、得られた赤外スペクトルから解析を行った。

偏光顕微鏡を用いた N*LC の観察より、キラル剤 7 wt% 添加した Mixture-1 のセルで 3 種類の BP の発現が確認された。まず加熱過程では、N*相から温度上げていくと、39.4 °C で黒い背景に薄い青く霧状の組織である BP III の発現が確認され、41.0 °C で等方相へ相転移した。冷却過程では、等方相から温度を下げていくと、40.8 °C で BP III、40.2 °C で黒い背景に水色の小板状組織である BP II、39.8 °C で青、緑、黄色の小板状組織が集合した BP I が発現し、38.0 °C で N*相へ相転移した。これに対し 5 wt% セルで BP は発現せず、9 wt% セルでは冷却過程で BP III のみが発現した。また Mixture-2 では相転移温度は 1 に比べ高くなるが、発現する相は同じであった。セル中の発現する LC 相の赤外スペクトルを比較し、分子配向変化の違いを観察していく。

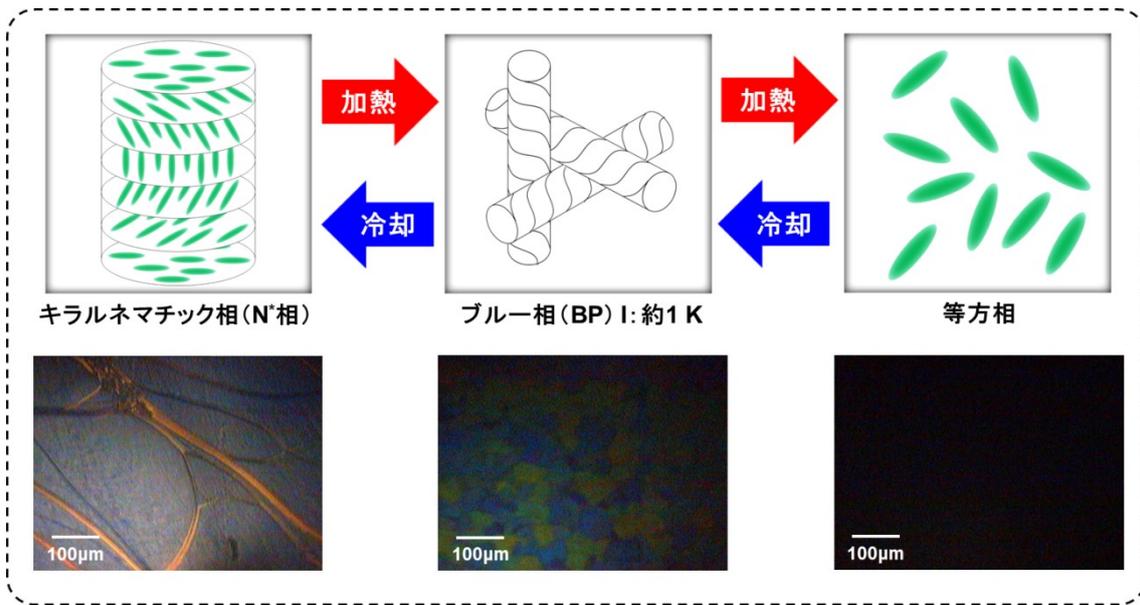
分子配向は N*LC の IR スペクトル中の各ピークの吸光度から解析できる。分子長軸方向に振動の遷移モーメントを持つ CN 伸縮振動は基板面に対し垂直方向に立ち上がっていくほど吸光度は小さくなるし、偏光子を用いた測定からは面内における配向方向の決定ができる。一方、分子短軸方向である CH₂ 伸縮振動は垂直方向への立ち上がりに関係なく吸光度は同じ大きさである。これを利用し、CN/CH₂ の吸光度比をとることで NLC 分子の垂直方向の立ち上がり変化、CN 伸縮振動より面内分子配向を決定した。

3 種類の BP を発現した平面配向セル中の N*LC のスペクトル解析より、加熱過程では N*相から BP III への相転移で吸光度比の減少が見られ、基板面に平行方向に配向していた NLC 分子が垂直方向に立ち上がる様子が観察された。一方冷却過程では、等方相から BP III、II、I の相転移で吸光度比の変化は見られなかったが、N*相への相転移で吸光度比の減少が見られ、垂直方向に立ち上がる NLC 分子がさらに増加した。また偏光スペクトルより、加熱過程では見られなかった面内配向が、冷却過程ではラビング方向に対し 130 度方向で CN 伸縮振動の吸光度が最も大きくなり、直交する偏光角 40 度

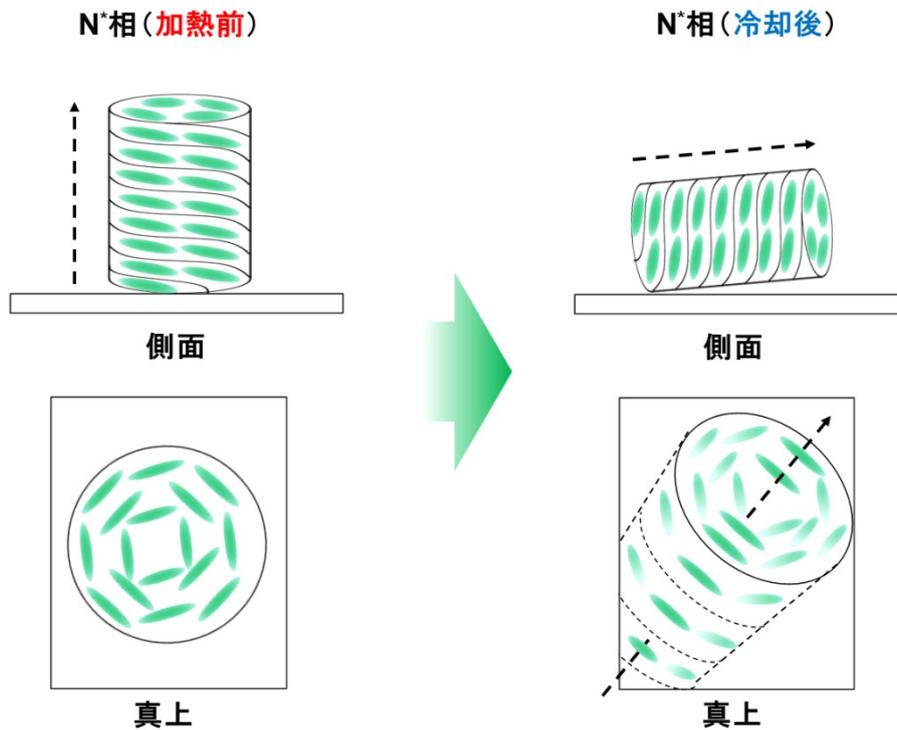
方向で吸光度が最も小さくなった。垂直および面内配向変化の結果を合わせて考えると、130度方向のNLC分子は基板面に平行方向に配向し、40度方向のNLC分子は垂直方向に立っていると決定できた。これより、加熱前のN*相のらせん構造は基板面に対し垂直方向に形成され、らせん軸も垂直方向であったが、冷却後のN*相はBPIの格子構造とラビングされた配向膜からの影響により、らせん構造は基板面に平行方向に形成され、らせん軸も平行方向に傾いた（模式図参照）。

この分子配向変化によるらせん構造の形成は、BPIを発現しなかった5、9 wt%のセルおよび7 wt%のラビングしていない平面配向セルでは観察されず、冷却後N*相のらせん軸が平行方向に傾く現象は見られなかったため、BPIの格子構造とラビングされた配向膜が分子配向変化に影響を与えていることが示唆された。一方、ラビング操作を必要としない垂直配向膜基板において、7wt%セルではラビングされた平面配向セルと同じ分子配向変化が見られ、らせん軸の基板面に対する平行方向への傾きが観察された。これらの結果から、転傾を発生しにくいラビングされた平面配向膜や垂直配向膜により、冷却後のN*相では転傾が発生せず、N*相のらせん軸がBPIの格子構造によって平行方向に傾いたのではないかと考える。

以上のことから、BPを発現するN*LCの分子配向変化には、BPIの格子構造と転傾発生の有無に関与する配向膜の状態が関係しており、冷却後N*相のNLC分子によるらせん構造の形成とらせん軸の傾き方向に多大な影響を与えていることが解明された。



赤外スペクトルを用いた
相転移による分子配向変化解析



用語解説

1. 異方性 (anisotropy)

ある物質の物理的性質が方向に依存することを言う。液晶のネマチック相では分子が一定方向に配向することから一軸異方性を有するため、ネマチック相の異方軸と入射光の偏光方向との関係に依存し、光は液晶中を透過する。液晶の持つこの光学的異方性がディスプレイ画面の on/off に応用されている。

2. 転傾 (disclination)

ネマチック相で現れる液晶分子が作る欠陥構造の名称である。通常ネマチック液晶は配向膜によってある一定方向に配向するが、配向膜の欠損や熱、電圧により正常な配向をせず、ブラシと呼ばれる黒く細い線が交差して欠陥が発生する。商品となるディスプレイで転傾が発生するのは問題だが、液晶ブルー相では格子構造を安定化させるための重要な要素となっている。

3. キラル (chiral)

3次元の物体を鏡に映したとき、その鏡像と重ね合わせることができない性質をキラリティと呼び、その性質があることをキラルという。液晶などの有機分子にある炭素原子に4つの異なる原子が共有結合した場合がキラルになり、キラリティを生じさせる原子は不斉原子（炭素の場合は不斉炭素）と呼ばれる。不斉原子を持つ分子をネマチック液晶に添加すると、らせん構造を形成する。

4. HTP（ねじり力：Helical Twisting Power）

キラル剤を添加して N 液晶をねじらせらせん構造を形成するとき、そのキラル剤にどれくらいねじれ起こすことができるかの指標となるものである。らせん構造のピッチが短いほど HTP の値は大きくなる。

5. スピンコート（Spin coating）

平滑な基板に溶液を滴下し、高速回転させることにより遠心力を応用して薄膜を作成する方法である。回転速度が速いほど、薄い薄膜が生成され、基板の中心と周辺で膜厚を均質にすることができる。現代では半導体の製造工程や、ディスク媒体の記録面に有機色素を塗布するときなどに使用されている。

6. 配向膜（Oriented film）

ガラス基板等に高分子溶液を塗布し、形成された薄膜で、液晶分子を基板表面に対して一定の角度をもたせ一方向に配列させる能力を有する。膜の状態により、ディスプレイ内部の液晶分子の並びが変わってくるので、表示品位のパラメーターや表示の欠陥に関わるため重要な役割を担っている。主に平行配向膜と垂直配向膜があり、平行配向は基板面に棒状の液晶分子を寝かせるが、垂直配向は基板面に対し垂直方向に液晶分子を立たせる。

7. ラビング（Rubbing）

液晶の配向方法として最も広く用いられている。基板に塗布した配向膜を綿、レーヨン布などで一方向に擦る（ラビングする）ことにより、液晶分子は擦った方向に配向する。配向の原理は、擦ったことにより溝ができ、液晶分子がその隙間に入ってラビング

方向に配向する説と、配向膜に用いた高分子鎖がラビングによって延伸し、分子間相互作用によって液晶分子も延伸された方向に配向する説がある。

8. 偏光顕微鏡 (Polarized microscope)

試料に偏光を照射して複屈折特性を観察するために使用される装置。光源から照射された光は偏光子を通し、ステージ上の試料を透過後、偏光振動面と直交になるように配置された検光子を通して試料の観察を行う。今回の液晶だけでなく、鉱物等の結晶や細胞などの構造研究に用いられている。

9. フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy)

干渉計を使用し、得られた干渉光をデジタル信号化し、コンピュータ上でフーリエ変換することで、各波長成分を計算するものである。FT-IR 内部で光源より照射した赤外光は、干渉計内部の半透鏡で2つの光束に分けられ、それぞれ固定鏡と可動鏡で反射され帰ってきた光が干渉し、その干渉光が試料を透過（または反射）して検出器に入る。

10. 遷移双極子モーメント (Transition dipole moment)

分子周辺の電荷は均一に分布しているわけではなく、通常は電荷の偏りが見られる。二原子分子で考えると、一方の原子核に電荷が集まっている状態で、2つの原子核の電気陰性度差が大きいほど電荷の偏りが大きく、1つの原子は正に帯電し、もう1つの原子は負に帯電している。この電荷の偏りの度合いを定量的に示す量が双極子モーメントと呼ばれる。赤外分光測定では、振動の基底状態にある電子が光の吸収により励起状態に遷移したとき、分子内部で電子が動き、電荷が偏る方向を遷移双極子モーメントと呼ぶ。

関連学会発表

1. 「偏光顕微赤外分光法を用いたブルー相を発現するキラルネマチック液晶の相転移による分子配向変化の観察」

松村 昌典・片山詔久、 2015 年液晶学会討論会、 東京工業大学すずかけ台キャンパス、2015 年 9 月

2. 「Polarized microscopic FT-IR for molecular orientation of chiral nematic liquid crystal」

Masanori Matsumura, Norihisa Katayama, 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Vienna University of Technology 2015.07

3. 「ブルー相を発現するキラルネマチック液晶の分子配向に関する偏光顕微赤外分光法を用いた解析」

松村 昌典・片山 詔久、 日本化学会第 95 回春季年会、 日本大学船橋キャンパス、2015 年 3 月

4. 「Molecular orientation change of chiral nematic liquid crystal in phase transitions of heating and cooling process studied by microscopic FT-IR spectroscopy」

Masanori MATSUMURA, Norihisa KATAYAMA, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, Haeundae Grand Hotel 2015.01

5. 「偏光顕微赤外分光法を用いたキラルネマチック液晶の相転移による分子配向変化の研究」

松村 昌典・片山 詔久、 2014 年液晶学会討論会、くにびきメッセ、2014 年 9 月

関連論文発表

1、 Masanori Matsumura, Norihisa Katayama

Molecular orientation behavior of chiral nematic liquid crystals based on the presence of blue phases using polarized microscopic FT-IR spectroscopy

Journal of Molecular Structure 1116 : 122-126 (2016)