

反強誘電性液晶の相転移に及ぼす 非液晶分子混合の効果

上 原 宏 行

Abstract

反強誘電性液晶 *R*-MHPOBC に非液晶分子 (4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン [DANS], *n*-オクタコサン) を混合した影響を複素誘電率測定と偏光顕微鏡観察により調べた。DANS を混合すると、強誘電相 (SmC^* 相) が消失したのに対して、オクタコサンを混合すると、副次相 (SmC_γ^* 、 SmC_α^*) が消失した。このように、混合した非液晶分子の種類により液晶の相系列に異なる影響を及ぼすことが分かった。これらの結果から、非液晶分子混合による反強誘電的秩序と強誘電的秩序の強さの変化について議論する。

キーワード : Liquid Crystal, Phase Transition, Doping Effect

1. はじめに

反強誘電性液晶の相転移は分子間相互作用に影響を受けるので、その相系列は液晶の混合比¹⁾、光学純度²⁾、外部電場¹⁾、圧力³⁾などに依存する。反強誘電性液晶には、層構造をもつ多彩なスメクティック相 (Sm 相) が出現し、その代表的な例として、分子が層法線方向を向く SmA 相がある。分子が層法線方向から傾いた SmC 相はさらに細分される。分子が不斉炭素を持ち、層ごとに分子の傾く方位角方向がわずかに異なり、数百層程度で方位角をひと回りする SmC^* 相 (強誘電相) と、隣接層間で分子の傾く向きがほぼ逆になり、数百層程度で方位角をひと回りする二重螺旋構造の SmC_A^* 相 (反強誘電相) が代表的な例である。隣接層間で分子がほぼ同じ向きに傾く強誘電的秩序 (F 秩序) と、ほぼ逆向きに傾く反強誘電的秩序 (A 秩序) が 2 : 1 の割合で構成されるフェリ誘電相 SmC_γ^* 相 (または SmC_{FH}^* と表す) が SmC^* 相と SmC_A^* 相の間に観測されることもある。

スメクティック相が出現する液晶では、分子の永久双極子は分子短軸方向を向いている。層内で分子が同じ向きに傾く理由は、分子の持つ永久双極子と隣接分子内に作られる誘起双極子との相互作用⁴⁾が原因であり、永久双極子間相互作用は原因ではないと考えられている。分子がほぼ逆向きに傾く A 秩序は隣接層内の永久双極子-永久双極子相互作用により、永久双極子が互いに反平行のときに安定化する⁵⁾ことが原因と考えられている。

これまで、著者は相転移、相系列および物性に及ぼす圧力の影響を調べてきた。圧力には3次元的に分子間距離をほぼ均等に縮める効果が期待できるが、それとは異なり、特定箇所の相互作用を変化させることが可能ならば、相転移をコントロールすることが期待できる。その手段の1つに非液晶分子を混合する方法がある。形状の異なる2種類の中性分子を混ぜ、それらの剛体斥力のみを考慮した SmA 相でのシミュレーション研究⁶⁾から、形状の異なる分子同士(長さの比が2.5以上)の場合(図1 (a))、それぞれの分子が別の層に分かれるが、形状が似ている(長さの比が2.5以下)の場合(図1 (b))、2種類の分子は同一層内でランダムに混ざった状態になることが報告された。また、Uemotoら⁷⁾は、強誘電性液晶に非液晶分子を混合することにより、強誘電相 SmC* 相の領域が減少することを報告した。これらの結果を SmC_A* 相に適用すれば、図2のような位置に非液晶分子を混入することになり、SmC_A* や SmC* 相の形成を阻害することが期待できる。本稿では、この考えを基にした研究成果について報告する。

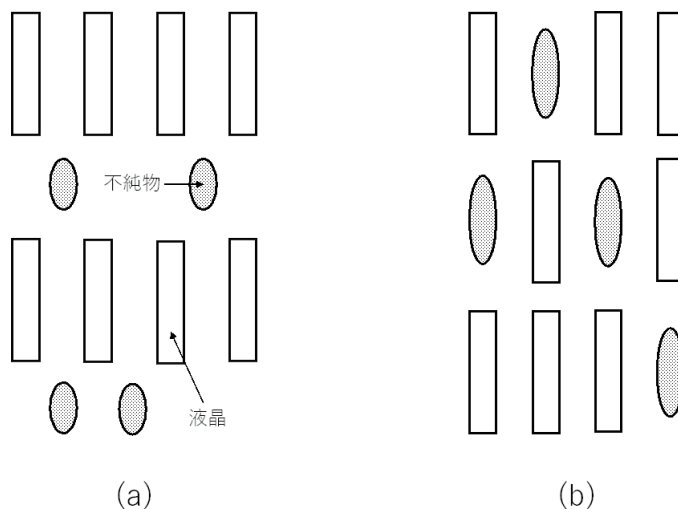


図1 排除体積効果を考慮した2種類の分子の配列 (Ref. 6をもとに)

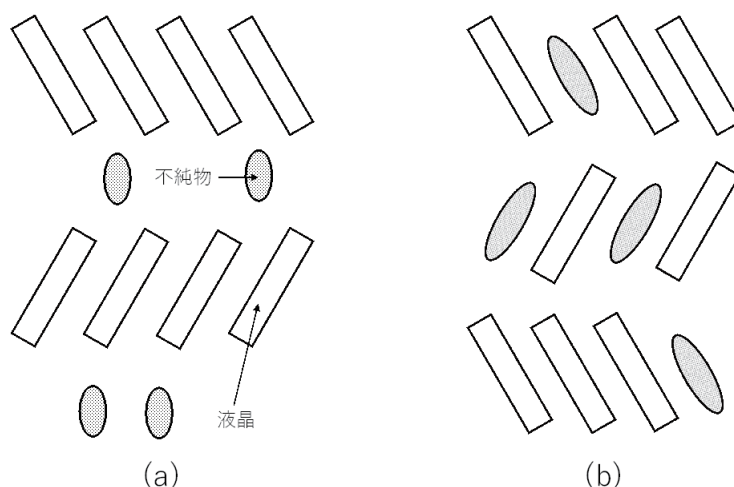


図2 Ref. 6の結果を SmC_A^* 相に当てはめた場合の予想

実は以前に、このデータを論文にまとめようと試みたことがある。しかし、収まりがつかず、「寝かせた状態」になっていた。その後、研究も進み、明らかになった事柄もあることから、改めて見直したところ、一定の理解が得られた。著者が調べた限り、この内容の論文はまだ発表されていないことから、ここに論文として発表する。

2. 測定方法

測定に用いた液晶は反強誘電性液晶 4-(1-methylheptyl-oxycarbonyl) phenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate (MHPOBC) であり、 R 体の MHPOBC (R -MHPOBC) の相系列は以下のようになる。

Cryst - SmC_A^* - SmC_γ^* - SmC^* - SmC_α^* - SmA - Iso

ここで、Cryst は SmC_A^* 相以上に結晶性の高い液晶相を含む相であり、Iso は等方相（液体相）である。 SmC_α^* 相は、対称性は SmC^* 相と同じであるが、分子の傾く方位角方向が数分子でひと回りする非常に短い螺旋ピッチを持つため、螺旋ピッチが数百分子からなる SmC^* 相と区別される。非液晶分子には 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン (DANS) と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$ (n-オクタコサン) を用いた。試料セルとして、ポリイミドをスピコートした ITO ガラスをラビングすることにより得られた水平配向セル (EHC 社製) を使用した。電極間の距離は $10\mu\text{m}$ である。試料セルを温度コントローラー (Mettler FP90) 内に入れ、分子配向を均一にするため、10Hz の大きな交流電場を印加した状態で SmA 相から徐冷した後、イン

ピーダンスアナライザーHP-4194Aを用いた複素誘電率（100Hzから10kHz）測定を行った。また、偏光顕微鏡観察はSmA-Iso相転移点の決定と相の共存状態を確認するために行った。

図1の場合、分子の形状が異なりすぎると、2種類の分子が別の領域に分かれ、混ざらない可能性もある。そこで、液晶分子長の1/5程度の安息香酸を混合した予備実験を行ったところ、相転移点に変化がなかったことから、安息香酸とR-MHPOBCは混ざらないと判断した。

3. 結果と考察

3.1 DANSを混合した反強誘電性液晶の誘電特性と温度——混合比相図

DANS濃度を変えたMHPOBCの複素誘電率測定を行った。MHPOBC分子の長さはDANS分子の長さの2.6倍である。図3はDANS 4mol%における複素誘電率の実部 ϵ' を、温度を変化させながら測定した結果である。120.7°Cにおける ϵ' のピークは分子の傾き角方向の集団的揺らぎが誘電率に寄与した結果であり、SmC_α*-SmA相転移点を示している。117.8°Cから120.7°Cまでの範囲はR-MHPOBCの相系列と、 ϵ' の温度依存性からSmC_α*相とみなせる。116.8°Cから117.8°Cの間では、 ϵ' の大きさが周波数により異なり、低周波数では ϵ' が大きな値を示している。この振る舞いは、分子が方位角方向を集団的に動くゴールドストーン・モードであり、この温度域がSmC*相であることを示す。116.8°C以下では、 ϵ' は小さな値をとり、周波数依存性を示さない。これはSmC_α*相の特徴である。複素誘電率の測定結果から、R-MHPOBCでは存在していたSmC_γ*相が、DANS 4mol%では消失したと判断できる。

様々なDANS濃度におけるMHPOBCの ϵ' の温度変化を図4に示す。測定周波数は1kHzである。DANSの混合は ϵ' の大きさばかりではなく、温度変化も劇的に変化させている。DANS濃度の増加に伴い、スメクティック相間のすべての相転移点は下降しており、 ϵ' の大きさも急激に減少した。DANS 6mol%における113°C付近のピークは、DANS 4mol%における118°C付近のSmC*相に対応するが、DANS 4mol%のように、 ϵ' が周波数依存性を示す領域がないことから、SmC*相は存在しても狭い温度域であると予想される。このようなピークはDANS 10mol%では存在せず、SmC*相は完全に消失したと結論できる。一方、SmC_α*相の領域は濃度の増加とともに拡大している。したがって、相系列は以下のように変化した。

R-MHPOBC : Cryst-SmC_α*-SmC_γ*-SmC*-SmC_α*-SmA-Iso
 R-MHPOBC+DANS10mol% : Cryst-SmC_α*-SmC_α*-SmA-Iso

これらを用いた温度-DANS濃度の相図を図5に示す。▲はSmA相中にIso相の領域が現れた温度であり、その温度に保持しても領域の大きさは変化しなかった。また、●はSmA相の領域が完全に消滅し、すべてIso相になった温度である。つまり、この間がSmA相とIso相の

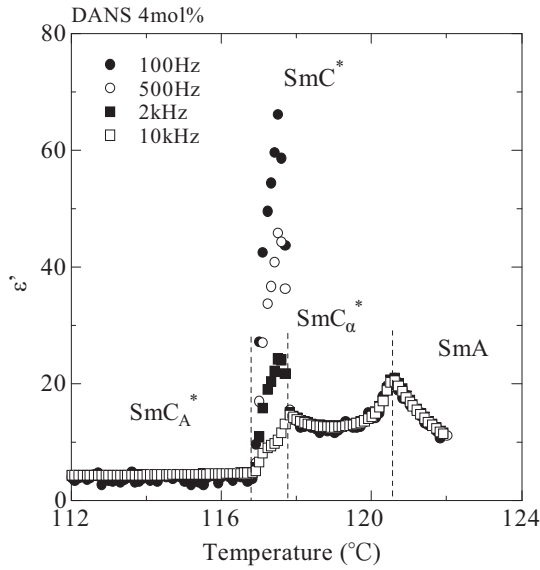


図3 DANS 4mol%混合した反強誘電性液晶 MHPOBC における様々な周波数での複素誘電率の実部の温度依存性。点線は相転移点を表す。

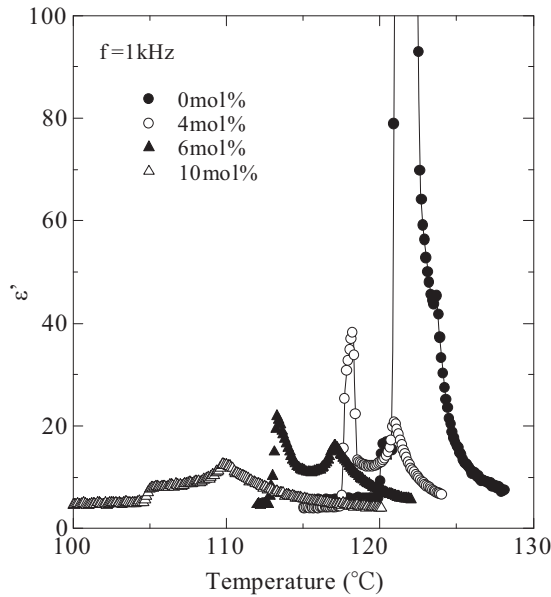


図4 様々な DANS 濃度の反強誘電性液晶 MHPOBC における 1kHz での複素誘電率の実部の温度依存性。0mol%と4mol%における実線は誘電率変化を分かりやすくするために、測定点を直線で結んだ線である。

共存域である。このように SmA-Iso 相転移点は濃度とともに上昇しており、SmA 相の領域は DANS 濃度とともに拡大している。液晶分子と非液晶分子間に相互作用がなければ、液晶相は形成されにくくなるので、SmA-Iso 相転移点は濃度とともに下降するはずである。しかし、SmA-Iso 相転移点が濃度とともに上昇していることから、液晶と DANS 分子の間には何らかの相互作用があることになる。興味深いことは、SmC_α* 相は消失しないが SmC* 相と SmC_γ* 相が消失した点にある。反強誘電性液晶に対する圧力印加の研究⁸⁻⁹⁾から、このような変化は相対的には A 秩序が強く、F 秩序が弱くなったことを示している。

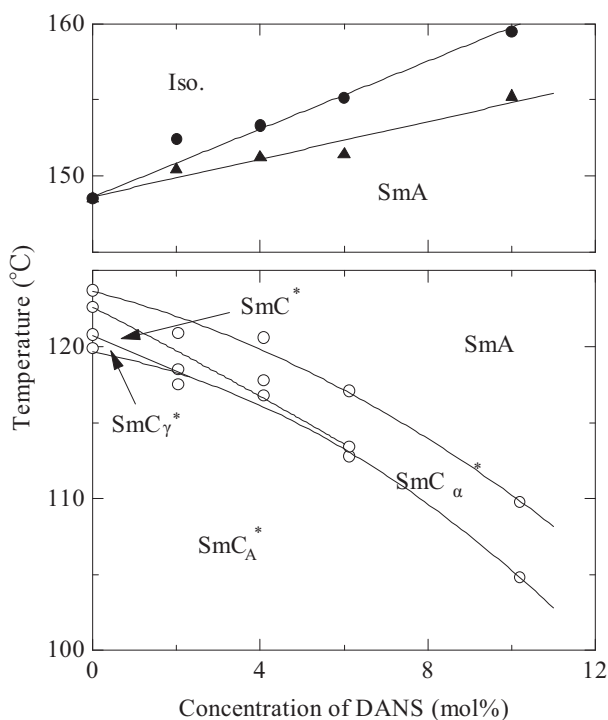


図5 反強誘電性液晶 MHPOBC の温度-DANS 濃度の相図

3.2 オクタコサンを混合した反強誘電性の誘電特性と温度——混合比相図

非極性分子である n-オクタコサンを MHPOBC に混合した。MHPOBC の長さは n-オクタコサンの長さの 1.1 倍である。図 6 は様々なオクタコサン濃度に対する複素誘電率の実部 ϵ' の温度変化である。オクタコサン濃度の増加とともに、 ϵ' が大きな値を示す SmC* 相は低温側に移動した。誘電率の測定結果から判断して、R-MHPOBC では存在していた SmC_α* 相や SmC_γ* 相はオクタコサン 5.5mol% 以上で消失したことが分かる。これらから得られた温度-オクタコサン濃度の相図を図 7 に示す。Cryst-SmC_A* 相転移点にはわずかに濃度依存性があり、濃度と

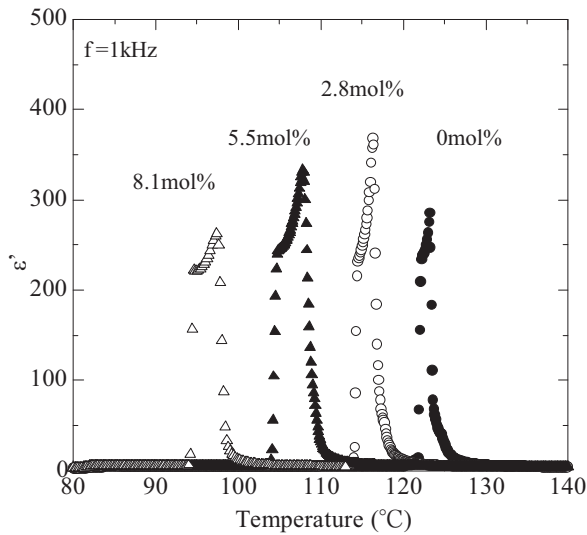


図6 様々なオクタコサン濃度の反強誘電性液晶 MHPOBC における 1kHz での複素誘電率の実部の温度依存性

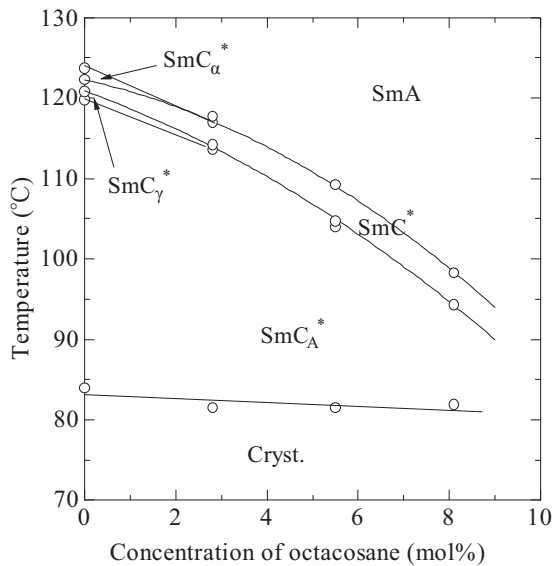


図7 反強誘電性液晶 MHPOBC の温度-オクタコサン濃度の相図

ともに SmC_A^* 相の幅は狭くなっている。約 10mol% の濃度で SmC_A^* 相の消失が期待できるが、8.1mol% 以上混合しても、相転移温度に変化はなく、これ以上は混合できないと判断した。それゆえ、 SmC_A^* 相の消失は確認できていない。これらの結果から、相系列は以下のように変

化した。

R -MHPOBC : Cryst-SmC_A*-SmC_γ*-SmC*-SmC_α*-SmA-Iso

R -MHPOBC + オクタコサン 8.1mol% : Cryst-SmC_A*-SmC*-SmA-Iso

R -MHPOBC の SmA-Iso 相転移点は 148°C であるが、SmA 相と Iso 相の共存域は 8.1mol% のとき、125°C と 141°C の間である。SmA-Iso 相転移点はオクタコサンの濃度とともに下降しているため、オクタコサン分子と液晶分子の間には排除体積効果以外の相互作用は働いていないと考えてよいだろう。また、類似構造の n -エイコサン [CH₃(CH₂)₁₈CH₃] もオクタコサンと同様の変化を示すことが分かった。このような変化は相対的には A 秩序が弱く、F 秩序が強くなったことを示している。

3.3 液晶への非液晶分子混合効果

まず、非液晶分子の混入位置を考える。SmA-Iso 相転移点はオクタコサンを混合すると下降したのに対して、DANS を混合すると上昇した。極性分子である DANS は液晶と何らかの電気的相互作用をするため、液晶相がより安定化したのに対して、無極性分子であるオクタコサンは液晶と電気的相互作用をしていないため、液晶分子同士の相互作用が弱まり、SmA-Iso 相転移点は下降したと考えられる。SmC*(SmC_α*)-SmA 相転移点は 2 つの場合とも、非液晶分子の増加とともに下降した。もし、オクタコサンが液晶と同じ層内に存在するならば、液晶分子同士の距離が離れるため、液晶分子の永久双極子と隣接分子の誘起双極子の相互作用が弱められ、SmC*-SmA 相転移点は下降するはずである。この点は実験結果と矛盾しない。SmC_α*-SmA 相転移点は DANS の増加とともに下降したことから判断すると、DANS 分子もオクタコサン分子と同様に、液晶分子と同じ層内にあると思われる。しかし、SmC* 相の領域は 2 つの場合で全く異なる変化を示した。

液晶と同一層内にあるオクタコサンが液晶と相互作用をしないのであれば、シミュレーション予想のように、A 秩序は形成され、SmC_A* 相の出現にあまり影響を及ぼさないと考えられる。しかし、実際には SmC_A* 相の領域は混合量とともに狭くなり、SmC* 相の領域は広がった。液晶分子の末端鎖は n -オクタコサンのアルキル鎖と類似の構造である。そのため、隣接層間にまたがる形で n -オクタコサンが入れば、SmC_A* 相を形成するとき、隣接層内の液晶分子同士が相互作用をするための対を見つけにくくなり、対形成を阻害する効果になる。また、SmC* 相と SmC_A* 相の共存域が DANS に比べて広いことは、層間にまたがるオクタコサンが本来の相転移を阻害していることが理由と考えることもできる。オクタコサンが層間に存在すれば、SmC* 相を形成する永久双極子-誘起双極子相互作用を引き起こす骨格部分にオクタコサン分子が存在する割合が少なくなるので、SmC_A* 相より SmC* 相が形成しやすくなり、結

果として、SmC*相が広がり、SmC_A*相が減少したと考えられる。

一方、DANS混合ではSmC*相が消失した。以前の研究で、強誘電性液晶にDANSを混合しても、自発分極の大きさはあまり減少しない¹⁰⁾ことを報告した。また、圧力下で自発分極が著しく低下した低光学純度のMHPOBCでは、SmC_A*相ではなくSmC*相が拡大した¹¹⁾。反強誘電性液晶では、一般に強誘電相の広い物質はF秩序が強く、分極は小さい。それに対して、反強誘電相の広い物質はA秩序が強く、分極が大きい。したがって、DANS混合はF秩序を強めていないことが分かる。詳細は不明だが、DANS混合でF秩序よりA秩序が強くなったため、SmC*相が消失したと考えられる。

このように液晶に加える非液晶性分子の種類により、相転移を制御することが可能であることが分かった。これらの結果は、MHPOBCの圧力印加の研究より導いた結果（加圧によって、高光学純度試料ではA秩序が強くなるのに対して、低光学純度試料ではF秩序が強くなる⁸⁾）と似ている。この類似性の研究を進めれば、圧力印加とA秩序とF秩序の強弱に関する知見が得られることを期待できる。

4. 結論

反強誘電性液晶R-MHPOBCに非液晶分子DANSとn-オクタコサンを混合した試料に対して温度-濃度相図を作成した。その結果から、混合する非液晶分子の種類により出現する液晶相が変化することが分かった。つまり、反強誘電性液晶の相転移は非液晶分子の混合により、ある程度、制御できることが分かった。また、混合した非液晶分子の位置を既報のシミュレーションと実験結果から予想し、多くの点で相転移の変化が説明できることが分かった。

謝辞

この測定は東京理科大学基礎工学部の装置を使用して行われた。同大の幡野純名誉教授、古江広和教授はじめ、測定に協力してくれた当時の研究室の学生に感謝する。

参考文献

- 1) T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki and I. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1435.
- 2) M. Fukui, H. Orihara, Y. Yamada, N. Yamamoto and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L849.
- 3) D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Chandrasekhar, S. Mery, and R. Shashidhar: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 292 (1997) 301.
- 4) B. W. van der Meer and G. Vertogen: J. Phys. (France) 40 (1979) C3-222.
- 5) K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takahashi, K. Ishikawa, H. Takazoe and A. Fukuda: Phys. Rev. E 52 (1995) R2153.

- 6) T. Koda and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 984.
- 7) T. Uemoto, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1467.
- 8) H. Uehara: Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 09NE13.
- 9) 上原宏行：愛知学院大学教養部紀要，第62巻（2016）2号 15.
- 10) H. Uehara, M. Toshimitsu and J. Hatano: Ferroelectrics 273 (2002) 33.
- 11) 上原宏行、幡野純：2001年度日本液晶学会討論会講演予稿集1PA32.