

## 光および電場に対して高い応答性を示す液晶材料に関する研究

西川, 浩矢

<https://doi.org/10.15017/1931949>

---

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

光および電場に対して高い応答性を  
示す液晶材料に関する研究

西川 浩矢

## 目次

## 第一章 序論

---

1-1 緒言	2
1-1-1 液晶の発見	4
1-1-2 フォトニック液晶	9
1-1-3 液晶ディスプレイ	12
1-2 本研究目的	16
1-3 論文構成	17
1-4 参考文献	18
1-5 補遺	23
1-5-1 歴史的背景(補足)	23
1-5-2 液晶ディスプレイ表示モード	25

## 第二章 液晶概要

---

2-1 液晶とその種類	27
2-1-1 液晶とは	28
2-1-2 ネマチック相	32
2-1-3 キラルネマチック相	35
2-1-4 コレステリックブルー相	39
2-2 液晶物性	46
2-2-1 X線回折	46
2-2-1-1 X線回折の基礎	46
2-2-1-2 液晶のX線回折	58

2-2-2 誘電緩和	67
2-2-2-1 誘電率と複素誘電率	67
2-2-2-2 分極	73
2-2-2-3 一般的な誘電緩和現象	75
2-2-2-3 液晶材料における誘電緩和現象	82
2-2-3 自発分極	85
2-2-4 第二次高調波発生	92
2-2-4-1 非線形光学と対称性	92
2-2-4-2 液晶と第二次高調波	102
2-2-5 ネマチック液晶の諸特性	105
2-2-5-1 磁場効果と電場効果	105
2-2-5-2 Fréedericksz 転移	109
2-3 参考文献	113

### 第三章 光応答性軸不斉アゾキラル剤の合成およびキラルネマチック相のキラリティー光制御

---

3-1 諸言	121
3-2 実験	125
3-2-1 分子設計	125
3-2-2 試料	128
3-2-3 光応答性キラル剤の合成	128
3-2-4 化合物同定のためのスペクトル測定	134
3-2-5 UV-Vis 吸収スペクトル測定	134
3-2-6 CD スペクトル測定	134

3-2-7 溶液中における光異性化	134
3-2-8 偏光顕微鏡観察	135
3-2-8-1 偏光顕微鏡観察	135
3-2-8-2 偏光顕微鏡観察 (円偏光評価)	135
3-2-9 HTP 測定	137
3-2-10 ラセン方向評価	137
3-2-11 キラリティー光制御	137
3-2-11-1 HTP の光制御	138
3-2-11-2 光疲労特性評価	138
3-2-11-3 ラセン方向の光制御	138
3-2-11-4 選択反射バンドの光制御	138
3-2-11-5 選択反射色の光制御	138
3-3 結果および考察	140
3-3-1 UV-Vis 吸収スペクトル測定	140
3-3-2 CD スペクトル測定	142
3-3-3 溶液中における光異性化	144
3-3-3-1 UV-Vis 吸収スペクトル変化	144
3-3-3-2 CD スペクトル変化	146
3-3-4 HTP 測定	148
3-3-5 HTP の光制御	153
3-3-6 可逆的キラリティー光制御	161
3-3-6-1 選択反射バンドの光制御	161
3-3-6-2 円偏光選択反射の光制御	167
3-5 結論	169

3-6 参考文献	173
----------	-----

#### 第四章 閉環型光応答性軸不斉アゾキラル剤を用いたブルー相のキラリティー光制御およびレオロジー特性評価

4-1 諸言	178
4-2 実験	182
4-2-1 試料	182
4-2-2 偏光顕微鏡観察	182
4-2-4 可逆的キラリティー光制御	182
4-2-5 レオロジー特性評価	183
4-2-6 可逆的キラリティー光制御に伴うレオロジー特性評価	183
4-3 結果および考察	184
4-3-2 偏光顕微鏡観察	184
4-3-3 可逆的キラリティー光制御	186
4-3-3-1 偏光顕微鏡観察	186
4-3-3-2 選択反射バンドの光制御	190
4-3-4 レオロジー特性評価	193
4-3-4-1 セン断応力温度依存性	193
4-3-4-2 粘度のずり速度依存性	196
4-3-4-3 セン断応力のずり速度依存性	199
4-3-4-4 粘弾性特性	201
4-3-5 可逆的キラリティー光制御に伴うレオロジー特性評価	208
4-4 結論	214
4-5 参考文献	215

## 第五章 新規フッ素系液晶の物性評価および巨大極性発現メカニズムの解明

---

5-1 諸言	219
5-2 実験	223
5-2-1 試料	223
5-2-2 $^1\text{H}$ NMR スペクトル測定	223
5-2-3 DSC 測定	223
5-2-4 電圧保持率測定	223
5-2-5 電気流体知力学的不安定性評価	224
5-2-6 偏光顕微鏡観察	224
5-2-7 X 線回折測定	225
5-2-8 誘電緩和スペクトル測定	225
5-2-9 分極反転電流測定	225
5-2-10 第二次高調波発生測定	225
5-2-10-1 SHG 干渉波測定	226
5-3 結果および考察	227
5-3-2 $^1\text{H}$ NMR スペクトル測定	227
5-3-3 DSC 測定	234
5-3-4 電圧保持率測定	246
5-3-5 電気流体知力学的不安定性評価	256
5-3-6 偏光顕微鏡観察	262
5-3-7 X 線回折測定	278
5-3-8 誘電緩和スペクトル測定	281
5-3-9 分極反転電流測定	308

5-3-10 第二次高調波発生測定.....	318
5-3-11 巨大極性発現モデルの提案.....	336
5-4 結論.....	340
5-5 参考文献.....	341

## 第六章 総括

---

総括.....	344
謝辞.....	348
業績リスト.....	350



---

第一章

序論

---

## 1-1 緒言

今日我々は、何時でも、どこでも、何でも、誰でもパソコン、携帯電話をはじめとする様々な情報末端を使いこなし、自らが高度に発達させたユビキタス情報インフラの中で何不自由なく生活している。このユビキタスネットワーク時代の発展は何がもたらしたのだろうか。その重要な要素は、液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display, LCD）の発展であろう。液晶ディスプレイは、薄型、軽量、低消費電力、フルカラー、低外光反射性、低視野角依存性という特徴を活かし、我々のあらゆる生活シーンにおいて、コンピューターネットワークを通じた様々な情報を直接人々に伝え、時にはグローバルに人々を結びつける役割を担っている。液晶ディスプレイのコアとなる物質は、その名前を冠している液晶材料そのものである。19世紀に初めて発見された液晶物質が技術応用され、現在に至るまで多くの研究者により精力的な研究が注がれてきた。しかし、全世界における研究者の液晶への情熱的な研究心は液晶ディスプレイ応用[1]だけに向けられたわけではない。液晶そのものが示す特異な物理現象の解明や液晶が示す自己組織化により発現するユニークな物性を外部刺激によって制御する試みが多くの研究者によって行われてきた。例えば、物理現象に関する研究として、液晶の示す（光学）異方性[2]、液晶相形態[2]、熱的性質[2]、誘電緩和[2-4]、粘弾性[2, 4]、配向性[2]、電場磁場応答性[2]、電気流体力学的不安定性[2a, 5]、微細空間閉じ込め効果[6, 7]などが挙げることができる。また、物性の制御として、液晶構造制御としての緻密な液晶分子設計[8]、外部刺激応答性材料[9-11]、液晶性有機半導体[12]、イオン性液晶材料[13]、液晶—高分子ハイブリット材料[14]、キラル有機ラジカル液晶材料[15]、液晶エラストマー[16]、フォトニック液晶[17]などの多くの液晶の機能化が行われてきた。一方、液晶の光学的異方性や電場応答性は、液晶ディスプレイ技術として結実し、10兆円を超える市

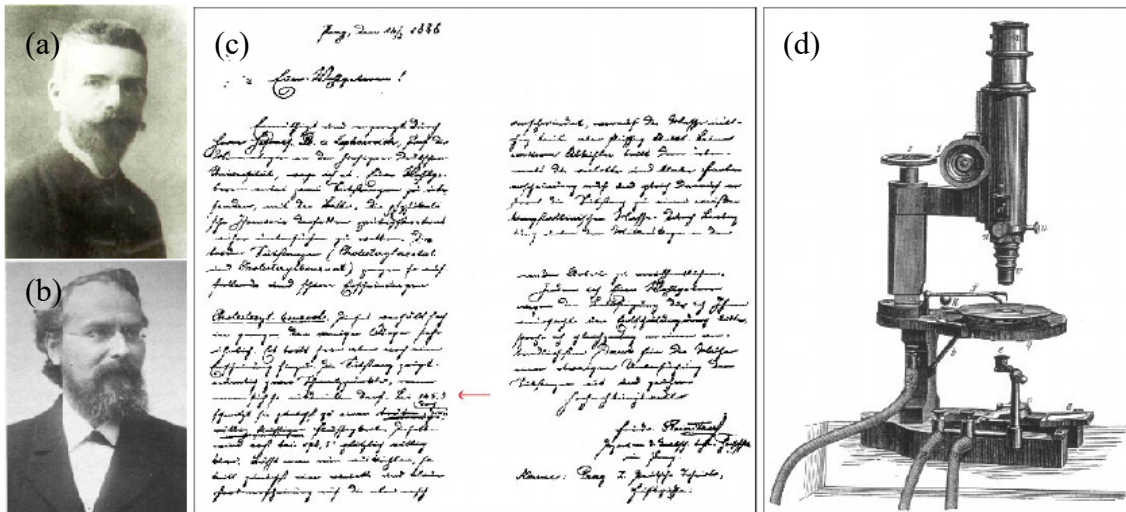
場規模の産業に成長した。これら液晶の科学・技術は新たな特性をもつ液晶分子の開発でさらに発展すると期待される。

本論文では、液晶の機能化に着目した光機能性液晶材料の研究とユビキタス社会における次世代液晶ディスプレイを含む革新的材料に応用可能な巨大分極特性をもつ高流動性極性液晶材料の研究について述べる。本章では、まずは液晶の発見から、液晶の名前が確立するまでの簡単な歴史背景を述べ、機能性液晶材料の一つであるフォトニック液晶について概説する。続いて、液晶ディスプレイの歴史的背景について述べる。最後に本論文の構成を設ける。

### 1-1-1 液晶の発見[18]

「液晶」というキーワードを耳にすると、多くの人は液晶テレビを頭に浮かべるであろう。携帯電話、デジカメ、携帯音楽端末、テレビ、ノートパソコン、自動車、家電製品、その他科学機器といった人々の生活に欠かせない道具に液晶ディスプレイが採用され、活用されている。しかし、その本当の意味を理解している人は科学者を除けば非常に少ないだろう。非常にユニークな光学的性質をもつ液晶が、固体、液体、気体の物質の三態とは別の新たな物質の第四の状態として認識されたのは20世紀に入ってからである。液晶はリオトロピック液晶とサーモトロピック液晶に大別されるが、先に観察されたのはリオトロピック液晶であった。もちろん、その当時はまだ液晶そのものの存在を誰も知る由が無かった。1854年、ドイツ人の病理学者（白血病の発見者）ルードルフ・ルートヴィヒ・カール・フィルヒョウ（R. Virchow）が生体の神経組織であるmyelin（髄鞘）と水を接触させたところ、その界面に柱状の構造体が成長（myelin繊維とよばれる）することを報告した。[19]これが最初のリオトロピック液晶の発見である。これらの報告から約30年後にサーモトロピック液晶が発見されることになる。1888年にオーストリア植物学者フリードリヒ・ライニツァー（F. Reinitzer、Fig.1-1a）がニンジンから抽出したコレステロールと安息香酸の合成物であるコレステリル・ベンゾエートのエステル性質について研究していた際に奇妙な現象を発見した。[20]このライニツァーが液晶の第一発見者となる。ライニツァーは、コレステロール誘導体の融点を正確に測定しようとした時、145.5℃と178.5℃に明確な二つの融点があることに気づいた。その温度の間相は透明液体とは異なり曇っており、また驚異的な発色を示すことを観察した。ライニツァーはこの驚くべき発見の後、結晶学を専門とするドイツ物理学者オットー・レーマン（O. Lehmann、Fig.1-1b）に化合物の光学的性質の調査を

依頼した。ライニツァーの書いた手紙内容（模写）を Fig.1-1c に示す。レーマンは当時としては珍しいホットステージ付きの偏光顕微鏡を所持しており（Fig.1-1d）、偏光顕微鏡観察によりクリスタリットを確認した。



**Fig. 1-1** (a) *F. Reinitzer* (1857-1927); (b) *O. Lehmann* (1855-1922); (c) Reproduction of Friedrich Reinitzer's letter to Otto Lehmann on March 14, 1888; (d) the hot-stage polarizing microscope.

さらに、流動結晶と液体結晶を確認し、顕微鏡スケールで複屈折性を示すことを確認した。この研究結果を 1889 年、'Über fließende Krystalle' ('On flowing crystals')というタイトルで論文に投稿した。[21] この論文は、すぐに多くの学者たちの注目を浴びた。有機化学者ルートヴィヒ・ガッターマンも流れる結晶に非常に興味をもった。というのガッターマンが合成したパラアゾオキシアニソールも流れる結晶と同様の性質を示したからであった。ガッターマンは偏光顕微鏡を用いてパラアゾオキシアニソールの曇った相において、すじ状の模様を観察し、その模様にシュリーレ (Schliere) と名付けた。さらにその後の研究で多くの液体結晶がこのシュリーレを示し、それらを、きめ模様 (texture) と命名した。これが現在のネマチック相で観察されるシュリーレン・テクスチャーの名前の由来である。

一方で、レーマンの報告した液体結晶は、当時の物理学の相転移理論とは相容れないものであり、そもそもひとつの物質内に結晶格子と液体結晶が共存するのは明らかな矛盾点であって、むしろ固体と液体の混合系からなる不純物混合物 (コロイド、エマルジョン) であろう！という反論が生じた。敵対者の中でも物理化学者グスタフ・ハインリヒ・ヨハン・アポロン・タムマンはレーマンの液体結晶の考えに激しく、アグレッシブに反対した (この時、舞台は 1900 年)。レーマンとタムマンの論争は 9 年ほど続くが、お互い液体結晶が示す大きな異方性については強く議論できなかつた (故に完全決着はつかず、お互い矛を収めて論争の幕を閉じる)。余談ではあるが、レーマンはタムマンら敵対者との論争用に、高純度の液体結晶材料の提供を E.メルク社に依頼し、その材料を用いて再現性を繰り返して証明した。このようにレーマンは工場との連携も行っており、E.メルク社だけでなく、イエナの光学会社カール・ツァイスとのコラボレーションにより、レーマンの創意になる顕微鏡が 1906 年に商品化された。

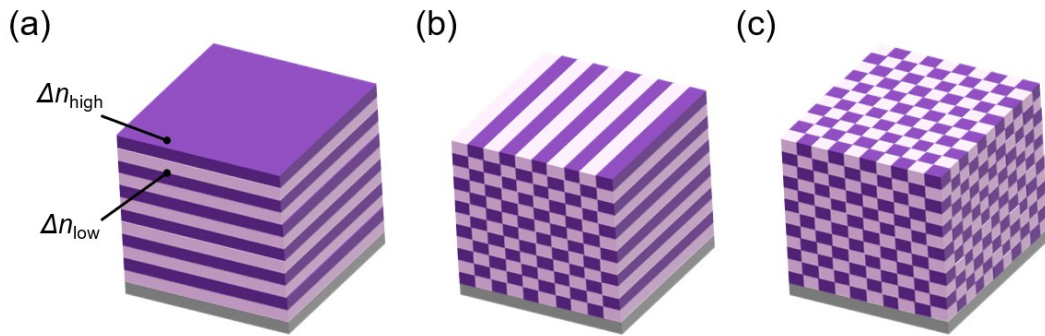
1909年にはレーマンは、フランスとスイスで講演する機会を得た。ドイツ語圏から飛び立ち、フランスにようやく液晶が到着するのである。その結果、フランスでは液晶科学の学派の形成が進み、今日までの影響を与えることになる。

1900年初期のフランスでは、鉱物学と結晶学は強く結びついていた。鉱物学者でもあり、結晶学者でもあったフレデリク・ワルランがフランスで最初に液晶の問題に取り組んだ人物とされている。その後、パリ自然博物館館長ポールマリー・ブノワ、ゴベールとサン・エティエンヌ鉱山学校教授ジョルジュ・フリーデルが参加し、互いに1906年に液晶関連の論文を発表した。フリーデルは当時の助手であったフランソワ・グランジャンを教員に採用し、液晶の研究に参加させた。フリーデルとグランジャンは液体結晶と流れる結晶という二種の型を識別し（前者はシュリーレンテクスチャーを示す型「有核液体」、後者は扇状や楕円状のテクスチャーを示す型「フォーカル・コニック液体」）、多くの研究成果を挙げた。しかし、グランジャンが鉱山探索や兵器工場にて責任のある任務に就いたため、一旦フリーデルとの共同研究を挫折せざるを得なくなる。一方、フリーデルも世界大戦後にフランスのストラスブール大学の鉱山教室取締役に就く。この就任時、フリーデルはこれまでの自身の研究結果と他の多くの研究者の研究結果を集め、200ページにもおよぶ総説を執筆する。表題は『物質の中間相状態』であり、*fliessende krystalle* ('liquid crystal')という用語を初めて導入した。[22] さらに、曇り相をネマチック相と呼び変え、その総説の最後にて、キラルな液晶を取り上げ、ライニツァーの液晶化合物にちなんでコレステリック相とした。1-1-1項では、液晶の発見と「液晶 (liquid crystal)」の用語が登場したところまでの簡単な歴史をまとめた。ここで1-1-1項は終わりにするが、1-5補遺項に1900年代初期の液晶合成と液晶理論学についてまとめているので興味がある方はそちらを読んで頂きたい。

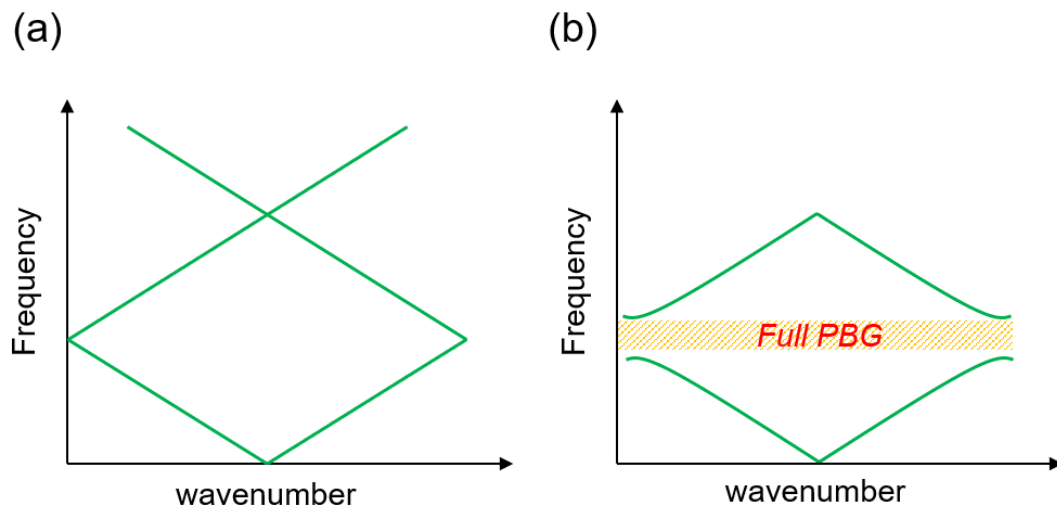


### 1-1-2 フォトニック液晶[23,24]

フォトニック結晶は、その複雑な周期誘電ナノ構造がユニークな光学特性を持ち、かつ光の伝播を制御することができるため、近年注目されている魅力的な機能性材料である。フォトニック結晶は高い屈折率と低い屈折率領域が1、2、3次元的に交互に織り組んだ光学媒体で、フォトニック結晶中を伝播する光（電磁波）の分散関係にみられるバンド構造（フォトニックバンド構造）をもつ（Fig. 1-2）。フォトニックバンド構造は通常、縦軸を光の周波数、横軸を波数としたグラフにより図示される（Fig. 1-3a）。その周期構造の周期性が光の波長と同程度の場合、光の伝播が許容されない光の禁止帯、すなわちフォトニックバンドギャップ（photonic band gap, PBG）を示す（Fig. 1-3b）。例えば、誘電体多層膜はこのようなフォトニックバンドギャップが存在するため、光の伝播を制御、閉じ込めることができ、これを素子として集積することでフォトニック集積回路を作成することが可能となる。また、我々がよく目にするTVディスプレイやメガネの反射防止膜などに利用されている光学多層膜は、1次元のフォトニック結晶である。このようにフォトニック結晶は応用の面で非常に優位性のある材料であるが、様々な基板の上に大きな集積サイズをもつフォトニック結晶を簡便に作製するプロセスは非常に困難であり、挑戦的な研究対象となっている。その主な挑戦的研究は、周期構造の2次元あるいは3次元への拡張するための加工法の確立である。1次元あるいは2次元周期構造を有するフォトニック結晶の簡便な作製法は今日では確立しているが、フルフォトニックバンドギャップを示す3次元フォトニック結晶の作製法は容易でなく、その研究は未だに挑戦され続けている。



**Fig. 1-2** Schematic illustration of photonic crystals containing a periodic distribution of high and low refractive indices ( $\Delta n$ ) in (a) one, (b) two and (c) three dimensions.



**Fig. 1-3** Dispersion relation in (a) non- and (b) 3D-photonic crystal. In the 3D-photonic crystal, a common band gap of light is opened in all direction, providing full-photonic band gap.

近年、次世代の革新材料、液晶系ソフトマターが注目されている。液晶は、液晶分子の強い相互作用によって自己組織的に液晶相を形成するが、中でも特にキラルネマチック液晶とコレステリックブルー相液晶に焦点が当てられている。キラルネマチック液晶は、液晶分子配向が一次元らせん軸に垂直にねじれた一次元周期らせん構造を有している。一方で、コレステリックブルー相液晶内では、2重ねじれ配向が積層したダブルツイストシリンダー素構造がさらに三次元的に集積した三次元らせん周期構造が存在する。いずれの液晶も光の波長サイズの一次元あるいは三次元のらせん周期構造をもつため、可視光波長領域にフォトリックバンドギャップを示す（この場合、Fig.1-3の横軸はらせんの波数）。従来のフォトリック結晶は、ナノメートルオーダーという微小スケールでの周期構造の加工が困難なため、容易に半導体を加工することができず、また生産コストも非常に高い。これと比較すると、液晶は「やわらかい」、ソフトマター材料であるため、複雑な加工プロセスなしに上記の欠点を克服することができる。また、キラルネマチック液晶やコレステリックブルー相液晶などのフォトリック液晶は自発的にらせん構造を形成することに加え、温度、光、電場、磁場といった外部刺激や添加物の導入によって簡単にその周期構造を制御できる。したがって、液晶を用いることで自在にフォトリックバンド構造を作製でき、なおかつ外場によって自由にフォトリックバンドギャップを制御できるのである。このような性質からキラルネマチック液晶やコレステリックブルー相液晶はフォトリック液晶とよばれ、広い分野での新規光波制御素子への展開が有望視されている[25,26]。

### 1-1-3 液晶ディスプレイ[27]

液晶が 1888 年に発見されてから約 80 年もの間、液晶研究の関心の矛先は液晶物性およびその理論化であり、その応用には向けられなかった。しかしながら、その長い間に多くの研究者の科学的好奇心によって液晶に関する膨大な量の知見が蓄積されたのである。1960 年、ジェームズ・ファーガソンがコレステリック液晶の熱光学効果を利用した温度像表示素子に関する世界で初めての液晶実用特許を出願した。その後、米国 RCA の研究所である DSRC (David Sarnoff research Center) のリチャード・ウィリアムによるネマチック液晶の電気光学特性を利用した液晶表示素子の特許出願および同研究所ジョージ・ハイルマイヤーによる液晶ゲストホストモード (Guest-Host mode, GHM) および動的散乱モード (Dynamic Scattering Mode, DSM) の発見により、液晶表示素子開発の一層の拍車がかかった。そして 1968 年の 5 月 28 日 DSRC は 3 年間の極秘プロジェクトを完了し、RCA ニューヨーク本社にて液晶ディスプレイの開発に関する記者会見を行い、液晶分野でのブレイクスルーを成し遂げたことを報告したのである。DSRC の最大の目標は「壁掛けテレビディスプレイ」の開発であった。DSM 以外の液晶表示モードの開発と DSM を用いた表示素子開発の検討も行われる中、液晶ディスプレイの生産技術においてはハイルマイヤーが大きく貢献したが、液晶テレビシステムの開発面では技術的な課題解決の目途が立たず、1969 年末には液晶テレビの研究そのものが完全中止となった。

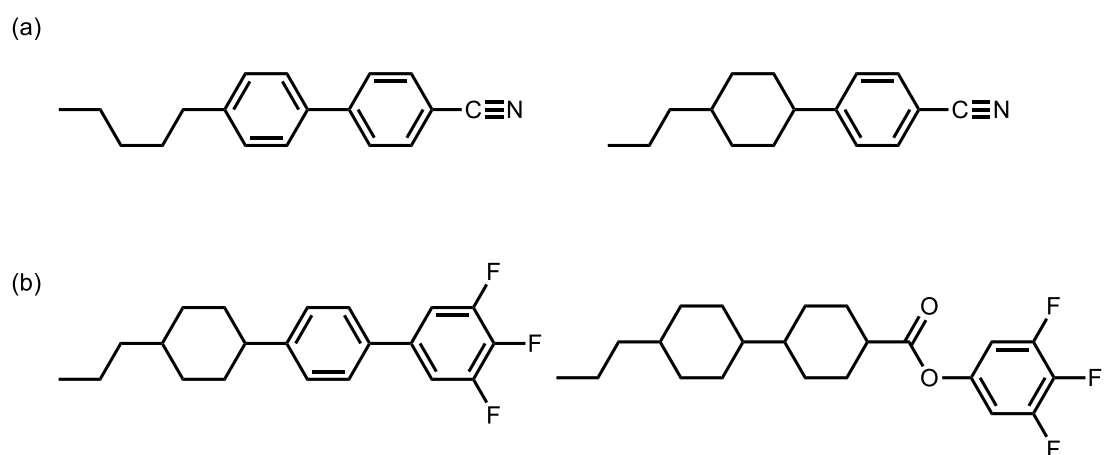
一方で日本では、RCA の液晶ディスプレイ開発の記者発表および論文発表を受け、液晶研究開発を立ち上げていた。1968 年の RCA 社記者発表から 1983 年までの日本の液晶事業は、そのほとんどが液晶表示素子を用いた腕時計と電卓生産である。すなわち、日本の液晶ディスプレイの事業化は腕時計と電卓が礎となっているといえる。この期間、駆動電圧の低減化および応答速度の高速化

のための DSM に代わる液晶表示モード開発や新規液晶材料の開発が行われた。1971年に新規液晶表示モードとして TN (twisted nematic) モードが発表され、TN モード用の正の誘電異方性を示すシアノビフェニル系液晶が 1973年にジョージ・グレイによって発表された (Fig. 1-4a)。TN モードに関する説明は補遺 1-5-2 を参照されたい。

この産業に参画した事業のうち、三菱と日立もまた液晶テレビ開発に精力的に取り組んだが、その研究成果は芳しくなく、小型小容量表示素子の応用に活かされるだけとなった。1975年における三菱、日立製作所の液晶素子は、各々 TN 液晶を用いた腕時計用、電卓用であった。一方で、1970年前後において、液晶表示の駆動方式は、RCA のレヒナーの提案した FETC をシリコンウェハー上に実現するアクティブマトリクス駆動方式、新たな表示モードによる単純 (パッシブ) マトリクス駆動方式が別に開発されていた。いずれの表示駆動方式も 1975年頃の電卓・腕時計用液晶生産開始とともに合流し、ようやく大表示容量のドットマトリクス液晶の開発が加速するのである。

1982年には各社から a-Si-TFT (amorphous-silicon thin film transistor) 液晶の開発発表が行われ、1983年には p-Si-TFT (poly-Silicon TFT) 駆動による TN 液晶カラーディスプレイが SID'83 で発表された。翌年の 1984年、晴れて世界で初めてのカラー-TFT 液晶テレビが Epson から販売された。この時に用いられた液晶材料は、新規フッ素液晶化合物である (Fig. 1-4b)。この化合物は、チッソ株式会社 (現在の JNC 石油化学) によって開発された。フッ素系液晶は従来のシアノビフェニル系液晶とは大きく性能が異なる。フッ素系液晶は、誘電率異方性  $\Delta\epsilon$ 、複屈折性  $\Delta n$ 、粘性  $\eta$  のいずれのパラメータもシアノビフェニル系液晶よりも小さい値を示す。誘電率異方性  $\Delta\epsilon$  の絶対値の大きさが小さい場合、駆動電圧が大きくなるが、フッ素系液晶の場合はしきい電圧を支配するもう一つのパ

ラメータである Frank の弾性定数  $K$  も小さいため、駆動電圧が大きくなならない利点を持つ。小さい複屈折性  $\Delta n$  は、THT 液晶パネルの課題である広視野角を実現できる。さらに、低い粘性  $\eta$  は、電場に対する応答速度を小さくすることができる。以上のことから、フッ素系液晶材料は、液晶ディスプレイ材料として最適の液晶材料であるといえる。それ故、現在に至るまでの液晶ディスプレイにはフッ素系液晶材料の混合物が用いられている。現在は、様々な液晶ディスプレイモードの開発や新規フッ素系液晶材料の開発も継続して行われており、次世代型ディスプレイとしてコレステリックブルー相の研究も精力的に行われている。



**Fig. 1-4** Chemical structures of a LC material for LCDs. (a) cyanobiphenyl-type LCs and (b) fluorinated LCs.

## 1-2 本研究目的

1-1 緒言で述べた通り、結晶の異方性と液体の流動性の二重の性質が合わさって生み出される液晶の性質は、自己組織的に秩序化されたやわらかい構造を形成し、その特徴から熱、光、電場といった外部刺激応答を容易する。このような液晶の特異的な秩序構造から、表示素子だけでなくフォトニック材料の応用も期待し得る。本論文における研究目的は大きく2つに区分される。1つ目は、キラルネマチック液晶内のらせん構造の光制御すなわちフォトニックバンド構造の光制御を試み、種々の光機能性を検討することを目的とする。また、同じくフォトニックバンド構造をもつコレステリックブルー相液晶のフォトニックバンドギャップの光制御を行い、その構造変化に伴うレオロジー特性を評価することを目的とする。2つ目は、1,3-ジオキササン部位を含む新規フッ素系液晶が示す新奇な巨大分極現象の過程や機構を明らかにすることを目的とする。



### 1-3 論文構成

本論文は、序論と総括を含む6つの章で構成されている。

第1章では、研究背景および目的を述べる。

第2章には、本研究に関する基礎知識として液晶概要を述べる。

第3章では、閉環型・開環型光応答性キラル剤誘導体の分子設計および合成に関して述べ、溶液中および液晶中における光機能性について述べる。さらに、閉環型・開環型キラル剤がそれぞれ示す誘起キラルネマチック液晶の選択反射スペクトルの光変調に関する評価を述べる。

第4章では、閉環型キラル剤によって誘起したコレステリックブルー相のキラリティー光制御について述べ、キラリティーの光変調のための初期温度と挙動に関する評価を述べる。また、コレステリックブルー相のキラリティー光制御におけるレオロジー研究について述べる。

第5章では、1,3-ジオキサソラン系ミチック液晶のある液晶相において、異常に大きな誘電異方性を示す原因を解明することを目的として、相転移挙動および電気応答性を示差走査熱量計（DSC）測定、偏光顕微鏡（POM）観察、X線回折（XRD）測定、誘電緩和スペクトル測定、分極反転電流測定および第二次高調波発生（SHG）測定による総合評価を述べる。また、その評価により推測される巨大物性発現メカニズムを提案する。

#### 1-4 参考文献

- [1] J.-H. Lee, D. N. Liu, S.-T. Wu, in *Introduction to Flat Panel Displays*, John Wiley & Sons, Chichester, UK 2008, Ch. 4.
- [2] (For example) a) *The Physics of Liquid Crystals*, (Ed: P. G. de Gennes), Clarendon Press, Oxford, 1974; b) *Physical Properties of Liquid Crystals*, (Eds: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1999; c) *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, (Eds: L. M. Blinov, V. G. Chigrinov), Springer, New York, 1994; d) *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, (Eds: G. Vertogen, W. H. de Jeu), Springer, New York, 1988; e) *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions* (Ed: S. Kumer), Cambridge University Press, UK, 2001.
- [3] H. Kresse, *Fortschr. Phys.* **1982**, 30, 507–582.
- [4] *Liquid Crystals: viscous and elastic properties* (Eds: S. V. Pasechnik, V. G. Chigrinov, D. V. Shmeliova), Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2009.
- [5] 岡野光治, 小林駿介 共編, 「液晶—基礎編—」, 培風館, 1985.
- [6] S. Kralj, S. Žumer, D. W. Allender, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 2943.
- [7] O. D. Lavrentovich, M. Kleman, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds: H.-S. Kitzerow and C. Bahr), Springer, New York, 2001, Chapter 6.
- [8] *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2014.
- [9] (For example, light stimuli) a) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145; b) T. J. White, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 1087–1098; c) Z. Pei, Y. Yang, Q.

- Chen, E. M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 36–41; d) J. Lv, Y. Liu, J. Wei, E. Chen, L. Qin, Y. Yu, *Nature* **2016**, *537*, 179–184; e) H. Nishikawa, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 1–12
- [10](For example, electric field stimuli) a) A. Bobrovsky, V. Shibaev, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 366–372; b) Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue, Y. Shiozaki, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5498–5501; c) J. Chen, S. M. Morris, T. D. Wilkinson, H. J. Coles, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 121118; d) C. A. Bailey, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, M. M. Duning, R. L. Bricker, R. L. Sutherland, T. J. White, M. F. Durstock, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 013105; e) T. J. White, R. L. Bricker, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, C. Bailey, L. Green, Q. Li, T. J. Bunning, *Opt. Commun.* **2010**, *283*, 3434–3436.
- [11](For example, temperature stimuli) a) N. Tamaoki, A. V. Purfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1102–1104; b) Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1236–1242; c) L. V. Natarajan, J. M. Wofford, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 093107; d) S. Furumi, N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 886–891; e) L. Zhang, L. Wang, U. S. Hiremath, H. K. Bisoyi, G. G. Nair, C. V. Yelamaggad, A. M. Urbas, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700676.
- [12]a) J. Hanna, *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 259–267; b) *Self-Organized Organic Semiconductors: from Materials to Device Applications* (Ed: Q. Li), John Wiley & Sons, Hoboken, N.J. **2011**; c) B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396; d) H. Iino, T. Usui, J. Hanna, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6828; d) H. Hayashi, W. Nihashi, T. Umeyama, Y. Matano, S. Seki, Y. Shimizu, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10736–10739; e) Y. Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, N. Yamasaki,

- H. Yo, M. Ozaki, Y. Shimizu, *Appl. Phys. Express* **2011**, *4*, 021604-1-3.
- [13]a) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994–995;  
b) M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570–5577; c) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10662–10663; d) T. Kobayashi, T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604429.
- [14]a) J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, Jr., B.-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *165*, 511–532; b) J. R. Kelly, P. Palffy-Muhoray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *243*, 11; c) H. Kikuchi, F. Usui, T. Kajiyama, *Polym. J.* **1996**, *28*, 35; d) H. K. Jeong, H. Kikuchi, T. Kajiyama, *Polym. J.* **1997**, *29*, 165; e) H. K. Jeong, H. Kikuchi, T. Kajiyama, *Polym. J.* **1999**, *31*, 974; f) H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 64–68.
- [15]a) C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. D. S. Rao, M. Nobusawa, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3433–3437; b) S. Castellanos, F. Lopez-Calahorra, E. Brillas, L. Juliá, D. Velasco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6516–6519; c) N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, J. Yamauchi, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3677–3682; d) Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma, J. Yamauchi, Y. Aoki, H. Nohira, *Ferroelectrics* **2008**, *365*, 158–169; e) Y. Uchida, N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, Y. Noda, J. Yamauchi, Y. Aoki, H. Nohira, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2950–2952.
- [16]a) H. Finkelmann, H.-J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 317–322; b) W. Meier, H. Finkelmann, *Condensed Matter News*, **1992**, *1*, 15; c) H. Finkelmann, H. Wermter, *ACS Abstracts*, **2000**, *219*, 189; d) H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Muñoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1069–1072; e)

- W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Krüger, M. Lösche, F. Kremer, *Nature* **2001**, *410*, 447–450; g) F. Castles, S. M. Morris, J. M. C. Hung, M. M. Qasim, A. D. Wright, S. Nosheen, S. S. Choi, B. I. Outram, S. J. Elston, C. Burgess, L. Hill, T. D. Wilkinson, H. J. Coles, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 817–821.
- [17] a) S.-T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 977–980; b) Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1236–1242; c) Z. Zheng, Y. Li, H. K. Bisoyi, L. Wang, T. J. Bunning, Q. Li, *Nature* **2016**, *531*, 352–356; d) J. Kobashi, H. Yoshida, M. Ozaki, *Nat. Photon.* **2016**, *10*, 389–392; e) H. Coles, S. Morris, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 676–685.
- [18] デイヴィッド・ダンマー, ティム・スラッキン 共著, 鳥山和久 訳, 「液晶の歴史」, 朝日新聞出版, 2011.
- [19] F. Reinitzer, *Monatsh.*, 1888, **9**, 421.
- [20] Virchow, *Virchows Arch.* **1854**, *6*, 571.
- [21] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (J. Phys. Chem.)*, **1889**, *4*, 462–472.
- [22] G. Friedel, *Annales de Physique*, **1922**, *18*, 273–474.
- [23] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- [24] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, K. M. Ho, *Nature* **2002**, *417*, 52–55.
- [25] Y. Li and Q. Li, in *Nanoscience with Liquid Crystals: from Self-Organized Nanostructures to Applications* (Ed.: Q. Li), Springer, Heidelberg, 2014, in Chapter. 5.
- [26] T.-H. Lin, C.-W. Chen and Q. Li, in *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications* (Ed.: Q. Li), Springer, Cham, 2015, in Chapter. 9.

[27]武 宏 著, 技術の系統化調査報告共同研究編, Vol.8, 2015.

## 1-5 補遺

### 1-5-1 歴史的背景（補足）

1900年代初期の頃、ガッターマンは液体結晶に興味を失ったが、代わりにハレ大学（現在の The Martin Luther University of Halle）のダニエル・フォーレンダーが材料合成研究を行った。フォーレンダーは生涯、液体結晶ではなく結晶性液体の用語を使い続けた。フォーレンダーの課題は分子形状の結晶性液体への影響であった。長い年月をかけてフォーレンダーと彼の学生たちは何百もの化合物を合成し、いくつもの異なる曇り相を示す物質を探り当て、さらにそれら結果を一冊の著書として出版した。しかし、この分野に数理的理論がないことは、多くの学者たちが痛切に感じていた。最初の数理的理論の礎はポーランドのダンツィヒ大学、物理化学科のエミール・ボースにより構築された。ボースはフォーレンダーとの討論によって、この分野への関心が湧いた。ボースの投稿した初期の論文は面白いことにレーマンとタンマンの論争に関するものであった。つまりは液体結晶とエマルジョンを物理屋の観点から比較議論するものである。ここでは液体結晶ではなく、異方性流体を取り扱った。続いて異方性流体の理論についての論文を投稿した。ここでは化学的分子を取り扱わず、物理的分子（分子が集まってできた分子群、スウォームのひとつ）の概念を導入し、さらにファン・デル・ワールスの理論とワイスの磁性理論を組み込んで（ほとんど前者の理論であるが）論じた。「長い棒状の分子を並べるとやがて互いの引力を駆動源として分子が同じ向きに集合し、分子群（スウォーム）を形成するように働く。この分子群は局所的にいくつも存在しており、流体中を動き回る。分子群間の境界面は光の散乱を生じさせ、これが曇り相として観測することができる。」というのがボースの考えであった。この理論は、分子集合に関する引力に関する考慮が欠けており、後に連続体理論により破綻することになるが、最

初の理論としては高い評価を得ていた。しかしながら、不幸にもボースは 1911 年、わずか 36 歳でチフスにより没す。彼の早すぎる死は液晶物理分子理論の発展を遅らせることになるが、1916 年にゲッティンゲン大学の理論物理の教授であるマックス・ボルンが関心を寄せた。ボルンはボースと異なり、ワイスの磁性理論も積極的にモデルに適用させる努力を行った。1910 年にフォーレンダーは電気双極子をもつ分子は結晶性液体になりやすいと指摘した。このことを踏まえると棒状分子の両末端の正負電荷がまさに両端に SN 極をもつ棒磁石のようにふるまってもなんらおかしくないとボルンは考えた。この理論からは一端には大きな正電荷、もう一端には大きな負電荷偏在し、小さな電池としてふるまうことが予想された。しかし、実際にこのような現象を示す結晶性液体は存在しなかった（気づかれた方もいるかもしれないが、これは 1970 年代に発見されることになる強誘電性液晶のことを予言していたのである。）。この理論を投稿したころ、フォーレンダーは既に多くの研究により、電気双極子は液晶発現に関して重要でないことを明らかにしており、さらにブダペストのシヴェッシーが電気双極子をもたない分子がネマチック相を発現することを報告した。その結果、ボルンの理論は完全に破綻することになった。ちなみに、その後、ボルンの研究のベクトルは液晶からもっと大きな課題に向くことになる。それは、量子力学の創造である（ボルンは波動関数の確率解釈の提唱により、1954 年にノーベル物理学賞を受賞）。



## 1-5-2 液晶ディスプレイ表示モード

### 1-5-2-1 TN モード

Fig. 1-5 に TN モードの持式図を示す。TN セルは主にラビング配向処理を施した 2 枚のガラス基板を、配向方向を互いに直交させて作製したものである。液晶は連続的に配向するため、TN セル内では液晶分子が 90°ねじれた配向様式をとる (Fig. 1-5a)。このねじれた状態のセル面に対して垂直に光を入射すると、液晶分子の複屈折性により、直線偏光の偏光軸がねじれ軸に沿って回転する。次に電場を印加した場合、液晶の誘電率異方性によって液晶分子の長軸方向が印加電場方向と平行になり (誘電異方性が正、 $\Delta\varepsilon > 0$  の場合)、複屈折は生じない (Fig. 1-5b)。このような電界の有無による液晶の複屈折性を利用した入射光の旋光現象と偏光板を組み合わせることで光の伝播を制御するのが TN モードである。TN モードは駆動電圧が低いモードであるがそれは駆動電圧を支配する Frank の弾性定数の項にねじれの弾性定数  $K_{22}$  が付与されるからである。TN モードの電圧しきい値  $V_{th}$  は次の式で表される。

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_{11} + \frac{1}{4}(K_{33} - 2K_{22})}{\Delta\varepsilon}} \quad (1.1)$$

ここで、定数  $K_{11}$ 、 $K_{22}$ 、 $K_{33}$  はそれぞれ、splay、twist、bend の Frank 弾性定数である。 $\Delta\varepsilon$  は誘電率である。電圧しきい値は Fréedericksz 転移に大きく関係する。

2-2-5 ネマチック液晶の諸特性項にまとめてあるので是非あたられたい。

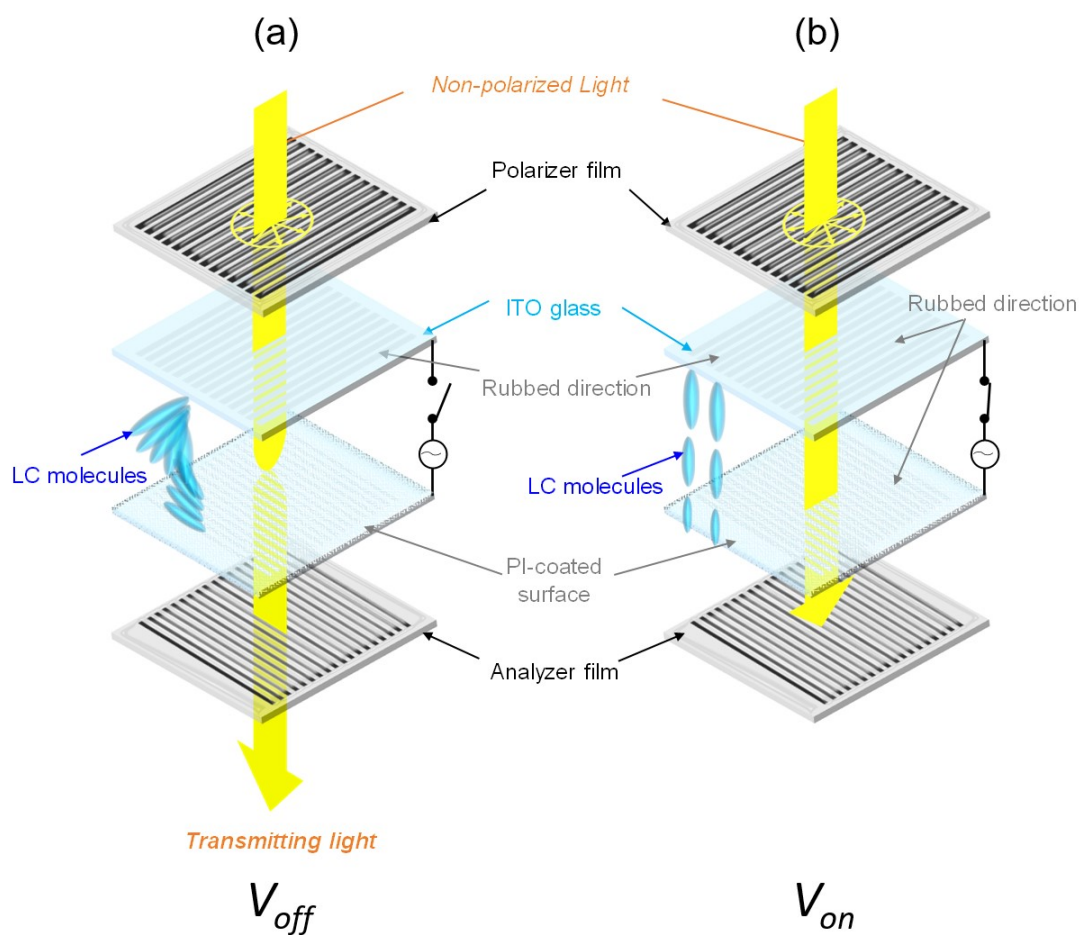


Fig. 1-5 Schematic illustration of TN cell: (a) OFF and (b) ON state.

---

第二章

液晶概要

---

## 2-1 液晶とその種類 [1, 2]

### 2-1-1 液晶とは

液晶とは、1-1-1 項でも少し述べたが、固体、液体、気体の物質の三態とは別の新たな物質の第四の状態のことを指す。また、液晶状態は、ある特定の条件下で熱力学的に安定な相として液晶相とよばれる。一般的に液晶は次の 2 つに大別される。

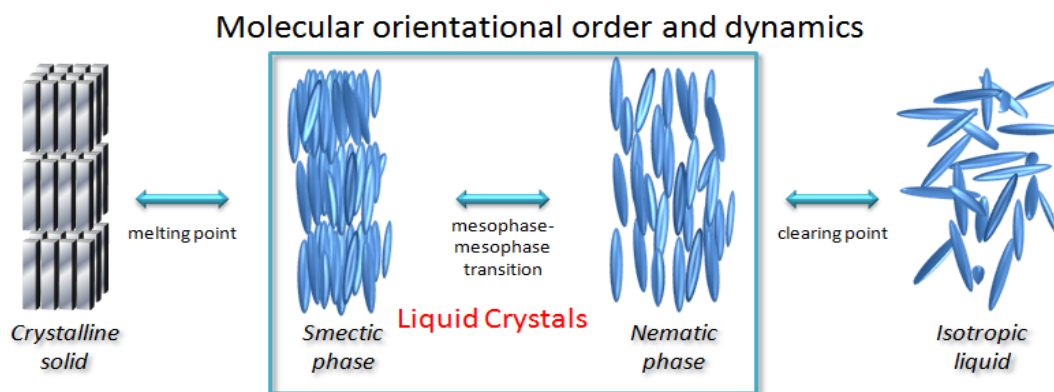
- 1) サーモトロピック液晶(thermotropic liquid crystal)
- 2) リオトロピック液晶(lyotropic liquid crystal)

サーモトロピック液晶は、熱相転移中に出現する液晶であり、リオトロピック液晶は、溶媒中で溶媒も取り込んで液晶を形成する濃度相転移型の液晶である。この項ではサーモトロピック液晶に集中して説明する。サーモトロピック液晶における相転移挙動は温度と圧力の関数に依存するが、圧力一定の元、結晶相から温度を上げると、融点  $T_1$  において液晶相に相転移する。さらに温度を上げると、透明点  $T_2$  で等方相（等方性液体）に転移する。この過程は昇温、降温ともに一般的に可逆的である。液晶は、結晶の物理的性質の一つである異方性と、液体の流動性の両方の性質を有する。結晶の異方性は分子形状異方性からもたらされ、その構成分子は位置と配向に関する秩序をもつ。すなわち結晶は重心位置秩序と分子配向秩序をもつ。一方で、等方性液体は結晶位置的秩序と配向秩序が完全に崩壊した状態のことを指す。サーモトロピック液晶の液晶状態においては、分子の配向秩序は保持されたまま、分子のダイナミクスに由来して位置的秩序は崩壊している (Fig. 2-1)。Fig. 2-1 に示したメソフェーズ (mesophase、meso はギリシャ語で **between** の意) という用語は結晶相と等方相の間に発現する相としての中間相のことを指し、液晶だけでなく柔軟性結晶も含む。柔軟性結晶は、フラ

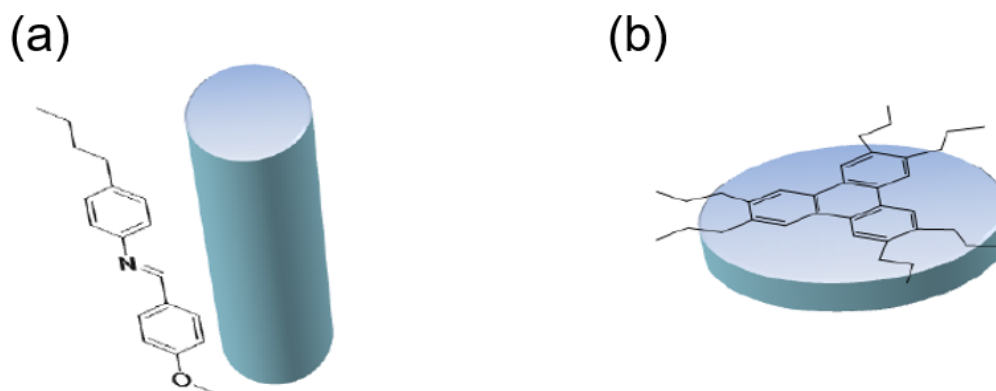
一レンの様な球体分子が示す状態で、液晶とは逆の秩序を有する。すなわち、位置的秩序が保持されたまま分子配向秩序が崩壊した状態にある。2-2-1「X線回折」の項にも再度登場するので頭の片隅に置いておいて頂きたい。

サーモトロピック液晶における液晶相は、系内の秩序の相違により、様々な形態を示す。最も秩序が低い液晶相はネマチック (nematic) 相とよばれ、次に秩序が低い液晶はスメクチック (smectic) 相とよばれる (Fig. 2-1、中央図)。最も秩序が低いネマチック N 相においては、分子の主軸は平均的な分子の向きを表すベクトル (ダイレクター  $\mathbf{n}$ ) 方向に沿って互いにほぼ平行に配列している。ここではダイレクター  $\mathbf{n}$  周りに完全回転対称の長距離配向秩序が存在し、分子中心の離散的並進対称性は全方向に崩壊している。スメクチック相内では、分子の重心位置は一次元的な周期構造をもっており、系はミルフィーユ様の層状になっている。層内の分子の重心位置に関しては、短距離秩序は存在するが長距離秩序は存在せず、各分子は層内方向に流動性を示す。

このような液晶状態を発現する液晶分子は、棒状分子の他にも円板状分子があり、各々が示す液晶をカラミチック (calamitic) 液晶、ディスコチック (discotic) 液晶とよぶ。一般的にそれらの分子は、分子中心に  $\pi$  電子共役系をもつリジッドなコア (物理学における変形しない剛体球、rigid sphere と混同するため、剛直と和訳しないことがある。しかも実際、 $\pi$  電子共役系部位は歪曲し得る。著者は「リジット」を用いる。) とその周辺部位に飽和炭化水素鎖などの柔軟な置換基から構成される (Fig. 2-2)。本論文では前者のカラミチック液晶を取り扱う。ディスコチック液晶に関しては別の書籍をあたられたい。[3, 4]



**Fig. 2-1** Molecular orientational order and dynamics in crystalline solid, liquid crystalline and isotropic liquid state. The elongated ellipsoids represent liquid crystalline molecule showing liquid crystalline state.



**Fig. 2-2** Schematic illustration of rod- and disk-like mesogens: (a) calamitics and (b) discotics.

Fig. 2-2a に示した化合構造は、MBBA (methoxybenzolidene-*p-n*-butylaniline) という化合物で、1969 年に Kelker と Scheurle によって報告された最初の室温ネマチック液晶分子である。[5] このような棒状分子は、細長い一軸性の楕円あるいは円筒上のモデルで表記される。棒状分子の異方的な形状は、長軸を主軸として異方性の性質をもたらす。液晶状態にある分子の自己組織化駆動力は、分子間相互作用、特に高い形状異方性分子間のファンデルワールス力 (van der Waals force) の異方性にある。Maier と Saupe は棒状液晶の分子間相互作用として、角度依存性をもった分散力を重視し、分子場近似を考慮してネマチック相と等方性液体相 (等方相) の相転移を次の式で表されるオーダーパラメータ  $S$  (Order parameter) を導入して説明した。[6, 7]

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

ここで、 $\theta$  は各液晶分子の長軸方向とダイレクターのなす角度であり、かっこは全空間での平均である。このオーダーパラメータは液晶の基礎的物性を考慮する上で非常に重要な因子である。

### 2-1-2 ネマチック相 [8, 9]

上述した通り、サーモトロピック液晶の挙動は、分子レベルにおける局所的な秩序（位置的秩序、配向秩序）に由来する。すなわち、等方性液体のように分子の軸は各々ランダムに向いておらず、互いに分子間の束縛力に支配され、ダイレクターに沿ってある程度並行に配列している。配向秩序はあるが、並進秩序をもたない（離散的並進対称性がない）最も秩序の低い液晶相は、ネマチック（N）相である。また、一般的なネマチック相は局所的に一軸性を有しており、これは液晶分子の  $C_{\infty}$  軸方向（光軸方向）とダイレクター方向が一致している。[9] また、ダイレクターは概して単位ベクトル  $\mathbf{n}$  として定義され、 $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  は等価であるため、ネマチック相は  $D_{\infty h}$  対称性をもつ。[9] ネマチック相の形成は、分子間相互作用の異方性、すなわち分子構造の異方性が駆動力となっている。よって、異方的な分子のみからなる系がネマチック相を形成するのである。通常、アルキル鎖とリジッドなコアからなる液晶分子はネマチック相を発現するが、分子構造の異方性がネマチック相発現の駆動源であることを利用して、リジッドコアのみで構成された異方的な分子からネマチック相を発現させる報告例もある。[10]

さて、ネマチック相を連続体として取り扱う場合、配向ベクトル  $\mathbf{n}$  を用いて分子配向状態を記述することができる。いま、局所的に配向ベクトルの歪みが生じたとしよう。その場所は配向ベクトルが空間的に一様なところと比べると、配向ベクトルが歪んでいるために相対的に自由エネルギーが高い。しかしながら、配向ベクトルはこの配向歪を解消するように復元力が作用する。すなわち、局所的な歪が生じた場合、弾性的な自由エネルギーが蓄えられ、生じた歪を解消するように復元力が作用する。この弾性的自由エネルギーは、液晶の自由エネルギーの基底状態からの変化量  $\Delta F$  を自由エネルギー密度  $f$  の体積積分（体積素片  $d\mathbf{r}$ ）



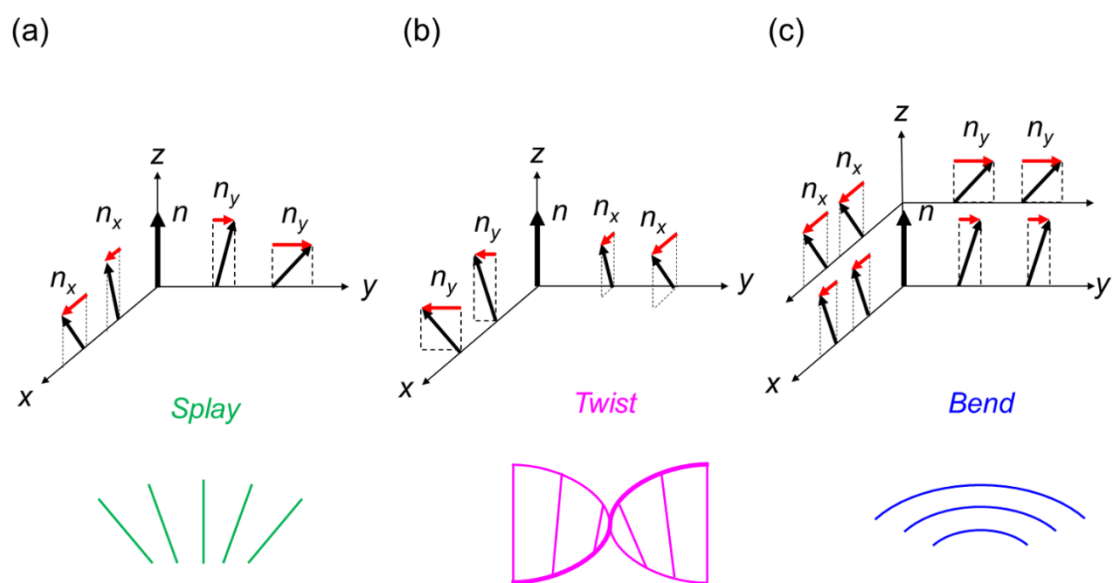
$$\Delta F = \int f[\mathbf{n}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

において、 $f$ を勾配ベクトル $\nabla\mathbf{n}$ のべきに展開 (gradient 展開) し、第二項まで取り扱うことで表現することができる。この時、 $\mathbf{n}$  周りの回転に対して不変であり、 $+\mathbf{n}$  と $-\mathbf{n}$  を置換した場合も不変であることが条件である。この式は C. W. Oseen [11]、H. Zocher [12] により論ぜられ、F. C. Frank (1958 年) [13] および J. L. Ericksen (1991 年) [14]により最終的に整理された。今日ではこの定式化された弾性的な自由エネルギーを Frank(-Oseen)の弾性エネルギーとよび、次のように表される。

$$F = \frac{1}{2}K_{11}(\text{div}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n} + q_0]^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n})^2 \quad (2.3)$$

$$- \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24}) \cdot \nabla \cdot (\mathbf{n} \cdot \text{div}\mathbf{n} + \mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n}) + K_{13} \cdot \nabla \cdot (\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n})$$

ここで、 $\text{div}\mathbf{n} = \nabla \cdot \mathbf{n}$ 、 $\text{rot}\mathbf{n} = \nabla \times \mathbf{n}$ であり、 $K$  は弾性定数 (正の定数) である。各  $K$  の関係は $K_{11} \geq 0, K_{22} \geq 0, K_{33} \geq 0, K_{22} \geq |K_{24}|, K_{11} \geq \frac{K_{22}+K_{24}}{2} \geq 0$ である。第 4 項および 5 項は表面項である。式内に現れる $\text{div}\mathbf{n}$ 、 $\mathbf{n} \times \text{rot}\mathbf{n}$ 、 $\mathbf{n} \cdot \text{rot}\mathbf{n}$ はそれぞれ配向ベクトルの 3 つの独立な歪モードを表しており、各々広がり (splay)、曲がり (bend)、ねじれ (twist) モードとよばれる (Fig. 2-3)。弾性定数 $K_{11}$ 、 $K_{22}$ 、 $K_{33}$  はそれぞれ、splay、twist、bend の Frank 弾性定数とよばれ、 $K_{24}$ 、 $K_{13}$ は saddle-splay、splay-bend の Frank 弾性定数とよぶ。ネマチック相においてはねじれの状態をとらないので $q_0 = 0$ である。



**Fig. 2-3** Schematic illustration of basic three deformation modes in N phase: (a) splay, (b) twist and (c) bend.

### 2-1-3 キラルネマチック相 [15-18]

ネマチック相を構成する分子がアキラルではなくキラルである場合、あるいはキラル分子（キラル剤）を溶質としてこの系に添加した場合、分子間相互作用は異方的に働くだけでなくキラルにも働き、「キラリティー」が相全体に伝播する。このキラルなネマチック相はコレステリック相あるいはキラルネマチック（N\*）相とよばれ、配向ベクトルに垂直な軸周りで構造が自発的にねじれている（Fig. 2-4）。対称性はネマチック相の  $D_{\infty h}$  から鏡対称性の破れた  $D_{\infty}$  へと変化する。[9] キラルネマチック相において、Frank の自由エネルギーを最も低くする配向ベクトルのらせん変調構造は

$$n(\mathbf{r}) = (\cos(q_0 z), \sin(q_0 z), 0) \quad (2.4)$$

である。模式図（Fig.2-4）では層構造を形成しているように見えるが、あくまでダイレクターが連続的にねじれているので、そこには層構造があるわけではないことに留意されたい。ねじれ構造をとるために要するエネルギーは、分子を平行に配列させるために要する全エネルギーに比べて約  $10^{-5}$  倍であるため[18]、キラルな添加剤をネマチック母液晶に少量添加するだけで、その混合物はらせん構造をとる。また、キラルネマチック相の配向ベクトルのらせんピッチ ( $p$ ) [19]

$$p = \frac{2\pi}{q_0} \quad (2.5)$$

は、通常、光の波長オーダー程度の長さであり、可視光の選択的な Bragg 反射（または単に選択反射）を示す。因習的に、 $p$  はプラスとマイナスの符号を伴い、プラスは右巻きらせん、マイナスは左巻きらせんの構造体をとることを意味する。らせんの掌性は、分子の絶対配置（S 体あるいは R 体）により決定される。したがって、逆の掌性を示す化合物とはエナンチオマーの関係にある。エナンチ

オマー対は互いにキラルな効果を相殺するので、ピッチ長  $p$  はラセミ混合体では無限大になる ( $q_0 = 0, p \rightarrow \infty$ )。よって、キラルネマチック相のらせん構造は、巨視的な分子キラリティーとみなせる (換言すれば、らせんピッチはキラリティーの尺度とみなせる)。実際には、以下に説明されるように、らせん構造の組織化はキラリティー因子だけでなく弾性因子も関与する。Frank 弾性エネルギーにおいて、らせん構造に直接関与しないスプレイ、バンドの項を無視し、らせんの波数  $q_0 = 2\pi/p$  を用いることで、変形自由エネルギー密度を次のように表すことができる。[17]

$$F_{el} = k_2 q_0 + K_{22} q_0^2 \quad (2.6)$$

ここで、新たに出現した定数  $k_2$  はキラル強度とよばれる。第一項はツイスト変形を抑える方向に生じるトルクを定量化するものであり、分子間相互作用の異方性に関係する。第二項は、分子間相互作用のキラリティーにより決定される。ネマチック相内では、キラル強度は分子の動きにより平均化され、アキラルな分子あるいはキラルなラセミ分子からなる系内ではキラリティー相互作用が消滅する。外的な制約条件がない場合、ある自由モデルの平衡状態は自由エネルギーの最小値と等しい。この条件下では、らせんの波数は

$$q = -k_2/K_{22} \quad (2.7)$$

と表されるので、らせんピッチの大きさは、ツイスト変形を促進するキラル強度と弾性復元トルクとの競合により決定される。キラル強度に関連する代替パラメータとして、キラル剤に固有の液晶分子配列に対するねじれの誘起力 HTP (helical twisting power) が一般的に用いられる。HTP は、らせん構造内のピッチ長  $p$  とキラル剤の添加濃度  $c$  の積の逆数で表現される。[17, 18]

$$\text{HTP} = (p \cdot c)^{-1} = \text{const.} [\mu\text{m}^{-1}] \quad (2.8)$$

また HTP は、母液晶とキラル剤の組み合わせに固有の値で次の式で表現される。

前述した通り、キラルネマチック相は一次元のらせん周期構造をもつので選択反射を示す。このらせん構造に由来したユニークな性質は、光学素子への応用に非常に重要となっている。キラルネマチック相内では、Maxwell 方程式に基づき、らせん軸に沿った誘電率の周期的変化により、屈折率が周期的に変化するフォトリックバンド (photonic band) が存在する。[18, 20–22] このフォトリックバンド構造内では、光の干渉が起こり、Bragg の条件を満たすある波長域の光を反射する (Fig. 2-5)。らせん周期が  $p$  である右巻きのキラルネマチック液晶にらせん軸と平行に光を入射した場合、波長  $\lambda$

$$m\lambda = np\cos\theta \quad (2.9)$$

( $m$  は整数、 $n$  は液晶の平均複屈折、 $\theta$  は入射角および反射角) を満たす右円偏光成分のみを反射する。[15] 一方、左らせん構造のキラルネマチックの場合は逆に左円偏光成分を選択的に反射する (Fig. 2-6)。また、垂直入射の反射は一本だけであり、高次の反射は現れない。このキラルネマチック相の示す特異的な現象は、フォトリック効果としてフォトリックデバイスへの応用に期待されている。[23–25]

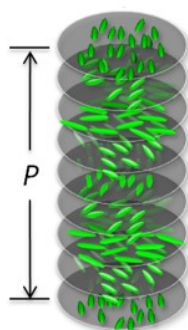


Fig. 2-4 Schematic representation of chiral nematic ( $N^*$ ) phase.

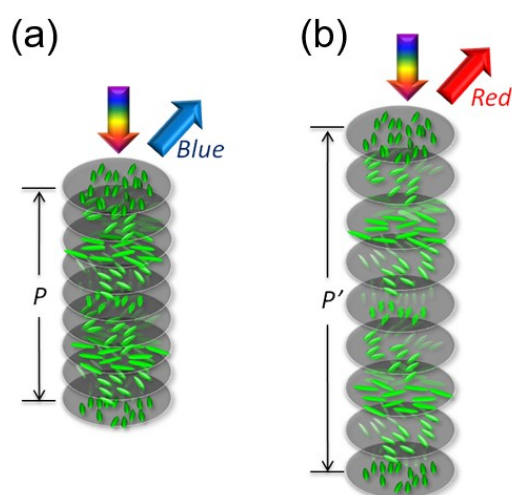


Fig. 2-5 Schematic illustration of selective reflection in chiral nematic LCs with different optical pitch.

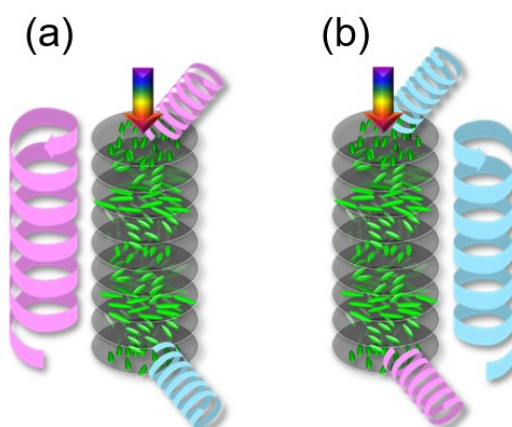


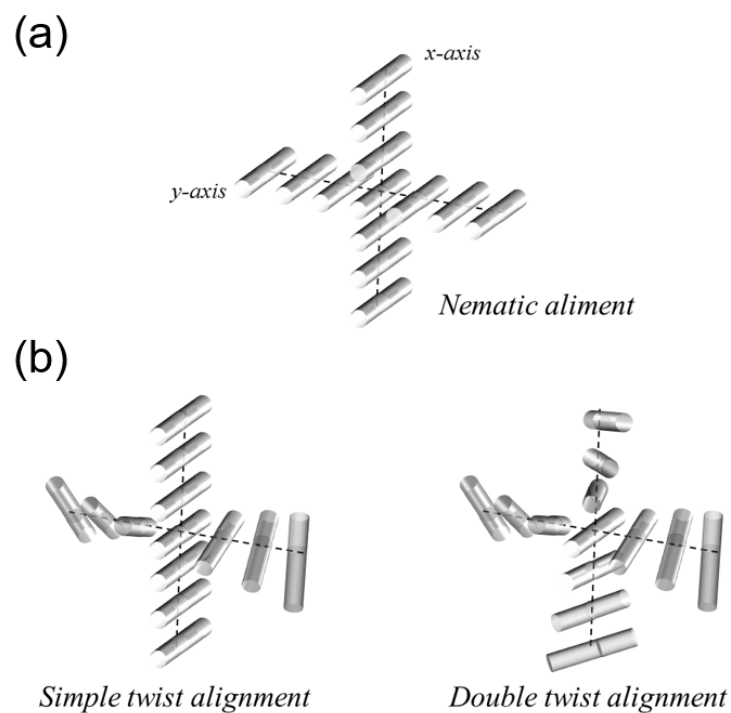
Fig. 2-6 Schematic illustration of selective reflection in chiral nematic LCs with right-handed helix (left) and left-handed one (right).

### 2-1-5 コレステリックブルー相 [26–28]

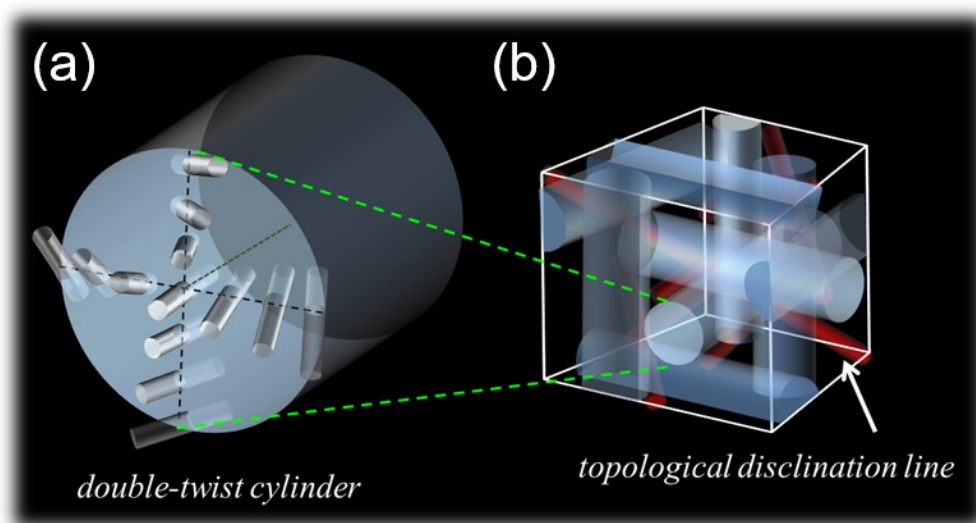
2-1-4 項では、 $D_{\infty h}$  の円筒対称性を有するネマチック液晶に少量のキラル剤を添加すると、一軸方向に分子配列がねじれ、系の対称性は  $D_{\infty}$  に低下した結果、一次元らせん周期構造をもつキラルネマチック相が発現することを述べた。キラルネマチック相内では、棒状分子が分子長軸に垂直な方向軸に沿って一次的にねじれており、このねじれ様式を「単純ねじれ」と呼ぶ (Fig. 2-7)。ここで、ねじり力が比較的強いと、分子間のねじれ力が分子ラテラル方向の全方位に等方的に作用し、「二重ねじれ」配列が優先的に発現する。[27] しかしながら、二重ねじれ配列を三次元的に拡張する場合、必然的に空隙部位として欠陥 (disclination) が生じる。エネルギー的に最も安定に二重ねじれを拡張できた場合、二重ねじれ配列を断面構造とする二重ねじれシリンダーと呼ばれる素構造体 (Fig. 2-8a) が形成され、さらに二重ねじれシリンダーが三次元格子状に積層した構造 (Fig. 2-8b) が出来あがる。この特異的な構造をもつ液晶相をコレステリックブルー (ChBP) 相あるいはブルー相 (BP) とよぶ。一般的に、コレステリックブルー相はピッチが 500 nm 以下であるキラルネマチック相を発現する液晶において等方相とキラルネマチック相の間の狭い温度領域 (~ 3 K) においてのみ発現する液晶相であり、高温側から BPIII、BPII、BPI が発現する。BPIII の構造は二重ねじれの近距離秩序のみが存在するキラルなアモルファス構造と考えられているが未解明である。[29–31] 一方で、BPI 面心立方対称性 ( $bcc O^{8a-}, I4_132$ ) [32]、BPII は面心立方対称性 ( $fcc O^2, I4_232$ ) [32] をもつことが知られている。Fig. 2-9 に BPI および BPII の構造を示す。[33] なお、欠陥線 (disclination line) が液晶中に存在するために必要なエネルギーは非常に大きく、透明点以下の数度より低温領域になるとブルー相構造を維持できずキラルネマチック構造が優先的に再構成される。[34]

二重ねじれシリンダーについてももう少し説明しておく。二重ねじれシリンダー内では分子は径に沿って 90 度ねじれている。ここではシリンダー中央の分子はシリンダー軸に並行に配列しており、最外周ではシリンダー軸に対して 45 度に傾いている（端から端まで -45 度から +45 度にねじれている）。このねじれは  $90^\circ/360^\circ$ にあるので 1/4 ピッチに相当する。また、二重ねじれシリンダー同士の接点は、シリンダーを直交に組み合わせることで連続的に繋がっている。二重ねじれシリンダーの直径は約 100 nm 程度で、分子径が 0.5 nm の場合、約 200 個の分子が緩やかにねじれて配向している。

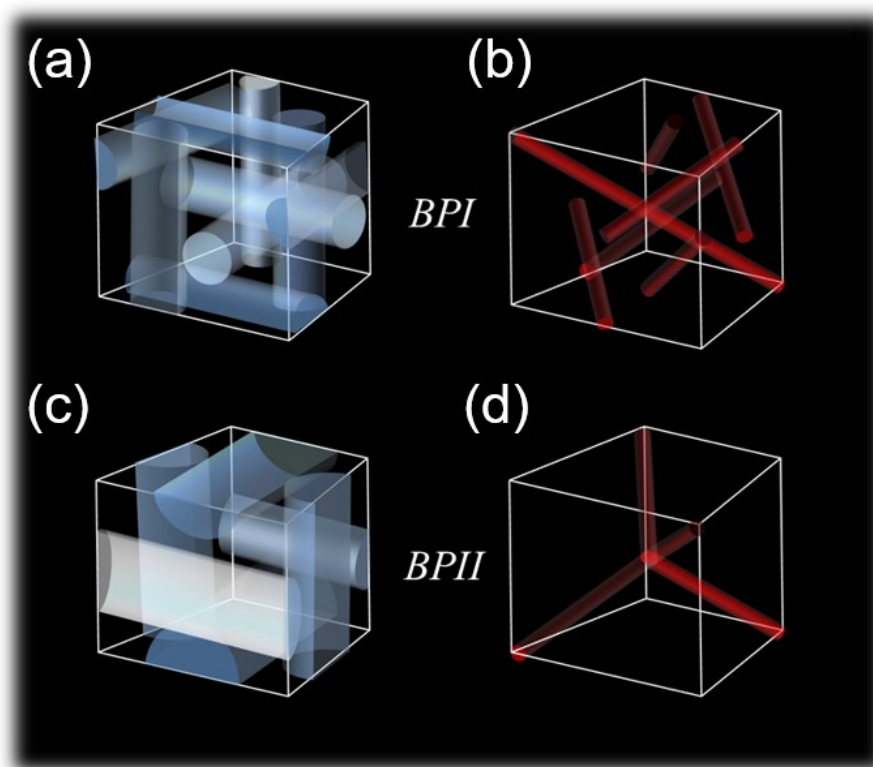




**Fig. 2-7** The comparison of (a) nematic alignment with (b) twist alignments: (left) simple twist and (right) double twist. These exist in chiral nematic ( $N^*$ ) phase and blue (BP) phase, respectively.



**Fig. 2-8** Schematic illustration of blue phase (BPI) composed of (a) double-twist cylinders and (b) disclination lines interwoven intricately.



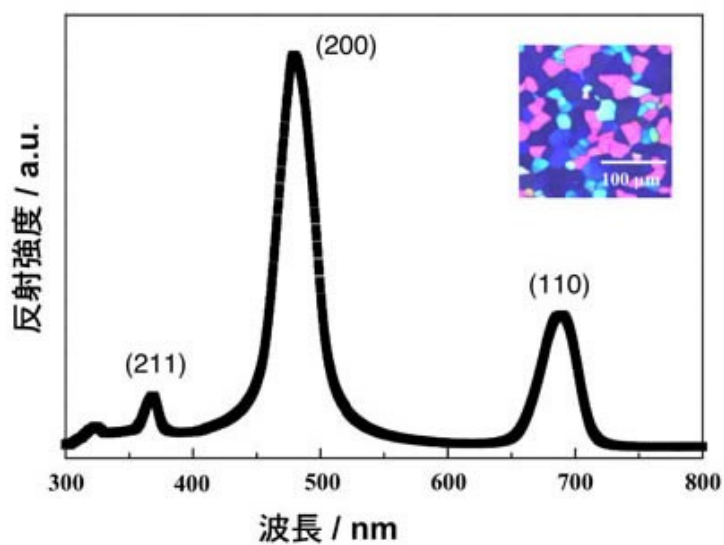
**Fig. 2-9** Schematic illustration of BPs: (a,b) arrangement of double-twist cylinder of BPI and BPII. (c,d) Corresponding unit cell of disclination lines of respective structures.

BPI および BPII は光の波長オーダーの三次元周期構造に由来して、紫外可視域に Bragg 回折を示す。光回折において BPI は長波長側から(110)、(200)、(211)、…、BPII に関しては(100)、(110)、…面からの回折が現れ次式を満足する。[31]

$$\lambda = \frac{2na}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

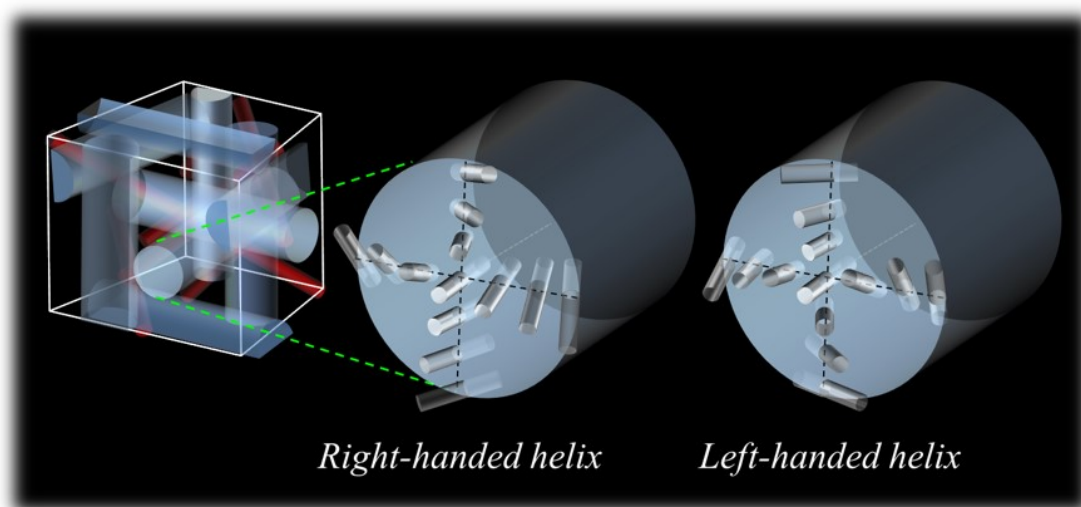
ここで $\lambda$ は入射波長、 $n$ は母液晶の平均屈折率、 $a$ は格子定数を表す。 $h, k, l$ は Miller 指数である。BPI の場合、 $h+k+l$ が偶数の場合に回折が得られ、その他の組み合わせの場合は、消滅則により回折は生じない。Fig. 2-10 に BPI の反射スペクトルの一例を示す（菊池奥村・研究室 HP より引用）。典型的なコレステリックブルー相では BPI の(110)や(200)あるいは BPII の(100)面からの回折光が青色領域になり、その反射色を目視で確認することができる。このことが「ブルー」相の名前の由来になっている。

コレステリックブルー相はキラルネマチック相と同様に、左と右のキラリティーをもつらせん構造が存在し（Fig. 2-11）、その光学特性として対応する掌性をもつ光の選択反射を示す（Fig. 2-12）。

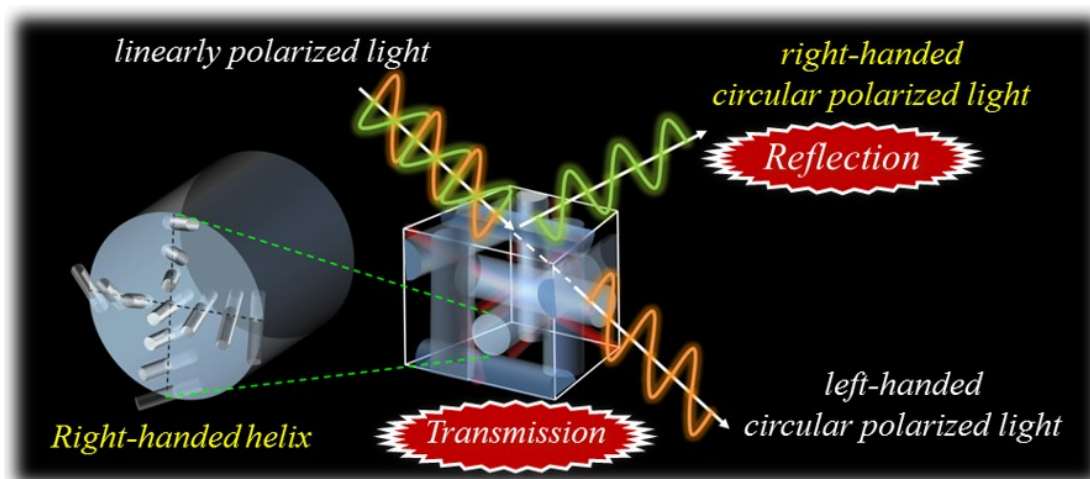


**Fig. 2-10** Bragg reflection spectrum of BPI and corresponding polarizing optical microscope image is inserted.

Lef.: <http://kikuchi-lab.cm.kyushu-u.ac.jp/bluephase02.html>



**Fig. 2-11** Schematic representation of opposite helicities of BPI with right- and left-handed helix with regard to double twist alignment of mesogenic molecules in a double twist cylinder.



**Fig. 2-12** Schematic representation of selective reflection for BPI with right-handed helix. In the case of irradiation of linearly polarized light to BPI having right-handed helicity, the corresponding right-handed circular polarized light is selectively reflected. On the other hand, the residual component, left-handed circular polarized light is transmitted.

## 2-2 液晶物性

### 2-2-1 X線回折

#### 2-2-1-1 X線回折の基礎 [32–34]

原子に電磁波の一種である X 線が照射されると、原子の周りを回る電子が X 線に揺さぶられ、電子（電荷）との相互作用が生じる。この電磁波と電荷との相互作用によって新しく電磁波が生じる（X 線散乱）。入射 X 線の波長と生じた電磁波の波長が一致する時、特に Thomson 散乱とよぶ。ここで、このような散乱波を生み出す原子が規則正しく配列している結晶に入射した場合を考えよう。結晶に一定波長（例えば、CuK $\alpha$  の場合は 1.542 Å）の X 線が入射すると、原子間隔は X 線の波長と同程度であるので、散乱 X 線は互いに強められ、干渉現象が起こる。これを回折とよぶ。結晶の場合は、原子が規則的に配列して格子を形成しているため、特定の方向に強い X 線回折を与える。回折方向は単位格子の形と大きさに依存し、その強度は単位格子内の原子配列（構造因子）によって決まる。

結晶内では、原子が規則的に配列した平行面の繰り返しとして考えることができるので、X 線の回折は、特定の原子配列平面からの反射として取り扱える。この場合、次の Bragg の条件を満足する。[35]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.11)$$

ここで、 $d$  は原子配列平面間の距離、 $\theta$  は X 線と原子配列平面のなす角、 $\lambda$  は X 線波長、 $n$  は反射の次数である。この条件が満たされる時のみ、X 線回折が観測できる。

X 線回折は上述した通り、電磁波と電子の電磁気的な相互作用によって生じる。しかし、電子分布があるため、各電子から散乱された X 線はそれぞれの行

路差に応じた位相差  $\delta$  をもつ。したがって、多数の電子からの散乱した波の合成波は単純に表現できない。そこで、Fig. 2-13 のモデルを考えよう。Fig. 2-13 に示すように、原子核に点  $O$  をとり、 $O$  点からベクトル  $\mathbf{r}$  で示される位置  $P$  点において微小体積  $dv$  内にある電子分布密度を  $\rho(\mathbf{r}) dv$  とする。ここで、単位ベクトル  $\mathbf{s}_0$  方向から波長  $\lambda$  の X 線が入射し、単位ベクトル  $\mathbf{s}$  方向の遠方にある点  $P$  で観測する（ただし、Fraunhofer 近似が成り立つとする）。入射 X 線は点  $R$  では点  $O$  よりも  $L_{in}$  長い距離を通り、散乱 X 線は  $L_{out}$  短い行路を通る。つまり、点  $R$  を通る方が全体として  $\Delta L = L_{out} - L_{in}$  だけ行路が短い。したがって、点  $R$  を通る波の方が点  $O$  を通る波よりも  $\delta (= 2\pi/\lambda \cdot \Delta L)$  だけ位相が進んでいることになる。位相差  $\delta$  を単位ベクトル  $\mathbf{s}_0$  と  $\mathbf{s}$  を用いて表現してみよう。 $\Delta L_{in}$  は単位ベクトル  $\mathbf{s}_0$  に対する  $\mathbf{r}$  の投影線の長さであるから、 $\mathbf{s}_0$  と  $\mathbf{r}$  の内積（スカラー積）である。同様に、 $\Delta L_{out}$  は  $\mathbf{s}$  と  $\mathbf{r}$  の内積である。すなわち、

$$\begin{cases} L_{in} = \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r} \\ L_{out} = \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \end{cases} \quad (2.12)$$

となる。したがって、位相差は

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (2.13)$$

となる（物理学の本によっては位相角として  $2\pi/\lambda$  をかける）。したがって、多数の電子からの散乱 X 線の合成波は位相角  $\delta$  を用いて表現できる。

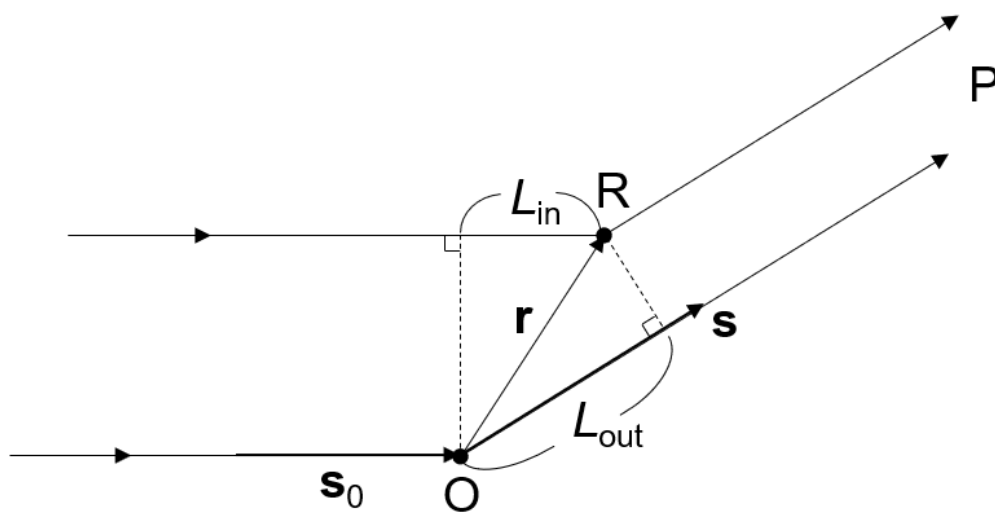


Fig. 2-13 Path difference of X-ray diffraction



また、

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \equiv \mathbf{S} \quad (2.14)$$

のような散乱ベクトル  $\mathbf{S}$  を定義すると、位相差  $\delta$  は  $2\pi\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$  で表され、 $\mathbf{P}$  方向で観測する散乱強度  $I$  は次式で与えられる。

$$I(\mathbf{S}) = I_e F(\mathbf{S}) F^*(\mathbf{S}) \quad (2.15)$$

ここで、 $I_e$  は偏光していない X 線の電子 1 個から散乱される散乱強度である。散乱 X 線は基本的に偏光しており、その程度が散乱角によって異なるため、強度に影響を及ぼす。 $F(\mathbf{S})$  は構造因子とよばれ、電子の分布関数  $\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換で与えられる。すなわち、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{S}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{2\pi i(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}}{\lambda}\right) dv \quad (2.16) \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dv \end{aligned}$$

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \text{ [nm}^{-1}\text{]} \quad (2.17)$$

となる。ここで、 $\mathbf{q}$  は波数ベクトルとよばれる。この式において、積分範囲を原子内にとれば原子構造因子、分子内にとれば分子構造因子、結晶内にとれば結晶構造因子を与える。注意点としては、実験的に測定できるのは  $I(\mathbf{S}) = |F(\mathbf{S})|^2$ 、つまり  $F(\mathbf{S})$  の絶対値のみで、位相角は定められない。

Fig. 2-14 は Ewald の反射球とよばれ、試料を中心（点 A）として半径  $1/\lambda$  の球面を考えると、X 線散乱を理解するのに便利である。この図において、 $\angle PAO =$

$2\theta$  とおくと、幾何学的な計算より散乱ベクトルの大きさ  $|\mathbf{S}|$  は

$$|\mathbf{S}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda} [\text{L}^{-1}] \quad (2.18)$$

と求まる。したがって、任意の散乱方向  $\mathbf{s}$  での構造因子  $F(\mathbf{S})$  を求めるには、ベクトル  $\mathbf{S}$  を求め、 $F(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv$  に代入すればよい。

結晶構造因子の場合は、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{S}) &= \int_{\text{cryst.}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv \\ &= \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。ここで、 $f_j$  および  $\mathbf{r}_j$  は、各々  $j$  番目の原子の原子散乱因子および座標ベクトルである。今、ある単位格子の原点の位置  $(u, v, w)$  を

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.20)$$

とし、Laue の条件

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = h, \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = k, \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} = l \quad (2.21)$$

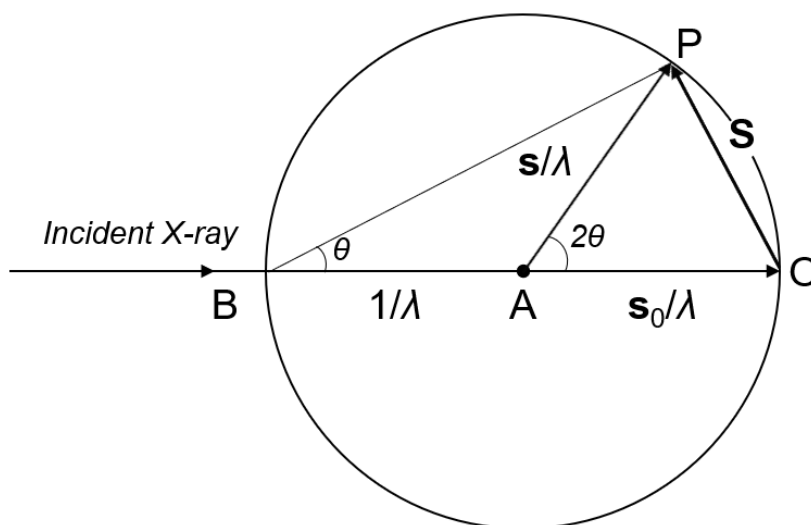
を考慮すると（ラウエ条件の算出方法は参考書[32]を参照されたい）、次の結晶構造因子を得る。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.22)$$

(ただし、 $0 \leq x_j \leq 1$ ,  $0 \leq y_j \leq 1$ ,  $0 \leq z_j \leq 1$ )

を得る。ここで、 $N$  は単位格子内の原子数である。 $x_j, y_j, z_j$  は、単位格子中の  $j$  番

目の原子の座標  $a, b, c$  を各軸の格子定数で割った分極座標である。 $h, k, l$  は Miller 指数であり、実格子の  $a, b, c$  軸をそれぞれ  $1/h, 1/k, 1/l$  で切断する面（格子面  $(hkl)$ ）を表す。



**Fig. 2-14** Ewald sphere.  $|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = 1$

さて、Ewald の反射球にもう一度戻ろう。ここで、試料面が点 A にある場合の回折条件を求めてみよう。Fig. 2-15a のように結晶面（面間隔  $d$ ）の法線ベクトルを  $\mathbf{H}$  とおく。入射面と反射面が等しい場合、 $\mathbf{S} // \mathbf{H}$  であり、この条件のもとで Bragg 式を満足するとき、

$$\begin{cases} 2d\sin\theta = \lambda \\ |\mathbf{S}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \end{cases} \quad (2.23)$$

の関係から、

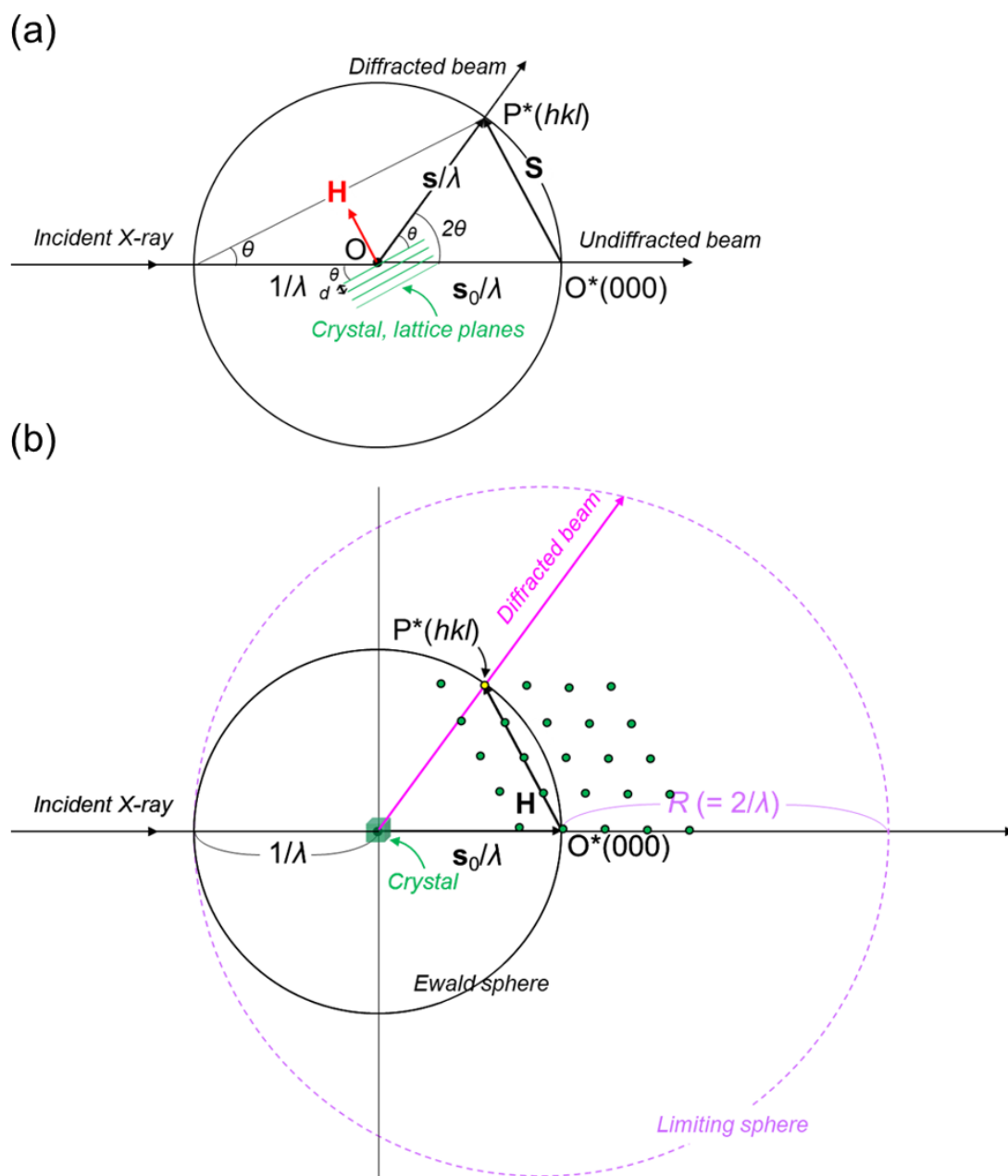
$$|\mathbf{S}| = \frac{1}{d} \quad (2.24)$$

が得られる。これは  $\mathbf{S}$  が結晶面に垂直かつ  $|\mathbf{S}| = 1/d$  のときに回折生じることを意味している。上記で定義したベクトル  $\mathbf{H}$  は逆格子空間における逆格子ベクトルに該当する。したがって、逆格子ベクトル  $\mathbf{H}$  の原点が点  $\mathbf{O}^*$  にあるとき、 $\mathbf{H}$  の先端が Ewald の反射球と接した時 ( $|\mathbf{H}| (=1/d) = |\mathbf{S}|$ )、同時に Bragg の式を満足するのであれば、点  $\mathbf{O}$  から接点  $\mathbf{P}$  の方向に回折が生じる。換言すれば、 $hkl$  の整数値に対応する逆格子点は無数に存在するが、この逆格子点 (Fig. 2-15b、緑丸で図示してある) が Ewald 反射球に接しない限り回折は観測できない。Ewald の反射球と逆格子点が接触しない限界領域は限界球 (Fig. 2-15b) とよばれ、その限界半径  $R$  は次のように求めることができる。回折条件は Bragg の式において  $|\sin\theta| \leq 1$  を考慮すると、

$$\begin{aligned} 2d\sin\theta &= \lambda & (2.25) \\ |\sin\theta| &= \frac{\lambda}{2d} \leq 1 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{1}{d} \geq \frac{2}{\lambda} = R$$

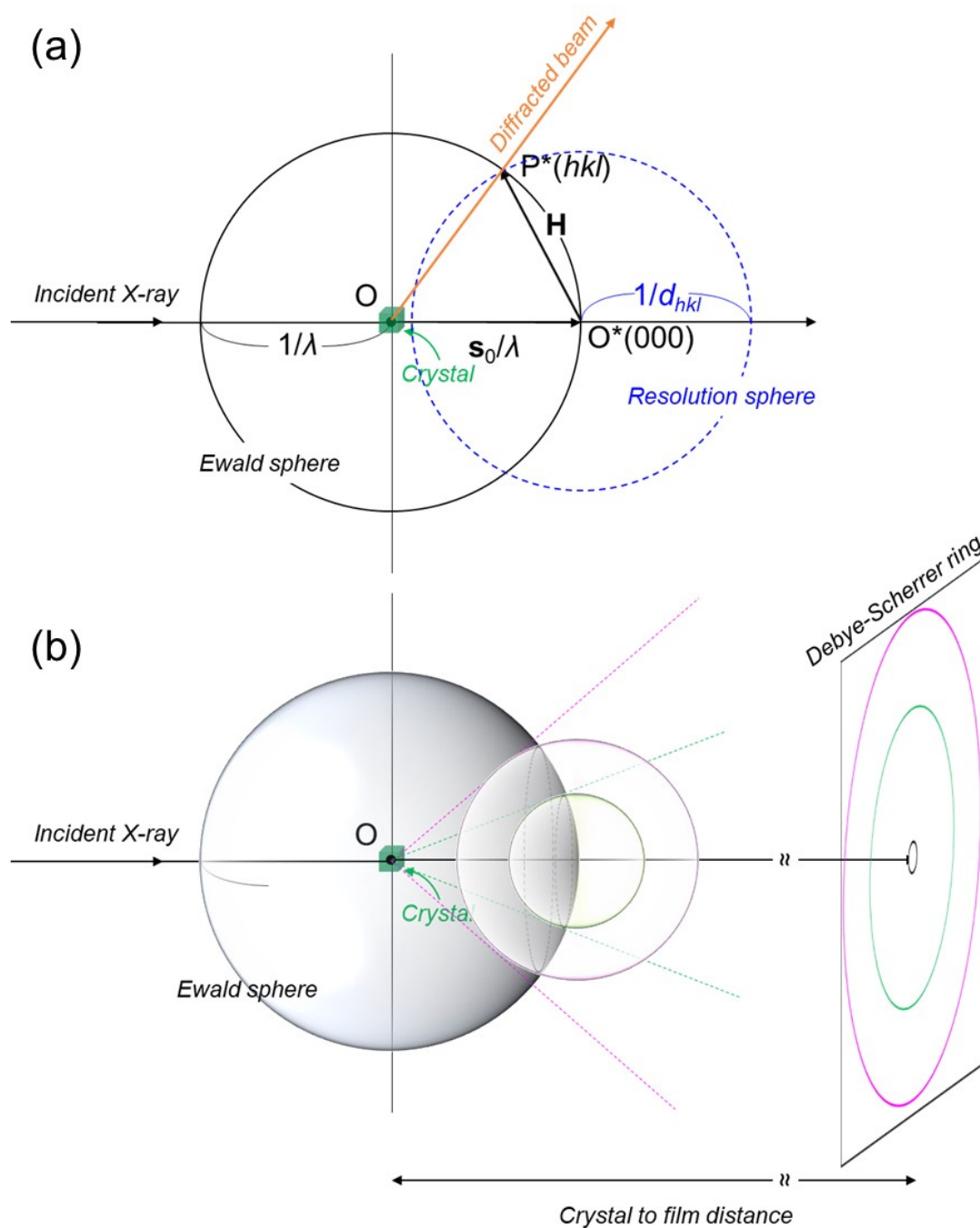
となる。



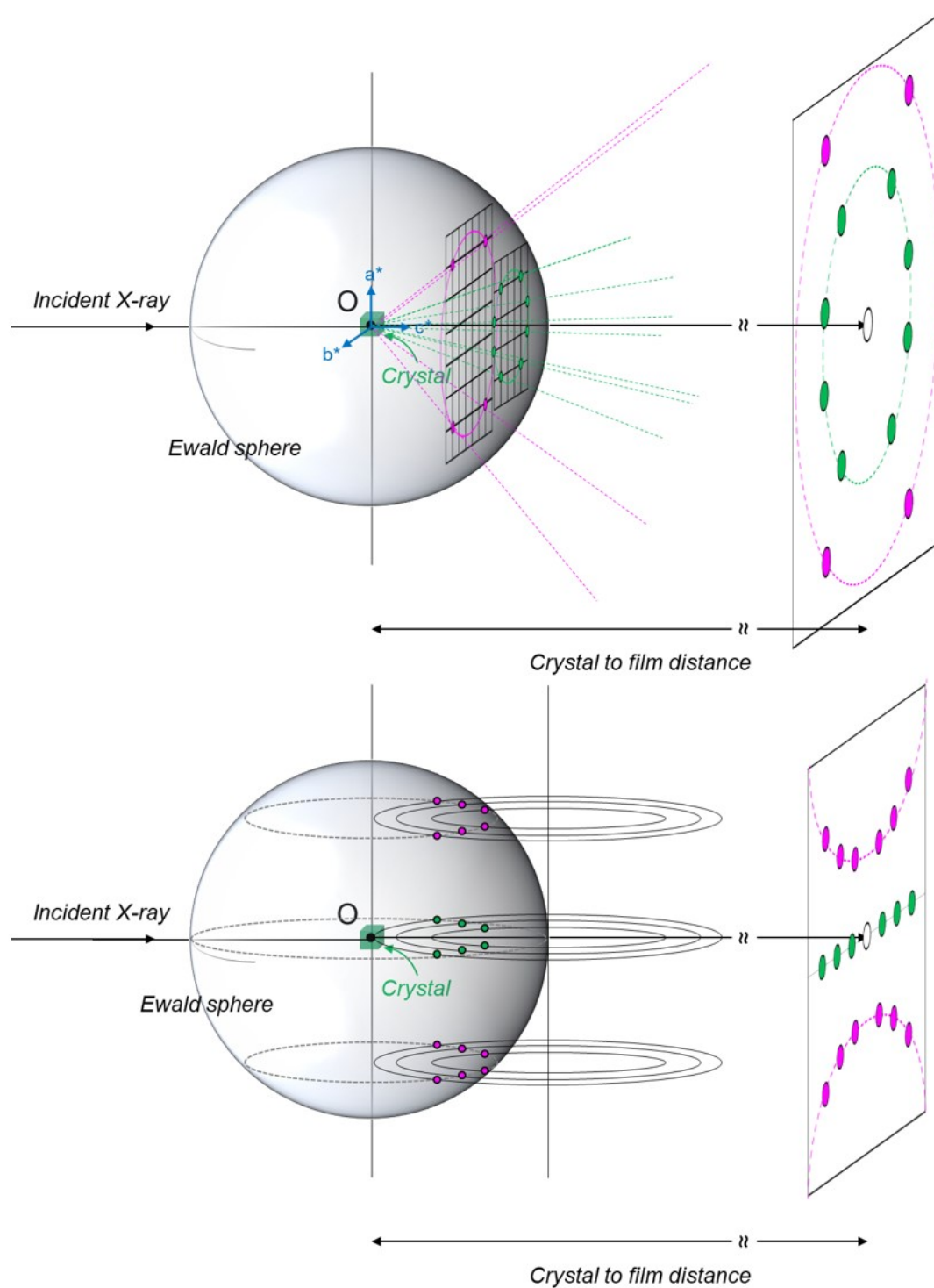
**Fig. 2-15** Ewald sphere. In the panel (b), broken line and green-colored dot denote limiting sphere and reciprocal lattice, respectively.

粉末結晶試料の場合、細かい粉末やクリスタリット（結晶子）がランダムな方向に向いているので、逆格子点は種々の半径の同心球面上に存在する。これを位置球（resolution sphere）とよぶ（Fig. 2-16a）。したがって、ランダム配向試料の場合、Ewald の反射球と試料の位置球が接触した接点を紡ぐと同心円状の図形になり、それが回折像として得られる（Fig. 2-16b）。この図形は Debye-Scherrer 環という。配向試料の場合は、特定の方向の配向秩序が存在するので、Ewald の反射球と逆格子点が接触した点のみの回折が生じるから、（Fig. 2-17a）の様な回折像が得られる。従って、逆格子解析を行うことで試料の構造を決定することができる。また、特定の方向に試料を延伸させて調整した一軸配向試料の場合（例えば高分子フィルム）、延伸方向と垂直な方向においては、その面内配向は無秩序である。したがって、一軸配向試料の逆格子点は、試料の配向軸に平行かつ逆格子回転軸周りに逆格子を  $360^\circ$  回転させたときの各逆格子の軌道上に一様に分布する（Fig. 2-17b）。





**Fig. 2-16** Ewald sphere and resolution sphere. Radius of the resolution sphere is  $1/d_{hkl}$ .  
 (b) Three-dimensional drawing of the Ewald sphere construction. In the case of a non-oriented crystal, the Debye-Scherrer ring, which is of uniformly intensity, is observed.



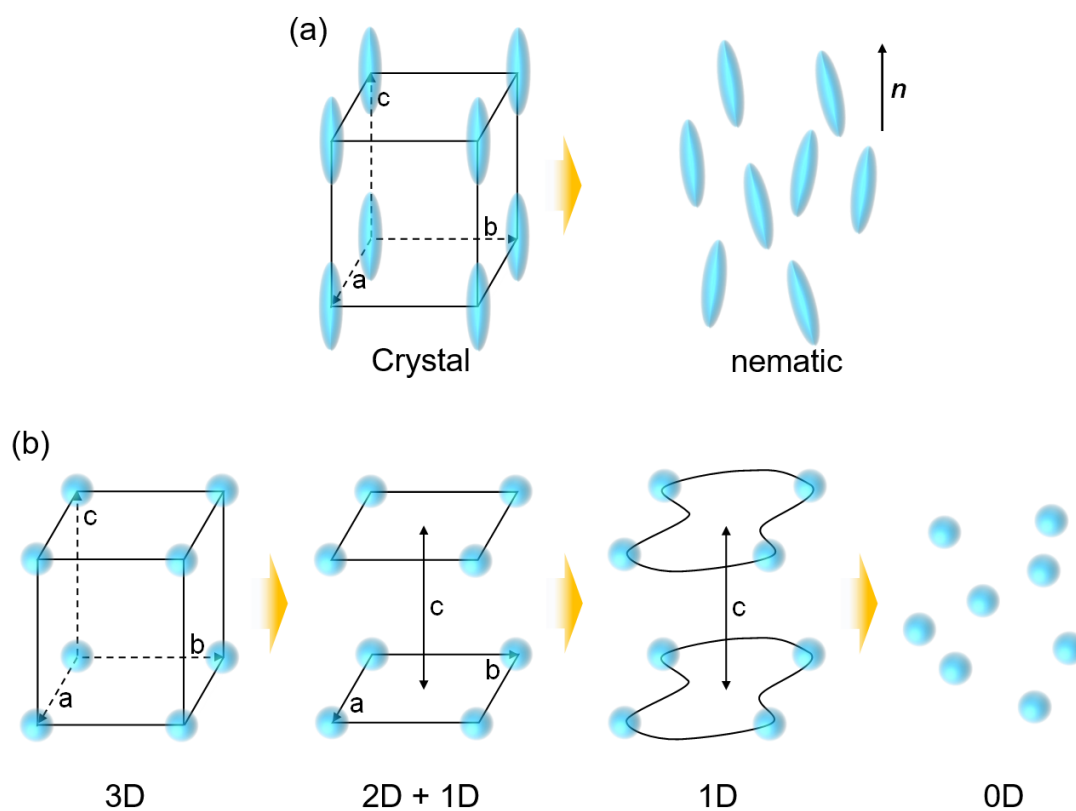
**Fig. 2-17** Three-dimensional drawing of the Ewald sphere construction of (a) the oriented crystal and of (b) the one-dimensional oriented sample.

### 2-2-1-2 液晶の X 線回折 [33, 34]

通常物質は、温度上昇にともない、結晶から液体、液体から気体に相転移する。ところが、ある種の物質は結晶と気体の間に柔軟性結晶や液晶といった中間相を形成する。結晶は長距離の重心位置秩序（並進秩序）と分子の長距離配向秩序を両方有している。一方で、中間相である液晶は液体としての流動性と結晶としての異方性を有しているため、長距離の配向秩序は存在するが、長距離の重心位置秩序は崩壊している。柔軟性結晶の場合は、その逆の性質をもち、長距離の配向秩序は崩壊しており、代わりに長距離の重心位置秩序が存在する。通常、秩序結晶を加熱すれば、等方性液体に相転移する。この時、中間相を示す材料の場合、結晶格子の崩壊と分子配向の乱雑化の競合により、柔軟性結晶（配向無秩序結晶）あるいは液晶（配向無秩序結晶）を経由し、液体へと転移する。例えば、フラーレンのような球体物質の場合、結晶内分子回転エネルギー障壁が小さいため、格子の崩壊よりも先に分子配向が乱雑化する。一方、棒状の液晶分子の場合、その分子形状異方性に由来して結晶内における（特に分子短軸周りの）分子回転エネルギー障壁は大きく、その結果、結晶格子の崩壊が先に起こり、内部には分子配向秩序が保たれる。

液晶の場合、分子間相互作用の相違によって分子の配向秩序や並進秩序も異なるため、多様な液晶相が発現する。典型的な液晶相であるネマチック相の場合、結晶格子崩壊後、分子重心の連続的並進対称性は維持され、分子が液体のように一様に分布する。この時、系の回転対称性が破れ、分子は平均してある方向（ダイレクター）に配向する。この時の崩壊様式を Fig.2-18 に示す。しかし、上述した通り、配向秩序や並進秩序の違いによって様々な崩壊様式をとりうる (Fig. 2-18b、分子形状を簡略し、球体で示してある)。Fig. 2-18b は各状態の次元性の段階的次元性崩壊の概略図ともいえる。すなわち、分子集合体の次元性が結晶の 3

次元 (3D) 性から、液晶相の 2 次元 (2D+1D) 性や 1 次元 (1D) 性などに崩壊し、最終的に 0 次元 (0D) 性まで段階的に崩壊する。2 次元 (2D+1D) 性は 2 次元結晶+1 次元液体、あるいは 2 次元液体+1 次元結晶とよばれることもある。Miller 指数  $hkl$  で表現すれば、結晶相における 3D 性( $hkl$ )の反射が、液晶相への転移とともに 2D 性( $2D(hk0)+1D(00l)$ )や 1D 性( $00l$ )の反射に崩壊し、最後には 0D 性へと崩壊する。本論文では、棒状液晶分子のネマチック相を主に取り扱うが (低次配向) スメクチック相に関しても少し触れるので、本項では棒状液晶分子が示すネマチック相と (低次配向) スメクチック相の X 線回折とその回折パターンについて述べる。他の相に関する詳細は、別の著書を参考にされたい。[33, 34]



**Fig. 2-18** Sequent collapses of a crystal lattice by heating or adding solvent. Sign, a, b and c represent lattice constant. Blue objects denote a molecule. In the panel (a),  $n$  means vector of director in nematic phase.

上述した通り、液晶は 2D+1D 性や 1D 性の周期性を有しているので、X 線回折により回折像を得ることができる。X 線の波長を  $\lambda$ 、周期的な面間隔を  $d$  とすると Bragg の式

$$n\lambda = 2d\sin\theta_B \quad (2.26)$$

を満たす条件を満たすことで (ブラッグ角  $\theta_B$ ) 強い回折像を観測することができる。液晶は様々な秩序や周期構造をとるので、X 線構造解析によって対称となる液晶相の構造を同定することができる。実際の X 線回折測定では、キャピラリーや試料板に試料をつめ、等方相から冷却して調製したランダム配向試料を用いる。測定方法は、回折条件から、検出器と試料の回転角を 2:1 の割合で回す  $2\theta$ - $\theta$  法が良く用いられる。

ネマチック相の場合、連続的並進対称性は存在しているが、回転対称性は破れているので完全な液体ではなく、分子間の平均距離に対応する回折が得られる。この回折ピークは、実際の X 線回折測定において広角側 ( $2\theta \sim 20^\circ$ ) に散漫なハロとして観測される (Fig. 2-19a)。また、分子長に対応する回折ピークも観測されることがあり、対応するピークは X 線回折測定において  $2\theta \sim 3^\circ$  付近の小角側に出現する (Fig. 2-19a)。一方でスメクチック相の場合は、回転対称性は破れており、さらに 1 次元方向への連続的並進対称性は破れており、離散的並進対称性が存在する。したがって、スメクチック相は層状構造をとる。(低次配向) スメクチック相の層内では連続的並進対称性が維持されているので液体様の振る舞いをする。このことから、スメクチック相は 2 次元液体+1 次元結晶とも表現できる。さて、層内の分子間の平均距離に対応する回折はネマチック相と同様に X 線回折測定において  $2\theta \sim 20^\circ$  付近の広角側に散漫なハロとして観測され、一方で層間隔に対応する回折ピークは  $2\theta \sim 3^\circ$  付近の小角側に出現する (Fig. 2-19b)。

スメクチック層は層面に垂直な方向に1次元周期構造をもつので、

$$d_{00l} \propto \frac{1}{l} \quad (2.27)$$

の関係が成り立ち、 $l=1, 2, 3, 4, \dots$ を代入すると、

$$d_{001} : d_{002} : d_{003} : d_{004} \dots = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} \dots \quad (2.28)$$

のように面間隔  $d$  の比が整数の逆数になることが分かる。一般的に、 $d_{001}$ とみなすピークは分子長  $L$  ( $dL$ ) に対応することが多いが、液晶分子のアルキル鎖同士は相互嵌合することがあるので、 $d_{001} < L$ となる場合がある。

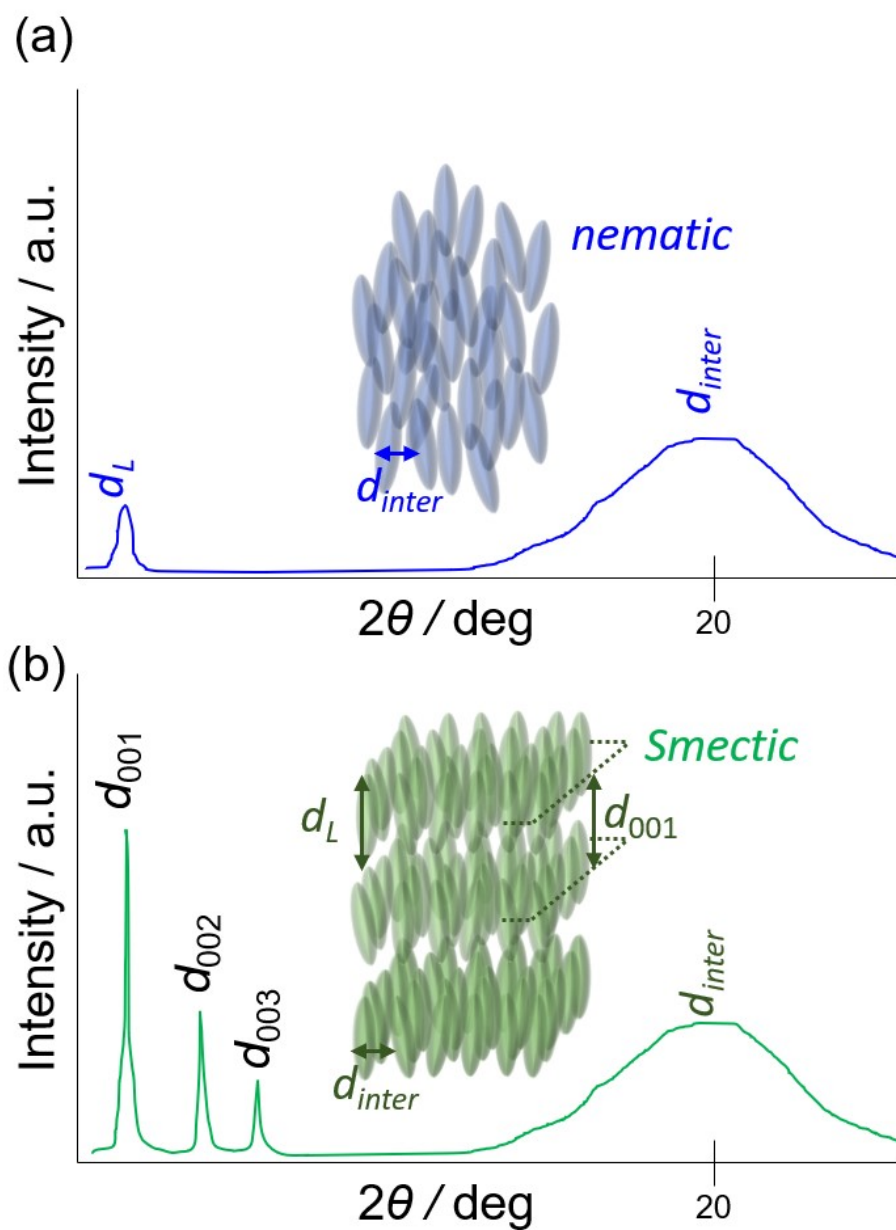


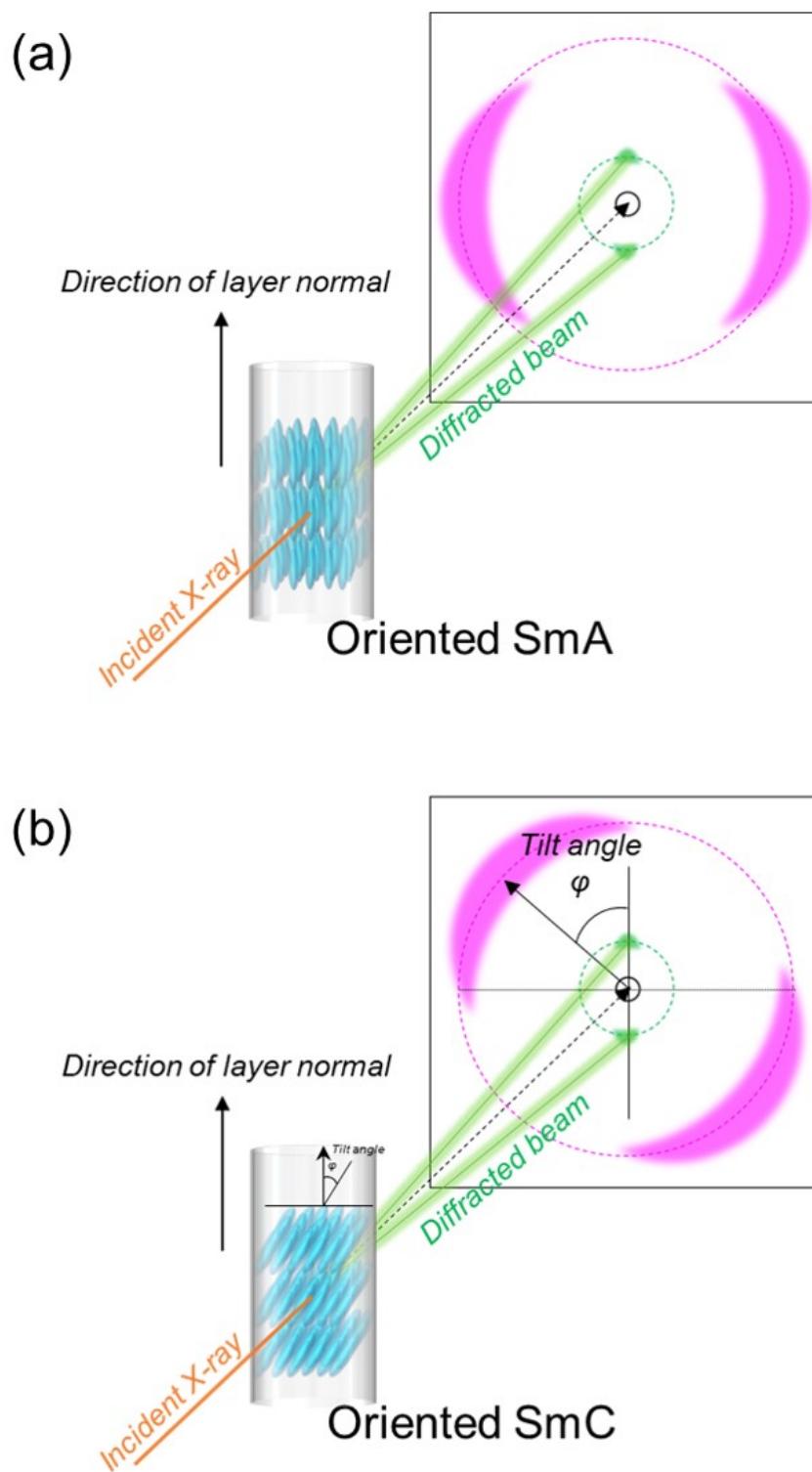
Fig. 2-19 XRD diffractogram of (a) nematic and (b) smectic phase and schematic illustrations of the corresponding phases.



無配向試料を用いた場合、ネマチック相およびスメクチック相のいずれに関しても Fig. 2-17 に示したような Debye-Scherrer 環が得られるが、配向試料を用いれば、分子配向構造に関するさらなる情報が得られる。配向試料は任意の方向に磁場を印加して調製することが多い。低次配向スメクチック相は、スメクチック A 相とスメクチック C 相に分類され、双方とも一次元層構造を有する。スメクチック A 相は分子長軸が層の法線方向に平行に配列しているが、スメクチック C 相は傾いて配列している。各々の配向試料に X 線を照射すれば Fig. 2-20b のような回折パターンが得られる。層法線方向の小角側に 1 組のピークが観測されるが、これは層の周期構造に起因するもので、すなわちこれより層間隔が決定できる。一方、層方向の広角側には散漫なハロが観測されるが、これは分子内の配向状態をしてしている。スメクチック C 相の場合は、この散漫なハロが傾いて観測されるが、これは層方向に対して分子が傾いて配向していることを示している。したがって、この傾きから分子の傾き角が決定できる。散漫なハロは、以下の散乱関数  $I(q)$  にフィッティングすることで、その広がりから層内、層間の分子相関長  $\xi_{\perp}$ 、 $\xi_{\parallel}$  を求めることができる。[36]

$$I(q) = \frac{\sigma}{1 + \xi_{\parallel}^2 (q_{\parallel} - q_{\parallel}^0)^2 + \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2 (1 + c \xi_{\perp}^2 q_{\perp}^2)^2} \quad (2.29)$$

ここで、 $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ 、 $q_{\parallel}^0$  は  $q_{\parallel}$  のピーク位置である。



**Fig. 2-20** 2D XRD diffraction profiles of (a) oriented SmA and (b) oriented SmC (Sm : smectic).

### 2-2-2 誘電緩和 [37-40]

誘電率(dielectric permittivity)は誘電材料または絶縁材料を理解するための最も重要な性質の一つである。誘電体の誘電率の大きさはその分極の大きさにより定まる。一般的には分極の形成に時間の遅れが生じるため、交流電場のもとでは分極の位相遅れとなり、誘電損が生じる。従って、位相を考慮するために誘電率は複素誘電率として取り扱う。ここではまず誘電率、分極の種類を説明し、一般的な誘電緩和現象、液晶材料における誘電緩和現象を述べる。

#### 2-2-2-1 誘電率と複素誘電率 [37-40]

ある形状の電極をもつコンデンサーに誘電体を満たした時のコンデンサーの静電容量を  $C$  (pF) とする。この時、印加直流電圧  $V$  と電極間に蓄えられる電荷  $Q$  との間には

$$Q = CV \quad (2.30)$$

が成り立つ。 $C$  は電極の形状定数  $K$  と誘電率  $\varepsilon$  との積で表せられる ( $C = \varepsilon K$ )。真空中における静電容量を  $C_0$ 、真空中における誘電率を  $\varepsilon_0 (= 8.855 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})$  とすると、 $C_0 = \varepsilon_0 K$  である。この誘電体の誘電率と真空中の誘電率との比は

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r (> 1) \quad (2.31)$$

で表され、 $\varepsilon_r$  を比誘電率(relative dielectric permittivity)とよぶ。

極板面積  $S$  (cm<sup>2</sup>)、電極間距離  $d$  (cm) の平行板コンデンサーの場合、形状定数  $K$  は

$$K = \frac{S}{d} \quad (2.32)$$

で表されるので、

$$C = \varepsilon \frac{S}{d} \quad (2.33)$$

あるいは

$$\frac{Q}{S} = \varepsilon \frac{V}{d} \quad (2.34)$$

で表現できる。さらに、電極電荷の表面密度を  $q$ 、電場強度を  $E$  とすると上記式は

$$q = \varepsilon E \quad (2.35)$$

となる。また、コンデンサーに蓄積されるエネルギー  $W$  は

$$W = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{S}{d} V^2 = \frac{1}{2} \varepsilon (Sd) E^2 \quad (2.36)$$

となり、 $\varepsilon$  を  $W$  を用いて表現すると、

$$\varepsilon = \frac{2W}{(Sd)E^2} \quad (2.37)$$

となる。すなわち、誘電率  $\varepsilon$  とは、単位電場のもとで、単位体積 ( $Sd$ ) 中に蓄えられる静電エネルギーの大きさを表す量として理解できる。

続いて複素誘電率について述べる。上述した通り、交流電場中では位相を考慮する必要があるため複素数を取り扱う。

静電容量  $C_0$  の真空コンデンサーに角周波数  $\omega = 2\pi f$  ( $f$ : 周波数) の交流電圧

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.38)$$

を印加すると、印加電圧に対して  $90^\circ$  位相の進んだ充電電流

$$I_{C_0} = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V \quad (2.39)$$

が流れる。均質な誘電体を挿入した場合、分極には時間の遅れがある(後述する)ため、誘電体コンデンサーを流れる外部回路の全電流  $I$  は Fig. 2-21 のように  $I_{C_0}$  よりも  $\delta$  だけ位相の遅れが生じる。故に、外部回路の全電流  $I$  は充電電荷用の充電電流成分  $I_c$  と損失電流成分(誘電物質内を流れる導電成分)  $I_l$  の和で表現できる。

$$\begin{cases} I_c = j\omega CV \\ I_l = GV \\ I = I_c + I_l = (j\omega C + G)V \end{cases} \quad (2.40)$$

すなわち、この回路はコンダクタンスと誘電体コンデンサーから成る等価並列回路として考えることができる。この時の等価並列容量  $C$  は次のように表せる。

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} C_0 = \varepsilon'_r C_0 \quad (2.41)$$

ここで「'」記号は直流電場中の誘電率と交流電場中の誘電率を区別するために用いる。次に  $\delta$  の正弦、 $\tan\delta$ (誘電正弦)をとると  $G$  と  $C$  で表せる。

$$\tan\delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} \quad (2.42)$$

これらの式を組み合わせると、

$$I = I_c + I_l = (j\omega C + G)V = (j\omega\varepsilon'_r + \omega\varepsilon'_r \tan\delta)C_0 V \quad (2.43)$$

となり、ここで

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

とおくと、

$$I = (j\omega\varepsilon_r' + \omega\varepsilon_r'\tan\delta)C_0V = j\omega\varepsilon_r^*C_0V \quad (2.45)$$

となる。ここで、 $\varepsilon^*$ を複素誘電率(complex dielectric constant)、 $\varepsilon_r^*$ を複素比誘電率、 $\varepsilon''$ を誘電損率、 $\varepsilon_r''$ を比誘電損率という。従って、誘電体コンデンサーの全電流は複素数誘電率で表現することができ、誘電体を含む回路の交流特性を解析することが可能となる。また、平行板コンデンサーの場合、

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2.46)$$

より、

$$I = \frac{(j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')}{\varepsilon_0} C_0V = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{V}{d} S \quad (2.47)$$

$$\frac{I}{S} = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{V}{d}$$

$$J = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')E$$

となり、電流密度  $J$  と電場  $E$  の関係式を導くことができる。この関係は

$$I = I_c + I_t = (j\omega C + G)V \quad (2.48)$$

と比較すると

$$\omega\varepsilon'' = G = \sigma \quad (2.49)$$

の関係が成り立つことが分かる。つまり、角周波数と誘電損率の積は交流の導電率  $\sigma$  に等しい。

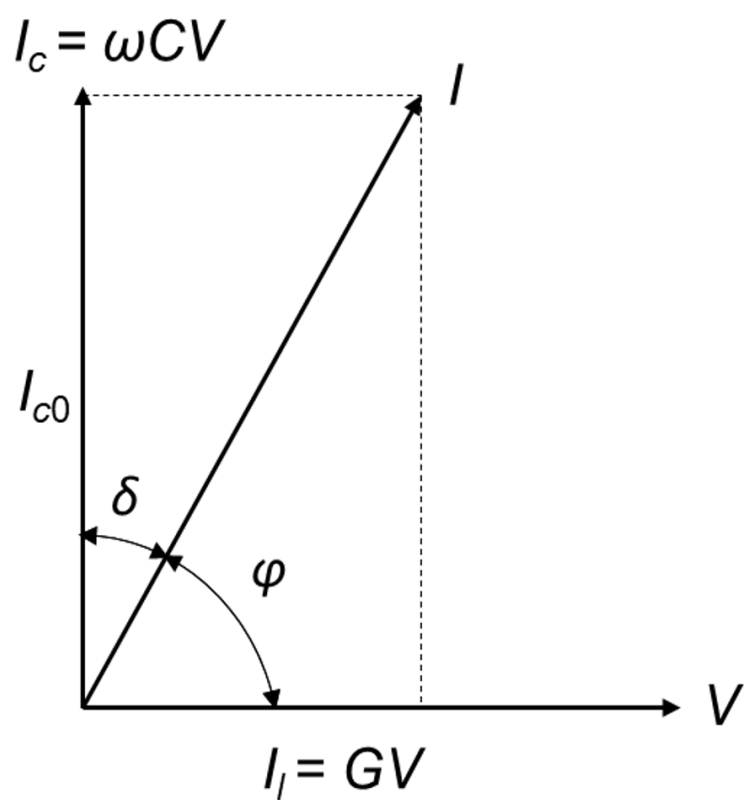


Fig 2-21. Relationship between voltage and current



### 2-2-2-2 分極 [37-40]

誘電体は構成となる物質が原子あるいは分子であるから、ミクロでは正電荷と負電荷をもつがマクロでは全体として中性の性質を持つ。ところが、静電場中に誘電体を置くと、構成原子あるいは分子内の正電荷は電場の方向に変位し、逆に負電荷は電場の反対方向に変位する。その結果、原子あるいは分子が分極し、誘起双極子モーメントが生じる。この時、誘電体中の電場  $\mathbf{E}$  方向に垂直な単位面積を通過する総電荷量の大きさが等しいベクトル  $\mathbf{P}$  を分極という。

電束密度  $D$  を用いて分極を表現することもできる。電束密度  $D$  の方向は電場の方向と一致し、その大きさは真電荷(元から電極にある電荷)に等しいので、

$$D = q \quad (2.50)$$

である。平行板コンデンサーの場合、それぞれの電極に、表面密度  $+q$  および  $-q$  の電荷を与えると、真空中では電極面間に一様な電場  $E_0$  が生じる。すなわち、

$$q = \varepsilon_0 E_0 \quad (2.51)$$

である。表面電荷密度を変えずに誘電体を挿入すると、

$$q = \varepsilon E = \varepsilon_r \varepsilon_0 E \quad (2.52)$$

となる。従って、

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P \quad (2.53)$$

となり、ベクトルで表すと次のようになる。

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.54)$$

さらに $\epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ の関係を変形すると、

$$\epsilon_r - 1 = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} \equiv \chi \quad (2.55)$$

となる。ここで $\chi$ は電気感受率(electric susceptibility)と呼ばれる。すなわち、 $\chi$ が大きいほど比誘電率が大きく、分極も大きいことが分かる。

均質な誘電体の分極現象の種類は次の三つに大別することができる。

1) 電子分極

原子を構成する原子雲の原子核に対する相対位置の変化に基づく分極

2) 原子分極

イオン結晶内の正イオン、負イオンのような符号が反対の帯電原子同士の相対位置変化に基づく分極

3) 双極子分極

有極性分子の双極子モーメントの配向に基づく分極。電場が無い場合あるいは作用がしない程電場が小さい場合、双極子モーメントの方向は熱運動によってランダムな状態にあり、全体として分極はゼロである。ところが大きい電場では双極子モーメントはトルクを受け、熱運動に逆らって電場の方向に向きを揃える。故に全体として電場方向に双極子モーメントが誘起し、分極が生じる。

電子分極および原子分極は帯電電荷・原子の変位に基づく分極であるため、変位分極とも呼ばれる。一方で、双極子分極は双極子モーメントの電場方向への配向に基づく分極なので、配向分極とも呼ばれる。

### 2-2-2-3 一般的な誘電緩和現象 [40, 41]

上述した分極は、静電場中の平衡状態にある分極を意味する。実際には電場が作用してから分極が作用するまでには時間を要する。電子分極や原子分極のような変位分極は、電場に対して電子振動、原子振動レベルの速度で追従できるので瞬時に分極を発生することができる。ところが、極性分子の配向分極の場合、双極子モーメントの配向運動に対し、周囲の分子や分子回転粘性抵抗、その他の要因によって分子配向が妨害されるため電場作用と分極発生までにタイムラグが生じる。これはすなわち、分極が定常状態に達するには時間がかかることを意味しており、誘電率  $\epsilon$  が時間の関数となる。このような現象を誘電緩和とよぶ。平衡状態の分極の  $1/e$  に現象するまでの時間は緩和時間  $\tau$  で表され、分極形成の速さの尺度としてもしばしば用いられる。

静電界  $E$  による配向分極は

$$p_0 = \epsilon_0(\epsilon_{r0} - 1)E \quad (2.56)$$

であり、静電界  $E$  によって一様な分極  $P$  が生じているとき、ある時刻  $t=0$  で急に電場を除去すると、分極  $p_0(t)$  は指数関数的に減少する。緩和時間を  $\tau$  すると分極の時間変化は  $p_0(t)$  と  $\tau$  を用いて次式で表される。

$$p_0(t) = p_0(\infty)e^{-t/\tau} \quad (2.57)$$

そうすると、電界が急に印加された時の分極の時間変化は

$$p_0(t) = p_0(\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.58)$$

となる。両辺を時間  $t$  で微分すると

$$\frac{dp_0(t)}{dt} = \frac{p_0(\infty)e^{-t/\tau}}{\tau} \quad (2.59)$$

となる。ここで、(2.57)と(2.59)式から

$$\frac{dp_0(t)}{dt} = \frac{p_0(t)}{\tau} \quad (2.60)$$

時間無限大における分極は $p_0(\infty) = 0$ であるので

$$\frac{dp_0(t)}{dt} = \frac{p_0(\infty) - p_0(t)}{\tau} \quad (2.61)$$

となる。

次に外部電界が  $E_0 e^{j\omega t}$  で変化したとすると、双極子はある瞬間における電界の強さ  $E_0 e^{j\omega t}$  によって定まる分極の強さ

$$p_0(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{r0} - 1)E_0 e^{j\omega t} \quad (2.62)$$

に向かって配向するため、(2.62)式を(2.61)式の $p_0(\infty)$ に代入すれば、

$$\frac{dp_0(t)}{dt} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{r0} - 1)E_0 e^{j\omega t} - p_0(t)}{\tau} \quad (2.63)$$

となる。実際には分極が電界に対する位相の遅れを考慮する必要があるので、前述した通り、複素誘電率 $\varepsilon_{r0}^*$ を導入する。よって(2.56)を書き換えると

$$p_0^*(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_{r0}^* - 1)E_0 e^{j\omega t} \quad (2.64)$$

となる。さらに(2.63)を(2.64)式を用いて数学的処理を行うと、

$$\varepsilon_{r0}^* - 1 = \frac{\varepsilon_{r0} - 1}{1 + i\omega\tau} = (\varepsilon_{r0} - 1) \left[ \frac{1}{1 + i\omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] \quad (2.65)$$

よって、

$$\varepsilon'_{r0}(\omega) = 1 + \frac{\varepsilon_{r0} - 1}{1 + \omega^2\tau^2} \varepsilon''_{r0}(\omega) = \frac{\varepsilon_{r0} - 1}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (2.66)$$

となる。 $\varepsilon'_{r0}$ の項は $\omega$ が $1/\tau$ に比べて非常に小さいと、 $\varepsilon'_{r0}(\omega) = \varepsilon_{r0}$ となる。すなわち、分極は外部電界の変化に十分に追随し、静電誘電率と等しくなる。一方で、 $\omega\tau \gg 1$ の時、 $\varepsilon'_{r0}$ は最終的に1になり、外部電界の変化に追随できず、ついには分極を示さなくなる。 $\varepsilon''_{r0}$ の項は、 $\omega\tau = 1$ の時、最大の極値となる釣り鐘型の吸収曲線を示す。

尚、この導出では配向分極にのみ着目し、高周波側の誘起分極（電子分極、イオン分極）に関しては考慮していない。高周波側の分極を $p_1$ 、比誘電率を $\varepsilon_\infty$ とすると、

$$p_1(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E_0 \quad (2.67)$$

であるから、複素誘電率 $\varepsilon^*$ は次のように表せる。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.68)$$

ここで、 $\Delta\varepsilon$ は誘電強度(dielectric strength)である。また複素誘電率 $\varepsilon^*$ は誘電率 $\varepsilon'$ と誘電損 $\varepsilon''$ の間に $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ の関係があるので、複素誘電率 $\varepsilon^*$ の実部と虚部に分離すると、

$$\begin{cases} \varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \end{cases} \quad (2.69)$$

となる。誘電率 $\varepsilon'$ と誘電損 $\varepsilon''$ は上記式から角周波数(周波数)に依存する。Fig. 2-

22 に双方の周波数依存性の概略図を示す。

次に双極子の回転に対する粘性抵抗が要因で生じる緩和時間  $\tau$  の分布について最も簡単な分子論的モデルとして 2 状態モデルを考える。[37, 43] 2 状態モデルでは、双極子方向は電場  $E$  に対して平行に並んでおり、互いに逆方向を向いた A と B の再安定 2 状態をモデル化して考える。全双極子数を  $N$  とし、2 状態の間のポテンシャル障壁  $\Delta U$  が存在するとすると、A 状態の双極子数  $N_A$  の時間変化と B 状態の双極子数  $N_B$  の時間変化は次のレート方程式で表される。

$$\begin{cases} \frac{dN_A}{dt} = -N_A W_{AB} + N_B W_{BA} \\ \frac{dN_B}{dt} = N_A W_{AB} - N_B W_{BA} \end{cases} \quad (2.70)$$

ここで、 $W_{AB}$  は A 状態から B 状態へ、 $W_{BA}$  は B 状態から A 状態への遷移確率である。反応速度論では状態変化に伴い、超えるべきエネルギー障壁の高さに依存して

$$\begin{cases} W_{BA} = W_0 e^{\left(-\frac{\Delta U + \mu E}{k_B T}\right)} \\ W_{AB} = W_0 e^{\left(-\frac{\Delta U - \mu E}{k_B T}\right)} \end{cases} \quad (2.71)$$

と表現できる。ここで、 $W_0$  は高温（極限）領域における遷移確率である。全体の分極  $P$  を全双極子数  $N$  で表すと、

$$P = \mu(N_B - N_A) \quad (2.72)$$

であるから、(2.70)～(2.72)式から次の方程式が成り立つ

$$\tau \frac{dP}{dt} = -P \cosh\left(\frac{\mu E}{k_B T}\right) + P \sinh\left(\frac{\mu E}{k_B T}\right) \quad (2.73)$$

ここで

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2W_0} e\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \quad (2.74)$$

であり、この温度変化は Arrhenius 則とよばれる。電場が十分に小さいとき ( $\mu E/k_B T \ll 1$ )、双極子配向による分極  $P$  の時間変化は次の線形方程式に従う。

$$\tau \frac{dP}{dt} = -P + \frac{N\mu^2 E}{k_B T} \quad (2.75)$$

以上より、双極子配向過程において緩和時間分布が存在することが証明される。これを踏まえて複素誘電率  $\varepsilon^*$  を書き直すと

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \sum \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + j\omega\tau_i} \quad (2.76)$$

となる。緩和時間に分布の無い単一緩和の誘電緩和に関しては上記の Debye 型の緩和式が用いられるが、緩和時間分布がある場合は実験的に様々なパラメータで表現された次の式を用いる。(Havriliak-Negami 式: 参考文献[45])

$$\varepsilon^*(j\omega) = \begin{cases} \varepsilon_\infty + \sum \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + (j\omega\tau_i)^\beta} & \text{(Cole-Cole 式)} \\ \varepsilon_\infty + \sum \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + j\omega\tau_i)^\beta} & \text{(Davidson-Cole 式)} \\ \varepsilon_\infty + \sum \frac{\Delta\varepsilon_i}{[1 + (j\omega\tau_i)^\beta]^\alpha} & \text{(Havriliak-Negami 式)} \end{cases} \quad (2.77)$$

Fig.2-23 に誘電緩和スペクトルの各式を用いた表示図を示す。

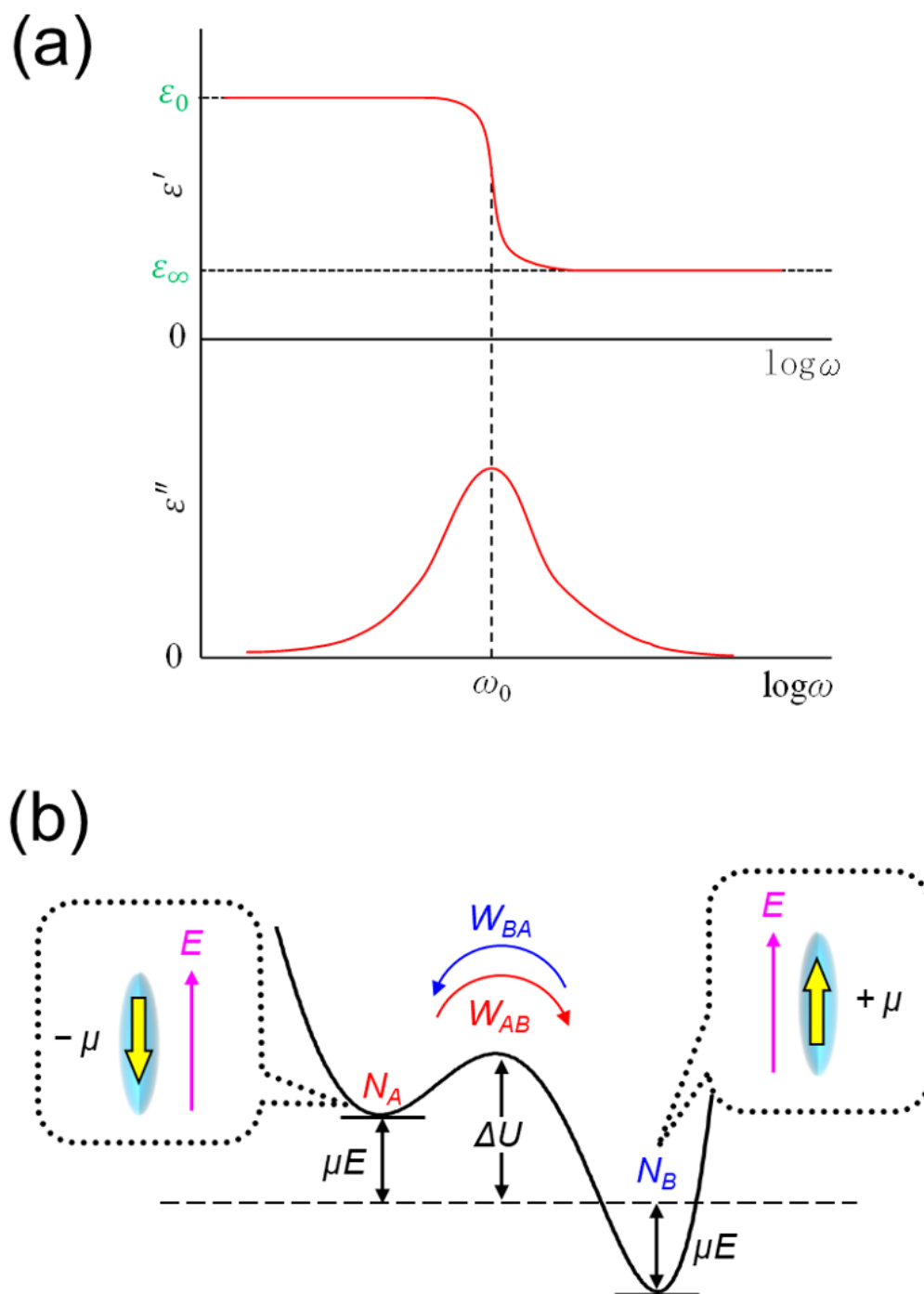
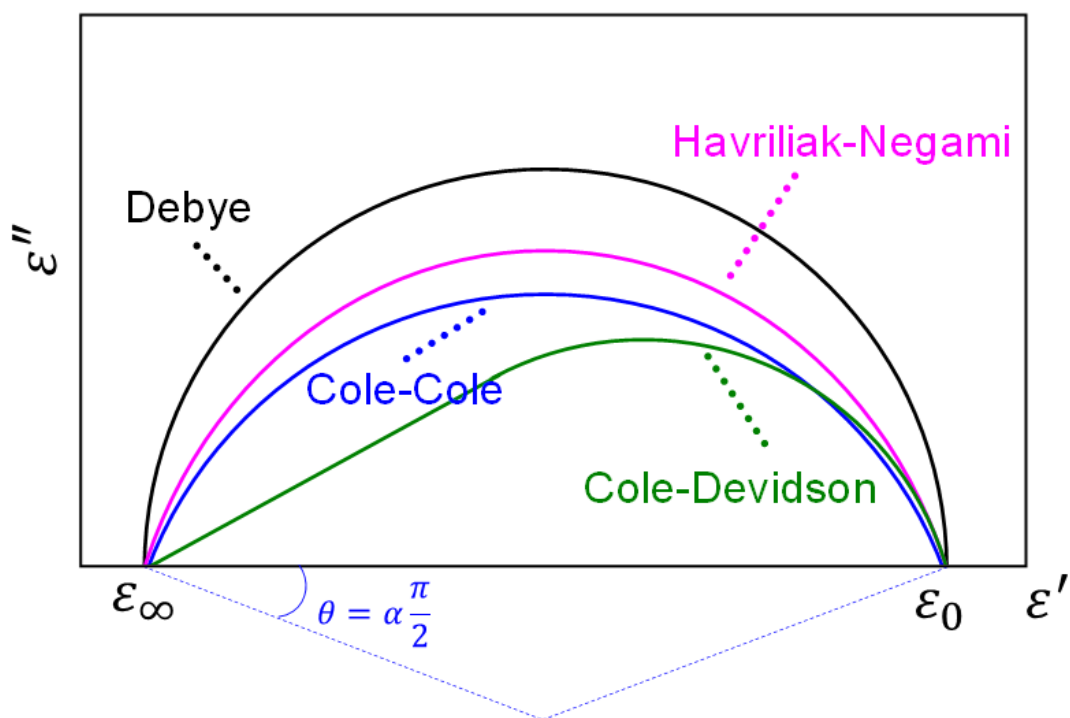


Fig 2-22. (a) Schematic illustration of dielectric relaxation spectra, (b) two state model of dielectric relaxation for rotatable dipole moment.





**Fig.2-23** Debye (black), Cole-Cole (blue), Cole-Davidson (green) and Havriliak-Negami (pink) plot for dielectric relaxation spectroscopy.

### 2-2-2-4 液晶材料における誘電緩和現象 [41–44]

液晶分子は分子長軸方向と短軸方向に双極子をもっているため各々の軸周りの回転に対する抵抗粘性の影響から緩和スペクトルを観測することができる。

例えば、棒状分子液晶のネマチック相を考えてみよう。ネマチック相では、個々の分子の対称性はネマチック相の対象性  $D_{oh}$  より低い(分子の head と tail の区別あり)ので、分子重心の並進運動とともに分子の長軸および短軸周りの回転運動が起こり得る。分子の長軸方向の永久電気双極子モーメントを  $\mu_{\parallel}$ 、短軸方向のそれを  $\mu_{\perp}$  とする。分子長軸の平均方向であるダイレクター  $\mathbf{n}$  に垂直な誘電率  $\epsilon_{\perp}$  の緩和は主に分子の長軸周りの  $\mu_{\perp}$  の回転運動によるが、特殊な例を除き、通常のネマチック相では配向秩序は影響をもたない。従って、 $\epsilon_{\perp}$  の緩和時間は速く、一般的に緩和周波数は 10 MHz あるいは 100 MHz 程度である。一方で、ダイレクター  $\mathbf{n}$  に平行な誘電率  $\epsilon_{\parallel}$  の緩和は分子の短軸周りの  $\mu_{\parallel}$  の回転運動、すなわち  $\mu_{\parallel}$  の反転過程による。分子の形状異方性を考慮すると、短軸周りの回転抵抗係数は長軸周りのそれと比べてはるかに大きく、また分子長軸が反転するためには周囲の液晶分子がつくる平均場ポテンシャル(Maier-Saupe 理論)の障壁をこえる必要がある。平均場ポテンシャル  $\phi$  は次のように表せる。[7, 46]

$$\phi = -\frac{A}{V^2} S P_2(\cos\theta) \quad (2.78)$$

ここで、 $A$  は分子間相互作用の強さを表すパラメータ、 $V$  は液晶分子のモル体積、 $S(=\int P_2(\cos\theta) f(\Omega) d\Omega)$  は配向秩序パラメータ、 $P_2$  はルジャンドル陪関数、 $\theta$  は配向秩序の方向と液晶分子の長軸のなす角(ここでは  $\mu_{\parallel}$  と  $\mathbf{n}$  のなす角)である。故に誘電率  $\epsilon_{\parallel}$  の緩和は  $\epsilon_{\perp}$  に比べて遅く、緩和周波数は数桁低周波側の数 MHz 程度である。

また、得られた緩和時間  $\tau$  を  $\log\tau$  vs  $1/T$  でプロットしたものはアレニウスプロ

ットと呼ばれ、プロットの傾きから回転緩和に対する活性化エネルギーを求めることができる。

上記に述べた棒状液晶の $\varepsilon_{\parallel}$ と $\varepsilon_{\perp}$ は、 $\Delta\varepsilon > 0$ の場合、それぞれホメオトロピック配向とホモジニアス配向によって評価できる。また、一軸性ネマチック相の場合、誘電異方性の各成分は以下の式で表される。

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel\infty} + \frac{NhF^2g_{\parallel}}{3\varepsilon_0k_B T} \{ \mu_{\parallel}^2(1+2S) + \mu_{\perp}^2(1-S) \} \quad (2.79)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\perp\infty} + \frac{NhF^2g_{\perp}}{3\varepsilon_0k_B T} \left\{ \mu_{\parallel}^2(1-S) + \mu_{\perp}^2\left(1 + \frac{S}{2}\right) \right\} \quad (2.80)$$

ここで、 $h$ は空洞場因子、 $F$ は反電場係数である（双方ともに双極子モーメントに作用する定数）。 $g_{\parallel}, g_{\perp}$ は、双極子間の相関を表す Kirkwood の  $g$  因子である。

$g$  因子は

$$g = Z\overline{\cos\gamma} \quad (2.81)$$

与えられ、 $Z$ は再隣接分子数、 $\overline{\cos\gamma}$ は注目する分子の双極子モーメントと再隣接分子の双極子モーメントとのなす角の余弦平均である。したがって、 $g=1$ の時、分子間には相関がなくランダムに配向しているが、 $g > 1$ の時は双極子モーメント方向が同一方向に平行に揃いやすい傾向にある。一方、 $g < 1$ の場合は双極子モーメント方向が反平行に配向しやすい傾向にある。さらに、一軸性ネマチック相において、 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ で定義される誘電異方性は、式(2.21)、(2.22)より、配向秩序パラメータ $S$ に比例し、温度が減少するにつれて単調に $\Delta\varepsilon$ は増大する。

誘電緩和スペクトル測定によって得られる誘電率には、液晶分子のダイナミクスだけでなく、イオン伝導による寄与と ITO 電極膜抵抗の寄与が含まれる。液晶は理想的な均質誘電体ではなく、実際には自由電荷をもっているため、この

自由電荷の誘電率への寄与を考える必要がある。イオン伝導は、容量  $C_0$  と抵抗  $R$  の並列回路モデルで説明される。このモデルで得られる誘電率は、分極に起因する誘電率とコンダクタンス  $G$  に起因する誘電率の和で表される。すなわち、

$$\varepsilon''_{app} = \varepsilon'' + \frac{G}{\omega} \quad (2.82)$$

である。したがって、イオン伝導の  $\varepsilon''$  への寄与は、

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R} = \frac{G}{2\pi C_0} \cdot \frac{1}{f} \quad (2.83)$$

となり、イオン伝導は低周波側で誘電率に支配的になる。

### 2-2-3 自発分極 [34, 37, 47, 48]

電気双極子の集合体としての電気分極  $\mathbf{P}$  は次のように定義できる (2-2-2-2 項も参照にされたい)。分極している物質内の任意の点  $\mathbf{r}$  のまわりに、巨視的な意味での微小体積  $\delta V$  をとり、その体積内に含まれる分子の双極子モーメント  $\mathbf{p}$  ( $\text{C}\cdot\text{m}$ ) のベクトル和を  $\sum \mathbf{p}$  とする。このベクトル和の大きさは微小体積  $\delta V$  に比例するので、点  $\mathbf{r}$  における単位体積あたりの電気双極子モーメントの総和を分極  $\mathbf{P}$  と定義する。すなわち、

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\sum \mathbf{p}}{\delta V} \quad (\text{C} \cdot \text{m}^{-2}) \quad (2.84)$$

で表す。非対称な分子の場合、原子価に沿って電子が任意の方向に一定の割合で流れるため、全体として永久双極子モーメントが生じる。特に極性基を非対称分子の片方に導入した場合は顕著にある。しかしながら、このような分子は互いに双極子を相殺するように配列、配向するため、巨視的な分極は生じない。したがって、一般的には次の実験式が成り立つ。

$$\mathbf{P} = \chi_0 \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.85)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.86)$$

ところが、例外も存在する。ある種の誘電体は、印加電圧がゼロの状態でも電気分極が自発的に発生する。この分極は自発分極とよばれ、 $\mathbf{P}_s$  で表す。この場合は (2.85) 式に  $\mathbf{P}_s$  が追加される。すなわち、

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_s + \chi_0 \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.87)$$

である。さて、自発分極をもつ誘電体は、焦電性 (pyroelectric) であるという。

さらに  $P_s$  の符号を外部電場で  $180^\circ$  反転できるとき ( $+P_s \leftrightarrow -P_s$ )、強誘電体 (ferroelectric) であるという。

焦電性と強誘電性という言葉が出てきたのでここで少し簡単に説明する。結晶の対称性は、分類すると全部で 32 要素の点群からなり、そのうち 21 種類は反転中心対称性が破れている。このうち 20 種類は圧電性を有しており、圧電性誘電体 (圧電体) とよばれる。この 20 種類のうち半分は自発分極をもっていないが、残りの半分は自発分極をもっており、焦電性誘電体 (焦電体) と呼ばれる。さらに焦電体の中でも、外部電場によって自発分極の向きを反転できる場合は、強誘電性誘電体 (強誘電体) と呼ばれる。数学記号を用いると次のように理解できる。

強誘電体  $\subset$  焦電体  $\subset$  圧電体  $\subset$  結晶

このように強誘電体は、強誘電性だけでなく焦電性と圧電性も兼ね備えた性質をもち、さらに通常これらの性質の大きさを示す定数も大きい。従って、強誘電体は誘電材料 (キャパシタ材料)、焦電材料、圧電材料、として広く用いられる。

次に強誘電体の自発分極の測定方法を説明する。測定方法は、 $D-E$  ヒステリシスから求めるブリッジ法、反転電流を観測する三角波法、誘電率の  $DC$  バイアス依存性から求める方法などがある。ここでは、反転分極電流測定としての三角波法を述べる。三角波法では Fig. 2-24 に示した回路において、試料に電場を印加したときに流れる電流を current/charge-voltage (I/V, Q/V) converter (東陽テクニカ) などの装置を用いて電流電圧変換された電圧として記録する。常誘電体の試料容量  $C$  上に現れる電荷  $Q$  は印加電圧  $V$  に対して

$$Q = CV \quad (2.88)$$

の一般的な式で表すことが出来るが、強誘電体の場合は、自発分極成分  $P_s$  が存在するため、

$$Q = P_s + CV \quad (2.89)$$

となる。さらにイオン電流の寄与による導電成分  $G$  が存在すると、強誘電体試料容量  $C$  上の電荷  $Q$  は次のように表される。

$$Q = P_s + CV + \int GV dt \quad (2.90)$$

ここで、分極反転の際に流れる電流は時間で微分して

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2.91)$$

$$I = \frac{dP_s}{dt} + C \frac{dV}{dt} + GV$$

$$\left( I_p = \frac{dP_s}{dt}, I_c = C \frac{dV}{dt}, I_i = GV \right)$$

となる。ここで、第 1 項は反転分極電流、第 2 項は液晶キャパシターへの充電電流、第 3 項は伝導電流あるいはリーク電流とよばれる。イオン電流の寄与には変異電流  $I_i$  も含まれ、上記式には記載していないが、電場を印加し続けることでイオン不純物の偏りが平衡に達すると  $I_i = 0$  となる。また、リーク電流はセルの配向膜の絶縁性に大きく影響を受ける。配向膜の絶縁性が低いとリーク電流に相当する電極からの稼働電荷の供給が高くなるので第 3 項の寄与は無視できなくなる。従って、正確な自発分極測定には絶縁性が高く、新鮮な配向膜セルを用いる必要がある。さて、過渡的な分極反転電流を測定するために、サイン波の交流電圧を印加する必要がある。Waveform generator で矩形波および三角波の  $\sin$  関数的電場を印加したときの過渡電流応答図を Fig. 2-25 に示す。[49]

まず、矩形波を印加した場合、第2項に注目すると、常誘電容量成分  $I_c$  は、回路の時定数で決まる指数関数曲線となる。この時、 $I_p$  が十分に大きく、 $I_i$  が非常に小さい場合の時以外は、 $I_p$  を分離できないため自発分極を正確に求めることができない (Fig. 2-25f)。一方で、三角波を用いると  $I_c$  の絶対値は一定になるので、全電流から  $I_p$  だけを分離することが容易になる (Fig. 2-25f)。したがってこの場合、自発分極  $P_s$  は

$$I_p = \frac{dP_s}{dt} \quad (2.92)$$

を変形して時定数で積分することで得ることができる。

$$P_s = \frac{1}{2S} \int I_p dt \quad (2.93)$$

ここで、 $S$  は電極面積である。



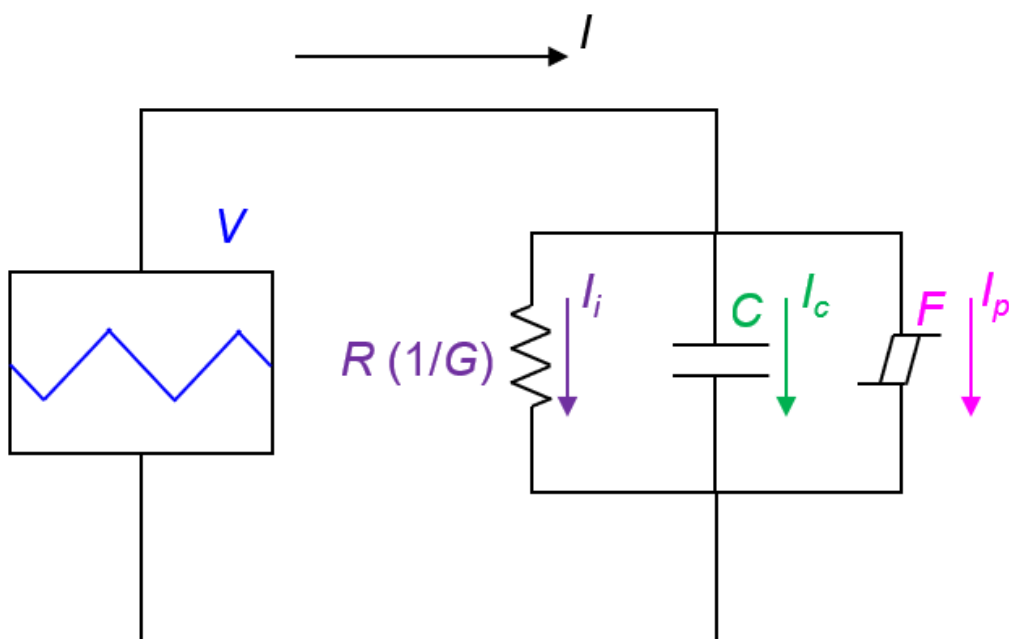
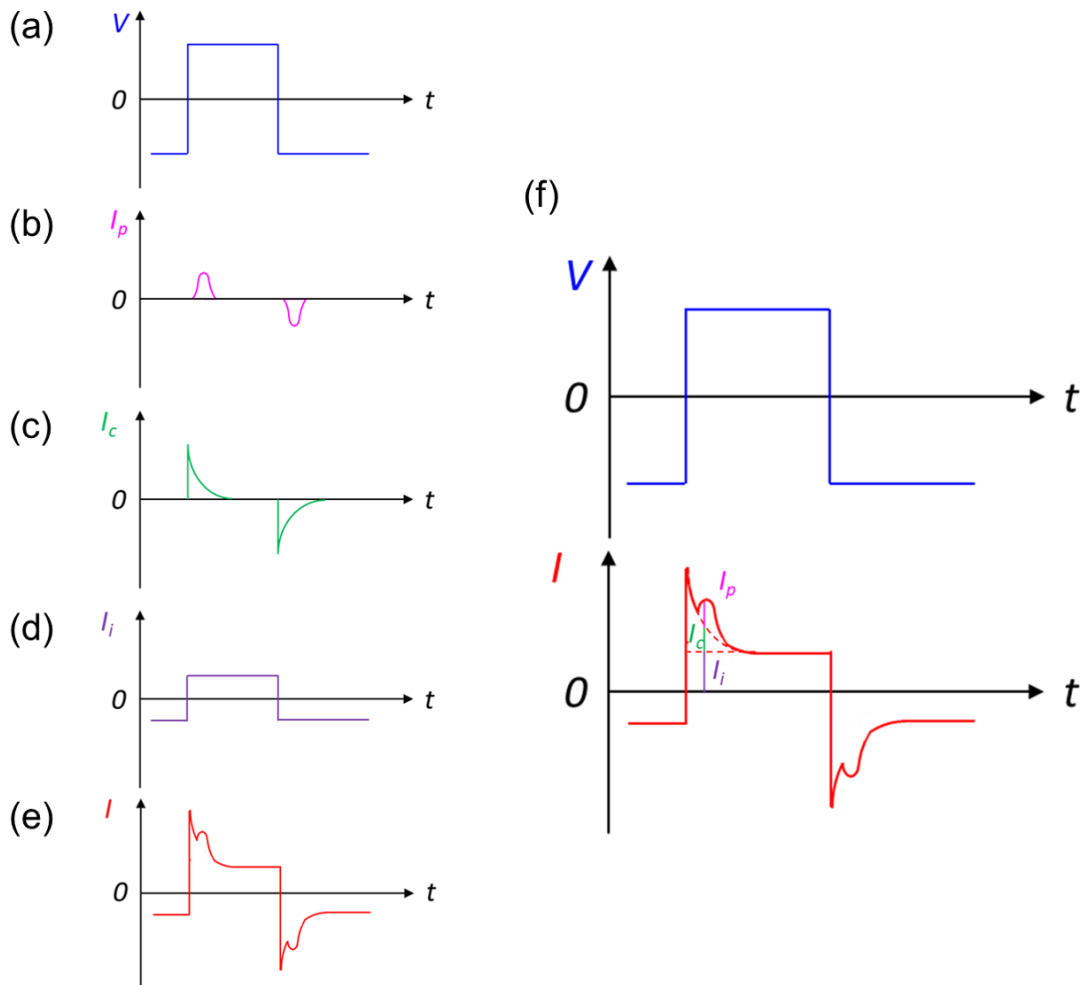
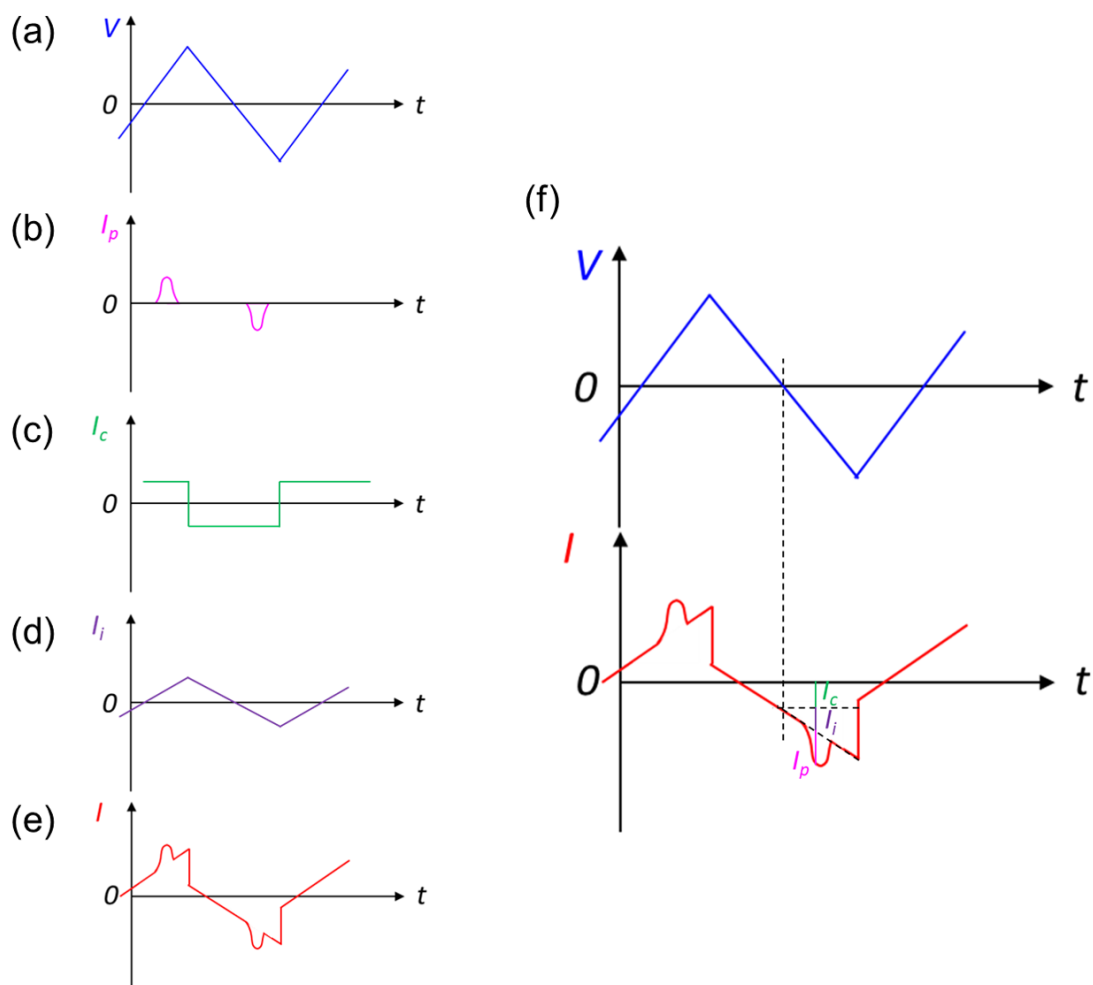


Fig .2-24 Equivalent circuit for ferroelectric materials.



**Fig. 2-25** Switching current response by a rectangular wave voltage. (a) applied AC field, (b) polarization reversal current contribution, (c) capacitance contribution, (d) ionic current contribution and (e) overall current response. (f) applied AC field and overall current response. The overall current response includes three current contribution,  $I_p$ ,  $I_c$  and  $I_i$ .



**Fig. 2-26** Switching current response by a triangle wave voltage. (a) applied AC field, (b) polarization reversal current contribution, (c) capacitance contribution, (d) ionic current contribution and (e) overall current response. (f) applied AC field and overall current response. The overall current response includes three current contribution,  $I_p$ ,  $I_c$  and  $I_i$ .

## 2-2-4 第二次高調波発生 [48, 50, 51]

### 2-2-4-1 非線形効果と対称性 [48]

第二次高調波発生(SHG, Second Harmonic Generation)は、非線形光学効果の一種である。反転対称性のない非線形光学結晶に励起光(角周波数  $\omega$ )を入射すると、角周波数  $\omega$  の光だけでなく、2 倍の角周波数  $2\omega$  の光が得られる。これが第二次高調波発生である。ここでは、まず、非線形効果について述べ、その後、第二次高調波発生について詳細を述べる。

非線形光学 (Non Linear Optic、NLO) は、一言でいうと物質が光の電場に対して非線形に応答する分野の事である。光は電磁波であるから、物質に光が作用したときに光電場によって電気双極子モーメント (分極  $\mathbf{P}$ ) が誘起される。すなわち、物質は光に対して電気双極子相互作用を介して応答する。この時、双極子放射によって誘起双極子と同じ角周波数の光が放出される。物質を構成する電子の感じるポテンシャルは、電子の振幅が小さいときは調和的であるが、振幅が大きい場合、非調和 (非線形) になる。これはフックの法則にも似ている。物質に光が作用した場合、物質表面に分極が誘起され、その表面電位はフックの法則と同様に光の強度に比例する。バネの振幅が小さいときは、フックの法則はよくあてはまるが、振幅が大きいと法則から外れる。この比例関係のずれが非線形性の原因である。単純なバネモデルを Fig. 2-27 に示す。いま、バネ定数  $k$  の理想的なバネが不動の壁に固定されている場合を考える (Fig. 2-27a)。ここでは、バネの伸縮方向がこの系の軸とし、その軸に沿った理想的な一次元運動系を考える。外部からバネに力  $F'$  を加えると、その力が釣り合うように伸縮運動し、均衡状態になったときにフックの法則が成り立つ。すなわち以下の式が成立する。

$$F = -F' = -kx \quad (2.94)$$

ここで、 $F$  はバネの復元力、 $x$  は変位（伸縮量）である。この式を変形すると、

$$x = -\frac{1}{k}F \quad (2.95)$$

となる。周期的な  $\sin$  波様の力を加えると、 $\sin$  関数的な変位に従った振幅運動をする。このような線形性の関係は、中高生の物理で学習する内容である。しかし、この関係式が成り立つのは、上述した通り、バネの振幅が十分に小さいときである。つまり、印加力  $F$  が十分に小さく、変位量  $x$  が  $0$  近傍にあるときだけである。印加力が十分に大きい場合、押し込む方向の先には壁があること、バネ自体にも体積があることから、ある程度押し込むとその変位量  $x$  は飽和してしまう。その結果、線形性は破綻し非線形応答を示す。一方で、バネを引っ張った場合、ある程度引いたところで変位量  $x$  は飽和する。しかしながら、引く方向には壁が無いので挙動としては原点非対称になるはずである。このような関係を考慮すると、(2.95) 式は次のように多項式に展開することができる。

$$x = -\frac{1}{k_1}F - \frac{1}{k_2}F^2 - \frac{1}{k_3}F^3 - \dots \quad (2.96)$$

高次の項が含まれる振幅運動は単純ではなく、 $\sin$  波様の力 ( $F = \sin(\omega t)$ ) を加えても  $\sin$  関数的な変位変化に従った振幅運動をしない。このような非線形性を示す系では、変位量  $x$  は、正弦波の足し合わせで一般の関数形を表すことができる。(2.96)式を基本周波数の整数倍の三角数によってフーリエ級数展開で解くと、

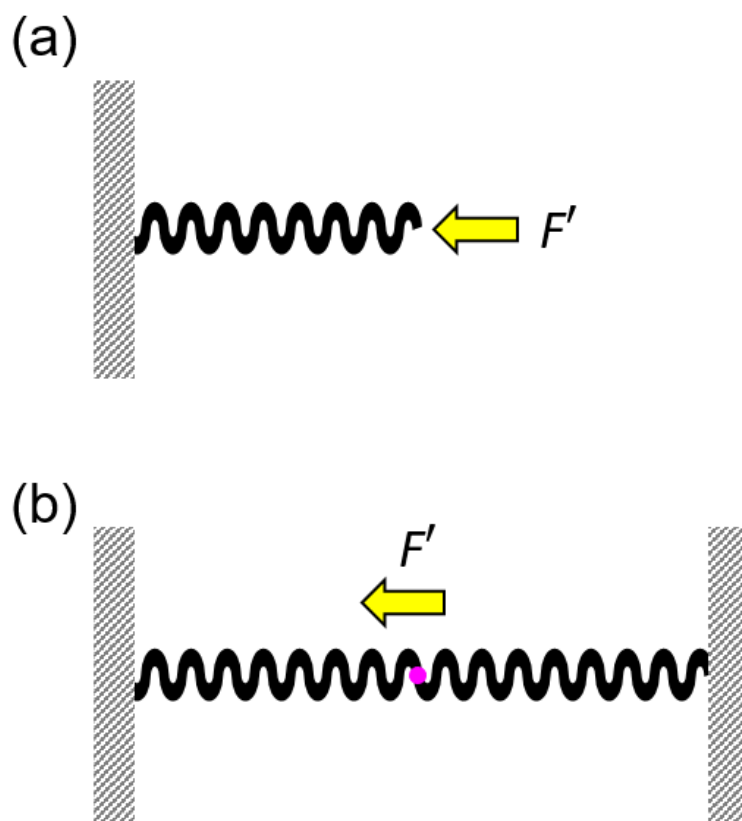
$$x = -K_1\sin(\omega t) - K_2\sin(2\omega t) - K_3\sin(3\omega t) - \dots \quad (2.97)$$

となる。ここで  $K_i$  はフーリエ振幅 ( $k_i$  と  $F'$  の関数) である。変位応答は整数倍

の周波数成分が含まれ、2倍以上の成分を高調波成分とよぶ。特に、2倍の周波数成分を第二次高調波(SH波、Second Harmonic)、3倍のそれを第三次高調波(TH波、Third Harmonic)という。一方で、反転対称性のあるモデル、例えば、同じバネが2つ連結し、両端が不動の壁に固定されている場合 (Fig. 2-27b)、バネの結合点では2つのバネの復元力が同時に働くので、

$$F = -2kx \quad (2.98)$$

であり、線形性を示す。Fig. 2-27a のモデルと同様に一方の壁に強い外力を印加すると、一方のバネは縮まり、もう一方のバネは引き延ばされ、双方の変位はし最終的に飽和傾向を与える。これと逆の a 操作をしても  $F$  と  $x$  の符号が入れ替わるだけで同じ結果が得られる。したがって、sin 波の力を印加した場合、三角関数的にはならないが、飽和挙動は対称となり、(2.97)式の奇関数項の寄与のみに限定される。以上より、反転対称のある系では奇数次の高調波が観測され、反転対称のない系では、偶数次の高調波が観測されることが理解できる。



**Fig. 2-27** Classical model: ideal coil springs fixed on immovable walls. (a) Asymmetric system and (b) symmetric system.

さて、光の電場  $E$  と誘起分極  $P$  の関係においても、電場  $E$  が十分に小さい場合、比例関係（線形性）が成立し、電場  $E$  が十分に大きいとき、 $E$  と  $P$  の関係において非線形性が観察される。今、光と作用する物質を、誘電率  $\epsilon_0$  をもつ誘電体としたときの場合を考える。誘電率  $\epsilon_0$  をもつ誘電体に光が入射すると、光の電場  $E$  によって電荷の偏りが生じ、分極が誘起される。誘起された分極は入射光の振動数と同じ周波数で振動し、その振動周波数の光を輻射する。この関係は

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2.99)$$

で表せる。 $\chi^{(1)}$  は 2 階のテンソルで、電気感受率（electric susceptibility）とよばれる。この系にサイン波の電場を入力すると、出力波形は入力した時と同じになる（Fig. 2-28a）。ところが、バネのモデルで説明したように電荷の偏りにも飽和現象が起り得るので、電場の強度が非常に大きい場合は、2 次以降の展開項が無視できず、非線形挙動を示す。すなわち、

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots) \quad (2.100)$$

となる。 $\chi^{(n)}$  は  $n+1$  階のテンソルで、 $n$  次の分極率あるいは  $n-1$  次の超分極率とよぶ。超分極率を取り扱う時は、 $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  をそれぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  で表記することが多い。高次の項は次数が高い程寄与は小さくなるので、注目する項以外の高次項は無視することが多い。ここでもバネモデルと同様に考えると、反転対称性のある系では正負の電界に対して、電荷の偏りも対称に追随するので、奇数次の非線形光学応答を示す。一方で、反転対称性の破れた系では、偶数次の非線形光学応答が観測される。従って、線形分極へのサイン波電場入力時とは異なり、出力波形は非対称な形状を示す（Fig. 2-28b）。非線形項の寄与により、誘起分極



が飽和的な振る舞いを生じること理解するために、(2.39) 式を 2 次の項まで取り扱い、媒体から輻射される光の成分を評価してみよう。まず関係式、

$$P = \alpha E + \beta E^2 \quad (2.101)$$

において、三角波の電場を  $E = E_0 \cos \omega t$  とすると、

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos \omega t + \beta (E_0 \cos \omega t)^2 & (2.102) \\ &= \alpha E_0 \cos \omega t + \beta E_0^2 \cos^2 \omega \\ &= \alpha E_0 \cos \omega t + \beta E_0^2 \left( \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \right) \end{aligned}$$

よって

$$P = \alpha E_0 \cos \omega t + \frac{\beta E_0^2}{2} \cos 2\omega t + \frac{\beta E_0^2}{2} \quad (2.103)$$

となり、上下非対称な分極の飽和傾向が得られる (Fig. 2-29a)。得られた式の第一項は入射光の振動数と同様の振動数 (Fig. 2-29b)、第二項はその 2 倍の振動数すなわち SHG の項 (Fig. 2-29c)、第 3 項は直流成分 (Fig. 2-29d) に該当する。したがって、得られる誘起分極には、入射光の振動数だけでなく、二倍の振動数の SH 光成分が含まれていることが分かる。

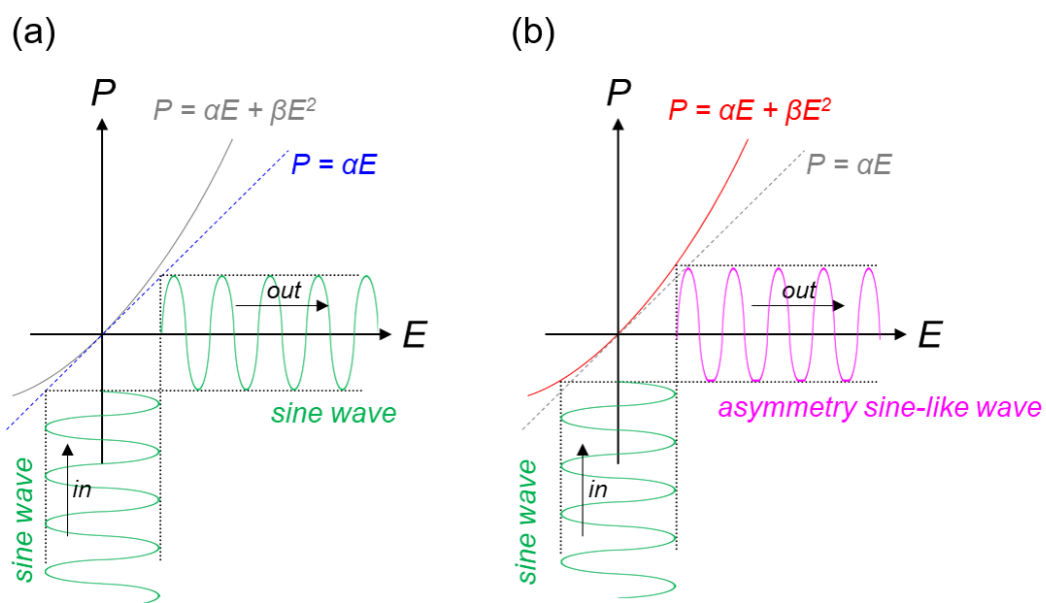


Fig. 2-28 Input/output wave-form in (a) linear and (b) non-linear polarization.

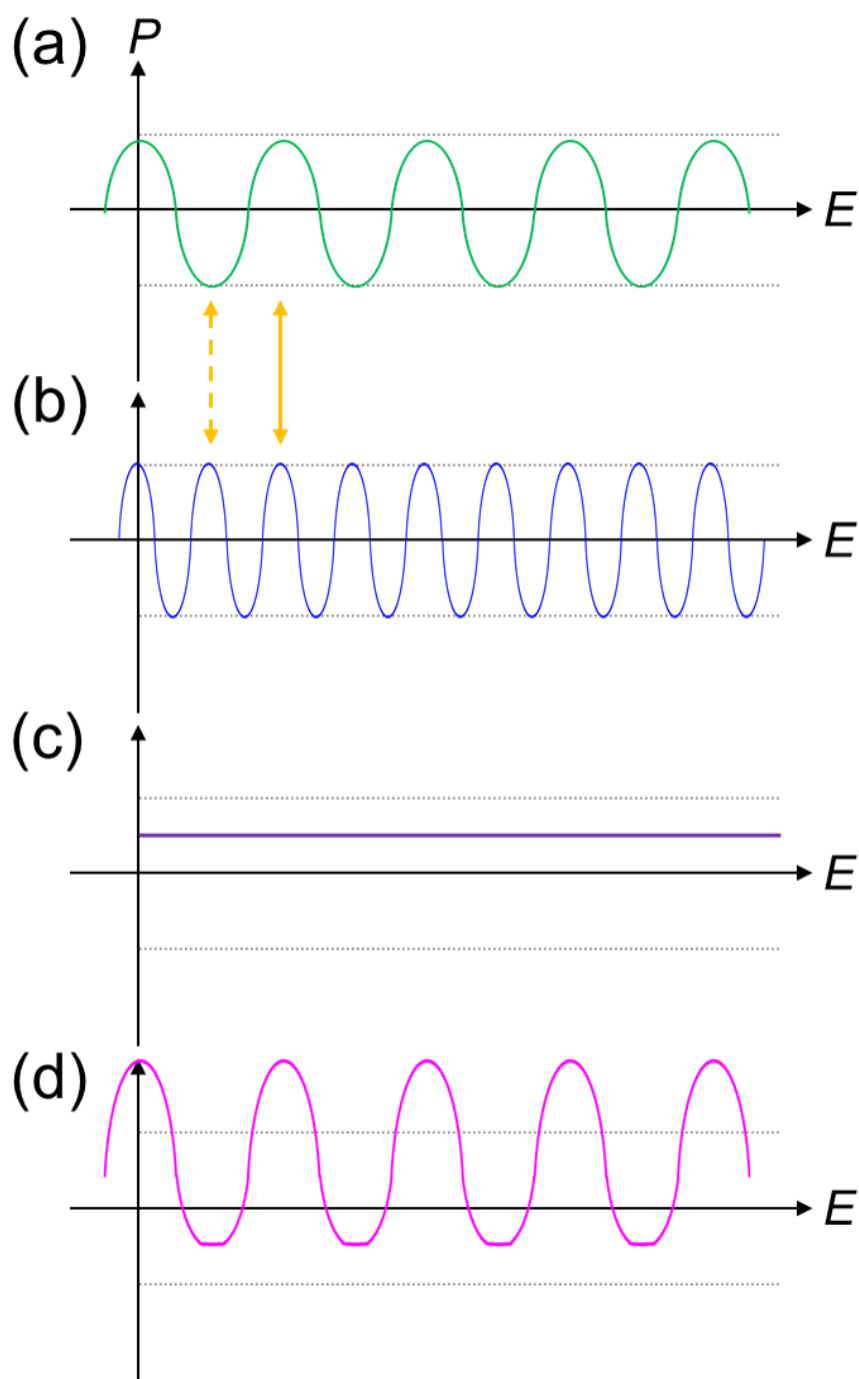
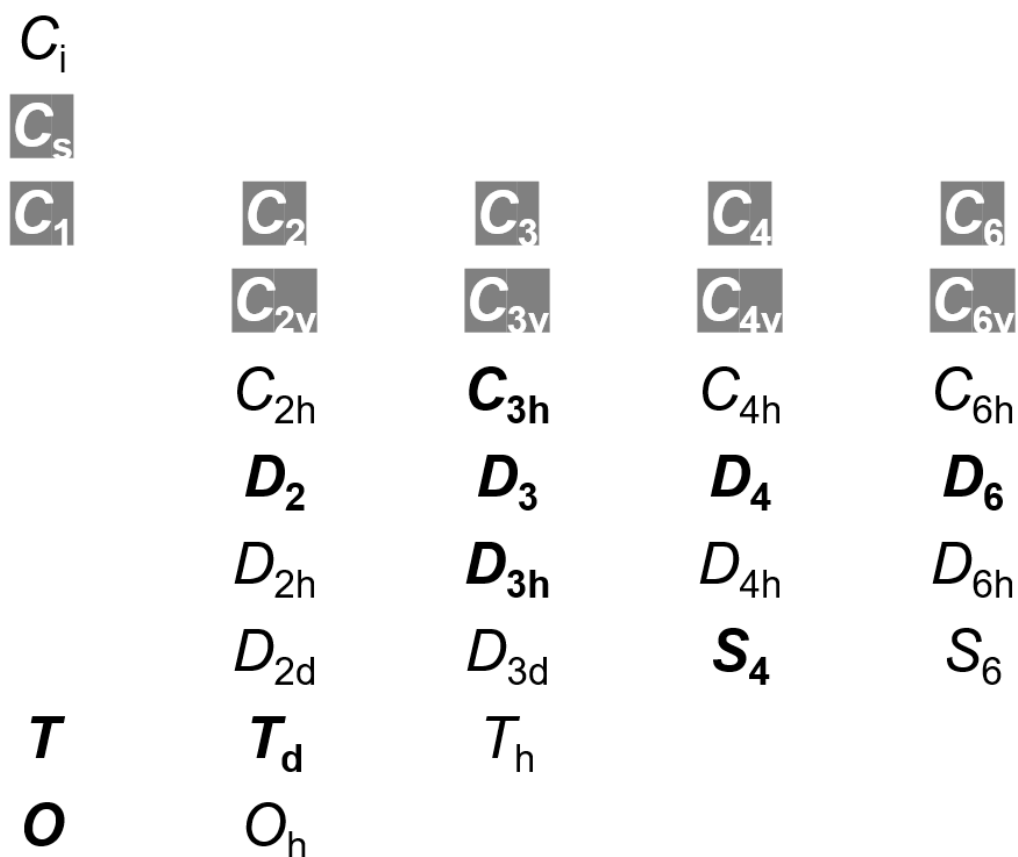


Fig. 2-29 (a) Output wave-form in non-linear polarization combined by three wave components: (b)  $\cos \omega t$ , (c)  $\cos 2\omega t$  and (d) const. (DC component)

このような第2次非線形分極が許容される対称性は、全32種類の空間群のうち、20種類の反対称性をもたない系である。0次の分極としての自発分極を示す極性構造の場合は、さらにその中の10種類の点群に限定される。Fig. 2-30に32種類の全点群とそのうちの反転対称性のない点群20種類とさらにその中の極性構造をもつ10種類の点群をまとめた。次の3つの条件においては分極が消失する。

- (1) 2回以上の回転対称中心  $C_n$  がある場合、回転軸周りの自発分極は消失
- (2) 鏡映対称面  $\sigma$  が存在する場合、鏡映面に対して垂直方向の分極は消失
- (3) 回映中心が存在する場合、分極は消失



**Fig. 2-30** 32 point group symmetry including 20 point group (bold) with center symmetry breaking. In the 20 point group, 10 group (outline characters) have polarity and would show polarization reversal switching.

#### 2-2-4-2 液晶と第二次高調波発生 [48]

有機材料分野における非線形光学応答の最初の報告は、1964年、Rentzepisらの3,6-benzopyrene, 1,2-benzanthraceneを用いたルビーレーザー[52]、同年、Heilmeyerらのhexamineを用いたYAGレーザー[53]の第二次高調波発生に関するものである。無機材料分野においては、 $\text{KTiOP}_4$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ などの強誘電無機結晶のような2次の非線形光学材料の研究がされているが、有機結晶であるMNA (2-methyl-4-nitroaliline) が従来の無機材料の示す非線形光学定数よりも大きな性能を示すことが報告されて以来、有機材料の2次線形光学分野の研究が加速した。このような有機材料は、有機結晶と有機ポリマーの2つに大別されるが、液晶材料も含まれる。

液晶は、配向秩序と流動性の性質に基づいて様々な構造を自己組織的に形成し、ユニークな物性を示す。ネマチックを発現する棒状分子である5CBを例に挙げると、個々の分子がもつ永久双極子モーメントを互いに相殺するように平行に配列するため、この場合は極性構造をとらない。したがって2次の非線形光学に関しては不活性である。しかしながら、測定セル表面においては、分子が個々の永久双極子をもっているためにセル界面において強くアンカリングを受けるので、セル表面に限り一方向に“頭”と“尾”を揃えて平行に配列する。この場合は、電場印加前よりも対称性が低くなり、反転対称中心が消失する。したがって、2次の非線形光学に関して活性となる。一方向に電場を印加した場合も配向分極によって分子の分極方向が一方向に揃ため、対称性の要請からSHG活性となる。このように、液晶においても系の対称性に依じて第2次非線形分極が許容されるのである。こうした液晶のわずかな対称性の破れにも敏感な第二次高調波発生といった光学的測定法は、対象とする液晶相の極性構造を評価するための強力なツールとなっている。現在では、SHGを用いたキラリティー評

価 (SHG-CD、SHG-Circular Difference) [56]や顕微イメージング (SHM、SH Microscope) [57]の技術を駆使して複雑な極性構造の解析も行われている。[54, 55]

さて、基底状態において液晶系内に極性構造がある場合、強誘電性が発現する。換言すれば、液晶の極性構造形成において系の対称性を下げる要素と導入すれば、意図的に強誘電相を発現することが可能である。こうした取り組みはすでに多くの研究者によって報告されている。系の対称性を低下するための要素としては、次の4つが確認されている。

- (1) 不斉炭素原子の導入 [58–61]
- (2) ポリフィリック効果 [61]
- (3) 屈曲分子 (バナナ型) 構造とパッキング [62–65]
- (4) 双極子–双極子相互作用 [66, 67]

まず(1)の場合は、最も単純で一般的な強誘電相発現のためのアプローチとなっており強誘電 SmC\*相が発現する。例えば、アルキル鎖に不斉炭素原子を導入すると、その対称性は  $C_{2h}$  から  $C_2$  対称性となる。Fig. 2-30 にもまとめた通り、 $C_2$  対称性は反転対称性の破れた極性をもちうる点群に該当し、SH 活性となる。(2) の場合は、強誘電 SmA が発現する。芳香環コアの両端にアルキル鎖とフッ化アルキル鎖を各々導入した場合、ベンゼン環同士の  $\pi$ - $\pi$  相互作用、アルキル鎖同士の分子間相互作用 (分散力) およびフッ化アルキル鎖同士の親フッ素相互作用に由来する分子内ラメラポリフィリック効果と分子間ラメラポリフィリック効果によって、系の対称性が  $D_{\infty h}$  から  $C_{\infty v}$  に低下することで強誘電性が生まれる。(3) の場合は、様々な強誘電相 (その対称性は  $C_{2v}$  など) が発現する。(4) の場合

は、強誘電ネマチックが発現する。長軸方向に大きな永久双極子をもつ棒状分子が双極子-双極子相互作用によって一方向に“頭”と“尾”を揃えて平行に配列することで系の対称性が  $D_{\infty h}$  から  $C_{1v}$  あるいは  $C_{\infty v}$  に低下することで強誘電性を示す。以上の極性構造においてはその対称性の要請から SHG を観測でき、誘電率測定、分極反転電流測定などを組み合わせることで強誘電相の存在を決定できる。



## 2-2-5 ネマチック液晶の諸特性 [8, 34, 46]

### 2-2-5-1 磁場効果と電場効果 [68, 69]

一軸性の異方性をもつネマチック液晶における自由エネルギー変化は、ネマチック相のダイレクター（配向ベクトル）だけでなく、磁場、電場の向きも関与する。なぜなら、磁化率  $\chi$  および誘電率  $\varepsilon$  の双方の異方性もまた液晶分子の形状異方性に起因するからである。磁化率テンソル  $\chi$  をダイレクター  $\mathbf{n}$  を用いて表記すると、

$$\chi = \chi_{\parallel} \mathbf{nn} + \chi_{\perp} (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \quad (2.104)$$

となる。ここで、 $\mathbf{I}$  は単位テンソル、 $\chi_{\parallel}$ 、 $\chi_{\perp}$  はそれぞれ  $\mathbf{n}$  に平行、垂直な方向の磁化率である。磁化率の異方性  $\Delta\chi$  は

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (2.105)$$

で定義されるので、上記式は

$$\chi = \chi_{\perp} \mathbf{I} + \Delta\chi \mathbf{nn} \quad (2.106)$$

と書き換えることができる。一般的に、ネマチック相を示す液晶材料は、リジッドなコアとしてベンゼン環を含むため大きな反磁性を示す。ベンゼン環には環電流が存在するので  $\chi_{\perp}$  の絶対値は  $\chi_{\parallel}$  のそれよりも大きく、またいずれも負の値をとるので  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$  となる。従って、均一な磁場  $\mathbf{H}$  を液晶分子長軸方向に対して垂直に印加すると磁性を避けるようにトルクが働き回転する。その結果、液晶分子は磁場印加方向と分子長軸方向が揃うように配向する。この時、液晶と磁場の相互作用の自由エネルギー密度  $f_{\text{mag}}$  は磁化  $\mathbf{M}$  ( $=\chi\mathbf{H}$ ) を用いて

$$f_{mag} = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad (2.107)$$

となる。(2.106)式に代入すると、

$$f_{mag} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \Delta\chi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \quad (2.108)$$

となる。第一項はダイレクターを含まないので、分子の配向には無関係である。

したがって、磁場配向に関する自由エネルギーは

$$f_{mag} = -\frac{1}{2} \Delta\chi (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \quad (2.109)$$

となり、 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}$ はベクトルのスカラー積であるから、ダイレクター方向と磁場印加方向が平行の時にこの値が最大となり、磁場自由エネルギー $f_{mag}$ は最小となる。このように磁場印加方向にダイレクターが揃う効果を磁場効果という。

同様に磁場の代わりに電場を用いた場合を考えてみよう。静電場中に誘電体である液晶分子を置くと、分子内部での電荷が電場印加方向に平行に変位し、分極が生じることは2-2-2誘電緩和の項でも述べた通りである。電束密度、誘電率、電場の関係式 $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ において、ダイレクター $\mathbf{n}$ と電束密度 $\mathbf{D}$ の方向間の角度を $\theta$ としたときのダイレクター方向に対する $\mathbf{D}$ の平行成分 $D_{\parallel}$ と垂直成分 $D_{\perp}$ を別々に考え、その和を電場 $\mathbf{0}$ から $\mathbf{E}$ の範囲で積分すれば誘電自由エネルギー密度が求まる。ここでは、幾何学的な求め方ではなく、磁場効果と同じ解法で求めることにする。

誘電率テンソル $\varepsilon$ をダイレクター $\mathbf{n}$ を用いて表記すると、

$$\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} \mathbf{nn} + \varepsilon_{\perp} (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \quad (2.110)$$

となる。ここで、 $\mathbf{I}$ は単位テンソル、 $\varepsilon_{\parallel}$ 、 $\varepsilon_{\perp}$ はそれぞれ $\mathbf{n}$ に平行、垂直な方向の誘電率である。誘電率の異方性 $\Delta\varepsilon$ は

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (2.111)$$

で定義されるので、上記式は

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp}\mathbf{I} + \Delta\varepsilon\mathbf{n}\mathbf{n} \quad (2.112)$$

となる。この時、液晶と電場の相互作用の自由エネルギー密度 $f_{el}$ は分極 $\mathbf{P}(=\varepsilon\mathbf{E})$ を用いて

$$f_{el} = -\frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} \quad (2.113)$$

となる。(2.112)式代入すると

$$f_{el} = -\frac{1}{2}\varepsilon_{\perp}E^2 - \frac{1}{2}\Delta\varepsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (2.114)$$

となる。第一項はダイレクターを含まないので、分子の配向には無関係であるから、電場配向に関する自由エネルギーは

$$f_{el} = -\frac{1}{2}\Delta\varepsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (2.115)$$

となり、誘電異方性が正 $\Delta\varepsilon > 0$ の液晶においてはダイレクター方向と電場印加方向が平行の時に $\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}$ は最大となり、誘電自由エネルギー密度 $f_{el}$ は最小となる。誘電異方性が負 $\Delta\varepsilon < 0$ の液晶の場合は、ダイレクター方向と電場方向が垂直の時に $f_{el}$ が最小となる。このように電場印加により液晶分子を配向させることのできる効果を電場効果という。

以上、一軸性ネマチック液晶の磁場効果と電場効果を述べたが、これらの自由

エネルギー密度を Frank の自由エネルギーに加算し、体積素片  $dr$  を加えて積分すれば系全体の自由エネルギー  $F$  が求まる。すなわち、

$$F = \int f_{tot} dr \quad (2.116)$$

ここで  $f_{tot} = f_{tot} + f_{mag} + f_{el}$  である。

### 2-2-5-2 Fréedericksz 転移 [70]

磁化異方性が正 $\Delta\chi > 0$ の一軸性ネマチック液晶は、磁場効果によって磁場印加方向とダイレクター方向が揃う。しかし、配向処理を施したセル内によって、基底状態における基板界面での液晶分子配向を束縛した条件下では、ある磁場  $H$  のしきい値  $H_{th}$  以上の磁場を印加しない限り、液晶分子は磁場応答を示さない。セル中点における最大の配向角  $\theta_{max}$  を縦軸にとり、横軸に磁場  $H$  を取った時、Fig. 2-31 の様なプロファイルを示す。これを発見者のフレデリクススの名前をとって Fréedericksz 転移とよばれる。

Fréedericksz 転移は基底状態の配向様式と磁場印加方向によって様々な状況が考えられる。Fig. 2-32 に 3 種類の配向様式と対応するしきい磁場  $H_{th}$  を示す。Fig. 2-32a は、ホモジニアス（水平）配向セルにおいて、セル面に対して垂直に磁場を印加した状況である。Fig. 2-32b は、ホモジニアス配向セルにおいて、セル面に対して水平に磁場を印加した状況である。Fig. 2-32c は、ホメオトロピック（垂直）配向セルにおいて、セル面に対して水平に磁場を印加した状況である。いずれの状況下においても基底状態では液晶分子は配向膜との相互作用により、容易軸方向に配向しており、磁場印加方向に各々 splay、twist、bend 変形モードが存在する。基底状態の配向方向に対して垂直に磁場が印加した場合、初期配向方向からの変形に対しての復元力が働くが、磁場強度の増大により復元力は減少し、基底状態の分子配向の安定性が低下する。しかしながら、系全体の自由エネルギーの不安定性が解消されない限り初期配向状態は維持されたままにある。この不安定性が解消される条件を満たすときの磁場強度がしきい磁場  $H_{th}$  である。しきい磁場  $H_{th}$  以上の磁場が印加されてようやく、初期配向状態への復元力が働かなくなり、液晶分子は磁場印加方向に応答し、配向する。これは誘電異方性が正 $\Delta\varepsilon > 0$ の場合でも成り立つので、同様にしきい電場  $E_{th}$  を決定できる。さ

らに、単位面積当たりの系の歪みの自由エネルギー $F$  ( $f_{\text{tot}}$ の積分値) を最小にする配向角 $\theta$ を求めることで、しきい電圧 $V_{\text{th}}$ を決定することができる。

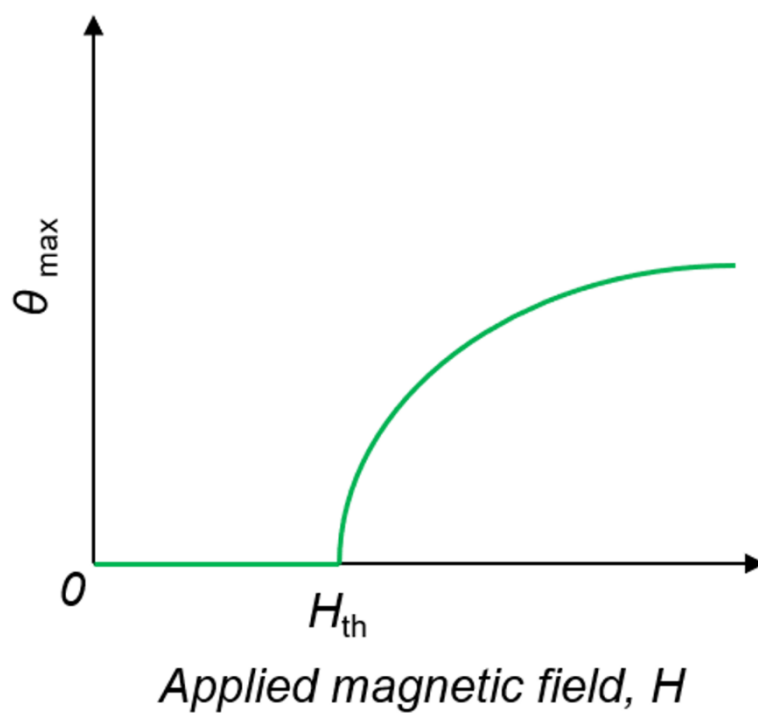
Fig. 2-32a、b、cの各々のしきい電圧 $V_{\text{th}}$ は以下の通りである。

$$(a) V_{\text{th}} = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\Delta\epsilon}} \quad (2.117)$$

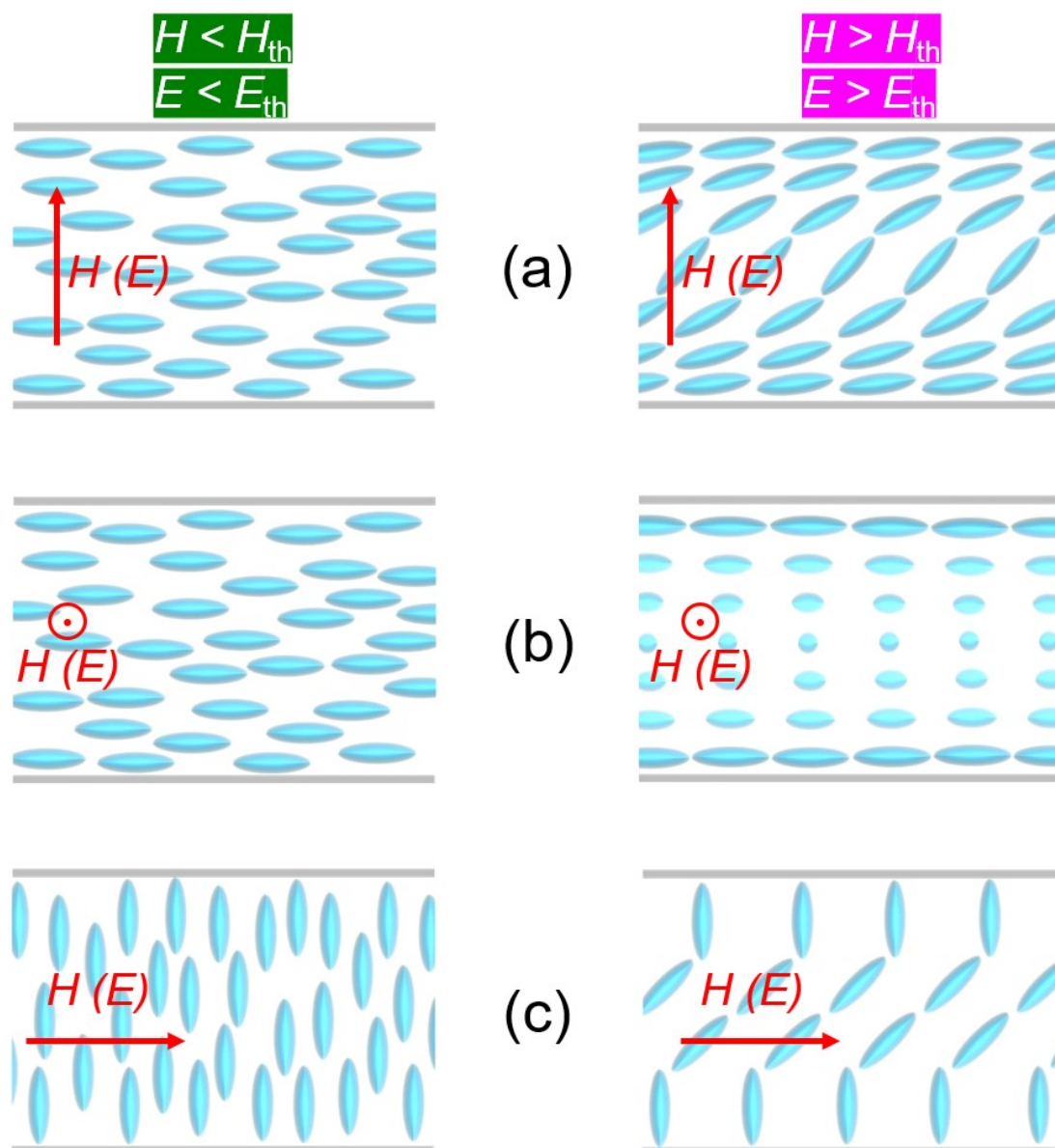
$$(b) V_{\text{th}} = \pi \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\epsilon}}$$

$$(c) V_{\text{th}} = \pi \sqrt{\frac{K_{33}}{\Delta\epsilon}}$$

(a)~(c)はそれぞれ、PAセル、IPSセル、VAセルにおけるしきい電圧に対応する。



**Fig. 2-31** Fréedericksz transition curve under applied magnetic field.



**Fig. 2-32** Fréedericksz transition for (a, b) homogeneous and (c) homeotropic nematic slab under applied magnetic ( $H$ ) or electric field ( $E$ ).



### 2-3 参考文献

- [1] J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.3.
- [2] M. Hird, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 2070–2095.
- [3] S. Kumar, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 4, Smectic and Columnar Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.9.
- [4] P. A. Heiney, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 4, Smectic and Columnar Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.10.
- [5] H. Kelker, B. Scheurle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 884–885.
- [6] W. Maier, A. Saupe, *Naturforsch.*, **1959**, 14a, 882.
- [7] M. Osipov, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.5.
- [8] I. W. Stewart, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.4.

- [9] E. J. Davis, J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.2.
- [10] a) J. W. Goodby, R. J. Mandle, E. J. Davis, T. Zhong, S. J. Cowling, *Liq. Cryst.* **2015**, 42, 593–622; b) R. J. Mandle, J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.3.
- [11] C. W. Oseen, *Ark. Mat. Astron. Fys.* **1925**, 19A, Part 9, 1–19.
- [12] H. Zocher, *Physik. Z.*, **1927**, 28, 790–796.
- [13] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, 25, 19–28.
- [14] J. L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **1961**, 5, 23–34.
- [15] H. S. Kitzerow, C. Bahr, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, New York, 2001, Ch.1.
- [16] A. Taugerbeck, C. J. Booth, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.14.
- [17] S. Pieraccini, S. Masiero, A. Ferrarini, G. P. Spada, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 258–271.
- [18] F. Castles, S. M. Morris, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH,

Weinheim, Germany **2014**, Ch.15.

[19] E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3567.

[20] H.-S. Kitzerow, in *Vol 8, Applications of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.13.

[21] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.

[22] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, K. M. Ho, *Nature* **2002**, *417*, 52–55.

[23] (*tunable LC laser*) a) E. Montbach, N. Venkataraman, J. W. Doane, A. Khan, G. Magyar, I. Shiyonovskaya, T. Schneider, L. Green, Q. Li, *SID Dig. Tech. Pap.* 2008, 39, 919–922; b) N. Venkataraman, G. Magyar, E. Montbach, A. Khan, T. Schneider, J. W. Doane, L. Green, Q. Li, *J. Soc. Inf. Disp.* 2009, 17, 869–873.

[24] (*tunable LC color filter*) a) Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue, Y. Shiozaki, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5498–5501; b) S. Furumi, N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 886–891; c) L. Zhang, L. Wang, U. S. Hiremath, H. K. Bisoyi, G. G. Nair, C. V. Yelamaggad, A. M. Urbas, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700676; d) S. M. Morris, P. J. M. Hands, S. Findeisen-Tandel, R. H. Cole, T. D. Wilkinson, H. J. Coles, *Opt. Express* **2008**, *16*, 18827.

[25] (*optically addressed flexible displays without patterned electrode*) a) M. Mitov, N. Dessaud, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 361–364; b) N. A. Ha, Y. Ohtsuka, S. M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzuki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 43–47.

[26] P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, New York, 2001, Ch.7.

- [27] I. Nishiyama, A. Yoshizawa, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.17.
- [28] P. J. Collings, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.18
- [29] P. P. Crooker *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 751.
- [30] T. Seideman, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 659.
- [31] D. C. White, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 66, 3414.
- [32] H. Grebel, R. M. Hornreich, S. Shtrikman, *Phys. Rev. A* **1984**, 30, 3264–3278.
- [33] E. Dubois-Violette, B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 151.
- [34] S. Meiboom, J. P. Sethna, P. W. Anderson, W. F. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 1216–1219.
- [31] D.-K. Yang, S.-T. Wu, in *Fundamental of liquid crystal devices 2nd Edition*, John Wiley, Chichester, 2006
- [32] 田所 宏行 著, 「高分子の構造」, 化学同人, 1976.
- [33] D. M. Agra-Kooijman, S. Kumar, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.10.
- [34] 液晶便覧編集委員会 編, 「液晶便覧」, 丸善, 2000.
- [35] W. H. Bragg, in *X-rays and Crystal Structure*, G. Bell and Sons, Ltd, London, 1924.

- [36] B. M. Ocko, A. R. Kortan, R. J. Birgeneau, J. W. Goodby, *J. de Phys.* **1984**, *45*, 113.
- [37] 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之 共著, 「電気学会大学講座 誘電体現象論」, 電気学会, 1973.
- [38] 日本化学会 編, 「実験化学講座 9 電気・磁気」, 丸善, 1991.
- [39] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- [40] H. Kress, *Fortschritte der Physik* **1982**, *30*, 507–582.
- [41] M. R. de la Fuente, D. Dunmur, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 2, Physical Properties and Phase Behavior of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.4.
- [42] H. Kresse, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.6.
- [43] 木村康之, 日本液晶学会 編, 「液晶科学実験講座—基礎と計測—」, 国際文献社, 2017, 第 9 章.
- [44] 木村康之, 日本液晶学会 編, 「液晶科学実験講座—基礎と計測—」, 国際文献社, 2017, 第 10 章.
- [45] S. J. Havriliak, in *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*, Hanser, Munich, 1997.
- [46] 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会液晶部会 編, 「液晶辞典」, 培風館, 1989.
- [47] 井上勝, 日本液晶学会 編, 「液晶科学実験講座—基礎と計測—」, 国際文献社, 2017, 第 11 章.

- [48] 荒岡史人, 日本液晶学会 編, 「液晶科学実験講座—基礎と計測—」, 国際文献社, 2017, 第 18 章.
- [49] H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, 646, 46–65.
- [50] I. Jánossy, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 2, Physical Properties and Phase Behavior of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch. 10.
- [51] R. W. Boyd, in *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, Tokyo, United States **2008**.
- [52] P. M. Rentzepis, Y. H. Pao, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 156–158.
- [53] G. H. Heilmeyer, N. Ockman, R. Braunstein, D. A. Kramer, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 229–231.
- [54] F. Araoka, H. Takezoe, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 1, Fundamentals of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.17.
- [55] 荒岡史人, 日本液晶学会 編, 「液晶科学実験講座—基礎と計測—」, 国際文献社, 2017, 第 20 章.
- [56] F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu, H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 137801.
- [57] H. Kim, T. K. Lim, S. T. Shin, C. K. Lee, F. Araoka, M. Ofuji, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 061701.
- [58] S. M. Kelly and M. O’Neill, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 7 (Ed: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, CA, United

States **2001**, Ch. 1.

[59] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, *36*, L69–L71.

[60] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899–901.

[61] F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonsky, *Nature*, **1992**, *359*, 621–623.

[62] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231–1233.

[63] M. F. Achard, J. Ph. Bedel, J. P. Marceroua, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, *Eur. Phys. J. E.* **2003**, *10*, 129–134.

[64] E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Matraszek, J. Mieczkowski, Y. Shimbo, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 031704.

[65] R. A. Reddy, C. Zhu, R. Shao, E. Korblova, T. Gong, Y. Shen, E. Garcia, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, D. M. Walba, N. A. Clark, *Science* **2011**, *332*, 72–77.

[66] B. Park, Y. Kinoshita, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, L136–L138.

[67] C.-C. Yen, Y. Taguchi, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2755–2758.

[68] R. Stannarius, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.7.

[69] R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, in *Vol 8, Applications of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.28.

[70] L. M. Blinov, in *Handbook of Liquid Crystals, Vol 2, Physical Properties and Phase Behavior of Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J.

W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH,  
Weinheim, Germany 2014, Ch.8.



第三章

光応答性軸不斉アゾキラル剤の合成

およびキラルネマチック相のキラリティー光制御

---

### 3-1 緒言

近年、様々な特徴をもつ分子自己組織超構造の外部刺激制御が、キラル分子デバイスへの応用に期待されており、科学的な興味を掻き立てている。キラル源を含む液晶材料は一般的にキラルネマチック液晶(N\*LC)と呼ばれ、1次元周期構造のらせん構造を形成している。N\*LCはその周期構造に起因した光の固有のBragg回折を示す。[1] N\*LCらせん構造内での分子配向は、光[2–18]、電場[13, 20–24]、温度[13, 25–29]の様な外部刺激に非常に敏感である。したがって、上記のような外部刺激で容易にN\*LCのらせん超構造を制御することが可能である。特に、外部刺激はキラリティー、例えばN\*LCのらせんピッチ長あるいはらせん方向を制御するのに有用である。外部刺激の中でも、“光”は、N\*LCのキラリティーの遠隔的な光制御することが可能であるため、特に重要である。光スイッチングが可能なキラル剤の性能を向上することによって、空間的あるいは一時的な光制御も可能となる。

選択反射光の中心波長  $\lambda_0$  はらせんピッチ長  $p$  に関連しており、次のように示すことができる。

$$m\lambda_0 = np\cos\phi \quad (3.1)$$

ここで  $m$  は回折次数、 $n$  は液晶の入射光に対する平均屈折率、 $\phi$  は入射光の入射角である。もしN\*LCのらせん軸に沿って直線偏光が入射すると、N\*LCは選択的に同じ掌性をもつ円偏光CPL (circular polarizing light)を反射し、逆の掌性をもつ円偏光を透過する。従って、N\*LC超構造のらせん方向が反転すれば、反射CPLの掌性も反転する。キラル剤のネマチックダイレクターをねじり、らせん構造を誘起する能力は、HTP (helical twisting power)と呼ばれる。HTPは、体積分率 wt%で評価した  $\beta$  (wt%)とモル分率 mol%で評価した  $\beta$  (mol%)の2種類の評価

法があり、一般的には後者の mol% で評価する。キラル剤の添加濃度が十分に少ない場合、THP はらせんピッチ長  $p$  に逆比例し、次のように表せる。

$$\beta = (p \cdot c)^{-1} \quad (3.2)$$

ここで、N\*LC の  $p$  はらせんピッチ長、 $c$  はキラル剤の添加濃度である。従って、選択波長の変調、すなわち光スイッチキラル剤を用いた光駆動 LC のキラリティー制御は、従来の応用（例えば、変調 LC レーザー[21,28,30]、変調 LC カラーフィルター[31,32]、無電極フレキシブル LC ディスプレイ[18,19]）において、ユニークな光駆動デバイスの確立のための優れたナノファブリケーションアプローチであるといえる。

アゾベンゼンを有するキラル剤は *trans-cis* 光異性化を伴い、N\*LC のマクロスコピックならせん構造を光で制御する上で重要な役割を担う。N\*LC のらせんピッチを光制御に関する報告はいくつかあるが[4–10]、N\*LC の誘起らせん方向を反転する例は極めて少ない[6]。これはらせん方向を反転する場合、光異性化前後で HTP が一度 0 を経由する必要がある、その場合は概ね変化量  $\Delta$ HTP が非常に小さくなってしまふからである。低い HTP を示すキラル剤を用いた場合、可視光領域全域にわたる選択反射色あるいは反射 CPL の掌性の可逆的な光制御を行うためには 5~23 wt% もの高い添加濃度が必要となる[4–10]。もし、キラル剤の固有 HTP が極めて大きい場合、その添加量を激減することが可能となる。その結果、CPL 材料の製造を単純化することができ、さらには母液晶そのものの特性を損なうことなく(例えば相転移温度)、低コストな CPL 制御材料を製造することに期待できる。

この章では、開環型および閉環型光スイッチングキラル剤を用いた様々な波長領域(紫外、可視光、近赤外、短波赤外)にわたる N\*LC の選択反射バンドの可

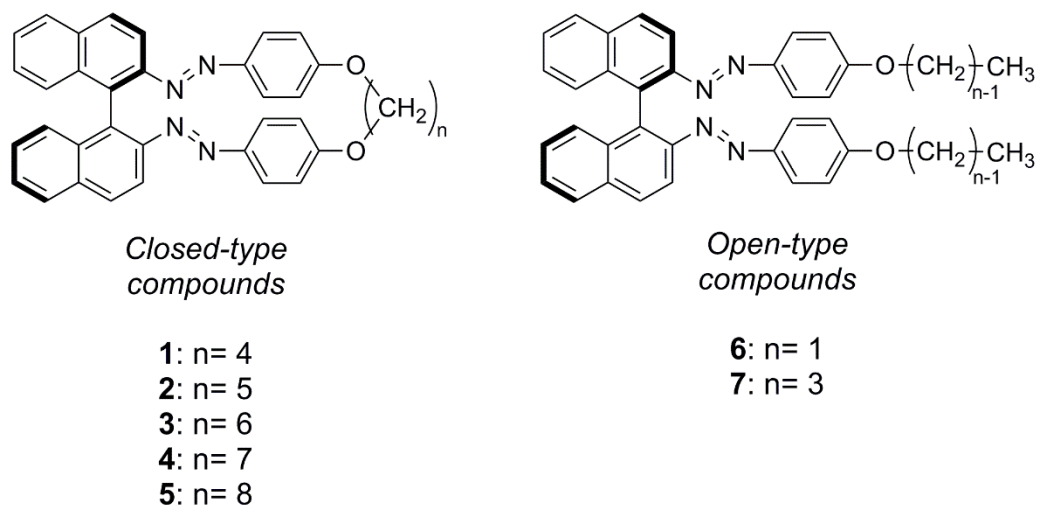
逆的光制御を述べる。興味深いことに、閉環型キラル剤 **3** で誘起した N\*LC に関しては低濃度において迅速に RGB 色を光制御することができた。等価に興味深いことに、開環型キラル剤 **7** で誘起した N\*LC に関しては、紫外領域から可視光領域を経由して赤外/近赤外領域に全域にわたって選択反射バンドを光制御可能で、さらに反射 CPL の掌性を反転することができた。この反射 CPL の掌性反転を伴う可逆的かつ広範囲な変調はこれまでに無い実用性と高いポテンシャルを秘めている。

## 3-2 実験

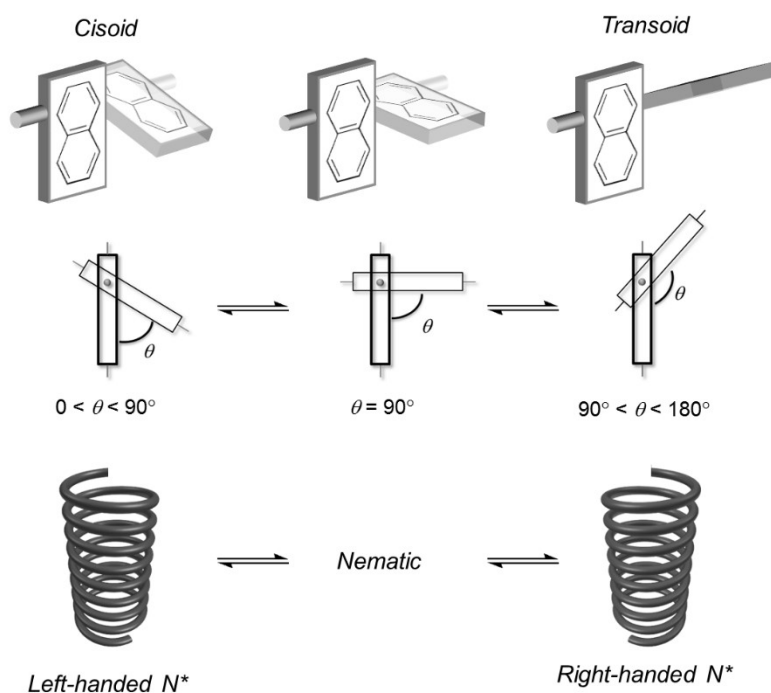
### 3-2-1 分子設計

トランス-シス光異性化が起こるアゾベンゼンを有する光応答性軸不斉アゾキラル剤の分子設計を行った。このキラル剤は、キラル部位(骨格)、光応答性部位、アルキル鎖部位の3つで構成され、アルキル鎖の連結様式の異なる開環型(1-5)および閉環型(6-7)の光応答性軸不斉アゾキラル剤をそれぞれ考案した(Fig. 3-1)。キラル剤は、主に点不斉、面不斉、軸不斉などのキラル要素を含むが、液晶分子配列に強いねじれを生じさせ、ネマチック液晶内に短いピッチ長をもつらせん構造を誘起することのできる、すなわち高いHTP (Helical Twisting Power)を示す軸不斉ビナフチルを用いた。因習的に、(R)-ビナフタレンの2つのナフタレン環間の二面角 $\theta$ が $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の場合、そのコンフォメーションは*cisoid*と呼称される。一方、 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ の場合は*transoid*と呼ばれる。また、(R)-ビナフタレンの場合、*cisoid*は(-)-helicity、*transoid*は(+)-helicityをもっている。(余談ではあるが、(±)-helicityはらせん構造、プロペラ構造、ねじれ構造をもつ分子の掌性を表現する時に用いることができる。よく誤解されるが、ヘリセン以外にも上記に分類される分子であれば用いても良い。この取り決めはIUPACで規定されている。) THPは $\theta \sim 45^\circ$ あるいは $\sim 135^\circ$ で最大になり、 $\theta \sim 90^\circ$ でほとんど0になる。[36, 37] さらに、(R)-ビナフタレンの*transoid*および*cisoid*コンフォメーションは右掌性、左掌性のN\*を誘起する(Fig. 3-2)。[33, 34] 閉環型キラル剤1-5において、架橋されたアルキル鎖は、ビナフチル骨格をよりリジッドにし、C1-C1'軸周りの自由回転を抑制する。従って、閉環型キラル剤は必然的に*transoid*コンフォメーションを取るようになる。一方で、閉環型キラル剤6-7はアルキル鎖が架橋されていないので、C1-C1'軸周りの回転は比較的自由であり、ダイナミックな構造変化が期待できる。その結果として光刺激によりN\*の大きなキラリ

ティー変化を誘起することが期待できる。



**Fig. 3-1** Chemical structures of closed- and open-type binaphthyl chiral dopants with two azobenzene moieties and various alkyl chain lengths: closed-type (1–5; n=4, 5, 6, 7, 8) and open-type (6, 7; n=1, 3) dopants with the (*R*) configuration.



**Fig. 3-2** Relationship between the (*R*)-binaphthyl core and the induced helical direction of *N\**LCs.

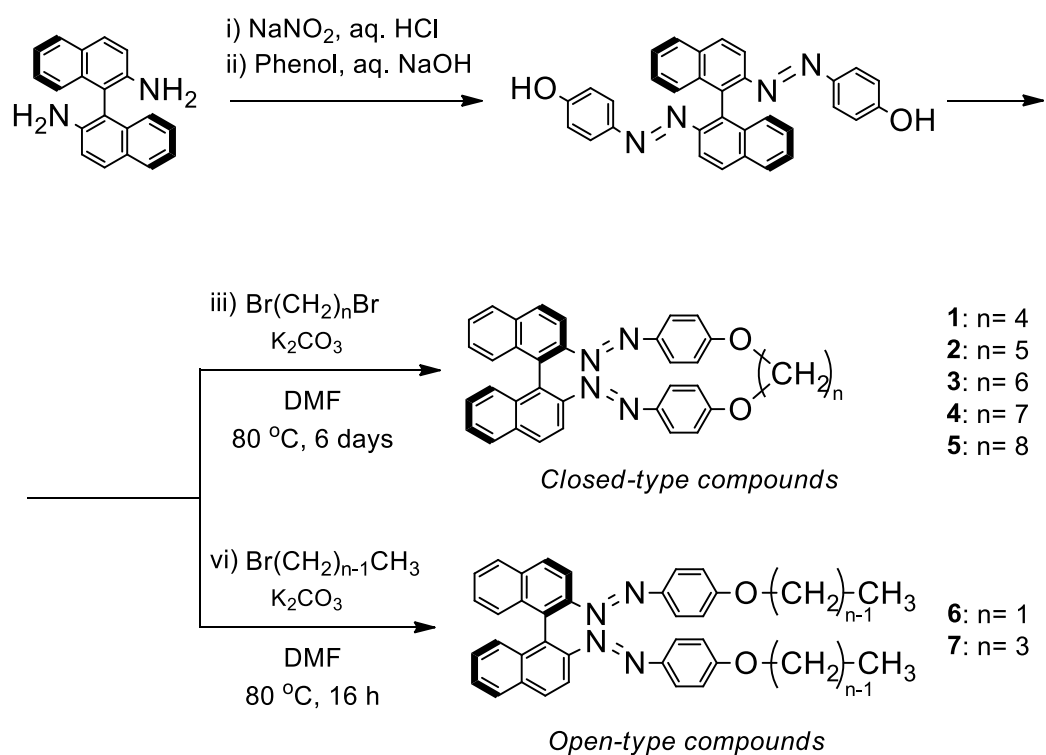
### 3-2-2 試料

(*R*)-(-)-1,1'-binaphthli-2,2'-diamine は関東化学から購入した。モノブロモアルカンおよびジブロモアルカンは TCI から購入した。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は Wako から購入した。DMF は Aldrich から購入した。全ての試料は精製をせず用いた。JC-1040XX および 5CB は JNC 石油化学から供給して頂いたものを用いた。

### 3-2-3 光応答性キラル剤の合成

閉環型キラル剤 **1-5** および閉環型キラル剤 **6-7** は、(*R*)-(-)-1,1'-binaphthli-2,2'-diamine とフェノールのアゾカップリングとそれに続くモノブロモアルカンあるいはジブロモアルカンから合成した(Scheme 3-1)。種々のキラル剤の前駆体を **Azo precursor** と称することにする。

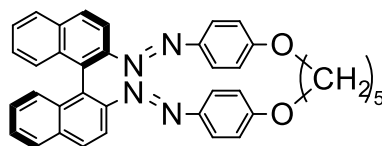




**Scheme. 3-1** Synthetic route of compounds 1–7.

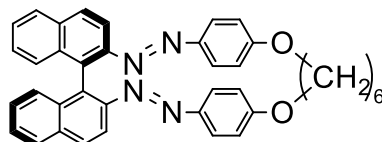


## 化合物 2



化合物 1 と同様の合成方法に従い、**Azo precursor** (1.01 mmol) と 1,5-dibromopentane (1.21 mmol) から化合物 2 を誘導した(橙色アモルファス、収率 21%)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 400 MHz):  $\delta = 1.33$  (quin., 2H,  $J = 8.0$  Hz), 1.44-1.53 (m, 2H), 1.67-1.78 (m, 2H), 3.93-3.99 (m, 2H), 4.17-4.23 (m, 2H), 6.57 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz), 7.21-7.25 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 6H), 7.45-7.49 (m, 2H), 7.95 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 8.05 (d, 2H,  $J = 9.3$  Hz), 8.33 (d, 2H,  $J = 9.3$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 100 MHz):  $\delta = 22.11, 28.80, 67.71, 115.44, 115.55, 125.02, 126.35, 126.72, 128.05, 128.56, 129.10, 134.28, 134.36, 146.37, 148.94, 160.66$  (unfortunately, one peak could not be detected due to signal overlapping or poor signal-to-noise in the  $^{13}\text{C}$  NMR); HRMS (FAB+) calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}^+$ : 562.2447, found: 562.2448; elemental analysis calcd for (%)  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ : C, 78.98, H, 5.37, N, 9.96, found: C, 78.74, H, 5.38, N, 9.80.

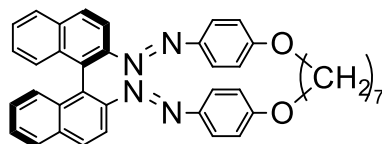
## 化合物 3



化合物 1 と同様の合成方法に従い、**Azo precursor** (2.43 mmol) と 1,6-dibromohexane (2.92 mmol) から化合物 3 を誘導した(橙色アモルファス、収率 20%)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , TMS, 400 MHz):  $\delta = 1.18-1.26$  (m, 4H), 1.39-1.42 (m, 2H), 1.50-1.58 (m, 2H), 4.00-4.06 (m, 2H), 4.16-4.22 (m, 2H), 6.72 (d, 4H,  $J = 9.8$  Hz), 7.20 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.23 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz), 7.36 (t, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 7.58 (t, 2H,  $J = 6.8$  Hz), 8.12 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.23 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 100 MHz):  $\delta = 23.80, 27.59, 66.99, 115.37, 115.44, 124.82, 126.36, 126.72, 128.09, 128.52, 129.12, 134.21, 134.38, 146.48, 148.93, 160.14$  (unfortunately, one peak could not be detected due to signal overlapping or poor signal-to-noise in the  $^{13}\text{C}$  NMR); HRMS (FAB+) calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}^+$ : 577.2604, found: 577.2605; elemental analysis calcd for (%)

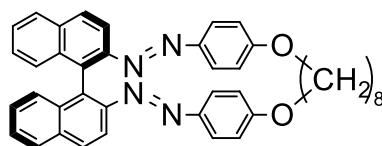
$C_{38}H_{32}N_4O_2$ : C, 79.14, H, 5.59, N, 9.72, found: C, 79.07, H, 5.63, N, 9.58.

#### 化合物 4



化合物 1 と同様の合成方法に従い、**Azo precursor** (1.01 mmol) と 1,7-dibromoheptane (1.06 mmol) から化合物 4 を誘導した(橙色アモルファス、収率 50%)。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , TMS, 400 MHz):  $\delta$  = 1.51-1.61 (m, 6H), 4.00-4.06 (m, 4H), 4.11-4.17 (m, 4H), 6.66 (d, 4H,  $J$  = 8.8 Hz), 7.23-7.27 (m, 2H), 7.32 (d, 4H,  $J$  = 8.8 Hz), 7.38 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 7.48 (m, 2H), 7.96 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 8.05 (d, 2H,  $J$  = 9.3 Hz), 8.25 (d, 2H,  $J$  = 9.3 Hz);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , TMS, 100 MHz):  $\delta$  = 24.71, 27.94, 28.08, 67.51, 115.26, 115.29, 124.68, 126.39, 126.74, 128.12, 128.39, 129.13, 134.05, 134.37, 134.57, 146.68, 148.88, 160.35; HRMS (FAB+) calcd for  $C_{39}H_{34}N_4O_2+H^+$ : 591.2760, found: 591.2761; elemental analysis calcd for (%)  $C_{39}H_{34}N_4O_2$ : C, 79.30, H, 5.80; N, 9.48, found: C, 79.10, H, 5.92, N, 9.27.

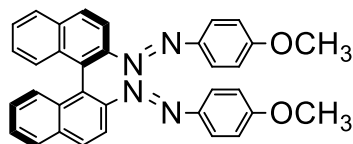
#### 化合物 5



化合物 1 と同様の合成方法に従い、**Azo precursor** (1.01 mmol) と 1,8-dibromooctane (1.21 mmol) から化合物 5 を誘導した(橙色アモルファス、収率 27%)。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , TMS, 400 MHz):  $\delta$  = 1.17-1.25 (m, 4H), 1.30-1.37 (quin, 4H,  $J$  = 6.8 Hz), 1.59-1.65 (quin, 4H,  $J$  = 6.8 Hz), 3.90-4.04 (m, 2H), 4.07-4.13 (m, 2H), 6.65 (d, 4H,  $J$  = 9.3 Hz), 7.24-7.27 (m, 2H), 7.31 (d, 4H,  $J$  = 9.3 Hz), 7.41 (d, 2H,  $J$  = 8.0 Hz), 7.47-7.51 (m, 2H), 7.97 (d, 2H,  $J$  = 7.8 Hz), 8.04 (d, 2H,  $J$  = 9.3 Hz), 8.19 (d, 2H,  $J$  = 8.8 Hz);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , TMS, 100 MHz):  $\delta$  = 24.87, 27.58, 27.82, 67.44, 114.93, 115.38, 124.68, 126.38, 126.67, 128.14, 128.14, 129.13, 133.91, 134.29, 134.32, 146.68, 149.16, 160.57; HRMS (FAB+) calcd for  $C_{40}H_{36}N_4O_2+H^+$ : 605.2917, found: 605.2918; elemental analysis calcd for (%)  $C_{40}H_{36}N_4O_2$ : C, 79.48, H, 6.05, N, 9.09, found: C,

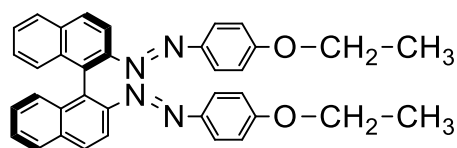
79.44, H, 6.00, N, 9.26.

### 化合物 6



50 mL フラスコに **Azo precursor** (200 mg, 0.40 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (335 mg, 2.42 mmol)、iodomethane (344 mg, 2.42 mmol)、DMF (20 mL) を入れ、70 °C 下に 3 時間攪拌した。反応後、蒸留水を加えて残留 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を完全に溶解させ、Et<sub>2</sub>O で抽出した。有機層を水洗、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乾燥、ろ過後にろ液を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, hexane/DCM = 3/7) により精製し、橙色のアモルファス状の化合物 **6** (168 mg、収率 80%) を得た。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS, 400 MHz): δ = 3.73 (s, 6H), 6.89 (d, 4H, *J* = 9.7 Hz), 7.25 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.28 (t, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.38 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 7.59 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.13 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 100 MHz): δ = 55.41, 113.88, 114.41, 124.57, 126.54, 26.89, 127.81, 128.01, 128.94, 129.46, 134.19, 136.46, 147.35, 148.29, 161.56; HRMS (FAB+) calcd for C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>: 523.2134, found: 523.2134; elemental analysis calcd for (%) C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 78.14, H, 5.01, N, 10.72, found: C, 78.09, H, 5.19, N, 10.57.

### 化合物 7



化合物 **6** と同様の合成方法に従い、**Azo precursor** (1.01 mmol) と 1-bromopropane (2.43 mmol) から化合物 **7** を誘導した(橙色アモルファス、収率 81%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS, 400 MHz): δ = 0.91 (t, 6H, *J* = 7.3 Hz), 1.62-1.71 (m, 4H), 3.90 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 6.87 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.24 (d, 2H, *J* = 9.3 Hz), 7.28 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.38 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.59 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 8.09 (d, 2H, *J* = 9.3 Hz), 8.13 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 100 MHz): δ = 10.39,

22.42, 69.65, 114.40, 114.45, 124.56, 126.50, 126.84, 127.81, 127.99, 128.91, 134.17, 134.29, 136.61, 147.21, 148.23, 161.21; HRMS (FAB+) calcd for  $C_{38}H_{34}N_4O_2+H^+$ : 579.2760, found: 579.2759; elemental analysis calcd for (%)  $C_{38}H_{34}N_4O_2$ : C, 78.87, H, 5.95, N, 9.61, found: C, 78.87, H, 5.92, N, 9.68.

#### 3-2-4 化合物同定のためのスペクトル測定

各種キラル剤 1-7 の  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR スペクトルは、JEOL JNM-LA400 (400 MHz) で観測した。条件は溶媒  $CDCl_3$ 、標準サンプルはトリメチルシランを用い、25 °C で測定を行った。マススペクトル測定および元素分析は九州大学のサービスセンターにて行った。

#### 3-2-5 UV-Vis 吸収スペクトル測定

各種キラル剤 1-7 をアセトニトリル(MeCN)に溶解し、 $10^{-5}$  M オーダーの濃度に調製した。これを光路長 1cm の石英に注入し、UV-VIS-NIR spectrophotometer (SHIMADZU、UV-3150)を用いて UV-Vis スペクトルを記録した。

#### 3-2-6 CD スペクトル測定

各種キラル剤 1-7 をアセトニトリル(MeCN)に溶解し、 $10^{-5}$  M オーダーの濃度に調製した。これを光路長 1cm の石英に注入し spectropolarimeter (JASCO Co., J-720W)を用いて CD スペクトルを記録した。

#### 3-2-7 溶液中における光異性化

光照射時における各種キラル剤 1-7 の MeCN 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトルを測定した。試料の光異性化は、キセノン光源(300 W、ASAHI SPECTRA Co., Ltd.)および各種バンドパスフィルター(400 nm、460 nm、ASAHI

SPECTRA Co., Ltd.)を用いて行った。

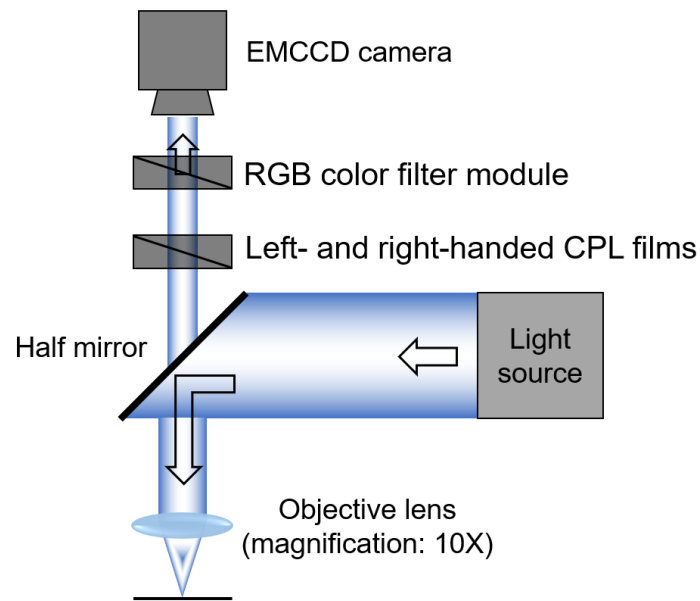
### 3-2-8 偏光顕微鏡観察

#### 3-2-8-1 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察は ECLIPSE E600 POL optical microscope を用いて行った。試料をホットステージ(Linkam、LTS-E350)上に載せ、コントローラー(Linkam、10013L)で温度を制御した。液晶相のテクスチャーは透過モードで撮影し、選択反射色は反射モードで撮影した。

#### 3-2-8-2 偏光顕微鏡観察 (円偏光評価)

選択反射色の円偏光評価は、EMCCD カメラ(Rolera EM-C2 with a silica glass、Roper Technologies, Inc.)、RGB カラーフィルターモジュール(RGB-HM-S-IR type、Roper Technologies, Inc.)およびフィルタースライダー(本研究室におけるハンドメイド)を搭載した偏光顕微鏡(Axio Imager.A2, Carl Zeiss MicroImaging GmbH)を用いて行った。左円偏光および右円偏光フィルムは、MeCan Imaging inc.製のCP125L/CP125R (1/4 $\lambda$  film (125 nm retardation))を用い、これらをフィルタースライダーに装着して測定を行った。装置の概略図を Fig. 3-3 に示す。



**Fig. 3-3** System to evaluate the CPL handedness of induced N\*LC films. If a N\*LC film reflects left-handed CPL (CPL<sub>LH</sub>), reflection colours can be observed in the CPL<sub>LH</sub> mode whereas obtained POM images should be dark in the CPL<sub>RH</sub> mode since the CPL<sub>LH</sub> propagation is forbidden. By contrast, if a N\*LC film reflects right-handed CPL (CPL<sub>RH</sub>), in the CPL<sub>RH</sub> and CPL<sub>LH</sub> mode, reflection colours and dark POM images can be observed, respectively.



### 3-2-9 HTP 測定

試料のらせんピッチは、Grandjean-Cano 法で決定した。[47-49] 0.5 wt% 1-7/5CB:JC =1:1 の試料をくさびセル(EHC、KCRK-07、 $\tan\theta = 0.0079$ )に注入し、HTP の温度依存性を測定した。N\*のらせんピッチ  $p$  は以下の式で表される。

$$p = 2L\tan\theta \quad (3.1)$$

ここで、 $L$  は Cano ライン間の距離、 $\theta$  はくさびセルのくさび角である。得られたらせんピッチ  $p$  を式(3.1)に代入することで HTP を得た。

### 3-2-10 らせん方向評価

試料のらせん方向は、接触法で決定した。[44] 0.5 wt% 1-7/5CB:JC =1:1 の試料と Cholesteryl oleyl carbonate (COC)をくさびセルの両側から毛細管作用によって各々注入し、双方の相溶性を偏光顕微鏡で観察した。COC のらせん方向は左巻きであることが分かっている。もし、双方のらせん方向が同一方向であれば、双方の Cano ラインは連続的に繋がる。この場合は N\*(試料)のらせん方向は左巻きである。一方で、双方のらせん方向がお互い逆の関係にあるのであれば、Cano ラインは不連続となり、境界線においてキラリティーが相殺され N 相が発現する。この時、ステージを回転すると消光位が観察される。この場合は N\*(試料)のらせん方向は右巻きである。因習的に、N\*のらせん方向が右巻きの場合は、“+”の符号を、らせん方向が左巻きの場合は“-”の符号をつける。

### 3-2-11 キラリティー光制御

試料の光異性化は、キセノン光源(300 W、ASAHI SPECTRA Co., Ltd.)および各種バンドパスフィルター(400、460、600 nm、ASAHI SPECTRA Co., Ltd.)を用いて行った。400 nm および 460 nm の光の照射強度は  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ 、600 nm の光の

照射強度は  $I = 6.0 \text{ mW/cm}^2$  に設定し実験を行った。

### 3-2-11-1 HTP の光制御

0.5 wt% 1-7/5CB:JC =1:1 をくさびセルに注入し、25 °C の初期状態、光定常状態(400 nm)および光定常状態(460 nm)における HTP を評価した。光照射後は Cano ラインが安定するまで待ち、その後 Cano ライン間距離  $L$  を測定した。

### 3-2-11-2 光疲労特性評価

3-2-11-1 で用いた試料に、400 nm および 460 nm の光を交互に照射し、これを 5 サイクル行った時の光疲労特性を評価した。

### 3-2-11-3 らせん方向の光制御

0.5 wt% 1-7/5CB:JC =1:1 および COC をくさびセルに両側から各々注入し、25 °C の初期状態、光定常状態(400 nm)および光定常状態(460 nm)における  $N^*$ (試料)のらせん方向(符号)を接触法により決定した。

### 3-2-11-4 選択反射バンドの光制御

3.3 wt% 3/5CB:JC =1:1 および 3.3 wt% 7/5CB:JC =1:1 を各々ガラスセル(EHC、10  $\mu\text{m}$ 、PI 配向膜)に注入し、室温で光照射時における選択反射スペクトル(ノッチバンド)を測定した。選択反射スペクトルは UV-VIS-NIR spectrophotometer (SHIMADZU、UV-3150)の透過モードで記録した。

### 3-2-11-5 選択反射色の光制御

3.3 wt% 3/5CB:JC =1:1 および 3.3 wt% 7/5CB:JC =1:1 を各々ガラスセル(EHC、10

$\mu\text{m}$ 、PI 配向膜)に注入し、室温で光照射時における選択反射色を観察した。選択反射色は偏光顕微鏡(ECLIPSE E600 POL optical microscope)の反射モードで観察した。多数の Oily streak を消失させるためにセルを軽くプレスし、均一なモノドメインを調製した。

### 3-3 結果および考察

#### 3-3-1 UV-Vis 吸収スペクトル測定

Fig. 3-4 に化合物 1-7 の MeCN 溶液中における UV-Vis 吸収スペクトル曲線を示す。いずれの化合物においても波長 250 nm 以下と 250~320 nm に現れる吸収帯は、キラル剤を構成するナフタレン発色団に起因するものである。波長 250 nm 以下の吸収帯はナフタレン環の長軸方向の分極に起因する  ${}^1B_b$  遷移に帰属される。一方、250~320 nm の吸収帯はナフタレン環の長軸方向の分極に起因する  ${}^1L_b$  遷移、およびに帰属される。短軸方向の分極に起因する  ${}^1L_a$  遷移に帰属される。[33,34,35] ナフタレン環の短軸方向の分極に起因する  ${}^1B_a$  遷移に対応する吸収帯は、波長 200 nm 以下に出現するので、Fig. 3-4 の波長範囲には観測されない。波長 320~430 nm の大きな吸収ピークは  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に帰属され、波長 430~560 nm の弱い吸収ピークは  $n \rightarrow \pi^*$  遷移に帰属される。 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に起因する吸収ピークの吸光モル係数は化合物 3 の場合、 $\epsilon_{\max} = 45 \times 10^3$  であった。7 の吸光モル係数 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) は、 $\epsilon_{\max} = 59 \times 10^3$  であった。興味深いことに、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に起因する波長 360 nm 周りの吸収帯も大きな吸収ピークを示した。これは従来のアゾベンゼンを含む化合物の示す  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移吸収ピークよりも非常に大きいことが分かった。これに関する考察は補遺 3-5-3 に記す。

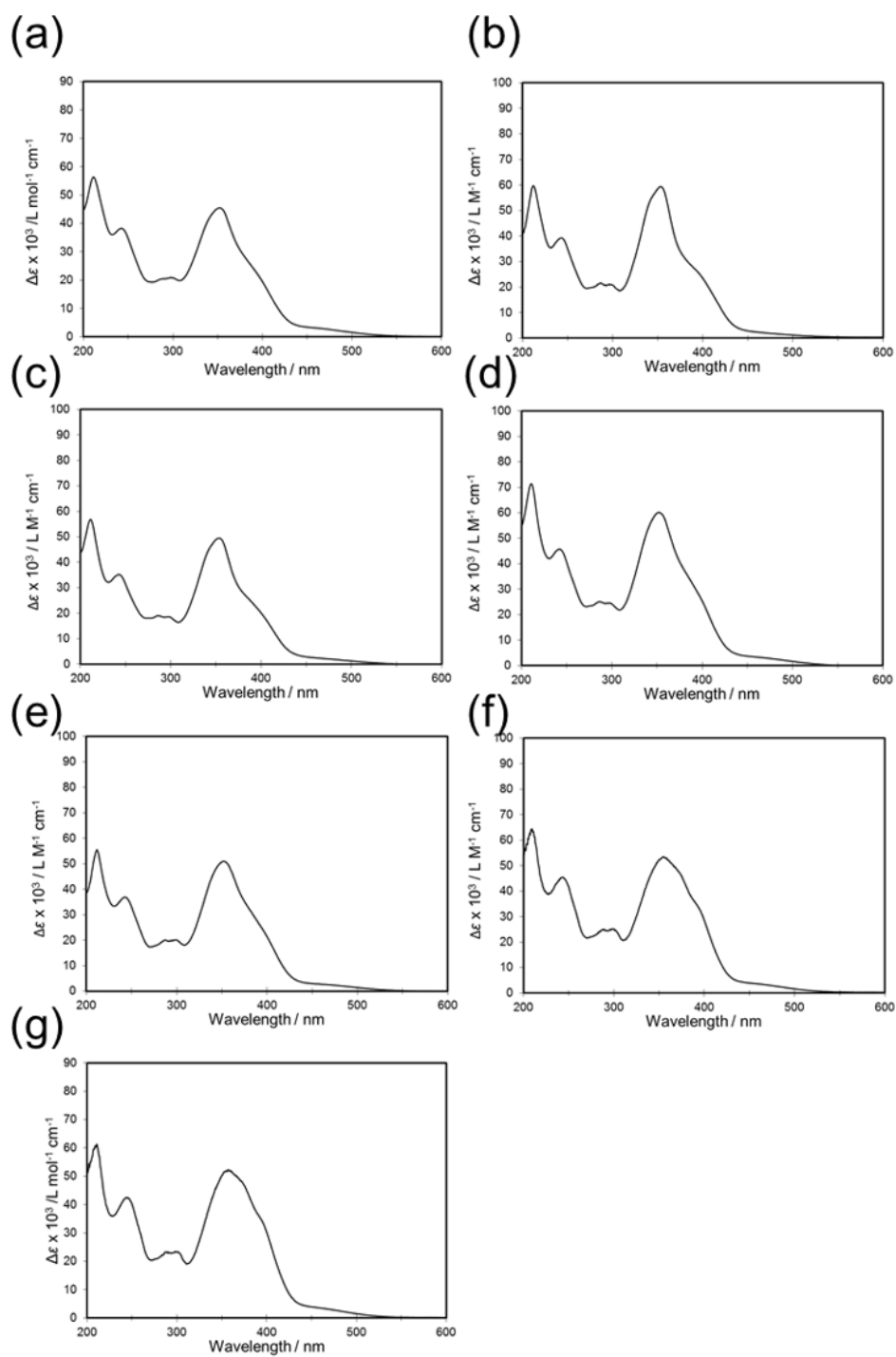


Fig. 3-4 UV-Vis spectra of 1-7 in MeCN. (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7.

### 3-3-2 CD スペクトル測定

Fig. 3-5 に化合物 1-7 の MeCN 溶液中における CD スペクトル曲線を示す。閉環体 **3** に関して、波長 215 nm および 240 nm に分裂した 2 つの CD バンドが観測された。この分裂は Davydov 分裂(Davydov splitting)と呼ばれる。分裂ピークは exciton couplet、この現象そのものをコットン効果(Cotton effect)と呼ばれる。Fig. 3-5 のように長波長側の CD バンドが負、短波長側の CD バンドが正である分裂ピークは負の exciton couplet、この現象を負のコットン効果と呼ぶ。Davydov 分裂に関しては補遺 3-5-2 で詳説する。波長 220 nm 周りの負の exciton couplet の形状は、キラル剤のビナフチル骨格の構造に反映している。すなわち、ナフタレン環間の二面角の情報が exciton couplet の形状から理解できる。Bari らは DeVoe らの 1,1'-ビナフチルの二面角に対するアプローチを用い、ナフタレン環の二面角と UV-Vis スペクトル曲線および CD スペクトル曲線との関係を報告している。[34,35] Bari らの結果では、ナフタレン環の二面角が 90°以下の場合、UV-Vis スペクトル曲線は 2 つに分裂し、90°以上の場合分裂しない。この結果に従うと、Fig. 3-4 では波長 220 nm 周りの吸収帯が分裂しているので閉環体、開環体ともに二面角は 90°以下であると判断できる。つまり、閉環体、開環体は溶液中では (*M*)-helicity をもつ *cisoid* コンフォメーションをとることが分かった。

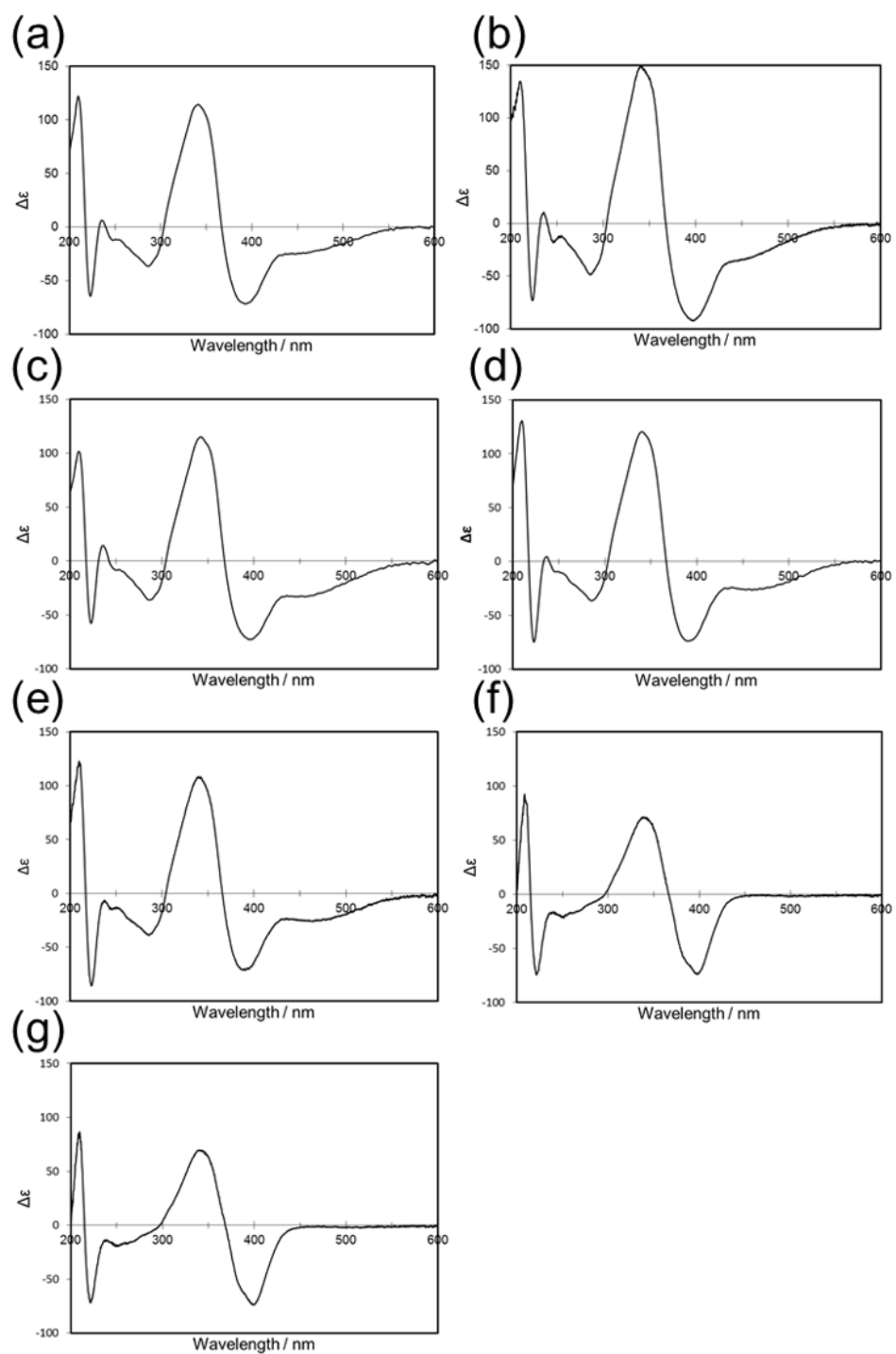


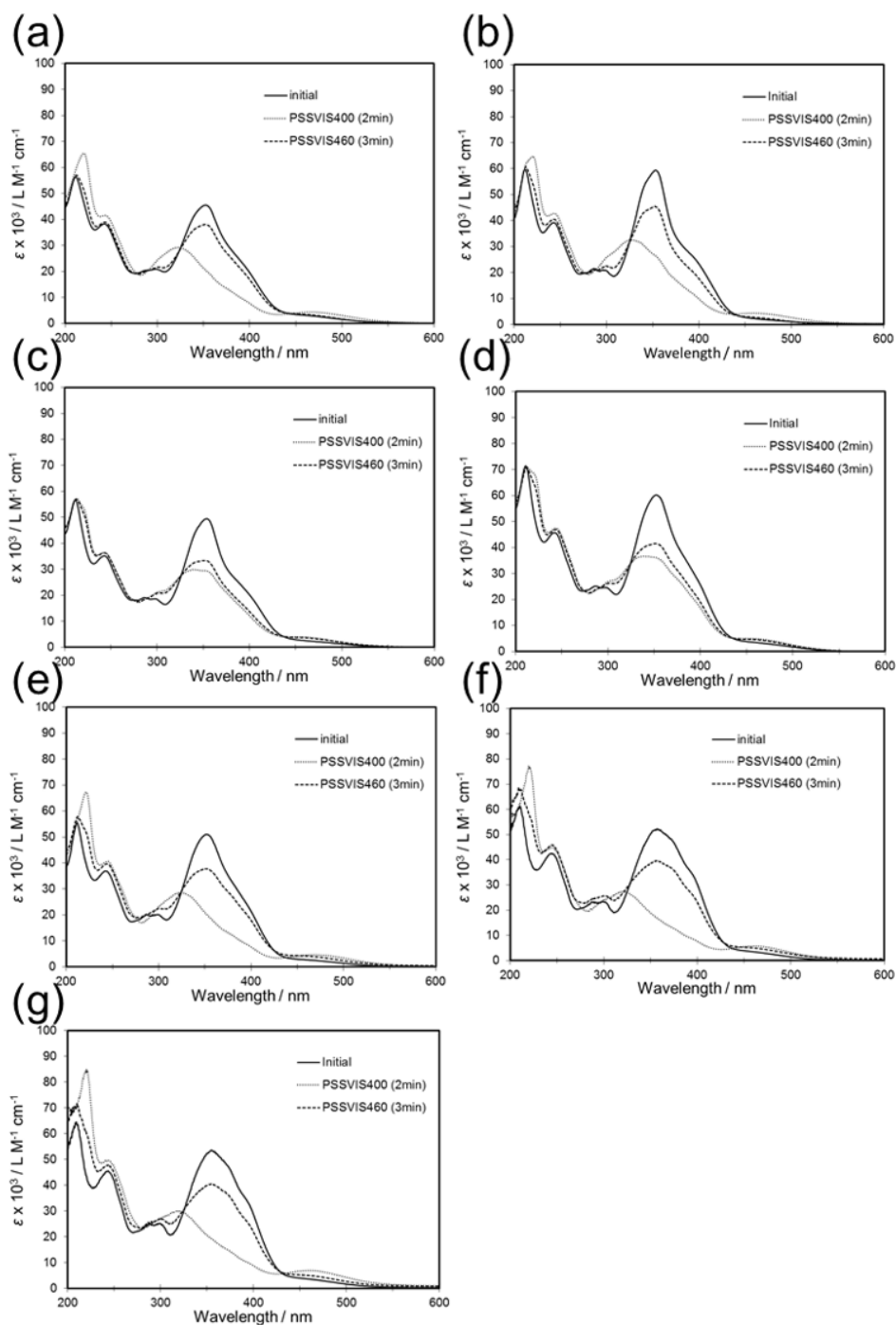
Fig. 3-5 CD spectra of (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5**, (f) **6** and (g) **7** in MeCN.

### 3-3-3 溶液中における光異性化

#### 3-3-3-1 UV-Vis 吸収スペクトル変化

化合物 **1-7** の光異性化挙動を評価するために、光照射時におけるキラル剤/MeCN 溶液の UV-Vis 吸収スペクトル変化を測定した。照射光は、波長 400 nm (強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) および 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) を用いた。Fig. 3-6 に化合物 **1-7** の UV-Vis 吸収スペクトル曲線を示す。波長 400 nm 光を照射中、*trans* アゾベンゼン異性体の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移バンド (~360 nm) が減少し、*cis* アゾベンゼン異性体の  $n \rightarrow \pi^*$  遷移バンド (~460 nm) が増大した。400 nm の光照射による光定常状態 PSS<sub>400</sub> (Photostationary state at 400 nm) は 2 分以内に達成した。460 nm 光照射によって再び UV-Vis スペクトル曲線が変化し、3 分以内に光定常状態 PSS<sub>400</sub> に達した。いずれの化合物においても光異性化過程において同様の挙動を示した。

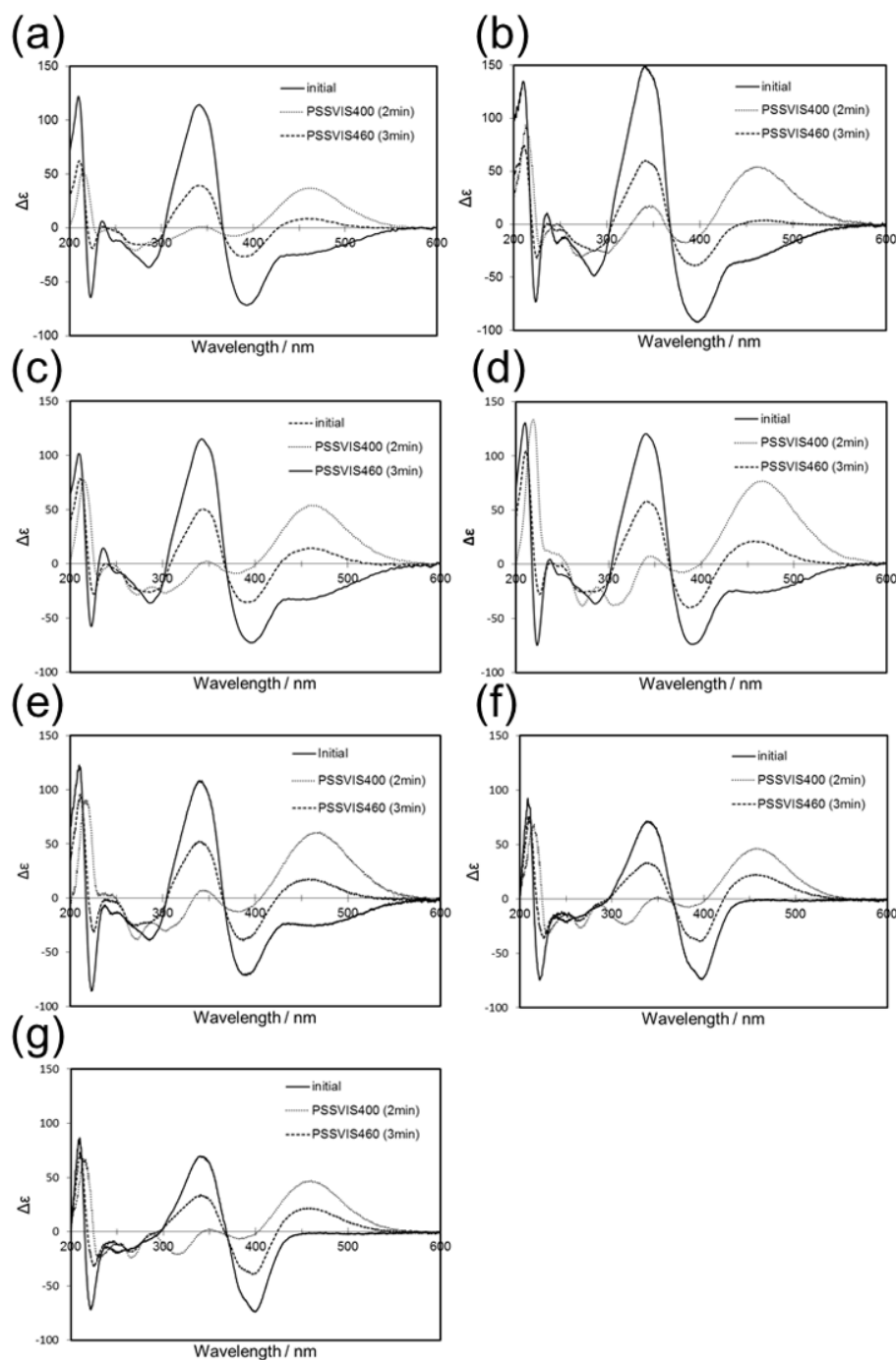




**Fig. 3-6** UV-Vis spectral changes of (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7 in MeCN under visible light at 400 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) followed by 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) at ambient temperature. Dotted and dashed lines represent the photo-stationary states at 400 and 460 nm, respectively.

### 3-3-3-2 CD スペクトル変化

化合物 **1-7** の光異性化挙動を評価するために、光照射時におけるキラル剤/MeCN 溶液の CD スペクトル変化を測定した。照射光は、波長 400 nm (強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) および 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) を用いた。Fig. 3-7 に化合物 **1-7** の CD スペクトル曲線を示す。400 nm 光照射中、波長 220 nm 周りの負の exciton couplet の強度は減少したが、460 nm 光照射によってその強度は復元した。*trans-cis* 光異性化によってキラル剤の構造変化(二面角変化)が生じていることを示唆している。400 nm および 460 nm の光照射において、CD スペクトルはいずれも数分以内で完全に变化した。波長 360 nm 周りの負の exciton couplet はアゾベンゼン部位の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に起因するものであり、400 nm 光照射によりその CD バンドの強度は減少した。一方で、波長 400 nm 光照射によって *cis* アゾベンゼン部位の  $n \rightarrow \pi^*$  遷移に起因する正の CD バンドが出現した。それに続く波長 460 nm 光照射によって負の exciton couplet ( $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移)が復元し、代わりに正の CD バンド ( $n \rightarrow \pi^*$  遷移)は減少した。これらの結果はアゾベンゼン部位の *trans* から *cis*、*cis* から *trans* に变化したことを示唆する。いずれの化合物においても光異性化過程において同様の挙動を示した。



**Fig. 3-7** CD spectral changes of (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5**, (f) **6** and (g) **7** in MeCN under visible light at 400 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) followed by 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) at ambient temperature. Solid line denotes the initial state. Dotted and dashed lines represent the photo-stationary states at 400 and 460 nm, respectively.

### 3-3-4 HTP 測定

各種キラル剤 **1-7** がアキラルなホスト液晶にどのようなキラリティーを誘起するかを評価するために、ホスト液晶混合物である 5CB:JC =1:1 に溶解させたキラル剤 **1-7** の HTP の温度依存性を測定した。試料の濃度は 0.5 wt% に調製し、Cano 法により N\*相におけるらせんピッチ  $p$  を求めた。さらに式(3-1)から HTP を算出した。誘起された N\*相のらせん方向は、左掌性をもつ標準液晶 COC を用いた接触法により決定した。HTP の符号は、誘起された N\*相の掌性(らせん方向)を意味する。すなわち、負の符号の場合、N\*は左らせん構造、正の符号の場合は右らせん構造をもつ。

Fig 3-8 に 0.5 wt% **1-7**/5CB:JC =1:1 の HTP 温度依存性(25~55 °C)を示す。昇温過程において、ホスト液晶は  $T_c = 56.8$  °C で N\*相から等方相に相転移した。化合物 **1-7** の HTP の絶対値すなわち  $|HTP|$  は、降温により増大した。結果を Table 3-1 に示す。同じ温度範囲において、化合物 **1-5** の  $|HTP|$  は化合物 **6** および **7** の  $|HTP|$  に比べて大きかった。これは化合物 **1-5** および **6-7** の各々のビナフチル骨格構造の相違によるものと示唆される。化合物 **1-5** の二面角は、架橋アルキルスペーサーによって固定されているため、ホスト液晶に対して大きなキラリティーを誘起することが可能であると考えられる。興味深いことに、化合物 **1-5** の  $\beta$  (モル分率 HTP) が、本研究室で合成、報告したアゾベンゼン部位を含まない閉環型ビナフチルキラル剤に比べて 5 倍大きいことが分かった。[42] 例えば、本研究室の従来の閉環型ビナフチルキラル剤の  $\beta$  は最大で  $53 \mu\text{m}^{-1}$  ( $T_c=6.8$  °C) を示す一方、化合物 **1-5** は約  $260 \mu\text{m}^{-1}$  ( $T_c=6.8$  °C) の  $\beta$  値を示した。 $|HTP|$  に関して、化合物 **1-5** は、これまでに報告されている閉環型および開環型ビナフチルキラル剤と競合している。[3-8、10、13-17] ホスト液晶に対して、キラル剤のビナフチル骨格だけでなくアゾベンゼン部位からもキラリティー伝搬が生じている可能性

がある。すなわち、キラル剤に直接連結しているアゾベンゼン部位は効果的に HTP を増幅していると推測される。この仮説は、キラル剤の UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトルからも支持される。アゾベンゼン部位に起因する UV-Vis 吸収帯および CD バンドは、波長 360 nm 付近で大きな幅(amplitude)をもっている。

また、化合物 **1-7** の HTP の固有温度依存性を評価した。閉環型および開環型のキラル剤の HTP の固有温度依存性は 1 °C あたりの |HTP| の変化量、すなわち  $\beta_{TD}$  で表現でき、その式は以下のように表せる。[42]

$$\beta_{TD} = \frac{(\Delta\beta/\bar{\beta})}{\Delta T} \times 100 (\% K^{-1}) \quad (3.2)$$

ここで、 $\Delta\beta$  は、温度領域 55 °C ~ 25 °C における |HTP| の最大値と最小値の差、 $\bar{\beta}$  はその温度領域内の |HTP| の平均値である。化合物 **1-7** の HTP の固有温度依存性  $\beta_{TD}$  を Table 3-2 に示す。Table 3-2 に注目すると、化合物 **1-5** の  $\beta_{TD}$  は、化合物 **6-7** に比べて低い値を示すことが分かる。これは、化合物 **1-5** は、架橋アルキルスペーサーによって構造がよりリジッドになっているため、化合物 **6-7** に比べて温度変化の影響が小さいと解釈できる。

次に閉環体キラル剤の架橋アルキルスペーサー一部の炭素数と |HTP| の相関を評価した。Fig. 3-9 に結果を示す。化合物 **1-5** の |HTP| は 25 °C で順に 125、131、137、135、130  $\mu\text{m}^{-1}$  となった。25 °C で化合物 **1** は最小の |HTP| を示し、化合物 **3** は最大の |HTP| を示した。炭素数が  $n = 4 \sim 6$  の順に大きくなるにつれて |HTP| は単調に増加し、炭素数が  $n = 7$  以上の場合には |HTP| は減少した。従って、|HTP| が最も大きくなる化合物 **3** ( $n = 6$ ) の二面角は、45° に近いと推測できる。

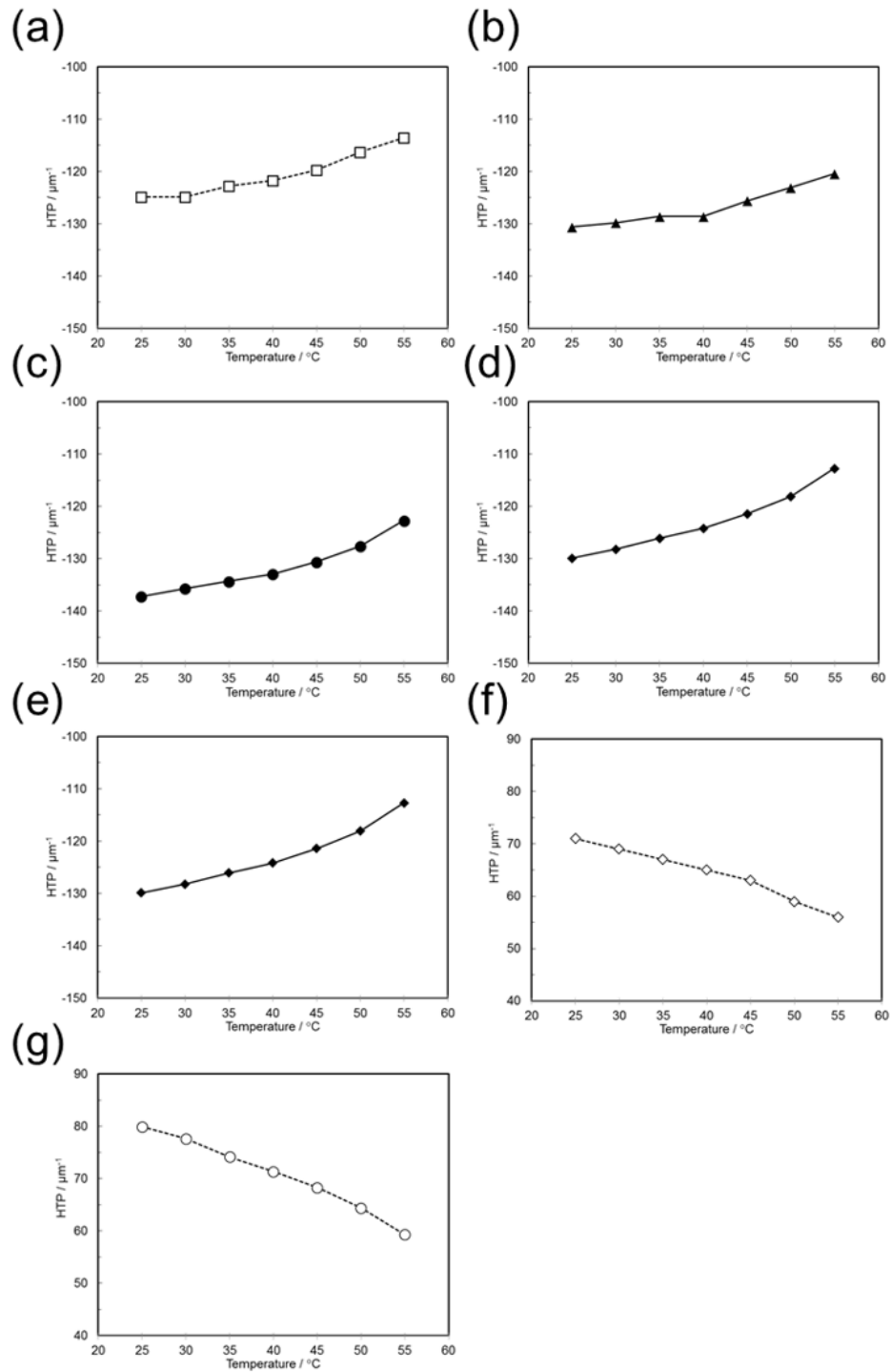
**Table 3-1.** Helical twisting powers ( $\beta$ ) of the closed-type series 1–5 and the open-type series 6, 7 in their nematic LC host (5CB:JC-1041XX = 1:1 (wt/wt)) at 25 °C Measured by Cano’s wedge method and the change in HTP value under visible light irradiation.

Chiral dopants	$\beta$ (wt%) / $\mu\text{m}^{-1}$			$ \Delta\beta $ (wt%) / $\mu\text{m}^{-1}$ [a]	$ \Delta\beta/\beta_{\text{initial}} $ / % <sup>[b]</sup>
	initial	PSS <sub>400</sub>	PSS <sub>460</sub>		
<b>1</b>	–125	–88	–114	37	30
<b>2</b>	–131	–82	–107	49	38
<b>3</b>	–137	–73	–109	64	43
<b>4</b>	–135	–68	–103	67	50
<b>5</b>	–130	–54	–96	76	59
<b>6</b>	+72	–9.4	+34	81	113
<b>7</b>	+80	–6.6	+25	87	109

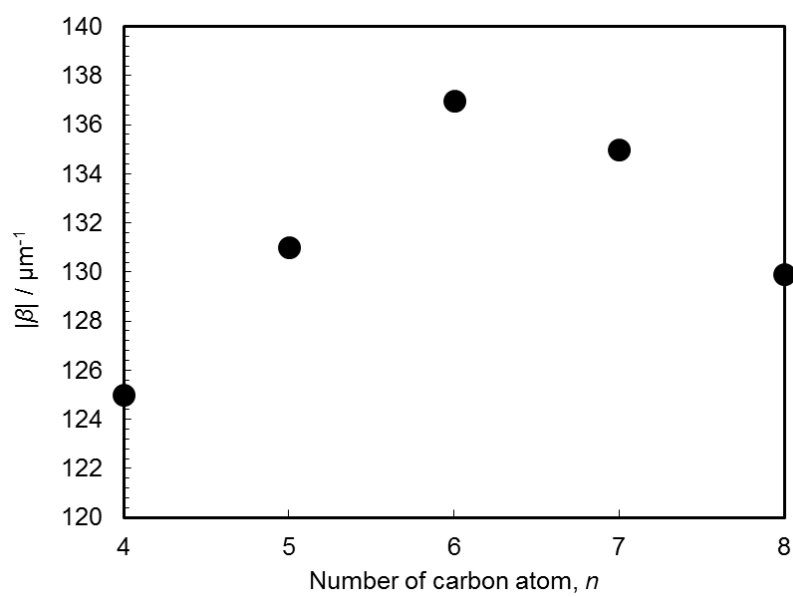
[a]  $|\Delta\beta| = |\beta_{\text{PSS400}} - \beta_{\text{initial}}|$ . [b] Percentage change in  $\beta$ .

**Table 3-2.** Temperature dependence of HTP ( $\beta_{TD}$ ) for open- and closed-type chiral dopants.

Chiral dopants	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$\beta_{TD}$ (% $K^{-1}$ )	0.32	0.27	0.37	0.46	0.47	0.77	0.97



**Fig. 3-8** Temperature dependence of HTP for (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5**, (f) **6** and (g) **7**/LC (0.5 wt%) between 25 and 55 °C.



**Fig. 3-9** Relationship between  $|\text{HTP}|$  and number of carbon atoms number on the bridge part of **1–5** at 25 °C.



### 3-3-5 HTP の光制御

次に、キラル剤 **1-7** の光異性化に伴う HTP 変化と誘起 N\*相のらせん方向の変化を評価した。400 nm および 460 nm の光照射時、*trans-cis* 光異性化によって N\*のらせんピッチが変化する。このらせんピッチの変化を Cano 法により評価した。初期状態、光定常状態(400 nm)および光定常状態(460 nm)における HTP は式 (3-1)から算出し、各々の状態のらせん方向は接触法で評価した。得られた各キラル剤の初期状態、光定常状態(400 nm)および光定常状態(460 nm)における HTP を Table 3-1 に示す。接触法の結果は Fig. 3-10 に示す。Table 3-1 には、接触法で決定したらせん方向を上述した規定に従い、「+」および「-」の符号を表記している。初期状態では、閉環型キラル剤および開環型キラル剤の誘起する N\*のらせん方向は、各々左巻き(-)、右巻き(+)であった。0.5 wt% **1-5**/5CB:JC-1041XX = 1:1 が誘起する N\*相において、400 nm の光( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )を照射することで Cano ラインがかなり広がった。400 nm 光照射 5 分以内に光定常状態(400 nm)に達し、Cano ラインの広がり一定になった。また、化合物 **1-5** に関して、架橋アルキルスペーサーの炭素数が増大するにつれ、光定常状態(400 nm)における HTP の大きさは初期状態に比べ減少した。これは、アゾベンゼン部位の *trans* から *cis* への光異性化によりビナフチル骨格とアゾベンゼン部位の平面性あるいは直線性が崩壊し、その結果、直接キラル伝搬に寄与する部位がビナフチル骨格だけとなったことが原因であると考えられる。一方、これに続く 460 nm の光( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )を照射することで、5 分以内に光定常状態(460 nm)に達し N\*相のらせんピッチが短くなった。これは、*trans-cis* 光異性化によりキラル剤の構造が概ね復元したことを示唆している。さらに、化合物 **1-5** の光定常状態(460 nm)における HTP の復元率( $|\text{HTP}_{\text{PSS460}}/\text{HTP}_{\text{initial}}|$ )を評価したところ、キラル剤の番号順にそれぞれ $|\text{HTP}_{\text{PSS460}}/\text{HTP}_{\text{initial}}| = 91, 82, 80, 76, 74\%$ であることが分かった。

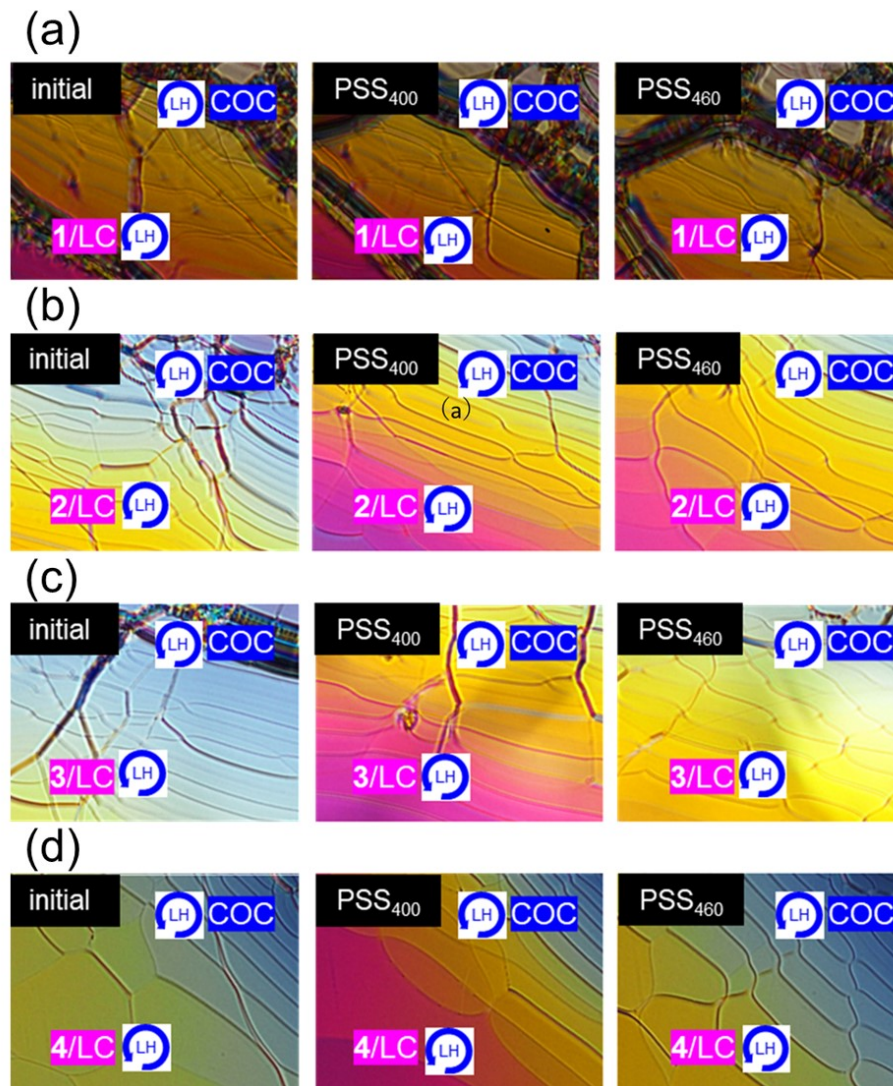
化合物 **1-5** により誘起 N\*相に関して、400 nm および 460 nm 光照射のいずれにおいてもらせん方向は左巻きのままで変化しなかった。これは、400 nm および 460 nm 光照射下では閉環型キラル剤の構造は変化するが、キラル剤の架橋アルキルスペーサーによって不斉軸周りの回転が強く抑制されているため、双方の光定常状態(400 nm、460 nm)におけるコンフォメーションはいずれも *cisoid* に制限されていることを示唆している。

一方で、化合物 **6-7** に関しても同様に実験を行った。結果を Fig 3-11 に示す。400 nm 光照射によるアゾベンゼン部位の *trans-cis* 光異性化に伴って、誘起 N\*相のらせんピッチ伸長し、HTP が減少した。400 nm 光照射下の偏光顕微鏡観察において、Cano ライン間の距離が閉環型 **1-5** よりも著しく伸長し、Cano ラインが消失、暗視野が確認できた。さらに 400 nm 光を照射することで、再び複屈折が生じ Cano ラインが認められた。光定常状態(400 nm)は 5 分以内に達成した。興味深いことに、光定常状態(400 nm)における化合物 **6-7** のらせん方向は、初期状態のそれとは真逆であることが分かった。これは、化合物 **6-7** は初期状態では *transoid* コンフォメーションをとるが、光異性化後には *cisoid* コンフォメーションをとっていることを示唆する。また、化合物 **6-7** の初期状態における *transoid* コンフォメーションは比較的大きな HTP を示した。しかしながら、光異性化後は化合物 **6-7** の HTP は減少した。これは、光異性化後の *cisoid* コンフォメーションが二面角約 90°の *quasi-orthogonal* 構造をとっていることが原因である可能性が示唆される。[43] 460 nm 光照射において、誘起 N\*相のらせんピッチおよびらせん方向は、5 分以内に初期状態のそれらに近づいた。化合物 **6-7** の光定常状態(460 nm)における HTP の復元率 $|\text{HTP}_{\text{PSS460}}/\text{HTP}_{\text{PSS400}}|$ はそれぞれ 47、32%であった。予測した通り、開環型ビナフチルキラル剤は光異性化前後で誘起されたらせん構造を制御することができた。

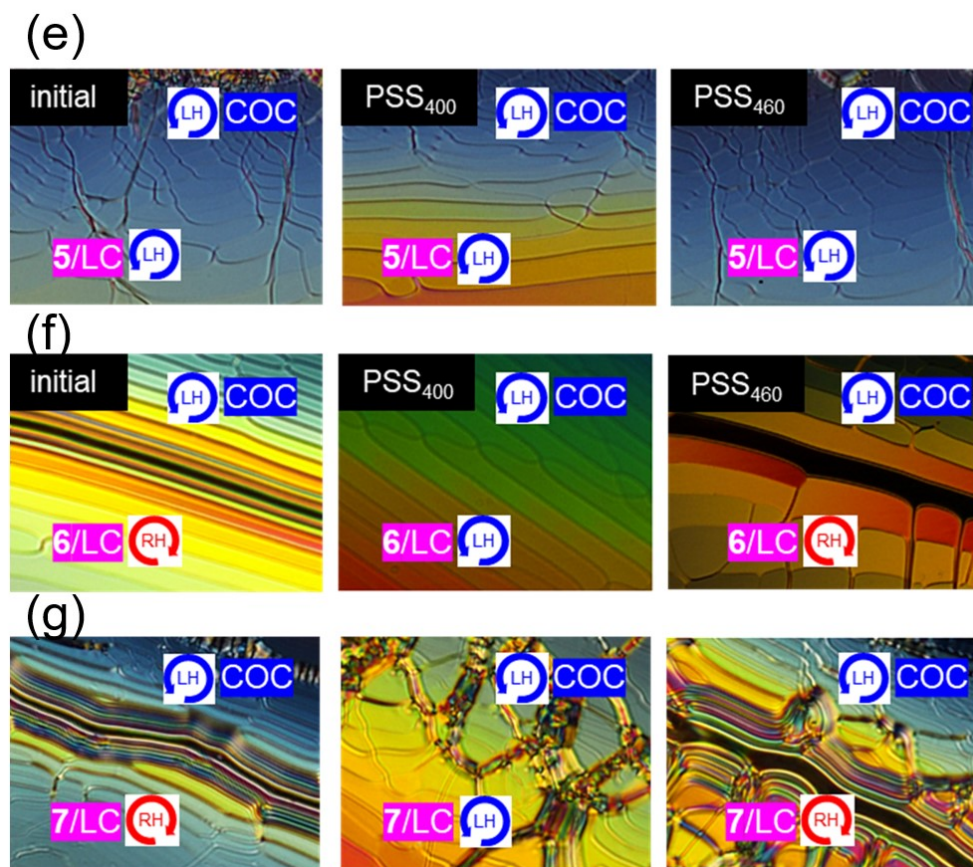
初期状態と光定常状態(400 nm)の HTP の変化量 ( $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}| / \%$ )を光異性化前後での HTP の差( $\Delta\beta$ )を初期状態の HTP ( $\beta_{\text{initial}}$ )で除することで算出した。化合物 **1-5** において、化合物 **1** はもっとも低い 30%の $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ を示した。初期状態では最も大きな HTP を示した化合物 **3** は 43%の $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ を示し、化合物 **5** は最も大きな 59%の $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ を示した。 $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ の値は、閉環型キラル剤の架橋アルキルスぺーサーの長さが長くなるにつれ、増加した。これは化合物 **1** の短い架橋アルキルスぺーサーが歪んだ構造においては大きな構造変化をとることができないことが原因であると考えられる。したがって、化合物 **1** は他の化合物 **2-5** に比べて、構造的によりリジッドであり尚且つコンフォメーション的により制限されており、最も低い $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ 値を示す。一方、架橋アルキルスぺーサーの長さが比較的長い化合物 **5** に関しては、架橋アルキルスぺーサーはよりフレキシブルであるため、光異性化中にその構造を大きく変化することができる。その結果、大きな $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ 値を示す。化合物 **6-7** の $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ 値はそれぞれ 113、109%であった。100%を超える $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ 値は、らせん方向が反転していることを意味している。これらの場合、*trans* から *cis* アゾ異性体の光異性化により、誘起 N\* 相のらせん方向が反転したが、光定常状態(400 nm)における誘起らせんピッチは初期状態よりも長かった。したがって、化合物 **6-7** は過渡的な N 相を経由して HTP の符号を反転できる。しかしながら、光定常状態(400 nm)における $|\text{HTP}|$ は初期状態よりも小さくなった。

まとめると、架橋アルキルスぺーサーをもつ化合物 **3-5** は、60 以上の大きな $|\Delta\text{HTP}|$ および 40 以上の大きな $|\Delta\text{HTP}/\text{HTP}|$ を示し、宿主液晶に誘起されたキラリティーを光刺激で大きく可変、制御できることが分かった。一方で、化合物 **6-7** は 80 以上の $|\Delta\text{HTP}|$ と 100 以上の $|\Delta\text{HTP}/\text{HTP}|$ を示し、誘起らせん方向を光刺激で可逆的に逆転、制御できることが分かった。

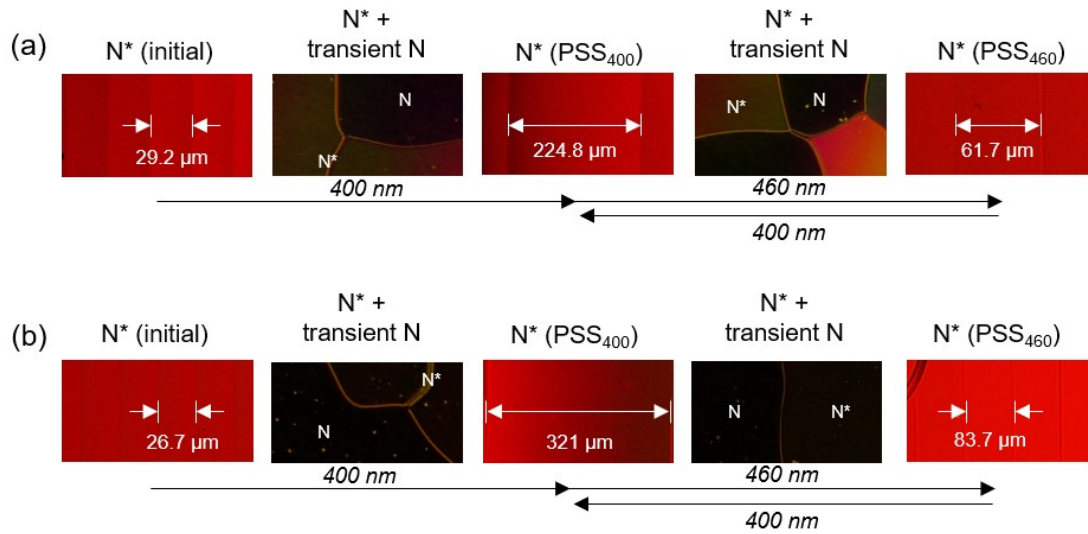
最後に化合物 **1-7** の光疲労特性を評価した。結果を Fig. 3-12 に示す。400 nm および 460 nm の反復光照射を 5 回行ったところ、いずれの化合物も光疲労は認められず光に対して安定であることが分かった。



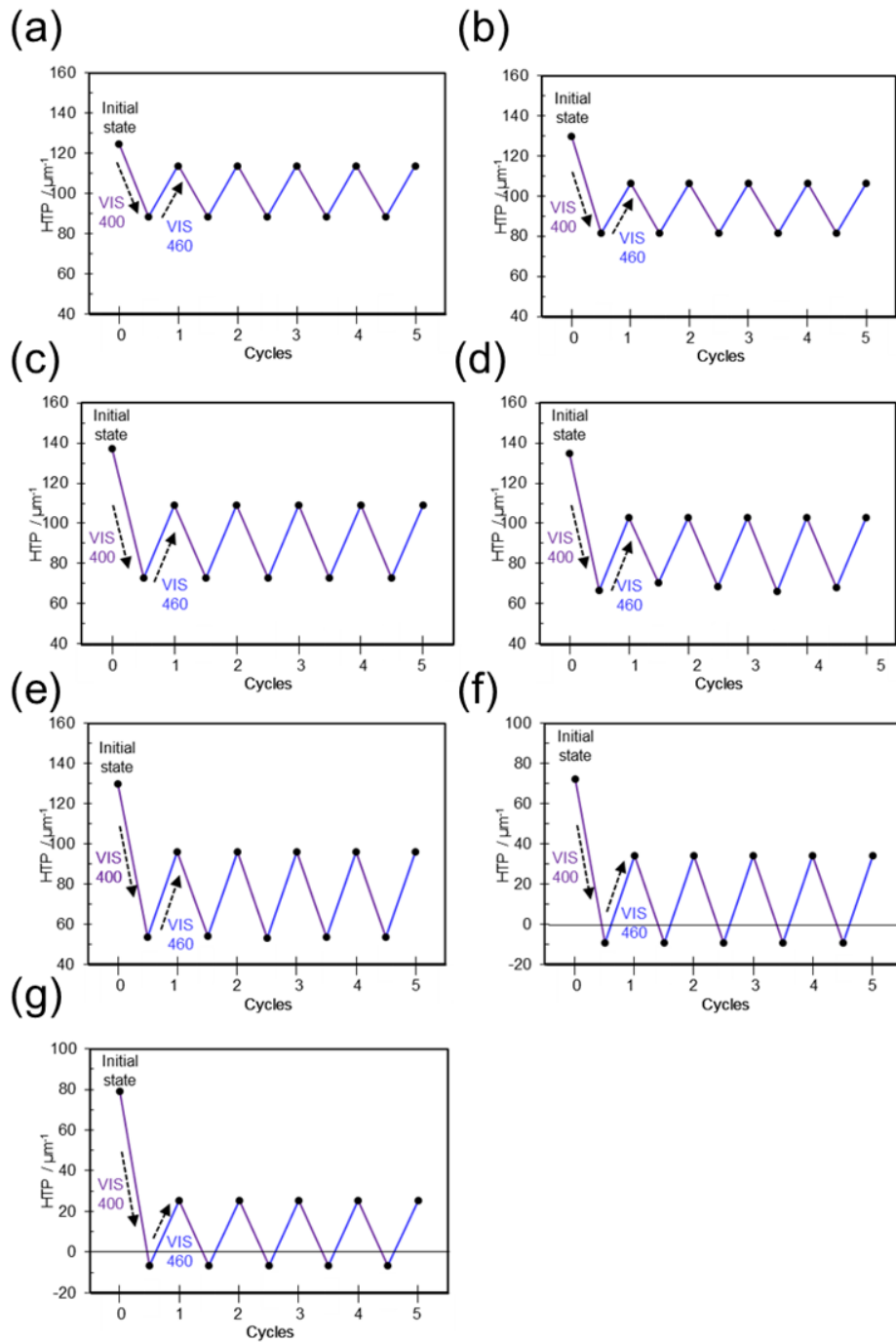
**Fig. 3-10** Contact method: POM images of (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7 in their nematic host, 5CB:JC-1041XX = 1:1 (wt. ratio) in a Cano wedge cell (40 °C) at different state. Left: initial state, middle: PSS400 state, right: PSS460 state. COC denotes cholesteryl oleyl carbonate, which is left-handed (LH) N\*LC. Closed-type series 1–5 in LC showed continuous pattern in the initial, PSS400 and PSS460 state. For open-type series 6, 7, discontinuous pattern was observed in the initial and PSS460 state while continuous pattern appeared in the PSS400 state.



**Fig. 3-10 (Continued)** Contact method: POM images of (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6 and (g) 7 in their nematic host, 5CB:JC-1041XX = 1:1 (wt. ratio) in a Cano wedge cell (40 °C) at different state. Left: initial state, middle: PSS400 state, right: PSS460 state. COC denotes cholesteryl oleyl carbonate, which is left-handed (LH) N\*LC. Closed-type series 1–5 in LC showed continuous pattern in the initial, PSS400 and PSS460 state. For open-type series 6, 7, discontinuous pattern was observed in the initial and PSS460 state while continuous pattern appeared in the PSS400 state.



**Fig. 3-11** Photocontrol of helical pitch: POM images of 3.0 wt% (a) 6/LC and (b) 7/LC in a Cano wedge cell at 25 °C before and after photoreaction of the chiral dopants. All images (except for biphasic between  $N^*$ -transient N biphasic) were captured by passing light from a halogen lamp through a sharp-cut filter (transmittance wavelength band: > 580 nm). The evolution of a helical pitch with reversible helical sense inversion of chiral nematic phase via a transient nematic phase was observed.



**Fig. 3-12** Light fatigue resistance of 0.5 wt% (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5**, (f) **6** and (g) **7** in their nematic host, 5CB:JC-1041XX = 1:1 (wt. ratio) tested by the HTP under alternating irradiation at 400 nm for 2 min ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) and at 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) for 5 min at ambient temperature.



### 3-3-6 可逆的キラリティー光制御

#### 3-3-6-1 選択反射バンドの光制御

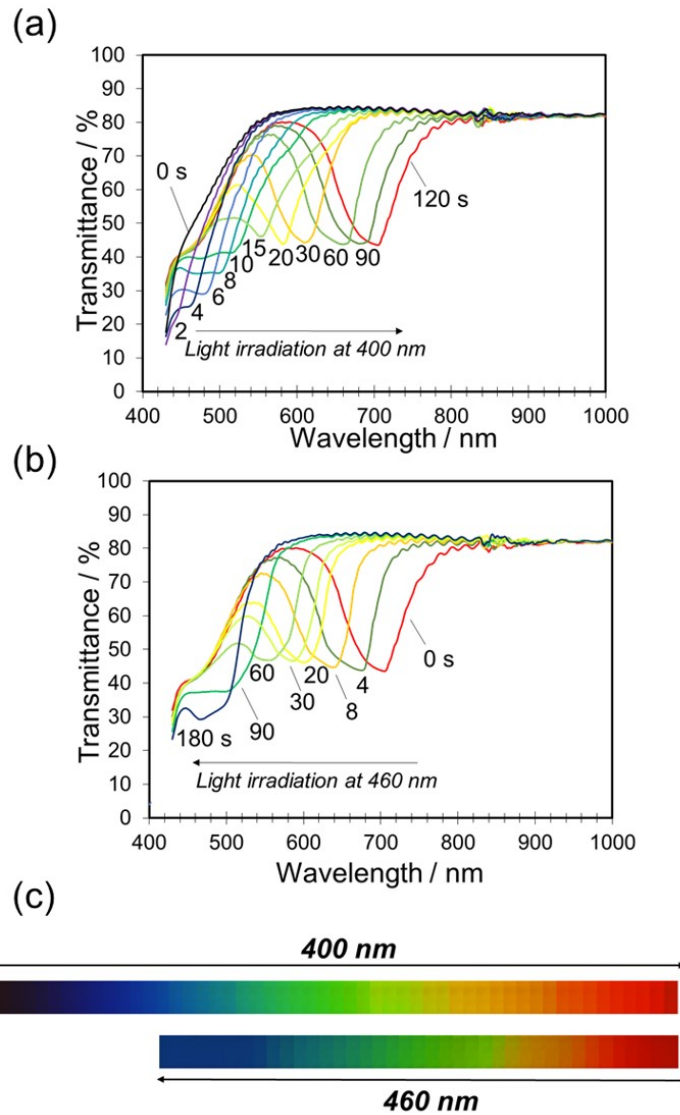
選択反射色の可逆的光制御を閉環型キラル剤ないし閉環型キラル剤をホスト液晶に混合した試料を用いて実証した。本実験に望ましい条件は、キラル剤が大きな初期 HTP、高い $|\Delta\beta/\beta_{\text{initial}}|$ 値あるいはらせん方向が反転できるというものである。この条件を満たすキラル剤として、化合物 **3** の閉環型キラル剤および化合物 **7** の閉環型キラル剤を採用した。各種キラル剤とホスト液晶 (5CB:JC-1041XX = 1:1) を混合した試料をポリイミド配向膜が塗布されたラビングセル(セルギャップ: 10  $\mu\text{m}$ ) に注入した。選択反射色を光制御するために、まず、400 nm および 460 nm の光照射下(各種強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )における UV-Vis スペクトル変化を記録した。Fig. 3-13 に 3.3 wt% **3**/5CB:JC-1041XX = 1:1 および 7.0 wt% **7**/5CB:JC-1041XX = 1:1 のバンドノッチ変化(選択反射バンド変化)を示す。

**3**/LC は初期状態では選択反射バンドが認められなかった。これは、初期状態では 400 nm 以下の波長領域に反射バンドがあり、ポリイミド配向膜の共役した芳香族部位に起因する吸収帯と重複するため測定できなかったと考えられる。400 nm 光(強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )を 120 秒照射したところ、選択反射バンドは光定常状態(400 nm)に達するまで長波長側にシフトした(Fig. 3-13a)。この過程において、選択反射バンドは紫色に対応する選択反射バンドから赤色に対応する選択反射バンド( $\lambda_0 \sim 700 \text{ nm}$ )に変化した。続く 460 nm 光(強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )を 180 秒照射したところ、選択反射バンドは光定常状態(460 nm)に達するまで短波長側にシフトし、選択反射バンドは赤色反射バンドから青色反射バンド( $\lambda_0 \sim 450 \text{ nm}$ )に変化した(Fig. 3-13b)。400 nm および 460 nm 光照射時における試料の選択反射色変化は偏光顕微鏡で観察した。1.0  $\text{mW/cm}^2$  の弱い強度光でも選択反射色を可視光領域の全域に亘って可逆的に制御することができた(Fig. 3-13c)。

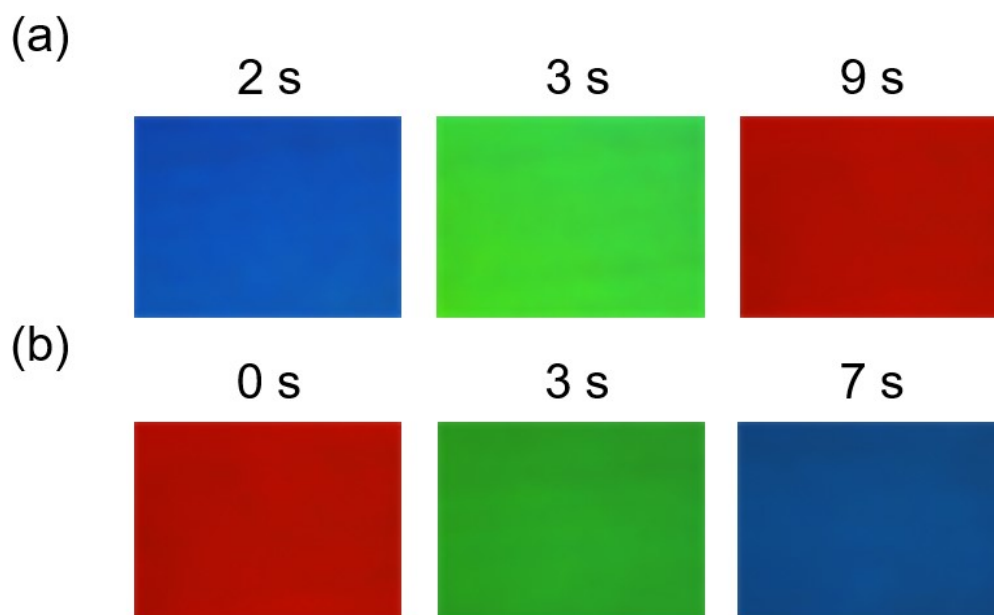
また、照射強度が強いLED光を用いて可視光波長領域の選択反射色、特にRGB色を迅速に光制御することを試みた。用いたLED光の波長は405 nm (強度:  $I = 7.9 \text{ mW/cm}^2$ )および470 nm (強度:  $I = 7.9 \text{ mW/cm}^2$ )であった。405 nmのLED光を照射したところ、2秒後に紫色の反射色が青色の反射色に変化した。3秒後には緑反射色に変化し、最終的に9秒間の照射で赤反射色に変化した(Fig. 3-14a)。続いて470 nmのLED光を照射したところ、3秒後、7秒後にそれぞれ赤反射色が緑、青反射色に変化した(Fig. 3-14b)。いずれの光照射過程においても迅速にRGB選択反射色を光制御することができた。注目すべきことは、ホスト液晶に対してわずか3.3 wt%のキラル剤**3**を添加するだけで数秒以内にRGB選択反射色を達成できたことである。添加量を少なくすることで反射色の劣化やコントラストの減少を抑えることができることも少量添加が可能であることに優位性を付与する。さらに、本実験の結果は、従来の電場応答型のRGB選択反射制御と比べて反射強度や反射幅の伸展の恐れもないことが明らかになった。

続いて、7/LCに関して同実験を行った。試料濃度は7 wt%とした。この試料も**3**/LCと同様に初期状態でポリイミド配向膜自身の吸収帯の影響により、選択反射バンドが認められなかった。7 wt% 7/LCに400 nm光(強度:  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ )を90秒照射したところ、選択反射バンドは光長波長側にシフトし、紫色に対応する選択反射バンドが赤色に対応する選択反射バンド( $\lambda_0 \sim 750 \text{ nm}$ )に変化した(Fig. 3-15a)。さらに400 nm光を照射すると、選択反射バンドは近赤外領域(NIR、波長領域:  $\sim 1000 \text{ nm}$ )にまでシフトした。合計250秒の400 nm光照射により、選択反射バンドは、波長領域2400 nm以上の短波赤外領域(SWIR)にまでシフトした。残念ながら、本研究で用いた実験装置では波長領域2400 nm以上の選択反射バンドを検知することが出来なかった。Fig. 3-15aが示す通り、NIRおよびSWIR波長領域の選択反射バンドは長波長側にシフトするにつれ、バンド強度が

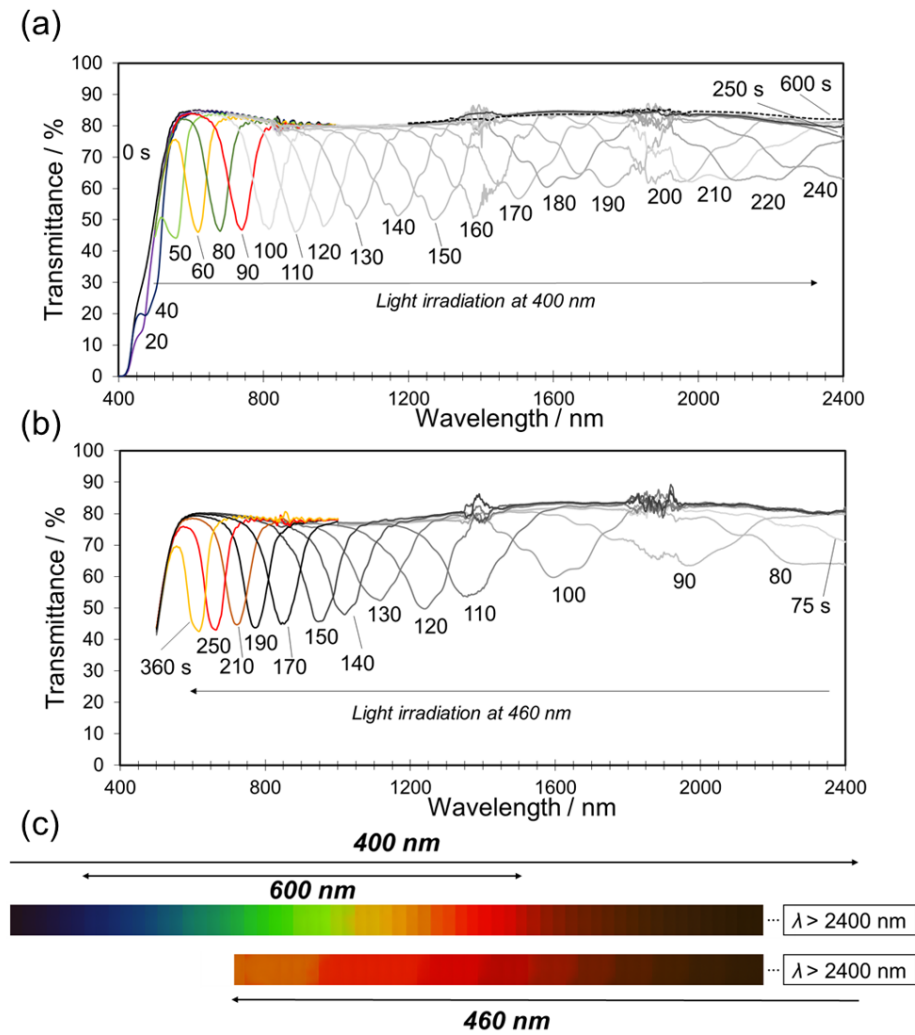
減少し、バンド幅が伸長した。この現象は厚いセルを用いることで解消できることが報告されている。[5] 続く 460 nm 光を 360 秒照射することで、オーバーレンジしていた選択反射バンドが SWIR、NIR 波長領域を経て再び可視光領域にまでシフトした(Fig. 3-15b)。光定常状態(460 nm)における選択反射バンドの波長は 620 nm であった。この過程における光定常状態(460 nm)では青色に対応する選択反射バンドまで復元できなかつた。しかしながら、光定常状態(400 nm)に達する前、すなわち選択反射バンドが赤色光の波長に達した状態で 600 nm (強度:  $I = 6.0 \text{ mW/cm}^2$ )を照射すると、光定常状態(600 nm)時に赤色選択反射バンドが青色選択反射バンドに変化した(Fig. 3-15b)。



**Fig. 3-13** Phototuning of selective reflection spectra of closed- -type chiral dopants in host LCs in a planar cell (cell gap: 10 mm) at room temperature under visible light irradiation at 400 nm (upper) and at 460 nm (bottom). The cell was injected with 3/LC (3.3 wt%) and irradiated at  $\lambda = 400$  (a) and 460 nm (b). All spectra curves were smoothed by using an adjacent averaging method (Origin Pro 8). c) Reversible variable color changes for 7/LC (7.0 wt%) in a planar cell (cell gap: 10 mm) under irradiation at  $\lambda = 400$  and 460 nm ( $I_{400} = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{600} = 6.0 \text{ mW/cm}^2$ ) at different times (1–2 s intervals).



**Fig. 3-14** Reversible dynamic changes in blue, green, and red reflections induced by 3/LC (3.3 wt%) in a planar cell (cell gap: 10 mm) under LED light irradiation at a)  $\lambda = 405$  nm ( $I = 7.9$  mW/cm<sup>2</sup>) and b)  $\lambda = 470$  nm ( $I = 7.9$  mW/cm<sup>2</sup>) at different times. All images were taken by using a POM in reflection mode.



**Fig. 3-15** Phototuning of selective reflection spectra of open-type chiral dopants in host LCs in a planar cell (cell gap: 10 mm) at room temperature under visible light irradiation at 400 nm (upper) and at 460 nm (bottom). The cell was injected with 7/LC (7.0 wt%) and irradiated at  $\lambda = 400$  (a) and 460 nm (b). The black dotted line is the spectrum after irradiation at  $\lambda = 400$  nm for 600 s (after 600 s, the helical inversion of the induced  $N^*$  was complete). All spectra curves were smoothed by using an adjacent averaging method (Origin Pro 8). c) Reversible variable color changes for 7/LC (7.0 wt%) in a planar cell (cell gap: 10 mm) under irradiation at  $\lambda = 400$  and 460 nm ( $I_{400} = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{600} = 6.0 \text{ mW/cm}^2$ ) at different times (1–2 s intervals).

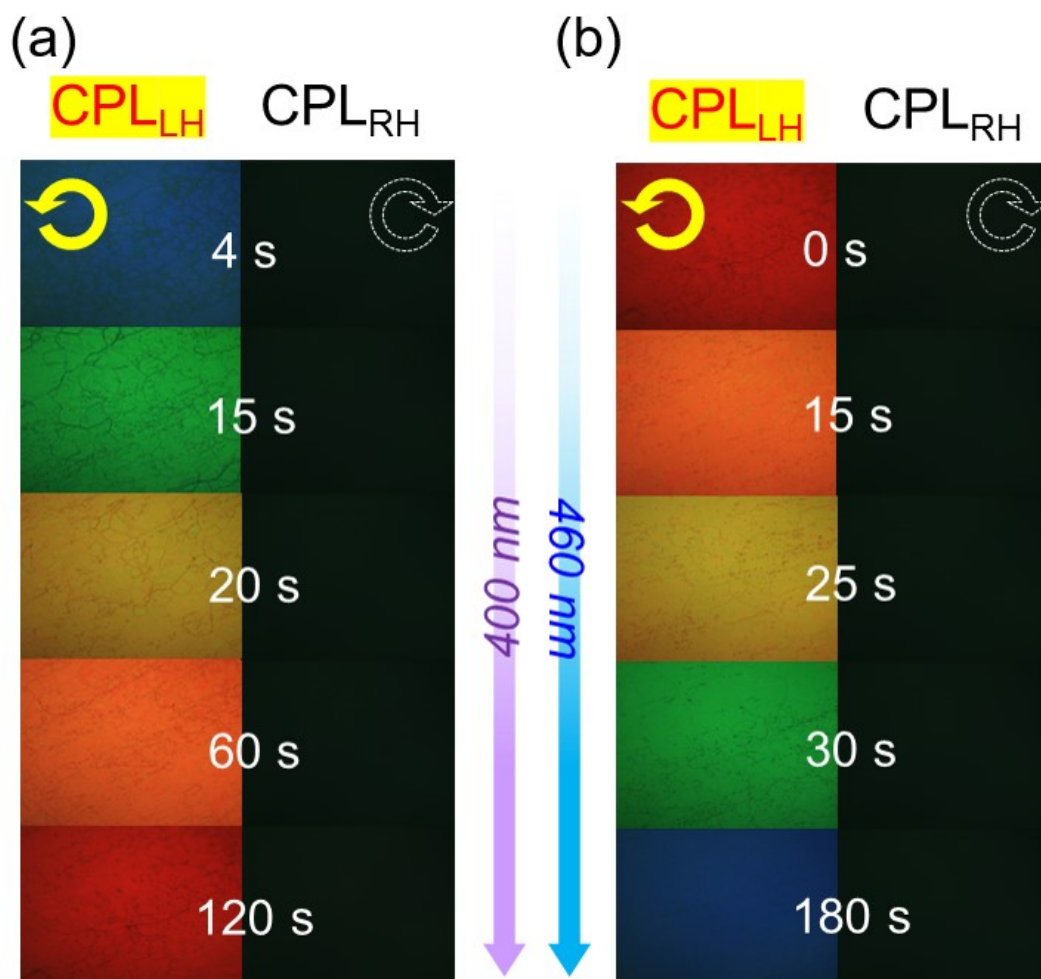
### 3-3-6-2 円偏光選択反射の光制御

3-3-5でも述べたように、化合物**3**が誘起するN\*相は左巻きのらせん構造を持ち、この誘起N\*に関しては、らせんピッチを可逆的に光制御することができ、またそれに伴い可視光領域における選択反射色を可変することができた。したがって、**3**/LCは、可視光領域全域において左円偏光CPL<sub>LH</sub>をもつ選択反射色を潜在的に光制御することができ得る。選択反射色の円偏光掌性を評価するために、左円偏光および右円偏光フィルムを装備した偏光顕微鏡を用いた偏光顕微鏡観察を行った。Fig. 3-16a および Fig. 3-16b は各々400 nm、460 nm 光照射時における3.3 wt% **3**/LCの選択反射色変化を示す。Fig. 3-16a および Fig. 3-16bの左右の図は、左円偏光および右円偏光フィルムを通した光学組織像(選択反射色)である。400 nm および 460 nm 光照射中、左円偏光フィルムを通した選択反射色に関して色調変化を観察することができ、左円偏光フィルムを通した選択反射色は常に黒色に観察された。これは、化合物**3**によって誘起されたN\*相が左円偏光(CPL<sub>LH</sub>)をもっていることを示唆している。すなわち、選択反射円偏光の掌性は、誘起N\*相のらせん方向と一致することも同意に理解される。

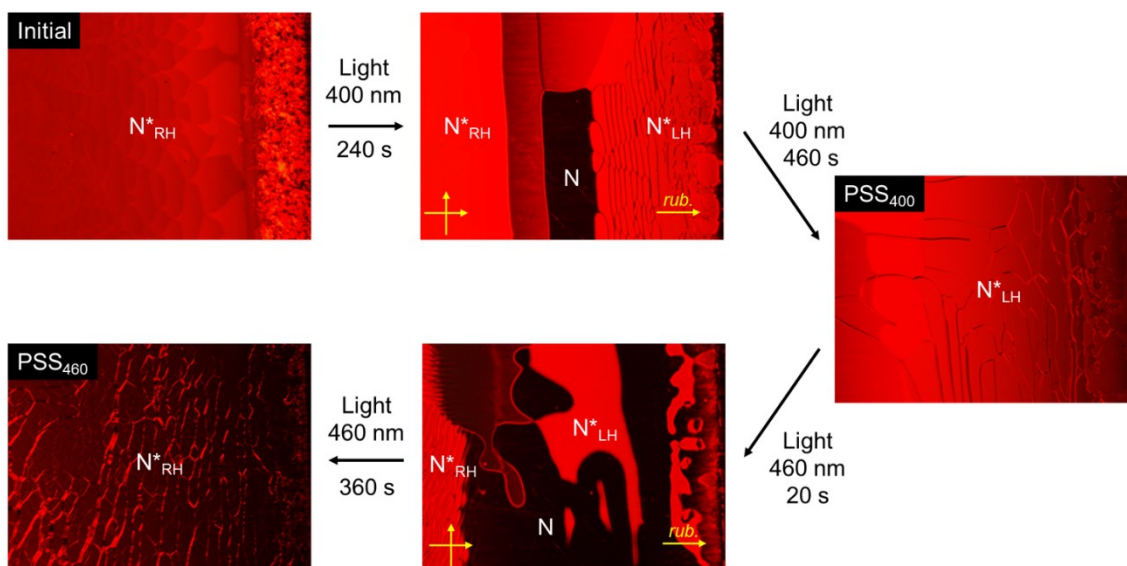
化合物**7**は誘起N\*相のらせん方向を可逆的に可変できることを3-3-5で述べた。したがって、**7**/LCは、*trans-cis* 光異性化を通じて円偏光の掌性も可変できることが期待される。これを評価する前にまず、誘起N\*相のらせん方向が完全に反転する光照射時間を評価するために、7 wt% **7**/LCの光照射中における偏光顕微鏡観察を行った。結果をFig. 3-17に示す。400 nm 光を460秒間照射することで、過渡N相を経由して右巻きのらせん方向をもつN\*相が左巻きのらせん方向をもつN\*相に完全に変換された。また、Fig. 3-15にも示した通り、400 nm 光を長時間照射することで誘起N\*相のらせんピッチはNIRあるいはSWIR波長領域にまで伸長する。したがって、**7**/LCの誘起N\*相のキラリティーを光制御した

場合、NIR あるいは SWIR 波長領域において対応するらせん方向が反転することが期待される。最後に、可視光波長領域全域における 7 wt% **7**/LC の誘起 N\* 相の選択反射色の円偏光掌性を評価した。3.3 wt% **3**/LC を用いた実験と同様に差円偏光および右円偏光フィルムを装備した偏光顕微鏡観察を行った。ただし、ここでは 460 nm 光の代わりに 600 nm 光(強度:  $I = 6.0 \text{ mW/cm}^2$ )を用いた。400 nm および 600 nm 光照射時における 7 wt% **7**/LC の選択反射色変化を Fig. 3-18a、Fig. 3-18b に示す。400 nm および 600 nm 光照射中、左円偏光フィルムを通した選択反射色は常に黒色であったが、右円偏光フィルムを通した選択反射色には色調変化が認められた。これは **3**/LC の結果とは真逆の挙動であり、**7** の誘起 N\* 相が右円偏光(CPL<sub>RH</sub>)をもっていることを示唆している。

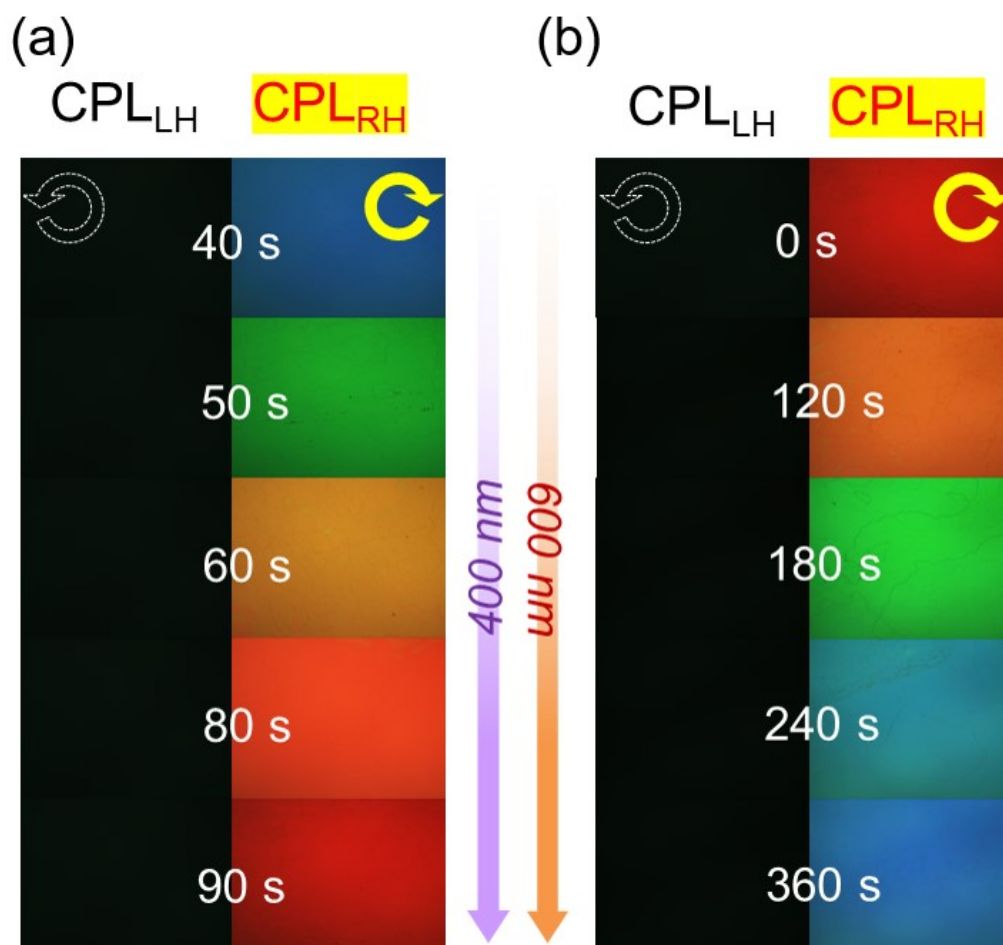




**Fig. 3-16** Reversible variable color changes for **3/LC** (3.3 wt%) in a planar cell (cell gap: 10 mm) under irradiation at  $\lambda = 400$  and 460 nm ( $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ). All images were captured by using a POM in reflection mode. The CPL handedness of the reflection colors was assigned by using left- and right-handed CPL films in the POM observations.  $N^*_{\text{LH}}$  and  $N^*_{\text{RH}}$  denote left- and right-handed  $N^*$  phases, respectively. System **3/LC** (3.3 wt%) displays reversible wide-ranging color changes across the RGB-reflection region of the left-handed CPL ( $\text{CPL}_{\text{LH}}$ ). Photocontrol of selective reflections of a, b)  $\text{CPL}_{\text{LH}}$  over the entire visible region under irradiation alternated between  $\lambda = 400/460$  nm light, respectively ( $\lambda = 400, 460 \text{ nm}$ :  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ).



**Fig. 3-17** POM images of 7/ LC (7.0 wt%) in a Cano wedge cell at 25 °C before and after photoreaction of the chiral dopants. All images were observed using light from a halogen lamp through a sharp-cut filter (transmittance wavelength band: > 580 nm). The texture changes with reversible helical sense inversion of chiral nematic phase via a transient nematic phase was observed.  $N^*_{RH}$  and  $N^*_{LH}$  means  $N^*$  with right- and left-handedness, respectively.  $PSS_{400}$  and  $PSS_{460}$  were achieved at 460 and 360 s, respectively.



**Fig. 3-18** Reversible variable color changes for 7/LC (7.0 wt%) in a planar cell (cell gap: 10 mm) under irradiation at  $\lambda = 400$  and  $460$  nm ( $I_{400} = 1.0$  mW/cm<sup>2</sup>,  $I_{600} = 6.0$  mW/cm<sup>2</sup>). All images were captured by using a POM in reflection mode. The CPL handedness of the reflection colors was assigned by using left- and right-handed CPL films in the POM observations. N\*<sub>LH</sub> and N\*<sub>RH</sub> denote left- and right-handed N\* phases, respectively. 7/LC (7.0 wt%) showed reversible phototuning of the reflection colors across the RGB-reflection region of the right-handed CPL (CPL<sub>RH</sub>). Photocontrol of selective reflections of a, b) CPL<sub>RH</sub> over the entire visible region under irradiation alternated between  $\lambda = 400/600$  nm light, respectively ( $\lambda = 400$ ;  $\lambda = 600$  nm:  $I = 6.0$  mW/cm<sup>2</sup>).

### 3-3-7 結論

2種類の光応答性キラル剤の分子設計および合成を行った。キラル源であるビナフチル骨格に連結したアルキル鎖が架橋状である閉環体 (**1-5**) とそうでない開環体 (**6, 7**) は、有機溶媒中および液晶中で高速かつ高い光応答性機能を示した。初期状態では、閉環体誘導体は溶液中、液晶中ともに *cisoid* コンフォメーションをとり、開環体は溶液中で、*transoid*、液晶中で *cisoid* コンフォメーションをとることが分かった。ホスト液晶中における閉環体キラル剤 (**1-5**) は、初期状態で高い HTP を示し、さらに光反応前後において同一符号の HTP 変化を示した。 $\beta_{\text{initial}}$  は、閉環体キラル剤 **3** がもっとも高かった。ホスト液晶中における開環体キラル剤 (**6, 7**) に関しても同様に N\*相の超構造を光スイッチングすることができた。閉環体キラル剤 **3** と開環体キラル剤 **7** に関しては、双方のキラル剤によって誘起した N\*相の超構造は光反応により、その構造を大きく変化させることができ、その結果、閉環体キラル剤 **3** は可視光領域、開環体キラル剤 **7** は可視光領域から近赤外領域まで幅広いスペクトル変化に伴う多彩な反射色変化ができることを実証した。また、この光による多彩な反射色変化は、キラル剤の低濃度添加で実現でき、左円偏光、右円偏光をもつ多彩な色調変化を光で制御できることを実証した。さらに、閉環体キラル剤 **3** は数秒たらずで RGB 反射色を光変調できることが分かった。一方、開環体キラル剤 **7** は近赤外領域において反射色の円偏光方向を逆転できることが明らかになった。したがって、閉環体および開環体キラル剤はカラー情報技術に貢献できると期待でき、また最先端の次世代応用技術に対する新たな眺望を開くであろう。

## 3-4 参考文献

- [1] H. S. Kitzerow, C. Bahr, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, New York, 2001, Chapter 1.
- [2] A. Y. Bobrovsky, V. P. Shibaev, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 367–372.
- [3] R. A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 61–70.
- [4] Q. Li, L. Green, N. Venkataraman, I. Shiyonovskaya, A. Khan, A. Urbas, J. W. Doane, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12908–12909.
- [5] T. J. White, R. L. Bricker, L. V. Natarajan, N. V. Tabiryan, Q. Li, T. J. Bunning, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3484–3488.
- [6] M. Mathews, R. S. Zola, S. Hurley, D.-K. Yang, T. J. White, T. J. Bunning, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18361–18366.
- [7] R. Thomas, Y. Yoshida, T. Akasaka, N. Tamaoki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12337–12348.
- [8] Y. Wang, A. Urbas, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3342–3345.
- [9] Y. Li, A. Urbas, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9573–9576.
- [10] L. Wang, H. Dong, Y. Li, C. Xue, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4480–4483.
- [11] J. Fan, Y. Li, H. K. Bisoyi, R. S. Zola, D. Yang, T. J. Bunning, D. A. Weitz, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2160–2164; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2188–2192.
- [12] Z. Zheng, Y. Li, H. K. Bisoyi, L. Wang, T. J. Bunning, Q. Li, *Nature* **2016**, *531*, 352–356.
- [13] L. Wang, Q. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 10–28.

- [14] X. Chen, L. Wang, Y. Chen, C. Li, G. Hou, X. Liu, X. Zhang, W. He, H. Yang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 691–694.
- [15] G. Chen, L. Wang, Q. Wang, J. Sun, P. Song, X. Chen, X. Liu, S. Guan, X. Zhang, L. Wang, H. Yang, H. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 1380–1384.
- [16] L. Wang, H. Dong, Y. Li, R. Liu, Y.-F. Wang, H. K. Bisoyi, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2065–2069.
- [17] Y.-H. Lee, L. Wang, H. Yang, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2015**, 23, 22658–22666.
- [18] E. Montbach, N. Venkataraman, J. W. Doane, A. Khan, G. Magyar, I. Shiyonovskaya, T. Schneider, L. Green, Q. Li, *SID Dig. Tech. Pap.* **2008**, 39, 919–922.
- [19] N. Venkataraman, G. Magyar, E. Montbach, A. Khan, T. Schneider, J. W. Doane, L. Green, Q. Li, *J. Soc. Inf. Disp.* **2009**, 17, 869–873.
- [20] A. Bobrovsky, V. Shibaev, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 366–372.
- [21] Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue, Y. Shiozaki, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5498–5501.
- [22] J. Chen, S. M. Morris, T. D. Wilkinson, H. J. Coles, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 121118.
- [23] C. A. Bailey, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, M. M. Duning, R. L. Bricker, R. L. Sutherland, T. J. White, M. F. Durstock, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 013105.
- [24] T. J. White, R. L. Bricker, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, C. Bailey, L. Green, Q. Li, T. J. Bunning, *Opt. Commun.* **2010**, 283, 3434–3436.
- [25] N. Tamaoki, A. V. Purfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1102–1104.

- [26] Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1236–1242.
- [27] L. V. Natarajan, J. M. Wofford, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, H. Koerner, R. A. Vaia, T. J. Bunning, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 093107.
- [28] S. Furumi, N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 886–891.
- [29] L. Zhang, L. Wang, U. S. Hiremath, H. K. Bisoyi, G. G. Nair, C. V. Yelamaggad, A. M. Urbas, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700676.
- [30] S. M. Morris, P. J. M. Hands, S. Findeisen-Tandel, R. H. Cole, T. D. Wilkinson, H. J. Coles, *Opt. Express* **2008**, *16*, 18827.
- [31] M. Mitov, N. Dessaud, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 361–364.
- [32] N. A. Ha, Y. Ohtsuka, S. M.; Jeong, S. Nishimura, G. Suzuki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 43–47; Jeong, S. Nishimura, G. Suzuki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 43–47.
- [33] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladi, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7318–7321.
- [34] G. Gottarelli, G. P. Spada, R. Bartsch, G. Soll, R. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 589–592.
- [35] C. Rosini, I. Rosati, G. P. Spada, *Chirality* **1995**, *7*, 353–358.
- [36] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 397–399.
- [37] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 681–688.
- [38] S. F. Mason, R. H. Seal, D. R. Seal, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1671.
- [39] L. D. Bari, G. Pescitelli, P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7998–8004.
- [40] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914–931.
- [41] G. Heppke, F. Oestreicher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1978**, *41*, 245–249.
- [42] K. Kakisaka, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 624–

625.

[43] W. R. Busing, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4829–4836.

[44] I. Dierking, in *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[45] S. Pieraccini, G. Gottarelli, R. Labruto, S. Masiero, O. Pandoli, G. P. Spada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5632–5639.

[46] S. Pieraccini, S. Masiero, G. P. Spada, G. Gottarelli, *Chem. Commun.* **2003**, 598–599.

[47] F. Grandjean, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1921**, *172*, 71–74.

[48] R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1968**, *91*, 20–27.

[49] G. Heppke, F. Oestreicher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, *41*, 245–249.



第四章

閉環型光応答性軸不斉アゾキラル剤を用いたブルー相の  
キラリティー光制御およびレオロジー特性評価

---

#### 4-1 諸言

棒状液晶分子とキラル剤から構成されるキラル液晶は、フォトニクス分野において周期的に自己組織化したフォトニクス材料として機能する。そのようなキラル液晶は、1次元周期ないし3次元周期の自己組織化らせん超構造をもつ。1次元周期構造をもつ液晶はキラルネマチック (N\*) とよばれ、3次元周期構造をもつそれはブルー相 (BP) とよばれる。ブルー相は光の波長程度の格子サイズの3次元周期構造を有しており、選択 Bragg 反射をともなうユニークな3次元フォトニックバンドを示すため、魅力的な液晶材料として注目されている。

[1,2] 通常ブルー相は、極めてキラリティーの高いキラル液晶において、1次元フォトニックバンドをもつキラルネマチックと等方性液体の間の狭い温度 (約 3 °C) に発現し、高温側から BP III、BP II そして BP I に区分される。BP III は未だに構造が解明されていないが、局所的な立方格子をもつアモルファス相であるとされる。一方で、BP II と BP I は、各々単純立方格子、面心立方格子の3次元周期構造をもつ液晶相である。[3] 一般的にフォトニックバンドギャップは (選択反射光の中心波長  $\lambda_0$ )、キラル液晶超構造のらせんピッチ長  $p$  に直接関連しており、次の式で表すことができる。

$$m\lambda_0 = npc\cos\phi \quad (4.1)$$

ここで  $m$  は回折次数、 $n$  は液晶の入射光に対する平均屈折率、 $\phi$  は入射光の入射角である。一方で、無機フォトニック材料も周期的な誘電ナノ構造を有しているため、同様にフォトニックバンドギャップを有している。そのため、近年では、フォトニクス操作の潜在的応用に大きな注目を浴びている。これらの従来のフォトニクス結晶と比較して、ブルー相は3次元周期構造の超構造を有しているため、高い製造コストや複雑な製造プロセスの経路が不要、といった諸

問題なしに簡単に製造することができる。ブルー相はフォトニック結晶に対してフォトニクス液晶とよばれる。ブルー相がもつ柔らかさは、温度 [6-8]、電場 [9,10] あるいは光 [11-14] といった外場で簡単にキラリティーを可変することが可能である。したがって、ブルー相はフォトニックデバイスの分野において実用的かつ有用なソフトマテリアルとして着目されている。特に、光は簡単にその強度を可変できたり、焦点を合わせたりすることができるため、キラルネマチック相やブルー相といったキラル液晶のフォトニックバンドを遠隔的、空間的、テンポラリーに制御することができる。しかしながら、ブルー相の光学的なダイナミクスに関する論文の数はそれほど多くない。[11-14] 我々の知る限り、キラルネマチック相とブルー相の状態を外場でスイッチングする例は報告されていない。従って、キラル1次元—3次元構造の光学的なダイナミクス変化は基礎ならびに応用科学の観点から非常に興味深い対象である。

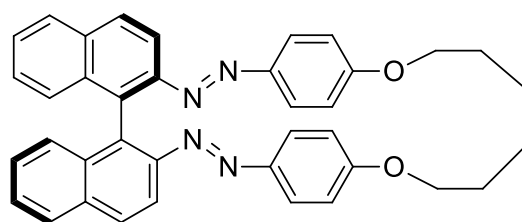
一方、1989年までブルー相の基礎特性に関する理論的、実験的研究がおこなわれ、[19,20] その研究の1つがブルー相のレオロジー特性であった。高分子安定化ブルー相 [21,22] や熱安定化ブルー相 [6] はブルー相の狭い発現温度領域を拡大させ、その結果、ブルー相材料の応用を可能とさせた。それにより、閉じ込め状態 [23-25]、電場印加時 [26-31]、ナノ粒子共存状態 [32,33]、ブルー相ドメイン成長 [34] といった様々な条件におけるブルー相挙動の研究が数多く報告された。この10年の間には、流体状態におけるブルー相のダイナミクスに関する論文も出版されている。その最初の論文は、Dupuis らによるポアゾイユ流体におけるブルー相レオロジーに関する評価で、それから Henrich らによって単純な流体に対するブルー相応答の最初のシミュレーションが行われた。それに加え、ブルー相に関するレオロジーの実験的評価が行われた。ここ最近の実験的レオロジー評価は、Sahoo らの BP I と BP II の異なるレオロジー応答(異

なる構造とディスクリネーションライン応答性の違いが原因) の評価である。

[37] ブルー相のダイナミックな弾性はキラルネマチック相とはかなり異なることが予測されるので、ブルー相とキラルネマチック相とのキラリティー変化に伴うレオロジー変化特性は興味を掻き立てられる。

本章では、光応答性キラル剤(本研究室で合成した閉環型ビナフチル (*R*)-**1** [38] で、本キラル剤は高い溶解性に加え、極めて大きなねじり力、大きなねじり力変化を示すため採用した。Fig. 4-1 に閉環型ビナフチル (*R*)-**1** の構造を示す。

) を宿主液晶 (5CB:JC-1041XX = 1:1) 添加して誘起したブルー相を光照射によってブルー相とキラルネマチック相を可変する研究について述べる。光キラリティースイッチング実験は、ブルー相発現温領域の低温側、中温側、高温側の 3 か所で行い、光スイッチング挙動と初期ブルー相温度の相関を評価した。また、同様に閉環型ビナフチル (*R*)-**1** を用いて、誘起ブルー相とキラルネマチック相のキラリティー変化に伴うレオロジー特性変化についてデモンストレーションした。



(R)-1

**Fig. 4-1** Chemical structures of closed-ring type binaphthyl chiral dopants bearing two azobenzene moieties bridged with, (R)-1.

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料

キラル剤(*R*)-**1** は本研究室で合成したものをを用いた。JC-1040XX および 5CB は JNC 石油化学から供給して頂いたものをを用いた。

### 4-2-2 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察は ECLIPSE E600 POL optical microscope を用いて行った。10  $\mu\text{m}$  サンドイッチセル (EHC) に注入した 6wt% (*R*)-**1**/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) 試料をホットステージ(Linkam、LTS-E350)上に載せ、コントローラー(Linkam、10013L)で温度を制御した。液晶相のテクスチャーは透過モードで撮影し、選択反射色は反射モードで撮影した。

### 4-2-3 選択反射スペクトル測定

試料 6wt% (*R*)-**1**/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) を 10  $\mu\text{m}$  サンドイッチセル (EHC) に注入し、任意の温度下、UV-Vis micro-spectrometer (JASCO MSV-350) を用いて選択反射スペクトルを記録した。

### 4-2-4 可逆的キラリティー光制御

試料 6wt% (*R*)-**1**/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) を 10  $\mu\text{m}$  サンドイッチセル (EHC) に注入し、任意の温度下、バンドパスフィルター (400 nm、460 nm、朝日分光) を通した光照射 (300W キセノンランプ、朝日分光) によって試料のキラリティー光制御を行った。400 nm および 460 nm の光強度はいずれも 1.40  $\text{mW cm}^{-2}$  で行った。

#### 4-2-5 レオロジー特性評価

試料 6wt% (R)-1/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1)、約 150 mg をレオメーター (Modular Compact Rheometer, MCR 302, Anton Paar Ltd.) に装着した石英プレート上に載せ、これを同装置に装着したコーンプレート (CP25-1, angle:  $\sim 1^\circ$ ; diameter:  $\sim 25$  mm, Anton Paar Ltd.) に挟んでレオロジー特性を評価した。全ての実験は、等方相からの冷却過程 (走査速度:  $0.1 \text{ K min}^{-1}$ ) あるいは任意の温度において測定した。

#### 4-2-6 可逆的キラリティー光制御に伴うレオロジー特性評価

試料 6wt% (R)-1/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1)、約 150 mg をレオメーター (Modular Compact Rheometer, MCR 302, Anton Paar Ltd.) に装着した石英プレート上に載せ、これを同装置に装着したコーンプレート (CP25-1, angle:  $\sim 1^\circ$ ; diameter:  $\sim 25$  mm, Anton Paar Ltd.) に挟み、光照射 (LED 光源: LEDH60-01、ヘッド: LEDH60-405/405 nm & LEDH60-470/470 nm、浜松フォトニクス) 中におけるレオロジー特性を用いて評価した。405 nm、470 nm の光源の強度は、それぞれ  $4.0 \text{ mW cm}^{-2}$ 、 $27 \text{ mW cm}^{-2}$  に設定した。また、405 nm および 470 nm を光源に用いた実験は、400 nm および 460 nm を光源に用いた場合と同じ結果を示した。

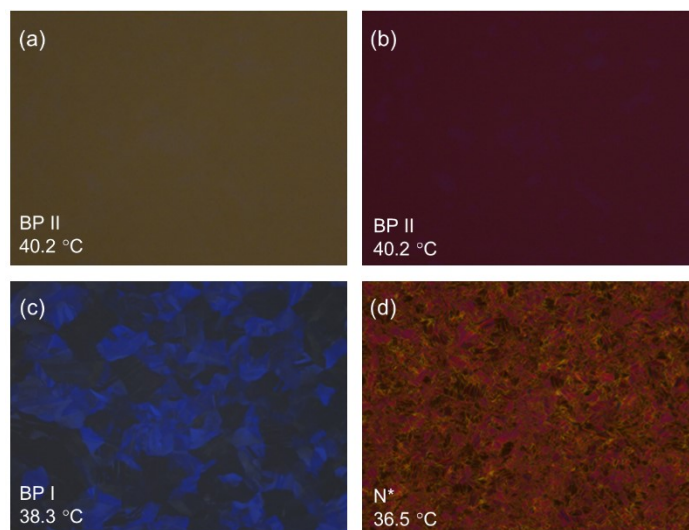
### 4-3 結果および考察

#### 4-3-2 偏光顕微鏡観察

10  $\mu\text{m}$  サンドイッチセル (EHC) に 6wt% (R)-1/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) を毛细管作用を用いて注入し、偏光顕微鏡観察を行った。各写真は、冷却過程 (速度 :  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) において、偏光子および検光子を直交にした状態で撮影した。

Fig. 4-2 に各温度における光学組織を示す。等方相から冷却すると、 $40.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  で暗い領域の中にわずかに青いプレートレットが認められた (Fig. 4-2a, d)。さらに冷却すると、 $38.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  で全体が青いプレート組織に変化した (Fig. 4-2b)。これは BP I に帰属されると考えられる。続いて冷却を続けると、BP I の領域の中から N\*相が成長し、 $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  で完全に N\*相に転移した (Fig. 4-2c)。





**Fig. 2** POM images of (*R*)-1/LC (6 wt%) under cooling (rate: 0.1 °C/min) under cross polarisers: (a) BP II at 40.2 °C, (c) BP I at 38.3 °C and (d) N\* at 36.5 °C. (b) reflection colour image of BP II at 40.2 °C.

### 4-3-3 可逆的キラリティー光制御

#### 4-3-3-1 偏光顕微鏡観察

閉環型光応答性キラル剤(*R*)-**1**の諸特性は3章に詳しく述べた。この光応答性キラル剤は、初期状態で(*trans, trans*)アゾ異性体をもつ。波長400 nmの光を照射すると、キラル剤(*R*)-**1**は光異性化を通じて、(*trans, trans*)から(*trans, cis*)あるいは(*cis, cis*)アゾ異性体に変化する。その結果、アゾベンゼン部位の *trans* 異性体における直線形状から *cis* 異性体の屈曲型の変化に伴って、キラル剤の骨格構造が変化する。キラル剤(*R*)-**1**によって誘起されたN\*相に関して、屈曲したアゾベンゼンは周囲の液晶分子の配向を乱し、系内のキラリティーを減少させる。また、キラル場のキラリティーの大きさは、ビナフチル骨格の二面角に大きく依存することが知られている。[41,42]したがって、キラル剤(*R*)-**1**は、*trans-cis*光異性化によってビナフチル軸周りで大きな構造変化を伴うため、BPあるいはBP—N\*間でのキラリティー制御に有用であると期待される。この予想を立証するために、6 wt% (*R*)-**1**/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) 試料を用いて、任意の温度にて(熱の影響を排除するため)光誘起キラリティー制御の実験を行った。また、ブルー相の発現温度範囲の低温(37.9 °C)、中温(38.5 °C)、高温側(39.0 °C)の3点を初期の固定温度としたときの各々の光スイッチング挙動を評価した。

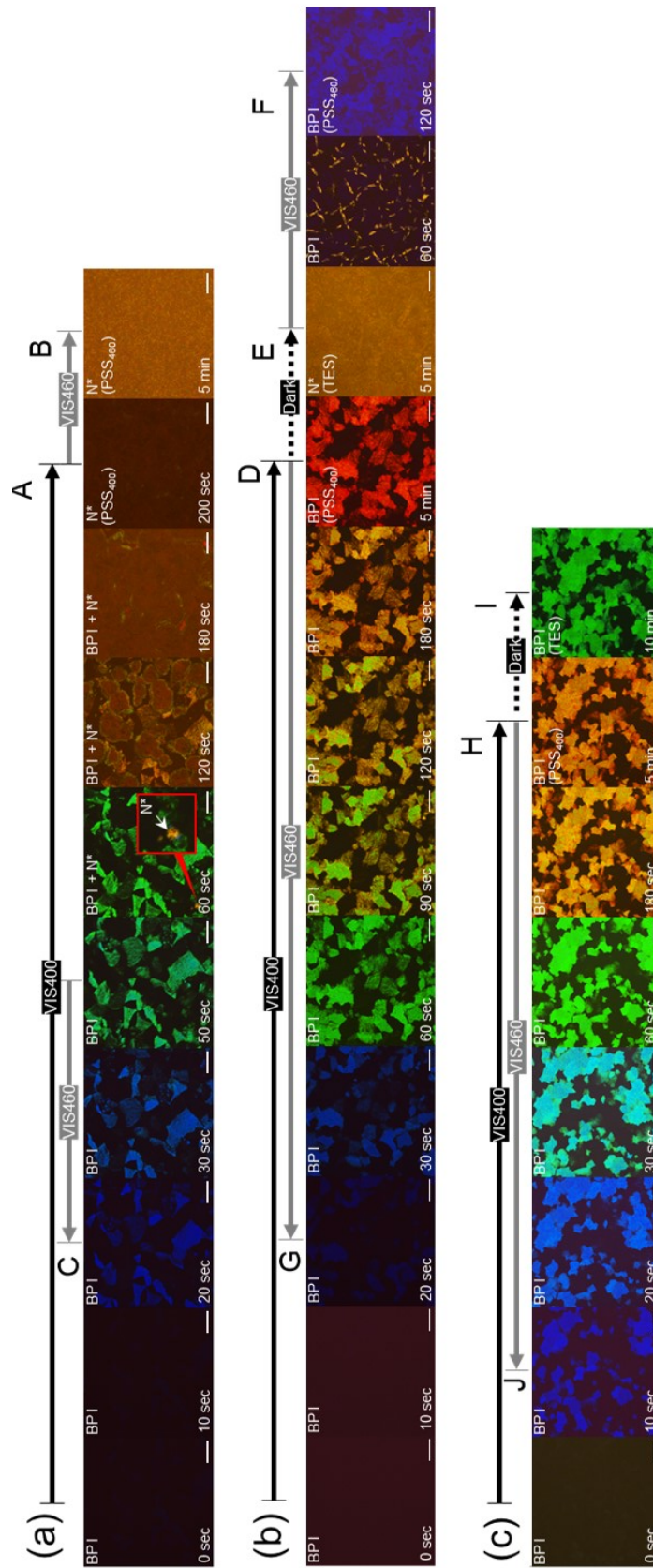
Fig. 4-2に各BP I温度領域における光照射中の選択反射色変化を示す。等方相からの冷却によりBP I(低温領域: 37.9 °C)を調製したところ、暗いプレートレットが確認された(Fig. 4-2a)。続いて調整したBP Iに50秒間、波長400 nmの光を照射したところ、暗いプレートレットが次第に青い反射色に変化し、連続的にそれが緑色に変化した。これはBP IにおけるBragg反射波長がレッドシフトしたことを示唆していると考えられる。さらに波長400 nmの光を10秒間照射したところ、BP Iの中からN\*相が成長(Fig. 4-2a、白矢印)し、共存相と

なった。波長 400 nm の光を合計 200 秒照射することで光定常状態 (PSS<sub>400</sub>) に到達し、完全に N\*相に転移した (Fig. 4-2a、経路 A)。この過程では、N\*相のドメインが成長すると同時に BP I のプレートレットが緑色から赤色に変化した (Fig. 4-2a、経路 B)。得られた N\*相に波長 460 nm の光を照射したところ、相変化は生じなかった。一方で、N\*相のドメインが出現するまでの過程においては、波長 460 nm の光照射によって、緑色から青色の反射色の光スイッチングが数秒で達成できた (Fig. 4-2a、経路 C)。言い換えると、BP I と N\*相が共存する状態では N\*相から BP I のスイッチングは不可逆であった。波長 400 nm の光を照射する過程全般において、キラル剤(R)-1 のアゾベンゼン部位のコンフォメーションは(*trans, trans*)から(*trans, cis*)あるいは(*cis, cis*)に変化し、それに伴ったビナフチル骨格の構造変化により BP I のキラリティーが減少したと考えられる。波長 460 nm の光を照射する過程では、光誘起 N\*相が初期の BP I よりも熱的に安定なために BP I に光転移することができなかったと考えられる。

続いて、BP I 中温領域 (38.5 °C) における光スイッチング挙動について述べる。等方相からの冷却により BP I (中温領域 : 38.5 °C) を調製したところ、暗いプレートレットが確認された (Fig. 4-2b)。波長 400 nm の光を 30 秒照射したところ、暗いプレートレットが徐々に青い反射色を示した。さらに 270 秒間、波長 400 nm の光を照射したところ (すなわち合計 5 分間照射)、青色から緑色、緑色から黄色、黄色から橙色、橙色から赤色の反射色のマルチカラー変化が観察された (Fig. 4-2b、経路 D)。得られた BP I を暗状態で 5 分間静置すると、赤色の反射色を示す BP I が N\*相に転移した (Fig. 4-2b、経路 E)。続く波長 460 nm の光を N\*に対して 120 秒間照射したところ、N\*相から青色の反射色を示す BP I への逆反応が起こった (Fig. 4-2b、経路 F)。一方で、赤色の反射色を示す BP I に対して波長 460 nm の光を照射した場合においても逆反応が起こり、数秒以内に

青色の反射色を示す BP I に光相転移した (Fig. 4-2b、経路 G)。波長 400 nm 光照射過程における BP I のキラリティーの減少は、キラル剤(R)-1 の(*trans, trans*)アゾ異性体から(*trans, cis*)あるいは(*cis, cis*)アゾ異性体変化に伴う大きなビナフチル構造変化が原因であると考えられる。一方で、波長 460 nm 光照射による赤色 BP I → 青色 BP I、N\*相 → 青色 BP I の光相転移において、キラル剤(R)-1 の(*trans, cis*)あるいは(*cis, cis*)アゾ異性体から(*trans, trans*)アゾ異性体への光異性化に伴うビナフチル構造変化によって大きなキラリティーが復元し、BP I が再度発現したと考えられる。初期のような暗いプレートレットを示す BP I には復元しなかったが、これは光定常状態が存在するためであると考えられる。N\*相から青色 BP I への光相転移に関する選択反射スペクトル変化は次の 4-3-4-1 項で述べる。

最後に、上述した同様の実験を BP I の高温側 (39.0 °C) で行った (Fig. 4-2c)。波長 400 nm の光を 5 分間照射したところ、暗いプレートレットを示す BP I の反射色の色が徐々に青色に変化し、緑色を経由して最終的に橙色に変化した (Fig. 4-2b、経路 H)。橙色 BP I にさらに光照射を行ったが、赤色の反射色を示す BP I には光転移しなかった。橙色の BP I を 10 分間、暗状態で静置したところ、BP I の中間温度領域における実験で観測されたように N\*相には転移せず、緑色の反射色を示す BP I に変化した (Fig. 4-2b、経路 I)。一方、波長 460 nm の光を橙色 BP I に照射したところ、ただちに青色の反射色を示す BP I に光転移した (Fig. 4-2b、経路 J)。上記に述べた通り、BP I の高温側において、波長 400 nm の光照射によって赤色 BP I を誘起することが出来なかった。これは光反応と熱逆反応の競合が原因であると考えられる。



**Fig. 4-2** Changes in reflection colour images of BP I induced by (R)-1/LC (6 wt%) at (a) 37.9, (b) 38.5 and (c) 39.0 in a 10  $\mu\text{m}$ -thick glass cell (Scale bar: 100  $\mu\text{m}$ ). Note: the white wedge arrow in Fig 4-2a shows a N\* domain in BP I. Abbreviation: VIS400 and VIS460: Vis light irradiation at 400 and 460 nm, respectively; Dark: holding the sample in the dark state after light irradiation at 400 nm; TES: thermal equilibrium state; PSS<sub>400</sub> and PSS<sub>460</sub>: photostationary state after 400 and 460 nm light irradiation, respectively. Sign of A–J denotes pathway regarding switching of the chirality in the system, light irradiation and holding in the dark state.

#### 4-3-4-1 選択反射バンドの光制御

前項では、(R)-1 の示す BP I の中温領域 (38.5 °C) において、波長 400 nm の光照射によって、BP I から N\*相へ相転移することを示した。そこで、波長 400 nm 光照射中の BP I から N\*相への相転移における選択反射スペクトル変化について評価した。選択反射スペクトル変化について述べる。試料 6wt% (R)-1/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1) を 10 μm サンドイッチセルに注入し、波長 400 nm 光照射 (強度 :  $I = 1.0 \text{ mW/cm}^2$ ) に続く暗状態静置における選択反射スペクトル変化を測定した。Fig. 4-3a に BP I → N\*相転移における反射スペクトル変化を示す。波長 400 nm 光を 360 秒照射すると、光定常状態 (PSS<sub>400</sub>) に到達するまで、選択波長スペクトルは長波長側にシフトした。この過程の間、反射スペクトルの中心波長は 400 nm から 695 nm にシフトした (Fig. 4-3a)。一方で、波長スペクトルが 695 nm を示した後、直ぐに暗状態で 15 分静置すると、反射スペクトルの中心波長は 695 nm から 505 nm にシフトした (Fig. 4-3b)。ここで、暗状態における BP I から N\*相への転移時における選択反射スペクトル変化について考察してみよう。

N\*相のらせんピッチ  $p_{N^*}$  は式 (4.1) を変形して次のように表現できる。

$$p_{N^*} = \frac{1}{n \cos \varphi} \lambda_{N^*} \quad (4.2)$$

一方で、N\*相とは異なり、ブルー相の選択波長  $\lambda_{BP}$  は、その 3 次元周期構造に由来して、入射光の試料面に対する角度に無関係である。またブルー相は様々な結晶面に対応する選択波長を示す。したがって、 $\lambda_{BP}$  は次のように表せる。

$$\lambda_{BP} = \frac{2na}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.3)$$

ここで、 $a$  はブルー相の格子定数、 $h$ 、 $k$ 、 $l$  はミラー指数である。格子定数  $a$  はブルー相における 1 ピッチ長に対応する。すなわち  $a$  は  $p$  として扱える。したがって、

$$p_{\text{BP}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2na} \lambda_{\text{BP}} \quad (4.4)$$

の関係が得られる。BP I は面心立方格子を有するので、Bragg 回折の消滅則に従って、(110)、(200)、(211)面に対応する BP I の回折ピークが観測できる。

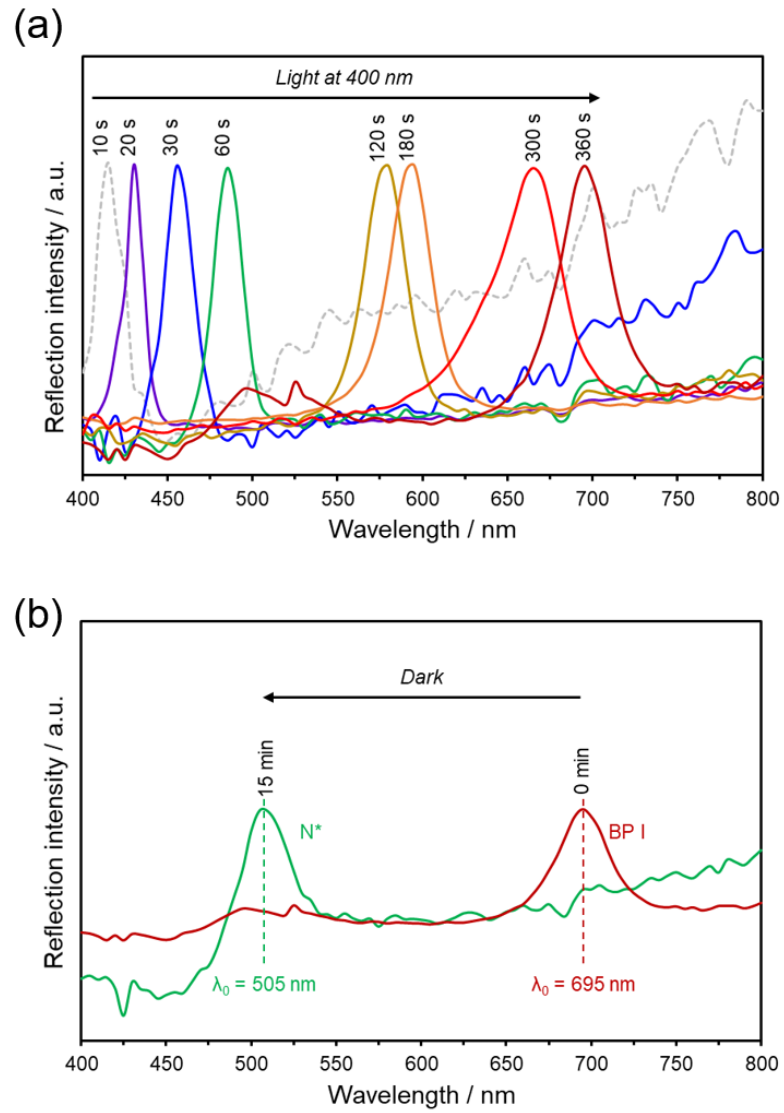
Fig. 4-3b に、695 nm の BP I の反射スペクトルが(110)面の回折ピークであると仮定すると、式(4.4)から、

$$p_{\text{BP}}(695 \text{ nm}) = (\sqrt{2}/2n) \lambda_{\text{BP}} = 493/n \text{ (nm)} \quad (4.5)$$

となる。一方で、505 nm の N\* の反射スペクトルに対応するらせんピッチは、式(4.1)式から、

$$p_{\text{N}^*}(505 \text{ nm}) = 505/n \text{ (nm)} \quad (4.6)$$

となる（測定装置はセル法線方向と平行に走査ビームが入るので、 $\cos\varphi$  の項は無視できる）。従って、 $p_{\text{N}^*}(505 \text{ nm})$  はほとんど  $p_{\text{BP}}(493 \text{ nm})$  に一致する。この結果から、暗状態における BP I → N\* 相転移においては、劇的なピッチ長変化は伴わずに 3D 構造から 1D 構造へのトポロジカルな変形が生じていることを示唆していることが考えられる。この点は非常に興味深い。



**Fig. 4-3** Evolution of reflection spectra of (*R*)-1 /LC (6 wt%) in BP I (38.5 °C) (a) during 400-nm light irradiation (b) followed by in dark.



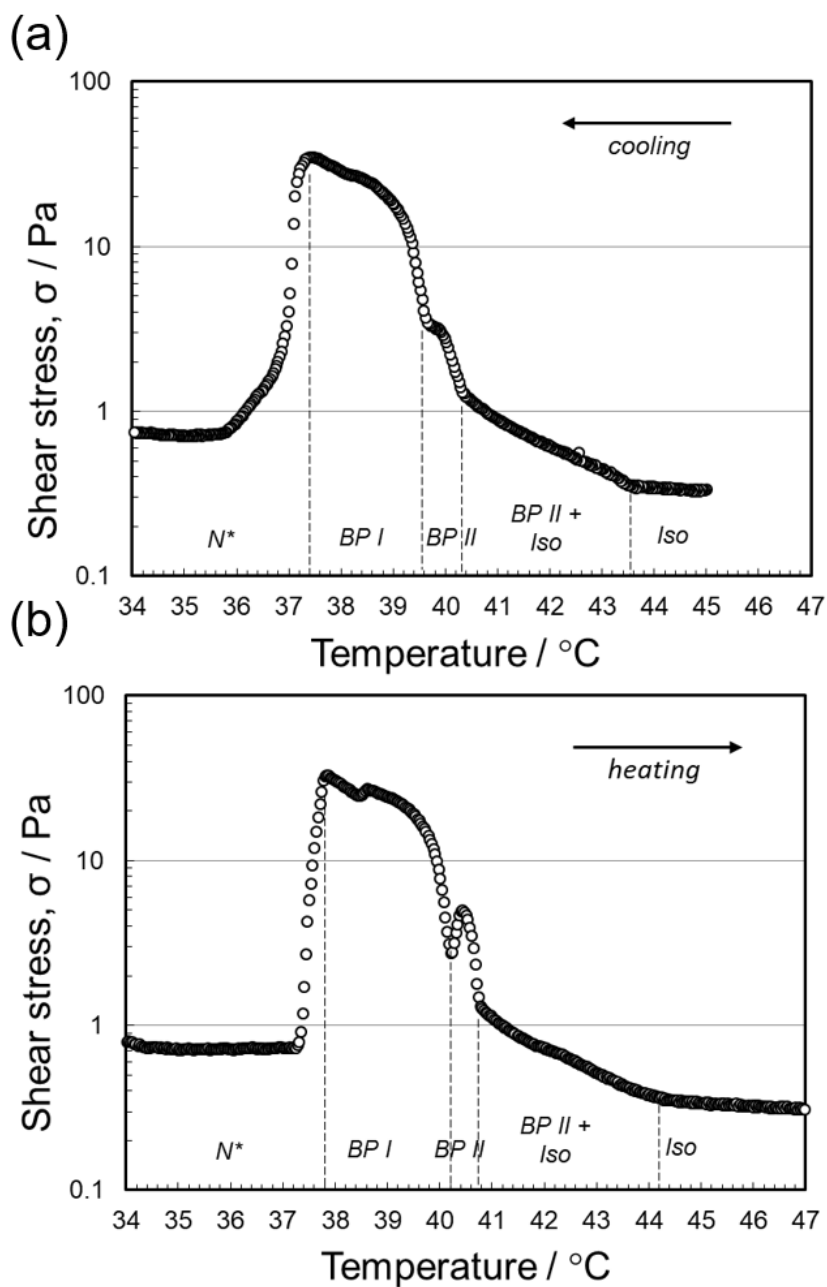
#### 4-3-4 レオロジー特性評価

##### 4-3-4-1 せん断応力温度依存性

試料 6wt% (R)-1/LC (5CB:JC-1041XX = 1:1)、石英プレートとコーンプレートの間に入射し、レオメーター (Modular Compact Rheometer, MCR 302, Anton Paar Ltd.) を用いてレオロジー特性を評価した。全ての実験は、等方相からの冷却過程 (走査速度:  $0.1 \text{ K min}^{-1}$ ) あるいは任意の温度において測定した。まず、(R)-1/LC (6 wt%) の相転移挙動を評価するために、せん断速度  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  でせん断応力  $\sigma$  の温度依存性を測定した。Fig. 4-4a に降温過程におけるせん断応力  $\sigma$  の温度依存性を示す。等方相 ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) から冷却すると、せん断応力の大きさが、 $43.5 \text{ }^\circ\text{C}$  付近から徐々に上昇し、 $40.3 \text{ }^\circ\text{C}$  で急激に増大した。 $39.9 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $39.5 \text{ }^\circ\text{C}$  までの間はせん断応力の大きさの変化はほぼ一定値を示した。 $39.5 \text{ }^\circ\text{C}$  から温度を下げると、せん断応力の大きさが急激に上昇し、 $38.9 \text{ }^\circ\text{C}$  付近から  $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$  付近まで穏やかに上昇した。 $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$  以下に冷却すると、せん断応力の大きさは急激に減少し、 $35.7 \text{ }^\circ\text{C}$  以下で一定値に達した。偏光顕微鏡観察の結果を踏まえると、 $43.5 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $40.3 \text{ }^\circ\text{C}$  の相 (温度範囲  $3.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) は、BP II と等方相の共存相 (BP II + Iso) であると考えられる。 $40.3 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $39.5 \text{ }^\circ\text{C}$  の相 (温度範囲  $0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) は BP II であると考えられる。一方、 $39.5 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$  の相 (温度範囲  $2.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) は BP I、 $37.4 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の相は N\*相に帰属されると考えられる。BP I 発現温度範囲は、偏光顕微鏡観察観察で測定された範囲と一致した。また、BP I のせん断応力の大きさは約  $35 \text{ Pa}$  で、N\*相のそれよりも 50 倍以上大きく、BP II と比較すると約 10 倍大きいことが分かった。

次に降温過程におけるせん断応力  $\sigma$  の温度依存性を Fig. 4-4b に示す。 $34 \text{ }^\circ\text{C}$  の N\*相から昇温すると、せん断応力の大きさが、 $37.8 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で急激に増大し、 $33 \text{ Pa}$  の値を示した。昇温を続けると、せん断応力は穏やかに減少し、 $39.6 \text{ }^\circ\text{C}$  付近

で曲線様に減少した。ところが 40.2 °C を境目に、せん断応力が再び増加し、40.4 °C にピークが認められた。さら昇温すると 40.8 °C においてせん断応力曲線のキंक点が観測された。40.8 °C から昇温すると、せん断応力はなだらかに減少し、約 44.3 °C で一定値に達した。偏光顕微鏡観察の結果を踏まえると、37.8 °C から 39.6 °C の相（温度範囲 1.8 °C）は BP I、39.6 °C から 40.8 °C の相（温度範囲 1.2 °C）は BP II、40.8 °C から 44.3 °C の相（温度範囲 3.5 °C）は BP II と等方相の共存相（BP II + Iso）に帰属されると考えられる。昇温過程における BP I と BP II のせん断応力の大きさはそれぞれ約 33 Pa、4.8 Pa であった。



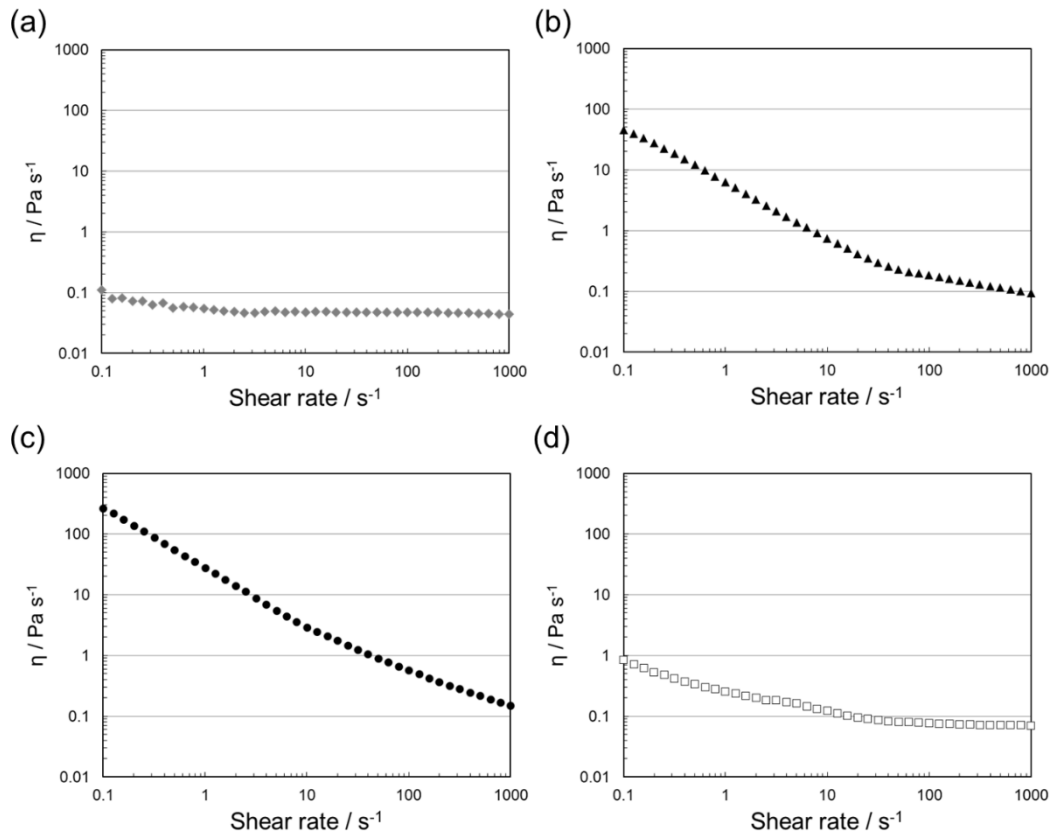
**Fig. 4-4** Shear stress  $\sigma$  as a function of temperature (constant shear rate  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ) (R)-1 /LC (6 wt%) during (a) cooling and (b) heating (rate:  $0.1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). The vertical dot lines indicate different phase transition points.

#### 4-3-4-2 粘度のずり速度依存性

続いて、(R)-1/LC (6 wt%) の各相における粘度  $\eta$  とせん断速度  $\dot{\gamma}$  の関係性を評価するために、定常せん断粘度試験を 43.0、39.8、38.5、25.0 °C で行った。

Fig. 4-5 に降温過程における粘度  $\eta$  のせん断ずり速度依存性を示す。43.0 °C の BP II + Iso の領域では、両対数プロットの粘度曲線は、せん断速度  $\dot{\gamma}$  の速度範囲に関係なくほぼ直線を示した (Fig. 4-5a)。これはいずれのせん断速度範囲においても構造の変化や細分化が生じていないことを示唆しており、BP II + Iso の共存相はニュートン性液体の振る舞いをしていると考えられる。39.8 °C の BP II の領域では、超低ずり速度から中間ずり速度範囲 ( $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 30 \text{ s}^{-1}$ ) において、粘性曲線は右下がりの直線を示した (Fig. 4-5b)。超高ずり速度範囲 ( $30 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{BP II}$ ) においては、やや傾きが緩やかになり、直線に近づいた。すなわち、BP II の温度範囲では、超低ずり速度から中間ずり速度範囲においては、非ニュートン性の性質を示し、超高ずり速度範囲においてわずかに非ニュートン性の性質を示すことが分かった。この変化は、ずり速度の上昇にともない、系内の内部に形成された弱い構造が流動と共に順次破壊されたことを示唆していると考えられる。38.5 °C の BP I の領域では、超低ずり速度～中間ずり速度範囲 ( $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 10 \text{ s}^{-1}$ ) において、右下がりの粘度直線が認められた。超高ずり速度範囲 ( $10 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{BP II}$ ) においては、傾きがわずかに緩やかになった (Fig. 4-5c)。BP I の温度範囲では、いずれのずり速度範囲においても、非ニュートン性の性質を示した。BP I の温度領域においても粘度曲線の傾きがずり速度の上昇に伴い緩やかになったことから、ずりせん断による構造破壊が生じたと考えられる。初期状態における粘度の大きさが BP II のそれよりも 1 桁大きいことから、構造強度が BP I の方が強いことが考えられる。一方、25.0 °C の N\*相の領域では、超低ずり速度～中間ずり速度範囲 ( $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 20 \text{ s}^{-1}$ ) において、右下がりの粘度直線が認められ、超高ずり速度範囲 ( $20 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{BP II}$ ) においては、傾きが緩やかになり、直線に近づいた。

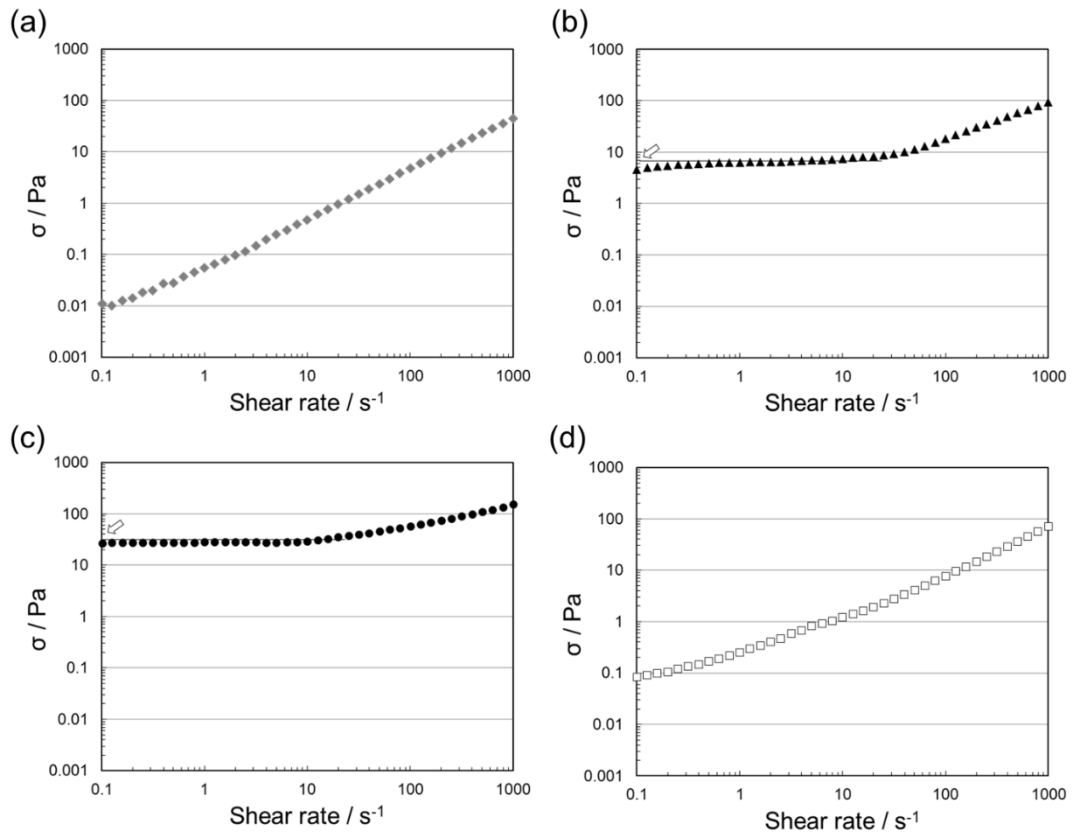
り速度範囲 ( $10 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{\text{BP II}}$ ) においては、傾きはほとんど直線状になった (Fig. 4-5d)。すなわち、N\*相においては、超低ずり速度から超高ずり速度範囲において非ニュートン性の性質を示すことが分かった。せん断を加える前の粘度は BP I よりも 2 桁小さいため非常に構造強度は弱いと考えられる。従って、超高ずり速度範囲においては構造が維持できず、容易に液体様 (非ニュートン性) の流動を示したと考えられる。



**Fig.4-5** Shear rate dependence of viscosity  $\eta$  of (R)-1 / LC (6 wt%) in (a) BP II + Iso (43.0 °C), (b) BP II (39.8 °C), (c) BP I (38.5 °C) and (d) N\* (25.0 °C) phase.

#### 4-3-4-3 セン断応力のずり速度依存性

Fig. 4-6 に各相におけるせん断応力  $\sigma$  のせん断ずり速度依存性を示す。BP II + Iso の領域 (43.0 °C) では、両対数プロットの応力曲線は、せん断速度  $\dot{\gamma}$  の速度範囲に関係なくほぼ直線 (傾き 1.1) を示した (Fig. 4-6a)。これは、BP II + Iso の共存相は、系内に秩序構造がほとんどなく、ニュートン性液体の性質を持つことを示唆していると考えられる。BP II 領域 (39.8 °C) に関して、超低ずり速度から中間ずり速度範囲 ( $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 20 \text{ s}^{-1}$ ) では、応力曲線はほぼ横軸に対して直線を示した (Fig. 4-6b)。超高ずり速度範囲 ( $20 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{BP II}$ ) においては、ずり速度上昇とともに応力値が増加し、傾き 1.5 の直線を示した。 $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 20 \text{ s}^{-1}$  の範囲では、ビンガム降伏値 (ずり速度 0 における補外値) が認められたことから、本試料が示す BP II はビンガム塑性の性質を示すことが分かった。また、ずり速度範囲が  $0.1 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$  の広範囲に及んで観測される BP II の降伏値 (約 7 Pa) は、BP II の 3 次元周期構造に由来していると考えられる。BP I 領域 (38.5 °C) においても、超低ずり速度から中間ずり速度範囲 ( $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 20 \text{ s}^{-1}$ ) で、ほぼ横軸に水平な応力直線を示した (Fig. 4-6c)。超高ずり速度範囲 ( $20 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma}_{BP II}$ ) においては、ずり速度上昇とともに応力値が増加し、傾き 1.7 の直線を示した。BP II 発現温度領域と同様に、 $\dot{\gamma}_{BP II} \leq 20 \text{ s}^{-1}$  の範囲でビンガム降伏値 (ずり速度 0 における補外値) が認められた。また、BP I は、ずり速度範囲が  $0.1 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$  の広範囲わたって高いビンガム降伏値 (約 28 Pa) を示したが、これは BP II の 3 次元周期構造に起因していると考えられる。N\*相領域 (25.0 °C) に関して、超低ずり速度領域では、小さなビンガム降伏値を示したが、中間ずり速度領域から超高ずり速度範囲において、やや直線 (傾き 1.25) を示した (Fig. 4-6d)。したがって、N\*相は超低ずり速度領域では、らせん構造を維持できるが、ずり速度の上昇により容易に破壊され、液体様の振る舞いをする事が示唆された。



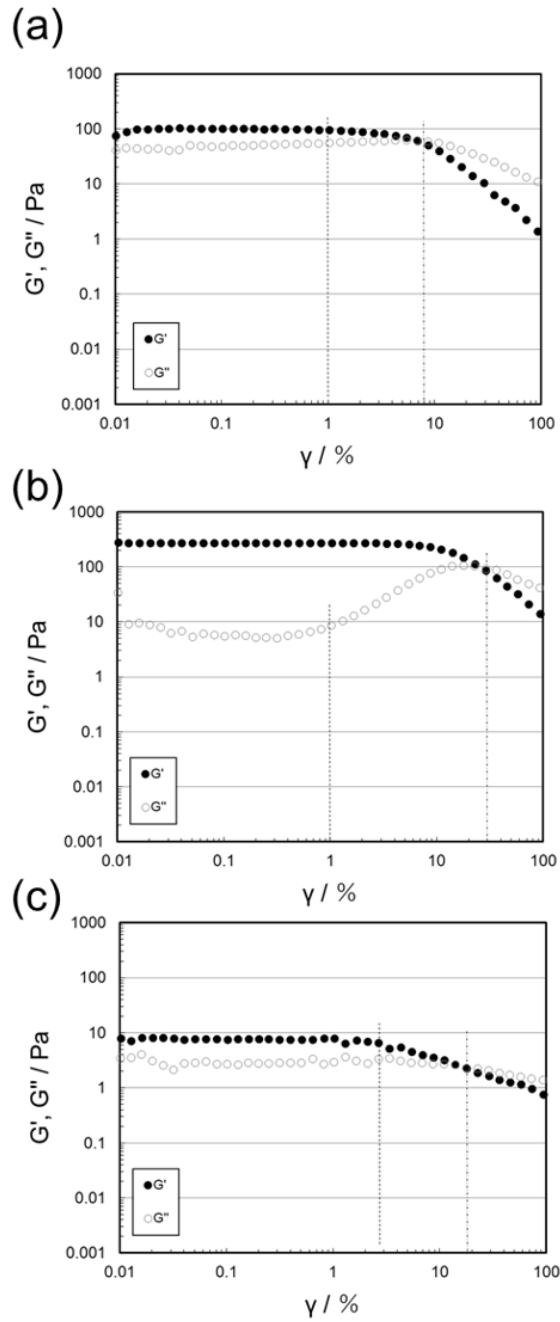
**Fig.4-6** Shear rate dependence of stress  $\sigma$  of (R)-1 /LC (6 wt%) in (a) BP II + Iso (43.0 °C), (b) BP II (39.8 °C), (c) BP I (38.5 °C) and (d) N\* (25.0 °C) phase.



#### 4-3-4-4 粘弾特性

続いて、各温度領域における線形粘弾性領域 (LVR, linear viscoelastic region) を評価するために、振幅スイープ試験 (角周波数  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ ) を行った。結果を Fig. 4-7 に示す。黒丸プロットは貯蔵弾性率  $G'$ 、白丸プロットは損失弾性率  $G''$  を示している。横軸はひずみ振幅  $\gamma_0$  を示している。BP II の領域 (39.8 °C) では、臨界ひずみ振幅  $\gamma_c = 1\%$  のところで、線形粘弾性領域の線形性が崩れた (Fig. 4-7a)。ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 1% 以下の領域では、貯蔵弾性率  $G'$  の値は約 100 Pa を示し、損失弾性率  $G''$  の値よりも大きかった。これは、 $\gamma_0 \leq 1\%$  の領域で BP II がわずかに粘弾性固体様の性質を示めすことを示唆している。また、この領域では、 $G'/G''$  の値は約 2 となった。ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 7% よりも十分に大きなひずみ振幅を与えると、急速に  $G'$  の値が減少し、 $G'$  と  $G''$  の大きさの絶対値が逆転した。これは液化ひずみ振幅  $\gamma_f = 7\%$  で液化が誘起されたことを示唆していると考えられる。BP I 領域 (38.5 °C) では、ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 10% 付近まで粘弾性領域の線形性が認められたが、損失弾性率  $G''$  の値は  $\gamma_0 = 1\%$  付近で大きく変化した。したがって、線形粘弾性領域は、臨界ひずみ振幅  $\gamma_c = 1\%$  の領域までであると考えられる (Fig. 4-7b)。ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 1% 以下の領域では、貯蔵弾性率  $G'$  の値は 275 Pa を示し、損失弾性率  $G''$  の値よりも大きく、 $G'/G''$  の値は約 39 と算出された。この値は BP II の粘弾性領域における  $G'/G''$  と比べると約 20 倍であった。このことは、 $\gamma_0 \leq 1\%$  の領域で BP I が粘弾性固体様の性質を示めすことを示唆している。また、ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 1% よりも十分大きくなると、 $G'$  の値はわずかに減少したが、 $G''$  の値は急激に上昇した。液化ひずみ振幅  $\gamma_f$  は 30% で、この値よりも大きなひずみ振幅を与えると  $G'$  と  $G''$  の大きさの絶対値が逆転した。この領域では、液化状態が誘起されていると考えられる。N\*相の領域 (25.0 °C) では、臨界ひずみ振幅  $\gamma_c = 2.7\%$  のところで、線形粘弾性領域の線形性が崩壊した (Fig. 4-7c)。ひずみ振幅

$\gamma_0$  が 2.7%以下の領域では、貯蔵弾性率  $G'$  の値は 7.5 Pa を示し、損失弾性率  $G''$  の値よりもわずかに大きかった。この挙動は BP II の挙動に似ているが、N\*相の小さな  $G'$  値ないし、小さな  $G'/G''$  値 (= 2.6) から、N\*相はわずかに粘弾性固体様の性質をもつと考えられる。液化状態が誘起されるひずみ振幅  $\gamma_f$  は 20%であった。以上の結果から、ひずみ振幅  $\gamma_0$  が 1%以下の領域においては、BP II、BPI および N\*相は  $G'/G'' > 1$  であり、粘弾性固体様の性質をもつことが明らかになった。



**Fig.4-7** Strain amplitude sweep measurement of (*R*)-1/LC (6 wt%) in (a) BP II (39.8 °C), (b) BP I (38.5 °C) and (c) N\* phase (25.0 °C) at an angular frequency of  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ . The filled and open circle represent the storage modulus ( $G'$ ) and the loss modulus ( $G''$ ), respectively. The vertical arrow (----) and (---) denote the end of the linear region ( $\gamma_c$ ) and complete fluidization point ( $\gamma_f$ ), respectively.

次に、振幅ひずみ  $\gamma = 1\%$  に固定した状態で、各相における粘弾特性の周波数依存性を評価した。Fig. 4-8a に BP II (39.8 °C) における粘弾率  $G'$ 、 $G''$  値と角周波数  $\omega$  の関係を示す。角周波数  $\omega = 0.63 \text{ rad s}^{-1}$  の領域に  $G''$  の緩和ピークが認められた。角周波数  $\omega = 0.63 \text{ rad s}^{-1}$  領域よりも低周波側では  $G''$  の値が  $G'$  の値よりも大きく、緩和周波数よりも高周波数側ではその関係が逆転し、 $G'$  の値が  $G''$  の値よりも大きくなった。これらを考察するために、ばねとダッシュポットが直列連結した Maxwell モデルの動的粘弾性における関係式を考えよう。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (4.7)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (4.8)$$

の関係から、

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} e^{i(\omega t - \delta)} \quad (4.9)$$

の関係が得られる。

$$\frac{\sigma}{\gamma} = G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (4.10)$$

を上記の関係を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\gamma} &= G'(\omega) + iG''(\omega) \\ &= \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\frac{\sigma_0}{G} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} e^{i\omega t} e^{-i\delta}} \\ &= G \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \end{aligned} \quad (4.11)$$

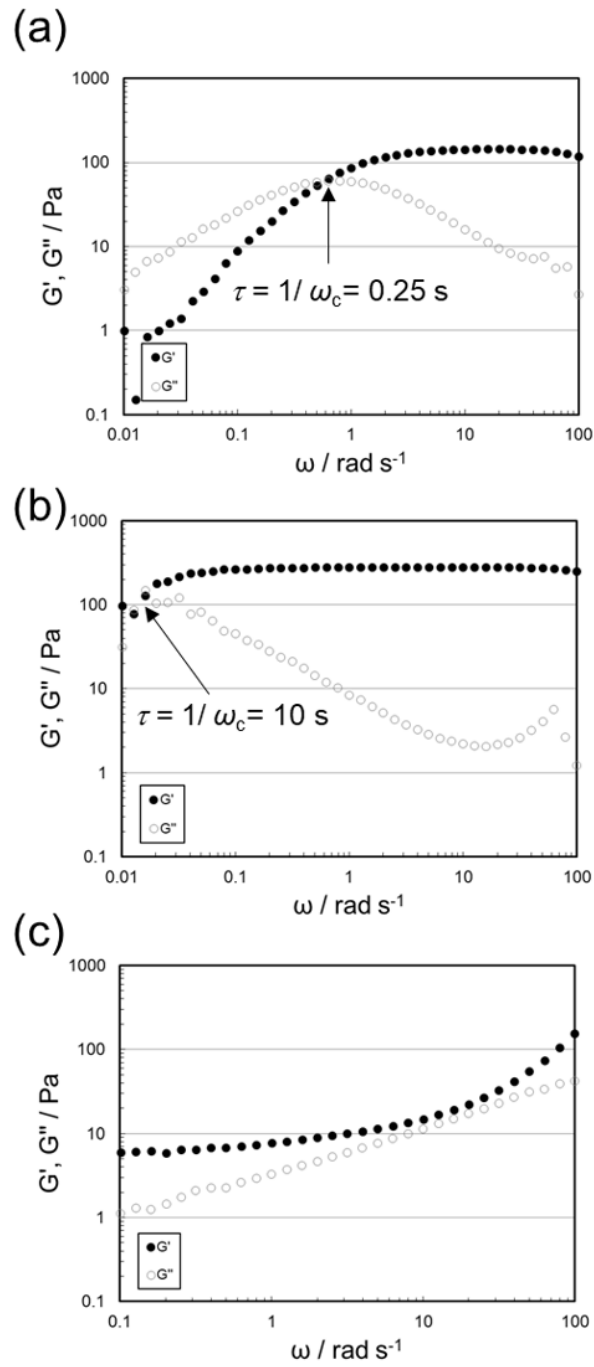
したがって、 $G'$  と  $G''$  の恒等式を解くと、

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.12)$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

となり、 $\omega\tau$ が十分に大きいとき( $\omega\tau \gg 1$ )、 $G' > 0$ 、 $G'' \sim 0$ であるので、弾性体としてふるまい、 $\omega\tau = 1$ のとき、 $G'' > 0$ となり緩和ピークを示す。緩和ピークよりも低周波側では $G''/G' = 1/\omega\tau > 0$ すなわち $G'' > G'$ となり、粘性体としてふるまう。BP IIの場合、緩和時間 $\tau$ は、臨海周波数の逆数 $1/\omega_c$ から0.25 sと算出され、緩和時間 $\tau$ よりも遅い領域では $G'' > G'$ であり、弾性様固体ではなく、粘性体としてふるまっていると考えられる。このような振る舞いは一般的に粘弾性液体で観察される。一方、緩和時間 $\tau$ よりも速い領域では、速い振動に追従できず、BP II そのものの構造が維持されていると考えられる。尚、超低周波側のプロットのずれは測定限界範囲によるものと考えられる。BP I (38.5 °C)における粘弾率 $G'$ 、 $G''$ 値と角周波数 $\omega$ の関係を Fig. 4-8b に示す。角周波 $\omega = 0.016 \text{ rad s}^{-1}$ に $G''$ の緩和ピークが認められた(緩和時間 $\tau = 10 \text{ s}$ )が、この付近は測定限界範囲のため、 $G''$ 値が $G'$ 値を上回るプロファイルが得られなかった。緩和時間 $\tau$ は、10 sと算出された。角周波 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ では、 $G''/G'$ 比が最も大きくなった。したがって、 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ における粘弾性率がBP I そのものが示す弾性固体様の性質を表す値として評価できる。 $\omega > 10 \text{ rad s}^{-1}$ の領域では、 $G''$ が増大しているが、測定限界の可能性がある。続いてN\* (25.0 °C)における粘弾性プロファイルを Fig. 4-8c に示す。 $G'$ の値は周波数の増大にともない、単調に増加し、 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ のところでは線形性が失われた。一方、 $G''$ の値は周波数の増大にともなって単調増加した。角周波 $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ では、 $G''$ 値と $G'$ 値がほとんど同じになった。 $G'$ に関して、 $10 \text{ rad s}^{-1}$ 以上の周波数領域の非線形性は測定限界によるものかもしれない。もし、高周波領域においても単調に線形性を保ったまま $G'$ 値が増加す

るのであれば、どこかで  $G'$  値と  $G''$  値が逆転すると予想される。そのような振る舞いになるのであれば、これは一般的には粘弾性固体の性質である。



**Fig.4-8** Oscillatory frequency sweep test of *(R)*-1/LC (6 wt%) in (a) BP II (39.8 °C), (b) BP I (38.5 °C) and (c) N\* phase (25.0 °C) with  $\gamma_0 = 1\%$ .

#### 4-3-5 可逆的キラリティー光制御に伴うレオロジー特性評価

4-3-4 項では、(R)-1/LC (6 wt%) の各相におけるレオロジー特性を述べた。BP I に注目すると、BP I そのものの粘弾性を維持できる条件は、振動ひずみ  $\gamma = 1\%$ 、角周波数  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  であることが分かった。せん断応力とずり速度の関係からは、BP I は降伏値をもつため、ビンガム様の性質をもつことが分かったが、粘弾性の角周波数依存性からは、緩和時間 10 s の緩和ピークが観測されたことから真のビンガム流体ではないことが分かった。換言すると、BP I は真のゲルではないが、ゲル状の性質をもっていると考えられる。一方、同一条件下（振動ひずみ  $\gamma = 1\%$ 、角周波数  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ ）の N\*相の場合、 $G'$  値と  $G''$  値がほぼ一致するため、弾性体あるいは粘性体のふるまいを示すと予想される。従って、振動ひずみ  $\gamma = 1\%$ 、角周波数  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  の条件のもとで BP I のキラリティースイッチングを行った場合、ゲル状の BP I 弾性体から、N\*弾性体あるいはゾルのような N\*粘性体の構造変化が可能になることが期待される。そこで、(R)-1/LC (6 wt%) の可逆的キラリティー光制御に伴うレオロジー特性を評価した。4-3-3 項では、BP I と N\*相のキラリティースイッチングは、BP I (38.5 °C) の温度にて円滑に行うことができることを述べた。したがって、38.5 °C に温度を固定して BP I の光照射中における粘弾性変化測定を行った。Fig. 4-9 に波長 405 nm および 470 nm の LED 光照射中における試料のレオロジー特性変化を示す。BP I (38.5 °C) への波長 405 nm 光照射中、弾性率  $G'$  の値は徐々に減少し、一方で  $G''$  値は一旦減少した後に上昇した。波長 405 nm 光を 45 分間照射している間、 $G'$  は常に減少し続けた。この過程においては、 $G'$  と  $G''$  の差分は徐々に縮まった。 $t = 65$  分のところ (Fig. 4-9 内の A 点、Fig. 4-10a) では、屈曲点が認められた。A 点における力学的損失正接  $\tan \delta$  の値は 1.04 であり、25 °C における N\*相の  $\tan \delta$  の値 (= 0.76) に近づいた (Fig. 4-11a)。また A 点における  $\tan \delta$  の角周波数依



存性プロファイルは 25 °C における N\*相のそれに類似していることが分かった (Fig. 4-11a)。従って、屈曲点 A 点において、50 分間の波長 405 nm の光照射によって BP I が N\*相に光相転移したと考えられる。波長 405 nm のさらなる光照射によって、N\*相領域における  $G'$  および  $G''$  はともに減少し、最終的に双方の値は一定値に達した。この最終点 ( $t=195$  分) は、光定常状態 (PSS<sub>405</sub>) であると考えられ、粘弾性特性は  $G'=0.3$  Pa、 $G''=2.1$  Pa となった。興味深いことに、 $t=110$  分の地点で  $G'$  と  $G''$  の値が逆転した (Fig. 4-9 内の B 点)。この双方の粘弾率の逆転は、B 地点で N\*相が弾性体から粘性体、すなわちゾル状態に変化したことを示唆している。さらに興味深いことに、波長 405 nm 光照射過程では、アゾキラル剤の光異性化に伴う BP I-N\*光相転移によって、 $G'$  の値が 277 Pa から 0.3 Pa に 4 桁変化することが明らかになった。これは、BP I-N\*光スイッチングによって、BP I のゲル状態から N\*相のゾル状態へ光相転移が達成できたことを明瞭に示唆している。しかしながら、BP I-N\*光スイッチングには 180 分と長い照射時間を要した。この理由としては以下のことが考えられる。

(1) 試料全体への光照射勾配、光反応勾配

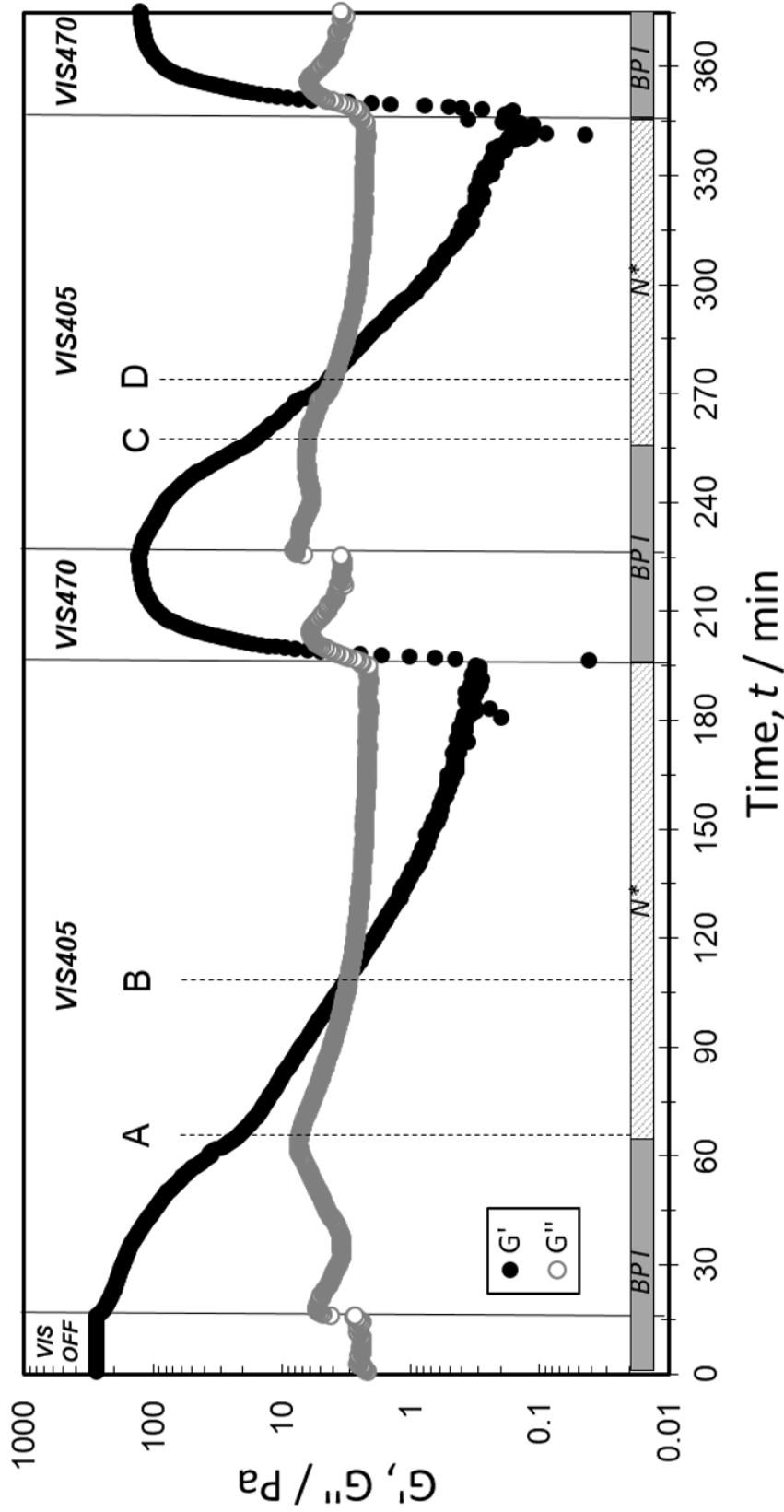
光照射面とは反対側の試料面付近においては、光反応が遅く、勾配が生じてしまい、全体の反応時間が長くなったと考えられる。

(2) 波長 405 nm の光照射は照射光強度  $4.0 \text{ mW cm}^{-2}$  で行ったが、この設定以上の強度にできなかつたために反応が迅速に完遂しなかつたと考えられる。 $4.0 \text{ mW cm}^{-2}$  以上の照射光強度で照射できる環境であれば、迅速に BP I-N\*光スイッチングできる可能性はある。

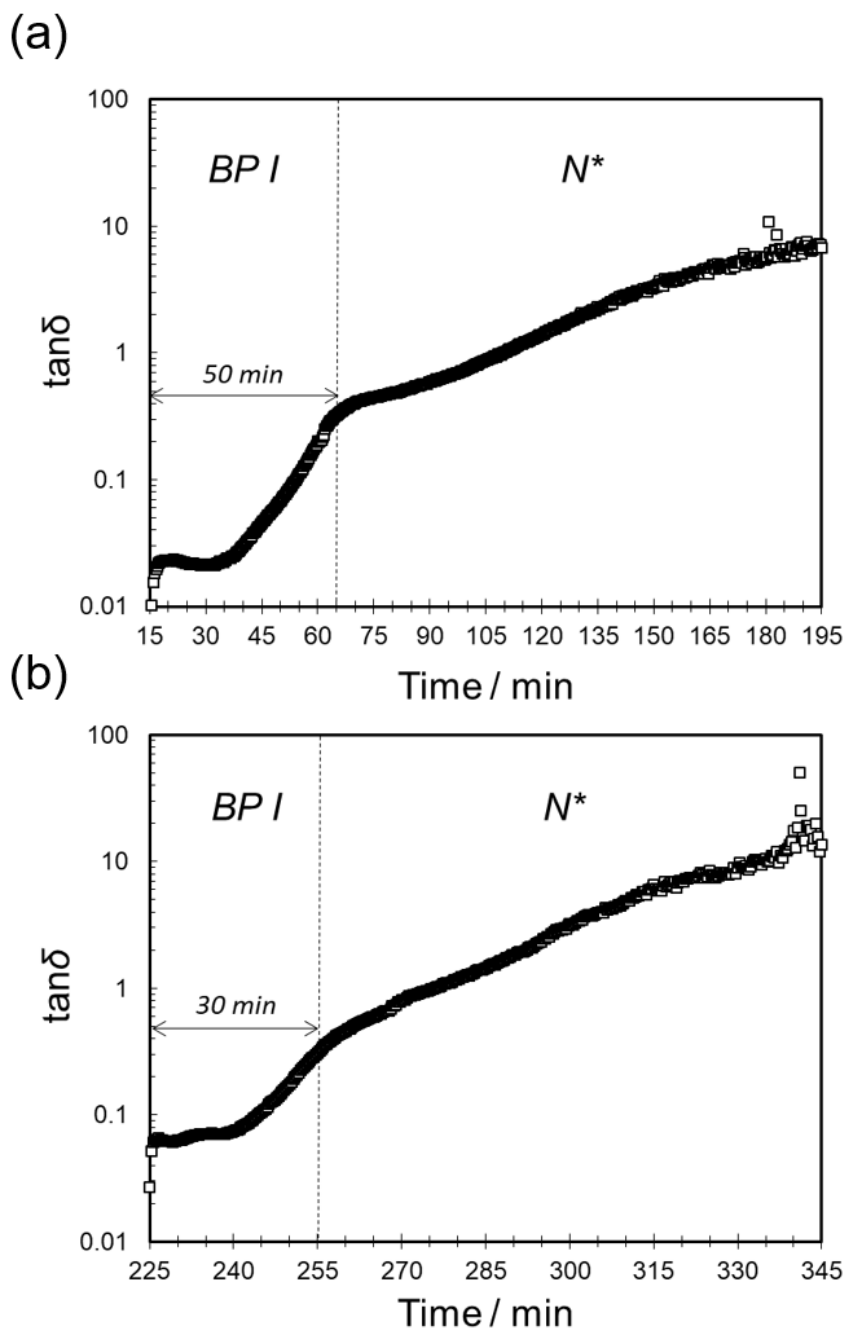
一方で、波長 470 nm の光を照射したところ、 $G'$  の値は急激に上昇、30 分以内に光定常状態 (PSS<sub>470</sub>) に達した。この過程では、 $G'$  の値が 0.3 Pa から 220 Pa まで変化しており、N\*相のゾル状態から BP I のゲル状態への光相転移が達成

したことを示唆している。PSS<sub>470</sub>における力学的損失正接  $\tan \delta$  は初期の BPI とほぼ一致した (Fig. 4-11b)。波長 470 nm 照射における  $G'$  値の急激な上昇は、 $27 \text{ mW cm}^{-2}$  の大きな照射光強度によって生じたと考えられる。初期状態における BPI の  $G'$  値と光定常状態 (PSS<sub>470</sub>) における BPI の  $G'$  値の変換率は 48% と算出された。この値は 3 章で述べた変換率と良く一致した。波長 405 nm および 470 nm 照射過程において、光応答性キラル剤(R)-1 の *trans-cis* 光異性化によるピナフチル構造変化によって、BPI および N\*相におけるキラル剤周囲の宿主液晶分子の局所的な配向秩序が乱され、その結果、弾性性質を示す  $G'$  値が減少したと考えられる。したがって、この系では、BPI と N\*相の可逆的光誘起相転移 (可逆的光誘起ゾルーゲル変化) は、(R)-1 の *trans-cis* 光異性化による構造変化によって引き起こされたと解釈するのは合理的である。尚、波長 470 nm 照射 ( $I = 4.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) の場合は、N\*相から BPI を誘起することができなかった。

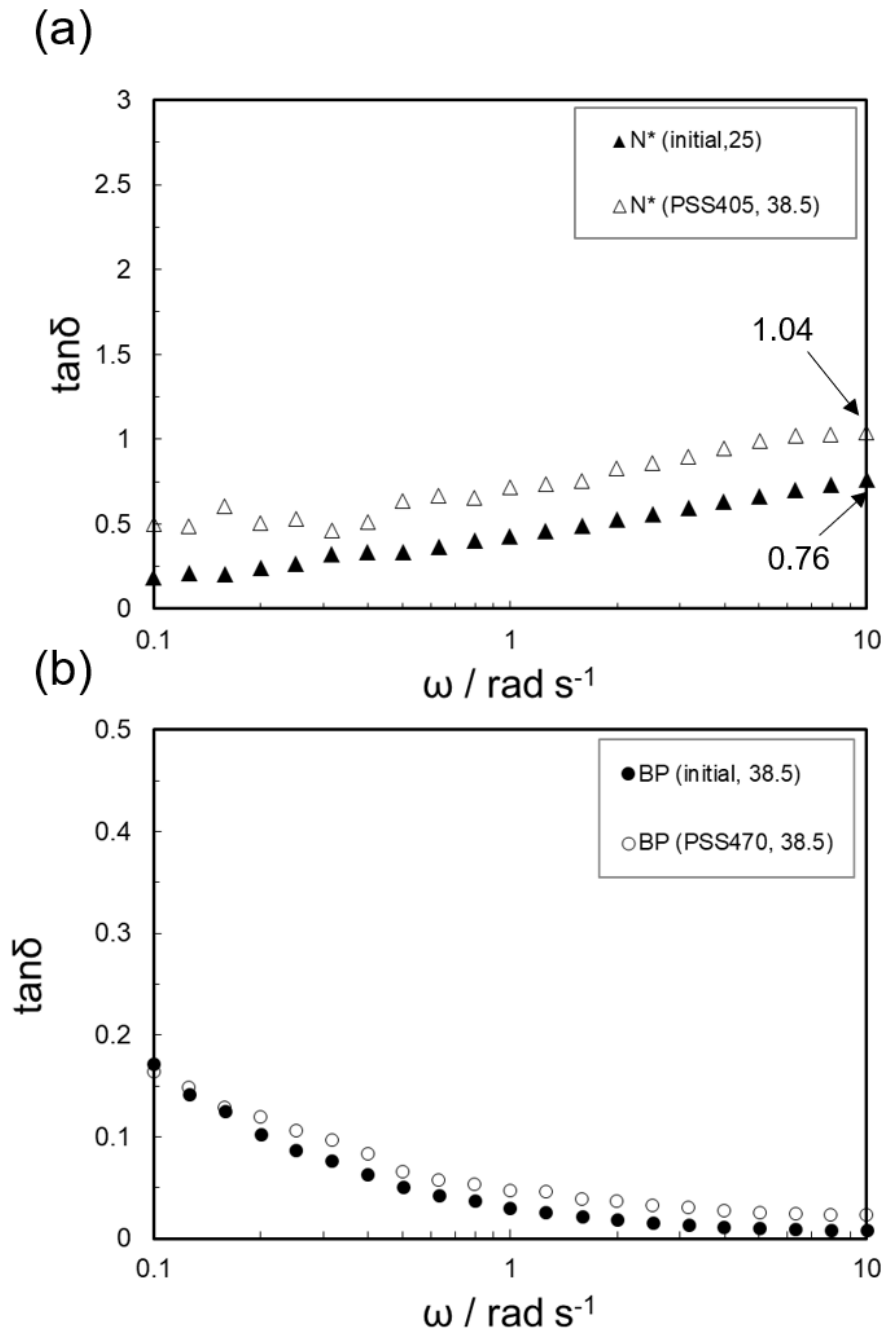
同条件で 2 回目のサイクルを行ったところ、1 回目の操作で得られた同様の挙動が得られた。波長 405 nm 照射を 30 分照射したところで、BPI から N\*相への光相転移がおこり (Fig. 4-9 内の C 点、Fig. 4-10b)、さらに 20 分、波長 405 nm 照射を行うとゲルーゾル光相転移が生じた (Fig. 4-9 内の D 点、 $t = 275 \text{ min}$ )。続く波長 470 nm 照射を 30 分間照射することで光定常状態 (PSS<sub>470</sub>) に達し、ゾルーゲル光相転移が完遂した。2 回目のサイクルにおける波長 405 nm 照射過程では、ゲルーゾル光相転移が 1 回目の操作と比べて 60 分早く完遂した。これは、BPI の初期状態における *trans*-アゾ異性体と光定常状態 (PSS<sub>405</sub>) における BPI の *trans/cis* 異性体混合状態における物性が異なることが原因であると考えられる。2 回目のサイクルでは、光定常状態 (PSS<sub>405</sub>) における BPI の  $G'$  値と光定常状態 (PSS<sub>470</sub>) における BPI の  $G'$  値の変換率は 98% と算出された。この値は 3 章で述べた変換率と良く一致した。



**Fig. 4-9** Rheological dynamic properties measured over alternative light exposure cycles ( $\lambda = 405$  and  $470$  nm) of *(R)*-1/LC (6 wt%) ( $\gamma = 1\%$  and  $\omega = 10$  rad  $s^{-1}$ ). Intensity of incident lights is as follows:  $I_{405\text{nm}} = 4.0$  mW  $\text{cm}^{-2}$  and  $I_{470\text{nm}} = 24.0$  mW  $\text{cm}^{-2}$ . Filled and open circle symbols correspond to  $G'$  and  $G''$ , respectively. VIS405 and VIS470 denote Vis light irradiation at 405 and 470 nm, respectively.



**Fig. 4-10** Loss tangent ( $\tan\delta$ ) vs sweep time for (R)-1 /LC (6 wt%) under (a) first and (b) second irradiation at 405 nm. An abrupt change in  $\tan\delta$  were observed after 1st and 2nd 405-nm light irradiation for 50 and 30 min, respectively. Each change points correspond to (A) and (C) inserted in Fig. 4-8.



**Fig. 4-11** Loss tangent ( $\tan\delta$ ) vs angular frequency for (*R*)-1 /LC (6 wt%) of (a) N\* and (b) BP I. (a) solid and open triangle denote the initial N\* at 25 °C and N\* with the low chirality at 38.5 °C (PSS405), respectively. (b) solid and open circle represent the initial BP I (38.5 °C) and the photoinduced BP I at 38.5 °C (PSS470), respectively.

#### 4-4 結論

結果として、光応答性キラル剤(R)-1 に連結したアゾ部位の *trans-cis* 幾何構造変化に伴うピナフチル骨格の大きな構造変化によって BP I と N\*相のキラリティースイッチングを実証した。6 wt% (R)-1/LC は初期 BP I の異なる温度領域（低温、中温、高温）で光キラリティー制御を行い、そのスイッチング挙動とスイッチング温度の相関を調査した。BP I の中温領域においてのみ、光スイッチングをうまく制御することができ、また、光によって迅速に BP I の反射色のマルチカラー変化を達成することができた。また、6 wt% (R)-1/LC の BP II、BP I および N\*相におけるレオロジー特性を評価し、BP I と N\*相の光相転移におけるレオロジー変化を実証するした。BP I の貯蔵弾性率  $G'$  は、N\*相のそれよりも 4 桁大きいことが分かった。さらに、諸データにより、初期状態における BP I はゲル状態、光定常状態における N\*相はゾル状態であることが分かったため、BP I と N\*相間で可逆的ゲル—ゾル光相転移が可能であることが明らかになった。この結果は著者の知っている限りでは報告されていない初めての研究結果であり、この光キラリティー変化に伴う可逆的ゲル—ゾル光相転移のコンセプトは、材料科学における新しい応用に有用であるといえよう。

#### 4-5 参考文献

- [1] Y. Li and Q. Li, in *Nanoscience with Liquid Crystals: from Self-Organized Nanostructures to Applications* (Ed.: Q. Li), Springer, Heidelberg, 2014, in Chapter 5.
- [2] T.-H. Lin, C.-W. Chen and Q. Li, *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications* (Ed.: Q. Li), Springer, Cham, 2015, in Chapter 9.
- [3] S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *44*, 882–885.
- [4] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- [5] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, K. M. Ho, *Nature* **2002**, *417*, 52–55.
- [6] H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *Nature* **2005**, *436*, 997–1000.
- [7] K. Kakisaka, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6467–6470.
- [8] K. Kim, S.-T. Hur, S. Kim, S.-Y. Jo, B. R. Lee, M. H. Song, S.-W. Choi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5383–5388.
- [9] H. Choi, H. Higuchi, H. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 131905.
- [10] S. Shibayama, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2387–2396.
- [11] H.-Y. Liu, C.-T. Wang, C.-Y. Hsu, T.-H. Lin, J.-H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 121103.
- [12] H.-C. Jeong, K. V. Le, M.-J. Gim, S.-T. Hur, S.-W. Choi, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4627–4630.
- [13] T.-H. Lin, Y. Li, C.-T. Wang, H.-C. Jau, C.-W. Chen, C.-C. Li, H. K. Bisoyi, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5050–5054.
- [14] O. Jin, D. Fu, J. Wei, H. Yang, J. Guo, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28597–28600.
- [15] M. Mathews, R. S. Zola, S. Hurley, D.-K. Yang, T. J. White, T. J. Bunning, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18361–18366.
- [16] T. J. White, R. L. Bricker, L. V. Natarajan, N. V. Tabiryan, L. Green, Q. Li, T. J. Bunning, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3484–3488.

- [17] Y. Wang, A. Urbas, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3342–3345.
- [18] L. Wang, H. Dong, Y. Li, C. Xue, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4480–4483.
- [19] L. Wang, H. Dong, Y. Li, R. Liu, Y.-F. Wang, H. K. Bisoyi, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2065–2069.
- [20] Y.-H. Lee, L. Wang, H. Yang, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2015**, *23*, 22658–22666.  
L. Wang, Q. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 10–28.
- [21] X. Chen, L. Wang, Y. Chen, C. Li, G. Hou, X. Liu, X. Zhang, W. He, H. Yang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 691–694.
- [22] G. Chen, L. Wang, Q. Wang, J. Sun, P. Song, X. Chen, X. Liu, S. Guan, X. Zhang, L. Wang, H. Yang, H. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 1380–1384.
- [23] D. C. Wright, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 385–432.
- [24] P. P. Crooker, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds: H.-S. Kitzerow and C. Bahr), Springer, New York, 2001, Chapter 7.
- [25] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 64–68.
- [26] H. Choi, H. Higuchi, Y. Ogawa, H. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 131904.
- [27] J. Fukuda, S. Žumer, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 875–885.
- [28] J. Fukuda, S. Žumer, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 246.
- [29] J. Fukuda, S. Žumer, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2014**, *594*, 70–77.
- [30] J. Fukuda, M. Yoneya, H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 031706.
- [31] O. Henrich, D. Marenduzzo, K. Stratford, M. E. Cates, *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 031706.
- [32] F. Castles, S. M. Morris, E. M. Terentjev, H. J. Coles, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 157801.
- [33] A. Tiribocchi, G. Gonnella, D. Marenduzzo, E. Orlandini, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3295.
- [34] J. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 010301.



- [35] J. Fukuda and S. Žumer, *Phys. Rev. E* **2014**, *87*, 042506.
- [36] M. Ravnik, G. Alexander, J. Yeomans, S. Žumer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 5188–5192.
- [37] J. Fukuda, *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 041704.
- [38] O. Henrich, K. Stratford, D. Marenduzzo, M. E. Cates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 13212–13215.
- [39] A. Dupuis, D. Marenduzzo, E. Orlandini, J. M. Yeomans, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 097801.
- [40] O. Henrich, K. Stratford, P. V. Coveney, M. E. Cates, D. Marenduzzo, *Soft Matter* **2013**, *9*, 10243–10256.
- [41] R. Sahoo, O. Chojnowska, R. Dabrowski, S. Dhara, *Soft Matter* **2016**, *12*, 1324–1329.
- [42] H. Nishikawa, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *ChemistryOPEN* **2017**, *6*, 1–12.
- [43] S. Pieraccini, S. Masiero, G. P. Spada, G. Gottarelli, *Chem. Commun.* **2003**, 598–599.
- [44] Q. Li, L. Green, N. Venkataraman, I. Shiyankovskaya, A. Khan, A. Urbas, J. W. Doane, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12908–12909.
- [45] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Liq. Cryst.* **1995**, *189*, 397–399.
- [46] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 681–688.

---

第五章

新規フッ素系液晶の物性評価  
および巨大極性発現メカニズムの解明

---

## 5-1 諸言

液晶は、分子配列内の配向秩序と分子運動に基づく流動性を同時に示し、その配向は電場、磁場あるいは表面構造のような小さな外場に非常に敏感である。

[1,2] そのようなユニークな性質が、フラットパネルディスプレイの応用を可能にしている [3]。近年、ディスプレイ応用だけでなく、液晶を用いた光電子デバイス [4-7]、フォトニクス [8-12]、その他の機能性材料 [13-16] の応用化が急激に進歩している。さらに液晶は、材料科学における基礎研究や生物学研究においても重要な貢献をもたらしており、多くの注目を浴びている。したがって、通常では得られない特異的な性質を示す新規液晶材料は科学技術の多くの分野に多大な影響をおよぼすことが期待される。

ネマチック液晶は、その長距離配向秩序と高い流動性の性質に基づいて外場に容易に応答するため、現在の液晶ディスプレイにおいて幅広く用いられている。[1,2] 将来のディスプレイとしては、ネマチック液晶ディスプレイのさらなる駆動電圧の低減化が、消費電力の低減化およびコストの観点から求められている。高分子安定化ブルー相 [17,18] における液晶は、サブミリ秒応答 [17,19] や高 Kerr 効果 [20,21] といった電気光学特性、さらに高視野角といった特徴を示すことから、次世代ディスプレイの最有力候補として期待されている。しかしながら、高い駆動電圧を要することが主たる問題であり、実用的なディスプレイ応用のためにはこの問題を解決することが絶対不可欠である。液晶の駆動電圧を決定する最も重要な物理パラメーターの 1 つは、誘電異方性  $\Delta\epsilon$  である。液晶のダイレクターから影響を受けるトルクは、誘電異方性  $\Delta\epsilon$  に比例し、Fredericksz 転移のしきい電圧は誘電異方性  $\Delta\epsilon$  の平方根に反比例する (2-2-5 ネマチック液晶の諸特性を参照)。換言すると、高誘電異方性を示す液晶材料を用いることで液晶ディスプレイの駆動電圧を大幅に減少でき、その結果、液晶デ

ディスプレイ技術に多大なインパクトをおよぼすことが期待される。

分子構造と誘電異方性  $\Delta\epsilon$  の大きさの関係は、以下に示す Maier–Meier 式[22,23]により表現することができる。

$$\Delta\epsilon = \frac{N_0 h F}{\epsilon_0} \left[ \Delta\alpha - \frac{F \mu^2}{2k_B T} (1 - \cos^2 \beta) \right] S \quad (5.1)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は真空中における誘電率、 $N_0$ は数密度、 $h$ および $F$ は平均誘電率依存する局所場因子、 $\Delta\alpha$ は分子分極率異方性、 $\mu$ は分子長軸方向の双極子モーメント、 $\beta$ は $\mu$ の方向と分子長軸方向との間の角度、 $S$ は配向秩序である。極性の非常に高い分子に関しては、 $\Delta\alpha$ は無視できるので、 $\Delta\epsilon$ は $\mu^2$ と $\beta$ のパラメーターに依存することが理解できる。この式を用いることで、分子設計の観点から誘電異方性  $\Delta\epsilon$  の大きさを予測することができる。近年、低い電気抵抗率を得るために、従来のシアノ基ではなく、フッ素原子を用いて極性を分子に組み込んだ液晶材料が開発、応用されている。[24–27] したがって、メソゲンコアの適切な位置に極性基を導入することにより、 $\Delta\epsilon$ の大きさをコントロールすることができる。

本章では、従来の液晶材料の常識を覆す、異常に大きな正の誘電異方性  $\Delta\epsilon$  を示す新規液晶材料について述べる。本化合物は、フッ素原子が6つ連結したメソゲンコアに1,3-ジオキサン部位が導入された分子化学構造をもつ (Fig. 5–0)。Fig. 5–0a はアルキル鎖の炭素数が2、Fig. 5–0b はアルキル鎖の炭素数が3であり、本章ではそれぞれ化合物 **1**、化合物 **2** と称する。これらの化合物の  $\Delta\epsilon$  は分子構造から非常に大きな値を示すことが予測される。化合物 **1** および化合物 **2** の相転移挙動、凝集構造および電気応答性を、示差走査熱測定 (DSC)、偏光顕微鏡 (POM) 観察、X線回折 (XRD)、誘電緩和スペクトル測定、反転電流測定および第二次高調波 (SHG) 法を用いて評価することを目的とした。また、化合物 **2** に関しては、得られた実験結果を元に、異常に大きな誘電率の考え得る

発現メカニズムを提案する。

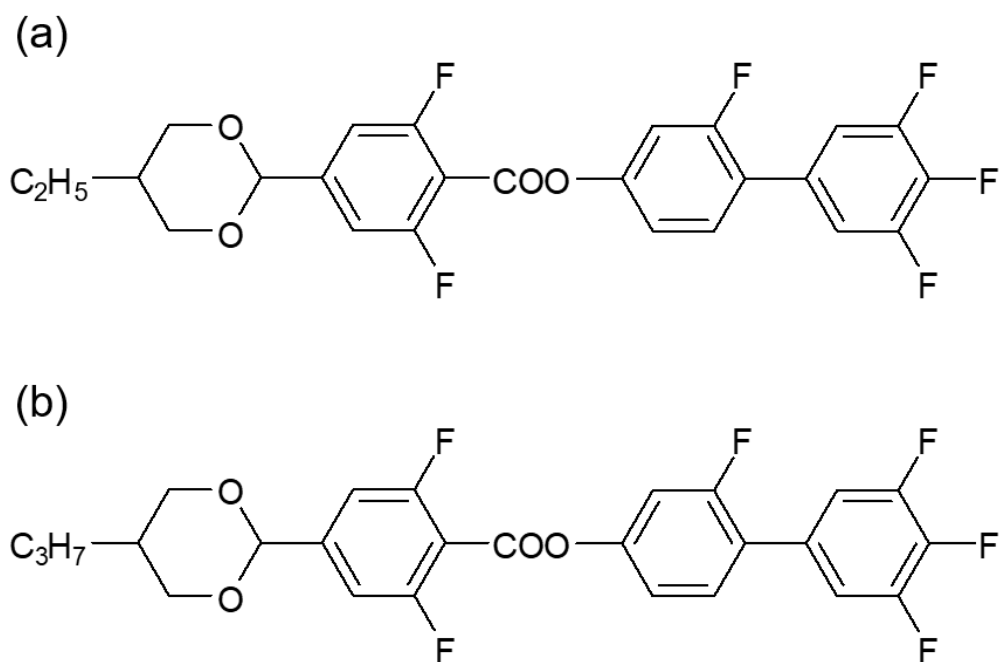


Fig. 5-0 Chemical structure of (a) compd. 1 and (b) compd.2.

## 5-2 実験

### 5-2-1 試料

JNC株式会社から提供して頂いた液晶材料C2DIO (1)およびC3DIO (2)を用いた。いずれも JNC 株式会社独自の精製方法により十分精製されたものを用いて実験を行った。(一部精製前のデータもまとめている。)

### 5-2-2 $^1\text{H}$ NMR スペクトル測定による熱異性化試験

1 および 2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、JEOL JNM-LA400 (400 MHz)で観測した。条件は溶媒  $\text{CDCl}_3$ 、標準サンプルはトリメチルシランを用い、 $25^\circ\text{C}$  で測定を行った。また、熱による異性化の確認を行うために、加熱後の試料の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。具体的には、試料(2 mg)を十分洗浄したガラス基板に乗せ、 $120^\circ\text{C}$  から等方相温度までの任意の温度で 30 分加熱した後に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。

### 5-2-3 DSC 測定

1 および 2 の DSC (Differential Scanning Calorimetry)測定は、DSC 1 STAR<sup>o</sup> System calorimeter (Mettler Toledo)および測定用アルミパンを用いて走査速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  および  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で行った。

### 5-2-4 電圧保持率(VHR)測定

1 および 2 の VHR (Voltage Holding Ratio)測定は、試料(1 あるいは 2)をホメオトロピック配向 ITO セル( $10\ \mu\text{m}$ 、EHC)に注入し、液晶物性評価装置 6254 型 (東陽テクニカ)を用いて行った。

### 5-2-5 電気流体知力学的不安定性(EHD)評価

EHD (Electric HydroDynamic instability)は、試料(1 あるいは 2)をホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、EHC)に注入し、矩形波を任意の周波数・電圧を印加することで評価した。

### 5-2-6 偏光顕微鏡観察

1 および 2 の偏光顕微鏡観察は、偏光顕微鏡(Eclipse LV100 POL, Nikon)と 3 種類のセル(素ガラスセル、ホモジニアス配向セル、ホメオトロピック配向セル)を用いて行った。素ガラスセルは十分に洗浄したセルを用いた。ホモジニアス配向セル(PI 配向膜、ラビング処理済、アンチパラレル)およびホメオトロピック配向セル(CTAB 配向膜)は EHC のセルを用いた。C3DIO に関しては PMMA 配向セルおよびホメオトロピック配向(シランカップリング剤塗布)セルを用いた偏光顕微鏡観察も行った。

PMMA 配向セルは次のようにして作成した。10 wt% PMMA/トルエン溶液(80  $^{\circ}\text{C}$  で終夜攪拌して調製)を十分洗浄したガラス基板にキャストし、スピコートにより製膜したものを 120  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間アニーリング、終夜放冷した後、10  $\mu\text{m}$  の PET フィルムを用いてサンドイッチセルを組み立てた。

ホメオトロピック配向(シランカップリング剤塗布)セルは次のようにして作成した。ITO 電極付きガラスセル(バラ、EHC)を十分に洗浄(5%シカクリーン溶液超音波洗浄 20 分→蒸留水すすぎ→蒸留水超音波洗浄 20 分→IPA 蒸気洗浄(80  $^{\circ}\text{C}$ ) 20 分→オゾン洗浄)し、蒸着面を表にして減圧オーブンに立てかけ、シランカップリング剤(容器に 20 滴入れたもの)を気相法により蒸着した(120  $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間)。2 時間後、蒸着基盤を取り出し、エタノール、超純水で十分にすすぎ、これを減圧オーブンで乾燥した。真空のまま放冷した後、10  $\mu\text{m}$  の PET フィルムを用い



てサンドイッチセルを組み立てた。作成したホメオトロピック配向セルは、保存せずにその日のうちに測定に用いた。

### 5-2-7 X線回折測定

2 の X 線回折は、広角領域と小角領域を測定した。広角領域は SmartLab diffractometer (リガク、 $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$ )を用いて  $2\theta = 2^\circ\text{--}40^\circ$ の範囲を測定した。一方、昇格領域は NanoSTAR diffractometer (Bruker AXS、 $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$ )を用いて  $2\theta = 0.3^\circ\text{--}11^\circ$ の範囲を測定した。

### 5-2-8 誘電緩和スペクトル測定

1 および 2 の誘電緩和スペクトル測定は、impedance/gain-phase analyzer (SI 1260, Solartron Metrology)を用いて 1 Hz から 10 Mz の範囲で誘電率の周波数依存性を記録した。印加電圧は 0.1 V で行った。試料セルは、ホメオトロピック配向セル(10  $\mu\text{m}$ 、CTAB (EHC)、シランカップリング剤(自作))およびホモジニアス配向セル(10  $\mu\text{m}$ 、EHC)を用いた。

### 5-2-9 分極反転電流測定

2 の分極反転電流測定は、waveform generator (2411B, 東陽テクニカ)、analogue-to-digital converter (WaveBook 516A, 東陽テクニカ)、current/charge-voltage (I/V, Q/V) converter (Model 6254C, 東陽テクニカ)を用いて行った。試料セルは、ホメオトロピック配向セル(10  $\mu\text{m}$ 、CTAB (EHC)およびシランカップリング剤(自作))を用いた。

### 5-2-10 第二次高調波発生(SHG)測定

2 の SHG (Second harmonic generation)測定は、ホメオトロピック配向セル(10  $\mu\text{m}$ 、CTAB (EHC)およびシランカップリング剤(自作))に試料を注入し、Q-switched Nd:YAG laser (LS-2130, LOTIS TII、Nd: YAG レーザー: 波長 1064 nm、エネルギー75  $\mu\text{J}$ 、パルス幅 10 ns, パルス周期 20 Hz)を用いて行った。

#### 5-2-10-1 SHG 干渉波測定

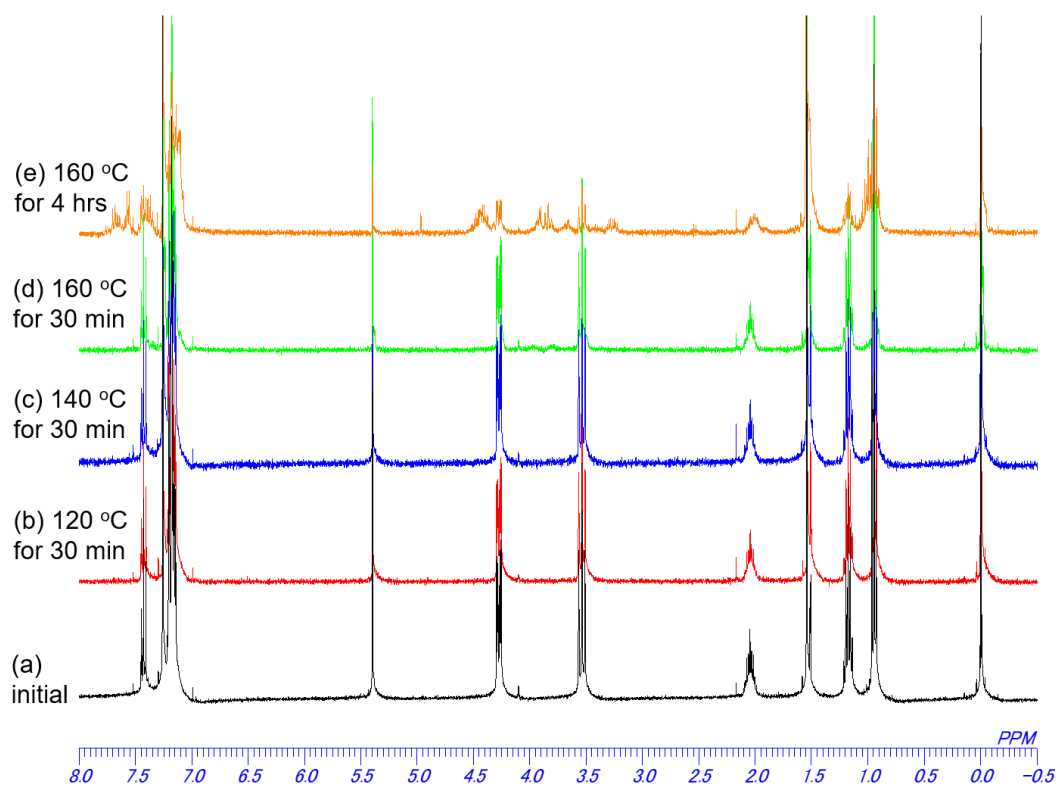
電場印加による分極反転は、SHG 干渉法(SHG interferometry)により証明した。光学系および詳細は 5-3-9 項を参照にされたい。

### 5-3 結果および考察

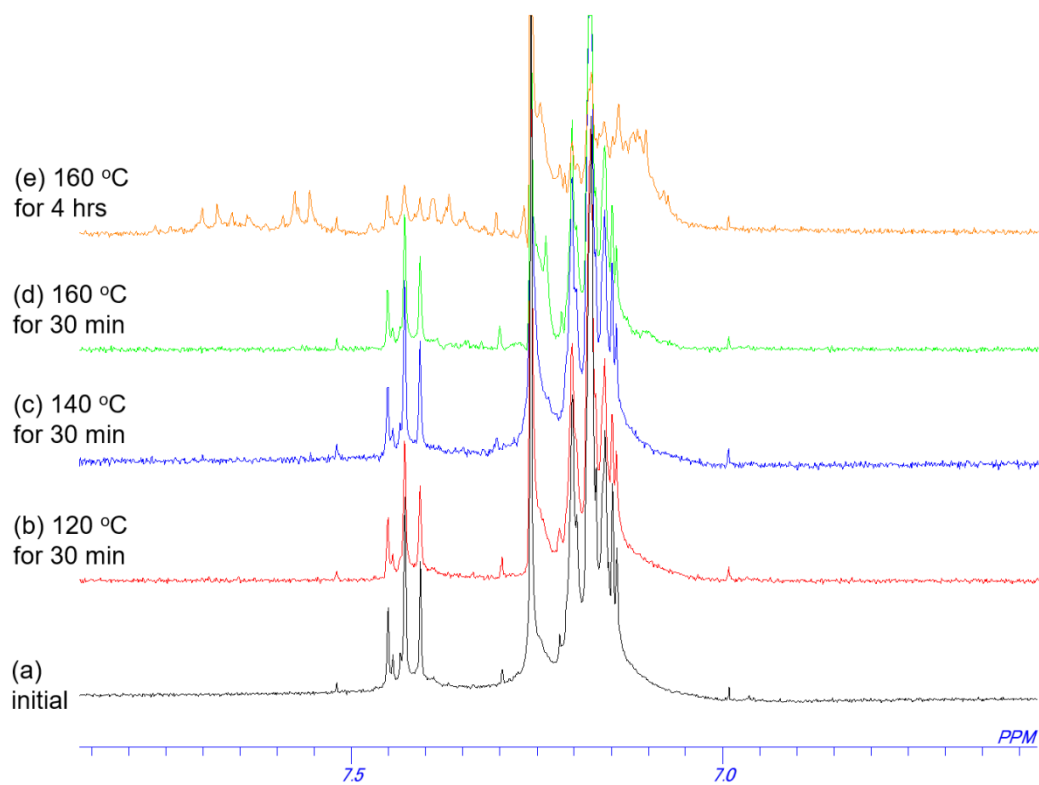
#### 5-3-1 $^1\text{H}$ NMR スペクトル測定による熱異性化試験

##### 化合物 1

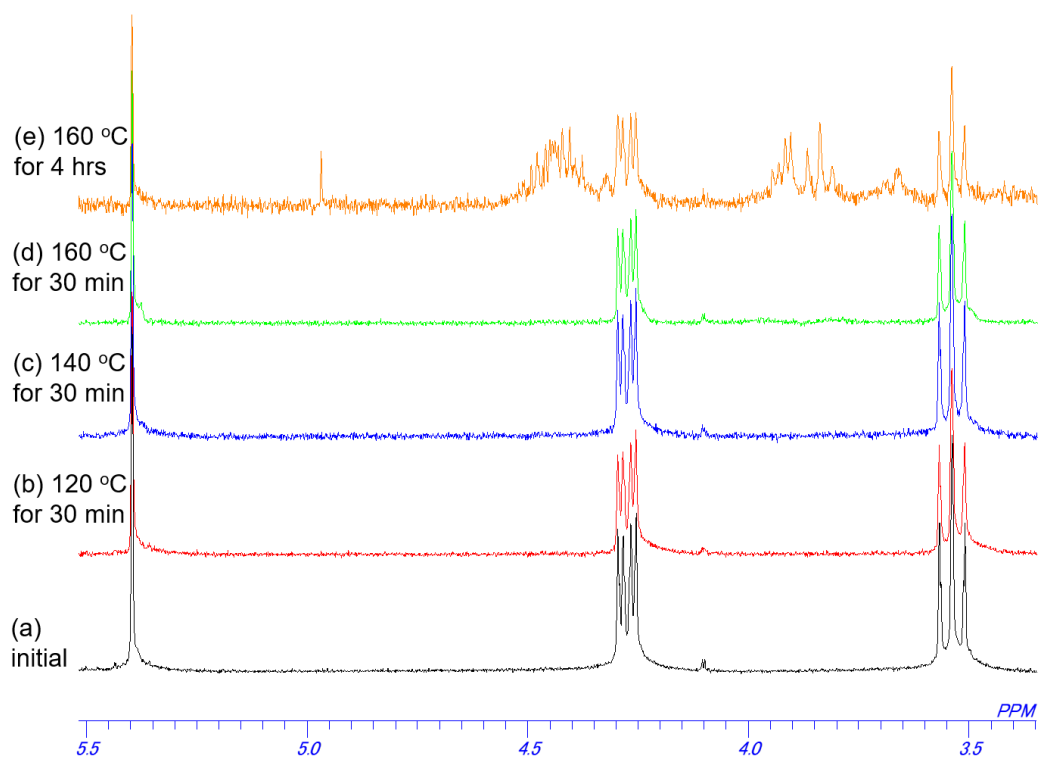
Fig. 5-1~5-4 に化合物 **1** の初期状態および各条件下における加熱後の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。初期状態(室温)と  $120\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分加熱後の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを比較したところ、変化は認められなかった (Fig. 5-1a、 Fig. 5-1b)。続いて、 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、で 30 分加熱した後の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを評価したところ、同様にスペクトルの形状変化は認められなかった(Fig. 5-1c)。ところが、透明点以上の温度である  $160\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した後、化学シフト  $\delta = 3.5\text{--}4.3\text{ ppm}$  の範囲に新しいピークが出現した(Fig. 5-1d)。さらに  $160\text{ }^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱すると、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは大きく変化した(Fig. 5-1e)。おそらく、化合物 **1** 内の 1,3-ジオキサン部位の熱異性化が原因であると考えられる。以上より、本化合物は等方相まで昇温すると熱異性化することが明らかになった。従って、全ての実験は熱異性化を受けない温度範囲である  $120\text{ }^\circ\text{C}$  以下で行うことにした。



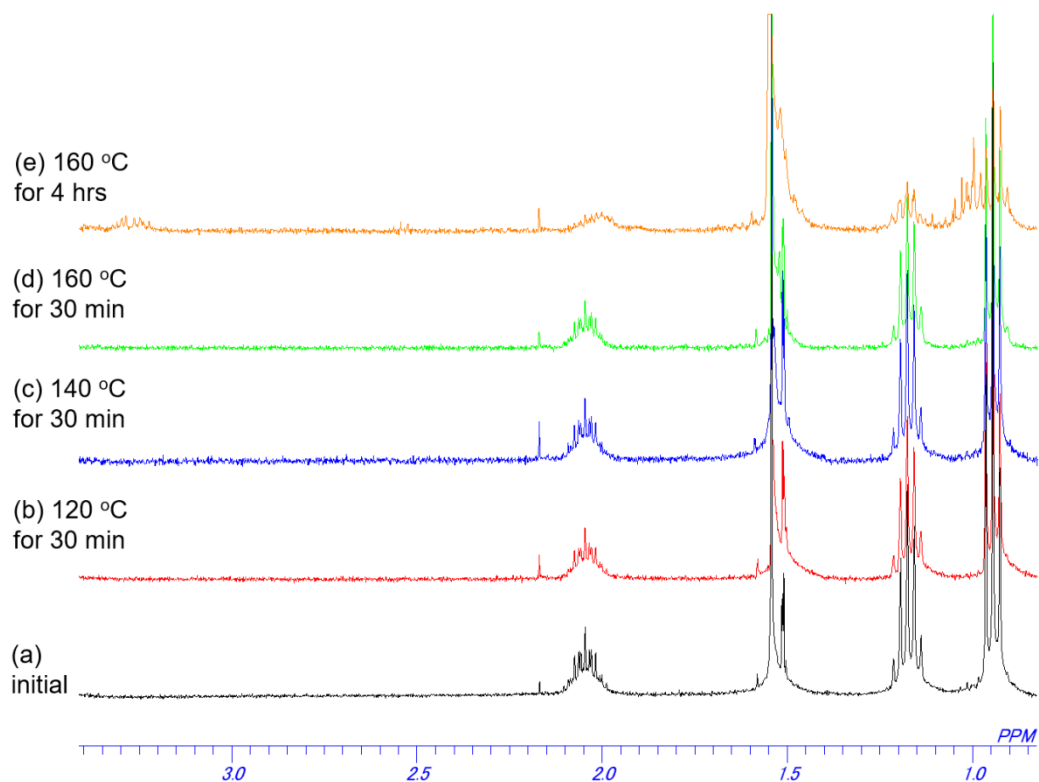
**Fig. 5-1** <sup>1</sup>H-NMR spectra of **1**. (a) initial state and after heating at (b) 120 °C for 30 min, (c) 140 °C for 30 min, (d) 160 °C for 30 min and (e) 160 °C for 4 hours.



**Fig. 5-2**  $^1\text{H}$ -NMR spectra of **1** (elongated). (a) initial state and after heating at (b) 120 °C for 30 min, (c) 140 °C for 30 min, (d) 160 °C for 30 min and (e) 160 °C for 4 hours.



**Fig. 5-3**  $^1\text{H}$ -NMR spectra of **1** (elongated). (a) initial state and after heating at (b) 120 °C for 30 min, (c) 140 °C for 30 min, (d) 160 °C for 30 min and (e) 160 °C for 4 hours.

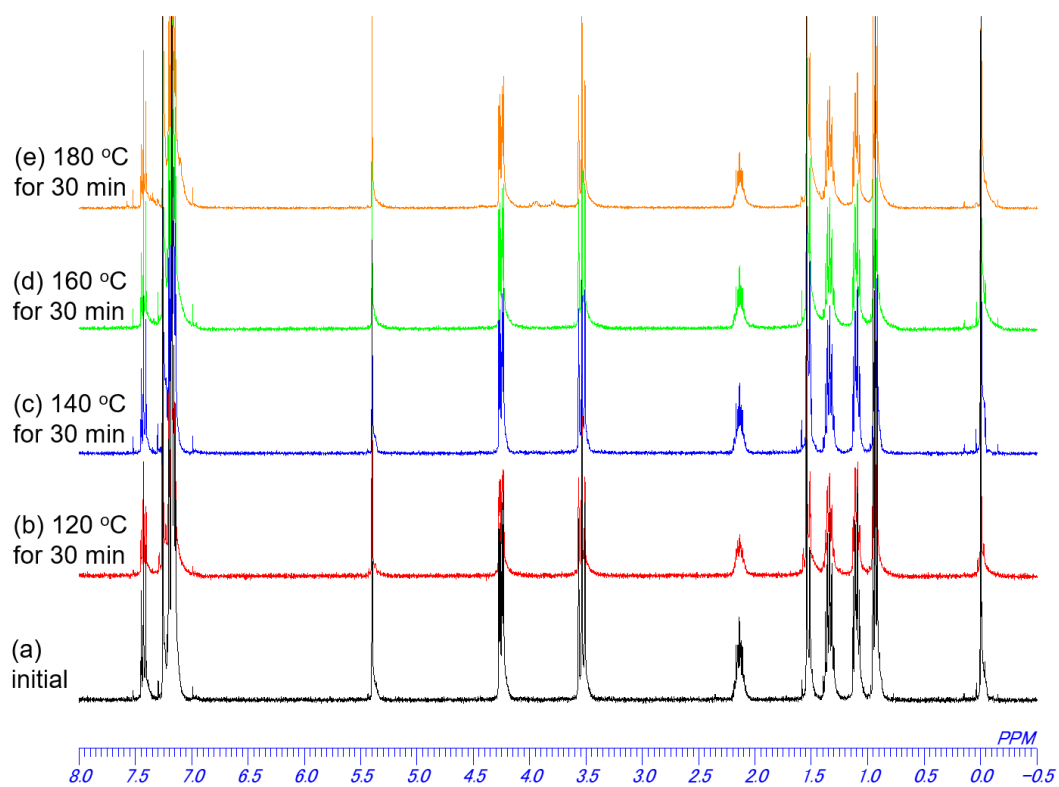


**Fig. 5-4** <sup>1</sup>H-NMR spectra of **1** (elongated). (a) initial state and after heating at (b) 120 °C for 30 min, (c) 140 °C for 30 min, (d) 160 °C for 30 min and (e) 160 °C for 4 hours.

## 化合物 2

Fig. 5-5 に化合物 2 の初期状態および各条件下における加熱後の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。初期状態(室温)と  $120\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分加熱後の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを比較したところ、変化は認められなかった (Fig. 5-1a、 Fig. 5-1b)。続いて、 $140\text{ }^\circ\text{C}$  および  $160\text{ }^\circ\text{C}$  で各々 30 分加熱した後の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを評価したところ、同様にスペクトルの形状変化は認められなかった (Fig. 5-1c、 Fig. 5-1d)。ところが、透明点以上の温度である  $180\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した後、化学シフト  $\delta = 3.5\sim 4.3\text{ ppm}$  の範囲に新しいピークが出現した (Fig. 5-1e)。この結果は化合物 1 の透明点における加熱後のスペクトル変化と酷似している。従って、化合物 2 は化合物 1 と同様に等方相まで昇温すると熱異性化することが明らかになった。従って、全ての実験は熱異性化を受けない温度範囲である  $120\text{ }^\circ\text{C}$  以下で行うことにした。





**Fig. 5-5** <sup>1</sup>H-NMR spectra of **2**. (a) initial state and after heating at (b) 120 °C for 30 min, (c) 140 °C for 30 min, (d) 160 °C for 30 min and (e) 160 °C for 4 hours.

### 5-3-3 DSC 測定

#### 化合物 1

Fig. 5-6 に化合物 1 の DSC 曲線(走査速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )を示す。室温から昇温すると、 $89\text{ }^{\circ}\text{C}$  に大きな吸熱ピークが現れ、 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  に非常に小さな吸熱ピークが現れた。前者は結晶(Cry)–液晶相(X)相転移、後者は液晶相(X)–液晶相(Y)相転移に該当すると考えられる。尚、各液晶相は構造が帰属できないため、以後 X、Y 相と称することにする。さらに昇温すると  $150.76\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな吸熱ピークが現れた。 $150.76\text{ }^{\circ}\text{C}$  における吸熱ピークは、Y 相–等方相(Iso)相転移に該当すると考えられる。続いて等方相から冷却すると、 $150.64\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな発熱ピークが現れた。さらに冷却すると  $100.7\text{--}97.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな発熱ピークが現れ、 $100.7\text{--}97.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  に大きな発熱ピークが現れた。これら 3 つの発熱ピークはそれぞれ Iso–Y 相転移、Y 相–X 相転移、X 相–Cry 相転移に該当すると考えられる。2 回目の昇温過程では、Cry–X 相転移の間に新しい発熱ピーク ( $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) が現れた。これは過冷却によって形成された Cry 相は準安定な結晶相であることを示唆している。またこの結果は、 $83\text{ }^{\circ}\text{C}$  において、溜ったエネルギーを吐くことでより安定な結晶状態に転移したことを示唆している。従って、 $79\text{--}83\text{ }^{\circ}\text{C}$  における吸熱ピークは Cry1 相–Cry2 相転移に帰属でき、一方、 $89\text{ }^{\circ}\text{C}$  における発熱ピークは Cry2 相–X 相転移に帰属できる。さらに昇温することで  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$  に X 相–Y 相転移、 $150.65\text{ }^{\circ}\text{C}$  に Y 相–Iso 転移に帰属される小さな吸熱ピークが認められた。2、3 回目の降温過程および 3 回目の昇温過程においても同様の結果が得られた。

続いて化合物 1 の DSC 曲線の走査速度依存性を評価した(Fig. 5-7)。 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  の他に 2、1 および  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  の走査速度で DSC 測定を行った。 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  では  $97.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  に Y 相–X 相転移に起因する発熱ピークと  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に X 相–Cry 相転移に起因するブロードな発熱ピークが観測された。 $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  では  $97.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  に Y 相

-X相転移に起因する発熱ピークと 64 °C 付近に X相-Cry 相転移に起因するややブロードな発熱ピークが観測された。さらに走査速度を下げたところ、1 °C min<sup>-1</sup> では 97.1 °C に Y相-X 相転移に起因する発熱ピークと 66.5 °C に X相-Cry 相転移に起因する鋭い発熱ピークが観測された。0.5 °C min<sup>-1</sup> では 97.1 °C に Y相-X 相転移に起因する発熱ピークと 66.5 °C に X相-Cry 相転移に起因するさらに鋭い発熱ピークが観測された。以上の結果より、Y相-X 相転移点は走査速度に依存性がないことが分かった。一方で X相-Cry 相転移は走査速度に大きく依存することが分かった。

5-2 項で <sup>1</sup>H-NMR スペクトル測定を用いた熱異性化試験について述べた。ここでは DSC を用いた熱異性化試験について述べる。Fig. 5-8 に 1 回目～3 回目の冷却過程における DSC 曲線を示す。Iso 相-Y 相転移および Y 相-X 相転移に起因する発熱ピークの出現温度は、昇温降温を繰り返しても変化しなかった。しかしながら、昇温降温の履歴により X相-Cry 相転移に起因するピークが次第に分裂した。これは、昇温降温の履歴によって熱異性化が次第に進行し、それによって生じた異性体の転移ピークと元の化合物由来の転移ピークが混合していることを示唆している。従って、DSC 測定からも化合物 **1** は等方相温度で熱異性化することが明らかとなった。

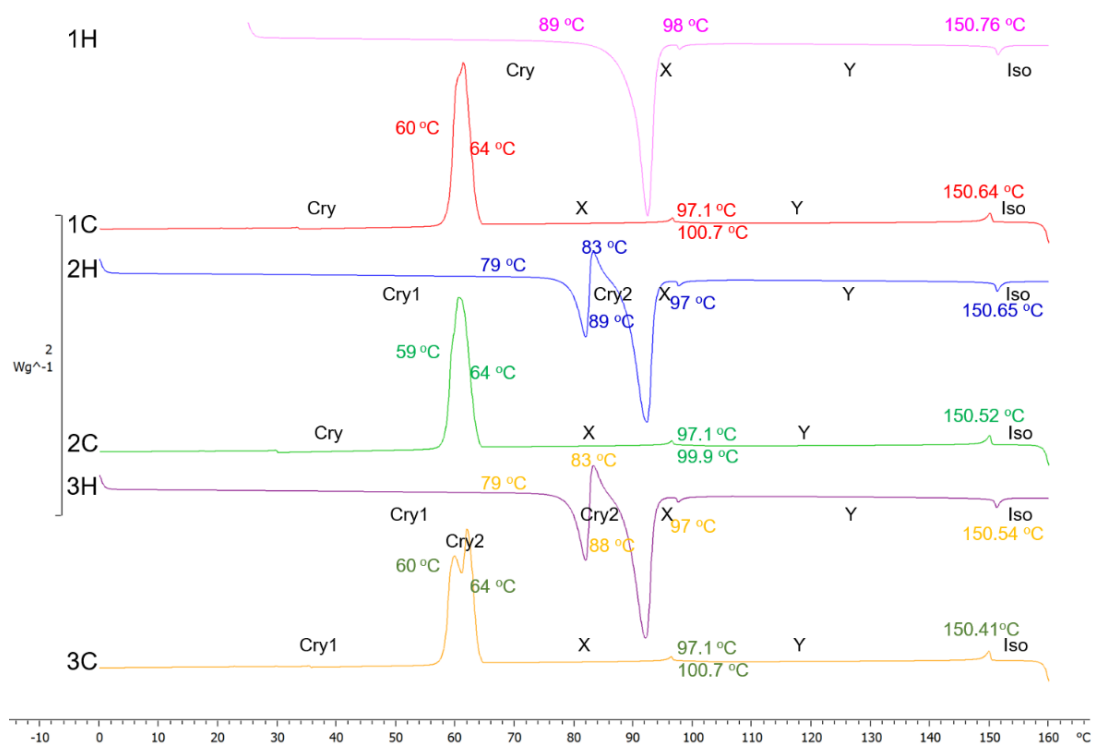
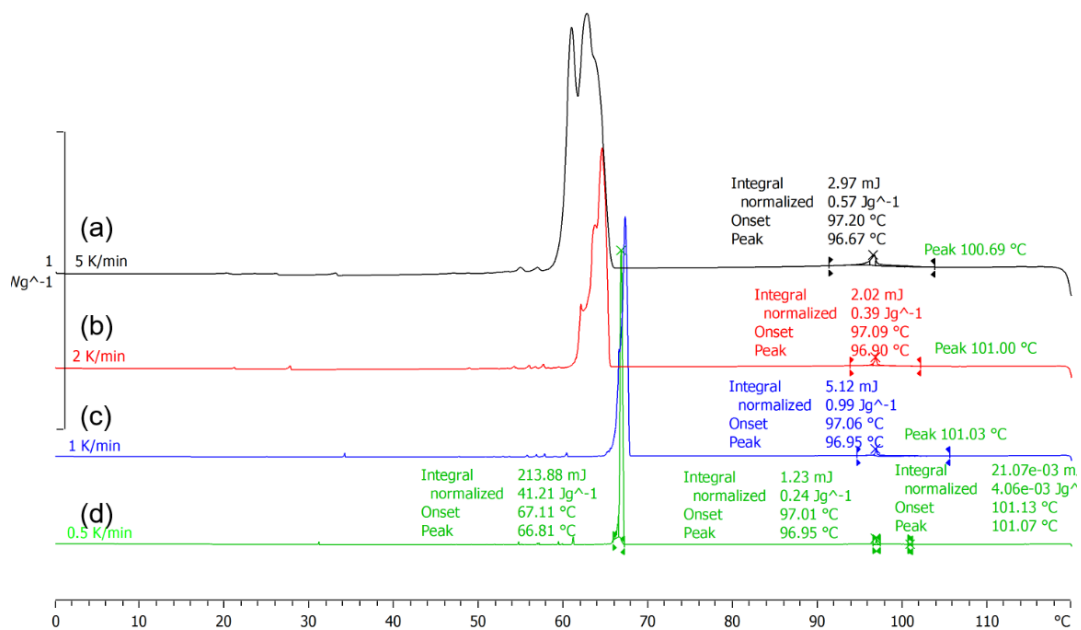
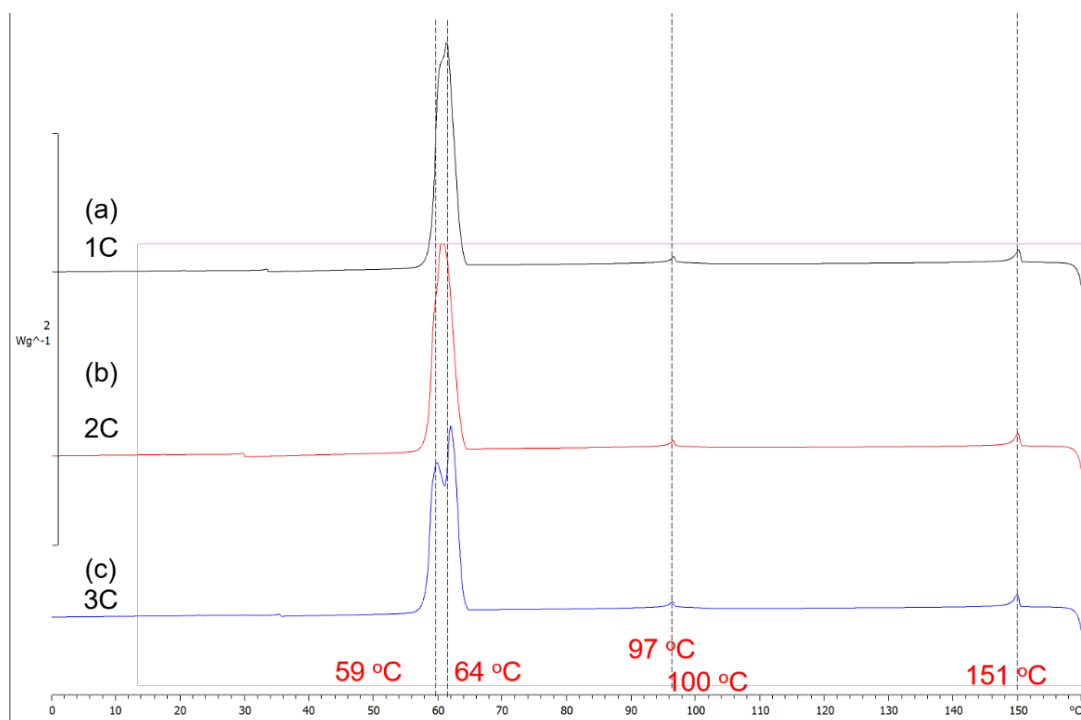


Fig. 5-6 DSC curves of **1** during heating and cooling (rate: 5 °C min<sup>-1</sup>).



**Fig. 5-7** DSC curves of **1** during cooling with different rate: (a)5, (b) 2, (c) 1 and (d) 0.5 °C min<sup>-1</sup>.



**Fig. 5-8** DSC curves of **1** during (a) 3rd, (b) 4th, (c) 5th and (d) 6th cooling (rate: 5  $^{\circ}C$   $min^{-1}$ ). Insets represent elongated DSC curves at 84  $^{\circ}C$ .

## 化合物 2

Fig. 5-9 に化合物 2 の DSC 曲線(走査速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )を示す。室温から昇温すると、 $96\text{ }^{\circ}\text{C}$  に大きな吸熱ピークが現れた。これは結晶(Cry)–液晶相(M3)相転移に該当すると考えられる。さらに昇温すると  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな吸熱ピークが現れた。この吸熱ピークは、M3 相–液晶相(M1)相転移に該当すると考えられる。尚、各液晶相は構造が帰属できないため、以後 M3 相、M2 相(後述)、M1 相、MP 相(後述)と称することにする。続いて M1 相から冷却すると、 $85.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな発熱ピークが現れた。さらに冷却すると  $68.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  に小さな発熱ピークが現れた。これら 2 つの発熱ピークはそれぞれ M1–M2 相転移、M2 相–MP 相転移に該当すると考えられる。M2 相–MP 相転移と M1–M2 相転移の転移エンタルピーはそれぞれ、 $0.40\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $0.0145\text{ kJ mol}^{-1}$  であった。この転移点エンタルピー比は 28 倍であった。このことから、M2 相から MP 相に転移する際に劇的な構造変化(例えば  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造)が生じていると考えられる。2 回目の昇温過程では、 $65.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  にブロードな発熱ピークが観測された。この発熱ピークの発現温度は、1 回目の昇温過程における大きな発熱ピークの発現温度と比較すると、約  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  低温側であった。従って、 $65.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  における相転移は Cry–M3 相転移ではないと判断できる。続く昇温により  $84.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  に発熱ピークは M2 相–M1 相転移に該当すると考えられる。以上から、 $65.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  における相転移は Cry–M2 相転移であると理解できる。また、注意深く観察すると  $65.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  におけるブロードな発熱ピークはショルダー型になっており、別の相転移が重複していることが分かった。DSC 走査速度を  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  にした場合、このブロードピークは分離できた。各ピークの発現温度は、低温側から  $66.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、約  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ピークトップ)であった。 $66.7\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  間の液晶相は MP 相であると考えられる。このことから化合物 2 はエナンチオトロピックな相転移挙動を示さず、モノトロピックな相転移挙動を示すことが

分かった。3回目の昇温および降温過程は、2回目と同様の挙動を示した。4回目の昇温過程ではM1相発現温度範囲以上まで昇温した。M1相発現温度で昇温を続けると、173.7°Cで新たな吸熱ピークが現われた。これはM1-Iso転移に該当すると考えられる。等方相から冷却すると(4回目の冷却過程)、173.6°C、85.2°C、68.8°Cに発熱ピークが認められた。各々、Iso-M1相転移、M1-M2相転移、M2相-MP相転移に該当すると考えられる。さらに冷却すると35.9°CにM2相-Cry相転移に起因するブロードな発熱ピークが観測されたが、別のピークが重複していることが分かった。ショルダー部分の温度は22.0°Cであった。第2項における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを用いた熱異性化試験の結果をふまえると、等方相を一度経由したことによって熱異性化が生じている可能性がある。従って、新たに生じた22.0°Cの発熱ピークは熱異性体の結晶転移温度に起因するものであると考えられる。5回目以降の熱履歴では、同様のDSC曲線が得られた。

続いて化合物2のDSC曲線の走査速度依存性を評価した(Fig. 5-9)。5°C min<sup>-1</sup>の他に2、1および0.5°C min<sup>-1</sup>の走査速度でDSC測定を行った。5°C min<sup>-1</sup>では36.2°C(ピークトップ)にMP相-Cry相転移に起因するブロードな発熱ピークが観測された。2°C min<sup>-1</sup>では40.2°C(ピークトップ)にMP相-Cry相転移由来の発熱ピークが認められた。さらに走査速度を下げたところ、1°C min<sup>-1</sup>では42.8°Cおよび42.0°Cに2つに分裂した発熱ピークが現れた。42.8-42.0°C間の相は準安定な結晶相であると考えられる。0.5°C min<sup>-1</sup>では44.4°CにMP相-Cry相転移に起因する鋭い発熱ピークが観測された。以上の結果より、MP相-Cry相転移は走査速度に大きく依存することが分かった。



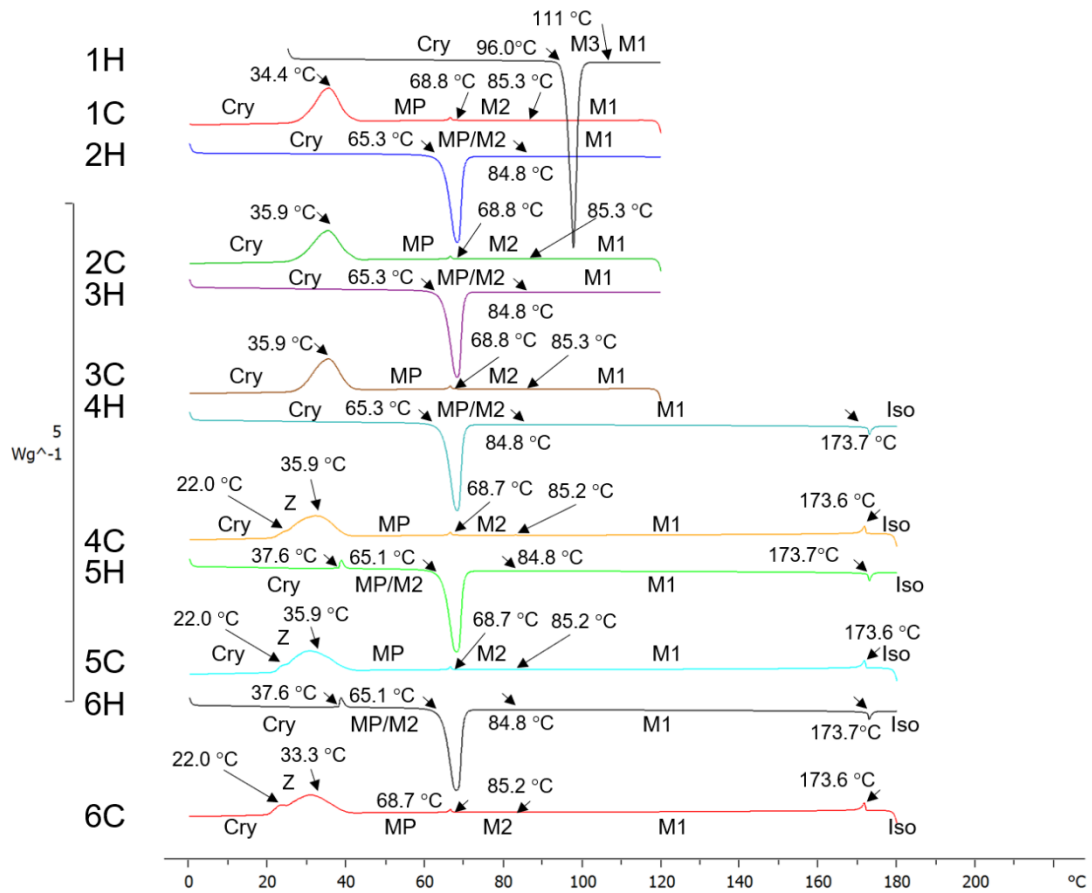


Fig. 5-9 DSC curves of 2 during heating and cooling (rate:  $5^{\circ}C\ min^{-1}$ ).

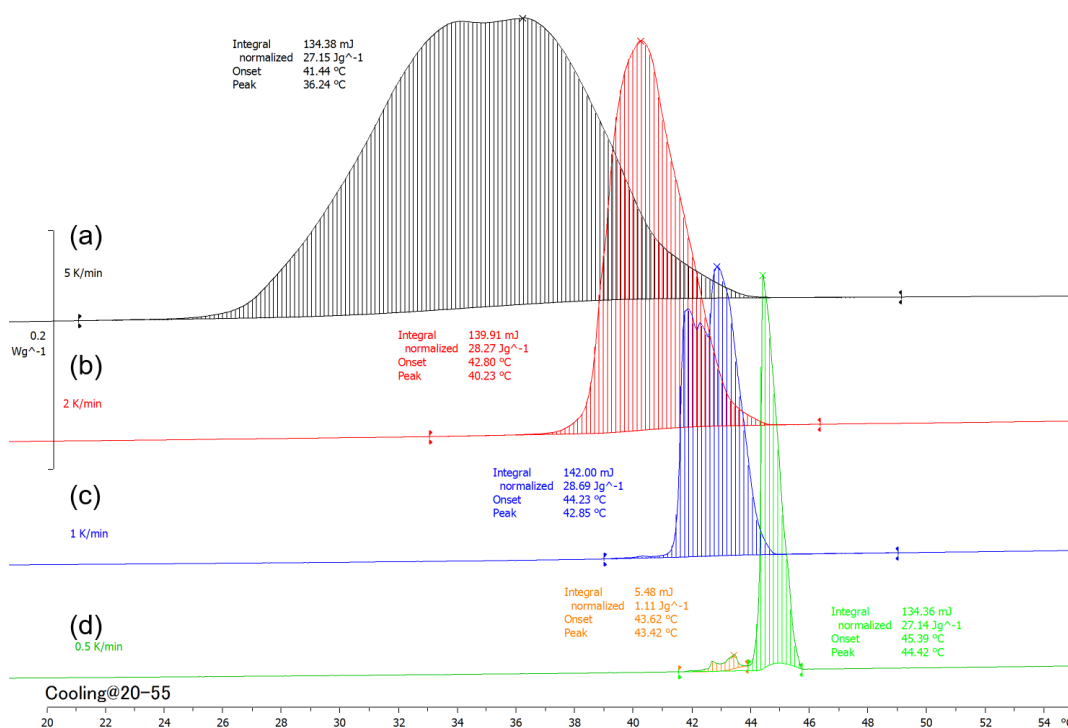


Fig. 5-10 DSC curves of **2** during 1st–3rd cooling (rate: 5 °C min<sup>-1</sup>).

## 化合物 2 (精製後)

十分精製した化合物 2 の DSC 曲線(走査速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )を Fig. 5-11 示す。熱異性化の影響を除外するために、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  までの昇降温過程における DSC 測定を行った。相転移とそれに伴う相転移エンタルピーを Table 5-1 にまとめた。1 回目の昇温過程では、 $96\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$  に明瞭な吸熱ピークが認められた。各吸熱ピークは Cry-M3 相転移、M3 相-M1 相転移に該当すると考えられる。続く 1 回目の降温過程では、小さな発熱ピークが  $84.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $68.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  に現れ、各々 M1 相-M2 相転移、M2 相-MP 相転移に該当すると考えられる。また、双方の転移エンタルピーは  $\Delta H = 0.003\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta H = 0.2\text{ kJ mol}^{-1}$  であった。さらに冷却すると、 $\Delta H = 14\text{ kJ mol}^{-1}$  の転移エンタルピーをもつブロードな発熱ピークが出現した。これは MP 相-Cry 相転移に由来するピークであると考えられる。 $84.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  における M1 相-M2 相転移に起因する発熱ピークは非常に小さかった。これは M1 相-M2 相転移が弱い 1 次相転移であることを示唆している。興味深いことに、M2 相-MP 相転移の転移エンタルピーは、M1 相-M2 相転移のそれよりも約 67 倍大きいことが分かった。これは、M2 相-MP 相転移において劇的な相秩序変化が生じていること示唆している。2 回目の昇温過程においては、Cry 相-M1 相転移、M1 相-M2 相転移に起因する吸熱ピークが各々  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $84.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  に出現した。 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  におけるブロードな吸熱ピークは、昇温速度を  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  に下げることで 2 つに分裂した。分裂した各ピークは Cry 相-MP 相相転移、MP 相-M2 相相転移に該当すると考えられる。

**Table 5-1.** Phase transition temperature ( $T / ^\circ\text{C}$ ) and the corresponding enthalpy ( $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ , in parentheses) measured by DSC (rate:  $5.0 \text{ K min}^{-1}$ ) on heating and cooling for DIO.

Processes	Cry	MP	M3	M2	M1	Iso	
1st heating	96 (24)	·	-	·	111 (0.05)	·	173.62 (0.4) <sup>a</sup>
1st cooling	34 (14)	·	68.8 (0.2)	·	-	·	84.5 (0.003)
2nd heating	65 (x) <sup>b</sup>	·	69 (y) <sup>b</sup>	·	-	·	84.7 (0.003)
							173.58 (0.4) <sup>a</sup>
							173.7 (0.5) <sup>a</sup>

Abbreviations; Cry = crystalline state; M1 = nematic like phase; M2, M3 and MP = unknown mesophases (describe herein below). <sup>a</sup>The clearing point was measured using another lot sample.

<sup>b</sup>The sum of each enthalpy at Cry–MP (x) and MP–M2 (y) was calculated to be  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $= x + y$ ).

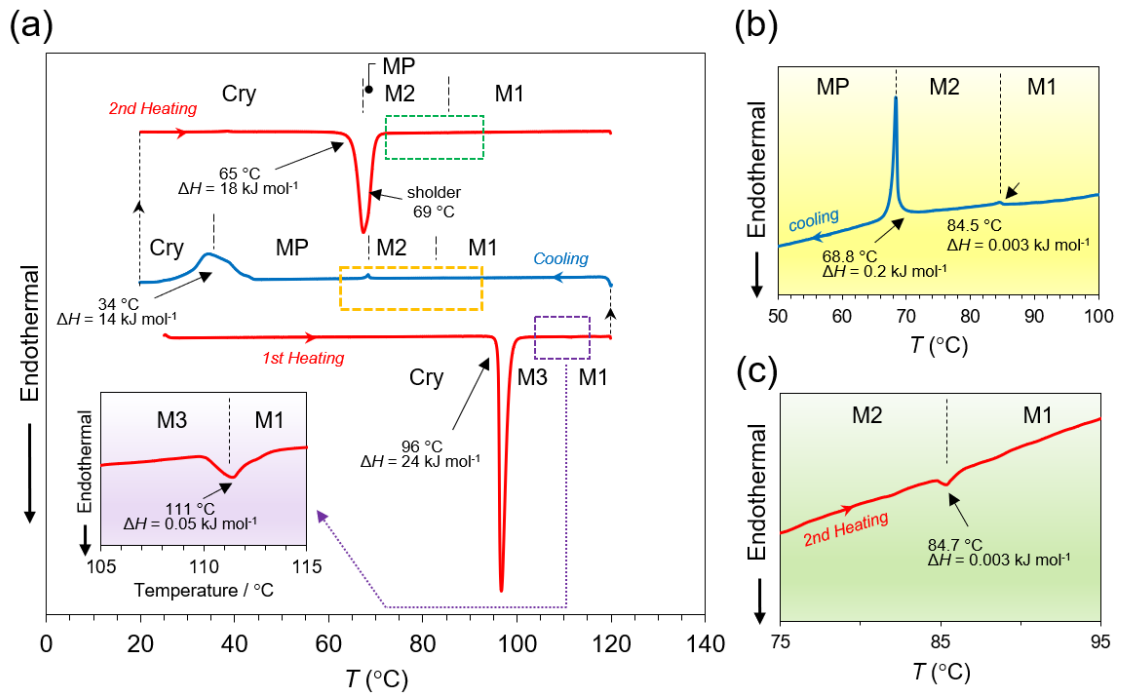


Fig. 5-11 DSC curves of **2** during cooling (Rate:  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

### 5-3-4 電圧保持率測定

化合物 2 の電圧保持率を 6254 型液晶物性評価装置(東陽テクニカ)を用いて評価した。レファレンスとして JC-0041XX (以後 JC、JNC)の VHR も同様に測定を行った。薄膜トランジスタ(TFT, Thin Film Transistor)-LCD は TFT を用いたアクティブマトリクス型液晶表示素子によって構成されている。THF がオンの場合、信号電圧  $V_s$  は TFT を通じてドレイン電圧  $V_d$  として画素電極に印加される。この時、電極間にある電荷量が充電されることになるが、素子や液晶材料そのものの性質など、種々の要因(Fig. 5-12 にまとめる)によって充電電荷量が時間に依存して減衰する。その結果、所定の画素アドレスに電圧が印加されなくなる問題が生じる。この時、1 フレーム(16.7 ms)の間にどれぐらいの充電電荷が保持されるかを電圧保持率 (VHR, Voltage Holding Ratio)あるいは電荷保持率 (Charge Retentivity)で表す。電圧保持率が低い場合、駆動電圧上昇、消費電力増加、コントラスト低下、表示むらなどの諸問題を引き起こす。

電圧保持率は、1 フレーム中に充電された電荷がどれぐらい保持されるかを表す指標であるため、液晶セルに印加する駆動電圧  $V_0$  と電極間電位  $V$  を時間で積分した面積から算出することができる。すなわち、Fig. 5-13 に示す駆動電圧  $V_0$  と電極間電位  $V$  の関係から

$$\text{VHR} = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

の関係が成り立つ。これが VHR の定義式である。

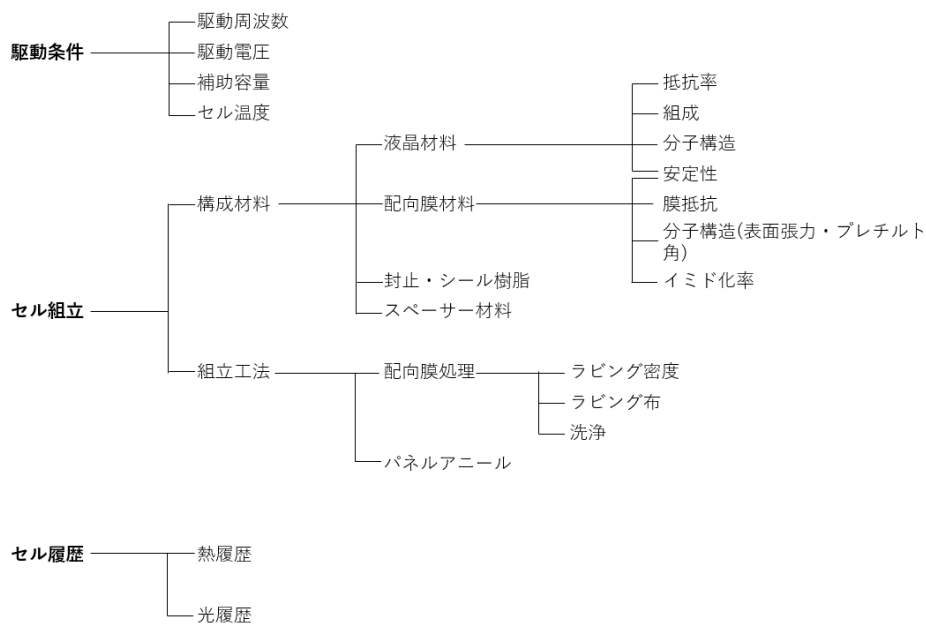


Fig. 5-12 Factors having effect on VHR.

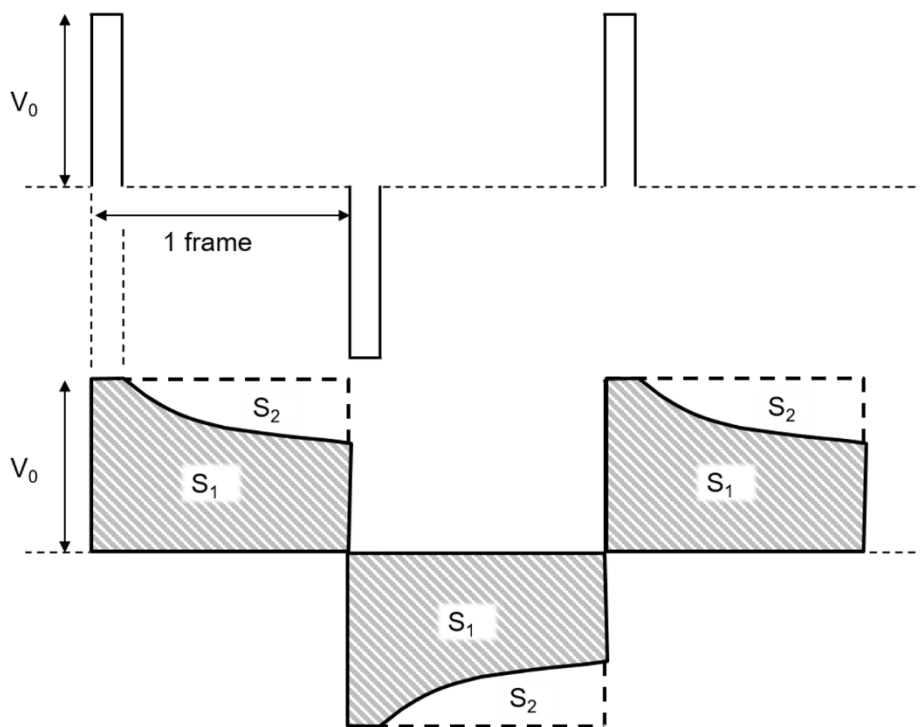
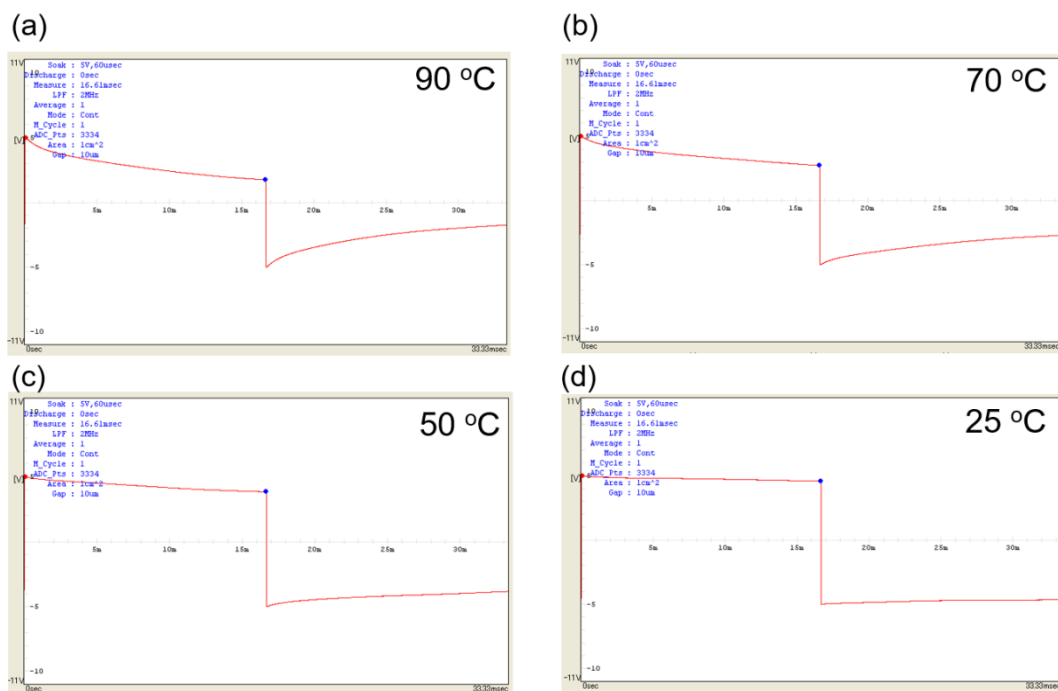


Fig. 5-13 Changes in electric potential between electrodes under applied voltage.

JC および精製前の化合物 **2** をホメオトロピックセル(EHC、10  $\mu\text{m}$ )に注入し、各条件下で 5V の矩形波状の交流電場を印加して電圧保持率を評価した。JC の 90、70、50、25  $^{\circ}\text{C}$  におけるネマチック相の電位経時変化を Fig. 5-14 に示す。ソーク時間と保持時間はそれぞれ 60  $\mu\text{s}$ 、16.61 ms に設定して測定した。90  $^{\circ}\text{C}$  では電荷保持能が低く(Fig. 5-14a)、VHR は 55.3%であった。温度を下げるにつれ、電荷保持能が増加し(Fig. 5-14b–d)、70、50、25  $^{\circ}\text{C}$  における VHR は各々、70.2、85.4、95.1%と算出された。一般的にディスプレイに用いられている液晶材料の VHR は 99%である。この値と比べると 25  $^{\circ}\text{C}$  における JC の VHR は少し低い値を示したが、これは得セルの鮮度および注入過程をクリーンルームで行わなかったことが原因であると考えられる。Fig. 5-15 に JC の VHR 温度依存性を示す。高温側で VHR が著しく低下しているのは、高温側におけるイオン不純物の熱揺らぎの影響によるものであると考えられる。





**Fig. 5-14** Changes in V of JC at (a) 90, (a) 70, (a) 50 and (a) 25 °C under applied square wave voltage (5 V); soak time: 60  $\mu$ s; holding time: 16.61 ms.

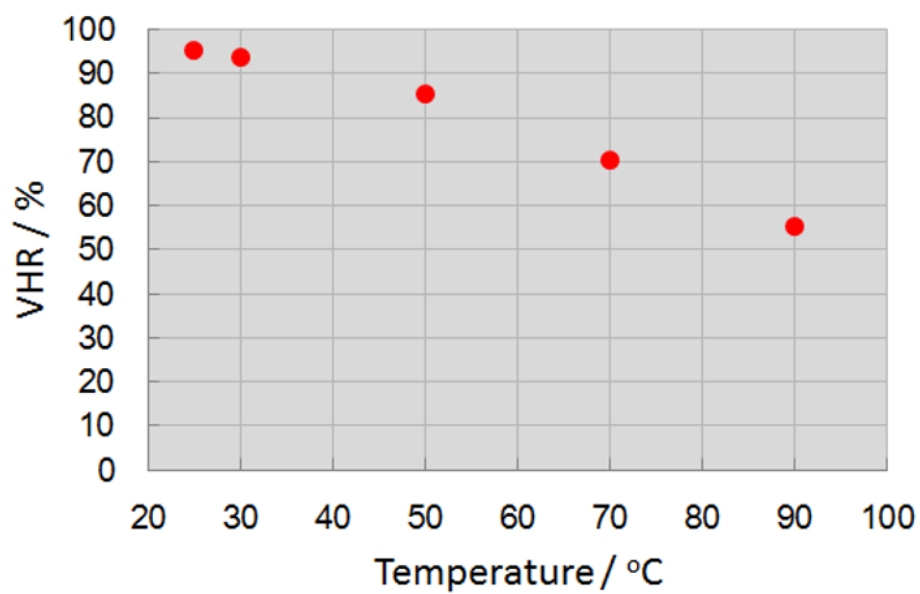
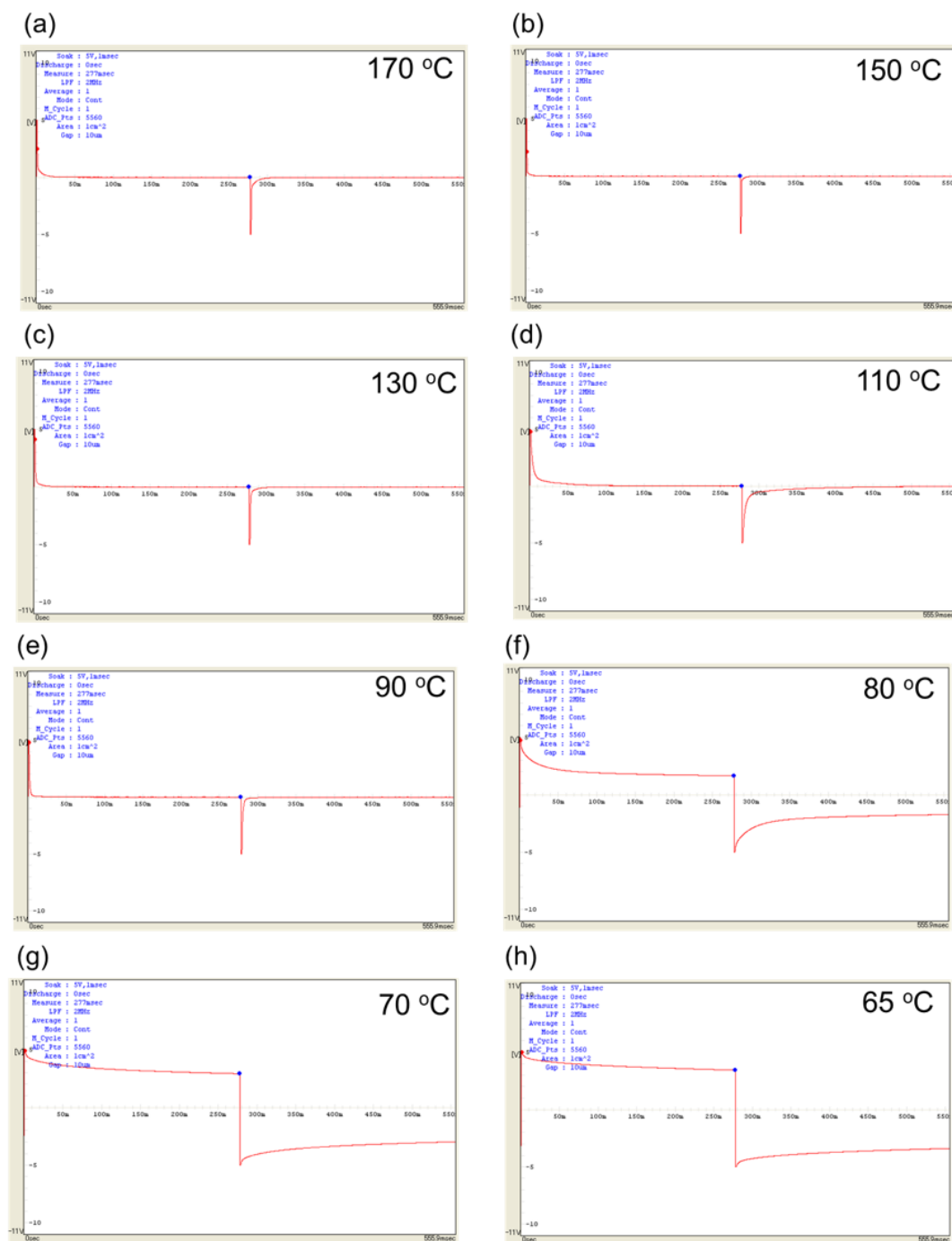


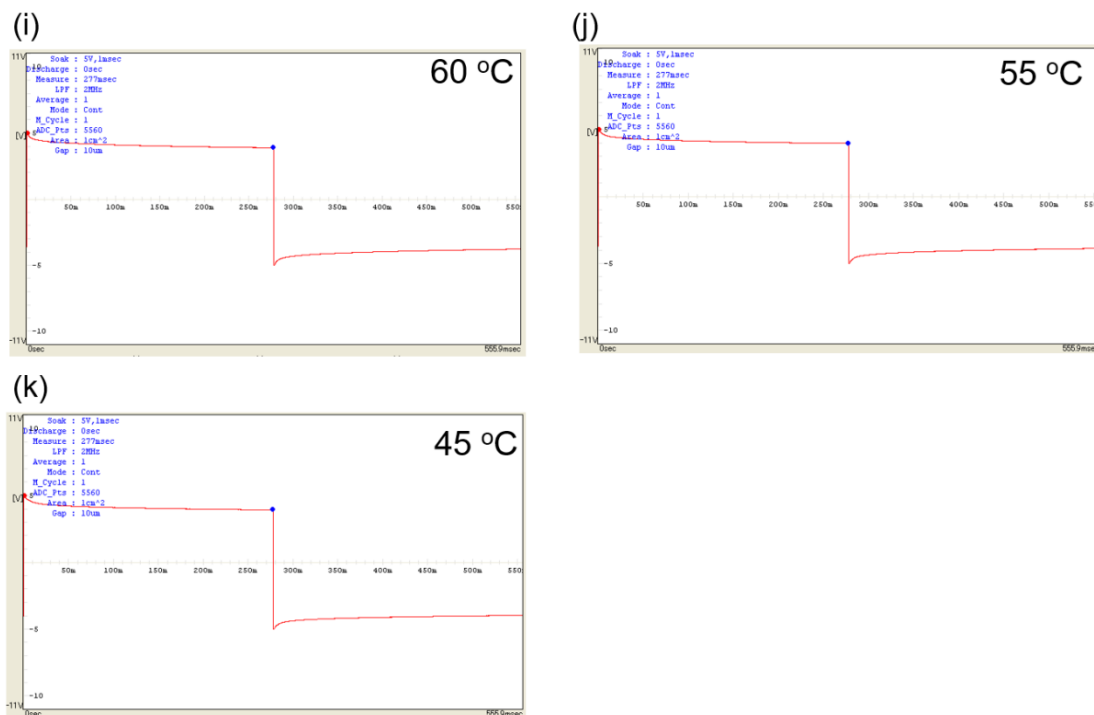
Fig. 5-15 Temperature dependence of VHR for JC.

同様に精製前の化合物 **2** の 170~45 °C における各液晶相の電位経時変化を Fig. 5-16 に示す。ソーク時間は 60  $\mu$ s、保持時間は 16.61 ms で測定を行った。170~90 °C までは電荷を充電しても直ちに充電電荷が減衰した。従って VHR はほとんど測定できなかった(Fig. 5-15a-e)。170、150、130、110 および 90 °C における VHR は各々、1.2、0.03、0.55、3.72、0.55%であった。80 °C に冷却したところ、同条件で充電電荷が保持された(Fig. 5-15f)。80 °C における VHR は 42.6%であった。70 °C、65 °C とさらに冷却すると VHR の値も増大し、各々 68.7%、76.3% の VHR 値を示した(Fig. 5-15g-h)。さらに冷却すると、電圧保持能は向上し、60 °C、55 °C および 45 °C において、VHR は各々 81.4%、82.5%、82.8% となった(Fig. 5-15i-k)。Fig. 5-17 に化合物 **2** の VHR 温度依存性を示す。JC と同様、高温側で VHR が著しく低下していることが分かった。これは 90 °C 以上の高温側の液晶相では、イオン不純物の熱揺らぎの影響が大きく効いていると考えられる。

続いて、ソーク時間と保持時間の条件を変更した場合の化合物 **2** の VHR を評価した。ソーク時間を 100 ms、保持時間を 1 s にした場合、VHR は 30.0% となった (Fig. 5-18a)。さらにソーク時間、保持時間を長くしたところ (ソーク時間を 10 s、保持時間を 100 s)、VHR は減少し、9.34% となった (Fig. 5-18b)。この結果から化合物 **2** は十分に電荷を充電するために非常に長い時間を要することが分かった。また、化合物 **2** の非常に低い VHR に関しては、(1) 液晶分子電場方向に完全に配向していない、(2) イオン性不純物が含まれているため充電電荷が減衰した、などが原因であると考えられる。上記の各条件における VHR と温度の関係を Fig. 5-19 にまとめた。



**Fig. 5-16** Changes in V of compd. 2 at (a) 170, (b) 150, (c) 130, (d) 110, (e) 90, (f) 80, (g) 70, (h) 65, (i) 60, (j) 55, (k) 45 °C under applied square wave voltage (5 V). Conditions: soak time: 60  $\mu$ s; holding time: 16.61 ms.



**Fig. 5-16 (Continued)** Changes in V of compd. **2** at (a) 170, (b) 150, (c) 130, (d) 110, (e) 90, (f) 80, (g) 70, (h) 65, (i) 60, (j) 55, (k) 45 °C under applied square wave voltage (5 V). Conditions: soak time: 60  $\mu$ s; holding time: 16.61 ms.

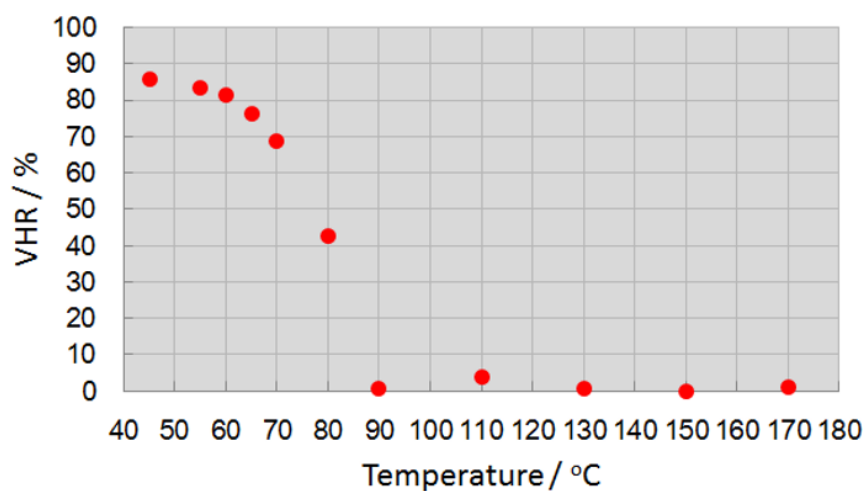


Fig. 5-17 Temperature dependence of VHR for compd. 2.

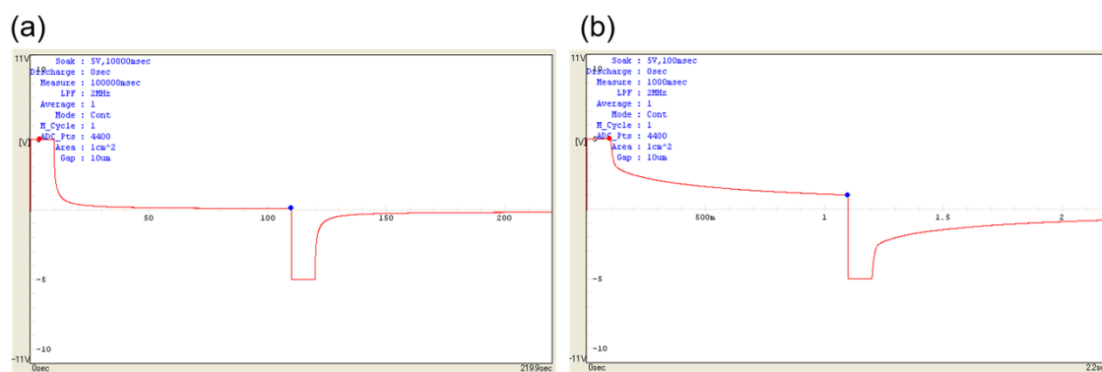
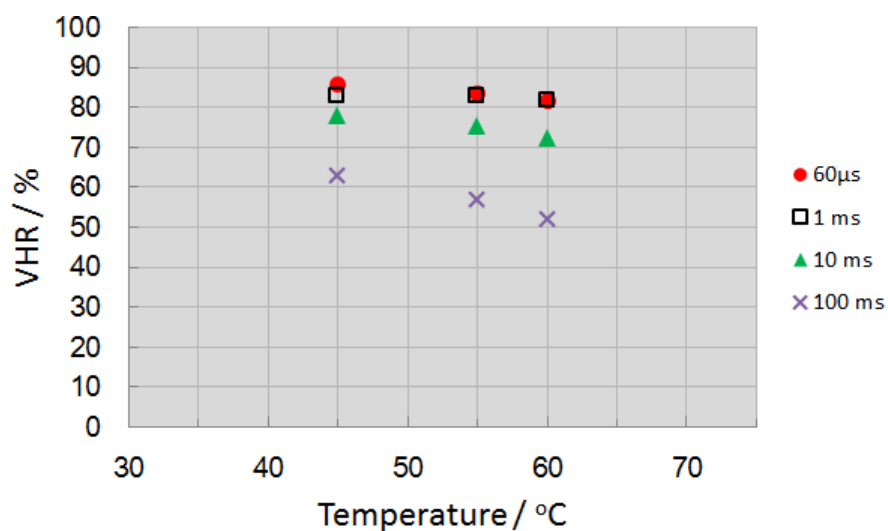


Fig. 5-18 Changes in V of compd. 2 at 170 °C under applied square wave voltage (5 V).

(a) soak time: 100 ms; holding time: 1 s, VHR = 30.0%; (b) soak time: 10 s; holding time: 100 s, VHR = 9.34%.



**Fig. 5-19** VHR vs temperature for compd. 2 under various conditions by application of square wave voltage of 5 V. Res circles, open square, green triangle and cross sign represent the corresponding soak time: (a) 60 μm, (b) 1 ms, (c) 10 ms and (d) 100 ms.

### 5-3-5 電気流体知力学的不安定性評価

精製前の化合物 **1** および化合物 **2** を各々ホメオトロピックセルに注入し、任意の周波数、三角波電圧を印加することで電気流体知力学的不安定性(EHD, electrohydrodynamic instability)を評価した。配向膜付きサンドイッチセルに液晶を注入しすると基盤の配向束縛力によって一定方向に液晶分子が配向する。ここであるしきい値以上の電場を印加すると、電場印加方向に液晶のダイレクタ一方向が揃う。これを Fréedericksz 転移と呼ぶ。これは LCD を研究する上で重要な現象であるが、これとは別にしきい値電場以上で系の対称性が自発的に破れ、特有のパターンが生じることがある。これは電気流体知力学的不安定性現象と呼ばれ、生じたパターンは非平衡開放系における典型的な散逸構造をもつ。

このパターンの発生機構は、主に液晶の誘電率と電気伝導率の異方性(Kerr-Helfrich の不安定性)によるものである。印加電圧の周波数  $f$  が臨界周波数  $f_c$  を境とした低周波側 ( $f < f_c$ ) では、液晶の棒状分子のゆらぎがトリガーとなって周期的な電荷分布が生じ、この電荷が電場に引きずられることによってマクロな流動不安定性が観測される。一方で、高周波側 ( $f \geq f_c$ ) で外場による配向ベクトルの振動不安定性が観測される。低周波側の EHD は特に導電的領域と呼び、高周波側のそれは誘電的領域と呼ぶ。導電的領域ではウィリアムス分域、グリッドパターン、動的散乱モードの 3 パターンが観測される。一方で、誘電的領域では杉綾模様状のシェブロンパターンが観測される。詳細は専門書に委ねることにする。いずれにしてもこの電気流動は、液晶内に含まれているイオン不純物などの電荷がクーロン力を受けて運動する際に液晶分子が引き付けられて系内に流動が生じる現象であるため、もし液晶材料にイオン不純物が含まれているのであれば、不純物イオンの局所的電流によって何かしらの流動パターンが観測されるはずである。

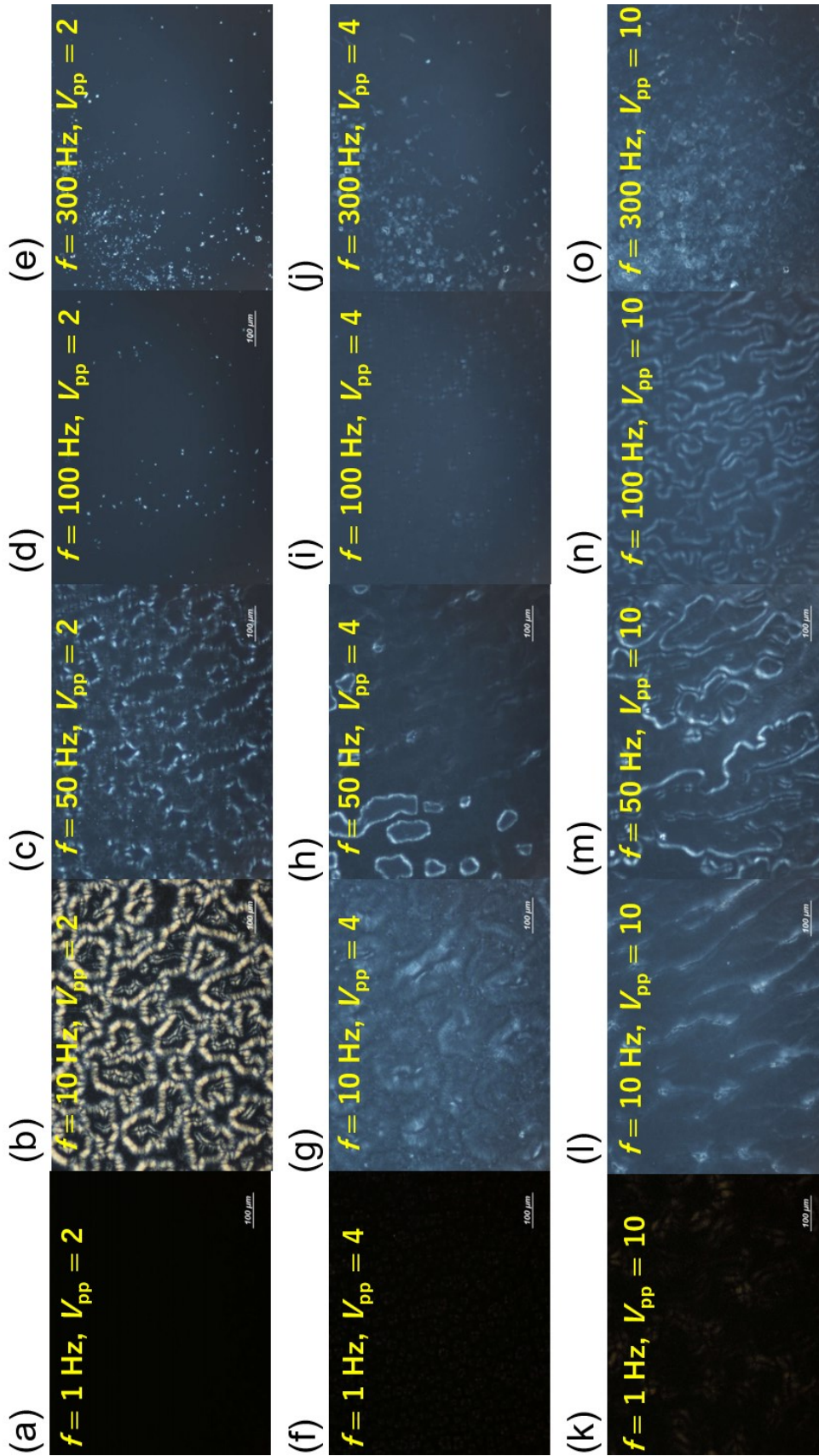


## 化合物 1

Fig. 5-20 に化合物 1 の周波数および三角波印加電圧を変化させたときの偏光顕微鏡観察像を示す。測定セルは 10  $\mu\text{m}$  ホメオトロピックセルを用いた。 $V_{pp} = 2$  V、 $f = 1$  Hz の条件では初期状態と同様に暗視野像が確認された(Fig. 5-20a)。印加電圧を 2 V のまま周波数を 10 Hz に増大させると、激しいゆらぎのあるワーム状組織が観察された(Fig. 5-20b)。さらに周波数を 50 Hz に増大させると、無数の数百  $\mu\text{m}$  サイズのドメインと複屈折が認められた。これらのドメインも同様にゆらいでいた(Fig. 5-20c)。一方で、周波数をさらに 100 Hz~300 Hz に変更したところ、数百  $\mu\text{m}$  サイズドメインは消失し、約 5  $\mu\text{m}$  程度の細かな複屈折ドメインが観察された(Fig. 5-20d, e)。印加電圧を 2 V から 4 V に変更した場合、 $f = 1$  Hz では暗視野像が観察された。一方、 $f = 10$  Hz および 50 Hz の場合、ワーム状組織は観察されなかったが、ゆらぎのある数百  $\mu\text{m}$  サイズのドメインと複屈折が生じた(Fig. 5-20g)。周波数 100 Hz~300 Hz の条件下では、各数百  $\mu\text{m}$  サイズドメインは消失し、約 5  $\mu\text{m}$  程度の細かな複屈折ドメインが観察された(Fig. 5-20i, j)。印加電圧を 10 V に増大した場合、 $f = 1$  Hz で 50  $\mu\text{m}$  サイズ程度のドメインが局所的に出現した(Fig. 5-20k)。 $f = 10$  Hz では約 500  $\mu\text{m}$  サイズ以上のドメインが観察され(Fig. 5-20l)、周波数を 50~300 Hz に増大するとともにドメインサイズが減少した(Fig. 5-20m-o)。

いずれの条件においてもシェブロンパターンの様な電氣流体力学的不安定性現象で見られる特異的な光学組織は観察されなかった。電圧印加により液晶分子の配列はホメオトロピックアンカリングに強く束縛され、暗視野のみが観察されると予測されるが、周波数を増大させると暗視野像は認められなかった。これは化合物 1 にわずかに不純物イオンが含まれていることが予想される。つまり、外場による不純物イオンの局所的電流が液晶分子に回転トルクを生じさ

せ、この回転トルクが液晶配向ベクトルのひずみ変形および正の誘電異方性による誘電トルクを上回った結果、激しいゆらぎとワーム状組織や百  $\mu\text{m}$  サイズドメインが観察されたと考えられる。以上のことから化合物 **1** は十分に精製する必要があることが分かった。



**Fig. 5-20** POM images of compd. **1** under the cross polarizers at various frequency and applied triangle wave voltage. Temperature = 120 °C ( $T - T_c = -30.6$ ).

## 化合物 2

Fig. 5-21 に化合物 2 の周波数および三角波印加電圧を変化させたときの偏光顕微鏡観察像を示す。測定セルは 10  $\mu\text{m}$  ホメオトロピックセルを用いた。 $V_{\text{pp}} = 2$  V、 $f = 1$  Hz の条件下では、初期状態の暗視野像からゆらぎのあるリボン状組織変化した (Fig. 5-21a)。周波数を 10 Hz に増大させると、リボン状組織が消失し、代わりに無数の数十  $\mu\text{m}$  サイズのドメインが現れた (Fig. 5-21b)。さらに周波数を 50~100 Hz に増大させるとドメインサイズが縮小し、約 30  $\mu\text{m}$  サイズ程度のドメインと複屈折が認められた (Fig. 5-21c, d)。周波数をさらに 300 Hz にしたところ、約 5  $\mu\text{m}$  程度の細かな複屈折ドメインが観察された (Fig. 5-21e)。印加電圧を 2 V から 4 V に変更したところ、周波数 10 Hz~100 Hz の範囲では、無数の数十  $\mu\text{m}$  サイズのドメインが認められた (Fig. 5-21g-i)。周波数をさらに上げると、 $f = 300$  Hz において、数十  $\mu\text{m}$  サイズのドメインの代わりに約 5  $\mu\text{m}$  程度の細かな複屈折ドメインが観察された (Fig. 5-21j)。印加電圧を 20 V にした場合、 $f = 1$  Hz では印加電圧 2V および 4V と同様に暗視野ではなく、リボン状の光学組織が観察された (Fig. 5-21k)。周波数 10 Hz では  $f = 1$  Hz の場合とほぼ同一の光学組織が認められた (Fig. 5-21l)。周波数を 50~300 Hz に増大すると、わずかにドメインサイズが縮小した (Fig. 5-21m-o)。これらに関する考察は化合物 2 と同様に化合物内の不純物イオンの局所電流によって流動が生じたと考えられる。以上のことから化合物 2 は十分に精製する必要があることが分かった。

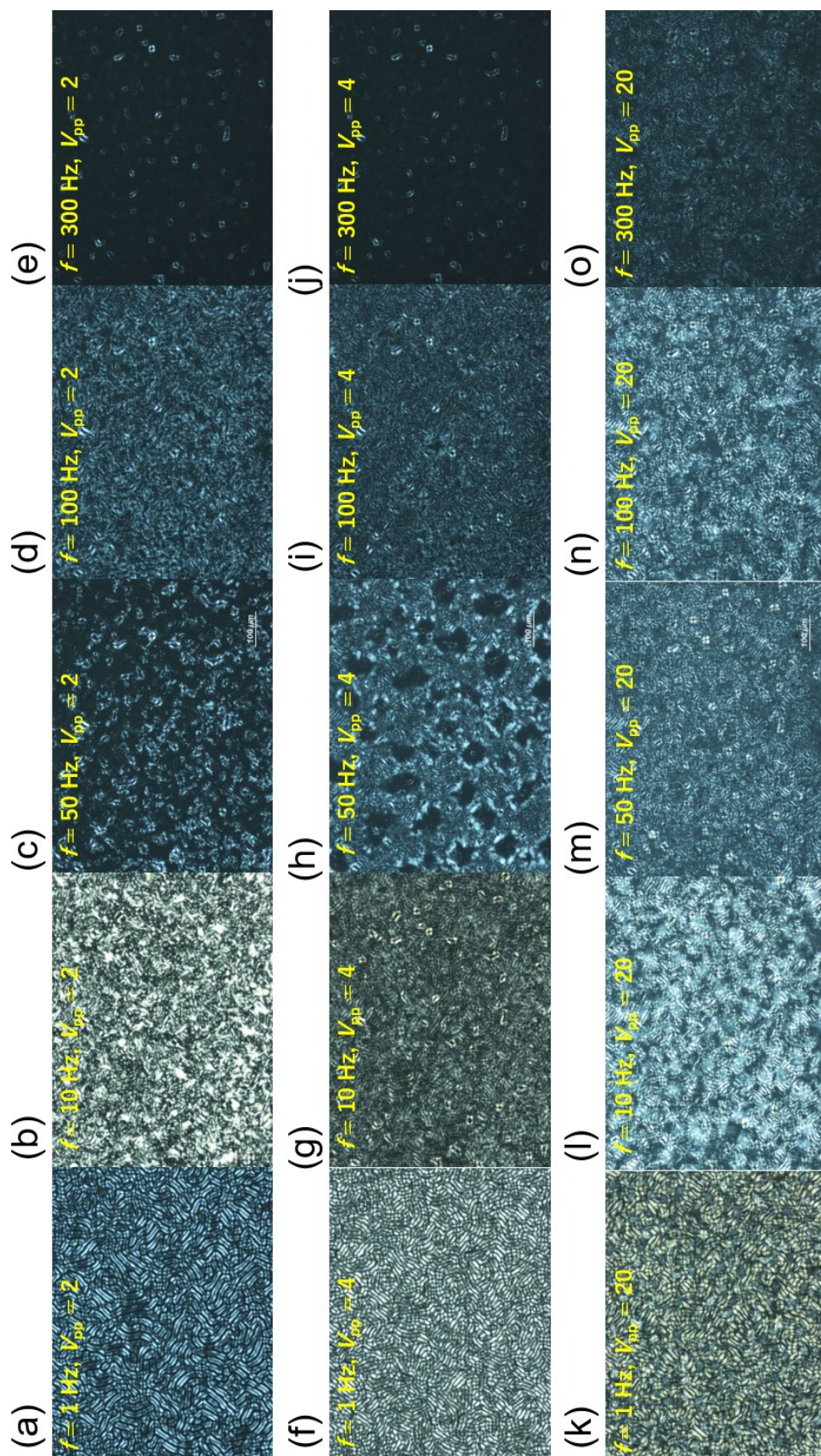


Fig. 5-21 POM images of compd. 2 under the cross polarizers at various frequency and applied triangle wave voltage. Temperature = 170 °C ( $T - T_c = -3.6$ ).

### 5-3-6 偏光顕微鏡観察

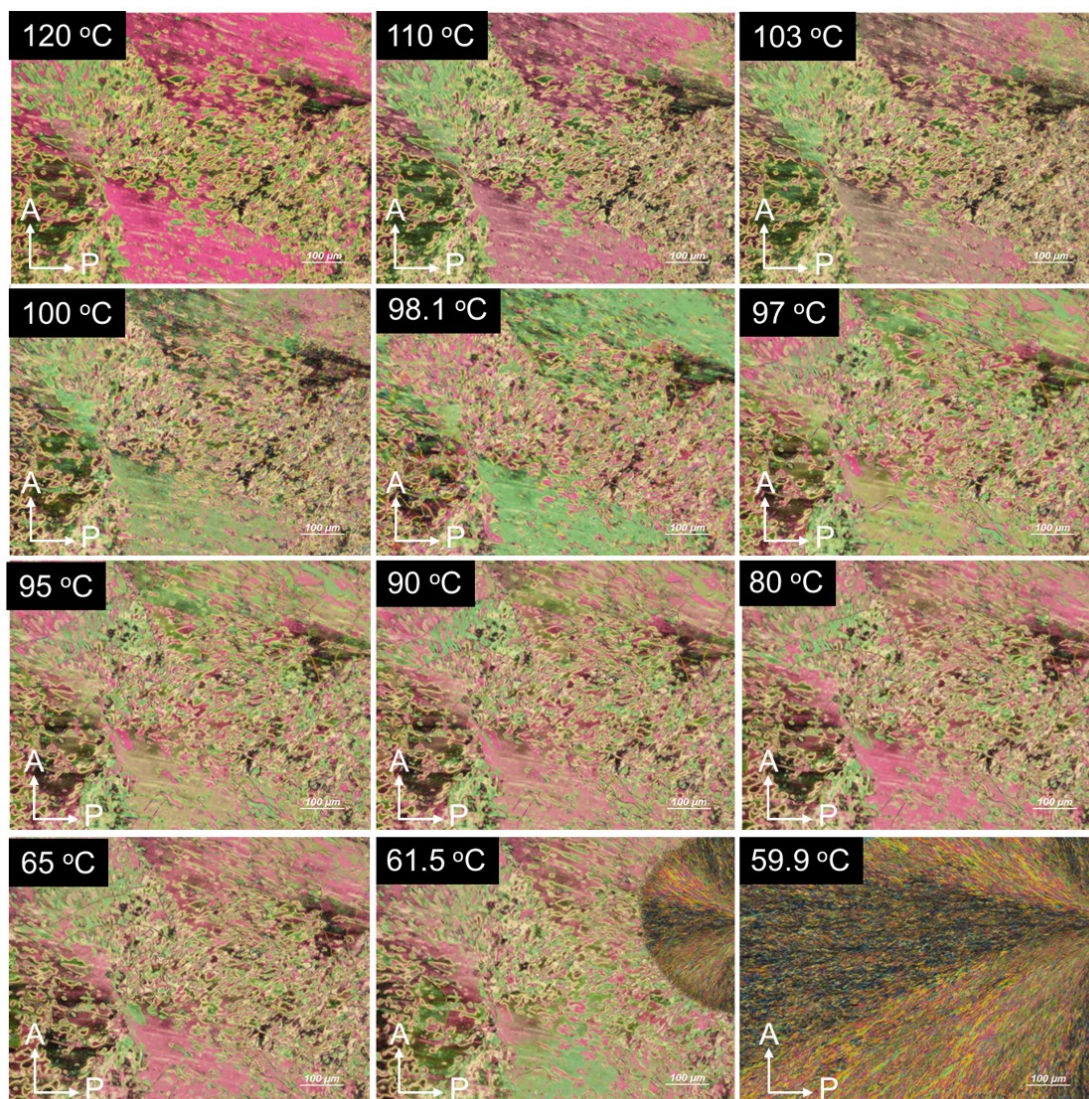
#### 化合物 1

化合物 1 の相転移挙動を評価するために偏光顕微鏡観察を行った。評価セルは 10  $\mu\text{m}$  素ガラスセル(ハンドメイド)、10  $\mu\text{m}$  水平配向セル(PI 配向膜、ラビング処理、EHC)、10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル(CTAB 配向膜、EHC)を用いた。Fig. 5-22 に 10  $\mu\text{m}$  素ガラスセル内における光学組織を示す。全ての写真はクロスニコル下、120  $^{\circ}\text{C}$  からの冷却過程で撮影を行った。120  $^{\circ}\text{C}$  では、流動性のある複屈折が観察された (Fig. 5-22a)。温度を下げると、赤色の複屈折が退色した (Fig. 5-22b、c)。100  $^{\circ}\text{C}$  付近まで温度を下げたところ、高温側では赤色の複屈折を示していた領域が相転移し、緑色の複屈折を示した(Fig. 5-22d)。この転移時に流動性が上昇し、また自発的な熱流動様の流れが生じた。さらに温度を下げると、61.5  $^{\circ}\text{C}$  で結晶の均一核成長が起こり (Fig. 5-22k)、59.9  $^{\circ}\text{C}$  で完全に結晶相に転移した(Fig. 5-22l)。

次に 10  $\mu\text{m}$  水平配向セル内における相転移挙動を評価した。全ての写真はクロスニコル下、等方相からの冷却過程で撮影を行った。Y 相では均一なモノドメインが観察され(Fig. 5-23a)、冷却に伴って複屈折の色が退色した (Fig. 5-23b)。Y 相の温度範囲ではステージを回転してラビング方向と偏光子方向あるいは検光子方向を一致させることで暗視野が観察された。すなわち、この液晶相は消光位をもつことが分かった。さらに冷却すると 101.3  $^{\circ}\text{C}$  の Y 相-X 相転移近傍で均一な光学組織が砂状の組織が出現した (Fig. 5-23c)。この砂状組織は 97  $^{\circ}\text{C}$  付近で消失し(Fig. 5-23e)、95  $^{\circ}\text{C}$  で再び均一な光学組織が観察された (Fig. 5-23f)。X 相に完全に転移した後は消光位が認められなかった。注意深く偏光顕微鏡観察を行ったところ、94.7  $^{\circ}\text{C}$  で均一なドメイン内に異なる複屈折の色を持つドメインが瞬時に出現することが分かった (Fig. 5-23g)。DSC 測定ではこの転移に対

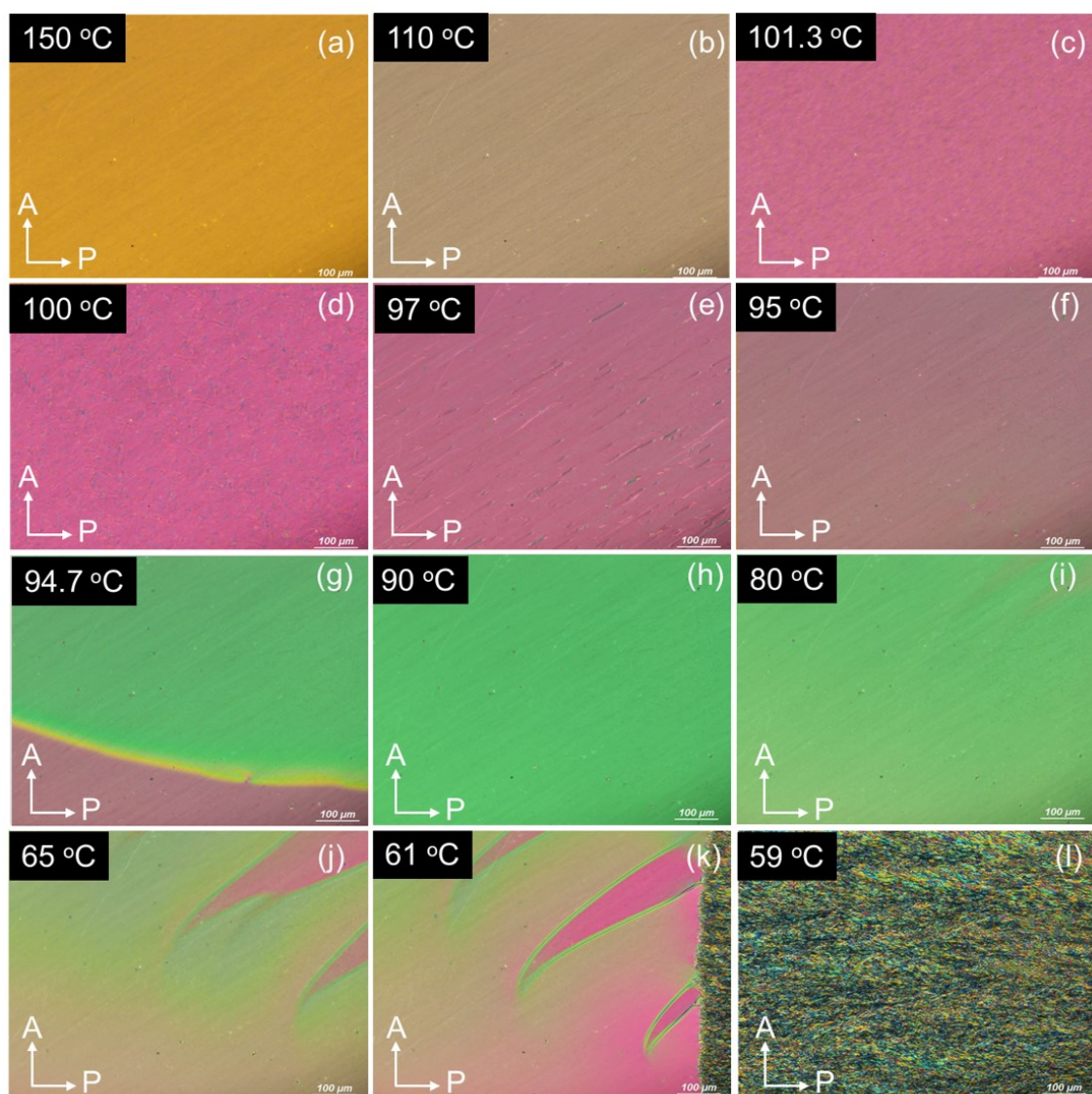
応する発熱ピークは確認できなかった。すなわちこの転移は弱い 1 次転移あるいは 2 次転移の液晶相-液晶相転移であると考えられる。転移後の液晶相内では異なる複屈折の色を示すドメインが 50:50 で存在することが分かった。一方、X 相から冷却すると 61.0 °C で結晶の均一核成長が起こり(Fig. 5-23k)、59.0 °C で完全に結晶相に転移した(Fig. 5-23l)。

続いて 10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル内における相転移挙動を評価した。全ての写真はクロスニコル下、等方相からの冷却過程で撮影を行った。等方相から冷却すると、152.9 °C で 4 本ブラシのシュリーレン組織が観察された(Fig. 5-24a)が、直ちに消失し、暗視野が観察された(150 °C、Fig. 5-24b)。これはアンカリング転移であると考えられる。出現した Y 相を冷却すると、103 °C において暗視野の中から複屈折が認められた(Fig. 5-24c)。これは Y 相-X 相転移と考えられる。100 °C ~ 98 °C にかけて数十  $\mu\text{m}$  のマルチドメインが観察され(Fig. 5-24d、e)、96.3 °C 付近で自発的な流動が生じると伴に複屈折の色が橙色に突如変化した(Fig. 5-24f)。X 相では、垂直配向とは無関係に砂状組織が生じることから、X 相はホメオトロピックアンカリングの影響を受けない特殊な秩序を持つことが考えられる。さらに X 相を冷却すると、複屈折の色が橙から緑、緑から橙に変化し(Fig. 5-23g-k)、最終的に 54.0 °C で完全に結晶相に転移した(Fig. 5-23l)。

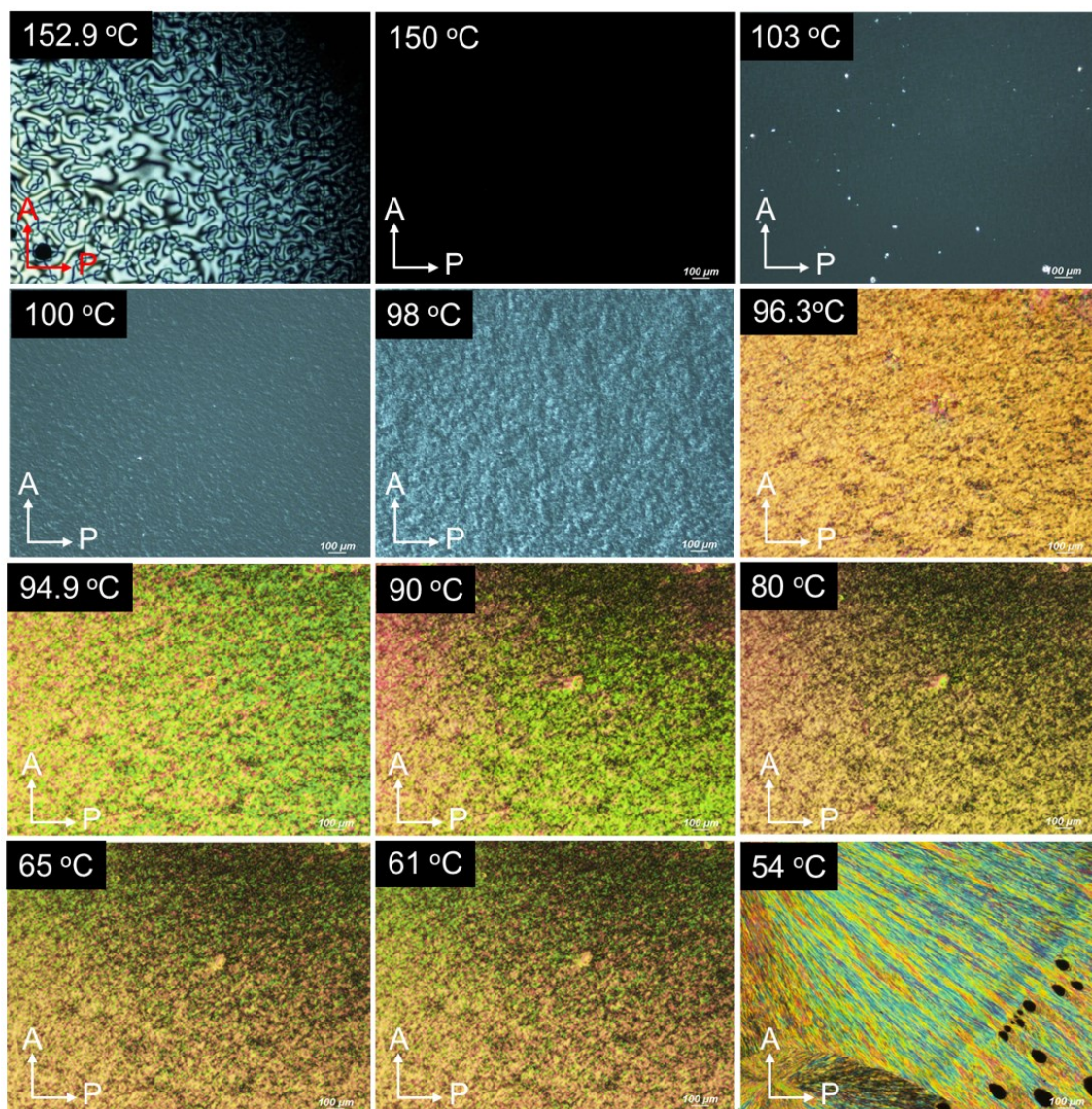


**Fig. 5-22** POM images of compd. **1** in a glass sandwich cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate:  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).





**Fig. 5-23** POM images of compd. 1 in a homogeneous cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate: 5 °C min<sup>-1</sup>).



**Fig. 5-24** POM images of compd. **1** in a homeotropic cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate:  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

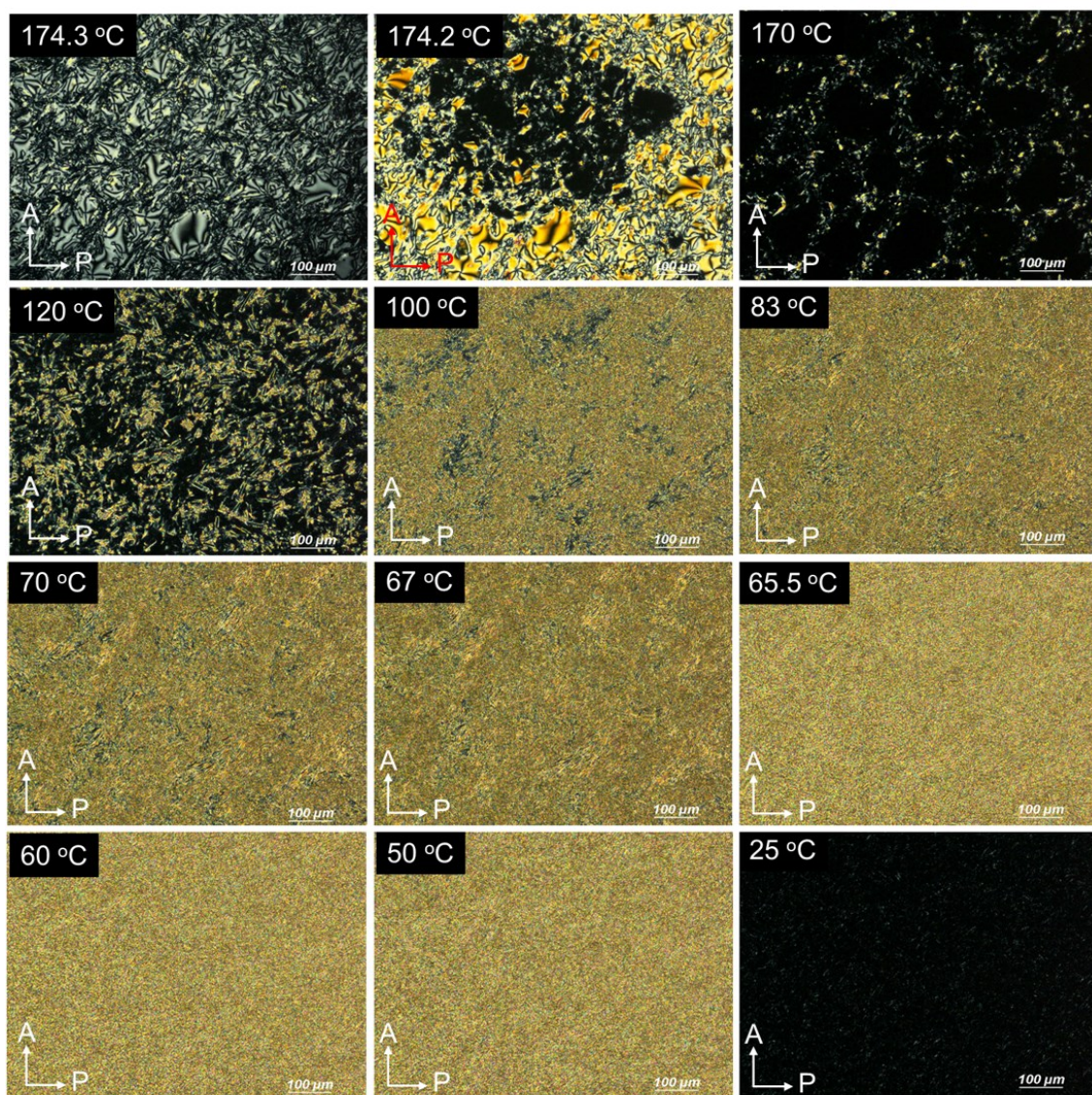
## 化合物 2

化合物 2 の相転移挙動を評価するために偏光顕微鏡観察を行った。評価セルは 10  $\mu\text{m}$  素ガラスセル(ハンドメイド)、10  $\mu\text{m}$  水平配向セル(PI 配向膜、ラビング処理、EHC)、10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル(CTAB 配向膜、EHC)を用いた。Fig. 5-25 に 10  $\mu\text{m}$  素ガラスセル内における光学組織を示す。全ての写真はクロスニコル下、透明点からの冷却過程で撮影を行った。174.3  $^{\circ}\text{C}$  でシュリーレン組織が出現し、冷却と共に直ちに消失した (Fig. 5-25b)。これはアンカリング転移であると考えられる。アンカリング転移後の M1 相では、暗視野の領域と明るい複屈折が確認できる領域の共存が認められた(170  $^{\circ}\text{C}$ 、Fig. 5-25c)。温度を下げると、暗視野の領域内からも複屈折を示す領域が出現した(120  $^{\circ}\text{C}$ 、Fig. 5-25d)。さらに温度を下げると、明るい複屈折を示す領域が徐々に拡大した(Fig. 5-25e)。83  $^{\circ}\text{C}$  ではやや暗い領域の複屈折の色が変化し、M1 相-M2 相転移が生じた (Fig. 5-25f)。さらに冷却し、67  $^{\circ}\text{C}$  に差し掛かると M2 相-MP 相転移が生じ、流動性と自発的な流動の発現と共に砂状組織が認められた(Fig. 5-25h)。この砂状組織は 25  $^{\circ}\text{C}$  で別の相に転移するまで確認することができた(Fig. 5-25i-k)。25  $^{\circ}\text{C}$  では暗い光学組織が観察された(Fig. 5-25l)。これは準安定液晶相であると考えられる。

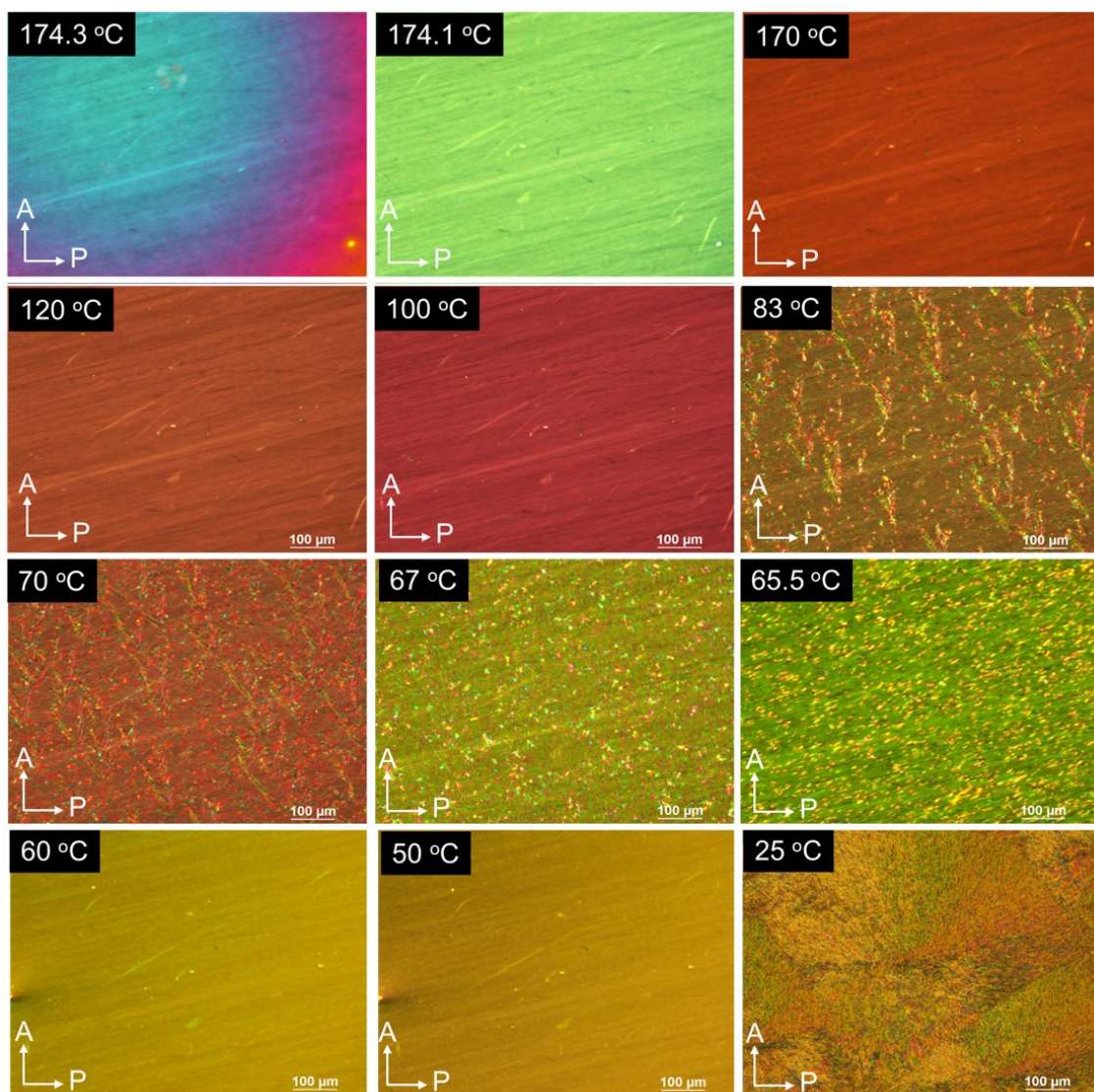
次に 10  $\mu\text{m}$  水平配向セル内における相転移挙動を評価した。全ての写真はクロスニコル下、等方相からの冷却過程で撮影を行った。174.3  $^{\circ}\text{C}$  でアンカリング転移が認められた(Fig. 5-26a)。アンカリング転移後には均一なモノドメインを示す M1 相が観察され(Fig. 5-26b)、冷却に伴って複屈折の色が緑から赤色に変化した (Fig. 5-26c-e)。M1 相が発現する温度範囲にてステージを回転すると、ラビング方向と偏光子方向あるいは検光子方向が一致するところで暗視野が観察された。すなわち、この液晶相は消光位をもつことが分かった。さらに冷却する

と 83 °C 付近の M1 相–M2 相転移近傍で数 100  $\mu\text{m}$  サイズのポリドメインが出現した (Fig. 5-26f)。M2 相をさらに冷却すると、67 °C で流動と自発的流動が生じ、砂状組織が出演したが (Fig. 5-26h)、65 °C で再び均一な光学組織が観察された (60 °C、Fig. 5-26j)。M2 相に完全に転移した後は消光位が認められなかった。注意深く偏光顕微鏡観察を行ったところ、64 °C 付近で均一なドメイン内に異なる複屈折の色を持つドメインが瞬時に出現することが分かった (図なし)。この転移現象は DSC 測定ではこの転移に対応する発熱ピークは確認できないことから、い 1 次転移あるいは 2 次転移の液晶相-液晶相転移であると考えられる。転移後の液晶相内では異なる複屈折の色を示すドメインが 50:50 で存在することが分かった。MP 相の低温側では流動と自発的流動は確認できなかった。さらに冷却すると 25 °C で完全に結晶相に転移した (Fig. 5-26l)。

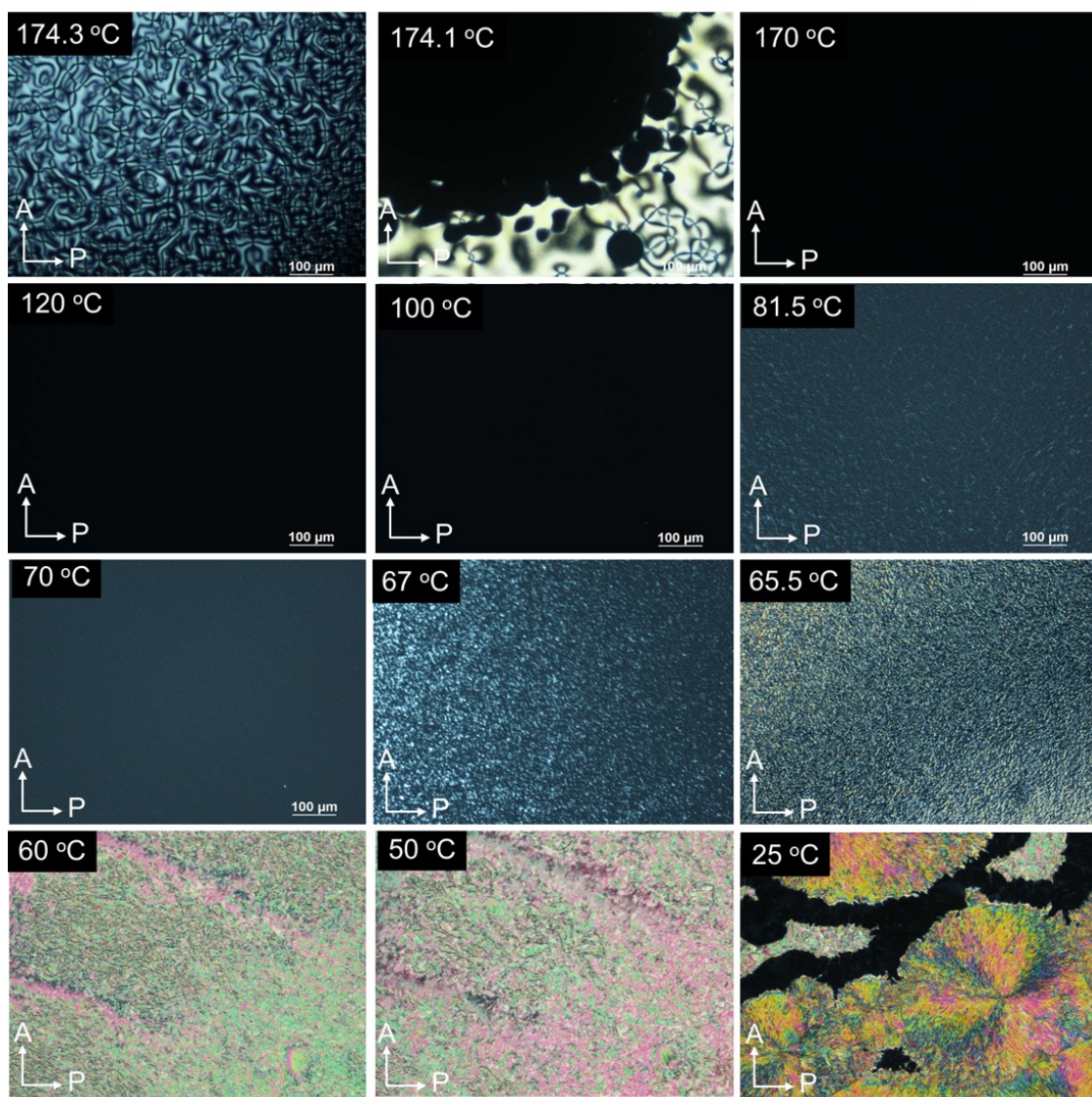
続いて 10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル内における相転移挙動を評価した。全ての写真はクロスニコル下、等方相からの冷却過程で撮影を行った。等方相から冷却すると、174.3 °C で 4 本ブラシのシュリーレン組織が観察された (Fig. 5-27a) が、直ちに消失し (Fig. 5-27b)、暗視野が観察された (Fig. 5-27c)。このアンカリング転移によって新たに生じた M1 相の温度領域では常に暗視野が観察された。M1 相を冷却すると、81.5 °C において M1 相–M2 相転移が起こり、暗視野の中から数  $\mu\text{m}$  のポリドメインが出現した (Fig. 5-27f)。さらに冷却すると、67 °C 付近で M2 相–MP 相転移が起こった。ここでは液晶流動と自発的流動が生じ、砂状組織が出現した (Fig. 5-27i)。MP 相では、垂直配向とは無関係に砂状組織が生じたことから、MP 相はホメオトロピックアンカリングの影響を受けない特殊な秩序を持つことが考えられる。一方、25.0 °C で結晶相に転移した (Fig. 5-27l)。Fig. 5-27l からは暗視野の領域が確認できるが、この領域はアモルファス領域である可能性がある。



**Fig. 5-25** POM images of compd. **2** in a glass sandwich cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate:  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).



**Fig. 5-26** POM images of compd. **2** in a homogeneous cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate:  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).



**Fig. 5-27** POM images of compd. **2** in a homeotropic cell under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate:  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

続いて、10  $\mu\text{m}$  プラナーセル(PMMA 膜、アニール処理、ハンドメイド)、10  $\mu\text{m}$  水平配向セル(PI 配向膜、ラビング処理、EHC)、10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル( $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$  配向膜、ハンドメイド)を用いて偏光顕微鏡観察を行った。全ての写真はクロスニコル下、120  $^{\circ}\text{C}$  からの冷却過程で撮影を行った。

Fig. 5-28 に 10  $\mu\text{m}$  素ガラスセル内における光学組織を示す。120  $^{\circ}\text{C}$  の M1 相では 2 本ないし、4 本ブラシをもつシュリーレン組織が確認された(Fig. 5-28a)。温度を下げると、ブラシとブラシの間に糸状の欠陥線が出現した(Fig. 5-28b)。90  $^{\circ}\text{C}$  付近まで冷却するとそれまで出現していた糸状欠陥線の形状が稲妻型に変化した(Fig. 5-28c)。さらに冷却すると 83  $^{\circ}\text{C}$  付近でファー状の組織が徐々に表れ M2 相に転移した(Fig. 5-28d)。興味深いことにブラシはそのまま維持された。続いて、68  $^{\circ}\text{C}$  まで冷却すると M1 相-M2 相転移が生じ、流動性と自発的な流動の発現と共に砂状組織が認められた(Fig. 5-28g)。自発的な流動は特にブラシ内部で顕著に生じた。さらに冷却すると、65  $^{\circ}\text{C}$  でブラシ間に無数の欠陥線が生じた。(Fig. 5-28j)。25  $^{\circ}\text{C}$  では、暗い光学組織が観察された(Fig. 5-25l)。これは準安定液晶相であると考えられる。

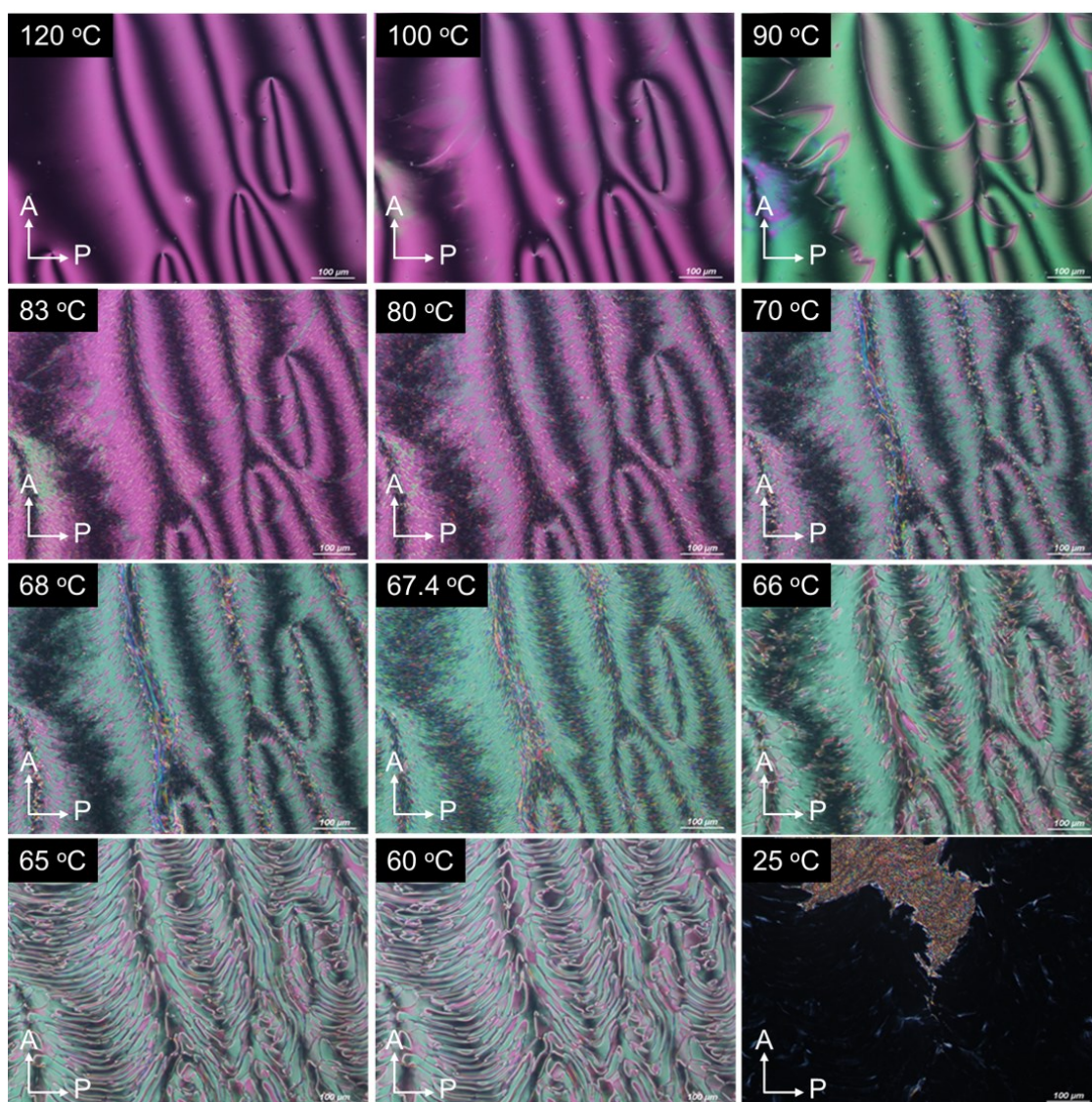
M1 相-M2 相転移近傍で生じる流動性と自発的な流動は基盤界面における分極秩序が原因であると考えられる。すなわち、もし分子が分子固有の永久双極子モーメントによって基盤界面でアンカリングされているとすると、セル上部と下部の基盤界面における分子配向は、双方真逆であると考えられる。その結果、分極のミスマッチが生じる。この場合、上部と下部からのダイレクター一場が連続的に連結するようにバルクのダイレクターの変形が生じると考えられる(Fig. 5-29a)。この表面安定化分極アンカリングは、ベンド型液晶が示す強誘電スメクチック A を非常に薄いセルに閉じ込めたときに生じる連続的な分極スプレイ(polarization splay)として知られている[42]。このような表面誘起分極のミ



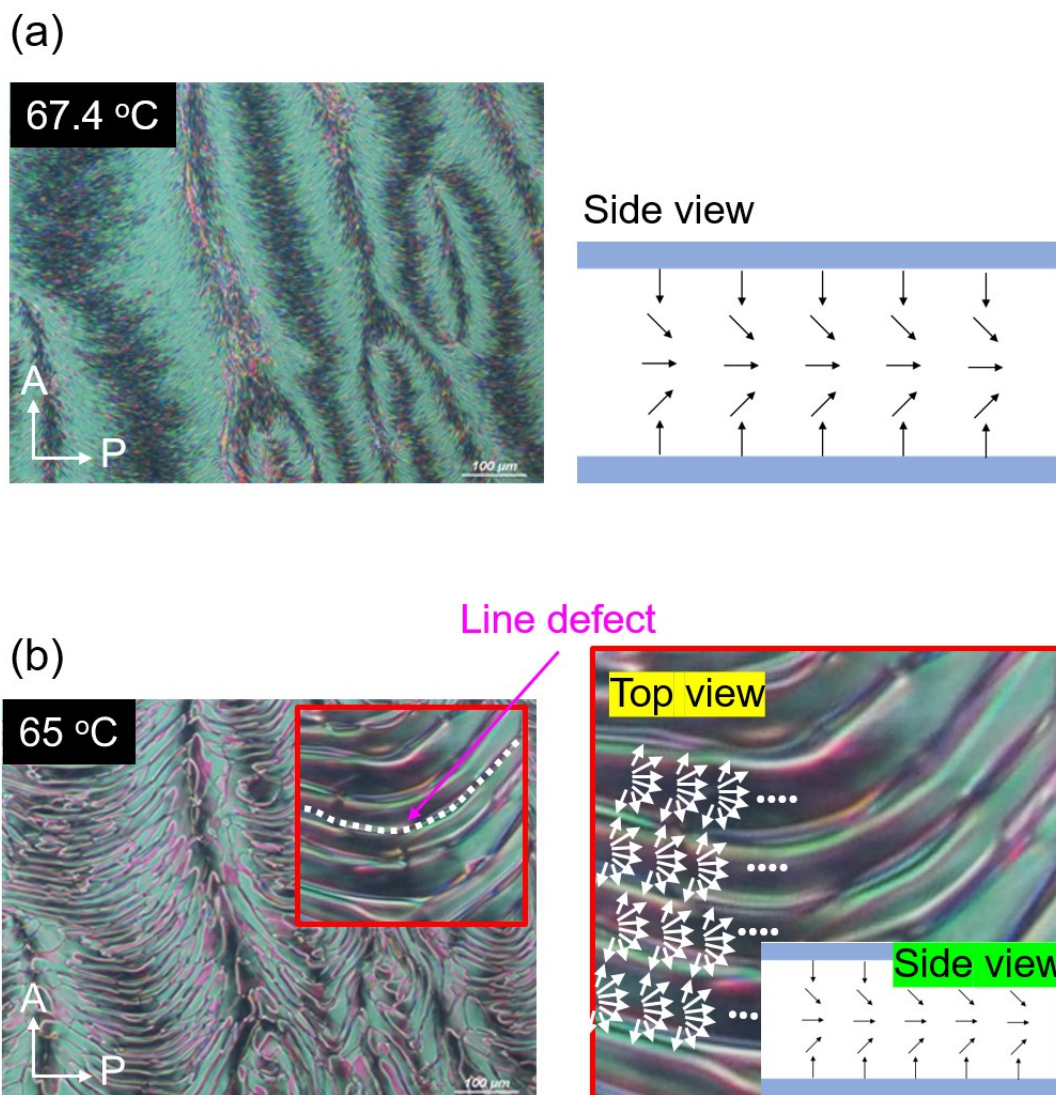
スマッチが M1 相–M2 相転移近傍における自発的な流動を生み出していると考えられる。一方で、65 °C においても同様にセル上下からの表面誘起分極スプレイが生じていると考えられ、さらにそれらの分極がセル平面と平行のバルク内にスプレイしていると考えられる。その結果、分極同士がミスマッチする接触点で欠陥線が生じると考えられる (Fig. 5-29b)。

次に 10  $\mu\text{m}$  水平配向セル内における相転移挙動を評価した。冷却過程における一連の光学鏡組織変化を Fig. 5-30 に示す。結果としては、等方相からの冷却過程で観察された相転移挙動(Fig. 5-26)と同様の挙動を示すことが分かった。

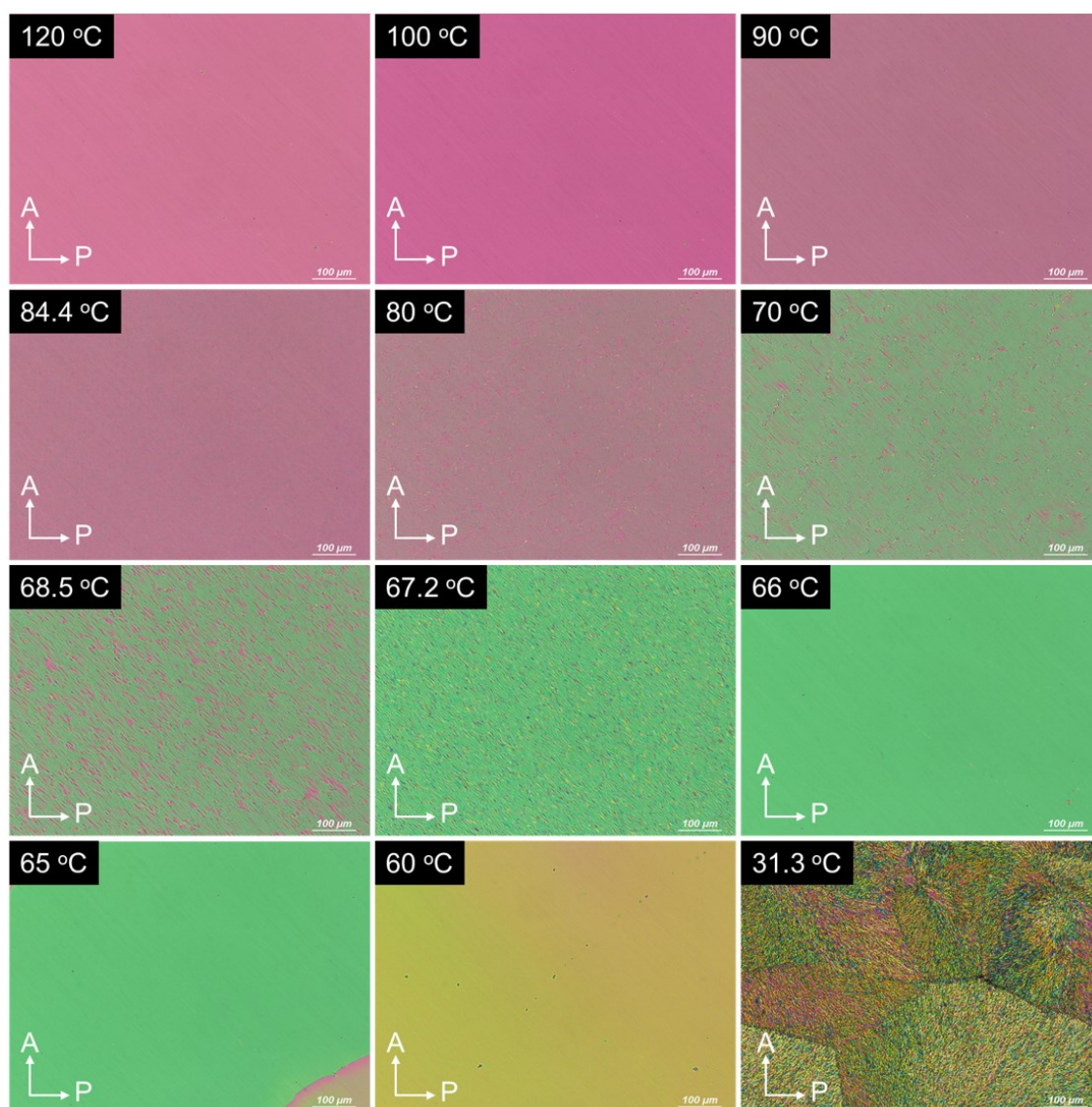
続いて 10  $\mu\text{m}$  垂直配向セル内( $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$  配向膜)における相転移挙動を評価した。冷却過程における一連の光学鏡組織変化を Fig. 5-31 に示す。結果としては、等方相からの冷却過程で観察された相転移挙動(Fig. 5-27)と同様の挙動を示すことが分かった。



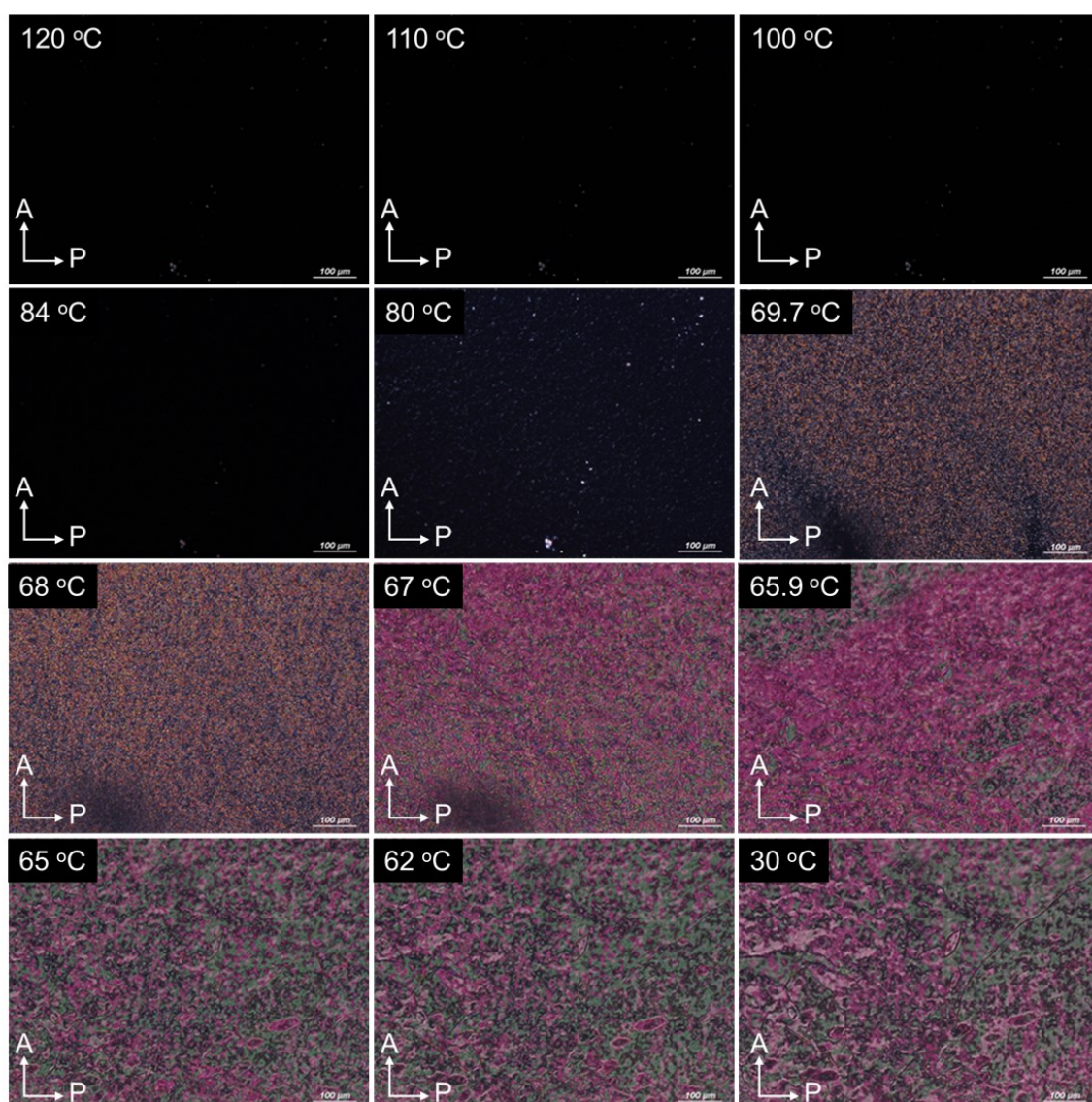
**Fig. 5-28** POM images of compd. **2** in a planar cell (gap: 10  $\mu\text{m}$ ) under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate: 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Note: on cooling process from 120  $^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 5-29** Schematic illustration of mismatch of a surface-induced polarization of molecules (a) close to M1–M2 phase transition at 67.4 °C, (a) in MP phase at 65 °C.



**Fig. 5-30** POM images of compd. **2** in a homogeneous cell (gap: 10 μm) under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate: 5 °C min<sup>-1</sup>). Note: on cooling process from 120 °C.



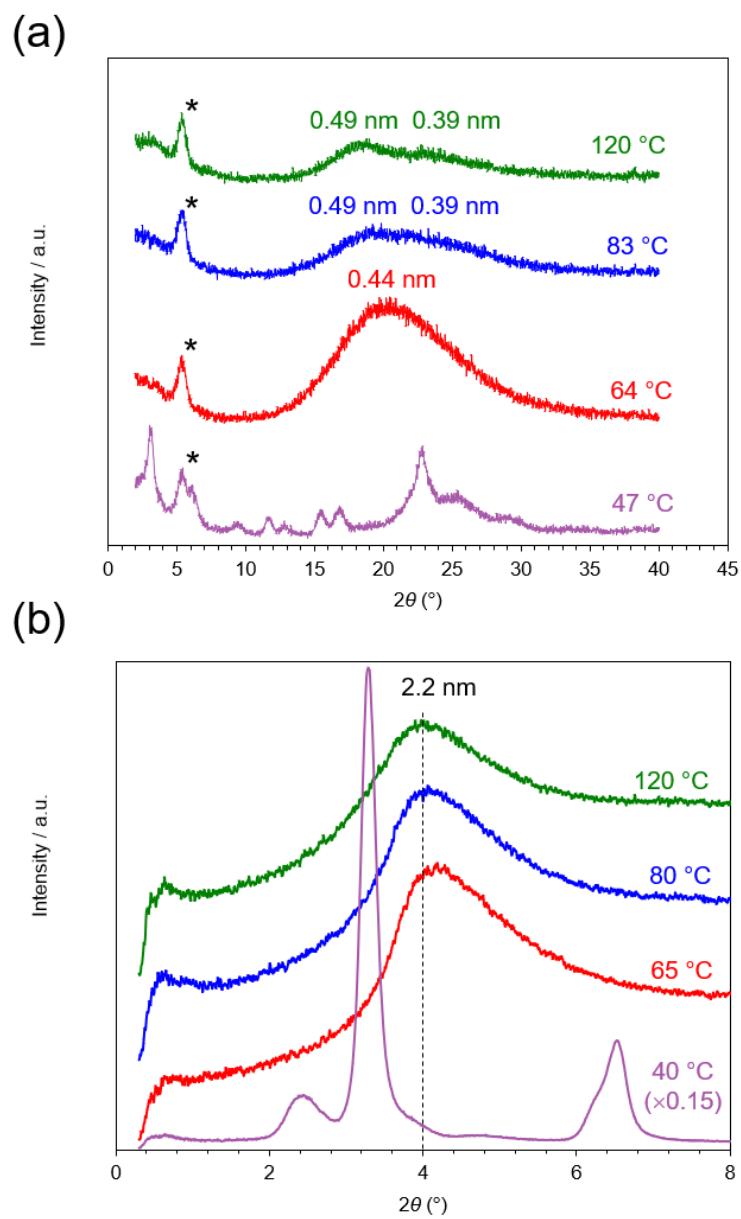
**Fig. 5-31** POM images of compd. **2** in a homeotropic cell (gap: 10 μm) under the cross polarizers at various temperature (Cooling rate: 5 °C min<sup>-1</sup>). Note: on cooling process from 120 °C.

### 5-3-7 X線回折測定

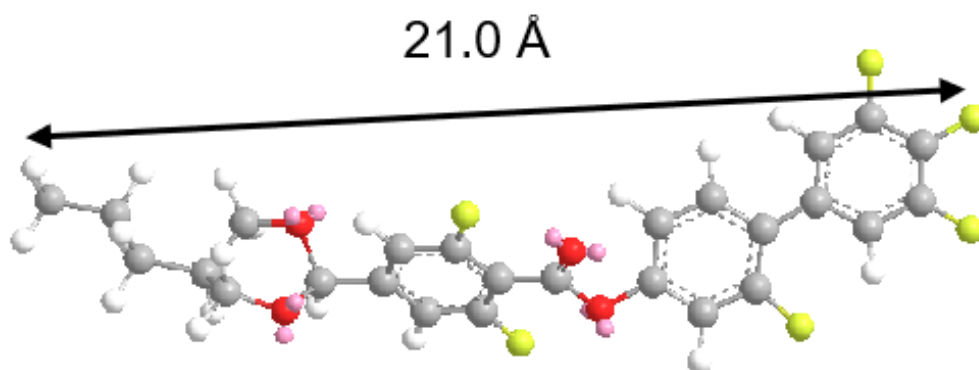
化合物 **2** の広角領域( $2\theta = 2^\circ\text{--}40^\circ$ )の各温度における X 線回折像を Fig. 5-32a に示す。アスタリスクマークは Kapton テープ由来の回折ピークである。120 °C (M1 相)では  $2\theta = 18^\circ\text{--}23^\circ$  の範囲に 2 つのブロードなハロが観察された。 $2\theta = 18^\circ$  および  $23^\circ$  に対応する *d*-spacing は各々 0.49、0.39 nm と見積もられた。83 °C の M2 相においても同様の回折ピークが認められた。これ 2 つのブロードなハロは、DIO 分子の芳香環間の平均距離、すなわち face-to-face あるいは face-to-edge  $\pi\text{-}\pi$  スタッキングに起因すると考えられる。一方で、64 °C の MP 相において、分子の芳香環間の  $\pi\text{-}\pi$  スタッキング起因する散漫なハロが  $2\theta = 20^\circ$  ( $d = 0.44$  nm) に出現した。47 °C の結晶相では、結晶特有の鋭いピークが観測されなかったことから、形成した結晶は、小さな結晶子(crystallite)あるいは準結晶構造をもつことが考えられる。

次に、化合物 **2** の小角領域( $2\theta = 0.3^\circ\text{--}11^\circ$ )の各温度における X 線回折像を Fig. 5-32b に示す。M1、M2、MP 相のいずれにおいても  $2\theta = 4.0^\circ$  ( $d = 2.2$  nm) にブロードな回折ピークが認められた。これは DIO 分子の分子長 2.1 nm (Fig. 5-33) にほぼ一致していることから、DIO の分子長に起因する回折であると考えられる。

上記の広角および小角領域における X 線回折像は、いずれの液晶相においても長距離的な並進秩序が存在していないことを裏付けている。したがって、M1、M2、MP 相はスメクチック相ではなく、ネマチック相あるいは 2.2 nm 周期の短距離秩序を有するネマチック様の液晶相であると考えられる。



**Fig. 5-32** (a) Wide angle and (b) small angle XRD diffractograms of DIO in various phase. Peak (\*) is due to Kapton.



**Fig. 5-33** 3D molecular model of DIO optimized by MM2/MP5 calculation.



### 5-3-8 誘電緩和スペクトル測定

#### 化合物 1

化合物 1 をホメオトロピック配向 ITO セル(10 μm、CTAB (EHC))に注入し、1 Hz から 10 Mz の範囲でインピーダンスアナライザーにより容量と誘電正接を評価した。得られた各パラメーターから  $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  を算出した。 $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  の算出方法は次の通りである。まず、Fig. 5-34b に示した液晶注入後の回路モデルにおいて、 $C_p$  および  $R_p$  の関数と見なしたインピーダンス  $Z$  の実部  $Z'(C_p, R_p)$  と虚部  $Z''(C_p, R_p)$  の連立方程式から誘電率  $\epsilon'$  を導く。 $C_p$  と  $R_p$  は並列の関係にあるので、 $Z_p$  は

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{\frac{1}{i\omega C_p}} + \frac{1}{R_p} = i\omega C_p + \frac{1}{R_p} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} Z_p &= \frac{1}{i\omega C_p + \frac{1}{R_p}} \\ &= \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p} \\ &= \frac{R_p(1 - i\omega C_p R_p)}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

と求まる。全体のインピーダンスは

$$Z = R + Z_p = R + \frac{R_p(1 - i\omega C_p R_p)}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad (5.3)$$

$$Z = R + \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} - i \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad (5.4)$$

となり、実部と虚部の成分を分けると

$$\begin{cases} \text{Re}Z = Z' = R + \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \\ \text{Im}Z = Z'' = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \end{cases} \quad (5.5)$$

となり、この2式を組み合わせると、

$$\frac{1}{1 + (\omega C_p R_p)^2} = \frac{Z' - R}{R_p} = \frac{Z''}{\omega C_p R_p^2} \quad (5.6)$$

$$\frac{Z' - R}{R_p} = \frac{Z''}{\omega C_p R_p^2}$$

$$\frac{Z' - R}{Z''} = \frac{1}{\omega C_p R_p}$$

$$\therefore R_p = \frac{1}{\omega C_p} \cdot \frac{Z''}{Z' - R} \quad (5.7)$$

この関係式を上記2式のいずれかに代入すると以下の計算により  $C_p$  が求まる。

$$Z'' = \frac{\omega C_p \cdot \frac{1}{(\omega C_p)^2} \cdot \left(\frac{Z''}{Z' - R}\right)^2}{1 + \left(\omega C_p \cdot \frac{1}{\omega C_p} \cdot \frac{Z''}{Z' - R}\right)^2} \quad (5.8)$$

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_p} \cdot \frac{\left(\frac{Z''}{Z' - R}\right)^2}{1 + \left(\frac{Z''}{Z' - R}\right)^2}$$

$$= \frac{1}{\omega C_p} \cdot \frac{\frac{Z''^2}{(Z' - R)^2}}{\frac{(Z' - R)^2 + Z''^2}{(Z' - R)^2}}$$

$$\therefore Z'' = \frac{1}{\omega C_p} \cdot \frac{Z''^2}{(Z' - R)^2 + Z''^2} \quad (5.9)$$

$$\Leftrightarrow C_p = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{Z''}{(Z' - R)^2 + Z''^2}$$

ここで、 $\varepsilon' = C_p/C_0$ より、

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega C_0} \cdot \frac{Z''}{(Z' - R)^2 + Z''^2} \quad (5.10)$$

一方、 $\varepsilon'' = 1/\omega R_p C_0$ の関係から

$$\varepsilon'' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\omega C_0 Z''} - \varepsilon'^2} \quad (5.11)$$

と求まる。さらに装置のコイル成分リアクタンス  $\omega L$  ( $L$ : ツインリードのインダクタンス)は回路に直列の関係にあるので、

$$\begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{\omega C_0} \cdot \frac{(Z'' + \omega L)}{(Z' - R)^2 + (Z'' + \omega L)^2} \\ \varepsilon'' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\omega C_0 (Z'' + \omega L)} - \varepsilon'^2} \end{cases} \quad (5.12)$$

となる。1 Hz 以下の桁の周波数では  $Z'' \gg \omega L$  より  $\omega L$  の影響は無視でき、

$$\begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{\omega C_0} \cdot \frac{Z''}{(Z' - R)^2 + Z''^2} \\ \varepsilon'' = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\omega C_0 Z''} - \varepsilon'^2} \end{cases} \quad (5.13)$$

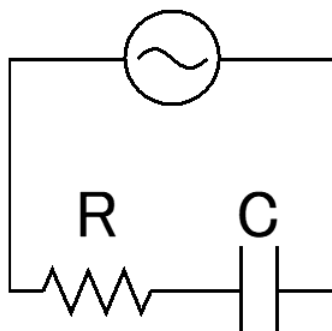
となる。

尚、本実験で用いたツインリードのインダクタンスは以下の式から導出した。

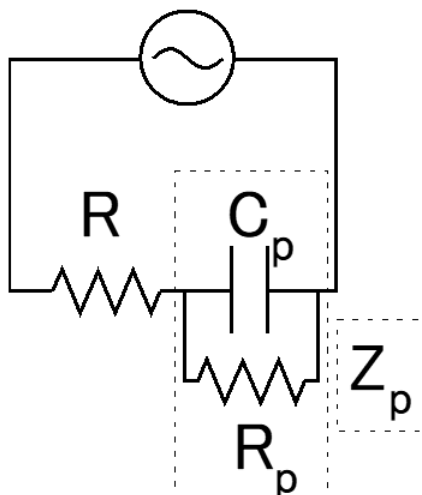
$$\begin{aligned} L &= L_e + L_i = 7.16 \times 10^{-6} \\ \begin{cases} L_e = \mu_0 \frac{l}{2\pi} \left( \ln \frac{2l}{a} - 1 \right) = 6.96 \times 10^{-6} \\ L_i = \mu \frac{l}{8\pi} = 2.01 \times 10^{-7} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.14)$$

ここで、 $L$  はケーブルのインダクタンス(H/m)、 $L_e$  は外部インダクタンス(H/m)、 $L_i$  は内部インダクタンス(H/m)である。 $\mu_0$  は真空の透磁率( $1.26 \times 10^{-6}$ )、 $l$  は全導線の長さである。

(a)



(b)

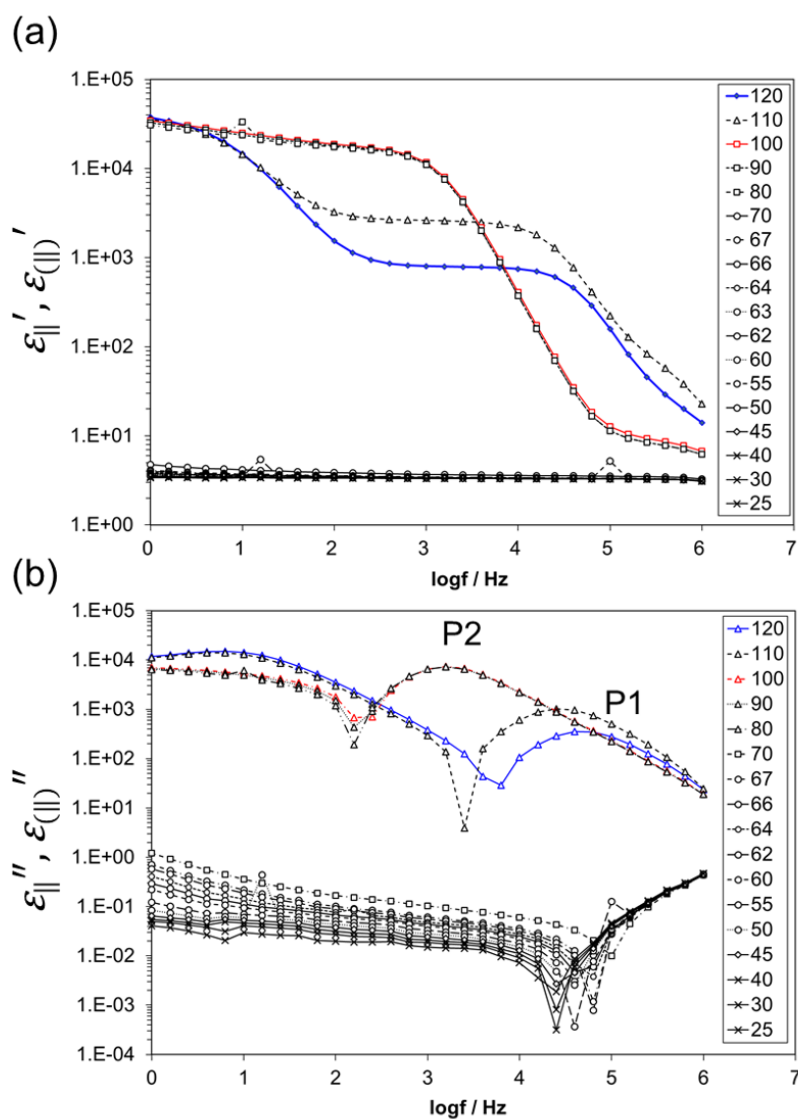


**Fig. 5-34** Experimental circuits: (a) before and (b) after injection of LC into a cell.

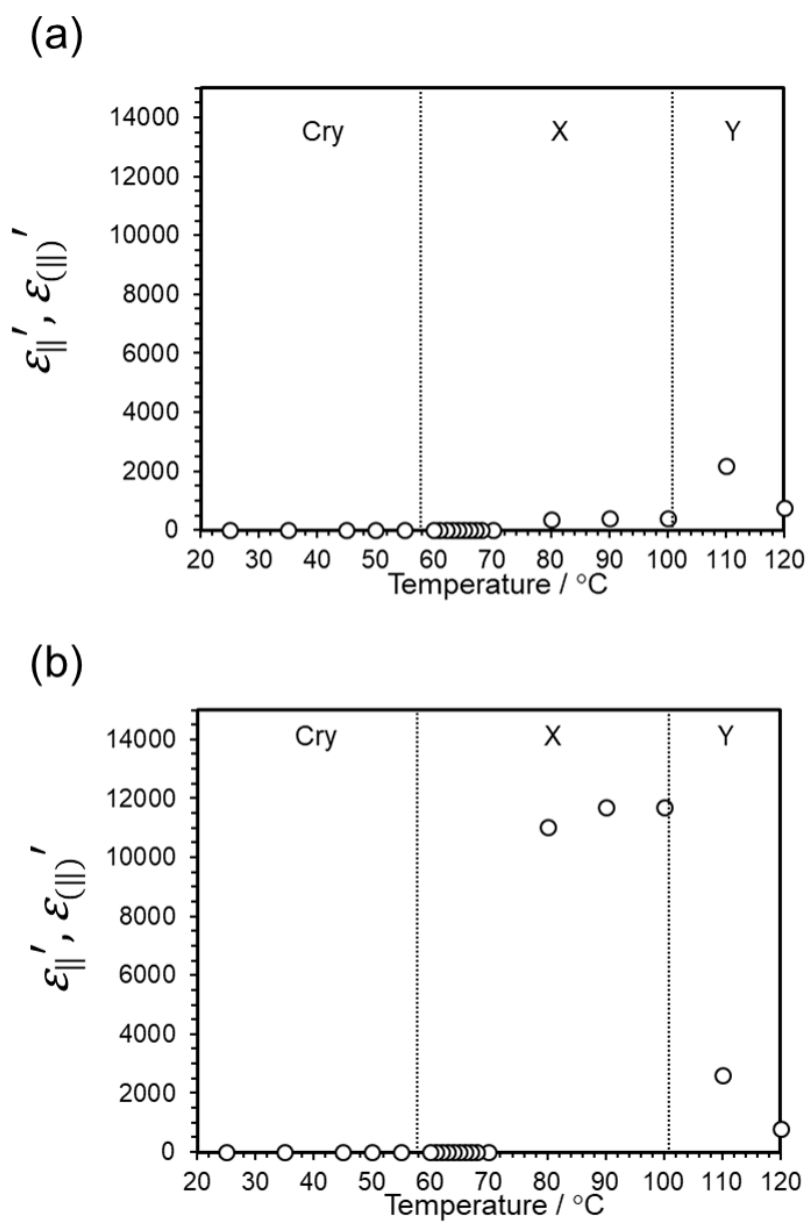
Fig.5-35a、Fig.5-35b に化合物 **1** の各温度における誘電率および誘電損の周波数依存性を示す。尚、縦軸はダイレクター  $n$  に平行な誘電率  $\epsilon'_{\parallel}$  を示しているが、完全にホメオトロピック配向を示さない液晶相に対しては真の  $\epsilon'_{\parallel}$  を評価できないため、代わりに  $\epsilon'_{(II)}$  の記号を用いることにする。120 °C (Y 相)において周波数  $10^6$  Hz から  $10^4$  Hz にかけて緩やかに  $\epsilon'_{\parallel}$  の値が上昇し、 $f = 10^6$  Hz から  $10^4$  Hz の領域で  $\epsilon'_{\parallel}$  の値が一定値になり、 $10^2$  オーダーの  $\epsilon'_{\parallel}$  を示した。緩和ピーク P1 は  $f \sim 10^5$  Hz で観測された。周波数を下げていくと  $f = 10^2$  Hz 付近から再び  $\epsilon'_{\parallel}$  の値が上昇した。110 °C (Y 相)では、緩和スペクトルの形状は維持したまま  $f = 10^6$  Hz から  $10^4$  Hz の領域における  $\epsilon'_{\parallel}$  の値が上昇し、 $10^3$  オーダーの  $\epsilon'_{\parallel}$  を示した。この領域における緩和ピーク P1 は、120 °C の時よりもやや低周波数側に出現した。一方、100 °C (X 相)において、周波数  $10^4$  Hz 以下の領域で  $\epsilon'_{\parallel}$  の値が急激に増大した ( $f < 10^4$  Hz)。この領域では  $10^4$  オーダーの非常に大きな  $\epsilon'_{\parallel}$  が観測された。100 °C における緩和ピーク P2 は Y 相の時よりも 2 桁低周波側に出現した。Y 相および X 相の緩和ピーク P1 および P2 は分子過程、すなわち分子短軸周りの緩和過程に起因すると考えられる。N 相を発現する 5CB の場合、N 相における分子短軸周りの緩和過程は周波数が約  $10^5 \sim 10^6$  Hz の領域で生じる。従って、Y 相の緩和過程は N 相のそれと同等であることが分かる。一方で、X 相の場合は緩和周波数が 2 桁小さいが、これは X 相がより秩序の高い構造を有しており、それ故分子回転の回転が Y 相よりも遅い(粘性が高い)ことが原因であると考えられる。大きな  $\epsilon'_{\parallel}$  は、80 °C まで観測されたが、70 °C に冷却すると  $\epsilon'_{\parallel}$  は 1 桁に急減し、緩和ピークも認められなかった。これは結晶相に転移したことを示唆している。

Fig. 5-36 に周波数  $10^4$  および  $10^3$  Hz における  $\epsilon'_{\parallel}$  の温度依存性を示す。 $f = 10^4$  Hz の場合、Y 相から温度を下げると  $\epsilon'_{\parallel}$  は 700、2,100 の値を示したが、X 相に転移すると  $\epsilon'_{(II)}$  は急激に減少し、100 ~ 80 °C の温度範囲において  $\epsilon'_{(II)} = 400$  の値を示

した。70 °C 以下では結晶相に転移したため $\epsilon'_{(II)}$ は測定できなかった。一方、 $f = 10^3$  Hz の場合、Y 相から温度を下げると $\epsilon'_{(II)}$ は 800、2,600 と上昇し、Y 相-X 相転移近傍で急激に $\epsilon'_{(II)}$ が上昇した。 $\epsilon'_{(II)}$ は 100 °C で約 12,000 と非常に大きな値を示した。さらに温度を下げると $\epsilon'_{(II)}$ の値は緩やかに減少し、80 °C で $\epsilon'_{(II)} \sim 11,000$  の値を示した。さらに冷却すると 70 °C 以下で結晶相に転移したため $\epsilon'_{(II)}$ は測定できなかった。



**Fig. 5-35** Dielectric relaxation properties of compd. **1** in various temperatures. 2D plots of dielectric (a) permittivity  $\epsilon'$  and (b) loss  $\epsilon''$  as a function of frequency and temperature.

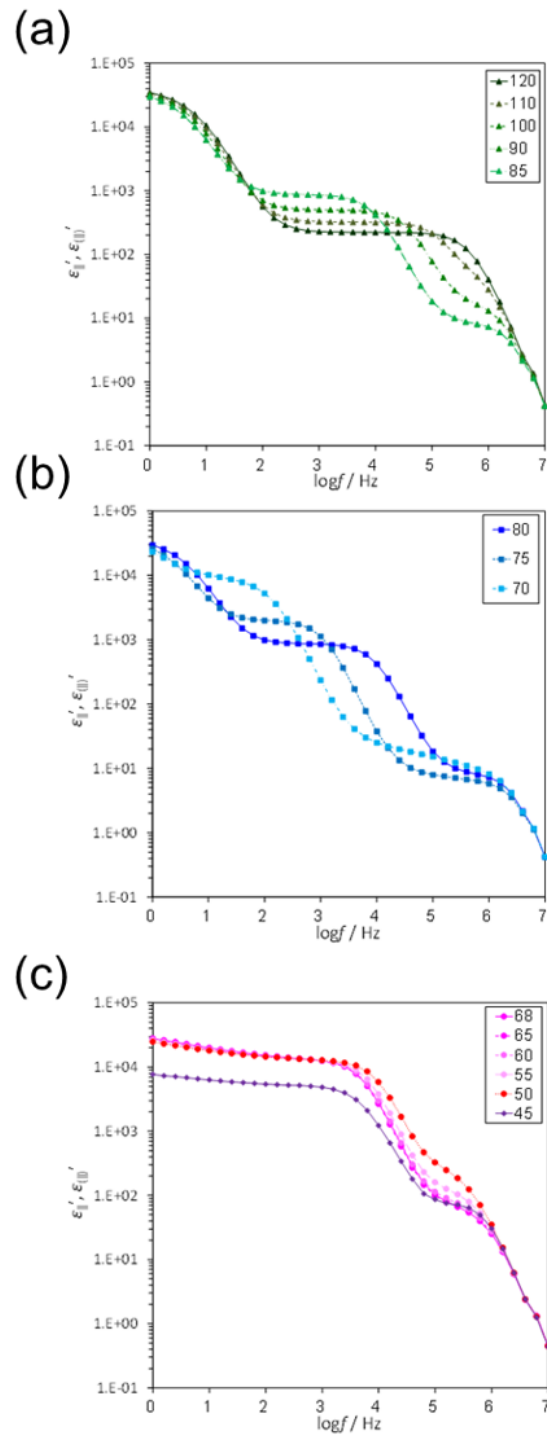


**Fig. 5-36** Dielectric permittivity,  $\epsilon'_{\parallel}$  and  $\epsilon''_{\parallel}$  of compd. **1** as a function of frequency and temperature. (a)  $f = 10^4$  Hz and (b)  $f = 10^3$  Hz.

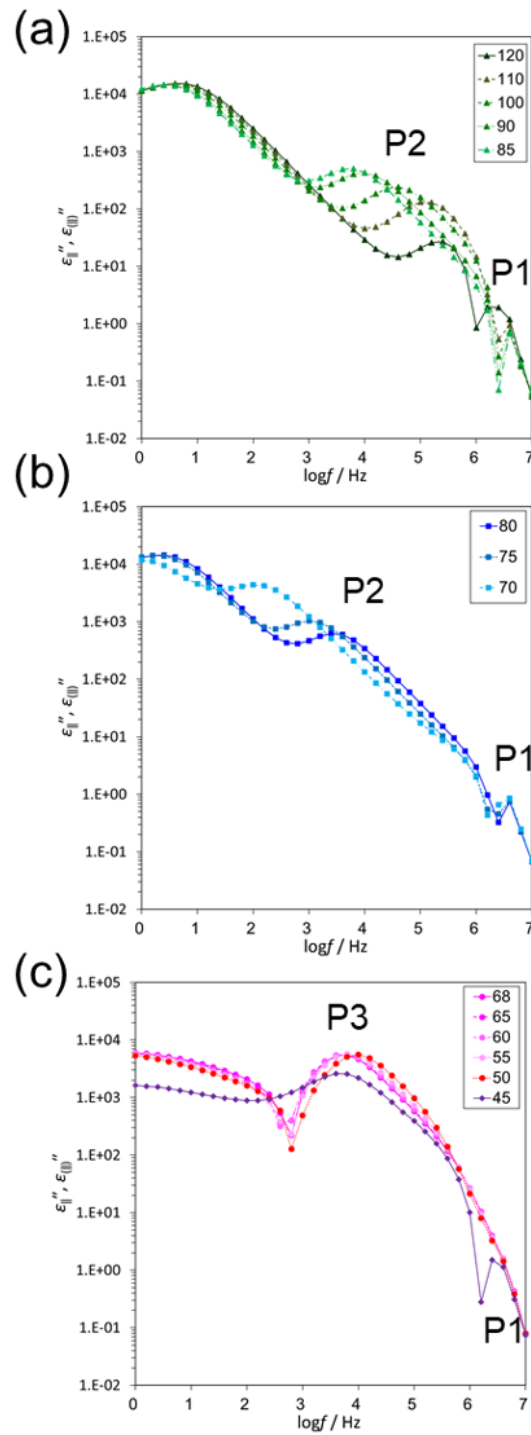


## 化合物 2

化合物 2 をホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、CTAB、EHC)に注入し、1 Hz から 10 Mz の範囲で誘電緩和スペクトルを測定した。Fig. 5-37 および Fig. 5-38 に M1、M2、MP 相における誘電緩和スペクトルを示す。Fig. 5-37 は $\epsilon'_{\parallel}$ 、 $\epsilon'_{(\perp)}$ 、Fig. 5-38 は $\epsilon''_{\parallel}$ 、 $\epsilon''_{(\perp)}$ の周波数依存性をそれぞれ示している。M1 相の温度領域では、周波数  $10^6$  Hz から  $10^5$  Hz にかけて $\epsilon'_{\parallel}$ の値が上昇し、 $f = 10^5$  Hz から  $10^2$  Hz の領域で $\epsilon'_{\parallel}$ の値が一定値に達し、 $10^2$  オーダーの $\epsilon'_{\parallel}$ を示した(Fig. 5-37a)。対応する緩和ピーク P2 は $f \sim 10^5$  Hz で観測された(Fig. 5-38a)。周波数を下げていくと $f = 10^2$  Hz 付近から再び $\epsilon'_{\parallel}$ の値が上昇するとともに、緩和ピーク P2 が生じる周波数が 1 桁低周波側にシフトした(Fig. 5-37b)。M2 相の温度領域では、温度減少とともに $\epsilon'_{(\perp)}$ のオーダーが 1 桁上昇し(Fig. 5-38b)、また対応する緩和ピーク P2 が生じる周波数が 1 桁低周波側にシフトした(Fig. 5-38b)。一方で MP 相の温度領域では、周波数  $10^4$  Hz 以下の領域で $\epsilon'_{(\perp)}$ の値が急激に増大し、 $10^4$  オーダーの非常に大きな $\epsilon'_{(\perp)}$ が観測された (Fig. 5-37c)。対応する緩和ピーク P3 は P2 と比べて数桁高周波側の $f = 10^4$  Hz に出現した。周波数  $10^7$  Hz に出現した緩和ピーク P1 はカットオフ周波数に起因するものである(Figs. 5-38a-c)。M1、M2 相で観測された緩和ピーク P2 は、分子短軸周りの緩和過程に起因すると考えられる。一方、MP で観測された緩和ピーク P3 も同様に分子短軸周りの回転緩和に該当すると考えられるが、周波数は M2 相よりも高周波側にあるのは、MP 相がより秩序の高い構造を有しており、回転粘性が高いことが原因であると考えられる。

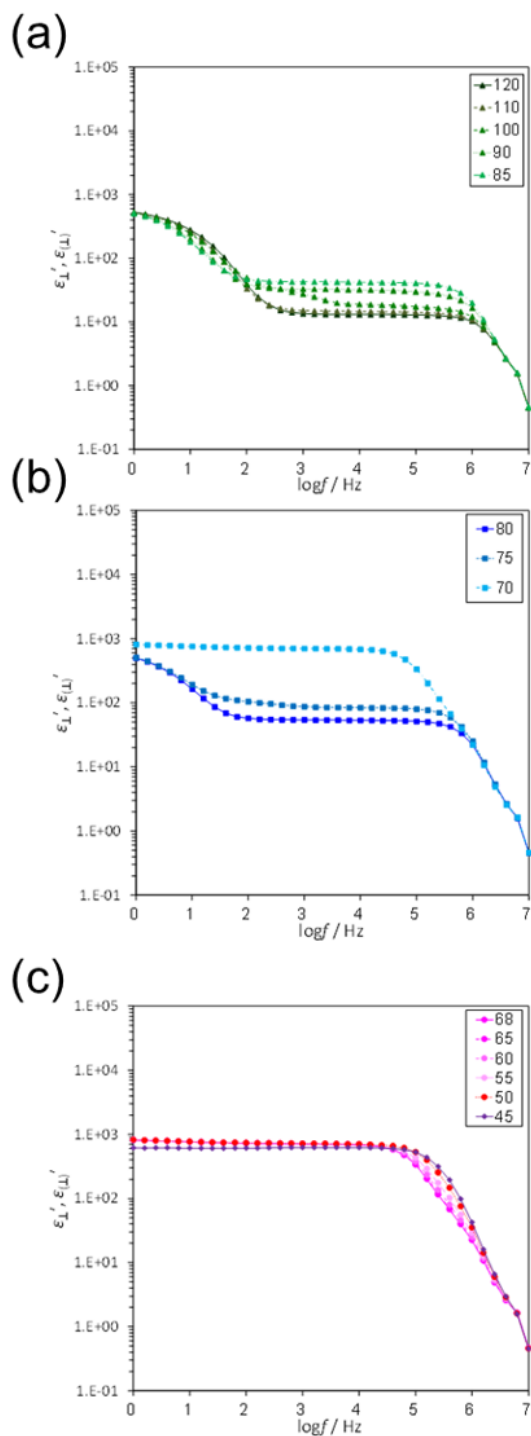


**Fig. 5-37** Dielectric permittivity  $\epsilon'_{\parallel}$  and  $\epsilon'_{(\parallel)}$  of compd. **2** as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.

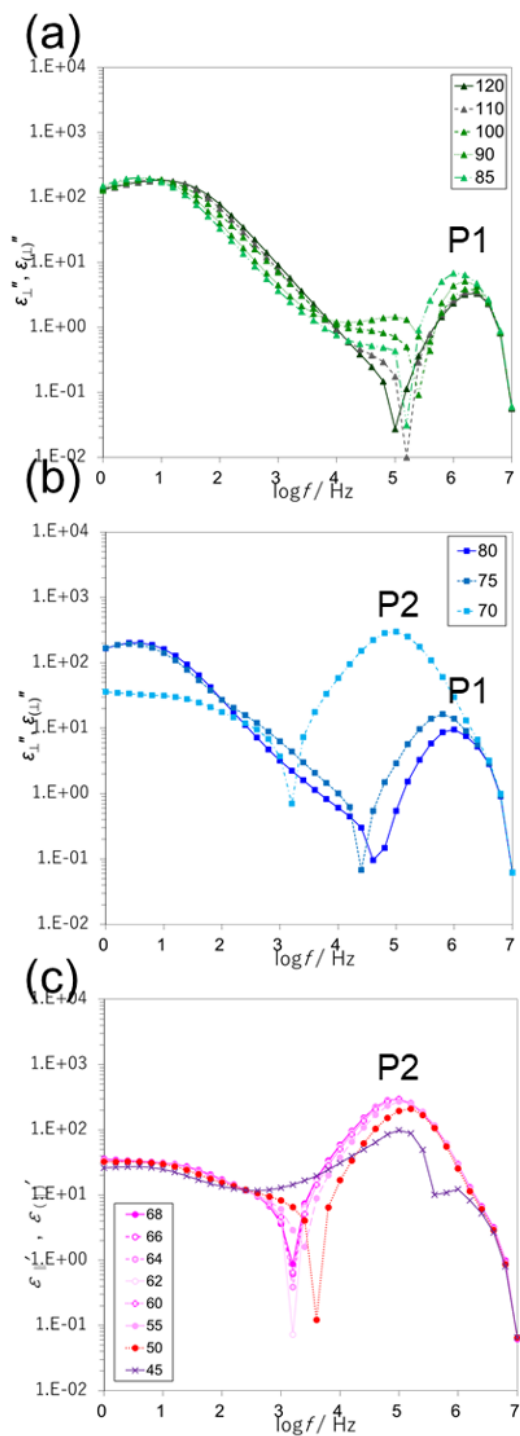


**Fig. 5-38** Dielectric permittivity  $\epsilon''_{\parallel}$  and  $\epsilon''_{\perp}$  of compd. 2 as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.

続いて、化合物 **2** をホモジニアス配向セル(10  $\mu\text{m}$ 、PI、EHC)に注入し、1 Hz から 10 Mz の範囲で誘電緩和スペクトルを測定し、各温度における $\epsilon'_1$ および $\epsilon'_{(\perp)}$ を評価した。Fig. 5-39 および Fig. 5-40 に M1、M2、MP 相における誘電緩和スペクトルを示す。Fig. 5-39 と Fig. 5-38 はそれぞれ $\epsilon'_1$  ( $\epsilon'_{(\perp)}$ )および $\epsilon''_1$  ( $\epsilon''_{(\perp)}$ )の周波数依存性をそれぞれ示している。M1 相の温度領域では、周波数  $10^7$  Hz から  $10^6$  Hz の範囲において $\epsilon'_1$ の値が上昇し、 $f = 10^6$  Hz から  $10^3$  Hz の領域で $\epsilon'_1$ の値が一定値に達し、 $10^1$  オーダーの $\epsilon'_1$ を示した(Fig. 5-39a)。対応する緩和ピーク P1 は  $f \sim 10^6$  Hz で観測された(Fig. 5-40a)。 $f = 10^2$  Hz 近傍で再び $\epsilon'_1$ の値が上昇した。M2 相の温度領域においても同様に温度減少とともに $\epsilon'_{(\perp)}$ のオーダーが上昇し、M2–MP 相転移近傍(70  $^{\circ}\text{C}$ )で $\epsilon'_{(\perp)}$ の値が 1 桁上昇した(Fig. 5-39b)。80  $^{\circ}\text{C}$  および 75  $^{\circ}\text{C}$  では緩和ピーク P1 の位置は変化しなかったが、M2–MP 相転移近傍の 70  $^{\circ}\text{C}$  においては新たに緩和ピーク P2 が  $f \sim 10^5$  Hz に出現した(Fig. 5-39b)。一方、MP 相の温度領域では、周波数  $10^4$  Hz 以下の領域で、 $10^2$  オーダーの $\epsilon'_{(\perp)}$ が観測された (Fig. 5-39c)。対応する緩和ピーク P2 は  $f = 10^5$  Hz の位置に認められた。M1、M2 相で観測された緩和ピーク P1、および MP 相における緩和ピーク P2 は各々、分子長軸周りの回転緩和に起因すると考えられる。緩和ピーク P2 が認められた周波数 ( $10^5$  Hz)は緩和ピーク P1 のそれよりも 1 桁小さかったが、これは前述した通り、MP 相が高い秩序構造を有していることによる回転粘性の高さが原因であると考えられる。



**Fig. 5-39** Dielectric permittivity  $\epsilon'_{\perp}$  and  $\epsilon''_{\perp}$  of compd. 2 as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.



**Fig. 5-40** Dielectric permittivity  $\epsilon''$  and  $\epsilon''(\Delta)$  of compd. 2 as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.

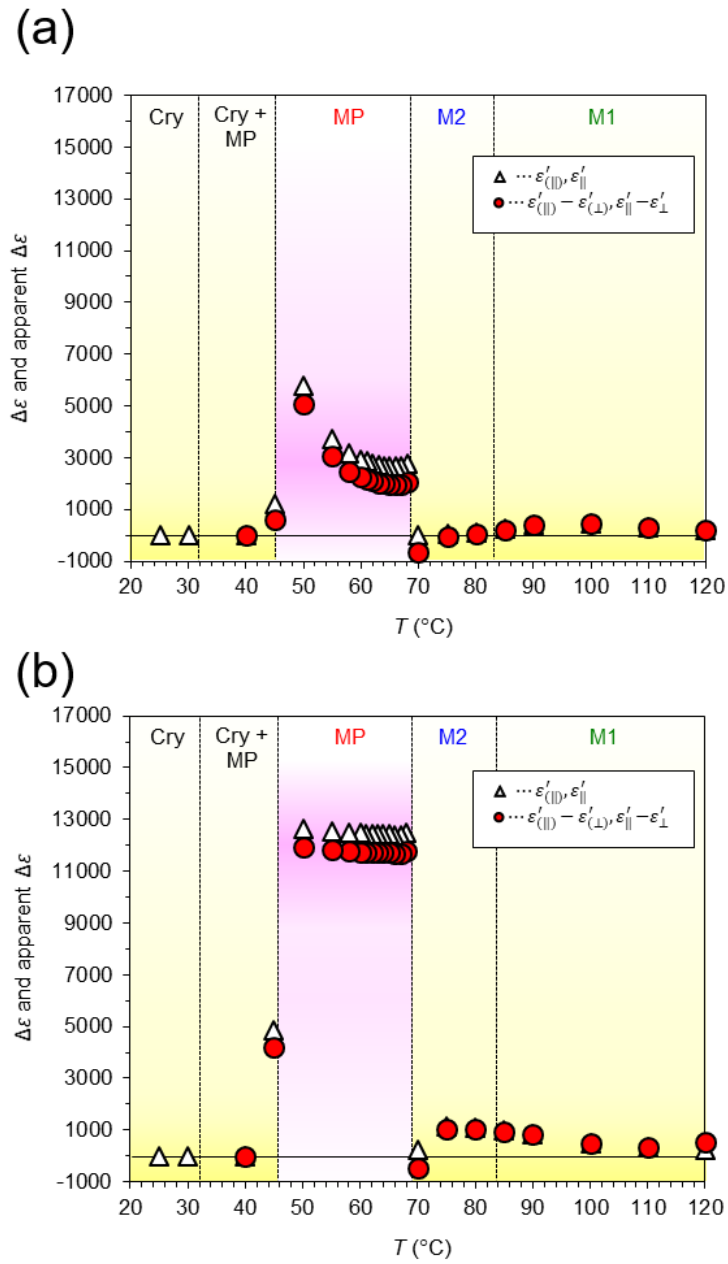
Fig. 5-41 に周波数  $10^4$  および  $10^3$  Hz における  $\Delta\varepsilon$  および見かけの  $\Delta\varepsilon_{app.}$  の温度依存性を示す。 $\Delta\varepsilon$  は  $\varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$  あるいは  $\varepsilon'_{(II)} - \varepsilon'_{(\perp)}$  から算出した。見かけ上の  $\Delta\varepsilon$  は  $\varepsilon'_{\parallel}$  あるいは  $\varepsilon'_{(II)}$  を意味する。 $\Delta\varepsilon$  は白三角、見かけ上の  $\Delta\varepsilon_{app.}$  は赤丸で Fig. 5-41 にプロットしている。 $f = 10^4$  Hz の場合、M1 相の温度範囲では低温側にいくにつれ、 $\Delta\varepsilon_{app.}$  は緩やかに単調増加した ( $\Delta\varepsilon_{app.} = 200 \sim 400$ ) が、M1-M2 相転移近傍から減少した。M2 相の温度範囲では、降温により  $\Delta\varepsilon_{app.}$  が単調に減少した。一方、M2-MP 相転移で  $\Delta\varepsilon_{app.}$  は突如増大し、約 2,700 の値を示した。MP 相の温度領域では低温側にいくにつれ  $\Delta\varepsilon_{app.}$  が指数関数的に増大し、最大で約 5,800 の値を示した。45 °C 付近では MP 相と結晶相が共存し、 $\Delta\varepsilon_{app.}$  が急激に減少した。40 °C 以下では結晶相に転移したため  $\Delta\varepsilon_{app.}$  は測定できなかった。また、各液晶相における  $\Delta\varepsilon$  は  $\Delta\varepsilon_{app.}$  の値よりも小さかったが、そのオーダーは変化しなかった。MP 相における  $\Delta\varepsilon$  は 2,000 ~ 5,000 と見積もられた。 $f = 10^3$  Hz の場合、M1 相および M2 相の温度範囲において、低温側にいくにつれ、 $\Delta\varepsilon_{app.}$  は緩やかに単調増加した ( $\Delta\varepsilon_{app.} = 560 \sim 1100$ )、M1-M2 相転移近傍で減少した。一方、MP 相に転移すると  $\Delta\varepsilon_{app.}$  急激に増大し、約 12,000 と異常に大きな値を示した。MP 相の温度領域では、低温側にいくにつれて  $\Delta\varepsilon_{app.}$  の値が緩やかに単調増加し、最大で約 12,700 の値を示した。45 °C 付近では MP 相と結晶相が共存したため、 $\Delta\varepsilon_{app.}$  が急激に減少した。

前述した通り、M2 相と MP 相はいずれも完全なホメオトロピック配向を示さない。それ故、低温側にいくにつれて  $\Delta\varepsilon_{app.}$  が減少する M2 相の結果から、MP 相も同様に降温することで  $\Delta\varepsilon_{app.}$  が減少することが予想される。しかしながら、この予想に反して異常に大きな  $\Delta\varepsilon_{app.}$  が MP 相の温度範囲で観測された。このことは、MP 相の温度範囲で大きな分極構造が形成していることを示唆している。

また、本実験においてインピーダンスの Cole-Cole プロットを評価した。得ら

れた半円の左側と横軸の交点は ITO 電極抵抗の値を示しており、半円の右側と横軸との交点は、ITO 電極抵抗の値とバルク中の液晶材料の抵抗値の和を示している。従って双方の交点の値の差からバルク中の液晶材料そのものの抵抗値が算出される。ITO 電極抵抗の値は  $244 \Omega$  であった。バルク中の液晶材料の抵抗値を計算すると、いずれの液晶相発現温度においてもインピーダンスの実部  $Z'$  のオーダーが  $10^3$  であることが分かった(Fig. 5-42)。液晶化合物は通常絶縁体であるため、インピーダンスは  $10^6$  程度である。これは評価セルのホメオトロピック配向膜の成分である CTAB のイオンが原因で電気伝導性機構としての電流  $I_G$  が流れていることを示唆している。よって、シランカップリング剤( $C_{18}Si(OEt)_3$ )を用いてホメオトロピック配向 ITO セルを作成し、同様の実験を行った。





**Fig. 5-41** Dielectric anisotropy,  $\Delta\varepsilon$  and apparent  $\Delta\varepsilon$  of compd. **2** as a function of frequency and temperature.  $\Delta\varepsilon = \varepsilon'_{||} - \varepsilon'_{\perp}$  or  $\varepsilon'_{(||)} - \varepsilon'_{(\perp)}$ . Apparent  $\Delta\varepsilon$  means  $\varepsilon'_{||}$  or  $\varepsilon'_{(||)}$

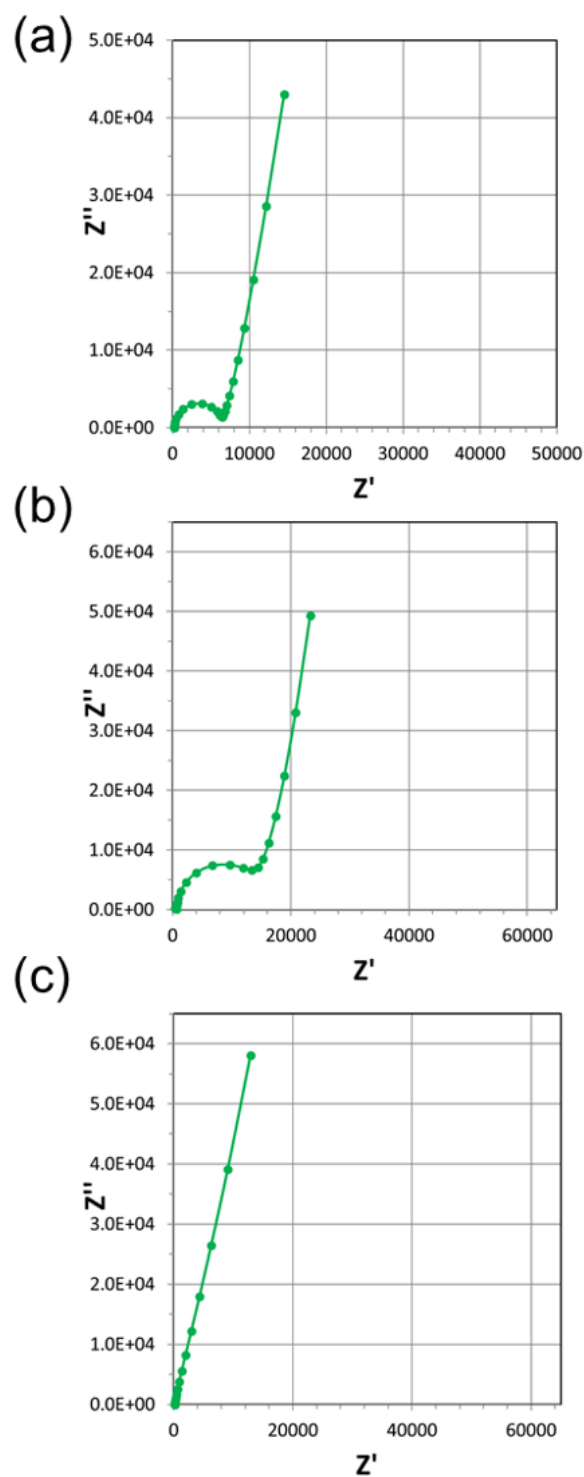
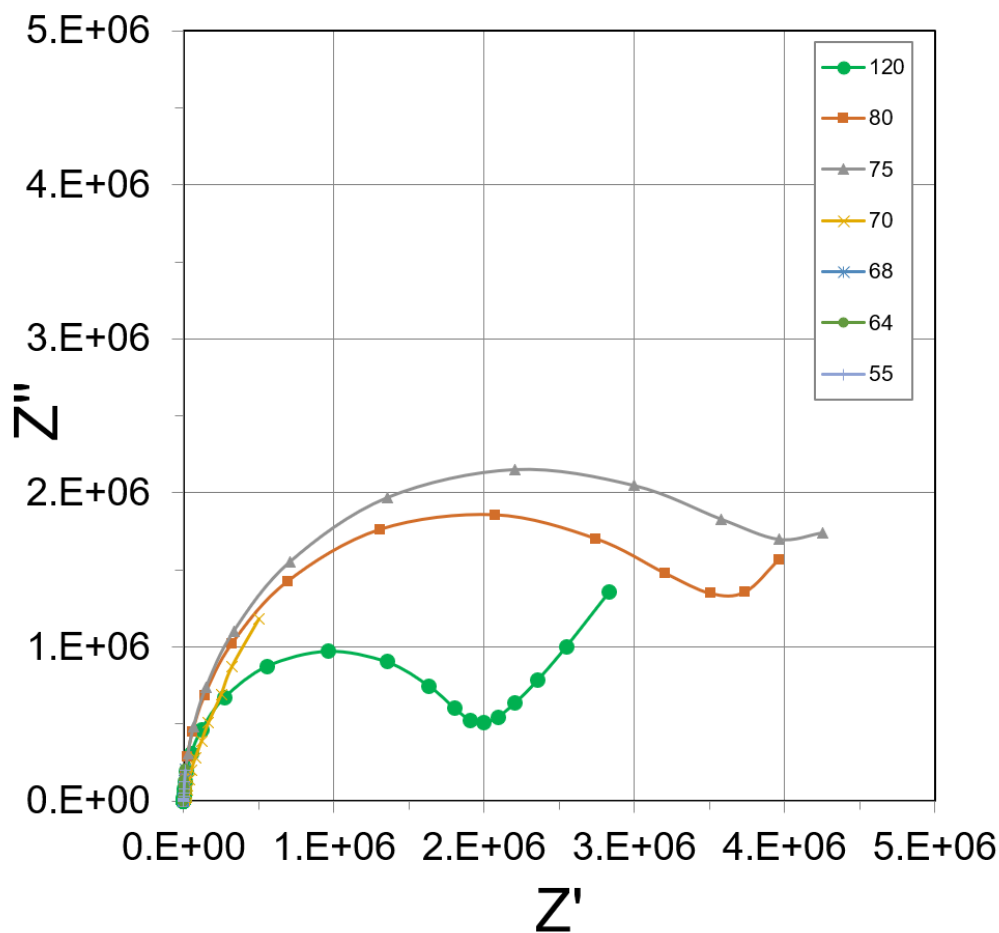


Fig. 5-42 Cole-Cole plot of impedance,  $Z'$  and  $Z''$  in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.

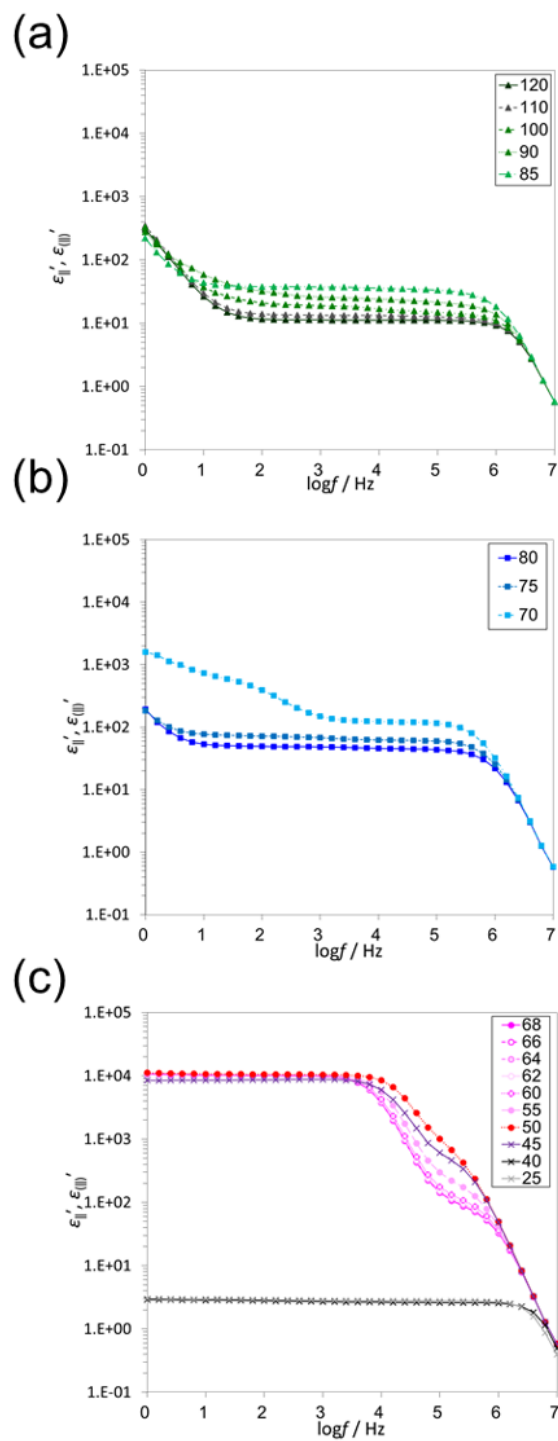
前述した通り、配向膜からのイオン不純物の影響を排除するために、シランカップリング剤を塗布したホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド)を用いて化合物 **2** の誘電緩和スペクトル( $f = 1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ Mz}$ )を測定した。

Fig. 5-44 にインピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。ITO 電極の抵抗値は 204  $\Omega$  であった。各温度で、バルク中の液晶材料の抵抗値を計算したところ、いずれの温度領域においても、インピーダンスは  $10^6$  程度となった。これはイオン不純物の電流の影響をうまく排除できたことを示唆しており、バルク中は十分絶縁体状態にあると判断しても良い。この結果の元、誘電緩和スペクトルを評価した。

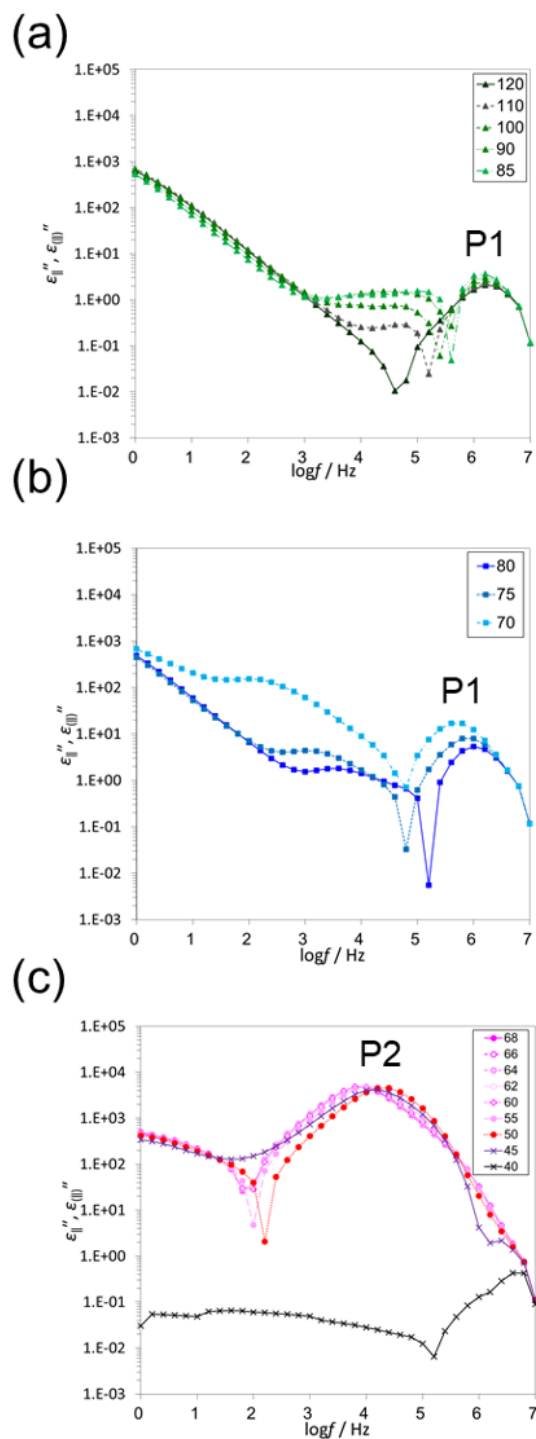
Fig. 5-44 および Fig.5-45 に M1、M2、MP 相における誘電緩和スペクトルを示す。全体の挙動としては、CTAB セルを用いた場合と同じ傾向であったが、周波数  $10^2 \text{ Hz}$  以下の誘電率の上昇度合いが CTAB の結果に比べて非常に穏やかであった。この周波数範囲は、イオンの影響を顕著に受ける領域であることから、イオンの影響が排除されたことが理解できる。 $\epsilon_{\parallel}'$  および  $\epsilon_{(11)}'$  の値は CTAB に比べてわずかに小さい値となったが、そのオーダーは変化せず、MP 相における大きな誘電率はシランカップリング膜セルにおいても得ることができた。誘電異方性  $\Delta\epsilon$  および見かけの誘電異方性  $\Delta\epsilon_{app}$  の温度依存性を Fig. 5-46 示す。 $\Delta\epsilon$  は白三角、 $\Delta\epsilon_{app}$  は赤丸で Fig. 5-42 にプロットしている。周波数  $10^4$  および  $10^3 \text{ Hz}$  いずれの場合においても、挙動は CTAB セルを用いたときと同じ結果となり、誘電異方性の絶対値はわずかに小さくなった。MP 相の温度領域では、 $f = 10^4 \text{ Hz}$  の場合、低温側にいくにつれ  $\Delta\epsilon_{app}$  が指数関数的に 3,700 ~ 6,000 に増大した。一方、 $f = 10^3 \text{ Hz}$  の場合、低温側にいくにつれ  $\Delta\epsilon_{app}$  が単調増加し、9,700 ~ 10,500 の値を示した。



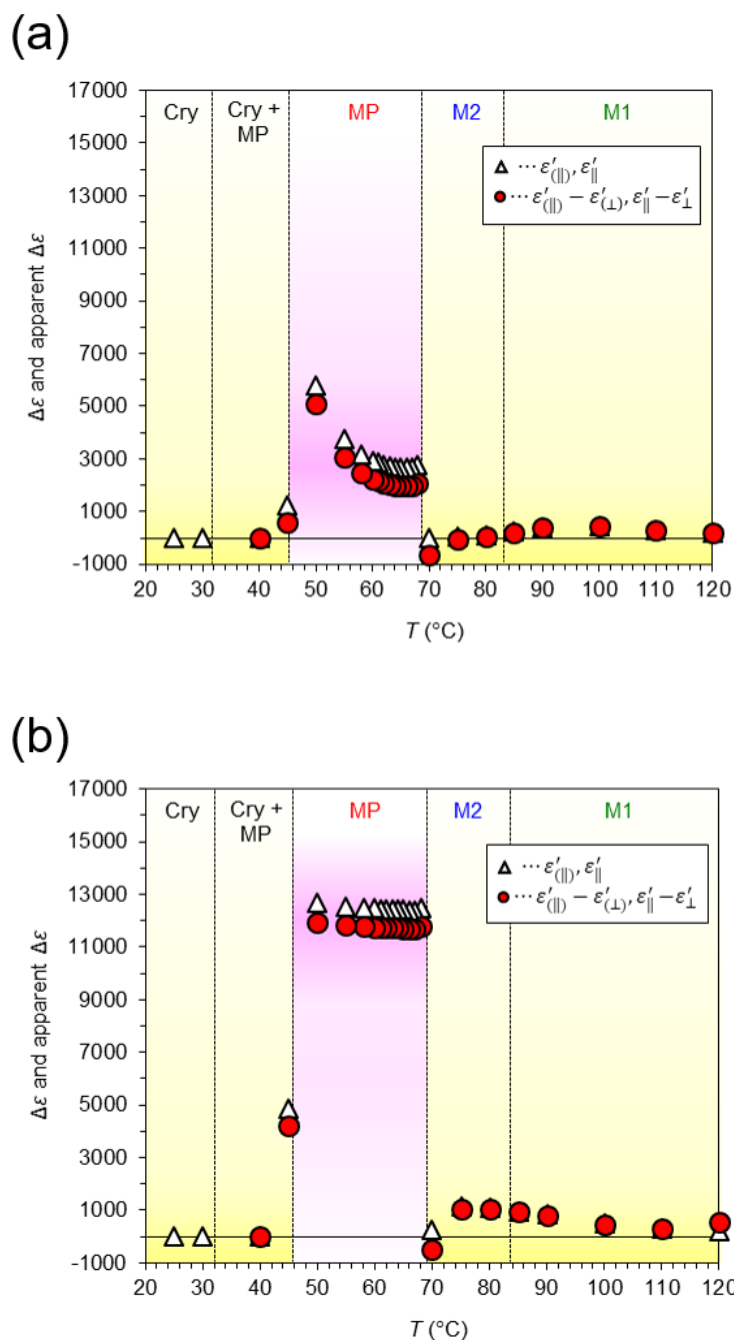
**Fig. 5-43** Cole-Cole plot of impedance,  $Z'$  and  $Z''$  in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.  
 (cell: homeotropic cell coated with  $C_{18}Si(OEt)_3$ )



**Fig. 5-44** Dielectric permittivity  $\epsilon'_{\parallel}$  and  $\epsilon'_{(\parallel)}$  of compd. **2** as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase. (cell: homeotropic cell coated with  $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ )



**Fig. 5-45** Dielectric permittivity  $\epsilon''$  and  $\epsilon''_{(||)}$  of compd. **2** as a function of frequency and temperature in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase. (cell: homeotropic cell coated with  $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ )

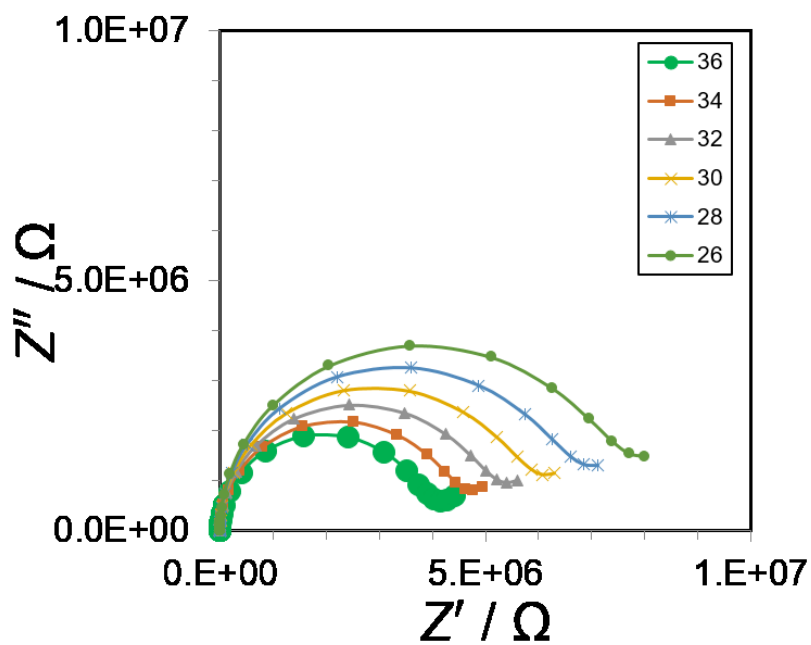


**Fig. 5-46** Dielectric anisotropy,  $\Delta\varepsilon$  and apparent  $\Delta\varepsilon$  of compd. **2** as a function of frequency and temperature.  $\Delta\varepsilon = \varepsilon'_{\parallel} - \varepsilon'_{\perp}$  or  $\varepsilon'_{(\parallel)} - \varepsilon'_{(\perp)}$ . Apparent  $\Delta\varepsilon$  means  $\varepsilon'_{\parallel}$  or  $\varepsilon'_{(\parallel)}$

続いて、シランカップリング剤を塗布したホメオトロピック配向 ITO セル (10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド) を用いて 5CB の誘電スペクトルを評価した。N 相の温度範囲では、完全なホメオトロピック配向をすることを顕微鏡観察により確かめた。

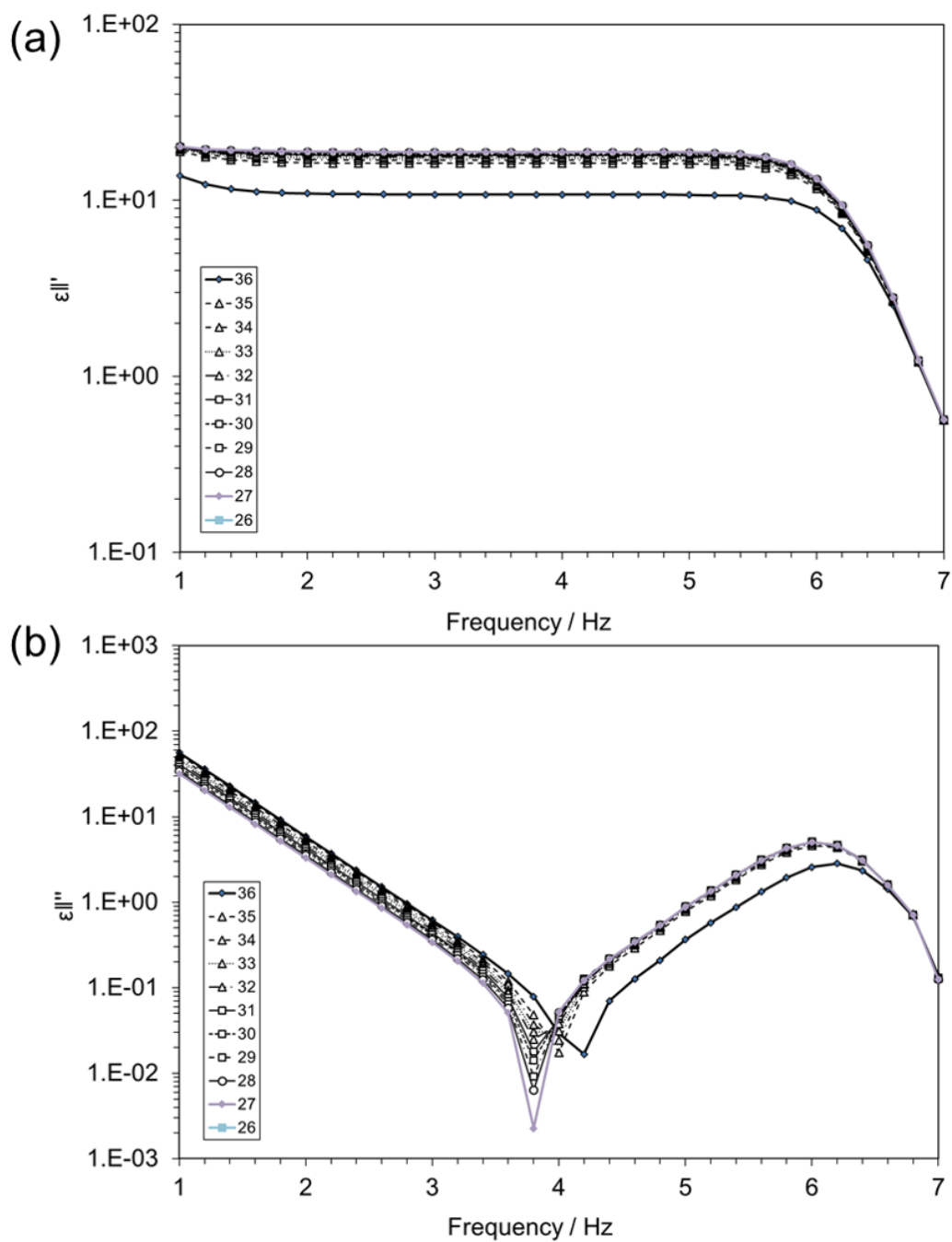
Fig.5-47 に 5CB のインピーダンス Cole-Cole プロットを示す。ITO 電極の抵抗値は 199  $\Omega$  であった。いずれの温度領域 (N 相) においても、バルク中の液晶材料のインピーダンスは  $10^6$  オーダーであったため、5CB はほぼイオン不純物の影響を受けていないことが分かった。Fig. 5-48 に N 相における誘電緩和スペクトルを示す。低温側にいくにつれて  $\epsilon''_{\parallel}$  がわずかに増大した (Fig. 5-48a)。一方で、緩和ピークは周波数  $10^6$  Hz のところに出現した (Fig. 5-48b)。この分子過程は、分子短軸周りの緩和過程に該当すると考えられる。続いて  $\epsilon'_{\parallel}$  の温度依存性を評価したところ、低温側にいくにつれて、 $\epsilon'_{\parallel}$  の値が単調増加する (16.2 ~ 19) ことが分かった (Fig. 5-49)。Ratna らの実験結果では 35.0  $^{\circ}\text{C}$  において  $\epsilon'_{\parallel(\text{ref.})} = 15.7$  であり、実験値  $\epsilon'_{\parallel(\text{exp.})} = 16.2$  (35  $^{\circ}\text{C}$ ) と非常に近いことから、本実験性の妥当性は高いこといえる。





**Fig. 5-47** Cole-Cole plot of impedance,  $Z'$  and  $Z''$  in (a) M1, (b) M2 and (c) MP phase.

(cell: homeotropic cell coated with  $C_{18}Si(OEt)_3$ )



**Fig. 5-48** Dielectric relaxation properties of 5CB in various temperatures. 2D plots of dielectric (a) permittivity  $\epsilon'$  and (b) loss  $\epsilon''$  as a function of frequency and temperature.

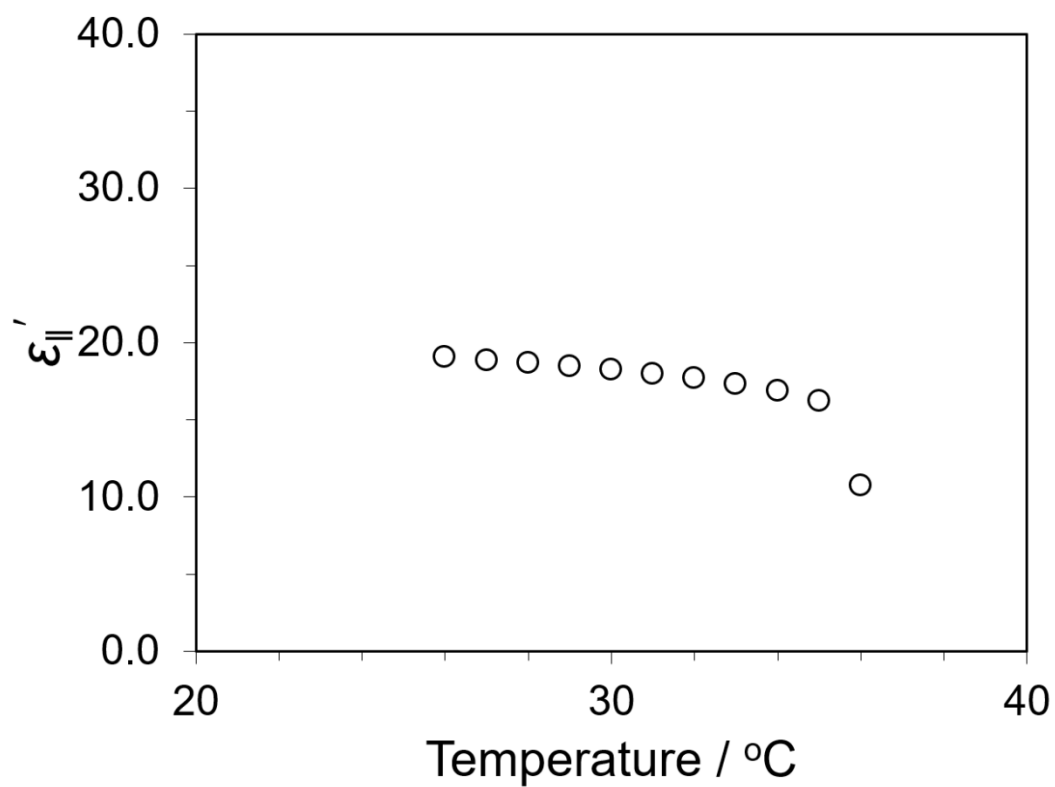


Fig. 5-49 Dielectric permittivity  $\epsilon'_{\parallel}$  of compd. 2 as a temperature. Frequency:  $10^3$  Hz.

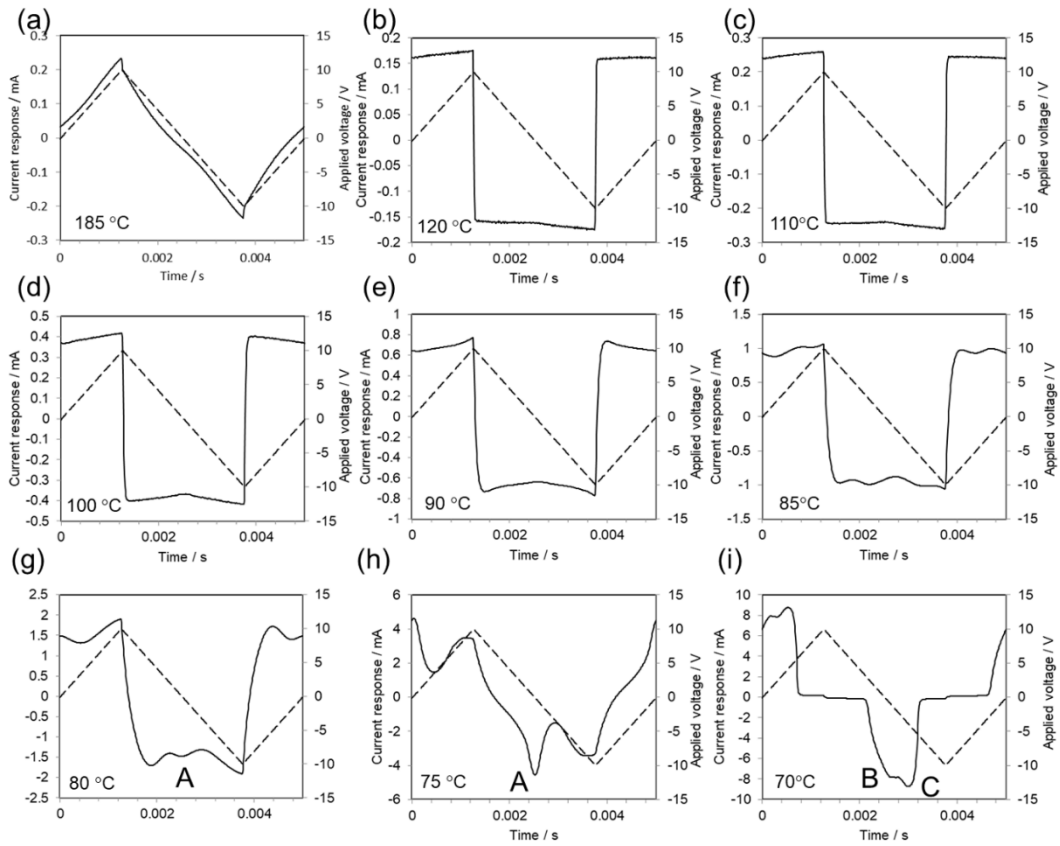
### 5-3-9 分極反転電流測定

シランカップリング剤を塗布したホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド)を用いて化合物 **2** の分極反転電流を三角波法により測定した。測定条件は印加電圧  $V_{\text{pp}} = 20 \text{ V}$ 、周波数  $f = 200 \text{ Hz}$  に設定し実験を行った。三角波法を用いた分極反転電流測定は強誘電材料の分極スイッチングおよびそれに伴う自発分極値を測定するのに有用な測定方法である。

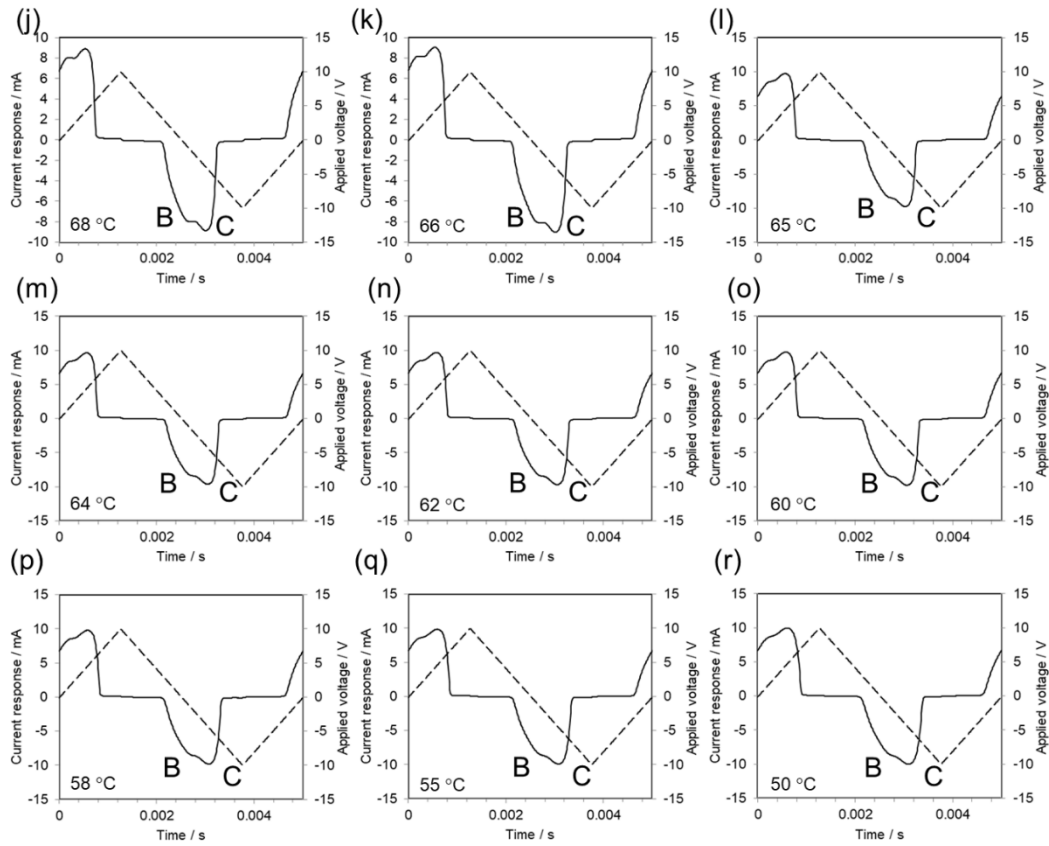
Fig. 5-50 に電流値と電圧印加時間の関係を示す。強誘電性の分極応答がある場合、印加電圧の各半周期上にピークが観測される。185  $^{\circ}\text{C}$  の等方相においては、印加電圧の半周期上に分極反転ピークは認められなかった (Fig. 5-50a)。これはイオン電流が流れていないことを意味しており、185  $^{\circ}\text{C}$  における分極反転電流測定の妥当性を保証する。尚、Fig. 5-50a と Fig. 5-50b-t のデータは別のロットで評価していることを留意されたい。尚、別のロットを用いた理由は、熱異性化の影響を排除するためである。120  $^{\circ}\text{C}$  の M1 相においても等方相と同様に、分極反転ピークは確認されなかった (Fig. 5-50b)。M1 相発現温度領域で同測定を行ったところ、M1 相では分極反転ピークは観測されなかったが (Fig. 5-50c-e)、M1 相–M2 相転移温度近傍で電流値のベースラインの乱れが観測された (Fig. 5-50f)。さら冷却すると M2 相の 80  $^{\circ}\text{C}$  で小さな分極反転ピーク A が印加電圧の各半周期上に出現した (Fig. 5-50g)。M2 相における分極反転ピーク A は冷却とともにその出現位置は変えずに強度が増大した (Fig. 5-50h)。M2 相–MP 相転移近傍 (70  $^{\circ}\text{C}$ ) では分極反転ピーク A が消失し、その代わりに互いに重なり合った分極ピーク B と C が出現した (Fig. 5-50i)。これら 2 つのピークは印加電圧が 0 V 付近で出現した。MP 相においても分極反転ピーク B および C が観測され、冷却とともにその出現位置は不変で強度のみ緩やかに増大した (Fig. 5-50j-r)。一方、45  $^{\circ}\text{C}$  では分極反転ピーク B および C の強度が減少し (Fig. 5-50s)、結晶

相 (40 °C) では双方の分極反転ピークが完全に消失した (Fig. 5-50t)。

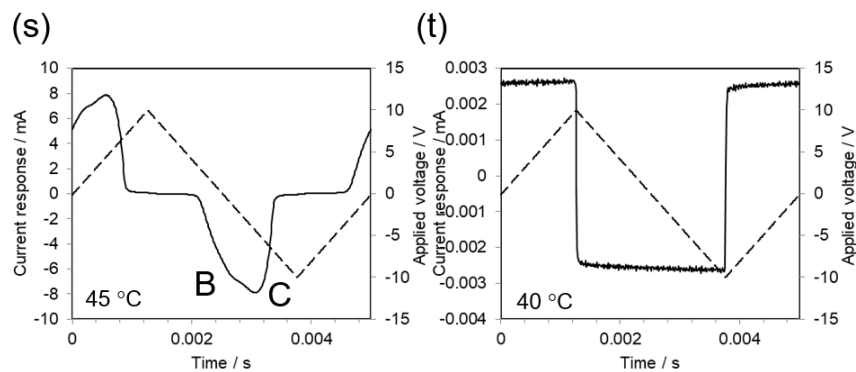
得られた分極ピークの面積を積分することで得られる分極値  $P$  ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ ) の温度依存性を Fig. 5-51 に示す。M1 相では分極反転ピークが観測されなかったため  $P = 0 \mu\text{C cm}^{-2}$  である。M2 相では  $10 \sim 20 \text{ nC cm}^{-2}$  の小さな分極値を示した。M2 相の 75 °C においては  $500 \text{ nC cm}^{-2}$  の大きな分極値を示した。一方で、M2 相–MP 相転移近傍で急激に分極が上昇し、 $3.4 \mu\text{C cm}^{-2}$  の非常に大きな分極値を示した。MP 相の温度領域では分極値は低温側にいくにつれて増加し、最大で  $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$  を示した。MP 相–結晶相領域では分極値は減少し、結晶相では分極値は 0 となった。



**Fig. 5-50** Switching-current response of compd. **2**. in the 10- $\mu$ m-thick homeotropic indium tin oxide (ITO) cell under an applied triangular wave ( $V_{pp} = 20$  V,  $f = 200$  Hz) in various phases



**Fig. 5-50 (Continued)** Switching-current response of compd. **2**. in the 10- $\mu$ m-thick homeotropic indium tin oxide (ITO) cell under an applied triangular wave ( $V_{pp} = 20$  V,  $f = 200$  Hz) in various phases



**Fig. 5-50 (Continued)** Switching-current response of compd. **2**. in the 10- $\mu\text{m}$ -thick homeotropic indium tin oxide (ITO) cell under an applied triangular wave ( $V_{pp} = 20$  V,  $f = 200$  Hz) in various phases



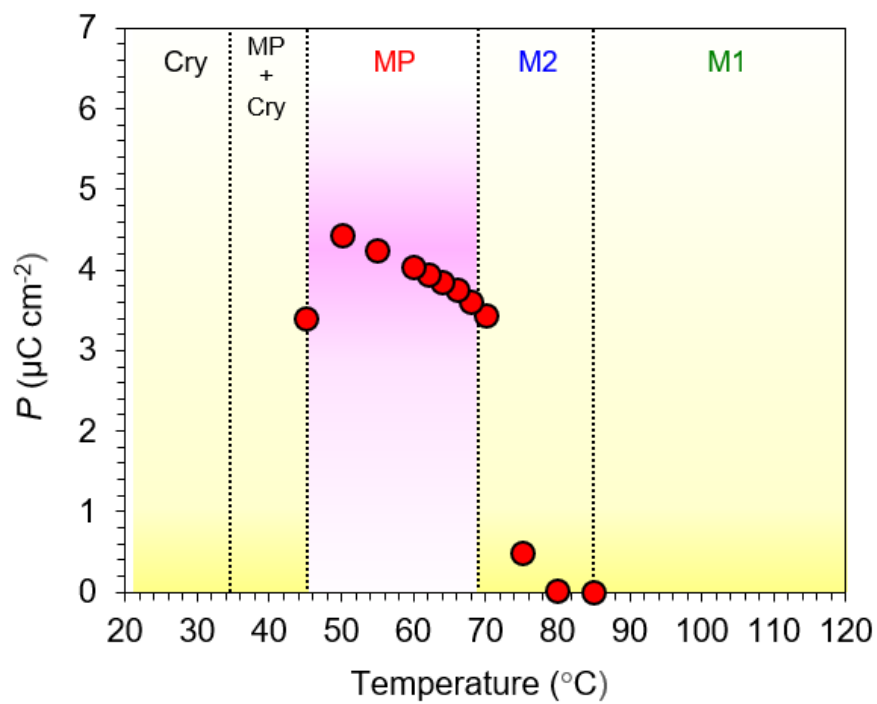


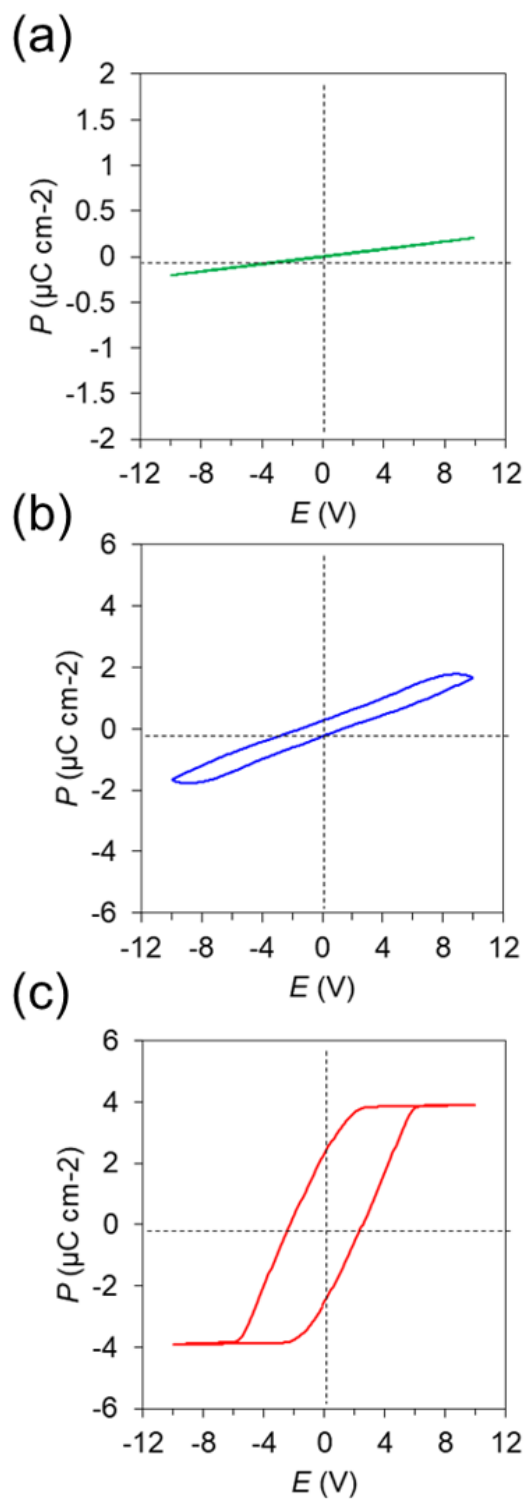
Fig. 5-51 Induced polarization values,  $P$  of compd. 2 as a function of temperature.

続いて、Fig. 5-50 に示した各データから分極-印加電圧 ( $P-E$ ) ループを評価した。Fig. 5-52 に M1 相 (120 °C)、M2 相 (80 °C) および MP 相 (65 °C) における  $P-E$  ヒステリシス曲線を示す。 $P-E$  ヒステリシス曲線は三角波の電場を印加し、その時流れる電流を時間積分することで得られる。一般的に強誘電成分、常誘電成分、電気伝導成分はそれぞれ (台形型) ヒステリシスループ、直線、膨らんだループを描く。M1 相ではヒステリシス曲線は得られず、直線的な分極応答が観測された。従って、M1 相は常誘電相であると考えられる。一方で、M2 相および MP 相では強誘電材料で観測される台形型の  $P-E$  ヒステリシス曲線が観測された。

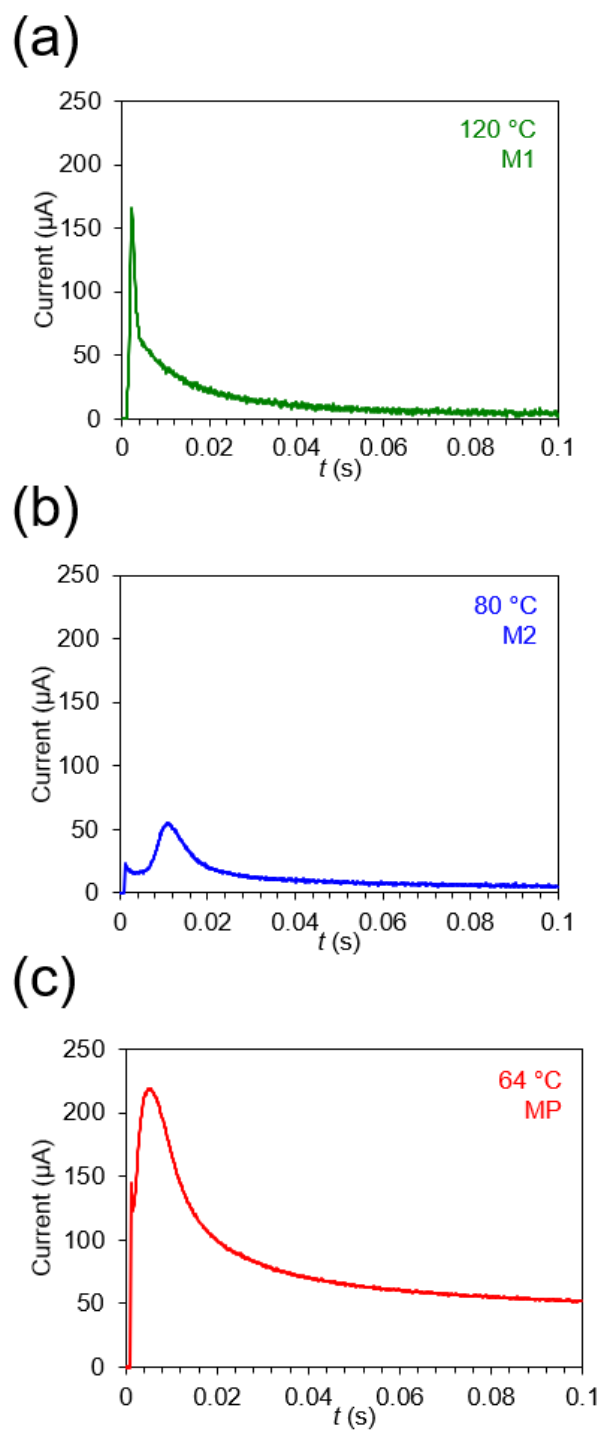
さらに分極反転過程を評価するために、三角波の代わりに矩形波の電場を用いて過渡電流測定を行った。Fig. 5-53 に M1 相 (120 °C)、M2 相 (80 °C) および MP 相 (64 °C) における過渡電流応答を示す。M1 相では、液晶キャパシターへの充電電流  $I_c$  に起因する指数関数的な過渡減衰曲線が認められた (Fig. 5-53a)。一方、M2 相および MP 相では、過渡減衰曲線上に分極反転電流  $I_p$  に起因する明瞭なピークが出現した (Fig. 5-53b-c)。

以上、三角波および矩形波の電場を用いた分極反転スイッチングの結果から、M1 相は常誘電相、MP 相は強誘電的な分極反転応答を示すことが明らかになった。特に MP 相が示す大きな分極値 ( $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) は、これまでに観測されている強誘電性液晶 (キラルスメクチック C 相、SmC\*) の分極値 ( $< 1 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) と比較しても 1 桁以上大きいことが分かった。

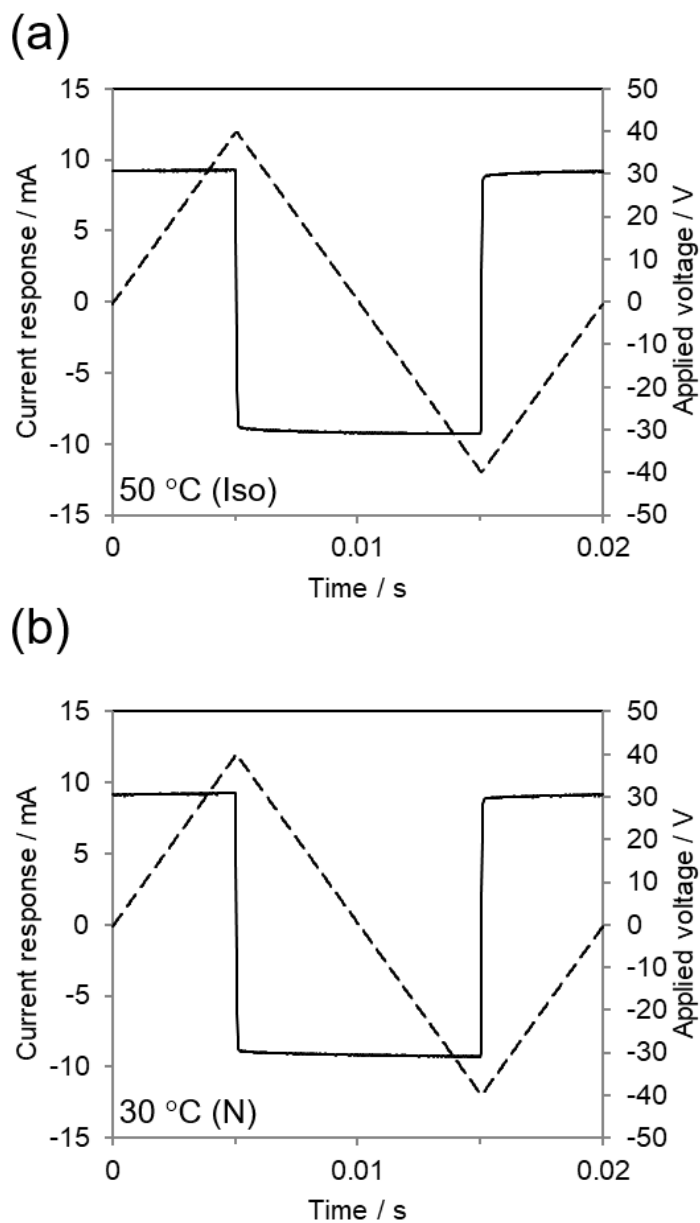
また、5CB においても分極反転電流測定を行ったところ、等方相 (50 °C) および N 相 (30 °C) のいずれの相においても分極反転ピークは観測されなかった (Fig. 5-54)。



**Fig. 5-52** Polarization current switchings of compd. **2** under the triangular field in (a) M1 (120 °C), (b) M2 (80 °C) and (c) MP (65 °C) phase.



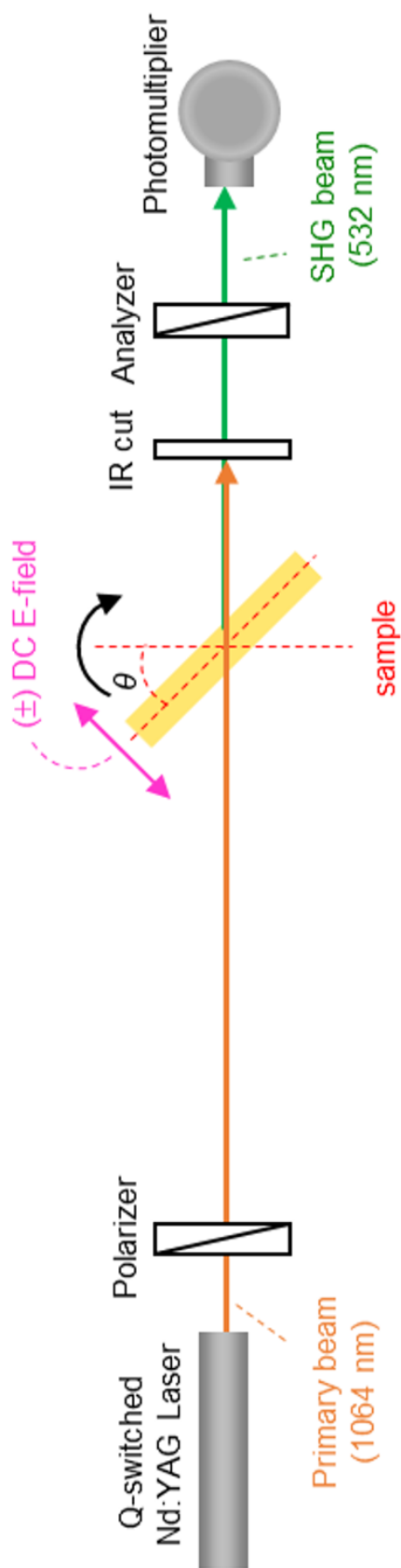
**Fig. 5-53** Transient current of compd. 2 under an applied rectangular field (10 V, 10 Hz) in the (a) M1 (120 °C), (b) M2 (80 °C), and (c) MP phases (64 °C).



**Fig. 5-54** Switching-current response of 5CB in the 10- $\mu\text{m}$ -thick homeotropic indium tin oxide (ITO) cell under an applied triangular wave ( $V_{pp} = 30 \text{ V}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$ ) in various phases

### 5-3-10 第二次高調波発生測定

前項では化合物 **2** の示す各液晶相の分極反転応答を評価し、MP 相に強誘電性応答があることを確認した。分極反転電流測定は強誘電性の存在を評価するのに有用な測定法ではあるが、イオン電流  $I_i$  の成分を完全に排除することができない。したがって、この項では第二次高調波発生 (SHG) 法を用いて分極の発生および反転を評価した。SHG 法は、対称性の破れた系内で観測することができるため、強誘電体や巨視的に強誘電性を示す材料の分極を評価するのに有用な手法である。原理的には、分極秩序の領域サイズが光の波長より十分大きければ SH 光が観測される。したがって、*p*-input/*p*-out の偏光子/検光子の条件のもと、液晶が注入されたホメオトロピック配向セルの法線方向に沿って光の波長サイズ以上の非対称性構造領域が存在すれば SHG は観測される。ここでは、シランカップリング剤を塗布したホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド)を用い、*p*-input/*p*-out の偏光子/検光子の条件の元で SHG 測定を行った。Fig. 5-55 に光学系の模式図を示す。レーザーは Q-switched Nd: YAG laser (波長 1064 nm、エネルギー 75  $\mu\text{J}$ ) を用いた。レーザーエネルギーを 100  $\mu\text{J}$  以上にしたところ、セル内の液晶が焼け焦げたため、レーザーのエネルギーは 75  $\mu\text{J}$  に設定した。評価セルはホットステージ付き回転ステージに固定した。図示していないが、偏光子と回転ステージの間には 532 nm 光カット用ダイクロイックミラーを設置していることに留意されたい(偏光板からも SH 光が出るので、このミラーを取り除くと液晶材料からの SH 光が取得できなくなる)。



**Fig. 5-55** Schematic of the optical setup for the SHG interferometry experiment;  $\theta$  represents the rotation angle of a stage ( $-45^\circ \leq \theta \leq +45^\circ$ ). A polarizer and analyzer were set in the *p*-in/*p*-out configuration.

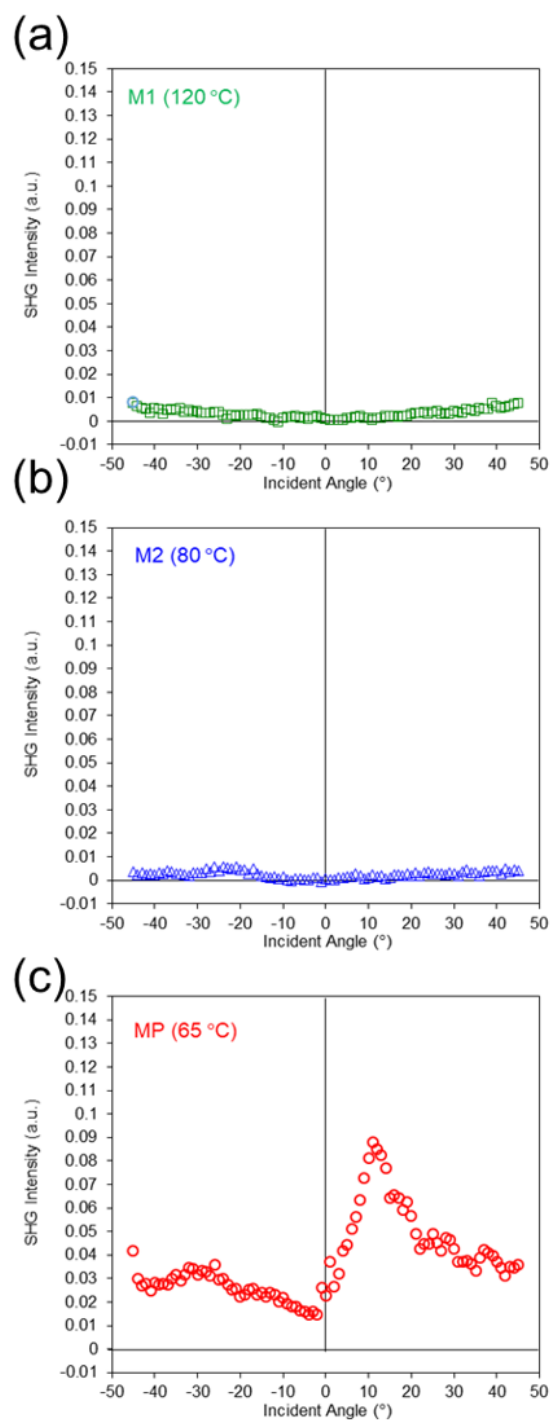
まず、電場無印加状態で回転ステージを $-45^\circ$ から $+45^\circ$ 回転させたときの各液晶相の SHG 強度の角度依存性を評価した。Fig. 5-56 に M1 相 ( $120^\circ\text{C}$ )、M2 相 ( $80^\circ\text{C}$ ) および MP 相 ( $65^\circ\text{C}$ ) における SHG 強度の角度依存性を示す。M1 相 ( $120^\circ\text{C}$ ) では、いずれの入射角においてもほとんど SH 信号を得ることができなかった。(Fig. 5-56a)。M2 相 ( $80^\circ\text{C}$ ) においても、同様に SHG の角度依存性は認められなかった (Fig. 5-56b)。これらの結果から、電場無印加時には M1 相および M2 相は巨視的な分極構造を有していないことが分かった。一方、MP 相においては入射角に無関係に比較的大きな SHG が観測された (Fig. 5-56c)。これは不均一に分散した分極領域 (光の波長よりもサイズが大きい領域) が存在していることを示唆している。MP 相は電場無印加時に完全なホメオトロピック配向を示さないにも関わらず、比較的大きな SH 信号を得られたことは重要な結果である。

ここで、得られた SH 信号が表面からの SHG か液晶バルクからの SHG かを判別するために、セル厚の異なるセルを用いて、電場印加時における MP 相の SHG のセル厚依存性を評価した。セルの厚みは 5 および 10  $\mu\text{m}$  を採用し、ステージを  $45^\circ$  に固定して SHG 測定を行った。結果として、セル厚 10  $\mu\text{m}$  を用いた場合に得られた SHG 強度は、セル厚 5  $\mu\text{m}$  のそれよりも大きいことが分かった。従って、上記実験で得られた SHG は表面からの SHG ではなく、バルク中からの SH 信号であると判断できる。従って、SH 信号は液晶内の分極秩序を直接的に反映しているといえよう。続いて、電場印加のもと、MP 相における SHG の角度依存性を評価した。Fig. 5-57 にその結果を示す。 $0\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  においては、Fig. 5-56a にも示した通り、SHG の角度依存性が認められなかった (Fig. 5-57a)。続いて、印加電場を  $0.3\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  に上昇すると、角度依存性は示さなかったが、SHG 強度が増大した (Fig. 5-57b)。さらに印加電場を上昇させると、 $0.6\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  で山谷山

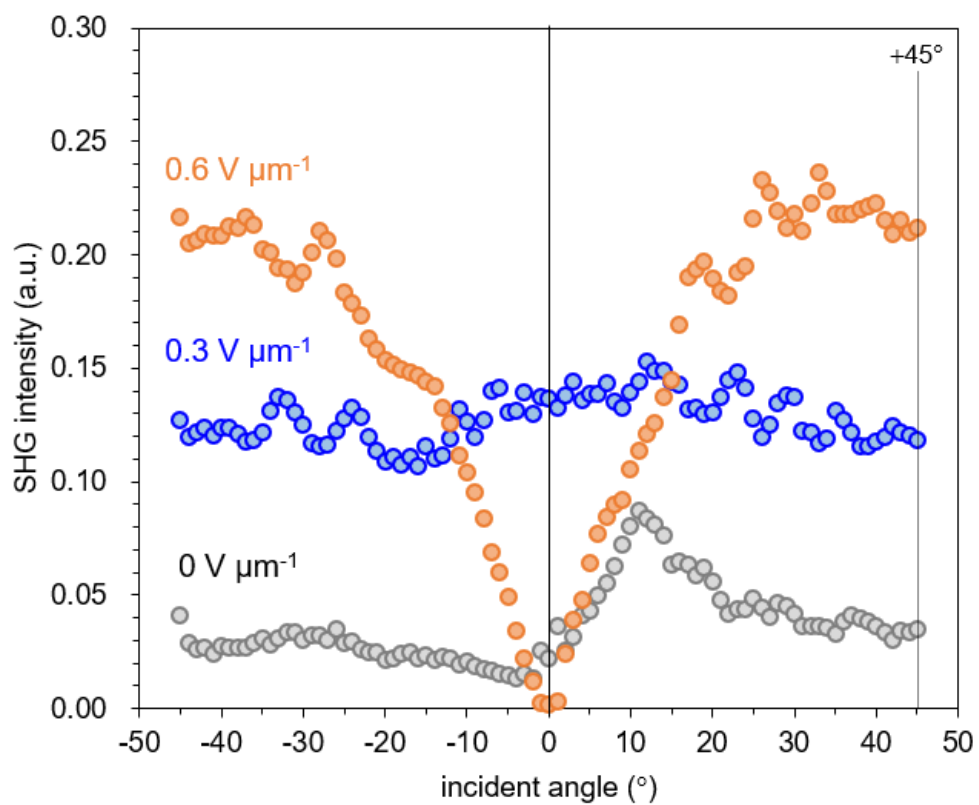


型の SHG 角度依存性が観測された (Fig. 5-57c)。 $0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  以上の電場を印加したところ、SHG プロファイルの形状、強度ともに変化しなかった。以上のことから、MP 相に関して、電場無印加状態においても SHG が観測できるサイズの分極構造が存在しており、電場上昇とともに分極領域が成長し、さらに  $0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加することで分極領域の成長が完了したと考えられる。

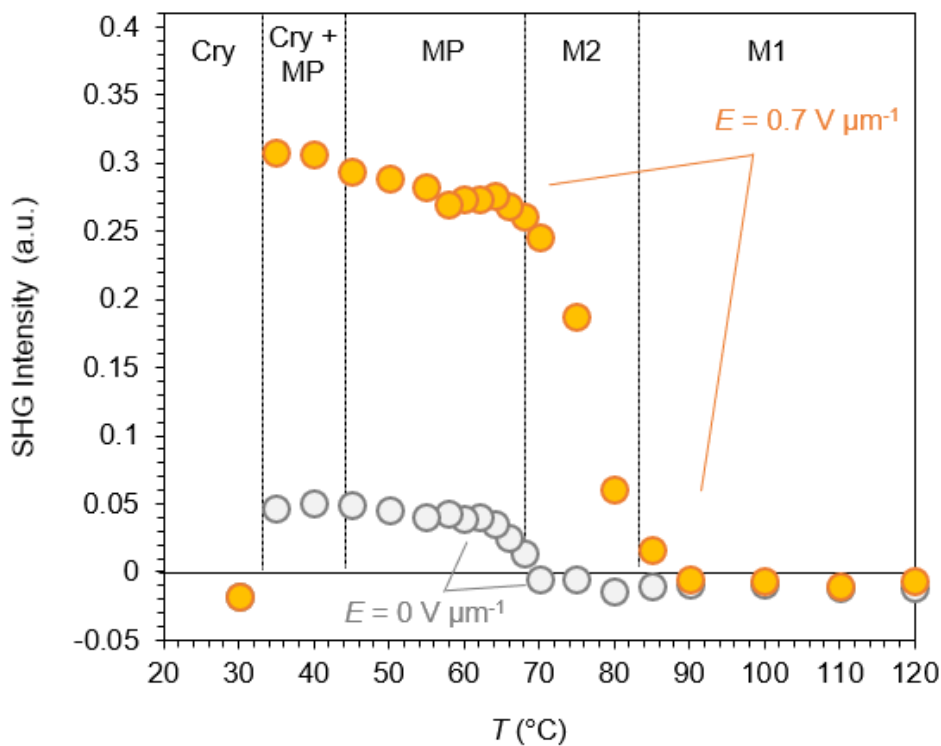
続いて、各温度領域における SHG 強度の相関と電場印加時における ( $0.7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ) SHG の温度依存性を評価した。Fig. 5-57 に電場無印加および印加時における SHG の温度依存性を示す。各データは、ステージを  $+45^\circ$  に固定して取得した。電場無印加時における SHG 強度を灰色丸、電場印加時における SHG 強度を橙色丸で示している。まず、電場無印加時における結果を述べる。M1 相および M2 相はいずれの温度範囲においても SHG 強度は認められなかった。M2-MP 相転移近傍でわずかに SHG 強度が上昇し、MP 相の温度領域では低温側に行くにつれて、SHG 強度が単調にわずかに増大した。結晶相においては SHG は観測されなかった。次に  $0.7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場印加時における結果を述べる。M1 相の温度領域では SHG 強度は俄然観測されなかったが、M1-M2 相転移近傍でわずかに SHG 強度が上昇した。M2 相では降温とともに SHG 強度が急激に上昇し、MP 相において非常に大きな SHG 強度が認められた。MP 相温度領域では、低温側に向かって SHG が単調に増加する傾向がみられた。結晶相に転移後は SHG 信号は得られなかった。



**Fig. 5-56** The SHG intensity of Compd. **2** as a function of incident angle without an electric field using polarization condition of  $p$ -in/ $p$ -out in (a) M1 at 120 °C, (b) M2 at 80 °C and (c) MP at 65 °C.



**Fig. 5-57** *p*-in/*p*-out SHG intensity profile Compd. **2** in MP phase (65 °C) under applied DC electric field of  $0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .



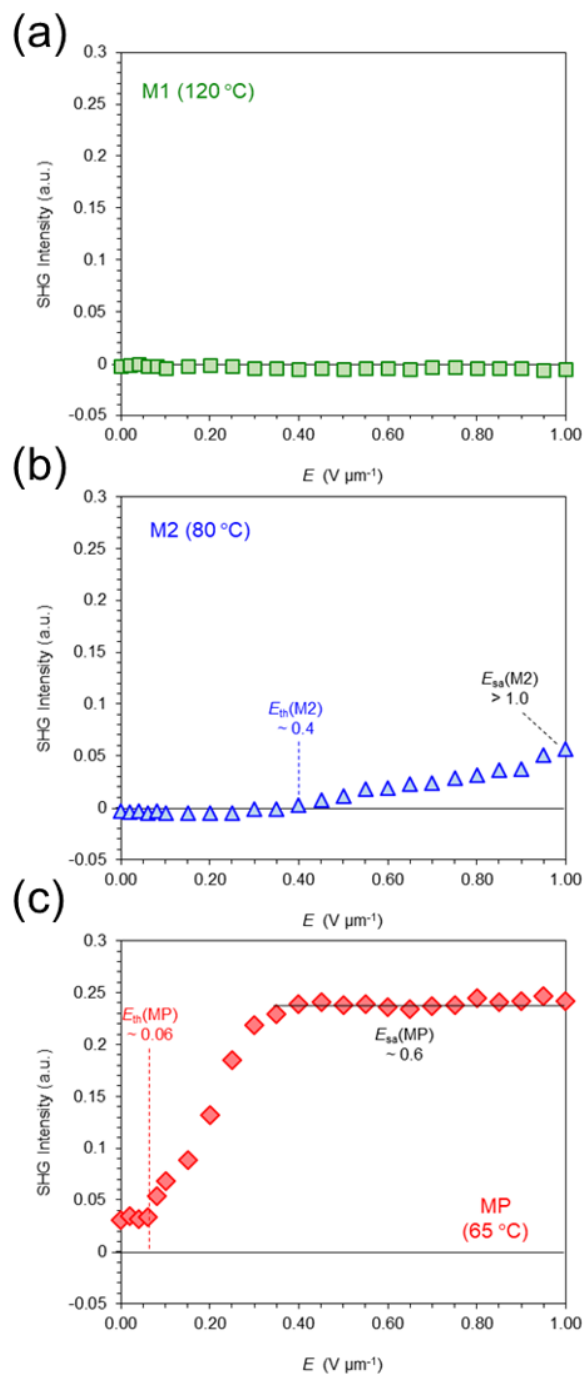
**Fig. 5-58** Temperature dependence of the *p*-in/*p*-out (*p*-*p*) SHG signals of Compd. 2 under zero applied electric field (circle, grey color) and an applied DC electric field of  $0.7 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  (circle, orange color).

次に、M1相 (120 °C)、M2相 (80 °C) およびMP相 (65 °C) における SHG 強度の電場依存性を評価した。電場は 0 ~ 1.0 V  $\mu\text{m}^{-1}$  の範囲で印加した。M1相では、0 ~ 1.0 V  $\mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加しても SHG 強度の増大は認められなかった (Fig. 5-59a)。一方、M2相においては、0.4 V  $\mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加したところから SHG 強度が上昇した (Fig. 5-59b)。従って、印加電場 0.4 V  $\mu\text{m}^{-1}$  は M2相における電場誘起 SH 応答に対するしきい電場  $V_{\text{th}}$  といえる。さらに電場を印加し続けると、SHG 強度は徐々に増大し、1.0 V  $\mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加しても尚上昇し続けた。したがって、SH 応答に対する飽和電場  $V_{\text{sa}}$  は、本実験の電場印加範囲では測定することができなかった。MP相に関しては、電場無印加状態ですでに比較的大きな SHG 信号が観測されており、わずかに電場を印加したところ (約 0.06 V  $\mu\text{m}^{-1}$ ) で SHG 強度が急激に上昇した (Fig. 5-59c)。したがって、MP相における電場誘起 SH 応答に対するしきい電場  $V_{\text{th}}$  は約 0.06 V  $\mu\text{m}^{-1}$  であることが分かった。さらに電場を印加すると SHG 強度は上昇し続け、おおよそ 0.6 V  $\mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加したところで SHG 強度が飽和した ( $V_{\text{sa}} = \sim 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ )。以上の結果から、MP相においては、印加電場の大きさと分極構造の成長に直接的な相関があることがいえる。

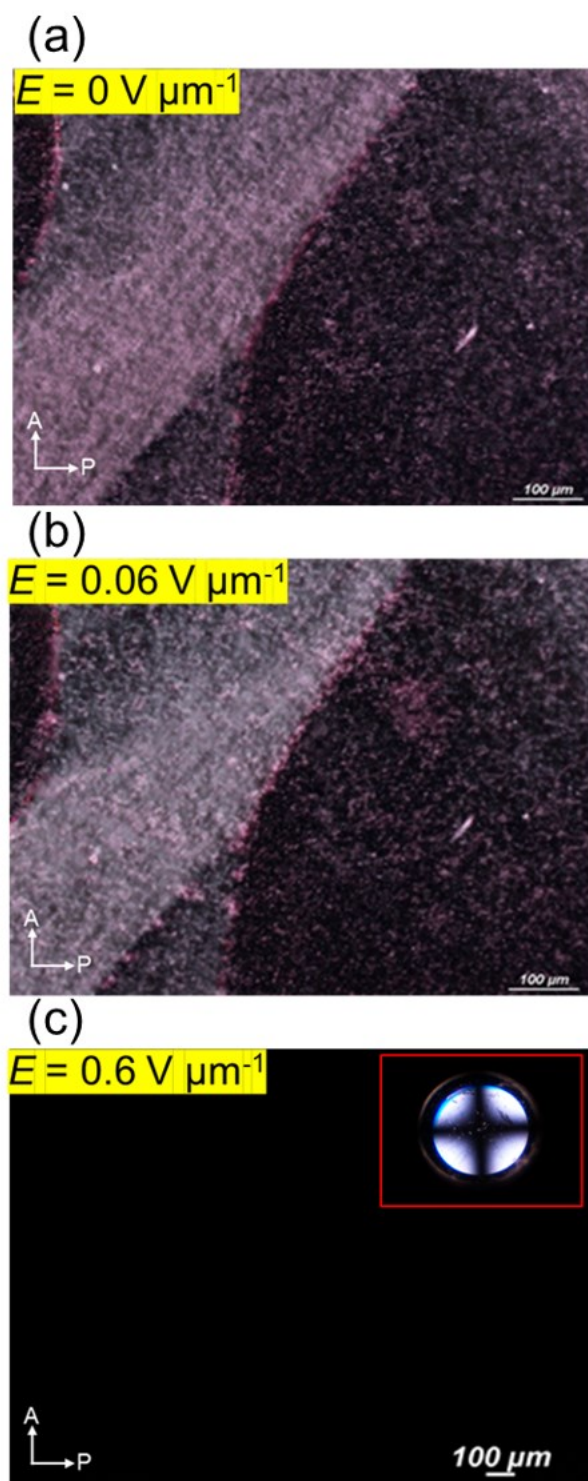
MP相の電場印加時における光学組織変化を Fig. 5-60 に示す。電場無印加時では不均一な配向が観測され (Fig. 5-60a)、電場をわずかに上昇させても光学組織の変化は全く見られなかった。しかしながら、しきい電場  $V_{\text{th}} = 0.06 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  印加時には、全体の光学組織像は変化しなかったが、複屈折の色がわずかに変化した (Fig. 5-60b)。さらに電場を印加すると突如、複屈折の暗い光学組織を示した。最終的に飽和電場  $V_{\text{sa}} = \sim 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  において完全な暗視野が認められた (Fig. 5-60c)。飽和電場  $V_{\text{sa}} = \sim 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  におけるコノスコープ観察からはクロス状の光学組織が観察された (Fig. 5-60c、右上挿入図)。この結果からは、しきい電場

$V_{th}$ における分子配向状態は判断できないが、少なくとも飽和電場  $V_{sa}$  においては、MP 相におけるダイレクター方向は、電場印加方向と平行になっていると考えられる。

続いて、電場印加時から電場を切った時の MP 相における SHG 強度の変化を評価した。シランカップリング剤を塗布したホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド)を用い、 $p$ -input/ $p$ -out の偏光子/検光子の条件の元で SHG 測定を行った。電場無印加状態を 100 秒、電場印加状態を 100 秒それぞれ維持し、各々の状態において 20 秒間隔で SHG 強度を測定した結果を Fig. 5-61 に示す。電場印加中は大きな SHG 強度が観測され、その強度は 100 秒間ほぼ一定値を保った。一方、電場を切ると、SHG 強度は指数関数的な減衰曲線を示したのちに一定値を示した。この結果から、電場を切ったあとは MP 相における電場誘起型の分極構造が維持されないことが分かった。また、指数関数的な SHG の減衰挙動は、MP 相における粘性がやや高いことが原因であると考えられる。

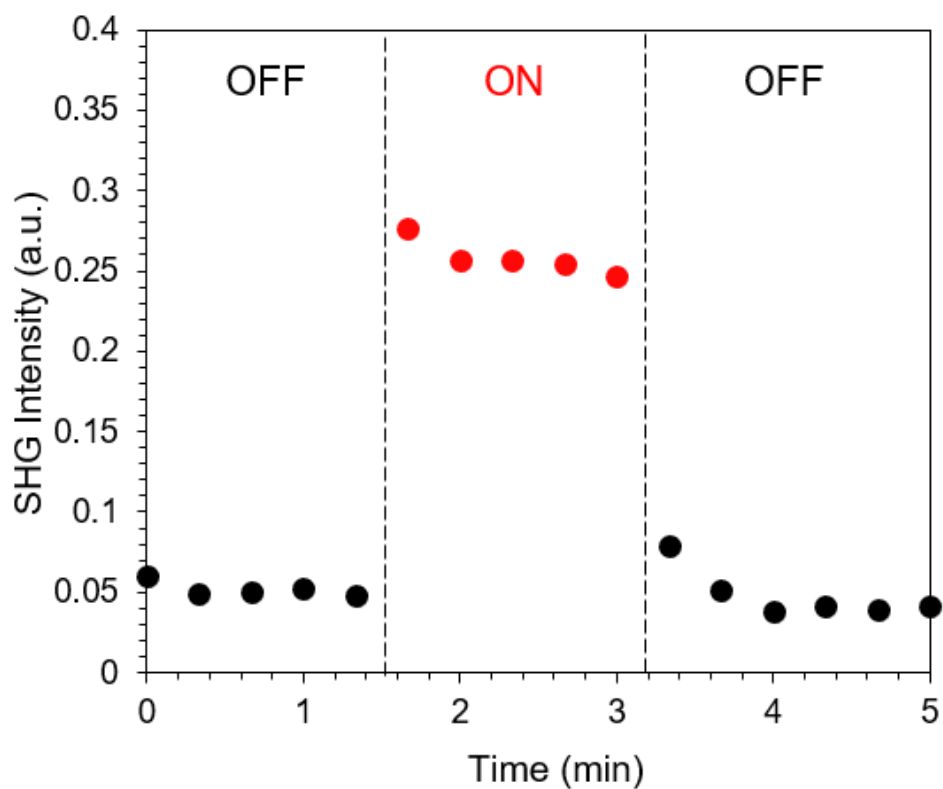


**Fig. 5-59** Field-induced  $p$ - $p$  SHG signals of Compd. 2 at a  $+45^\circ$  incident angle as functions of the electric field in (a) M1 at 120 °C, (b) M2 at 80 °C, and (c) MP at 65 °C. Since the incident-angle dependence of SHG intensity shows maxima at approximately  $\pm 45^\circ$ , this experiment was performed at an incident angle of  $+45^\circ$ .



**Fig. 5-60** Field-induced changes in the POM images of Compd. **2** in MP phase in the 10- $\mu\text{m}$ -thick homeotropic cell at (a) 0, (b) 0.06, and (c) 0.6  $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$ . In image (c), a conoscopic image is inserted at the upper right corner.



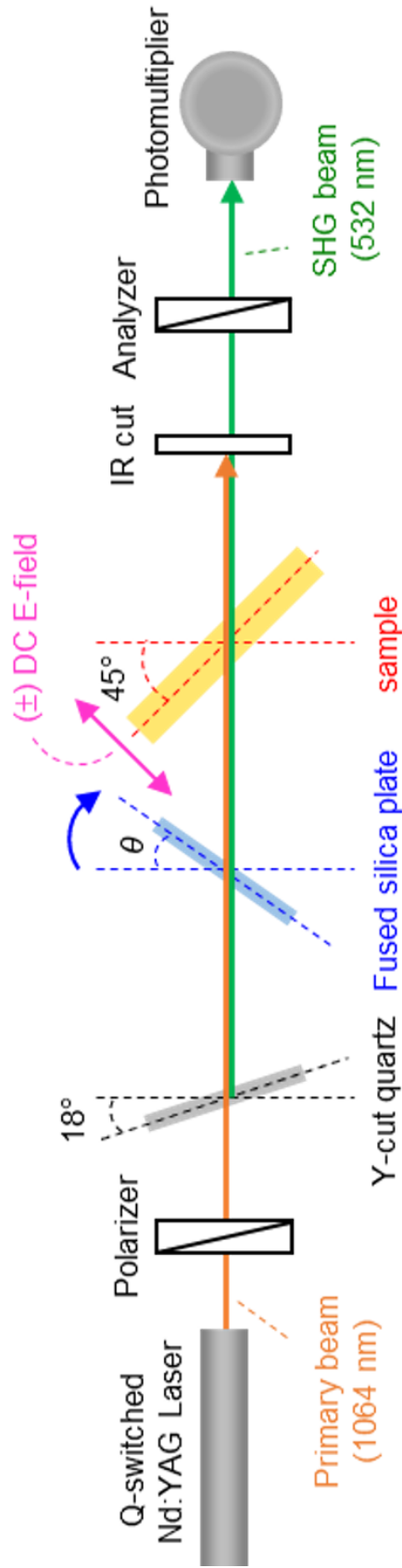


**Fig. 5-61** SHG signals of Compd. **2** in MP phase (65 °C) under applying (+) DC E-field of  $6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ . During application of DC E-field, the distinct SHG signals were observed. After terminating the field, the remnant SHG signal relaxed.

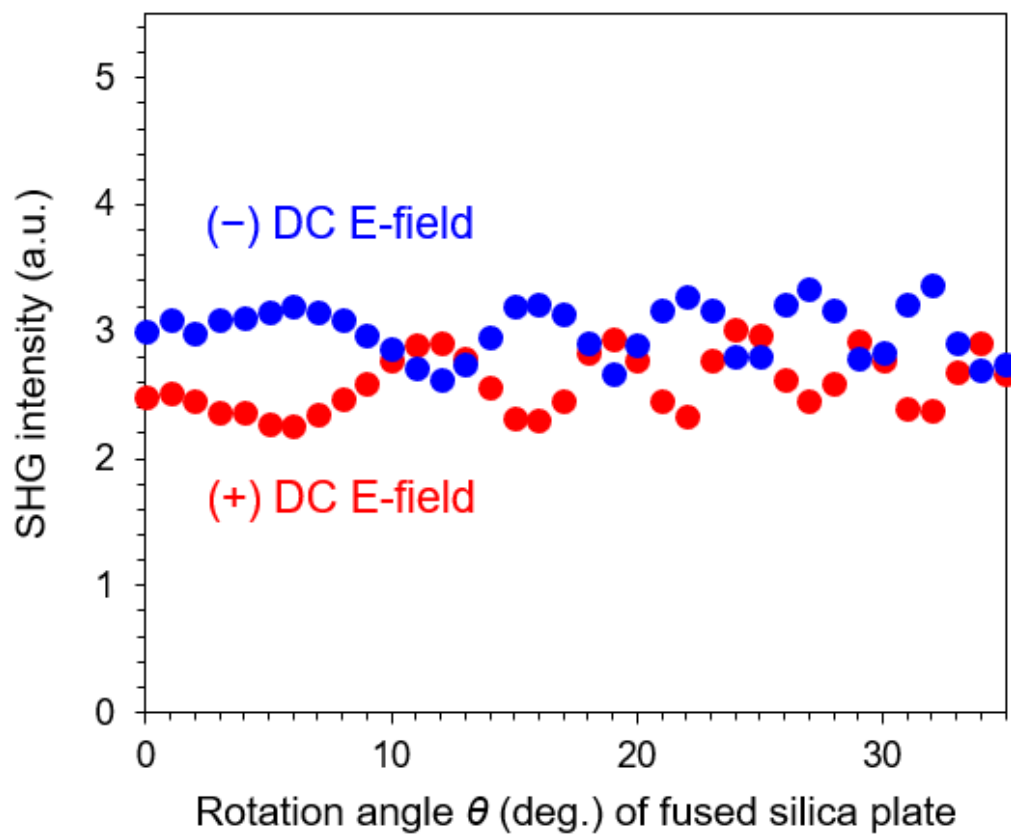
これまでの SHG 評価の結果から、MP 相において大きな分極構造領域が存在することが明らかとなった。しかしながら、分極の反転が実際に起きているかどうかを判断するにはこれだけの実験データだけでは不十分である。そこで、MP 相における分極スイッチング挙動を SHG 干渉法により評価した。もし電場誘起型の分極反転が生じるのであれば、符号の異なる電場印加時に位相差に基づく干渉フリンジが得られるはずである（補遺 5-1 も参照にされたい）。SHG 干渉法のための光学系を Fig. 5-62 に示す。新たに Y カット石英単結晶板と熔融石英板を光学系に導入した。Y カット石英板は偏光子と回転ステージの間に設置し、さらに Y カット石英板と回転ステージの間に熔融石英板を設置した。次に Y カット石英板からの SH 光の強度を調節するために、その回転角を  $18^\circ$  に固定し、サンプルを設置した回転ステージは  $45^\circ$  に固定した。この条件のもとで熔融石英板を  $-45^\circ \sim +45^\circ$  回転することで Y カット石英からの SH 波と液晶サンプルからの SH 波の位相シフトが誘起される。したがって、熔融石英板の回転角を調節することで双方の波の強めあう干渉と弱め合あう干渉を作ることができる。その結果、縦軸に SHG 強度、横軸に熔融石英板の回転角をとったときに SHG 干渉図形が得られる。サンプルは化合物 **2** をホメオトロピック配向 ITO セル ( $10 \mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド) に注入したものを、*p*-input/*p*-out の偏光子/検光子の条件のもとで実験を行った。

Fig. 5-63 に上記の操作によって得られた MP 相 ( $65^\circ\text{C}$ ) における SHG 干渉図形を示す。電場は SHG 強度が最大となる  $0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  を印加した。 $+0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  を印加した場合、SHG 干渉図形が得られ (Fig. 5-63、赤丸)、 $-0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  を印加した場合、鏡に映したような上下形状が真逆の干渉図形が得られた (Fig. 5-63、青丸)。この結果より、MP 相において分極反転が確かに生じることが裏付けられた。

以上の結果から、SHG 評価と電場印加時における偏光顕微鏡観察の結果から、化合物 **2** は MP 相において、ダイレクター方向に電場誘起型の強誘電的な分極応答を示すことが示唆された。

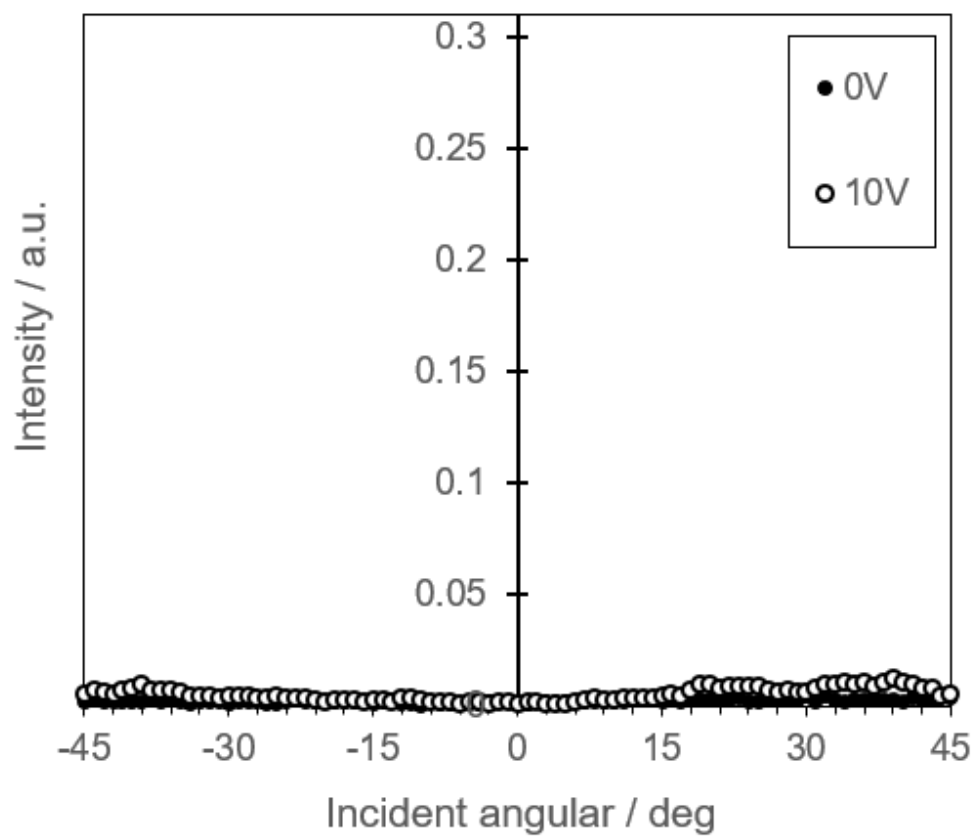


**Fig. 5-62** Schematic of the optical setup for the SHG interferometry experiment;  $\theta$  represents the rotation angle of a fused silica plate. The rotation angle of a Y-cut quartz plate and a sample were fixed at  $18^\circ$  and  $45^\circ$ , respectively. A polarizer and analyzer were set in the *p*-in/*p*-out configuration.



**Fig. 5-63** SHG fringe patterns of Compd. **2** in MP phase at 65 °C under an applied electric field of  $\pm 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ .

同様に 5CB の SHG 評価を行った。ホメオトロピック配向 ITO セル(10  $\mu\text{m}$ 、 $\text{C}_{18}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、ハンドメイド)に 5CB を注入し、*p*-input/*p*-out の偏光子/検光子の条件の元で実験を行った。Fig. 5-64 に 25  $^{\circ}\text{C}$  における 5CB の SHG 角度依存性を示す。0 V の電圧印加では SH 信号は認められなかった。一方で、10 V の電圧を印加したところ、誘起型の分極構造に由来して SHG 強度が検出すると予想されたが、いずれの角度においても検出限界以下の非常に小さな強度であった。



**Fig. 5-64** *p*-in/*p*-out SHG intensity profile of 5CB (25 °C) under applied voltage of 0 V (closed circle) and 10 V (open circle).

### 5-3-11 巨大極性発現メカニズムの考察

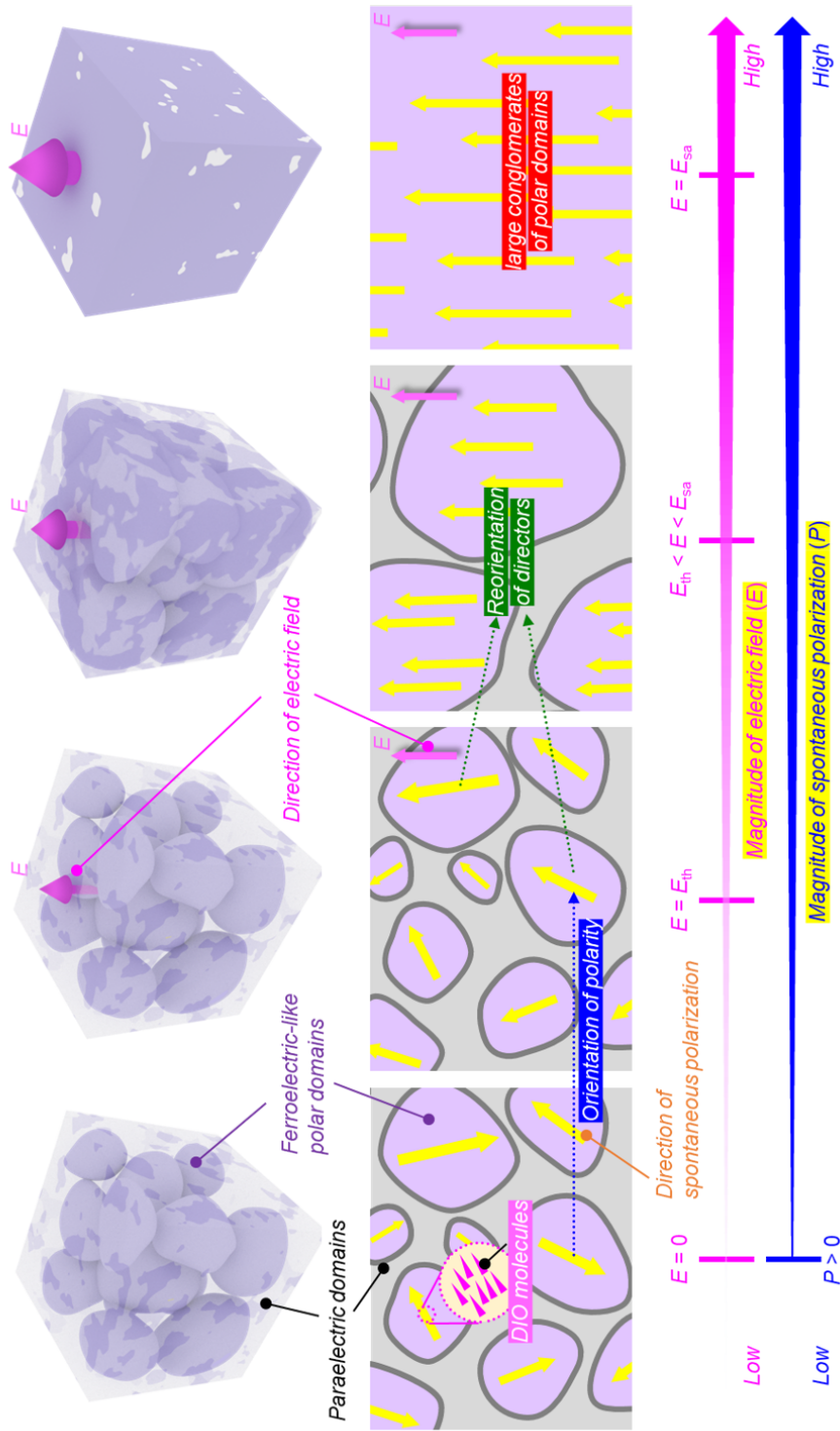
この項では、5-3-6 項から 5-3-9 項までの全実験データを総合的に評価し、化合物 **2** の MP 相が示す巨大分極特性の発現メカニズムを考察する。化合物 **2** の MP 相は極めてユニークな特性を示し、さらに砂状のマルチドメイン、自発的な流動、異常に大きな誘電率、分極反転、SHG 活性といった通常の液晶相では観測されない挙動を示した。MP 相で観測された偏光顕微鏡観察像は、通常のネマチック相では観察されない光学組織されないものである。しかしながら、MP 相における X 線回折プロファイルは、スメクチック相の長距離並進秩序に由来する鋭いピークは観測されず、むしろネマチック相で観測されるような散漫なハローが小角および広角側に現れた。さらに極めて大きな誘電率は、単純なネマチック秩序では説明することができない。なぜなら、ネマチック相のダイレクター内では分子の「頭」と「尾」の統計的な分布は均等であり、巨視的な分極は生じないからである。化合物 **2** の永久双極子モーメントは、5CB のそれと比べると 2 倍大きい（JNC 石油化学様より実験結果提供）、化合物 **2** の MP 相と 5CB のネマチック相が示す誘電率の大きな差は、双方が極めて異なる分子配列状態をとっていることを示唆している。同様に、MP 相における  $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$  の大きな分極量を伴う強誘電的分極応答と SHG 活性は単純なネマチック秩序にとって解釈することはできない。従って、MP 相において強誘電的な秩序（自発的な一方向分子分極配列）が存在していると考えるのが合理的である。液晶の強誘電性挙動は、キラルスメクチック相[34–37]や屈曲分子が示すスメクチック相 [38–41]において観測されている。このような強誘電性スメクチック液晶内では、分子の長軸方向に対して垂直方向に自発分極が形成される。しかしながら、MP 相の場合、セル基盤の法線方向への電場印加時に分極反転が生じ、同時にホメオトロピック配向が誘起される根拠のもと、分子長軸方向と平行に自発分極



が形成する。また、MP 相に関して、電場無印加時でさえ SHG 活性が観測されるため、MP 相は電場無印加時においても巨視的な強誘電的な秩序を有しているといえる。電場無印加時では、不均一な光学組織が観測されたことから、強誘電的秩序領域では多数のドメインに区分されており、さらにそのドメイン内では、自発分極の方向は長距離的な均一分極秩序を伴わず、不均一に分布していると考えられるべきである。このことが砂状組織や MP 相における自発的な流動挙動を生み出していると言えよう。

続いて定量的実験データを元に MP 相の巨大分極発現メカニズムを考察する。まず、 $E = 0.06 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場印加によって MP 相の複屈折の色はわずかに変化した (Fig. 5-59c, Fig. 5-60b)。続いて MP 相において、 $E = 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場を印加すると、完全なホメオトロピック配向が得られた (Fig. 5-59c, Fig. 5-60c)。これは  $0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場印加方向に沿ってダイレクターが再配向したことを示唆する。MP 相における分極スイッチングにおける分極反転ピーク B は、 $E = 0.06 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の電場印加時に出現し、一方で分極反転ピーク C は  $0.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  付近の電場で出現した (Fig. 5-50l)。さらに、MP 相における SHG 強度の電場印加依存性は、しきい電場  $E_{\text{th}} = 0.06 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、飽和電場  $E_{\text{sa}} \sim 0.6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  を示した (Fig. 5-59c)。分極反転ピーク B および C に対応する印加電場の値は、SHG 測定で観測されたしきい電場  $E_{\text{th}}$  と飽和電場  $E_{\text{sa}}$  にそれぞれよく一致した。したがって、強誘電的分極秩序の成長過程は次のように考えられる。しきい電場  $E_{\text{th}}$  で系の対称性が概ね破れ (すなわち、分子の分極方向が一方向に揃う)、その後、分極領域が成長をし始める。しきい電場  $E_{\text{th}}$  以上の電場下では、分極領域のサイズが劇的に成長し、ダイレクターの再配向と同時に電場誘起分極領域が互いに融合する。そして最終的には飽和電場  $E_{\text{sa}}$  でダイレクターの不均一な配向が電場印加方向沿って一様になり、融合した分極領域同士がさらに融合する。こうして形成された

誘起分極領域は極めて大きな強誘電的領域としてふるまう。以上の考察を模式図 (Fig. 5-65) を用いてまとめると次のようになる。第一段階として、電場無印加状態では、各分極領域における自発分極の分極方向が電場方向に対してわずかに傾いており、しきい電場  $E_{th}$  で大きなダイレクターの再配向は生じないまま分極方向が一方向に反転する。第二段階では、飽和電場  $E_{sa}$  で、ドメイン内のダイレクターが再配向と同時に分極領域の成長と融合が起こり、印加電場方向に沿ってダイレクターと自発分極方向が一様に配向した状態になる。



**Fig. 5-65** A possible two-stage model of the inducing of anomalously large physical properties for DIO in the MP phase. (upper) 3D images; (bottom) two-dimensional (2D) images in the MP phase. (a) under zero applied electric field, there are ferroelectric-like domains and their directors are inhomogeneously oriented. The pink wedge arrows denote the DIO molecules and their symmetry breaking alignment in the ferroelectric-like domains. (b) the orientation of polarity within the ferroelectric-like domains without a large change in the director at  $E_{th}$ . (c) reorientation of the director and formation of large conglomerates of domains at  $E_{sa}$ . (d) the formation of a relatively long-range polar ordered structure over  $E_{sa}$ .

#### 5-4 結論

偏光顕微鏡観察、DSC 測定、XRD 測定、誘電緩和スペクトル測定、分極反転電流測定および SHG 測定の全実験結果から、化合物 **2** の高流動性 MP 相が強誘電的配向秩序に起因した異常に大きな誘電異方性 ( $\Delta\epsilon = 10,000$ ) と高い分極値 ( $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) を示すことが明らかとなった。このような未曾有の挙動の考えられる発現メカニズムは次の 2 段階秩序形成モデルで説明される。(1) しきい電場  $E_{\text{th}}$  で分極ドメイン内の中心対称性が破れる、強誘電的分極秩序が形成する。(2) 飽和電場  $E_{\text{sa}}$  で、ダイレクターの再配向と同時に分極領域が融合し、巨大な分極融合領域が形成する。以上 2 段階秩序形成を経て、巨視的な巨大強誘電的分極秩序が形成すると考えられる。今回得られた我々の知見は、液晶科学における新天地を開拓するであろう。そして、この強誘電的高流動材料を用いることによって、次世代ディスプレイ、キャパシターあるいは新しい機能材料の応用が可能になるに違いない。

## 5-5 参考文献

- [1] *Physical Properties of Liquid Crystals* (Eds: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [2] *Nanoscience with Liquid Crystals: from Self-Organized Nanostructures to Applications* (Ed: Q. Li), Springer **2014**.
- [3] J.-H. Lee, D. N. Liu, S.-T. Wu, in *Introduction to flat panel displays*, John Wiley & Sons **2008**, Ch. 4.
- [4] J. Hanna, *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 259–267.
- [5] *Self-Organized Organic Semiconductors: from Materials to Device Applications* (Ed: Q. Li), John Wiley & Sons, Hoboken, N.J. **2011**.
- [6] B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396.
- [7] H. Iino, T. Usui, J. Hanna, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6828.
- [8] S.-T. Wu, A. Y.-G. Fuh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 977–980.
- [9] Y. Huang, Y. Zhou, C. Doyle, S.-T. Wu, *Opt. Express* **2006**, *14*, 1236–1242.
- [10] Z. Zheng, Y. Li, H. K. Bisoyi, L. Wang, T. J. Bunning, Q. Li, *Nature* **2016**, *531*, 352–356.
- [11] J. Kobashi, H. Yoshida, M. Ozaki, *Nat. Photon.* **2016**, *10*, 389–392.
- [12] H. Coles, S. Morris, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 676–685.
- [13] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [14] T. J. White, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1087–1098.
- [15] Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, E. M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 36–41.
- [16] J. Lv, Y. Liu, J. Wei, E. Chen, L. Qin, Y. Yu, *Nature* **2016**, *537*, 179–184.
- [17] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat. Mater.* **2002**, *1*,

- 64–68.
- [18] H. Choi, H. Higuchi, Y. Ogawa, H. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 131904.
- [19] Y. Chen, D. Xu, S.-T. Wu, S. Yamamoto, Y. Haseba, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 141116.
- [20] Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 96-98.
- [21] Y. Haseba, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2311–2315.
- [22] W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1961**, *16*, 262–267.
- [23] *Handbook of Liquid Crystals, Vol 2A, Low Molecular Weight Liquid Crystals I: Calamitic Liquid Crystals* (Eds: D. Demu, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1998**.
- [24] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9048–9065.
- [25] P. Kirsch, E. Poetsch, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 602–606.
- [26] P. Kirsch, M. Bremer, *ChemPhysChem*, **2010**, *11*, 357–360.
- [27] *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3, Nematic and Chiral Nematic Liquid Crystals, Second, Completely Revised and Enlarged Edition* (Eds: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2014**, Ch.4.
- [28] R. K. Vasudevan, N. Balke, P. Maksymovych, S. Jesse, S. V. Kalinin, *Appl. Phys. Rev.* **2017**, *4*, 021302.
- [29] D. Miyajima, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *Science* **2012**, *336*, 209–213.
- [30] *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications* (Ed: Q. Li),

John Wiley & Sons **2012**.

- [31] H. Takezoe and Y. Takanishi, in *Chirality in Liquid Crystals* (Eds: H.-S. Kitzerow and C. Bahr), Springer **2001**, Ch. 9.
- [32] R. W. Boyd, in *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, Tokyo, United States **2008**.
- [33] C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria, S. Rodríguez-Conde, G. Sanz-Enguita, K. Geese, C. Tschierske, V. Ponsinet, P. Barois, R. Pindak, LiDong Pan, Z. Q. Liu, B. K. McCoy, C. C. Huang, *Soft Matter*, **2014**, *10*, 196–205.
- [34] S. M. Kelly and M. O’Neill, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 7 (Ed: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, CA, United States **2001**, Ch. 1.
- [35] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, *36*, L69–L71.
- [36] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899–901.
- [37] B. Park, Y. Kinoshita, H. Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, L136–L138.
- [38] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231–1233.
- [39] M. F. Achard, J. Ph. Bedel, J. P. Marceroua, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, *Eur. Phys. J. E.* **2003**, *10*, 129–134.
- [40] E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Matraszek, J. Mieczkowski, Y. Shimbo, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 031704.
- [41] R. A. Reddy, C. Zhu, R. Shao, E. Korblova, T. Gong, Y. Shen, E. Garcia, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, D. M. Walba, N. A. Clark, *Science* **2011**, *332*, 72–77.
- [42] K. Gornik, M. Čepič, N. Vaupotič, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 012501.

---

第六章

総括

---



本研究は、光機能性液晶材料ならびに高流動性極性液晶材料の研究についてまとめたものである。以下に各章で得られた結論を述べる。

第 1 章では、液晶の歴史的背景、フォトニック液晶、液晶ディスプレイ、そして論文構成を述べた。

第 2 章では、本論文の理解ならびに研究に必要な液晶の基礎知識を概説した。まず、液晶状態について述べ、液晶の流動性や配向秩序の違いから生まれる様々な自己組織秩序構造のうち最も典型的な液晶相であるネマチック相について述べた。続いて自発的にらせん構造を形成するコレステリック相とコレステリックブルー相について述べた。液晶の自己組織秩序構造を決定する手段として有用な X 線回折、分子過程を評価する誘電緩和スペクトル測定、極性構造をもつ分子の対称性の要請から生じる自発分極、非線形光学応答を評価する第二次高調波発生といった種々の物性測定に関して概説した。最後にネマチック液晶の諸特性として磁場効果、電場効果、Fréedericksz 転移についてまとめた。

第 3 章では、自発的にらせん構造を形成するキラルネマチック液晶内のらせん構造、すなわちフォトニックバンド構造の光制御を試み、種々の光機能性を検討することを目的として、まず、閉環型と開環型の光応答性キラル剤の分子設計ならびに合成、光応答性能を評価した。その結果、閉環型と開環型のキラル剤は、溶液中で光スイッチングに伴ってキラル剤のビナフチル骨格が不斉軸周りで大きく変化することが分かった。各キラル剤による誘起キラルネマチック相の HTP は、閉環型は約  $130 \mu\text{m}^{-1}$ 、開環型は約  $80 \mu\text{m}^{-1}$  と非常に大きく、光スイッチング中で大きな HTP 変化量を示すことが分かり、開環体はスイッチン

グ前後で HTP の符号が反転することを明らかにした。

これら閉環型と開環型が示した有用な光応答性能を利用して、開環型および閉環型光スイッチングキラル剤を用いた様々な波長領域(紫外、可視光、近赤外、短波赤外)にわたるキラルネマチック相の選択反射バンドの可逆的光制御を行った。その結果、閉環型キラル剤による誘起キラルネマチック相に関しては、低濃度における迅速な RGB 色の光制御を達成した。開環型キラル剤による誘起キラルネマチック相に関しては、紫外領域から可視光領域を経由して赤外/近赤外領域に全域にわたって選択反射バンドを光制御することに成功し、さらに反射円偏光の掌性反転を実現した。

第 4 章では、自発的にらせん構造を形成するコレステリックブルー相およびキラルネマチック相が示すフォトニックバンド構造の光制御を試み、さらに光スイッチングによるレオロジー特性変化を評価することを目的として、まず閉環型光応答性キラル剤が誘起するコレステリックブルー相の選択反射の光色調変調を行い、さらに光色調変調が可能な温度領域を評価した。その結果、コレステリックブルー相の高温領域においては、光応答性キラル剤の不可逆的な熱反応の競合により光色調変調が不可能であることが分かった。低温領域では、光照射に伴いコレステリックブルー相からキラルネマチック相への光転移に伴う一方向の不可逆光色調変調が可能であることが分かった。一方で、中間温度領域では、コレステリックブルー相—キラルネマチック相間の光相転移に伴う可逆光色調変調が可能であることを明らかにした。

続いて、コレステリックブルー相の中間温度領域におけるコレステリックブルー相—キラルネマチック相間の 3D-1D フォトニックバンド構造変化に伴うレオロジー特性を評価した。レオロジー測定の結果、コレステリックブルー相は

ゲル様の性質、キラルネマチック相はゾル様の性質を示したことから、この 3D-1D フォトニックバンド構造変化はゲル-ゾル相転移に相当することが明らかとなった。

第 5 章では、1,3-ジオキササン部位を含む新規フッ素系液晶 (DIO) が示す新奇な巨大分極現象の過程や機構を明らかにすることを目的として、DIO の相転移挙動および電気応答性を示差走査熱量計(DSC)測定、偏光顕微鏡(POM)観察、X線回折(XRD)測定、誘電緩和スペクトル測定、分極反転電流測定および第二次高調波発生(SHG)測定により総合的に評価した。その結果、高流動性液晶相 (MP 相) において分子構造から予測される値よりもはるかに大きな  $10^4$  オーダーの誘電率  $\Delta\epsilon$  が生じることが明らかとなった。小角および広角 X 線回折測定の結果からは、スメクチック相が示すような鋭い回折ピークは観測されず、通常のネマチック相の回折パターンが得られた。また、反転分極電流測定により、 $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$  の大きな分極値を伴う分極反転を示し、さらに強誘電体で得られる台形型の  $P-E$  ヒステリシス曲線を得た。電場無印加時においては MP 相内の分子配向は不均一であったが、分極反転応答を示す電場を印加した状態ではダイレクターが電場方向に平行となる均一な配向状態をとることが分かった。さらに SHG 法により、大きな SH 信号が確認でき、SHG 干渉法を行ったところ、電場印加のもとで符号の異なる SHG 干渉フリッジを得ることができた。以上の結果から、DIO の示す MP 相において、一方向に揃った分子分極配列がダイレクターに沿って形成し、巨視的な強誘電性が発現していることを明らかにした。

## 謝 辞

博士論文を執筆するにあたり、九州大学先導物質化学研究所融合材料部門 菊池裕嗣 教授から懇懇丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、学生生活全般にわたって鼓舞激励して下さった、九州大学先導物質化学研究所融合材料部門 奥村泰志 准教授に心から御礼申し上げます。

本研究で使用した液晶材料は、JNC 石油化学様より御提供頂きました。長谷場康弘様、山本真一様ならびに佐郷弘毅様の寛大な御配慮に厚く御礼申し上げます。

また、第 5 章「新規フッ素系液晶の物性評価および巨大極性発現メカニズムの解明」で取り扱った液晶材料に関して活発な議論を頂き、緻密なご助言、ご支援を受け賜りました JNC 石油化学 長谷場康弘様、山本真一様、佐郷弘毅様、松下武司様ならびに近藤正一様に深く感謝致します。

液晶構造解析に関して有意義な御助言をいただきました東京工業大学 渡辺順次 名誉教授ならびに同大学 生姜馨敏 助教に感謝致します。

レオロジー特性評価に関して有意義な御助言をいただきました九州大学先導物質化学研究所先端素子材料部門 高田晃彦 助教ならびに同所属 高橋 良彰 教授に感謝致します。

さらに、研究に関する助言だけでなく公私にわたりお世話していただいた菊池・奥村研究室の K. Rijeesh 博士研究員、同輩の Kim. Choongwan 氏ならびに後輩の於保拓海氏、城下和也氏、濱田真伍氏、増田昂浩氏に深く感謝致します。

そして、特に研究に関して熱く意見を交換し合った K. Rijeesh 博士研究員、後

輩の檜崎優氏、吉澤大輔氏、ならびに高橋研究室の除哲氏に感謝致します。

最後に、これまで自分の思う道を進むことに対し、温かく見守りそして辛抱強く支援して下さった両親と家族に対して深い感謝の意を表して謝辞と致します。

平成 30 年 1 月 19 日

西川 浩矢

■ 国際学会発表 (International Conference Presentations)

- 1) H. Nishikawa, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi (Poster Presentation **P118**, 9 November 2013)

“Control of reversible photothermal phase transition of chiral liquid crystal by use of chiral dopants with anthracene units”

*2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16<sup>th</sup>) and Fibers (14<sup>th</sup>), Saga University, Japan November 8 - 10, 2013*

**Best Presentation Award**

- 2) H. Nishikawa, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi (Poster Presentation **P23**, 2 December 2013)

“Control of reversible photothermal phase transition of chiral liquid crystal using structural change of chiral dopants with anthracene units”

*The 10th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences, Fukuoka, Japan December 2, 2013*

- 3) H. Nishikawa, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi (Poster Presentation **B-6**, 25 August 2014)

“Control of Reversible Phase Transition between Blue Phase and Chiral Nematic Phase by use of Photothermal-responsive Chiral Dopants with Anthracene units”

*The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka University, Japan August 24 - 30, 2014*

**Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA2014**

- 4) H. Nishikawa, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi (Poster Presentation **PA-45**, 19 January 2015)  
“Photo-Induced Chirality Switching of Chiral Liquid Crystals by Closed-Type Binaphthyl Chiral Dopant with Azobenzene Units”  
*The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2015), Busan, Korea January 19–21, 2015*
  
- 5) H. Nishikawa, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba, S. Yamamoto, K. Sago and H. Kikuchi (Poster Presentation **ILCC2016-541**, 2nd August 2016)  
“Anomalously High Dielectric Permittivity of Liquid Crystals with Dioxane Unit”  
*The 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016), Kent, USA July 31–August 5, 2016*
  
- 6) H. Nishikawa, H. Higuchi, D. Mochizuki<sup>1</sup>, Y. Okumura and H. Kikuchi (Poster Presentation **ILCC2016-623**, 2nd August 2016)  
“Reversible Photoswitching between Chiral 1D and 3D Structures by Azobased Binaphthyl Chiral Dopant”  
*The 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016), Kent, USA July 31–August 5, 2016*
  
- 7) H. Nishikawa, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba, S. Yamamoto, K. Sago and H. Kikuchi (Oral Presentation **2017-TUE-S0105-O001**, 14 February 2017)  
“Novel Liquid Crystals with 1,3-Dioxane Unit Showing Anomalously High

Dielectric Permittivity over 10,000”

*The 3rd Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC2017), Tainan, Taiwan*

February 13–February 15, 2017

- 8) H. Nishikawa, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura and H. Kikuchi (Poster Presentation, 26, 6 December 2017)

“Reversible Broad-Spectrum Modulation of Selective Reflections of Cholesteric Liquid Crystal Materials with Closed-/Open-Type Photoswitchable Dopants”

*5<sup>th</sup> CMS International Symposium on Photofunctional Chemistry and Molecular Systems, Kyushu University, Japan December 5–December 6, 2017*

- 9) H. Nishikawa, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura and H. Kikuchi (Poster Presentation **P-100**, 15 December 2017)

“Reversible Broad-Spectrum Control of Selective Reflections of Cholesteric Liquid Crystal Materials with Closed-/Open-Type Photoswitchable Dopants”

*2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16<sup>th</sup>) and Fibers (14<sup>th</sup>), Kyoto University, Japan December 14– December 15, 2017*



■ 国内学会発表 (Domestic Conference Presentations)

- 1) 西川 浩矢、樋口 博紀、奥村 泰志、菊池 裕嗣 (ポスター発表 P20, 2013年6月13日)  
「アントラセン骨格を活用した光-熱応答型キラル剤の合成と光相転移挙動」  
第17回 液晶化学研究会シンポジウム 産業技術総合研究所・つくば中央  
2013年6月13日
  
- 2) 西川 浩矢、樋口 博紀、奥村 泰志、菊池 裕嗣 (ポスター発表 PA46, 2013年9月8日)  
「アントラセンの光化学反応を活用した外部刺激応答型キラル剤の合成と光熱相転移制御」  
2013年日本液晶学会討論会 大阪大学 豊中キャンパス 2013年9月8-10日
  
- 3) 西川 浩矢、樋口 博紀、奥村 泰志、菊池 裕嗣 (口頭発表 3H06, 2013年9月13日)  
「可逆的な二量化部位を導入したキラル剤の合成とキラル液晶の光相転移制御」  
第62回 2013年高分子学会高分子討論会 金沢大学 2013年9月11-13日
  
- 4) 西川 浩矢、樋口 博紀、奥村 泰志、菊池 裕嗣 (ポスター発表 P8-14, 2013年10月23日)  
「アントラセンの分子内環化反応を利用した光熱誘起液晶相転移制御」  
第3回 CSJ化学フェスタ2013 タワーホール船堀 2013年10月21-23日
  
- 5) 西川 浩矢、樋口 博紀、奥村 泰志、菊池 裕嗣 (ポスター発表 P8-14,

2014年1月27日)

「光—熱応答性を示すアントラセン型キラル剤の合成と光相転移挙動」

- 6) 融合マテリアル 分子制御による材料創成と機能開拓 第9回 若手スクール  
ホテル広島ガーデンパレス 2014年1月27-28日

- 7) 西川 浩矢、城下 和也、樋口 博紀、奥村 泰志、長谷場 康宏、山本 真  
一、佐郷 弘毅、菊池 裕嗣 (ポスター発表 P45, 2017年7月8日)

「高い極性秩序を有する高流動液晶材料」

第21回 液晶化学研究会シンポジウム ホルトホール大分 2017年7月8日

- 8) 西川 浩矢、城下 和也、樋口 博紀、奥村 泰志、長谷場 康宏、山本 真  
一、佐郷 弘毅、菊池 裕嗣 (口頭発表, 2017年10月24日)

「ダイレクター方向に強誘電性応答を示す高流動液晶材料」

第7回 ソフトマター研究会 2017年10月23-25日

■ 論文

- 1) H. Nishikawa\*, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura and H. Kikuchi\*,  
Reversible Broad-spectrum Control of Selective Reflections of Chiral Nematic  
Phases by Closed-/Open-Type Axially Chiral Azo Dopants. *ChemistryOpen*, **2017**,  
6, 710–720.  
(Impact factor: **2.918**, Open access paper)
  
- 2) H. Nishikawa\*, K. Shiroshita, H. Higuchi, Y. Okumura, Y. Haseba, S. Yamamoto, K.  
Sago and H. Kikuchi\*, A Fluid Liquid Crystal Material with Highly Polar Order.  
*Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1702354.  
(Impact factor: **19.791**)
  
- 3) Yu. Narazaki, H. Nishikawa, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi\*, *RSC Adv.*  
**2018**, 8, 971–979, *in press*.  
(Impact factor: **3.108**, Open access paper)
  
- 4) H. Nishikawa, D. Mochizuki, H. Higuchi, Y. Okumura, and H. Kikuchi\*,  
Photodynamic Changes in Chirality and Viscoelastic Properties between 1D and 3D  
Self-Assembled Structures using Closed-Type Azobinaphthyl Chiral Dopant., *in  
preparation*.

■ 国際学会報告

- 1) 西川 浩矢, 「第2回アジア液晶会議 (The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals) 報告」, JLCS ニュースレター日本液晶学会, No. 130, 2015.

■ 受賞

- 1) *2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16<sup>th</sup>) and Fibers (14<sup>th</sup>)*, Saga University, Japan November 8 - 10, 2013

**Best Presentation Award**

- 2) *The IUMRS International Conference in Asia 2014*, Fukuoka University, Japan August 24 - 30, 2013

**Award for Encouragement of Research in IUMRS-ICA2014**

- 3) *2017 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (18<sup>th</sup>) and Fibers (16<sup>th</sup>)*, Kitakyushu University, Japan December 14–15, 2017

**Best Presentation Award**