

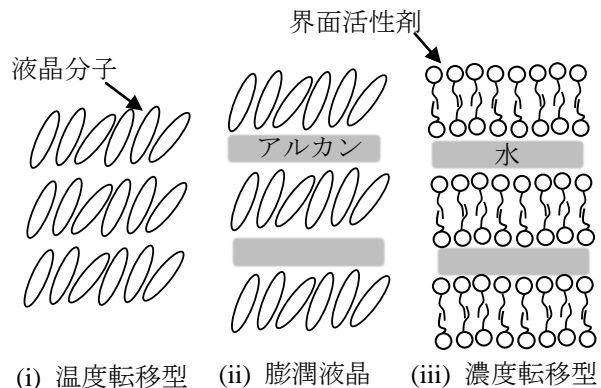
溶媒膨潤した強誘電性液晶のツイスト弾性定数に対する溶媒効果

(京大院理^A, JST-CREST^B, DIC^C)

○畑加奈子^{A,B}・石井陽子^{A,B}・高西陽一^{A,B}・西山伊佐^{B,C}・山本潤^{A,B}

2015年9月5日

【緒言】結晶は3次元的な並進秩序を持つ状態であるのに対し、液体は、並進秩序を持たない等方的で流動性を持つ状態である。「液晶」とは両者の中間相であり、最も単純な秩序構造をもつネマチック相では、分子の重心位置は液体同様ランダムであるが、分子の向きが揃った配向秩序を持つ。また、液晶は秩序構造や発現機構により細かく分類され、温度転移型液晶



(Fig.1 (i))と濃度転移型液晶(Fig.1 (iii))に大きく分けられる。温度転移型液晶は、異方性形状をもつ分子が直接衝突し、排除体積相互作用が働いて、液晶性を発現する。これに対し、濃度転移型液晶は二種類の分子の非相溶性によるマイクロ相分離が主たる発現起源である。こうした液晶における発現機構の違いは、一次元層構造をもつスメクチック相(ラメラ相)において大きな違いを生む。つまり、隣接層間分子の直接的な衝突がない濃度転移型液晶では、SmC相(Fig.1 (i))のように隣接層間で傾いた分子の配向方位を伝達する機構が存在せず、温度転移型液晶では一般的なSmC相は、濃度転移型では発現しにくいと予想される。本研究で注目した膨潤液晶(Fig.1 (ii))は、温度転移型液晶の層間に液体溶媒を挿入し、隣接層間で液晶分子の直接衝突が阻害されている点では濃度転移型と類似の特徴を持つ[1]。従ってSmC相にこの膨潤系を導入すると、溶媒濃度の増加とともに、隣接層間で分子の傾き方位であるC-directorの相関が連続的に失われ、排除体積相互作用が弱まることが予想される。本研究の目的は、排除体積相互作用に対する溶媒効果を実験的に明らかにすることである。そこで、動的散乱測定・分極反転電流測定を用い、層間での排除体積力を直接的に反映するツイスト弾性定数の溶媒濃度依存性を測定した。

Fig.1 Schematic drawing of (i) thermotropic liquid crystals, (ii) swollen liquid crystals, and (iii) lyotropic liquid crystals.

【実験】液晶には、複数の液晶分子を混合した混合強誘電性液晶のSmC*相を用いた。この相では、SmC相のC-director(分子長軸の層面への射影)の方向が、層間で連続的に回転してらせん構造を形成している。この液晶試料にn-tetradecane (Aldrich)を溶媒として加え、溶媒濃度0wt%, 3wt%, 4.5wt%の膨潤SmC*相試料を作製した。膨潤SmC*相であることはX線回折による層間隔測定により確認した。この時、各溶媒濃度におけるSmC*-SmA相転移温度はそれぞれ109°C, 94°C, 87°Cとなり、溶媒混合により相転移温度は低下する傾向がみられている。作製した試料を、垂直配向処理を施した半円筒プリズムと平板ガラスの間に挟み込み動的散

散乱測定用の試料セルとした。この試料セルを用い、C-director 揺らぎの緩和時間の散乱角依存性(分散関係)を各溶媒濃度で測定し、ツイスト弾性定数 B_3 と回転粘性係数 γ の比 B_3/γ を求めた。次に、ITO 電極付きの水平配向処理を施したセルに、膨潤試料を封入し、矩形波を印加した際の分極反転電流測定から、回転粘性係数 γ の溶媒濃度依存性を求めた。

【結果・考察】 動的光散乱法により C-director の揺らぎの緩和時間の散乱角依存性(分散関係)を測定し、溶媒濃度依存性を求めた結果を Fig.2 に示す。この分散関係を流体力学方程式から予想される関係式、 $\tau^{-1} = B_3(q - q_0)^2 / \gamma$ [2] にあてはめ、 B_3/γ とらせんピッチの波数 q_0 を求めた。分散関係の極小値 q_0 は膨潤度増加により減少し、らせんピッチの伸びが示された。これは、C-director の配向相関を層間で伝達する排除体積相互作用が弱められたためと考えられる。

次に、分極反転電流測定から得られる自発分極 P_s および緩和時間 τ を、ダイレクター回転の運動方程式から導き出される関係式 $\tau = \gamma / P_s E$ (E : 電場) に代入し、回転粘性係数 γ を求めた[3]。Fig.3 に各溶媒濃度における γ の温度依存性を示す。一般的に粘性係数の温度依存性はアレニウスの式に従い、指数関数型の緩和関数で表されると考えられ、結果もそれに従っている。そこで、 $\gamma = A \exp(E / RT)$ (A : 物質依存の定数, E : 活性化エネルギー, R : 気体定数) をあてはめ γ の温度依存性の式を各溶媒濃度で求めた。

以上の実験で得られた B_3/γ と γ との積から、各溶媒濃度における B_3 の温度依存性を求めた結果を Fig.4 に示す。結果、溶媒濃度の増加に伴って B_3 の低下、すなわち、ツイスト弾性のソフトニングが明確に確認された。これは、膨潤 SmC* 相において層間に挿入された溶媒が、液晶分子の直接衝突を阻害したことにより、層間の配向相関を担う排除体積相互作用が弱められることを直接的に示した実験結果である。

参考文献 :

- [1] 横山液晶微界面プロジェクト 研究終了報告書 No.2(1999-2004)
- [2] I. Drevenšek, I. Muševič, and M. Čopič, Phys. Rev. A **41**, 923 (1990)
- [3] S. Kimura, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L255 (1987).

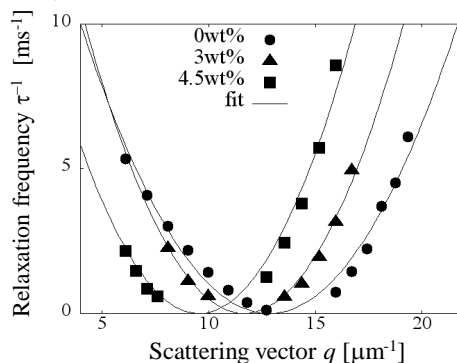


Fig.2 Dispersion relation for the twist mode of C-director fluctuations with various swollen ratio.

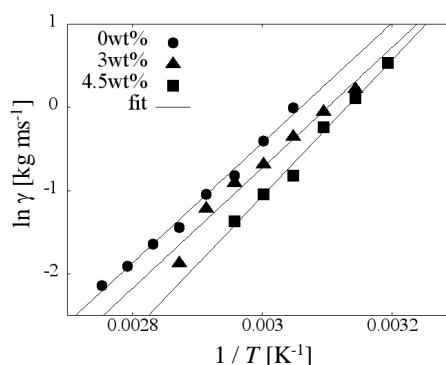


Fig.3 Temperature dependence of rotational viscosity in SmC* with various swollen ratio.

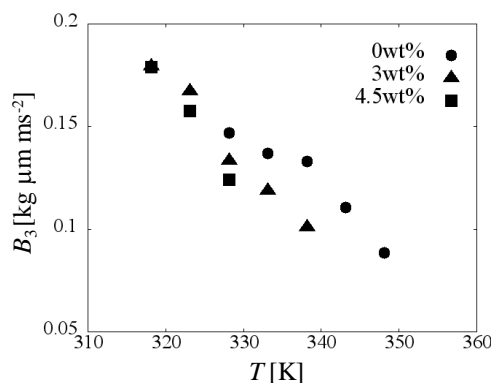


Fig.4 Temperature dependence of twist elastic constants B_3 in SmC* with various swollen ratio.