

# 液晶の構造と物性(1)

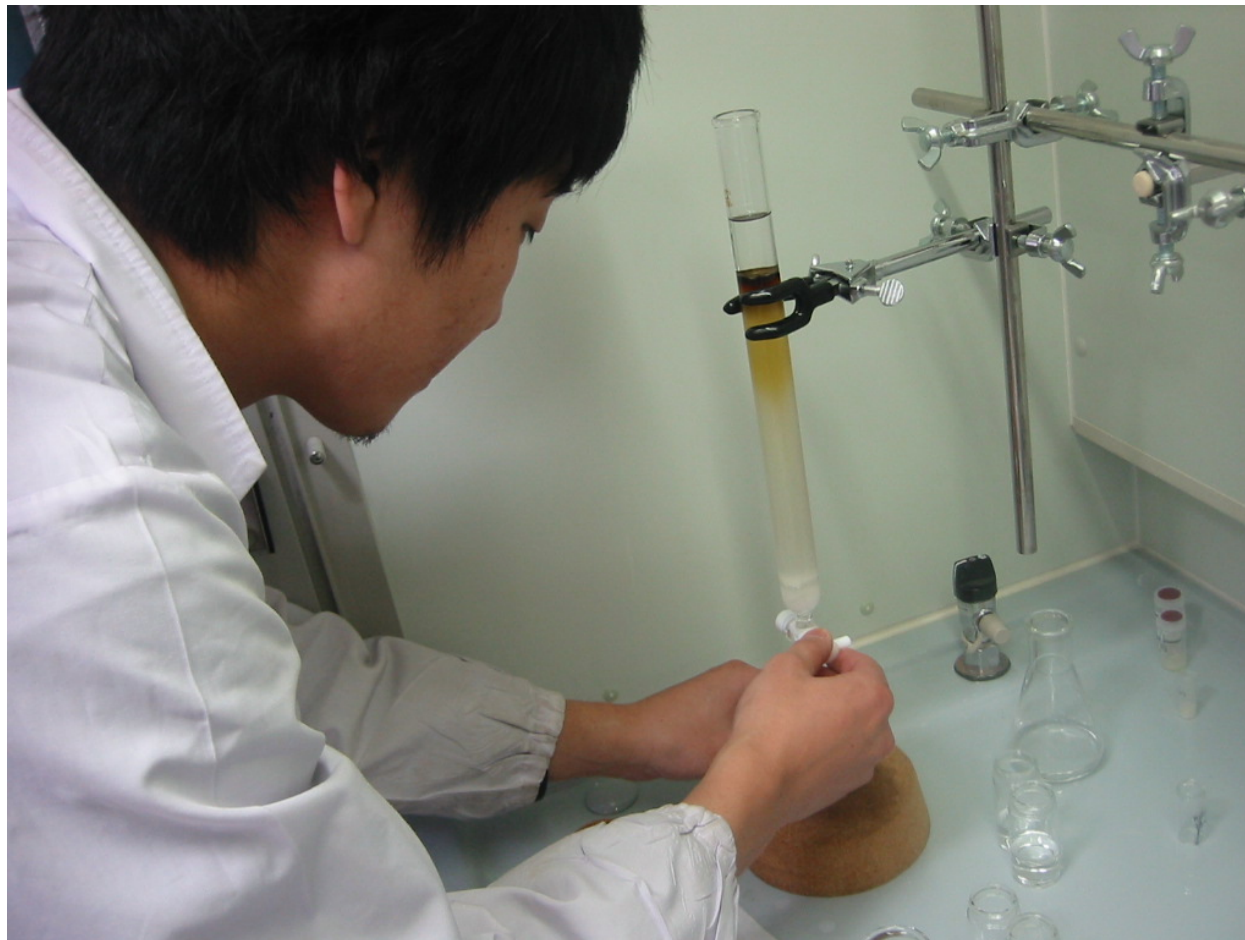
2011年 9月 5日

弘前大学大学院理工学研究科  
吉澤 篤

## 内容

- 1) 液晶とは何か？
- 2) 液晶の相転移とキャラクタリゼーション
- 3) 液晶の配向
- 4) 液晶相発現の要素
- 5) 液晶におけるキラリティーの効果

## カラムクロマトグラフィーによる精製

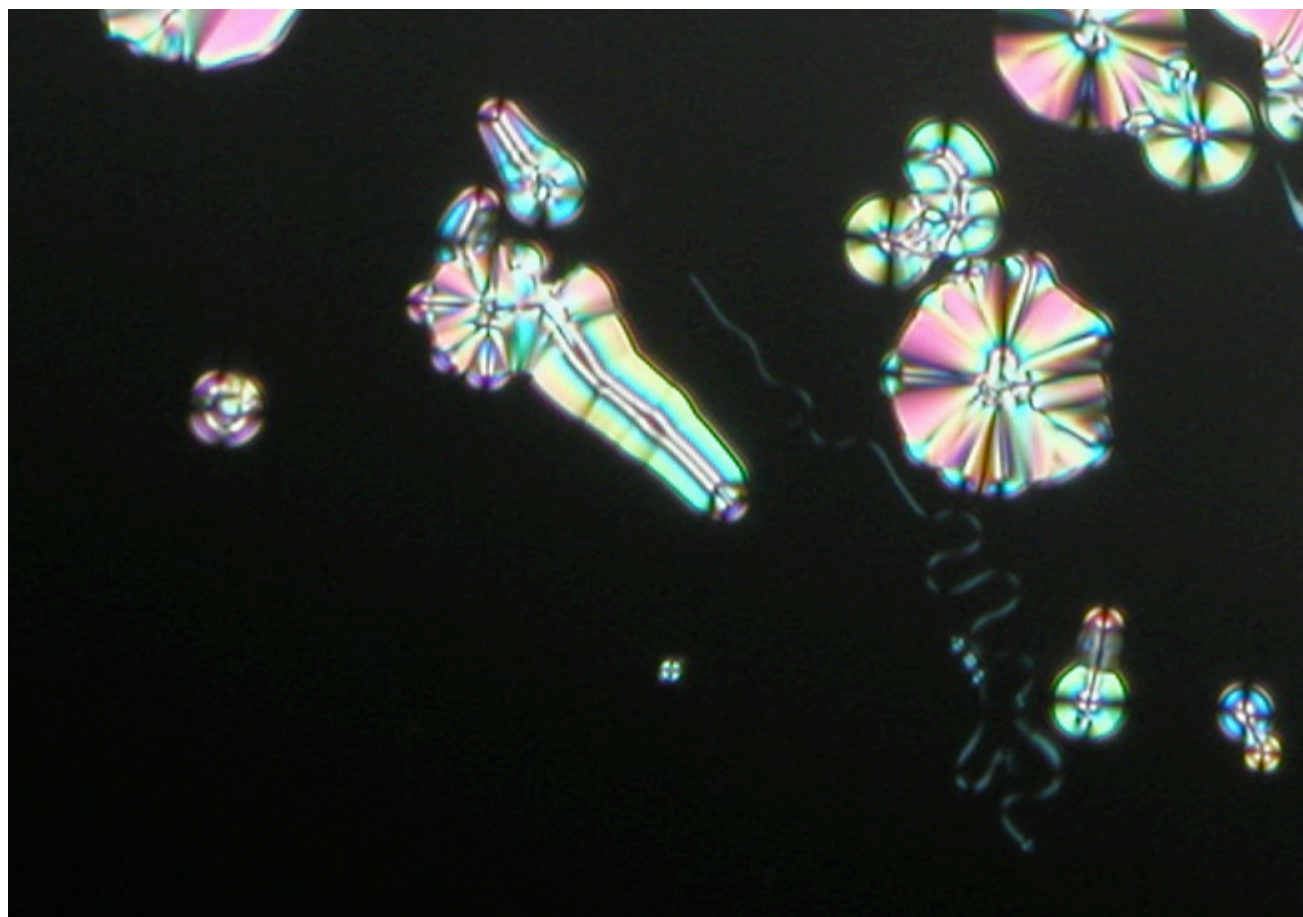


## 偏光顕微鏡による液晶の観察





液体から液晶が出てくる場所



## X線による結晶構造解析



## 液晶の外観



## 液晶ディスプレイ



## 石鹼や洗剤



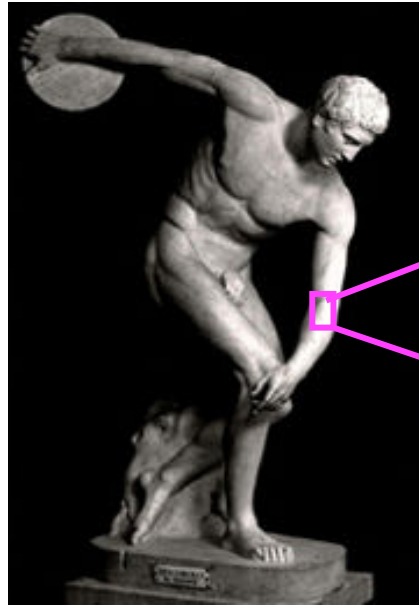
## 合成繊維



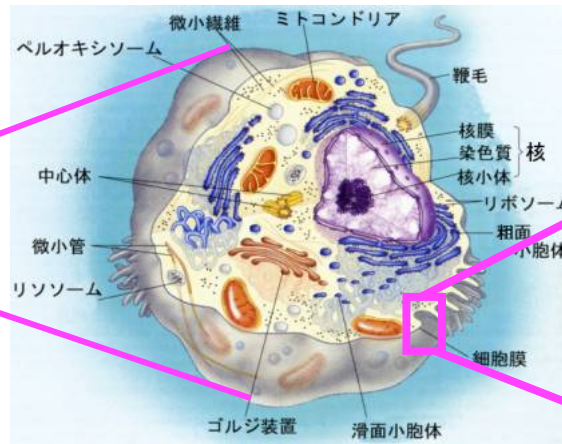
Kevlar® (Du Pont)



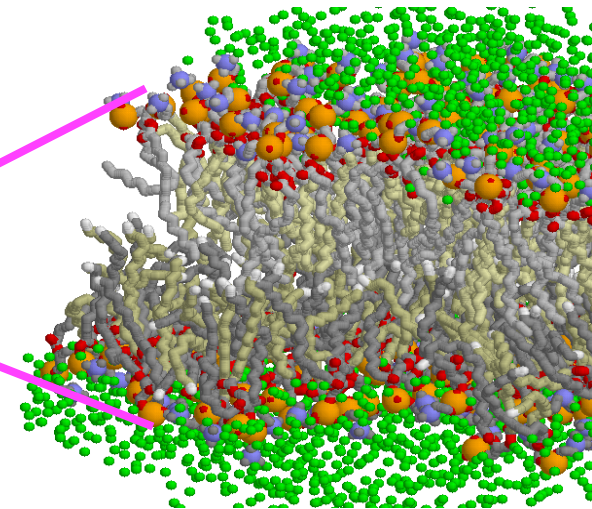
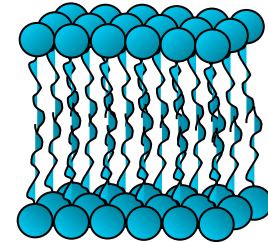
# 生体内の液晶組織



人体



細胞



リン脂質細胞膜  
液晶状態(ラメラ相)

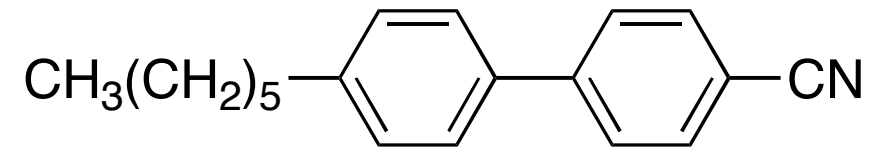
## フラットパネルディスプレイを可能にした液晶



液晶ディスプレイ



液晶材料





# 液晶の歴史

1888年 オーストリアの植物学者Reintzerにより発見された。コレステリルベンゾエートが2つの融点を持つ。145.5°Cで不透明な液体になり、178.5°Cで透明な液体になる。

ドイツの物理学者Lehmannがこの不透明な状態が物理的に単一で流動性と光学的異方性を併せ持つことをあきらかにした。

基礎研究：液晶相の構造、分子の形との相関

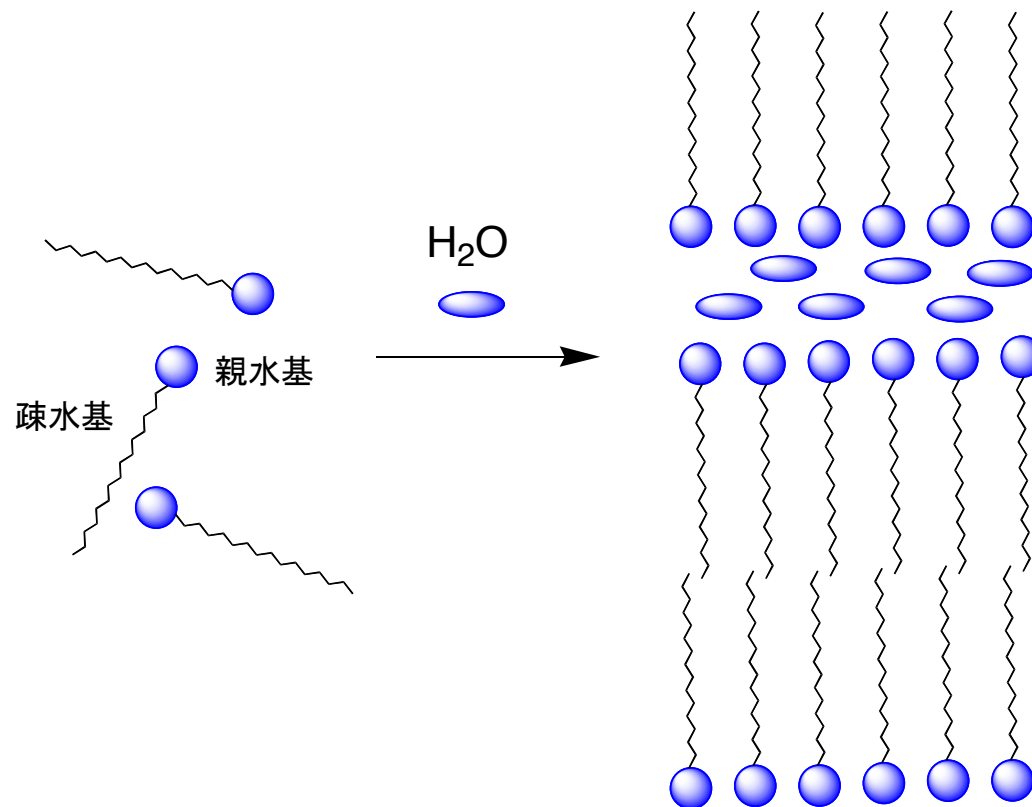
1968年 アメリカの技術者Heilmeyerにより液晶を用いたディスプレイが試作・発表

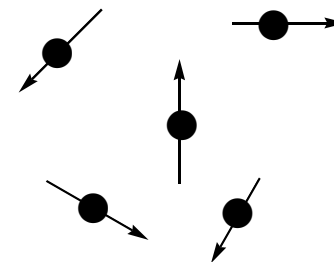
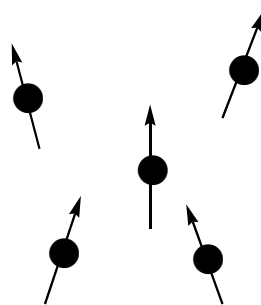
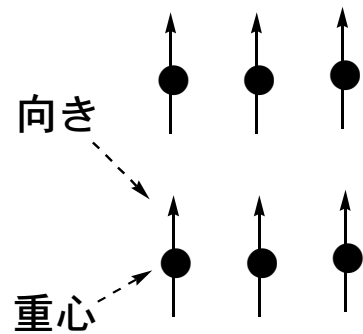
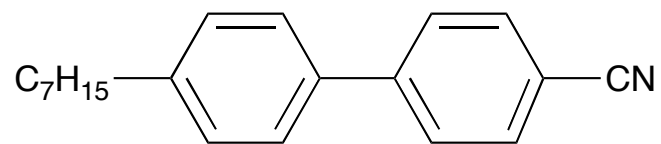
1973年 シャープが液晶ディスプレイを使用した電卓を実用化

# 液晶相形成の駆動力

温度相転移型：サーモトロピック液晶

濃度相転移型：リオトロピック液晶





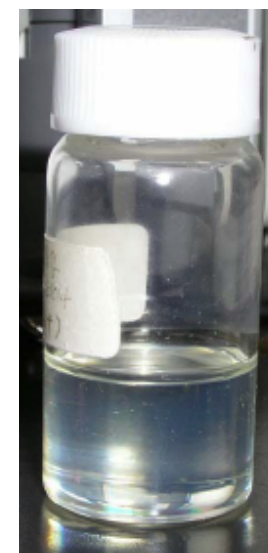
固体

加熱  
→  
30°C

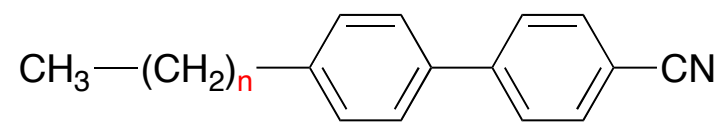


液晶

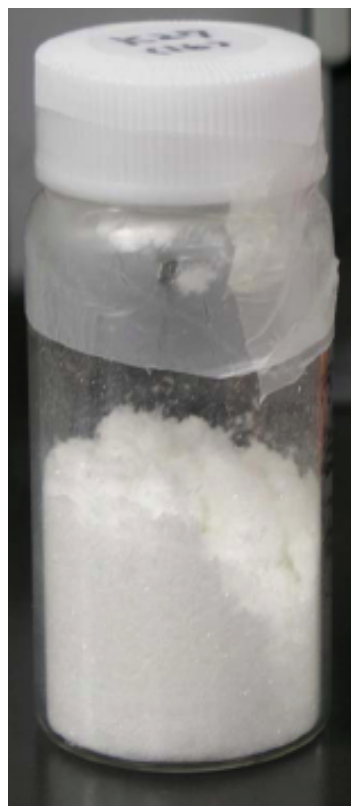
加熱  
→  
42.8°C



液体

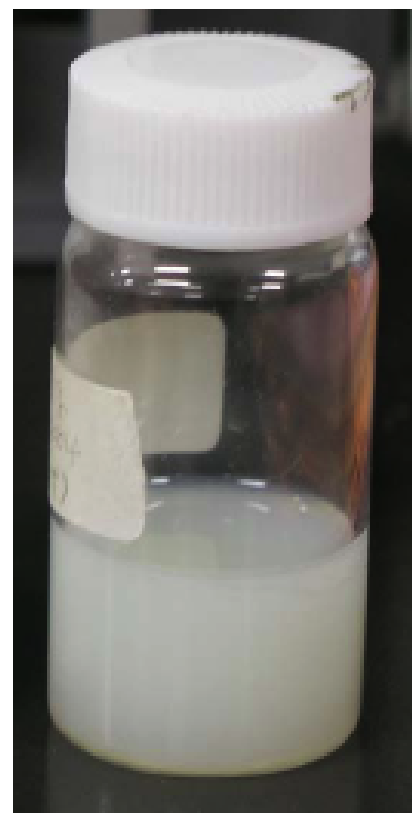


$n = 8$



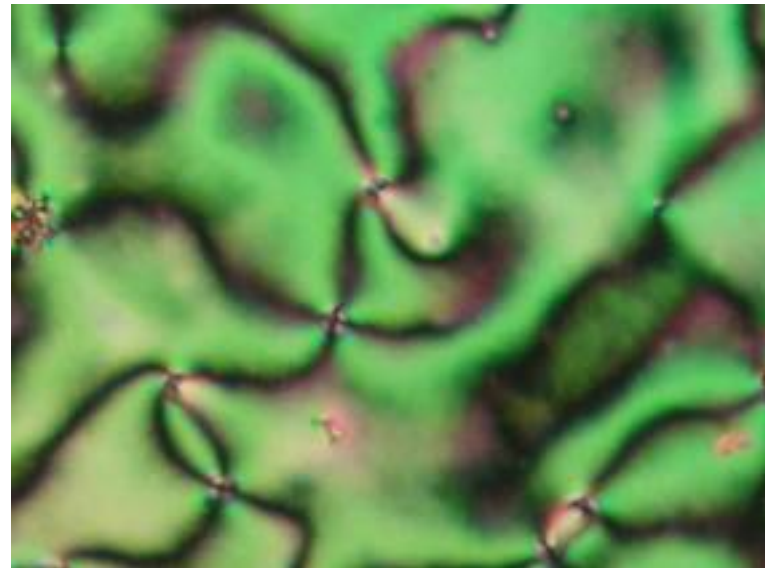
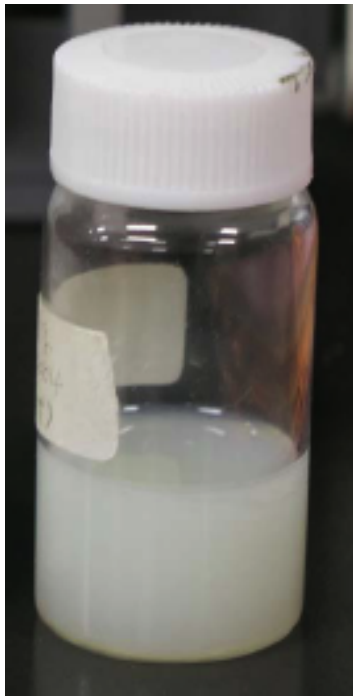
固体

$n = 6$



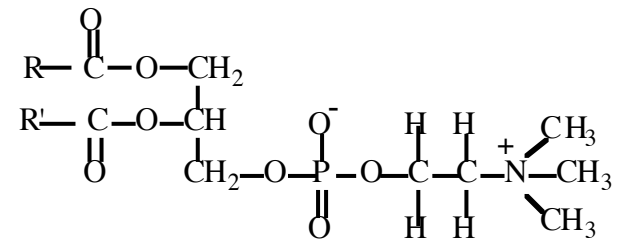
液晶

## ネマチック液晶の概観と偏光顕微鏡写真



## 液晶相を示す分子構造

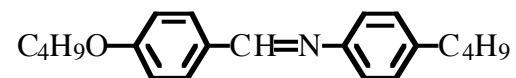
### a) リオトロピック液晶



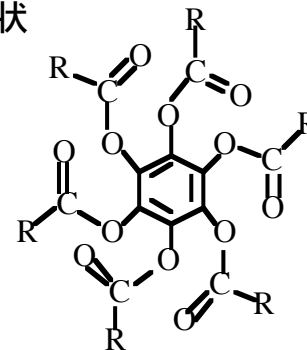
### b) サーモトロピック液晶

#### 低分子液晶

##### 棒状

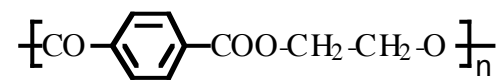


##### 円盤状

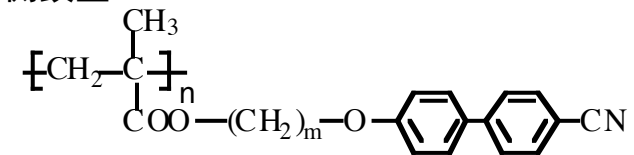


#### 高分子液晶

##### 主鎖型

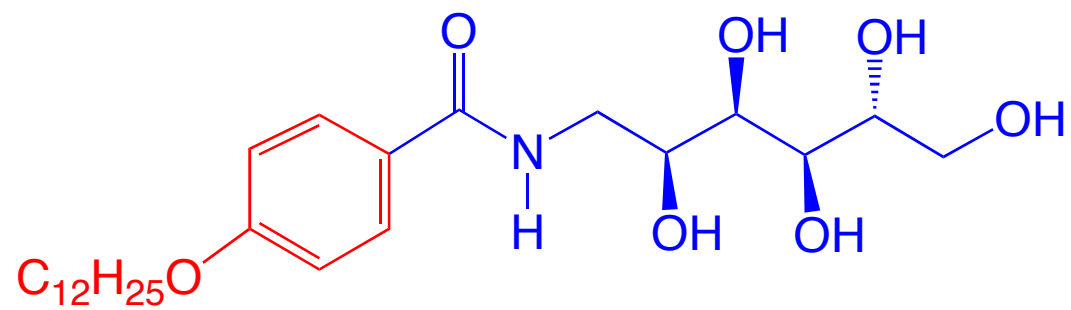
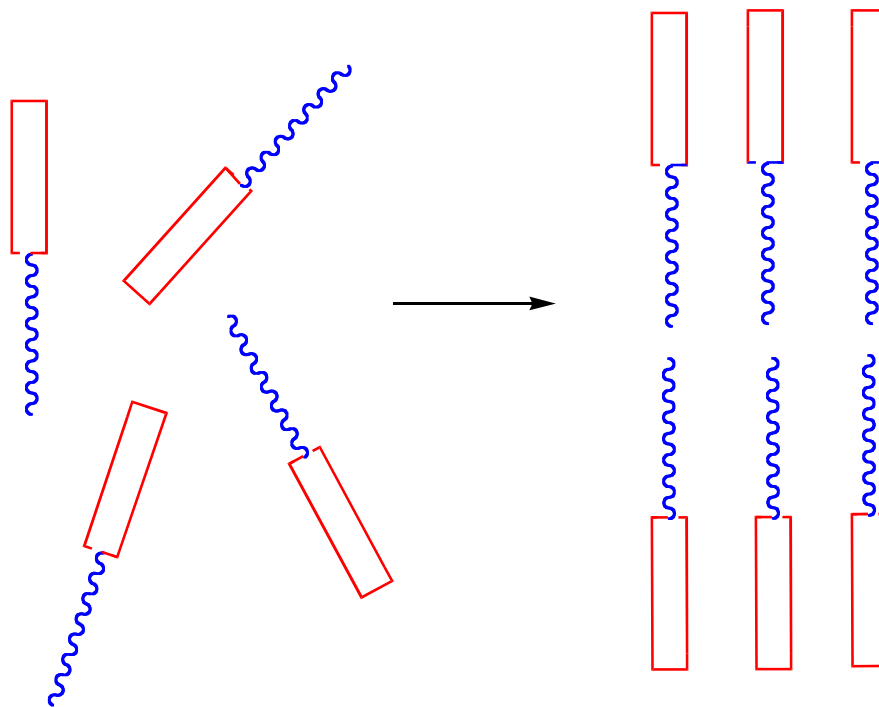


##### 側鎖型



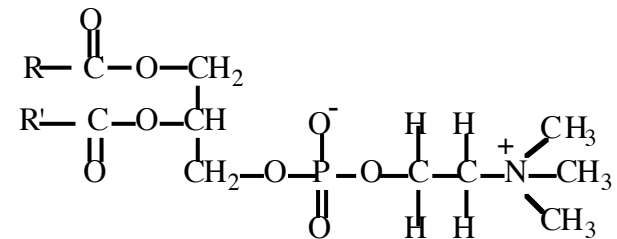


引力：ミクロ相分離による液晶相形成



## 液晶相を示す分子構造

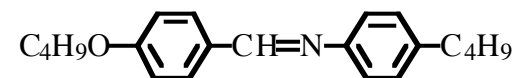
### a) リオトロピック液晶



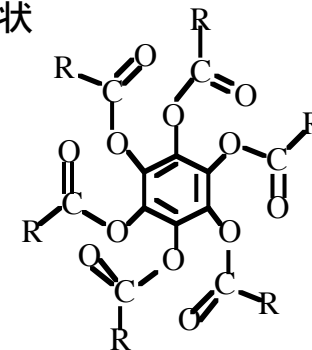
### b) サーモトロピック液晶

#### 低分子液晶

##### 棒状



##### 円盤状

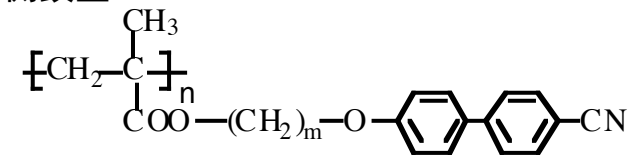


#### 高分子液晶

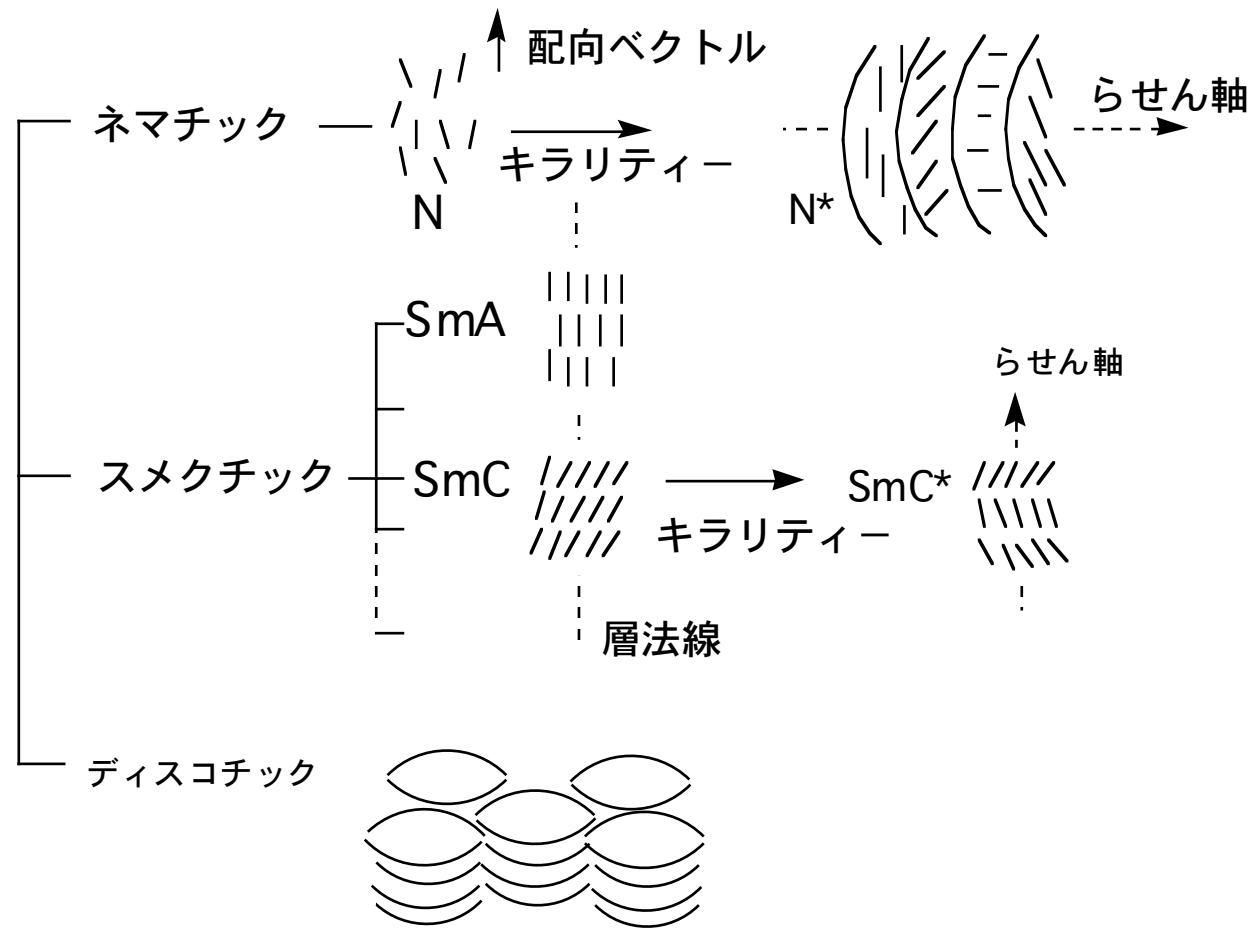
##### 主鎖型



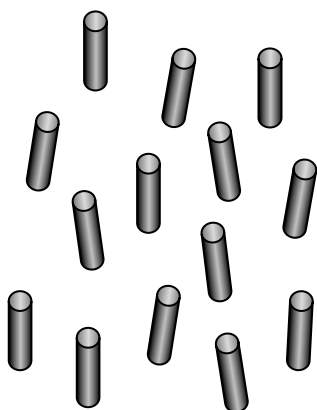
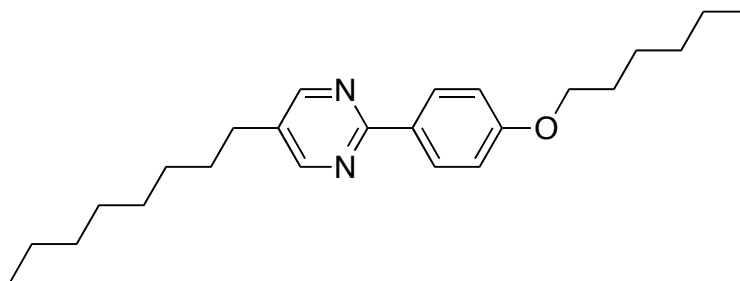
##### 側鎖型



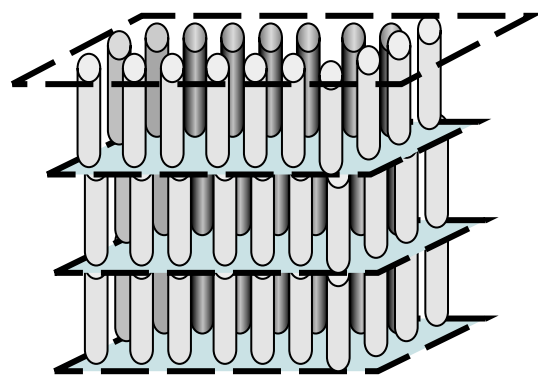
## サーモトロピック液晶相の分類



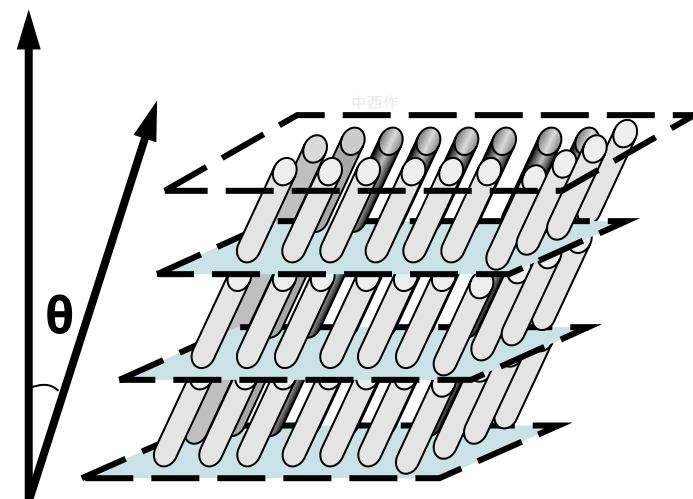
# 棒状低分子化合物が示すサーモトロピック液晶相



N相



SmA相



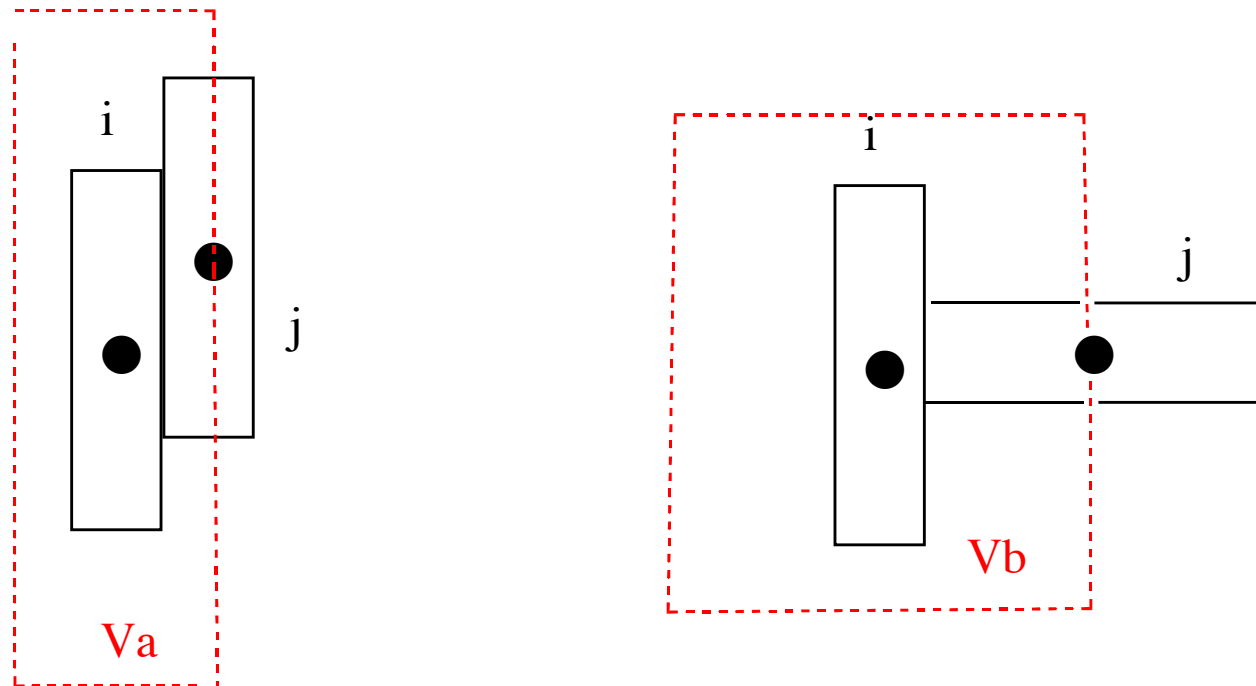
SmC相

層 (Layer) 構造の有無

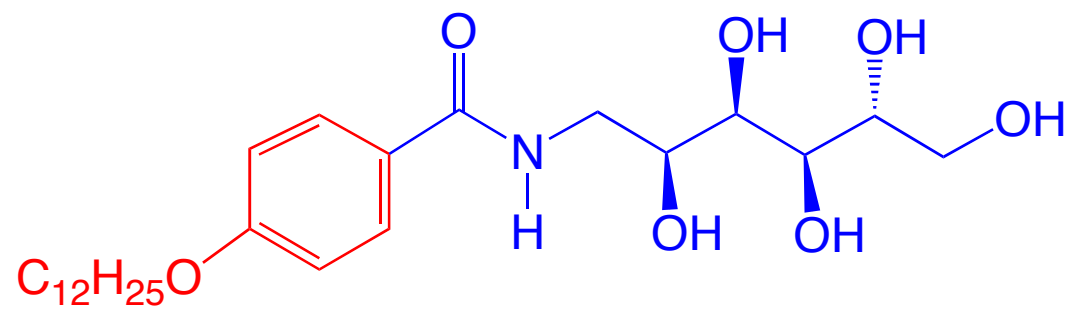
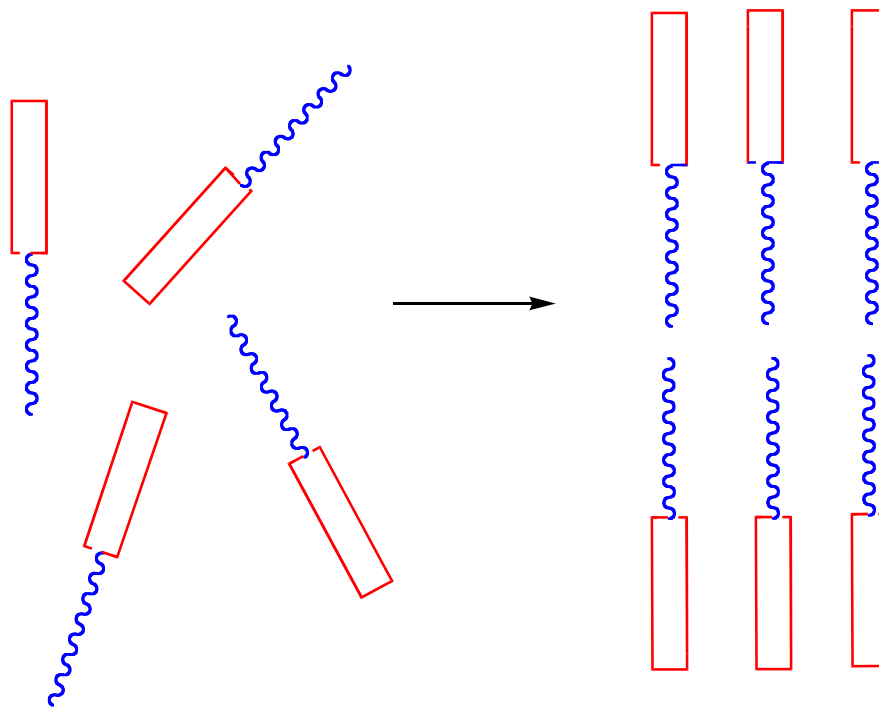
分子長軸の傾きの有無

## 斥力：排除体積効果

細長い分子は平行に並んだ方が排除体積は小さくてすむ。



引力：ミクロ相分離による液晶相形成

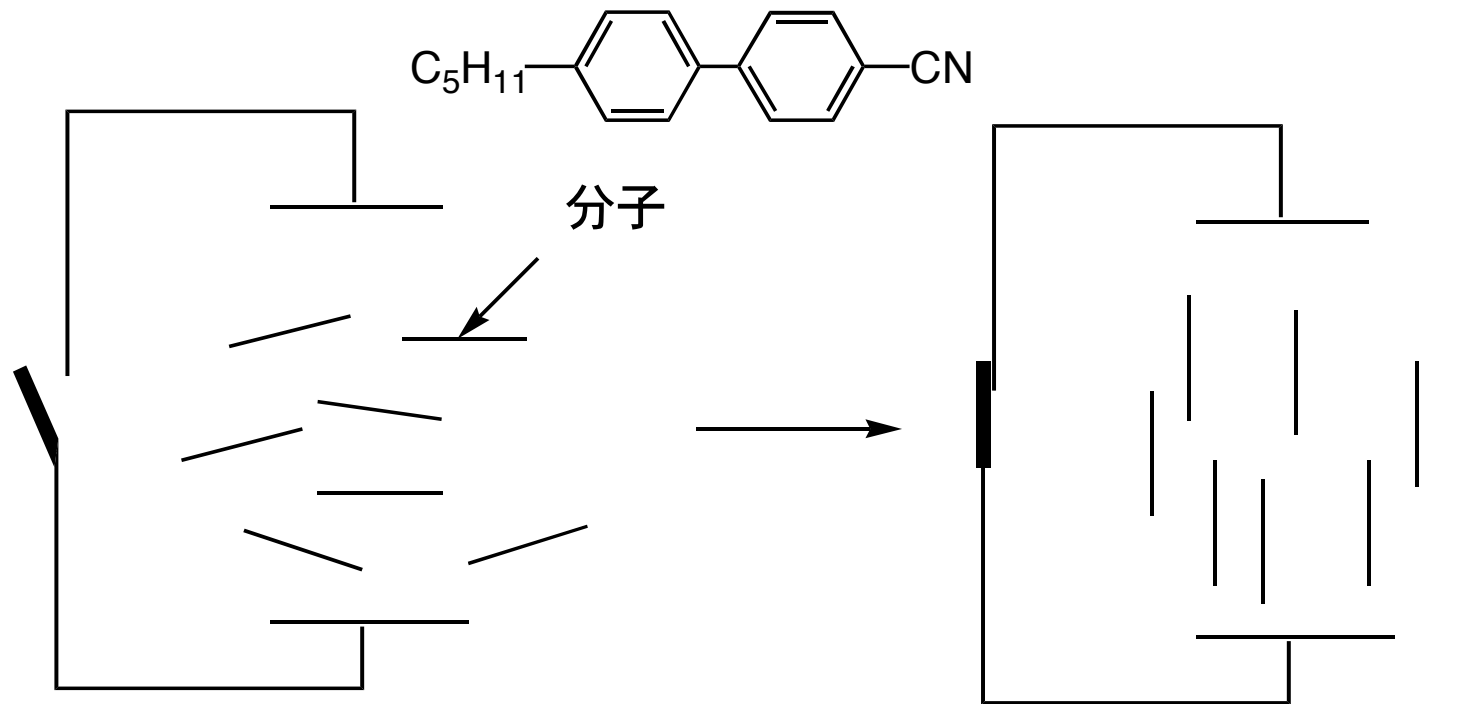




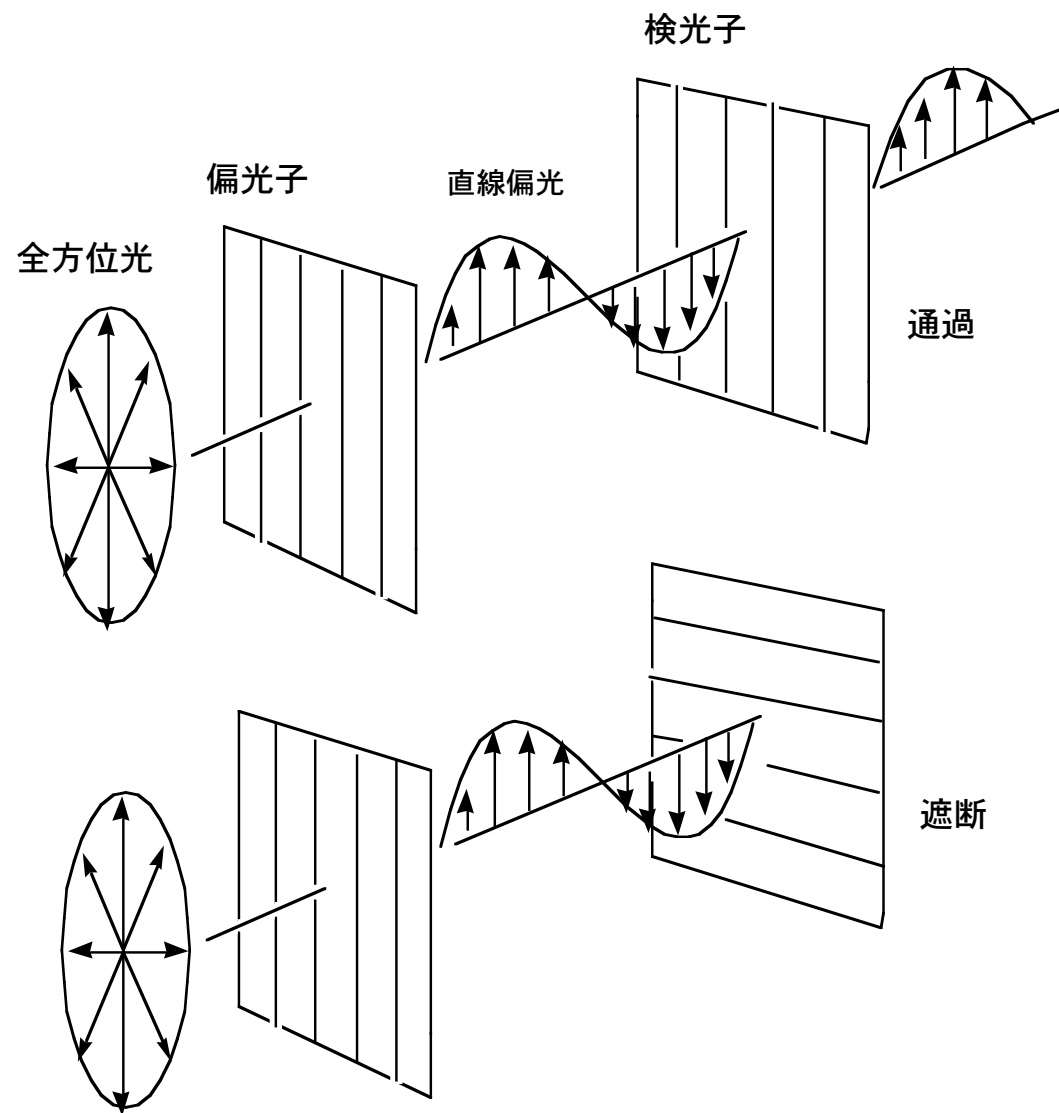
## 液晶の特徴

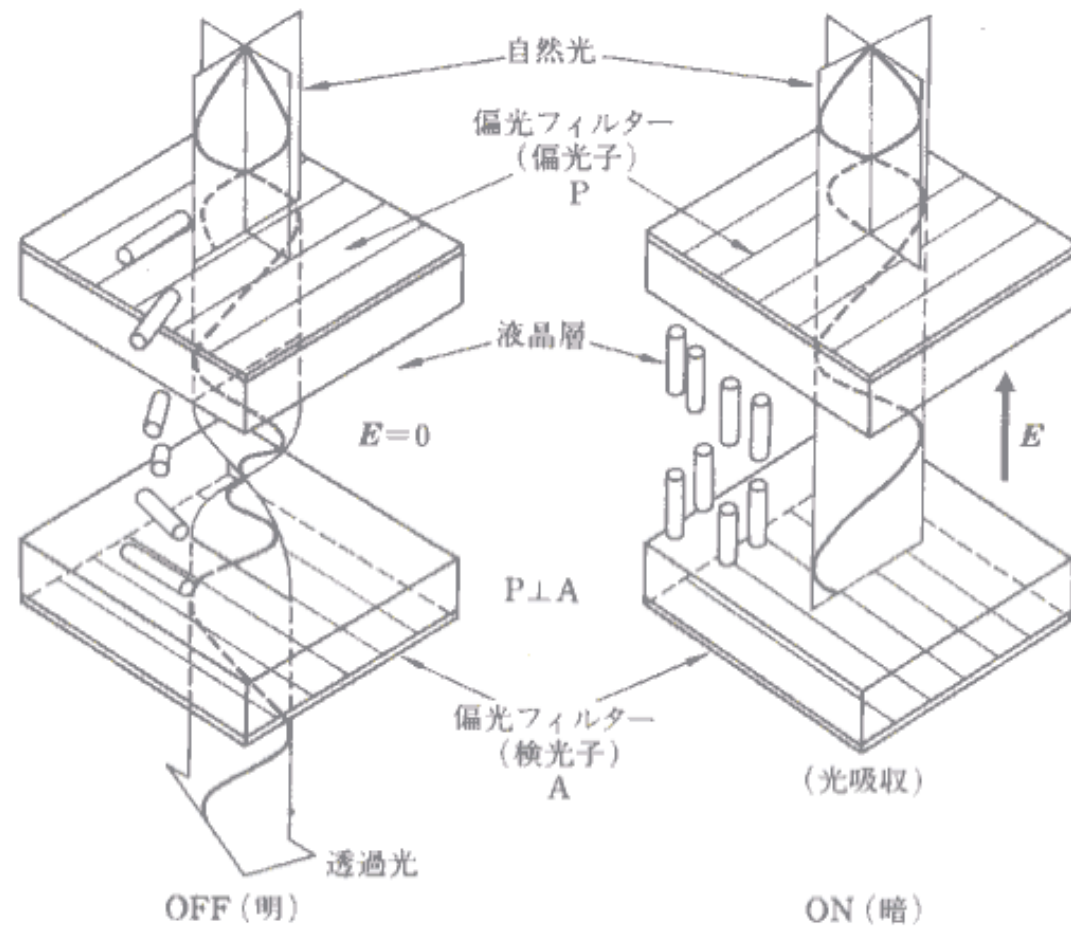
外からの力で容易に配向方向を変えることができる。

### 電圧印可による液晶分子の再配列

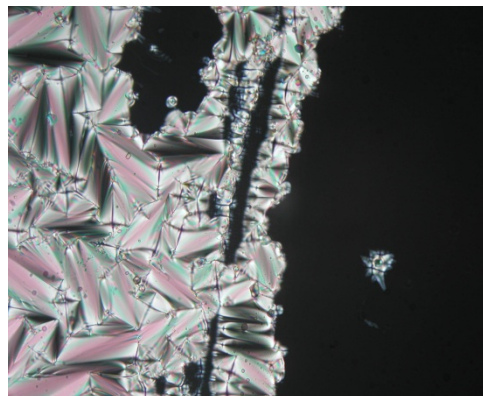
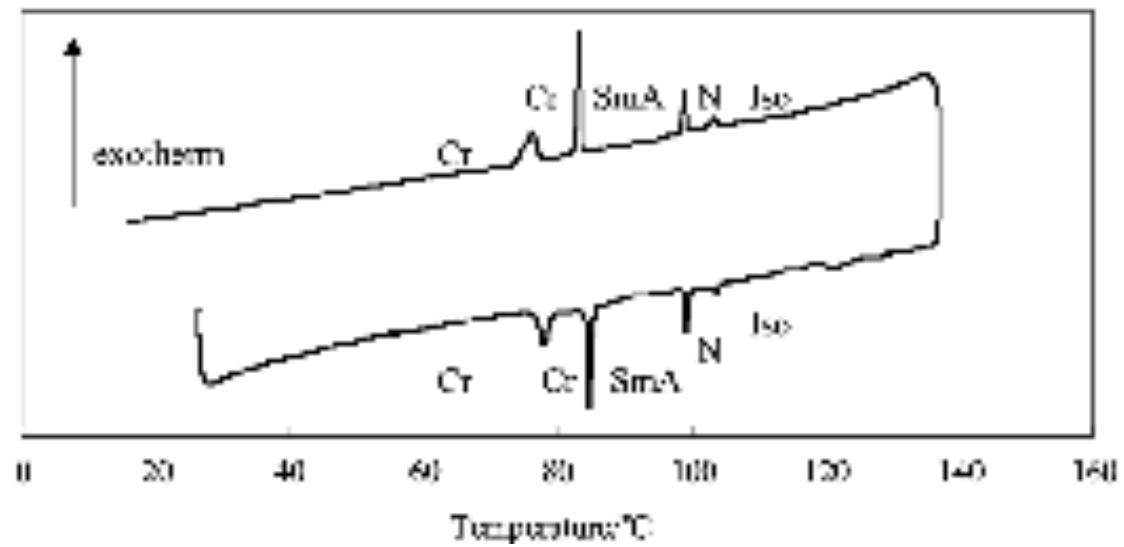


# 偏光フィルム

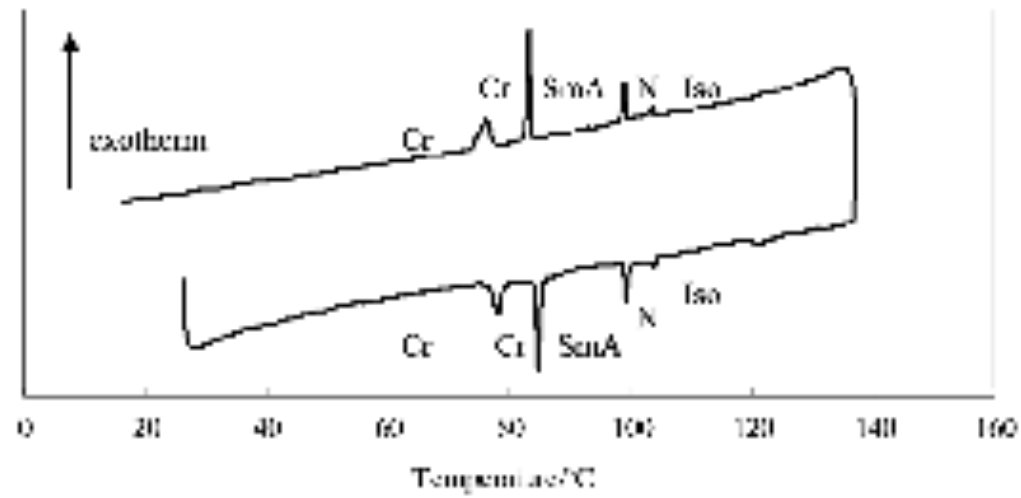




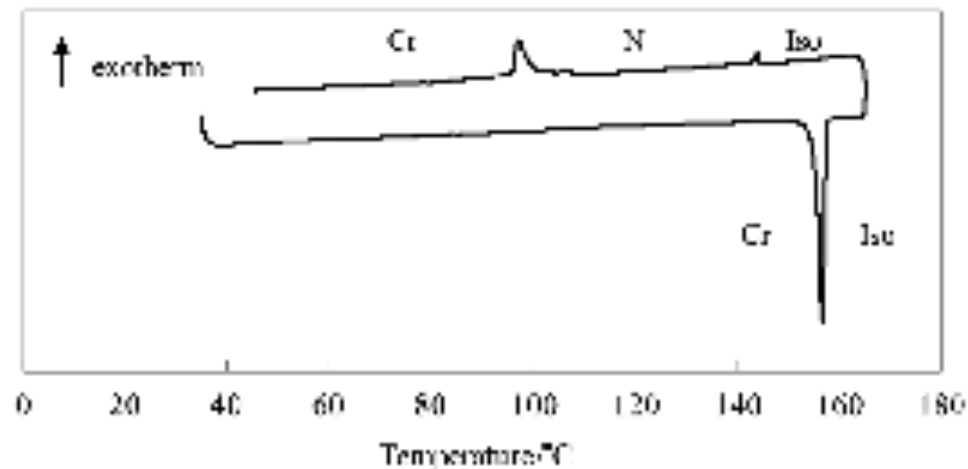
# 液晶の相転移とキャラクタリゼーション —熱量測定と偏光顕微鏡観察—



加熱・冷却時とも発現: enantiotropic

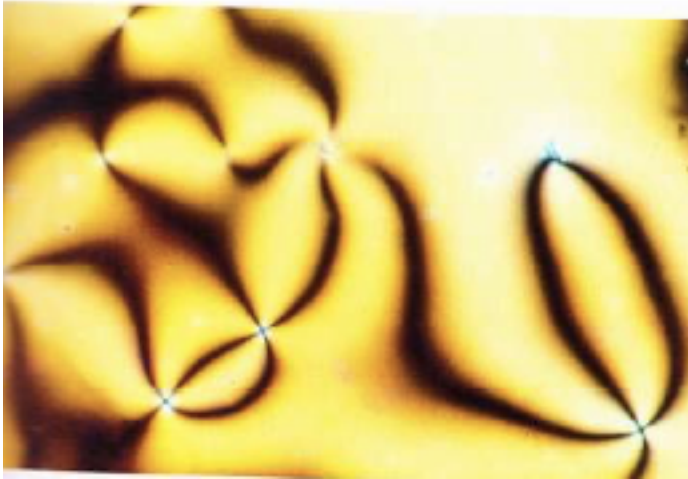


冷却時のみ発現(過冷却): monotropic

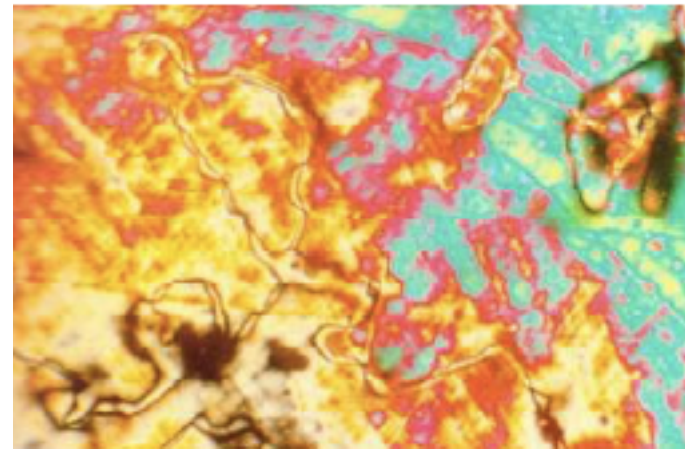


## 液晶相のテクスチャー

Nematic



Sclieren texture



Marbled texture

FASCINATING LIQUID CRYSTALS D. Demus, 2007

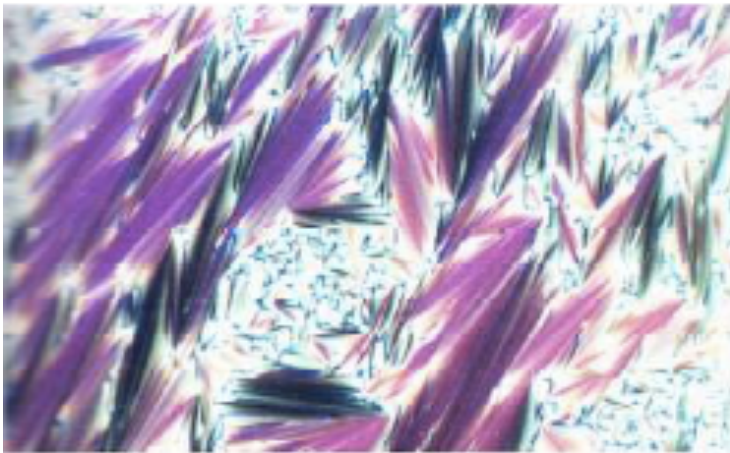




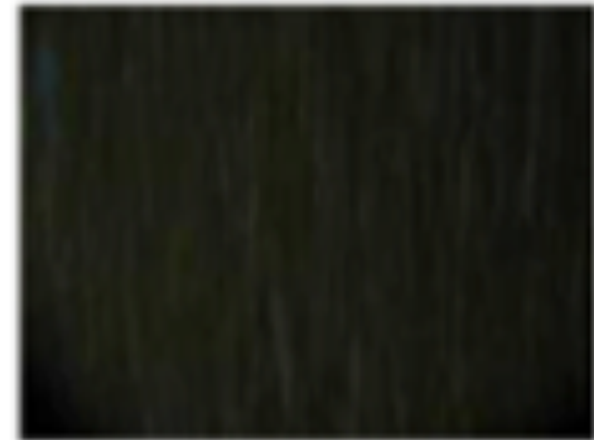
Texture of Liquid Crystals D.Demus & L. Richter, 1978

## Smectic A

Planar



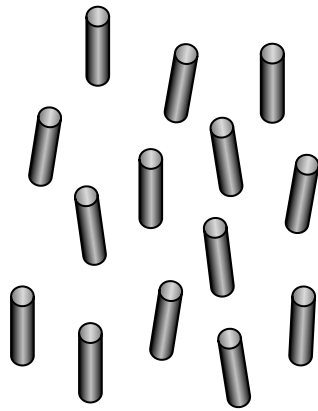
Uniform



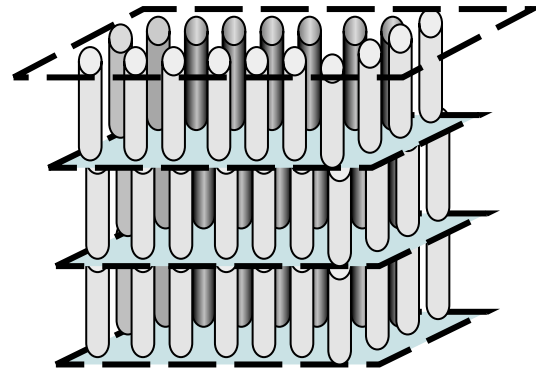
Fan shaped texture

FASCINATING LIQUID CRYSTALS D. Demus, 2007

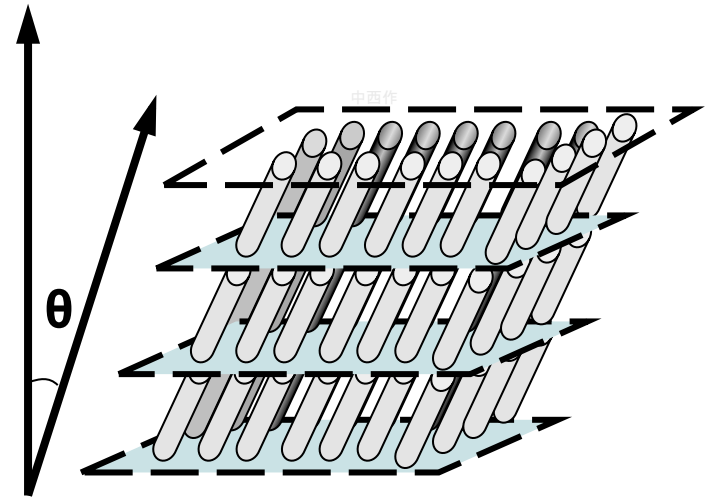
# 偏光顯微鏡觀察



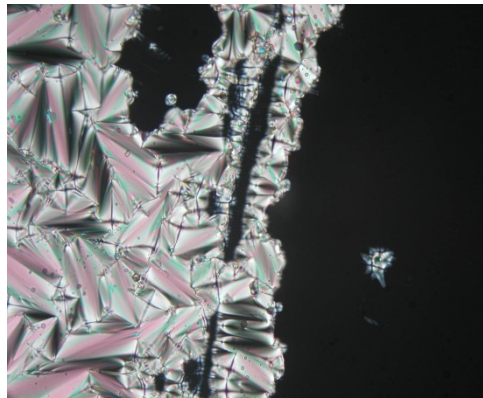
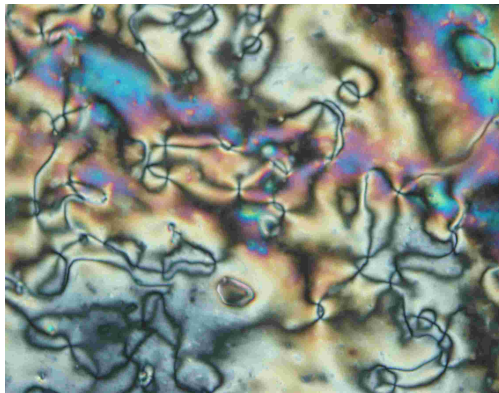
N相



SmA相

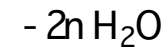
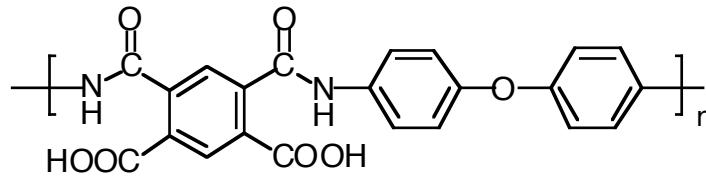
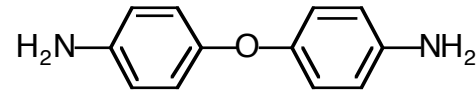
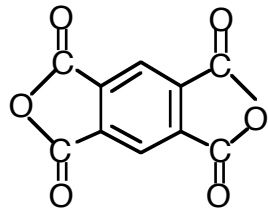


SmC相

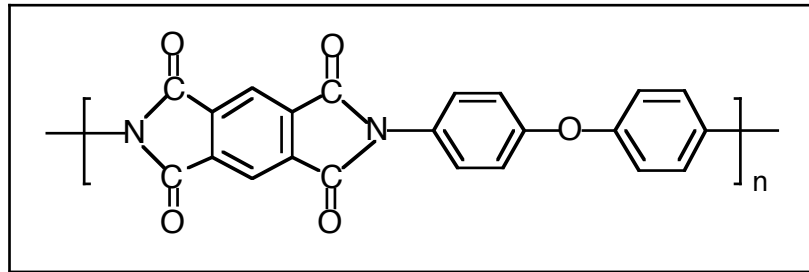


## 配向膜

ポリアミック酸を塗布して形成した薄膜を高温加熱してイミド化させてポリイミド薄膜を得る。

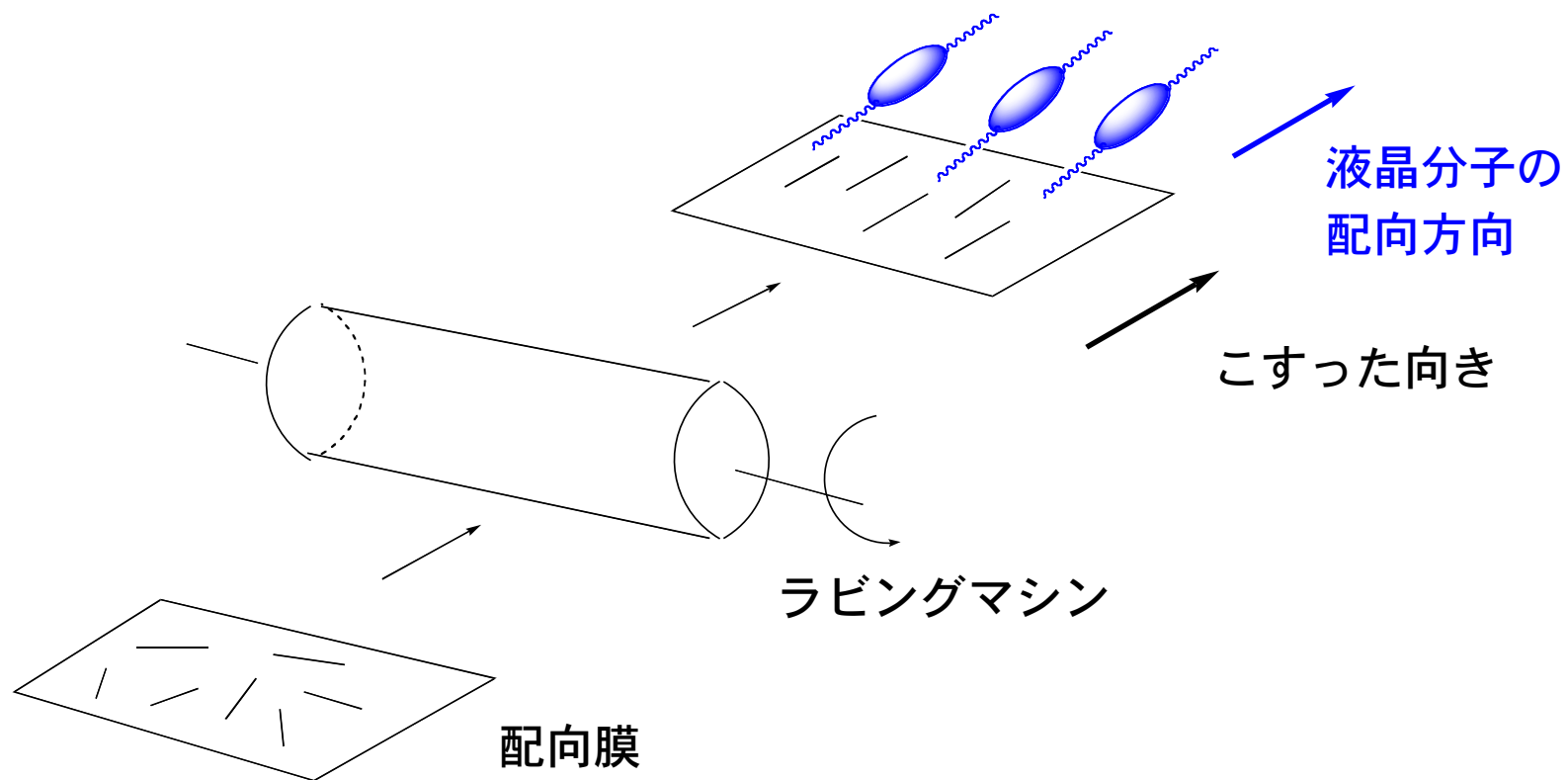


ポリアミック酸

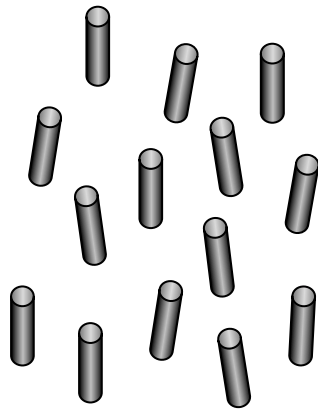


ポリイミド

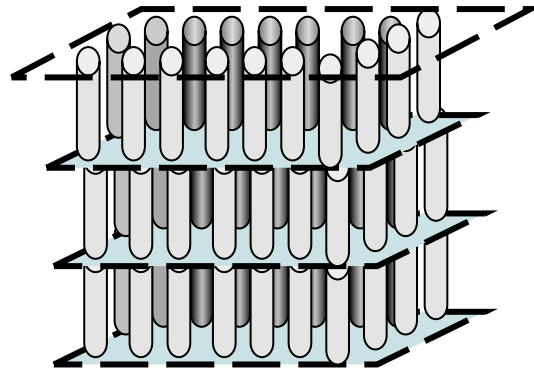
# ラビング



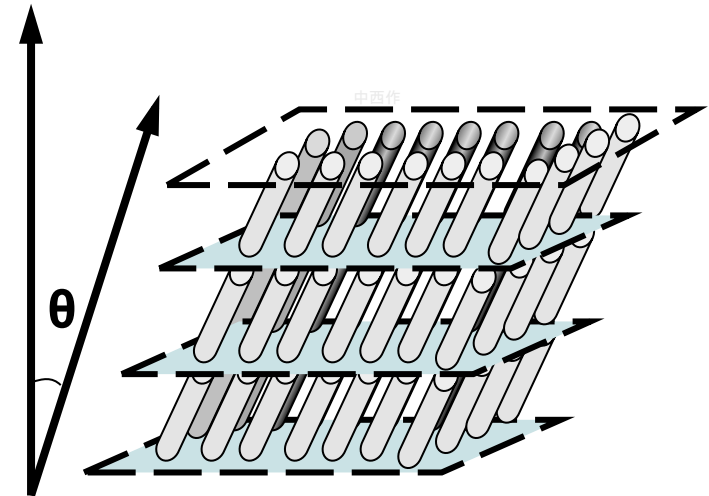
## X線回折測定



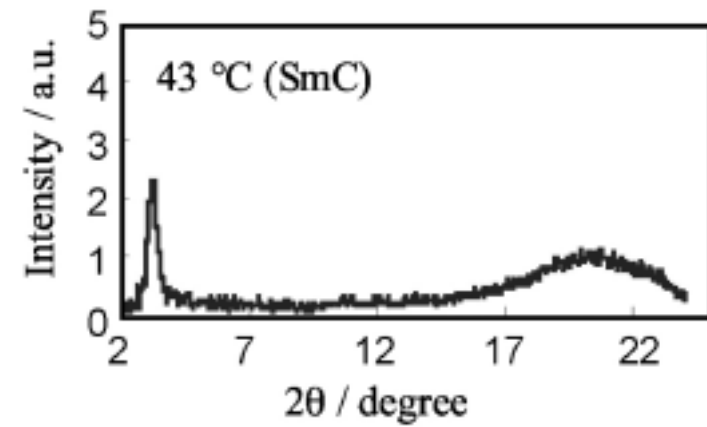
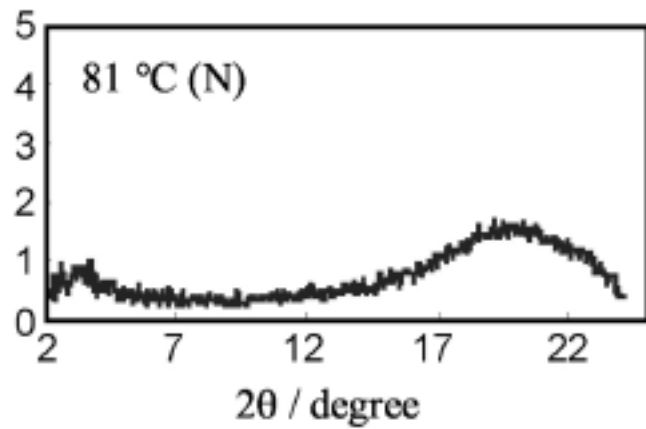
N相



SmA相



SmC相



# 相図

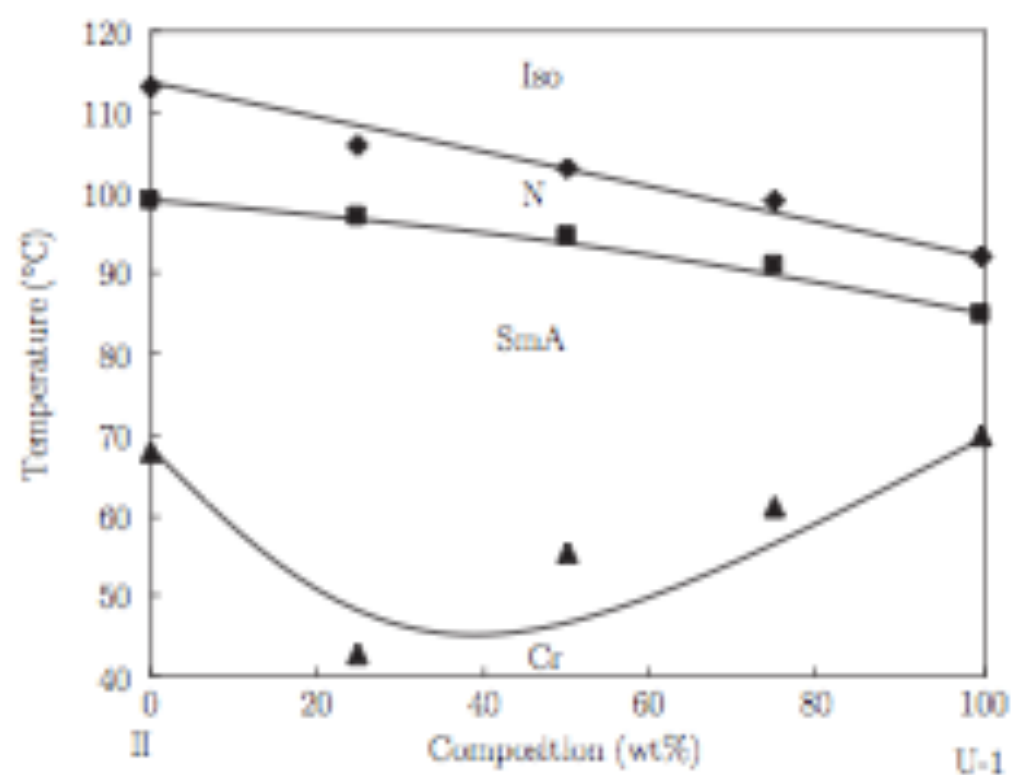
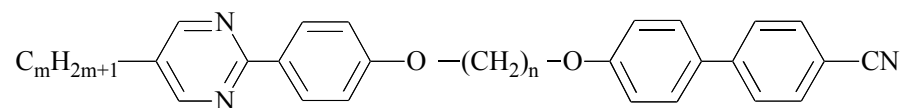
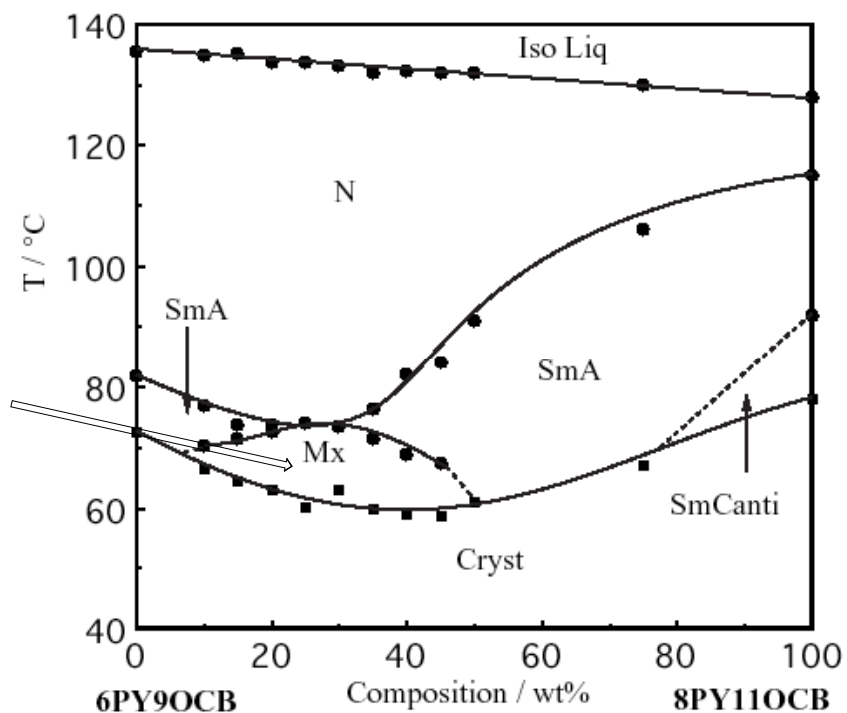
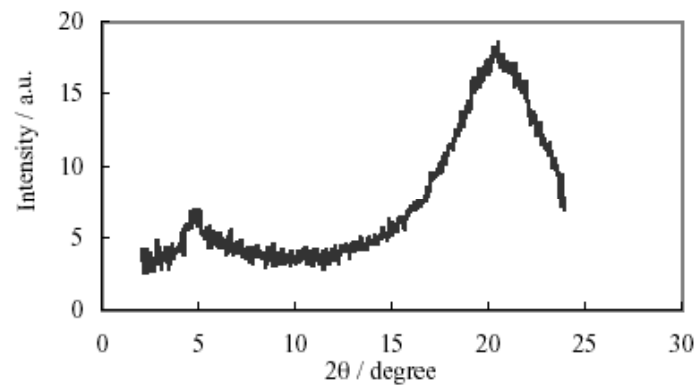
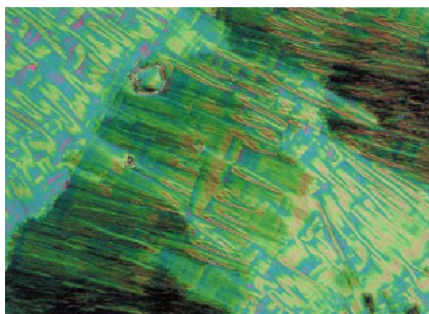


Figure 8. Binary phase diagram between compounds **II** and **U-1**. Transition temperatures of binary mixtures were observed using polarised optical microscopy at a cooling rate of  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

# スペーサー長の異なる非対称二量体液晶の混合による フラストレート相の誘起 $m < n$ , $n$ : odd



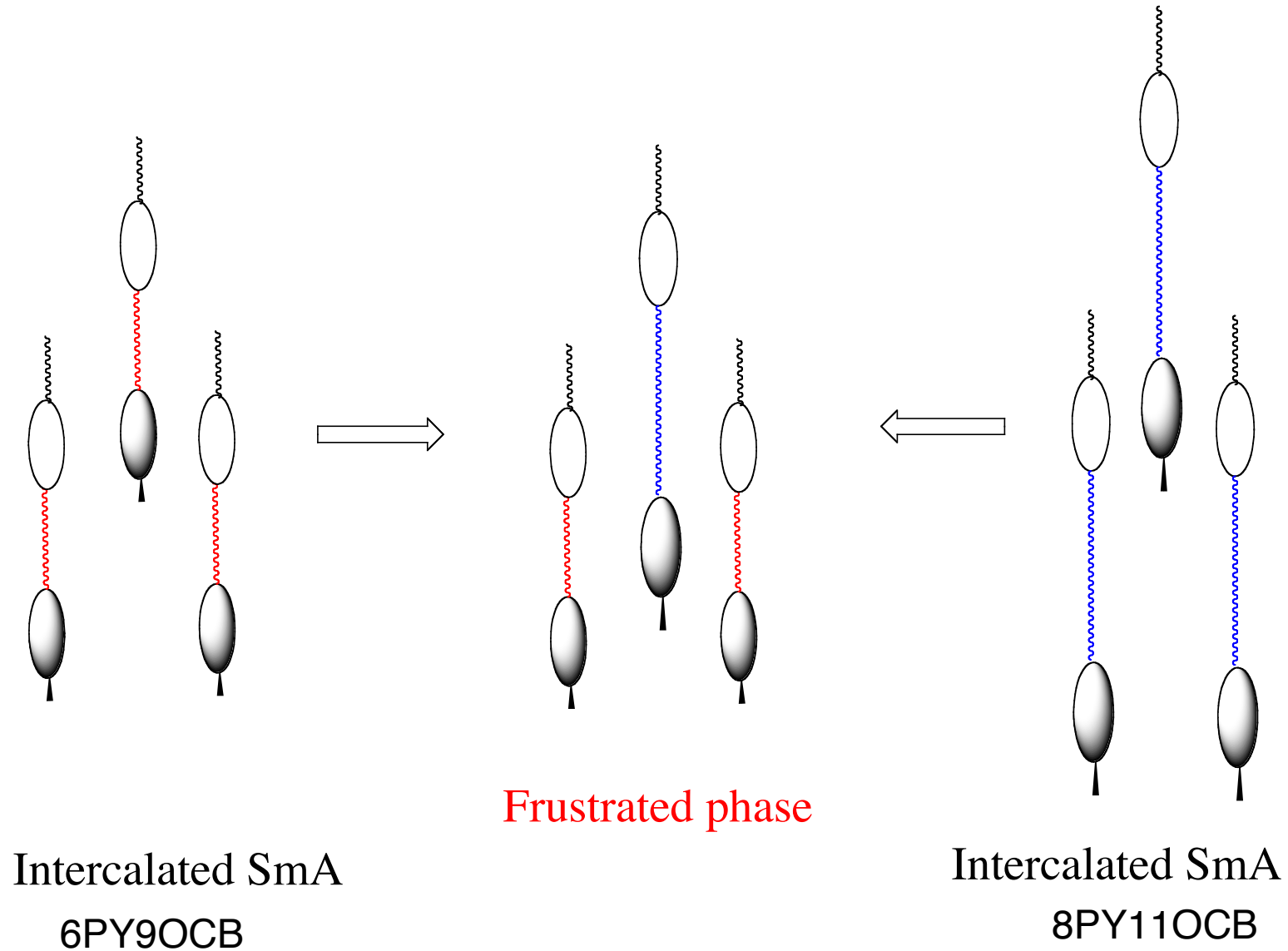
**mPYnOCB**



A. Yoshizawa, K. Yamamoto, H. Dewa, I. Nishiyama, H. Yokoyama: *J. Mater. Chem.*, **13**, 172 (2003).



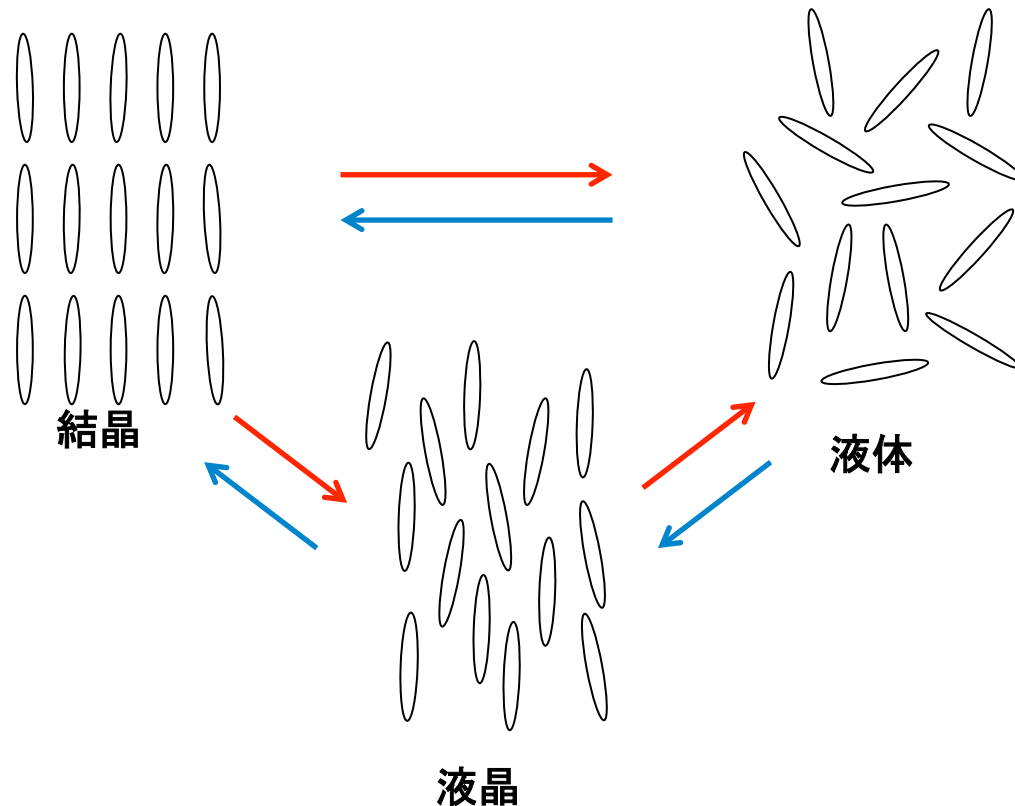
# Frustration between packing entropy and electrostatic core-core interaction



## 内容

- 1) 液晶とは何か？
- 2) 液晶の相転移とキャラクタリゼーション
- 3) 液晶の配向
- 4) 液晶相発現の要素
- 5) 液晶におけるキラリティーの効果  
強誘電性液晶

# 液晶の種類



位置の秩序が一部または完全に失われた状態

温度変化により発現



サーモトロピック液晶

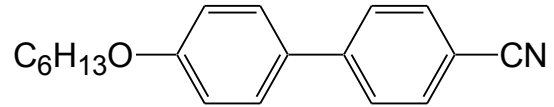
溶質と溶媒の濃度条件により発現



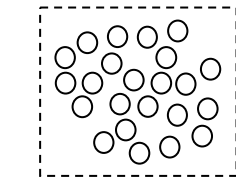
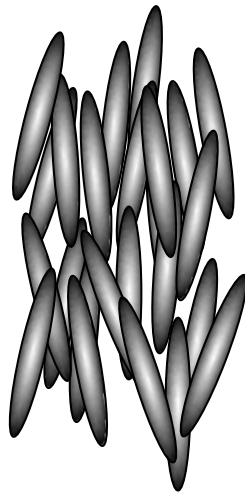
リオトロピック液晶

液晶⇒結晶の異方性と液体の流動性を併せ持つ

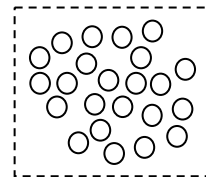
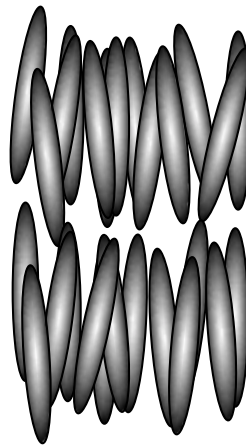
# サーモトロピック液晶相の発現要素



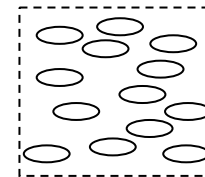
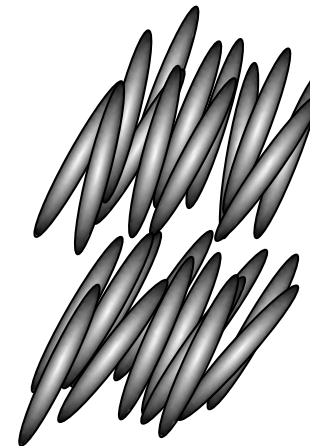
## 分子形状の異方性



ネマチック(N)



スメクチック(Sm) A

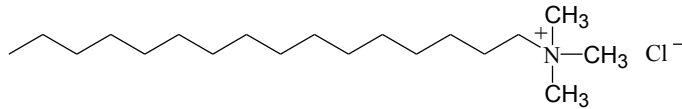


SmC



温度低下

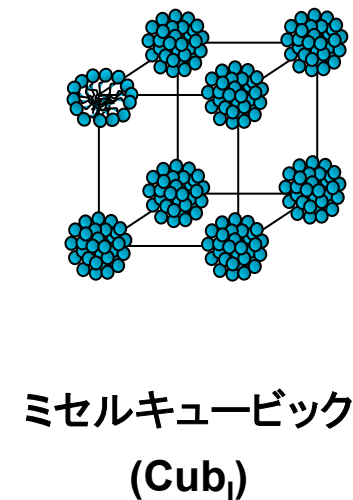
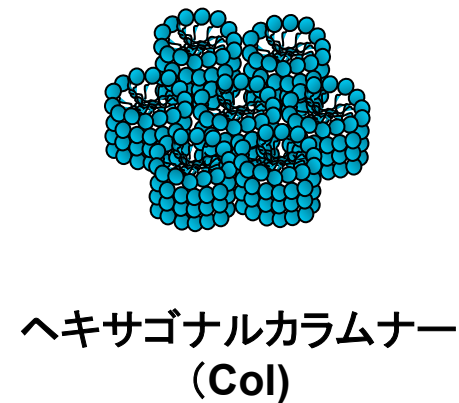
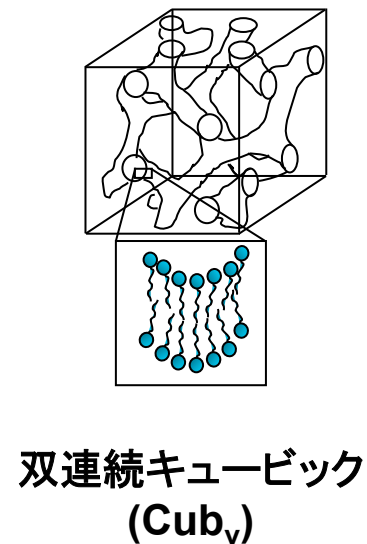
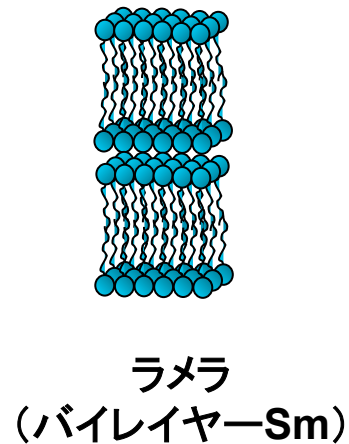
# リオトロピック液晶の発現要素



疎水基

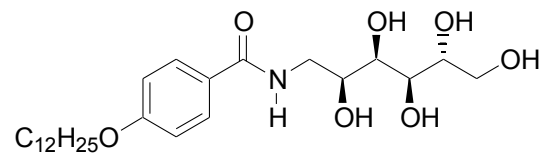
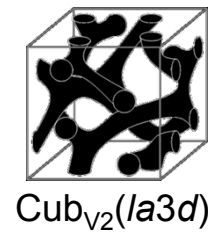
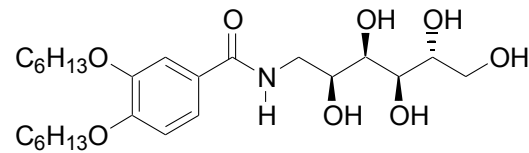
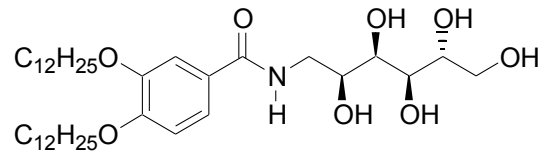
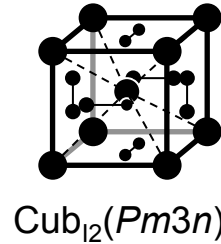
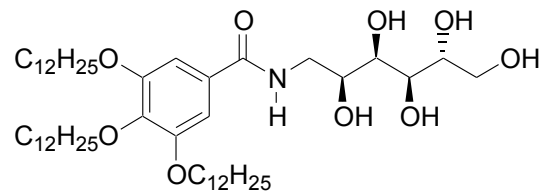
親水基

ミクロ相分離



親水基の体積分率の増加

# 両親媒性サーモトロピック液晶



アルキル鎖の  
数と長さの増加

# サーモトロピック液晶の形成要因



分子形状の異方性



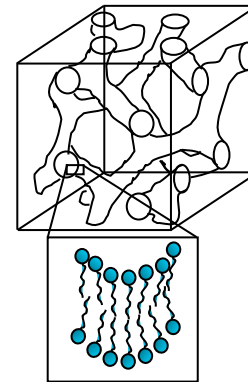
N



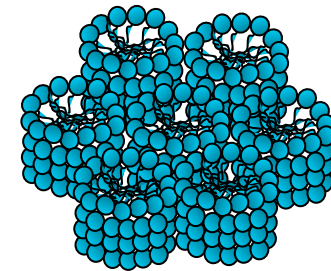
SmA  
(モノレイヤー)



非相溶性部位のミクロ相分離

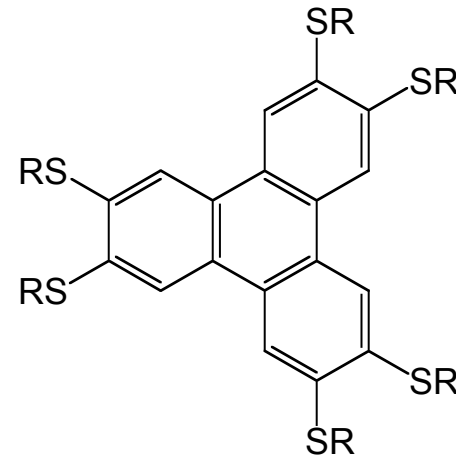
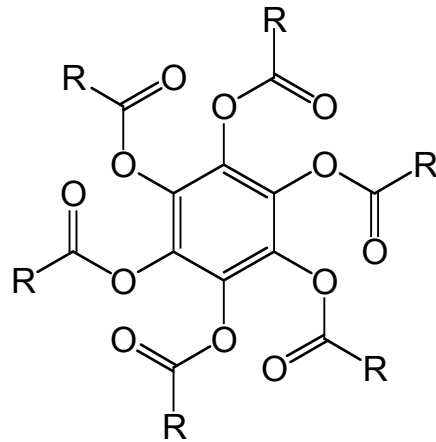


Cub<sub>v</sub>

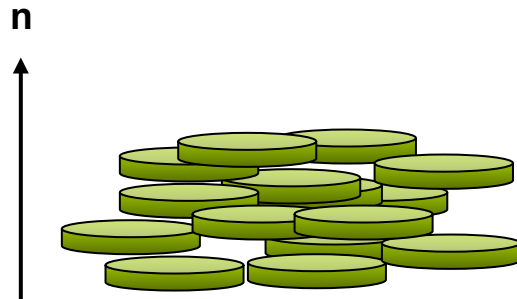


Col

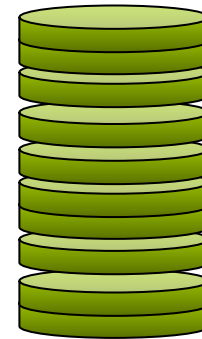
## 液晶分子と相の種類: 円盤状分子



$$R = C_nH_{2n+1}$$



ディスコチックネマチック( $N_D$ )相

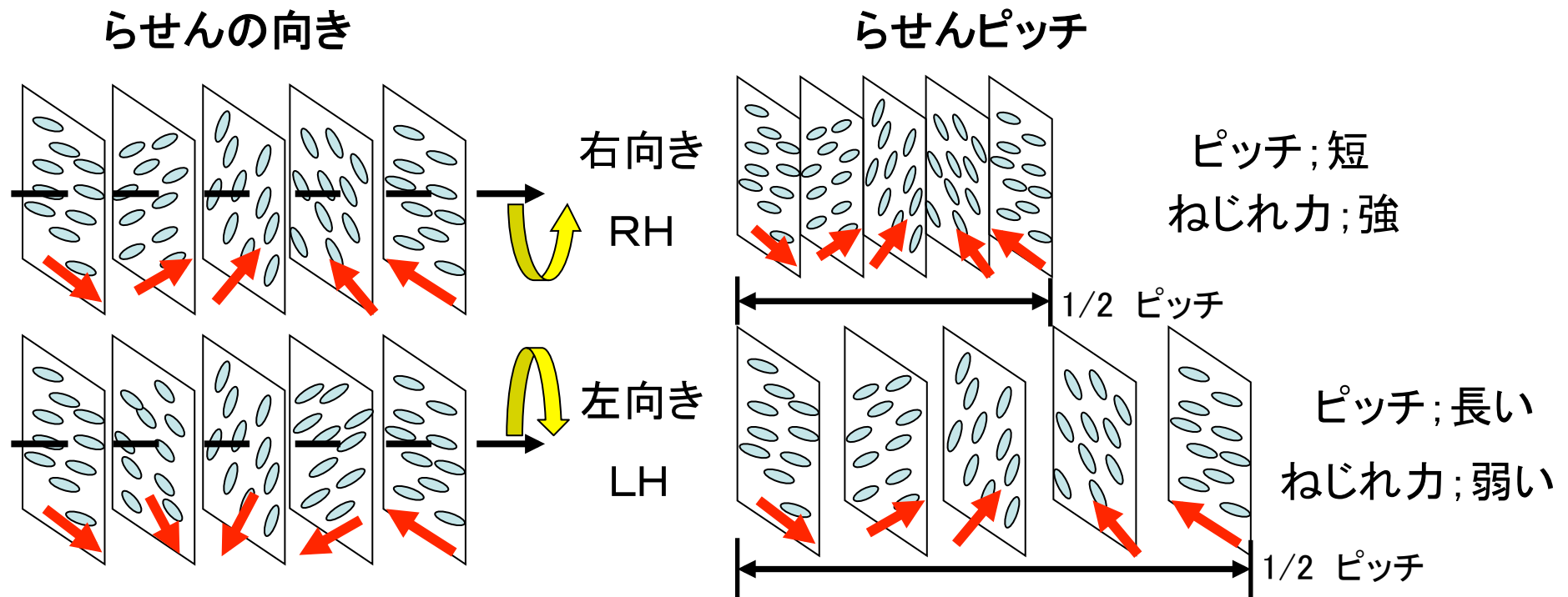
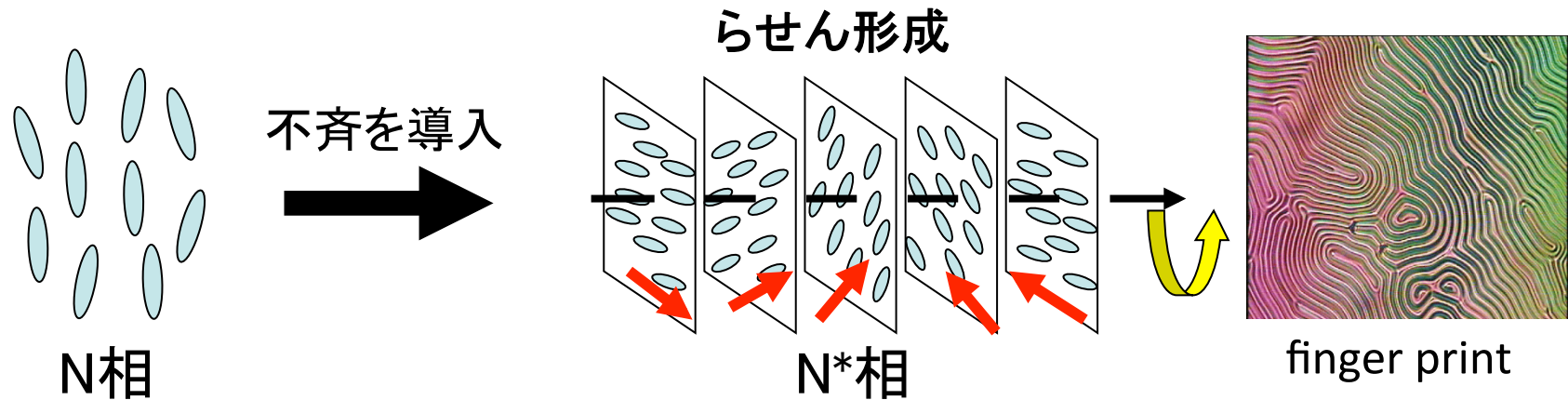


カラムナー(Col)相

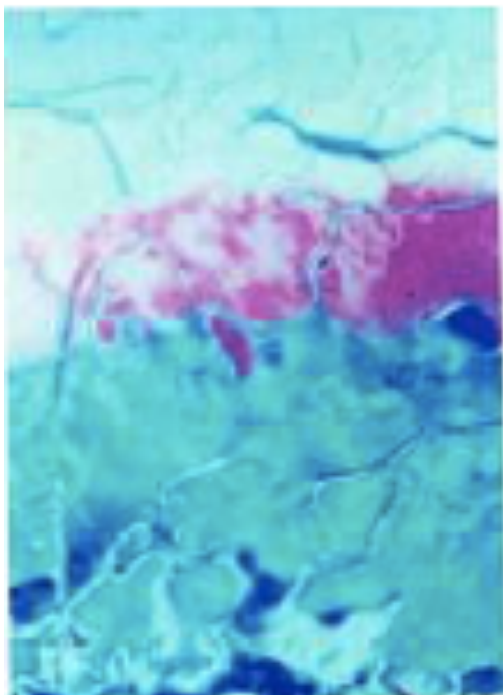
円盤状分子が形成する液晶相



# 液晶相へのキラリティーの導入



## Chiral nematic phase



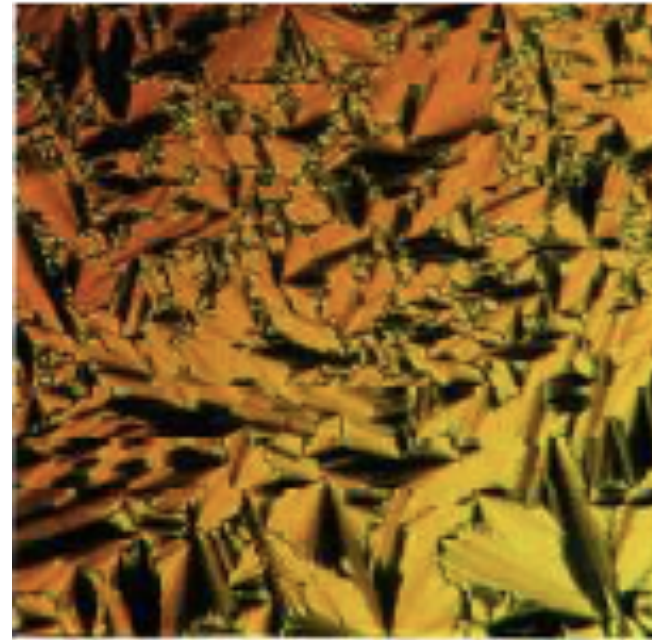
Oily streaks

FASCINATING LIQUID CRYSTALS D. Demus, 2007

## Chiral nematic phase



Polygonal texture

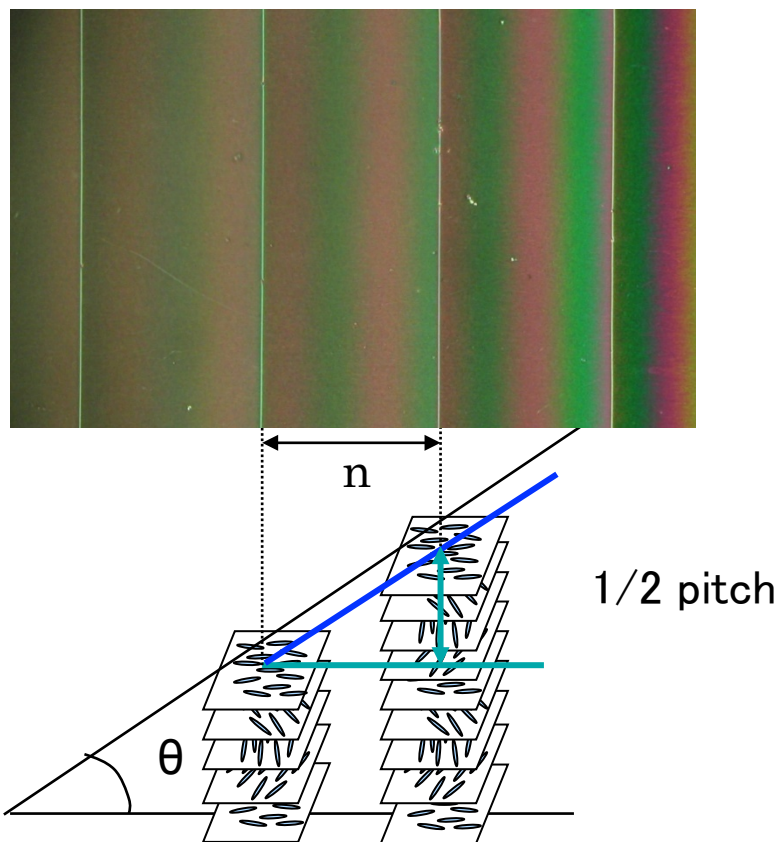


Fan-like texture

Texture of Liquid Crystals D.Demus & L. Richter, 1978

# らせんピッチ及びらせんの向きの測定方法

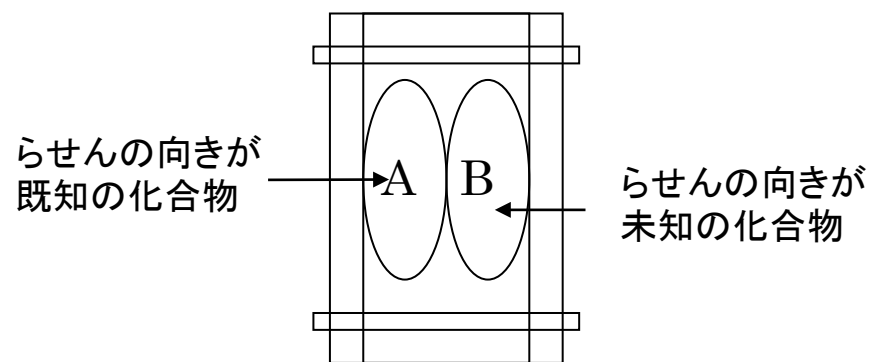
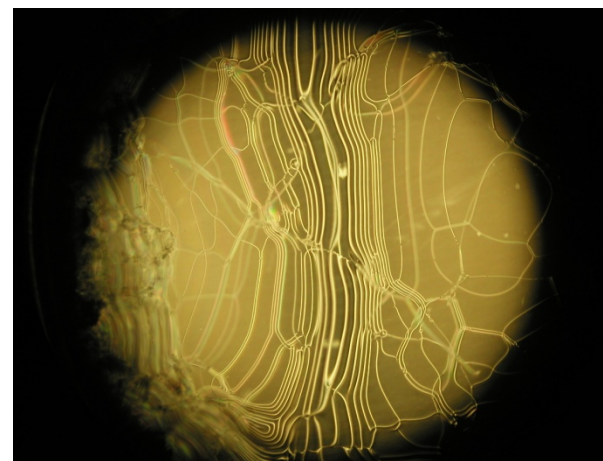
らせんピッチ (Cano-wedge法)



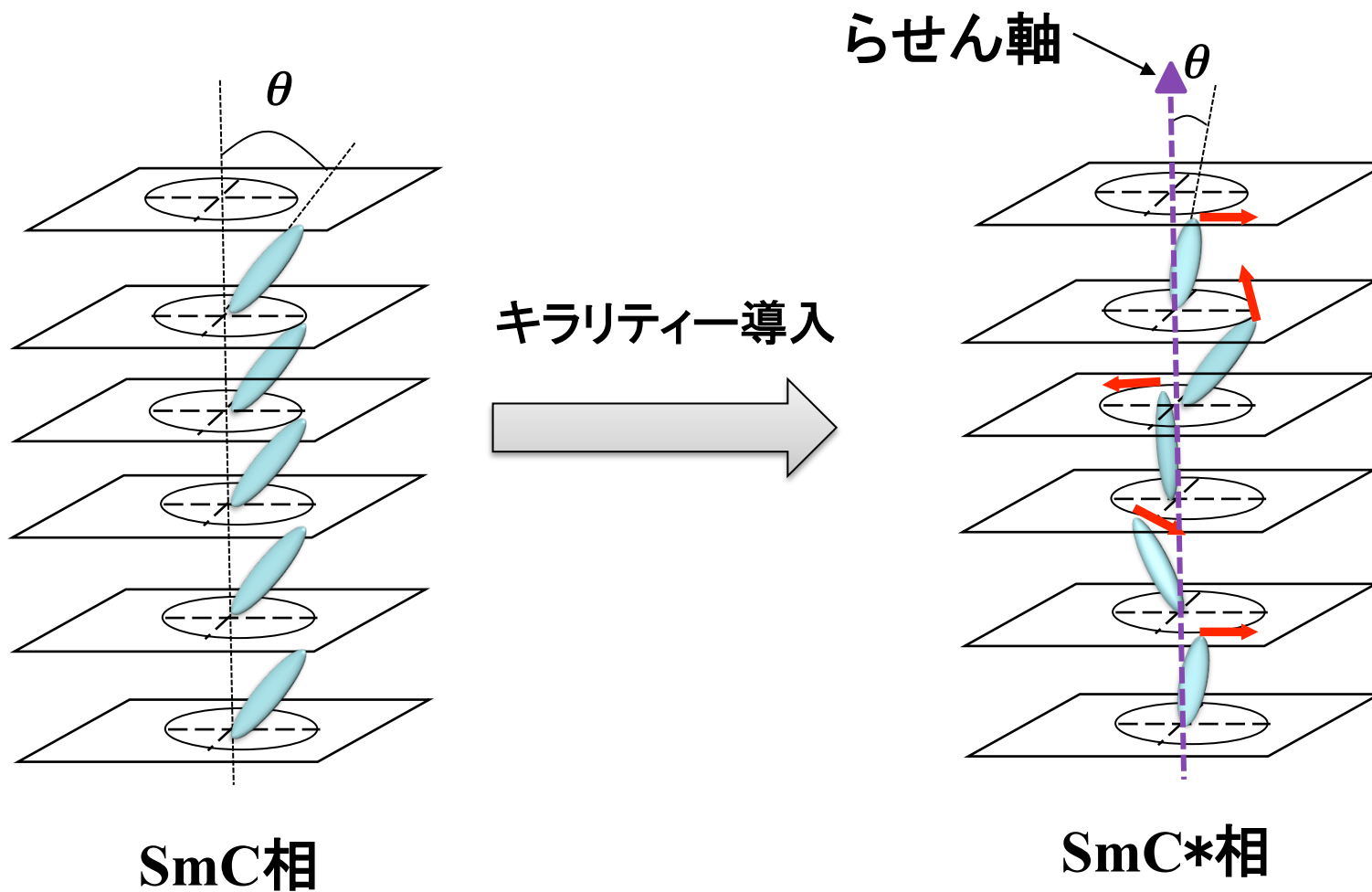
$$\text{helical pitch } (\mu\text{m}) = n \div \text{倍率} \times 1000 \times 2 \tan \theta^a$$

<sup>a</sup> 今回の測定では  $\tan \theta = 0.0288$  のセルを用いた。

らせんの向き (コンタクト法)

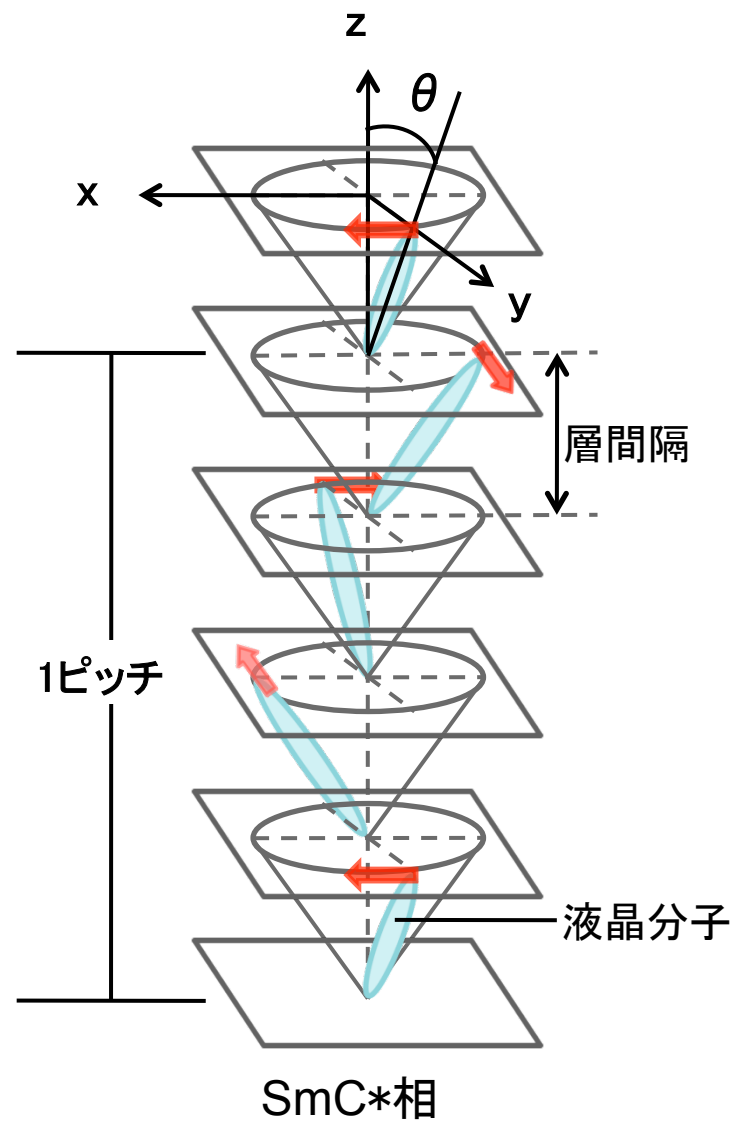
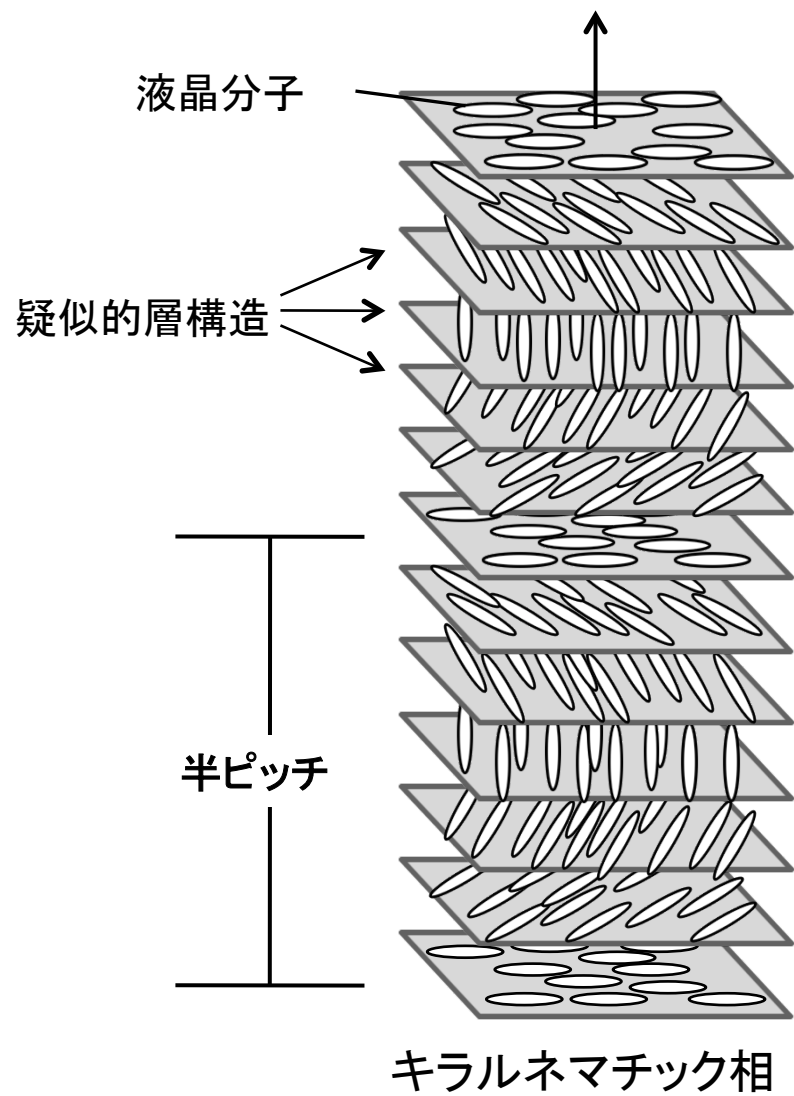


# SmC相へのキラリティーの導入

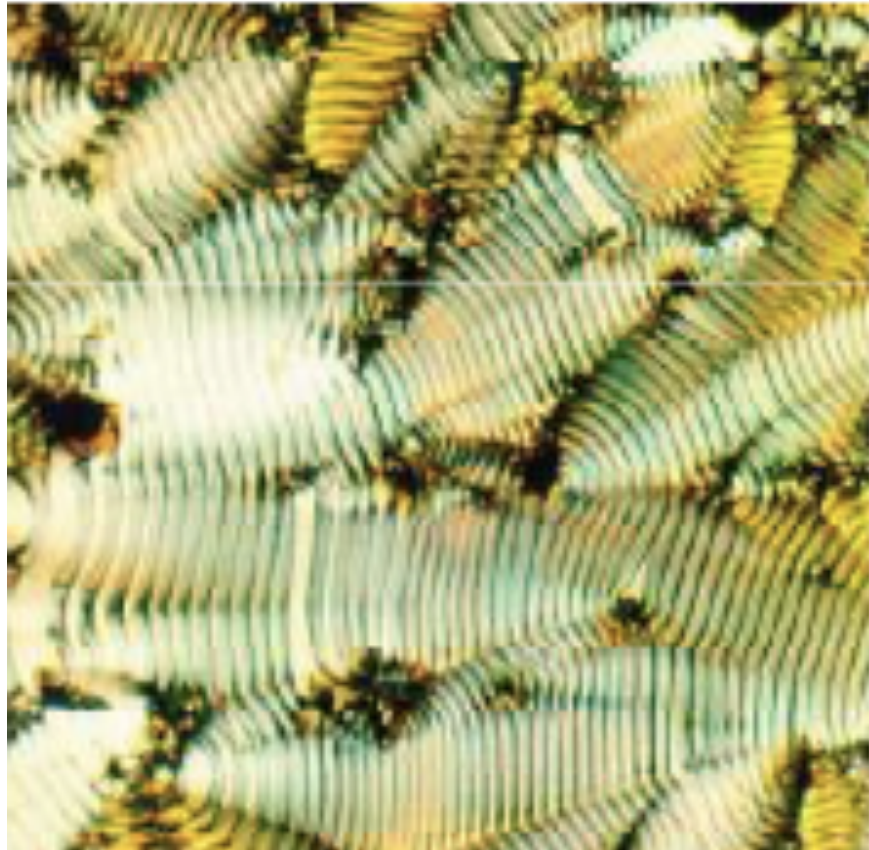




# 螺旋構造



## Chiral smectic C



FASCINATING LIQUID CRYSTALS D. Demus, 2007

## キラリティー由来のフラストレート相

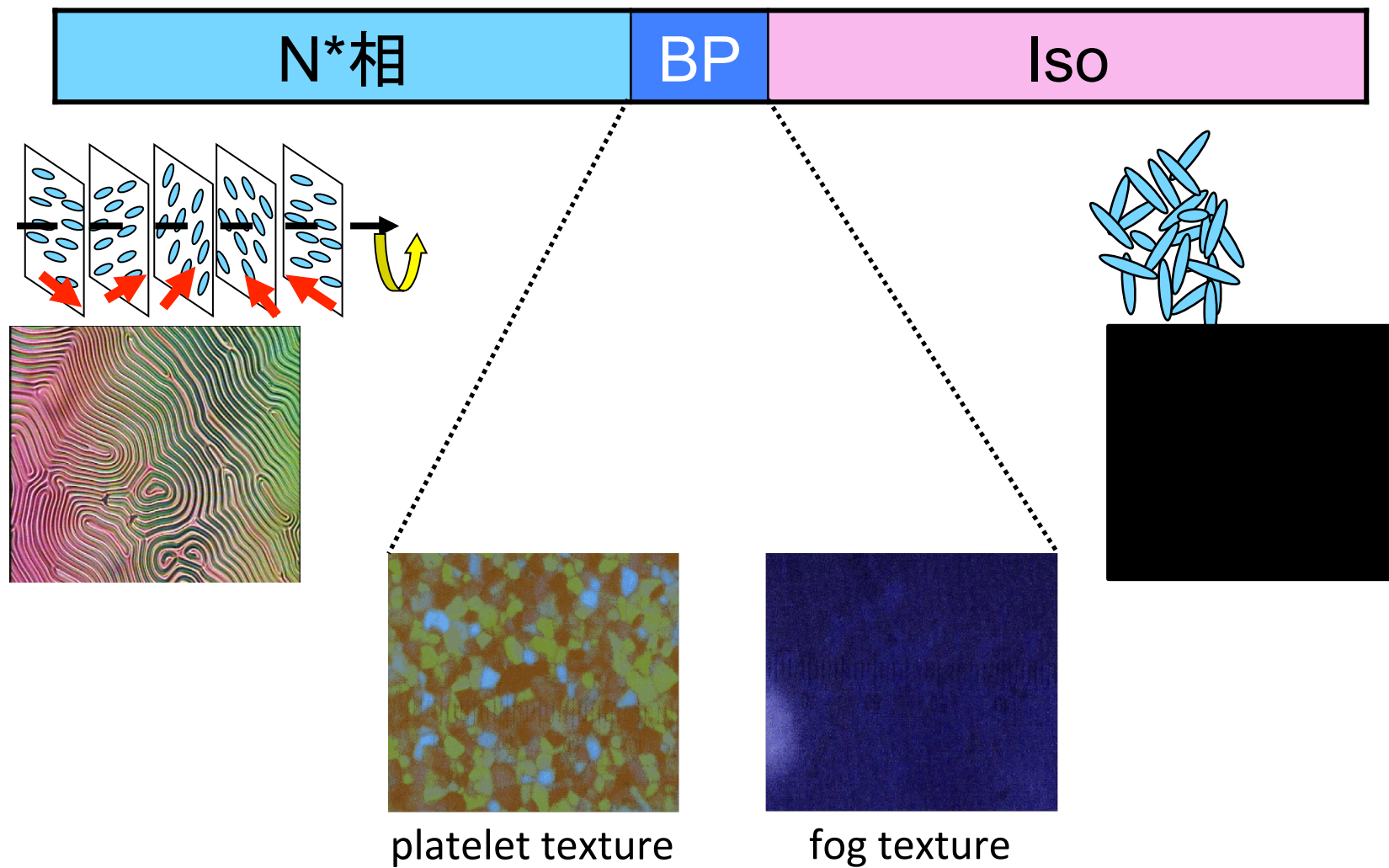
Blue Phase

Twist Grain Boundary Phase

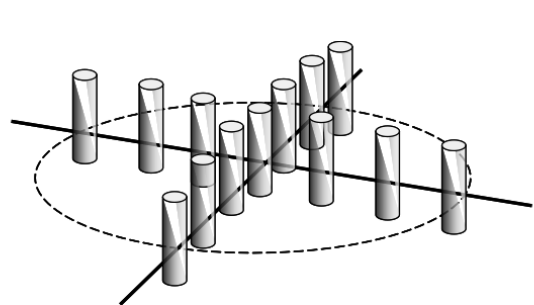
Ferrielectric Phase



# ブルー相

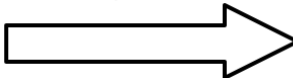
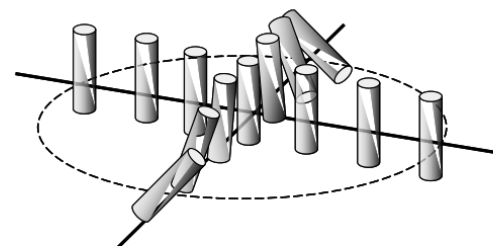


極狭い温度範囲で発現 (0.5~2K程度)

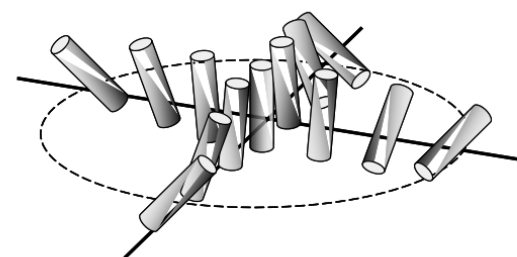


ネマチック配列

キラリティー  
導入

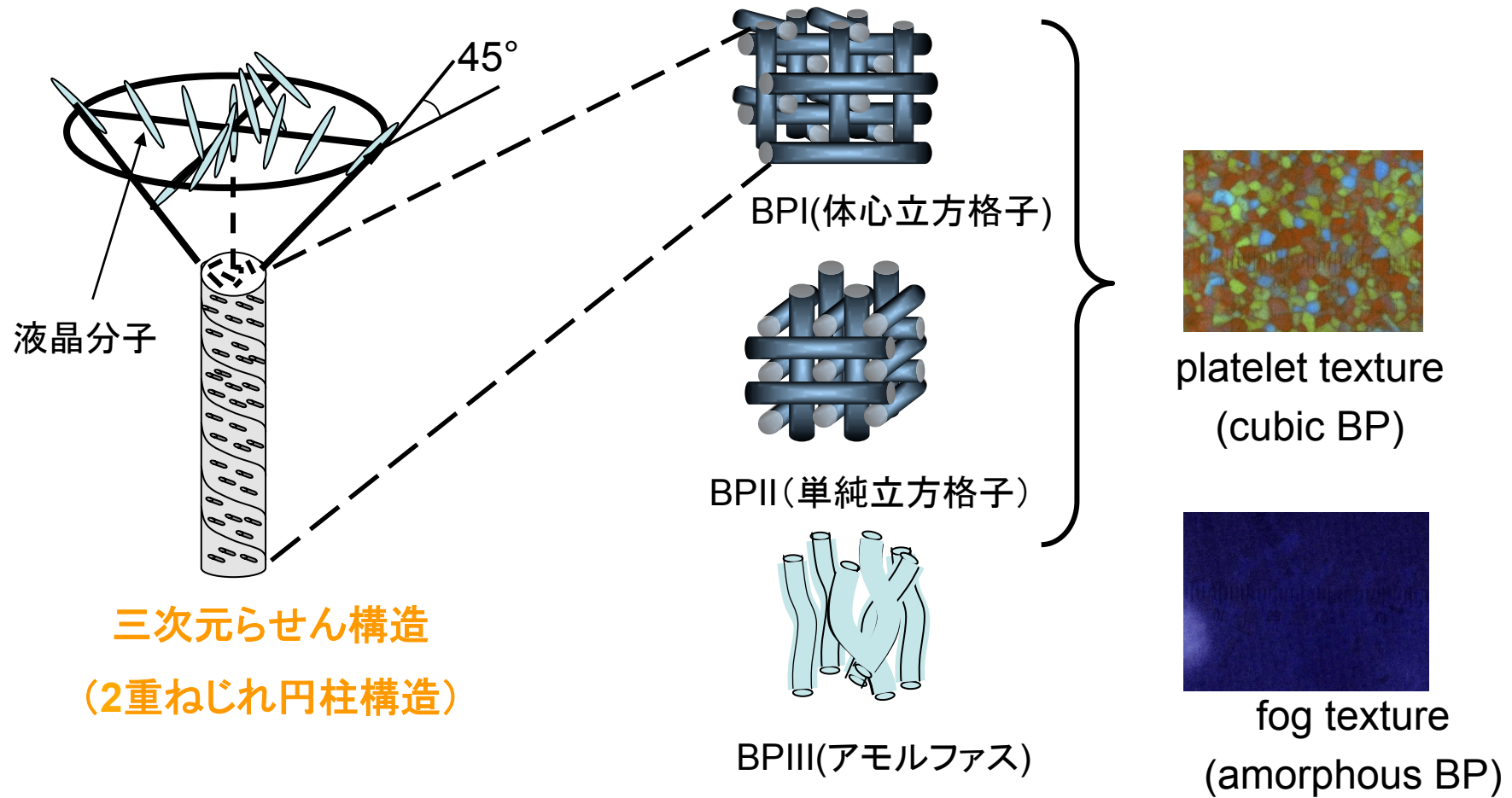
単純ねじれ



二重ねじれ

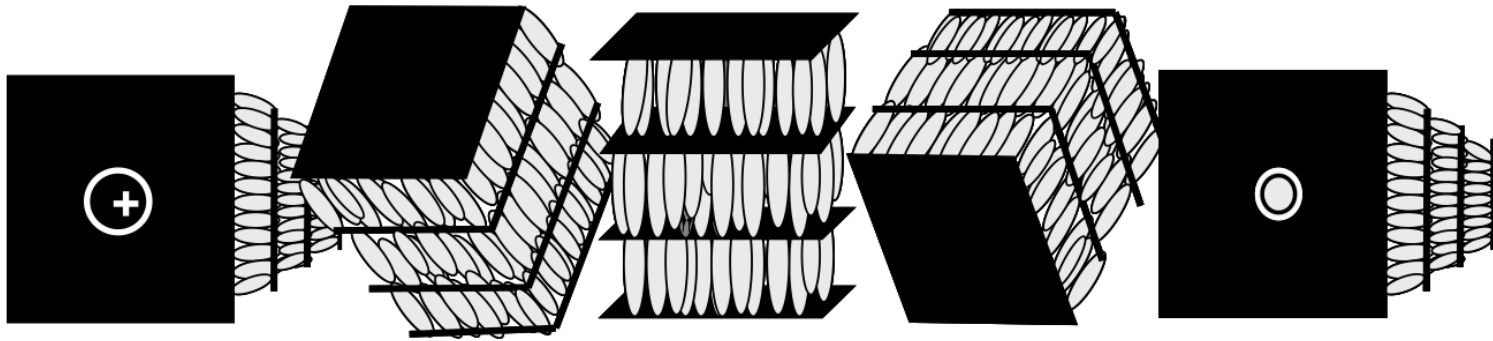
単純ねじれと二重ねじれの分子配向モデル

# ブルー相

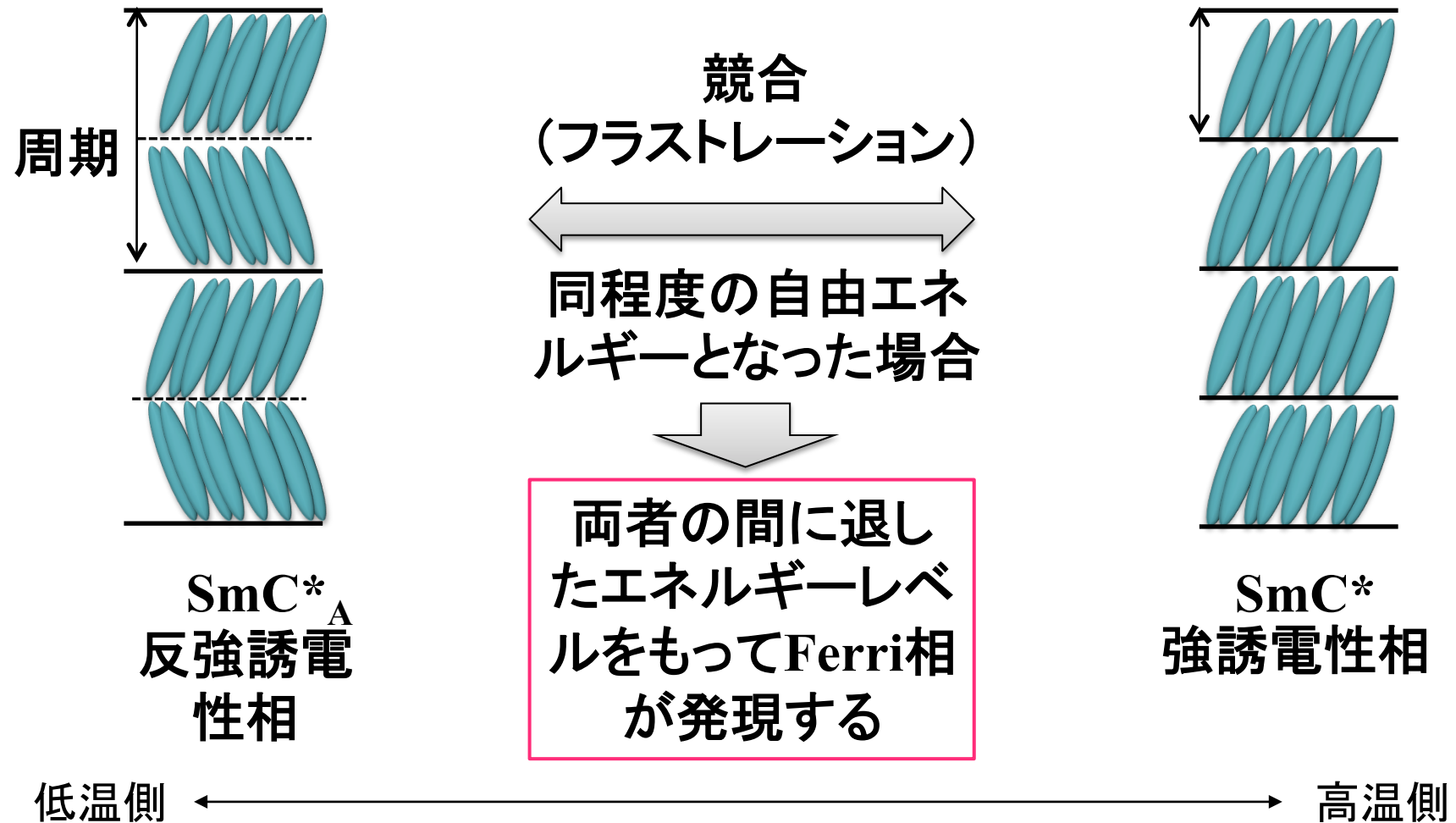


- ・光学的に等方性(クロスニコル偏光子で光を通さない)
- ・発現する温度範囲が狭い(通常1K程度)

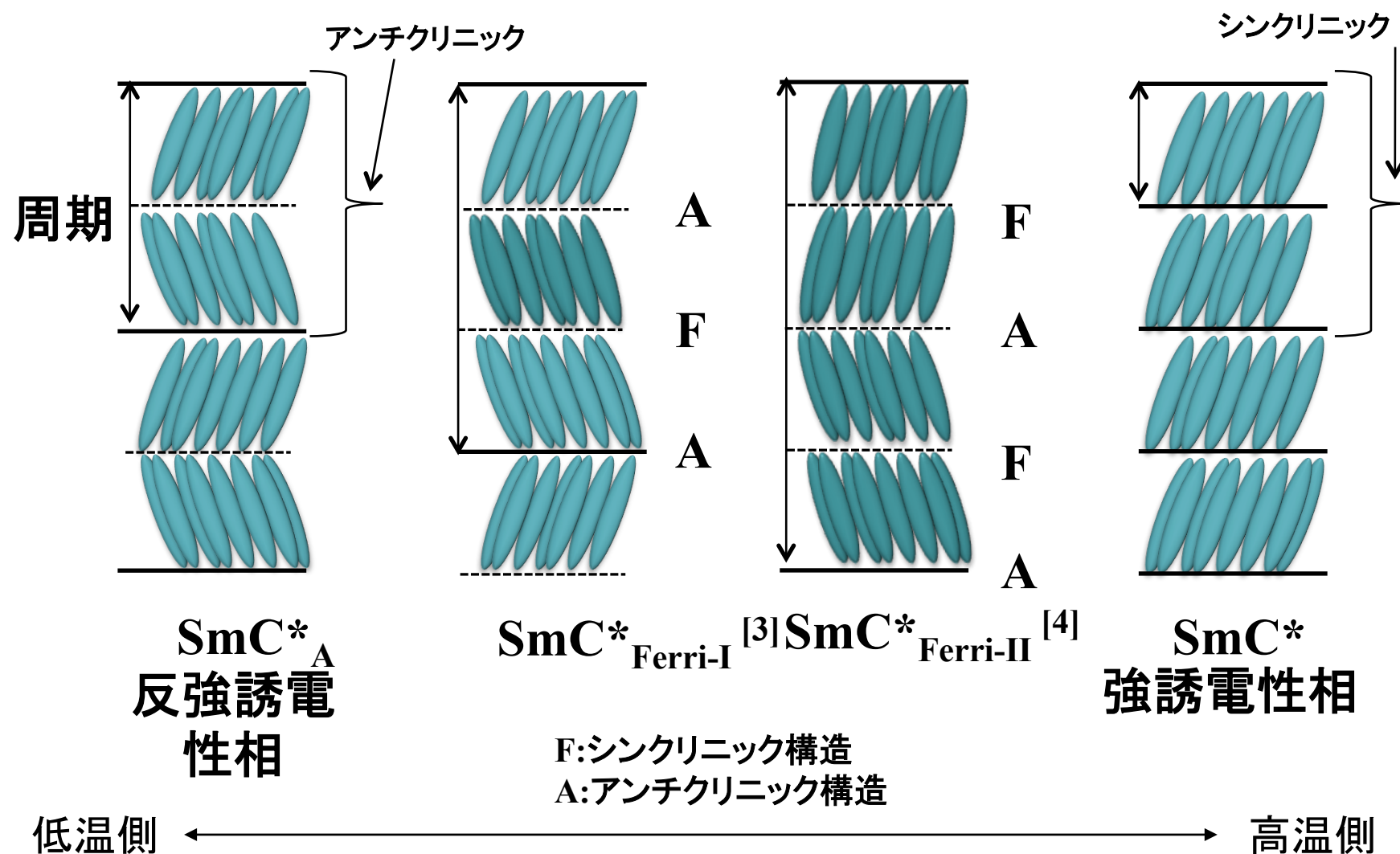
## TGB phase



# SmC\*相の種類と構造



# SmC\*相の種類と構造



[3] H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, P. Cluzeau, G. Sigaud, C. Destrade, N. Isaert, *Liq. Cryst.* 1994, **17**, 571-583.

[4] T. Aoki, Ke. Chao, A. Fukuda, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. T. Nguyen, *Abstr. 25th Jpn. Liq. Conf.*, 1999, 110-111.

