

多辺由佳研究室

電荷移動型混合液晶: SmA相の流動性

1. 研究背景

液晶材料には様々な有機化合物が合成されており、ディスプレイだけではない広い応用に用いられている。目的によっては粘弾性、電気特性、光学異方性といった特徴に注目し、数種類の液晶化合物を混合して用いることも多い。その中で我々は、2種類の単純なネマチック化合物を混合するだけで、適度な電荷移動が生じて高秩序液晶相が安定化することを見出し、研究してきた。例えば一般的な液晶化合物であるシアノビフェニルとアゾベンゼンを混ぜると、広い混合比と温度領域でSmE相やSmB相が出現する(これらの相は層状構造だけでなく層内の分子重心位置にも秩序を持つ)。アゾベンゼンは電氣的に中性だがシアノビフェニルは電子受容性を持つので、隣接した2分子間では電子がやり取りされて分子間相互作用が強化し、高秩序状態が安定化すると考えられる。SmB相やSmE相は丈夫な薄膜作製にも用いられるため、液晶ディスプレイとは異なる応用にも期待されている。これらの相を単体で示す化合物は入手しにくいのに対し、2種ネマチック液晶化合物の混合で簡単に得られる点は有利と言える。

我々は電荷移動型の混合液晶で薄膜を作製し、平衡構造だけでなく動的物性も調べてきた。その結果、時間的歪が与えられた時の分子配置は、必ずしも安静状態には戻らないことを見出した。本報告では動的物性の特長として、電荷移動混合液晶のバブルに音波を印加したときの振動を記述する。片方をわずかな比率で加えた時、単体と同じ液晶相であるにも関わらず、運動性は大きく変わる。このメカニズムについても考察する。

2. 実験手法

主に用いた化合物は、4-cyano-4'-octylbiphenyl (8CB) と 4,4-di-n-heptyl-azobenzene (7AB7) である。液晶相として、8CB単体はSmA相とN相, 7AB7単体はN相を安定に示す。7AB7は電氣的に中性、8CBは電子受容性であることから、混合すると7AB7から8CBに電子が移動すると考えられる。偏光顕微鏡 (POM) 観察, X線回折 (XRD), 示差熱測定 (DSC) によって得られた相図を、7AB7の割合を ϕ と表して図1に示す。

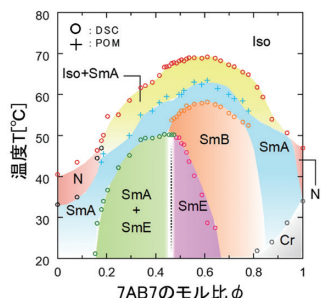


図1: 8CBと7AB7の混合系の相図 ([1]より参照)

混合試料の動的物性は、安定なバブルに音波をあてて発振を観測・解析した。実験系の模式図を図2に示す。ガラ

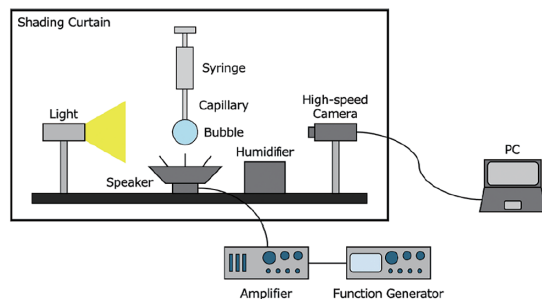


図2: 液晶バブルの音波実験概略図

スカピラリー先端に試料を塗り、空気を送り込んで半径3~5 mm厚さ1 μm 以下の液晶バブルを作製、スピーカーから音波を出射してバブルの振動を調べた。十分薄いSmA相バブルの音波に共鳴される周波数は、理想的な液滴やバブルの振動に当てはまるLambモデル $\omega_{res} = \sqrt{\frac{2\gamma(l-1)l(l+1)(l+2)}{R^3 \rho_{air}(2l+1)}}$ で記述できる。バブルが $l=1$ の共振を起こす周波数を計算し、スピーカーの音の高さを調整した。一方、高秩序のSmEやSmB相では安定バブルの形成が困難なため、7AB7の割合 ϕ を0.15以下としてSmA試料を作製した。また2種分子が異なる比率で存在する試料の電荷運動も調べるため、誘電緩和測定を行った。

3. 実験結果

基準にしたのは、8CB単体のSmA相(棒状分子は層状に積み重なり層面内の位置秩序は無い)の音波振動である。半径5 mmの8CBバブルに、共鳴振動数118 Hz ($l=1$ に相当)の音波を発したときの、観察像と解析を図3に示す。バブルは共鳴振動しており、その振幅は図3(c)に示すように極座標変換により精度よく求められる。

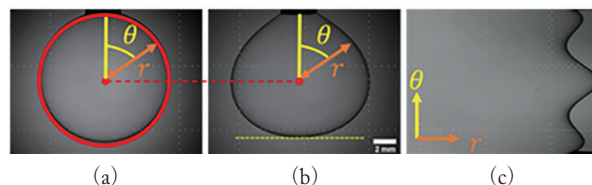


図3: (a), (b) 8CB単体のSmA相バブルに118 Hz音波をあてたときの高速カメラによる撮影像。これは $l=1$ の共振に相当。(c) 振動するバブル像の極座標化。中心座標からの距離と偏角を求める。

この音波振動実験を、 $\phi=0 \sim 0.15$ の比率で7AB7を混合したSmAバブルに対して行い、同様に振幅を調べた。その結果、 $l=1$ 振動をする球状バブルで、中心から最も大きく変動する位置における r と θ は、8CB単体バブルと同様に振動を示した。ただし、振幅の大きさと時間依存性には大きな差があった。この特徴が明確に見られる $\phi=0.134$ の混合バブルの振幅の時間変化を図4に示す。8CB

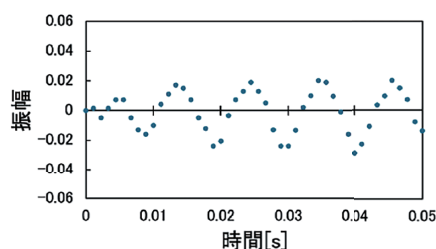


図4：7AB7の比率 $\phi=0.134$ の混合液晶SmAバブルの振幅。94 Hzの音波による共鳴。

のSmAバブルと同様、振幅の時間変化は、

$$A(t) = A_0(1 - e^{-t/\tau}) \sin(\omega t - \delta)$$

という単振動モデル式に一致している。音波をあてることで共鳴振動が起きているが、その振幅は明らかに小さく、定常状態に達するまでにかかる時間（緩和時間）も長いことが顕著にわかった。複数のバブルで音波による振動を測定し、振幅と緩和時間の混合比 ϕ に対する依存性を調べた結果を図5に示す。 $\phi=0 \sim 0.15$ の混合試料は平衡状態でいずれも均一なSmA相であり、混合比によらず、偏光顕微鏡観察像やX線回折にはほぼ区別が無く、バブルの安定形状も類似している。しかし、静止状態で区別できない混合液晶のバブルに100 Hz程度の音波で振動を励起すると、振幅も緩和時間も単体8CBのバブルとは大きく異なる。室温での測定結果を示した図5では、7AB7混合比が $\phi > 0.06$ を超えたときにバブルは突然、一定速さの運動（振動）に追いつかなくなることがわかる。この速さで、粘弾性が影響するようになる可能性がある。

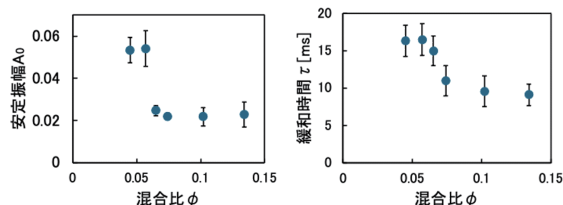


図5：混合液晶バブルの音波共振による振幅と緩和時間。最も大きく変動する位置の r と θ から解析。

平衡状態においては、 $\phi=0 \sim 0.15$ で7AB7と8CBを混合しても、均一なSmA相が室温で保たれる。7AB7を $\phi > 0.2$ に増やすとSmE相が出現し、SmA相と分離して共存相が偏光顕微鏡でも観測される。SmE相の形成は、8CB分子がと7AB7分子が電子をやり取りしてエネルギーを得するためと考えられている。 $\phi < 0.15$ では相分離は観察されないが、隣接した7AB7-8CBドメイン同士には強い引力

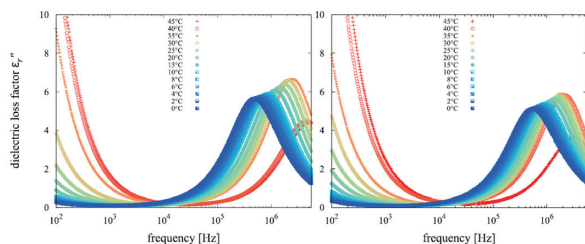


図6：SmA相の誘電率の虚部。(a) 8CB単体 (b) $\phi=0.1$ の8CB-7AB7混合液晶SmA相からの測定結果。

が働いており、バブルの音波共振に必要な高速分子運動が妨げられる、という可能性がある。一般にSmA液晶相では、分子短軸周りの回転に対応する分極の緩和が $\sim 10^6$ Hzに生じる。音波より桁違いに高速の分子運動であるが、 $\phi < 0.15$ の同じ相での誘電緩和には変化が起きないか、実験を行った。混合試料として $\phi=0$ と $\phi=0.1$ のSmA相を、ガラス基板表面に垂直に配向制御した。誘電率虚部の測定結果を図6に示す。相転移温度もほぼ同じである $\phi=0$ と $\phi=0.1$ の試料では、図6に示す誘電率虚部でもピーク周波数に違いは無く、室温付近で $\sim 10^6$ Hzである。一方、このピークの誘電率の大きさは一致していない。 $\phi=0$ と $\phi=0.1$ では、 10^6 Hzの ϵ_r'' の大きさは $\sim 6:5$ 程度であり、単体SmA相の方が誘電率は大きい。複数の試料を作製して ϵ_r'' を測定した結果、 $\phi=0$ と $\phi=0.1$ で大きさには常に差が生じることが確認された。SmE相がSmA相と共存する混合試料、例えば $\phi=0.4$ であれば、誘電スペクトルの虚部にはSmA相からの $\sim 10^6$ Hz、SmE相からの $\sim 10^5$ Hzという2つピークが出て、 $\sim 10^5$ Hzのピークの方が半分以下と小さい。 $\phi=0.1$ の試料にはダブルピークは確認できず、高秩序相そのものは存在しないと考えられる。 $\phi=0.1$ では、全領域の90%を8CB分子が締めており、7AB7が均一な分布を避けるとしても、可視光の波長に比べれば集合領域の半径は小さい。誘電緩和には全分子の集団運動が必要なく、隣接した7AB7-8CBドメインが疎らにネットワークのような分布をしたら、ピーク周波数は同じになると考えられる。

4. 考察と今後の展望

今回用いたのは、8CBにわずかに7AB7を混入した混合物で、平衡状態では安定なSmA相を広い温度域で示す。このSmA相でバブルを作製し、音波をあてて発振させた結果、7AB7が1割以下加えられただけで、バブル振動の振幅と緩和時間は大きく変化することがわかった。一般にSmA相は、層面内の分子位置には秩序が無く、分子は液体的に自由に動くと考えられている。しかし7AB7分子比が $\phi \sim 0.06$ を超えるだけで、平衡状態は同じSmA相にあるに

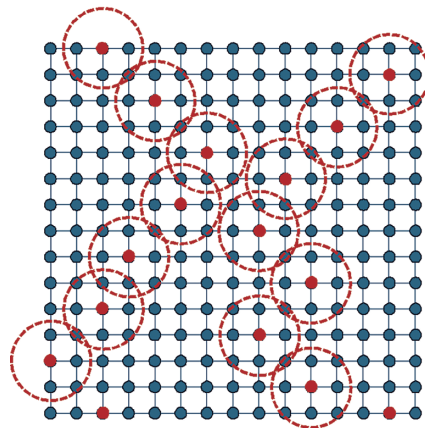


図7： $\phi=0.1$ の8CB-7AB7混合SmA相の1層のモデル。青は8CB、赤は7AB7を示す。

も関わらず、バブル振動の振幅は縮小、緩和にかかる時間は長くなった。これほど少ない割合で 7AB7 が存在するだけで、SmA 相の流動性は大きく下がっている。

一つの仮説として、7AB7 と 8CB の間には電荷移動による分子間相互作用によって疑似的に繊維状構造が生じ、ゲル化のような流動性の低下が生じていると考えられる。低分子の 7AB7 をほんの僅か 8CB に混合するだけで、SmA 相が保たれるにも関わらず、7AB7 分子も 8CB 分子も高速流動できなくなる。2 分子間に働く相互作用が適度な強さを持てば、両分子が隣接した構造が引き合って直鎖のよう

につながり、図 7 に示すようなゲルに近い状態になっている可能性がある。今後、2 種分子の空間分布が観測できるよう試料と実験系を工夫して、動的性質のメカニズムを明らかにする予定である。

【参考文献】

- [1] Shin-ya Sugisawa and Yuka Tabe, *Soft Matter* 12, 3103 (2016).
- [2] 近藤 怜, 2025 年度修士論文.

講演・発表

新倉 征, 興野菜摘, 多辺由佳 “コレステリック液晶滴のLehmann回転:ゲル化による効果” 2025年度 日本液晶学会討論会, 京都, 9月10-12日, 2025年
伊賀大貴, 多辺由佳 “トラン型液晶の混合による誘起相の発現とその発光特性” 2025年度 日本液晶学会討論会, 京都, 9月10-12日, 2025年