

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2015

課題番号：24740288

研究課題名(和文) レイヤー構造を持った液晶の自己拡散メカニズムの解明

研究課題名(英文) Self-diffusion in liquid crystal with layered structure

研究代表者

石井 陽子 (Ishii, Yoko)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80609793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：レイヤー構造を持つ液晶相には大きく分けて2種類存在し、一つは水と界面活性剤の混合系から成るラメラ相で、もう一つは棒状低分子単成分系からなるスメクチック相である。この様なレイヤー構造を持つ液晶では層法線方向と層面内の方向において拡散係数が大きく異なることが知られているが、その異方性はラメラ相とスメクチック相において一桁以上の異なることが知られている。本研究では、液晶層間の異種分子の存在が層法線方向の拡散係数に及ぼす影響を調べる事を目的に、低分子単成分系にアルカンを混合した膨潤スメクチック相の自己拡散係数の測定を行った。結果、層間のアルカン分子の存在は層法線方向の拡散を疎外することがわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the effect of existence of alkane layers to smectic liquid crystals diffusion, we measured anisotropic diffusion coefficients of swollen smectic liquid crystal phase. The results show that the existences of alkane layer disturb the diffusion of layer normal direction. But the existence of alkane layer not much affect to the interlayer diffusion.

研究分野：液晶物性

キーワード：スメクチック液晶 膨潤スメクチック相 自己拡散係数 強制レイリー散乱法

1. 研究開始当初の背景

レイヤー構造を持つ液晶相では、その異方性から、液晶分子の自己拡散係数には、レイヤー面内での拡散 $D_{//}$ とレイヤーに対して垂直方向に起こる拡散 D_{\perp} の2種類が現れる。その拡散係数の異方性は $D_{//} / D_{\perp}$ という指標で評価されるが、この値は液晶種によって大きく異なることが知られている。大まかに2種類ある液晶種のうち、一つは棒状低分子単成分から成るスメクチック相 (S 相) で、もう一つは界面活性剤と水の混合系で得られる、界面活性剤の二分子膜と水のサンドイッチ構造から成るラメラ相 (L 相) である。S 相の拡散係数の異方性は、構成する液晶種に依存するが、典型的にはL相の拡散係数の異方性より1ケタ以上大きいことが報告されている。また、S相では、レイヤー面内の拡散が、垂直方向の拡散より小さくなることも多く、一般的な1次元の固体、2次元の液体の描像に一致しないことも知られている。L相では水レイヤーの存在が界面活性剤分子のレイヤーを越えた移動の妨げになっていることが推察されるが、この水レイヤーの有無による拡散係数の変化の比較を行った研究例はなく、何が拡散メカニズムに決定的な違いを生むかはいまだ解明されていない。そこで、本研究では当研究室で発見した、単成分でS相を持つ液晶にアルカンを混合して得られるレイヤー間にアルカンが局在した膨潤スメクチック相を用いて、レイヤー間の非液晶物質の存在が拡散係数に与える影響を検証する。

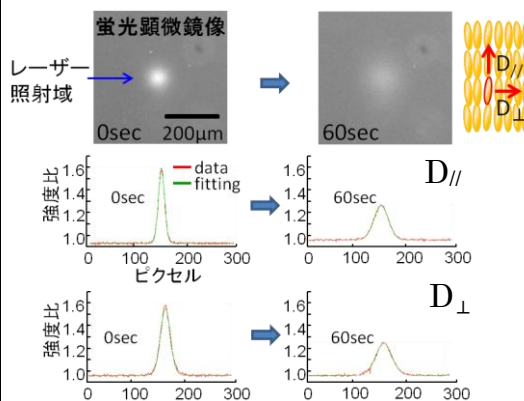
2. 研究の目的

単成分でレイヤー構造を持つ液晶相の拡散係数の異方性に対する液晶レイヤー間の非液晶物質や液晶の配向状態の影響を解明する。液晶の自己拡散では単成分レイヤーの液晶と、異種のレイヤーが重なった構造を持つ2成分レイヤーの液晶の拡散係数には大きな隔たりがある。この拡散のメカニズムの違いを理解すべく、単成分液晶にアルカンを混合して2成分レイヤーとなる試料を用いて、レイヤー間の非液晶物質の拡散に及ぼす効果を理解する。さらに、その非液晶レイヤーの高分子化の拡散への影響や、液晶分子の配向の影響も調べる事で、液晶秩序と拡散の関係を体系的に理解したい。

3. 研究の方法

一般的に自己拡散係数の測定は困難である。なぜなら通常はNMRなどの大型機器を用いて、さらに重水素化した試料を合成する必要があるためである。一方で、本研究では、目で見て分かる情報として観測できる分子の移動から拡散係数の測定を行う。これは、最近当研究室で発見された、UVレーザーの照射による液晶分子自身の発光現象を用いることで可能となる。この測定法をUV励起法と呼ぶ。レーザー照射による液晶の発光は典

型的な液晶の基本骨格であるビフェニル構造に由来するため、当研究室で発案したUV励起法では様々な液晶種での拡散係数測定が可能となり、汎用性が格段に向上する。具体的には、液晶にUVレーザーを一定時間照射し、その後、蛍光顕微鏡で観察すると、レーザー照射域の発光が強くなる。この発光域の経時変化をフィッティングする事で拡散係数を求める事が出来る。x軸とy軸方向の拡散を解析すると、 $D_{//}$ と D_{\perp} が同時かつ独立に得られる。



当研究室で発見した液晶自身の発光現象で、拡散係数の測定が可能 (UV励起法)。

また、膨潤によって発光が弱くなるなどの問題が生じた際には液晶分子の自己拡散係数ではなく、混合した蛍光分子の拡散係数測定を行う計画である。この場合には自己拡散の測定ではなくなるが、膨潤レイヤーの有無や流動性の影響を推測するには十分である。

レイヤー秩序を持つ液晶での分子の拡散ダイナミクスを理解するために、拡散に対する溶媒の効果や分子の傾きの影響を以下の手法で検証する事を考案した。その具体的な案は以下の通りである。

- (1) 単成分液晶とアルカンの混合で得られる膨潤S相を用いて、液晶レイヤーに介入したアルカンレイヤーの液晶分子の自己拡散へ及ぼす影響を調べる。
- (2) 高分子モノマーと単成分液晶の混合で得られる膨潤S相の、高分子化前後の自己拡散係数の変化から膨潤レイヤーの流動性と液晶の拡散係数の関係を調べる。
- (3) 温度や電場で液晶分子の傾きを制御して拡散測定を行い、分子の配向変化と拡散の関係を解明する。
- (4) UV励起法の励起光であるUVレーザーを、干渉によって照射範囲を狭め、拡散スケールの変化による拡散係数の変化を測定し、液晶の構造欠陥の影響を解明する。

4. 研究成果

(1) 膨潤の確認: X線回折測定

まず液晶とアルカンの混合によって膨潤スメクチック相が発現する事を確認するために、液晶に P608、アルカンに n-テトラデカ

ンを用いてスメクチック層間隔を測定する。純粋な P608 (0 wt%) およびこれに n-テトラデカン を 6 wt%を加えたもの (6 wt%) について、X 線回折測定により得られた層間隔の温度依存性を図 1 に示す。なお測定には bruker 社製 D8 DISCOVERX 線回折装置を用いた。

まず、0 wt%では 2.7 nm 前後であった層間隔が、6 wt%では 3.0 nm まで約 11%広がっていることが分かる。P608 の密度はおおよそ 1 g/cm³、n-テトラデカン の密度はおおよそ 0.8 g/cm³ であるから、6 wt%は体積分率に直せば 7.4 vol%である。11%の膨張は 7.4vol%に比べやや大きな値を取るが、この結果から、混合した n-テトラデカンが元のスメクチック層面内でなく、層と層の間に局在していると判断できる。つまり、この混合試料において膨潤スメクチック相となっていると考えられる。ただ、6wt%試料の 40°C以上の結果では、層間隔の減少が観察され、これはこの領域では限界膨潤状態のスメクチックと溶媒過多のネマチックとの 2 相共存状態になっていると考えられる。

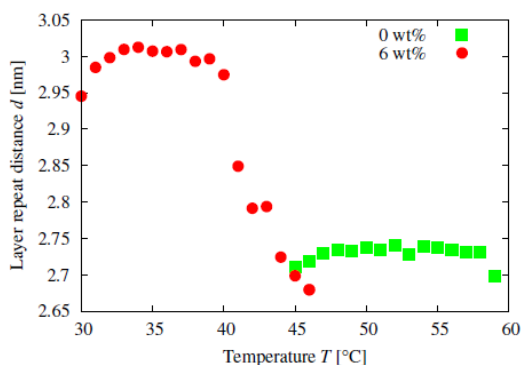


図 1. スメクチック層間隔の温度依存性、P608 単体とテトラデカン 6wt%混合試料

(2) 拡散係数に対する膨潤の効果

研究の発案時には、拡散係数の測定は UV 励起法を用いた、液晶分子自身の自己拡散係数の測定を行う計画であったが、実際に、P608 と n-テトラデカンの系に用いると、弱い UV の照射では液晶が蛍光せず、また強い UV の照射では照射域が液体相へと相転移してしまう事がわかった。この事は発案時から懸念されていた問題であったため、予定していた通りに強制レイリー散乱法を用いた、膨潤スメクチック相内での蛍光分子の拡散係数の測定を行うことにした。

蛍光分子として用いるものは光異性化を起こすアゾ色素である。この方法によって測定された拡散係数はあくまでトレーサー (アゾ色素) の拡散係数であり、系の自己拡散係数ではない。しかしトレーサーの濃度がごく少量であり、さらに本研究の場合トレーサーであるメチルレッドと液晶分子とが同程度の大きさで形状も似ていることから、系の物

性を十分に反映した値が得られることが期待される。

① 拡散係数の測定

まず、強制レイリー法を用いた測定のため、レーザー光を 2 本交差させて干渉縞を試料に照射するための装置を組み立てた。試料は P608 にトレーサーとしてメチルレッドを 0.2 wt%混合したものと、P-608 に n-テトラデカンを 7 wt%混合したものにトレーサーとしてメチルレッドを 0.2 wt%混合したものを用いた。これを EHC 社製評価用セル (水平配向反平行ラビング、セル厚 25 μm) に封入した。また、このセルは温度調節機能を持たせた自作のアルミ製サンプルホルダーにセットした。励起光としての干渉光を照射したのちに観測される測定光としての傾向のプロファイルの測定及びフィッティングによって得られた、各試料での拡散係数の温度依存性を図 2, 3 に示す。以下の様に、膨潤スメクチック相における異方的な拡散係数を定量的に測定する事に成功した。

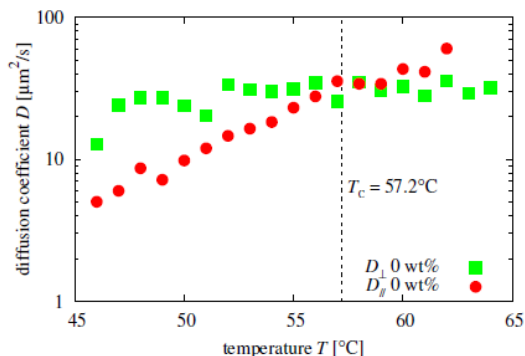


図 2. 液晶単体での拡散係数 D_{\perp} と $D_{//}$ の温度依存性

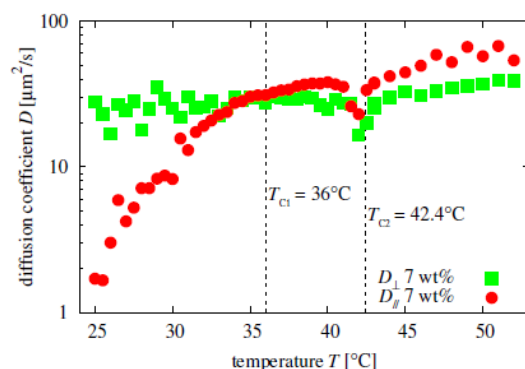


図 3. 膨潤スメクチック相 (7 wt%) での拡散係数 D_{\perp} と $D_{//}$ の温度依存性

② 相転移温度の測定

図 1 からわかる通り、純粋なスメクチックの試料と膨潤スメクチックでは相転移温度が変化する。そこで、拡散係数の比較の差異には相転移温度を基準にして比較する必

要が生じる。そのために、まず、作成した試料の相転移温度を偏光顕微鏡もちいた組織観察によって行った。観察の結果、0 wt%ではSmA - N 転移温度が $T_{C2} = 57.2 \text{ }^\circ\text{C}$ であることが分かった。また、7wt%については $42.4 \text{ }^\circ\text{C}$ で SmA - N 転移のようなものが見られたが、2相共存状態は明確に確認できなかった。しかし、図1においてもわかる通り、膨潤スメクチック相では膨潤限界の温度と系全体がネマチック相になる2つの特徴的な温度が存在する事がわかる。この事から純粋なスメクチック相と比較するために適した相転移温度を膨潤限界温度であるとして、ここでは $T_{C1} = 36^\circ\text{C}$ を採用した。得られた相転移温度を用いて規格化した拡散係数の温度依存性を図4, 5に示す。

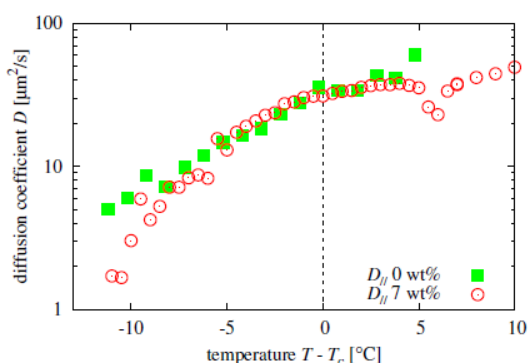


図4. 液晶単体と膨潤スメクチック相での $D_{//}$ の温度依存性

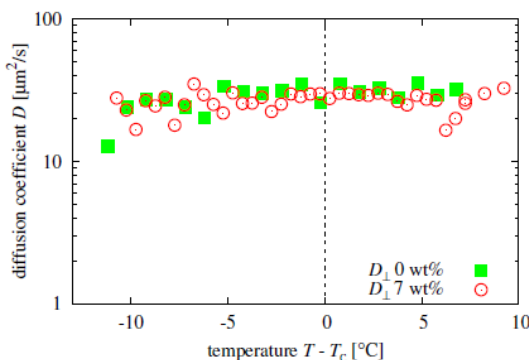


図5. 液晶単体と膨潤スメクチック相での D_{\perp} の温度依存性

サーモトロピック液晶の N - Sm 相転移は 2 次転移であり、転移点近傍における層構造の秩序度は、ゼロから連続的に増大する。よって秩序度が十分大きい低温側で 7 wt%の方が $D_{//}$ が小さいことから、膨潤スメクチック相においては層間に局在したアルカンが分子の運動を阻害していることが示された。そもそもスメクチック相では分子は層法線方向に周期ポテンシャルを感じている。溶媒によって

分子の運動が阻害されているということは、溶媒の存在によって周期ポテンシャルの

障壁が高くなっていると言いかえることができる。よって膨潤によって周期ポテンシャルがどのように変わっているかを見るため、Moro らによって提案されたモデルに基づいて解析を行った結果からも、膨潤によって周期ポテンシャルが高くなっている事が示された。

以上、本研究では膨潤によって層法線方向の分子の拡散が疎外される一方、膨潤は面内の拡散にはあまり影響を及ぼさないことがわかった。また、ネマチック相から転移直後のスメクチック相では分子の揺らぎが大きく層構造はとてもぼんやりとしたものであり、温度が下がるに従って次第に層構造がくっきりとしてくるという描像を再現する結果となった。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

① 翁昂平、西山伊佐、石井陽子、高西陽一、山本潤 “膨潤スメクチック液晶中での異方的拡散” 2013 年日本液晶学会討論会、2013 年 9 月 3 日、大阪大学 (大阪府・豊中市)

[その他]

ホームページ等

<http://softmatter.scphys.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 陽子 (ISHII, Yoko)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：80609793