

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800232

研究課題名(和文) 液晶界面転移が示す新奇な熱力学的性質の研究

研究課題名(英文) Calorimetric study of an orientational transition in a nematic liquid crystal

研究代表者

佐々木 裕司 (Sasaki, Yuji)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00649741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：液晶分子の配向は接触している基板界面の影響を顕著に受ける。本研究では、温度変化に伴い、分子配向が垂直から水平配向へと移り変わるアンカリング転移と呼ばれる現象に着目し、その熱物性について研究を行った。測定は製作した高感度示差走査熱量計(DSC)によって行われた。実験の結果、転移が起こる領域においてDSCのデータ曲線に階段状の段差が現れることが分かった。また本実験系は降温と昇温の際に比較的大きな熱履歴を示す一方で、一次転移に伴う潜熱に関するピークは検出されないほど小さいことも分かった。

研究成果の概要(英文)：The orientation of nematic liquid crystals is quite sensitive to the boundary condition. In this work, we study the thermal property of an orientational transition of a nematic liquid crystal observed by a fluorinated polymer surface. A high-sensitivity differential scanning calorimetry (DSC) is used for the experiments. The obtained DSC data show a step-wise change of the heat flow curve at the transition temperature. Although a relatively large thermal hysteresis is observed, it is also found that the latent heat associated with the transition is quite small.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：液晶 熱測定 界面

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 液晶は液体と固体の中間状態の一種であり、数多くの状態(相)が存在することが知られている。液晶相転移に関する研究はこれまでも盛んに行われており、その理解も進んでいる。これに対して、最近、アンカリング転移と呼ばれる興味深い現象が報告されている。これはネマチック液晶 CCN47 を CYTOP と呼ばれるフッ素系の配向膜でスパインコートしたガラス基板に封入した際に観察される。CCN47 はおよそ 30°C から 60°C にわたる広い温度に渡ってネマチック相を発現する物質である。低温側では液晶分子は CYTOP 基板表面に対して垂直に配向するが、温度を上げていくとある温度から分子が水平へと変化する。その転移の様子は図 1 のように偏光顕微鏡によって容易に観察することが可能である。低温側、高温側どちらの状態もネマチック相であるという点で、アンカリング転移は通常の相転移と大きく異なっている。このような現象は数ある液晶の研究でもあまり報告例がなく、理解の及ばない部分が多々存在している。とりわけ、このような現象を熱測定の観点から見た例は存在していない。そのため、両者のネマチック相が熱力学的にどのように違うのかを調べることは重要な知見を与えると考えられる。

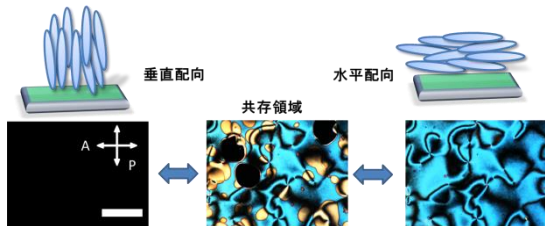


図 1 アンカリング転移の偏光顕微鏡での様子

### 2. 研究の目的

(1) 背景で述べたように、アンカリング転移では、温度の変化に伴って液晶セル内のネマチック液晶の分子配向が変化するのみである。そのため、転移前後でどちらも同じネマチック相であるが、その物理的状態が異なるかどうかについて調べることが本研究の大きな目的である。一般に、液晶相転移の場合、転移点近傍では顕著な熱異常が観察されるが、同様の現象がアンカリング転移でも見られるかどうか調べるのが重要である。またアンカリング転移はバルクの試料では観察することができず、CYTOP の界面で液晶物質を閉じ込めることが必要となってくる。そのため、測定可能な装置を開発することも必要となる。

### 3. 研究の方法

(1) 研究は半導体熱電素子である小型のペルチェ素子を用いた示差走査熱量計 (DSC) を

作成し実験を行った。熱量測定に DSC を使用した利点の一つとして転移の種類によらず測定が可能であることが挙げられる。一般に、相転移は一次転移と二次転移に分類することができるが、測定の性質上、DSC ではそのどちらの場合も検出することが可能である。従来、液晶材料の精密熱測定には交流法が使用されてきたが、こちらは潜熱の伴わない二次転移にとって極めて有効な手法である。しかし、今回はアンカリング転移が熱履歴を伴うことが顕微鏡観察などから明らかのため、DSC を使用することが効果的であると思われる。なお、アンカリング転移は界面誘起の現象であり、試料を通常の DSC に用いられる金属製の容器に封入しただけでは観察することができない。観察のために熱測定用のガラスセルを作成し、測定を行った。ここで、ガラスの熱伝導率は金属と比べて大きく劣る。そのような場合、転移が起きたとしても、検出されるピークの応答が遅れてしまう可能性が高い。そこで、本研究ではその影響を抑えるために、カバーガラスを使用している。またセルとセンサーの面積をほぼ同じにすることで、熱の流れが一次元的になるように工夫を施した。実験では熱浴全体を一定の走査速度で温度変化させその様子を観察した。

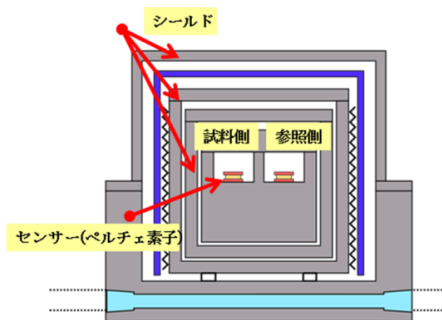


図 2 装置の概略図

(2) さらに作成した装置の構造について簡単に述べる。図 2 には装置の概略図が示されている。示差走査熱量測定では二つの熱電センサーの上に測定したい試料セルおよび容器だけの参照用セルをのせる。ここで熱浴の温度を時間に対してある一定の割合で上昇または下降させると、熱浴との熱平衡条件を保つために試料に熱流が発生する。特に、容器に試料が含まれているとき、試料に応じた熱量が吸収または放出される。それは試料の熱容量と関係づけられるため、試料側と参照側の温度差を熱電素子のゼーベック効果を用いて測定することが DSC の原理である。本研究で使用した装置では、周囲をアルミ製の容器で覆い、中心におかれた熱浴の温度のばらつきを抑える努力がなされている。これは熱浴の温度の揺らぎは、熱電センサーの検出電圧にノイズとして関係してくるからである。一番外側のシールドは温度一定の水を流すことによって、外部の温度変化の影響を防

ぐ役割を果たしている。

中心部の熱電センサーには半導体素子であるペルチェ素子を使用している。素子内部の元素のゼーベック係数の大きさだけでなく、それらがたくさん集まった構造によって、小さい面積でも比較的大きな電圧差を取り出すことができる。これにより試料が微量である場合や、熱浴の走査速度が遅い場合でも転移の際の試料の熱的な変化をとらえることができる。

#### 4. 研究成果

(1) 本研究では装置の改良を行うこと、およびその装置を活用することも目的に含まれる。そこで相転移に関する研究も行った。反強誘電性液晶は様々な副次相があり、さらにそれらの相転移は一次転移から二次転移まで存在するため装置の使用に非常に適した題材である。まず、素子として高感度なものを選択し、さらに配線などに工夫などを行った結果、ノイズを 10nW 以下に抑えることが可能であることが分かった。また、DSC 測定に加え、交流法の結果との比較を行うことでより詳しいデータの解釈が可能であることを示した。実験では周波数を変化させて交流法 DSC の結果を比較が行われるが、DSC の測定は交流法の周波数が非常に長い状況に対応する。相転移に伴う熱的なダイナミクスを調べることが可能であることを示した。

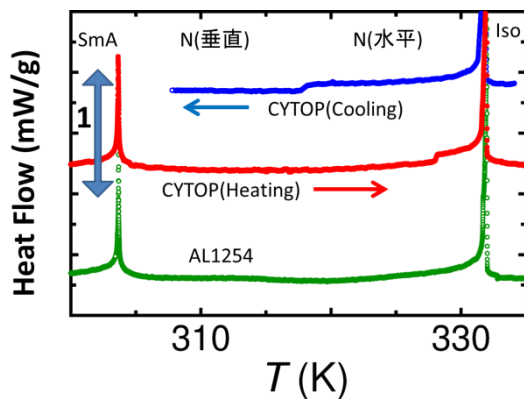


図 3 DSC での昇温・降温の様子

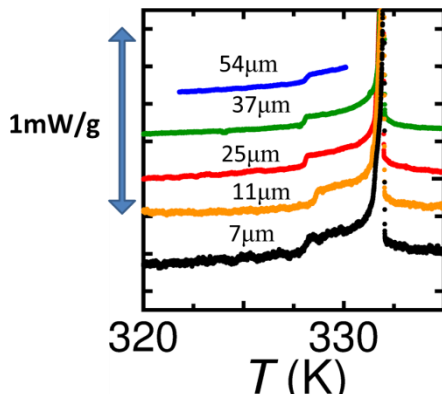


図 4 試料の厚みに対するデータの変化

(2) 続いてアンカリング転移の研究結果について述べる。図 3 は試料の厚さが 25  $\mu\text{m}$  のセルについて降温、昇温測定した場合のデータである。アンカリング転移の部分で DSC の曲線に段差が現れていることが観察された。降温と昇温時でそれぞれ段差の位置が違ってくることから、大きな熱履歴が観察されていることが分かる。また、確認のために CYTOP 以外の一般的な水平配向膜を用いた場合、同様のガラスセルに試料を閉じ込めた状態でもネマチック相で特に DSC 曲線に段差は見られない。したがって、観察された段差はアンカリング転移によって分子の配向が変化したこと起因していることがわかる。さらに 10 K 程度の明瞭な一次転移の熱履歴があるにも関わらず、潜熱の存在を示す鋭いピークは観察されなかった。さらに、セル厚を変化させた実験も行った。即ち、セルが液晶に接触する部分の表面積は変化させていない。したがって、DSC で観察されている段差は、液晶物質の体積に比例するような振る舞いとなっていることがわかる。段差が純粋に界面の大きさに対応しているとするならば、それは質量で規格化した際に小さくなる必要がある。これらを踏まえると、アンカリング転移後の高温側のネマチック相と低温側ではバルクの性質が異なっている可能性が高い。しかしながら、その一方で、DSC では試料の熱伝導率の変化も含まれている可能性がある。この段差が厳密に熱容量にのみ起因するかどうかについては更なる検討が必要であり、今後の課題である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① C. C. Huang, S. Wang, L. Pan, Z. Q. Liu, B. K. McCoy, Y. Sasaki, K. Ema, P. Barois, and R. Pindak  
“Liquid crystal mesophases beyond commensurate four-layer periodicity”  
Liquid Crystals Reviews, 査読有,  
3, 58–78 (2015)
- ② S. Aya, Y. Sasaki, D. Pocięcha, F. Araoka, E. Górecka, K. Ema, I. Mušević, H. Orihara, K. Ishikawa, and H. Takezoe  
“Stepwise heat-capacity change at an orientation transition in liquid crystals”  
Phys. Rev. E, 査読有, 89, 022512 (2014)
- ③ K. Aihara, Y. Sasaki, and K. Ema,  
“High-resolution calorimetric study of critical behaviour at the

smectic-C\*-smectic-C\* $\alpha$  phase transition”  
Liq. Cryst., 査読有, 40, 1373-1376 (2013)

- ④ 佐々木裕司, 相原賢治, 八尾晴彦, 江間健司  
“高感度DSCのサーモトロピック液晶材料研究への応用”  
熱測定, 査読有, 40(2), 71-77 (2013)

[学会発表] (計 4件)

- ① K. Aihara, K. Ema, H. Hoshikawa, Y. Sasaki, H. Orihara  
“Dynamic Heat Capacity Measurements of Antiferroelectric Liquid Crystals”  
14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 2013年9月1日-9月6日, Magdeburg, Germany
- ② S. Aya, Y. Sasaki, D. Pocięcha, F. Araoka, E. Gorecka, K. Ema, K. Ishikawa and H. Takezoe  
“Unique Thermal Behaviors in an Orientational Structural Transition (ATr) in a Liquid Crystal”  
The 5th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 横浜情報文化センター, 横浜市, 2013年10月27日-10月29日
- ③ 佐々木裕司, 星川光, 折原宏, 謝曉晨, 竹添秀男  
“界面起転移の熱測定”  
日本液晶学会討論会, 2013年10月31日-11月2日, 大阪大学 豊中キャンパス, 大阪市
- ④ 佐々木裕司, 星川光, 折原宏, 謝曉晨, 竹添秀男  
“液晶アンカリング転移の熱測定”  
熱測定討論会, 2013年10月31日-11月2日, 千葉工業大学 津田沼キャンパス, 習志野市

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 裕司 (SASAKI, Yuji)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：00649741

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：