

液晶秩序のナノ組織化による高速電気光学効果の発現

菊池 裕嗣

(九州大学大学院工学研究院・応用化学部門)

1. 研究のねらい

液晶相には多種多様な状態が存在し、分子構造や温度などに応じて極めて特異な性質を示す場合がある。しかし、そのような性質が観測される温度域は一般に狭く、それを実用技術へ応用することは困難視されていた。ネマチック液晶のネマチック相-等方相転移温度近傍では、巨視的には等方相であるが微視的にはネマチック秩序を有する状態が現れる。この状態で異常に大きな電気複屈折効果(Kerr効果)が発現し、高速電気光学デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、その状態が現れるのはネマチック相-等方相転移温度直上の1~2 K程度である。また、ブルー相と呼ばれる液晶相では、可視光の波長オーダーの三次元格子構造が形成され、三次元フォトリックバンド(ストップバンド)を示す。しかしながら、ブルー相は、一般にコレステリック相と等方相の間のわずか1 Kの温度範囲でしか出現しない。本研究では、液晶中に高分子を導入することにより液晶のナノ組織構造や熱力学的バランスを制御し、上記の不安定な状態を幅広い温度範囲で安定に発現させることを検討した。

2. 研究成果と考察

(1) 高分子によるネマチック秩序のナノ組織化と高速電気光学応答

液晶中に高分子ネットワークを均一に形成させるため、液晶と類似の置換基をもつアクリル酸エステルモノマーを液晶中に分散させ光重合を行った。液晶としてシアノビフェニル系ネマチック液晶7OCB、ネットワークを形成させるためのモノマーとしてシアノビフェニル基を置換基として有するアクリル酸エステル(6CBA)、およびシアノフェニル基を有するアクリル酸エステル(6CPA)を使用した。6CBAは、モノマー及びポリマー状態において液晶性を示す。一方、6CPAは、モノマー及びポリマーのいずれの状態においても液晶性を示さない。ネットワークを架橋させるため適量のジアクリル酸エステルモノマーも加えた。6CBA系ネットワークを導入した試料では7OCBより僅かに大きなKerr係数を示したが、6CPA系試料では逆に減少した。この違いは、6CBAが7OCBのネマチック的短距離秩序構造を安定化する働きを持つのに対し、6CPAは逆に乱す方に作用していることを示唆する。Kerr係数の温度依存性はLandau-de Gennes理論に適用できることから秩序構造の形成が転移の前駆現象として現れていることが示された。Kerr効果に基づく電気光学応答は、いずれの試料においても10 μ 秒前後であり、ネマチック状態における一般の液晶の応答(10ミリ秒)より遙かに高速応答が観測された。液晶中の高分子の分散性、架橋密度を最適化すれば、さらに優れた特性が幅広い温度域で実現できると思われる。

一般に、液晶の秩序領域の大きさを表す相関長は温度の増加と共に減少する。高分子ネットワークで包囲された液晶において、高分子ネットワークの網目サイズが温度と共に増大し液晶の相関長の減少を補償することができれば、(高分子ネットワーク/液晶)複合系における異常カー効果の発現温度範囲を拡大できることが期待できる。水素結合は、加熱により解離することが知られている。そこで、高分子ネットワークの架橋点の一部を水素結合で置き換え、カー係数の温度依存性を検討した。その結果、Kerr係数は、7OCB単独のカー係数($1.2 \times 10^{-10} \text{ mV}^{-2}$)の二倍程度、大きなカー係数を示す代表例として知られているニトロベンゼンの100倍以上の大きさを示した。この印加電界に対する特異な応答挙動は、ネットワークにアクリル酸ユニットを導入することで初めて観測されたことから、アクリル酸ユニット同士の高分子鎖間の水素結合が重要な役割を果たしていると考えられる。

(2) 高分子による液晶ブルー相の安定化と高機能化

ネマチック低分子液晶にキラルドーパントを混合させることにより分子配列にらせん構造が誘起され、コレステリック相が形成される。キラルドーパントの濃度によりらせん構造のピッチ長を適切な大きさに調整するとコレステリック相と等方相の間の約1Kの温度範囲にブルー相が確認された。ブルー相は可視光の波長オーダーの3次元周期構造を有する液晶として知られている。ブルー相は、光変調素子やチューナブルフォトリック結晶としての応用が期待できるが、そのためには発現温度の狭さ

を解決する必要がある。ブルー相を示す低分子液晶試料にアクリル酸エステルモノマーとジアクリル酸エステルモノマーを6~7mol%添加して、ブルー相を保持しながら光重合を行ったところ、図1に示すようにブルー相の温度範囲が低温領域に大きく広がった。このように添加されたモノマーの重合によって温度範囲が拡大されたブルー相を高分子安定化ブルー相と呼ぶことにする。高分子安定化ブルー相は光学的に等方性であるが電界を印加すると複屈折が誘起された。その立ち下がり応答時間の温度依存性を図2に示す。高温ほどまた高分子の分率が増加するほど、立ち下がり応答時間は短くなった。ブルー相はキラル分子によるねじれ力と分子配列が連続につながる空間トポロジーの「競合」の結果生ずるとされ、フラストレート相の一種として分類される。液晶には、ブルー相以外にもフラストレート相が多数存在し、独特の特徴を有している。本研究で見出された高分子安定化効果は、「競合」のバランスを大きく変えたことによると推察されるが、このメカニズムが他のフラストレート相に適用できれば、新規な機能性物質の創出につながると期待される。

3. 主な論文

1. H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, "Polymer-stabilized Liquid Crystal Blue Phases", *Nature Materials*, Vol. 1, pp. 64-68(2002).
2. 菊池裕嗣、阿部 洋、入江博文、梶山千里, "(高分子/液晶) 複合系におけるナノ構造の制御と高速電気光学効果", *高分子論文集*, Vol. 59, pp. 602-607(2002).
3. H. Abe, H. Kikuchi, T. Kajiyama, K. Hanabusa, T. Kato, "Morphological Studies of a (Self-assembling Oil Gelator/Liquid Crystal) Composite System", *Liquid Crystals*, Vol. 29, pp. 1503-1508 (2002).
4. H. Abe, H. Kikuchi, K. Hanabusa, T. Kato, T. Kajiyama, "Improvement of Light Switching Contrast of Liquid Crystalline Composite Gel by Adding Polar Organic Solvent", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 399, pp.43-52(2003)
5. H. Abe, H. Kikuchi, K. Hanabusa, T. Kato, T. Kajiyama, "Morphology Control of Liquid Crystalline Composite Gels Based on Molecular Self-Assembling Kinetics", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 399, pp. 1-15(2003)
6. H. Abe, H. Kikuchi, K. Hanabusa, T. Kato, T. Kajiyama, "Morphology control of liquid crystalline composite gels based on molecular self-assembling kinetics", *Liquid Crystals*, Vol. 30(2003) in press

4. その他

総説 菊池裕嗣、梶山千里、「三次元周期構造を有する液晶ソフトマテリアル」
 オレオサイエンス 第3巻第6号295-300(2003)
 招待講演 国内1件、海外1件

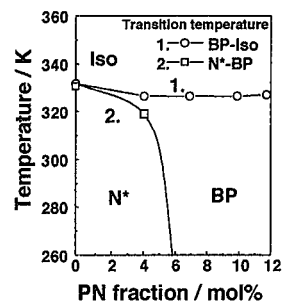


Figure 1 Phase diagram of polymer-stabilized blue phases, polymer network(PN) fraction dependence of phase transition temperature.

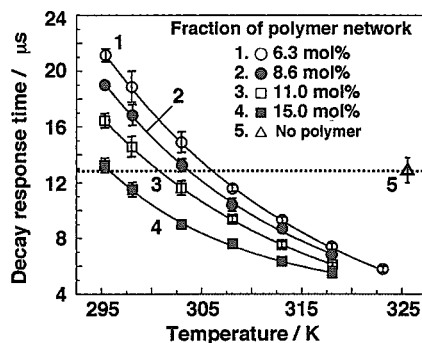


Figure 2 Temperature dependence of decay time for electro-optical response of polymer-stabilized blue phases