

液晶材料の新奇界面現象の解明へ向けた 精密熱分析手法の開発

佐々木 裕司*

High-Resolution Calorimetry for an Orientational Transition in a Nematic Liquid Crystal Induced by Surface

Yuji Sasaki*

Nematic liquid crystals (NLCs) are orientationally ordered liquids exhibited by elongated organic molecules. The alignment of the NLC molecules is quite sensitive to the contacting surfaces. Here a surface-induced orientational transition of an NLC was studied using a high-resolution differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the DSC curve shows a stepwise change at the transition, indicating the disordering of the system. On the other hand, the latent heat is negligible regardless of the distinct first-order nature of the transition that accompanies a large thermal hysteresis.

1. はじめに

液体と結晶との中間状態の一つである液晶は代表的なソフトマターとして知られている。液晶材料は多様な相を示すが、それに伴う相転移(状態変化)などを調べることは液晶相の存在を確かめる上で重要である。今回扱うネマチック液晶は棒状分子から構成され、分子の長軸が一様に揃った異方性流体である。ネマチック液晶は温度、電場などの外場によってその状態を大きく変化させる。それに加え、分子と直接接触する界面もまたネマチック液晶のバルクの配向を決定する上で重要な役割を果たす。これはアンカリングと呼ばれており、界面と液晶分子の相互作用の理解は応用面とも深く関連している。

2. アンカリング転移

本研究で扱うアンカリング転移とは、界面と液晶分子の相互作用によってバルクのネマチック液晶の配向が変化する現象である。これはネマチック液晶 CCN47(メルク)をアモルファスフッ素樹脂 CYTOP(旭硝子)でコーティングした基板に閉じ込めた際に観察される(1)。バルクの CCN47 は 25K 以上の広範囲に渡ってネマチック相を示す物質である。これを室温から昇温させた場合、図1に示したように液晶分子はまずCYTOP表面に対して垂直配向をとる。さらに温度を上昇させると、ある温度で突然分子の配向が垂直から水平状態へと変化する。これは偏光顕微鏡から容易に確認することができる。

また分子配向の転移には昇温と降温過程で 10K ほどの大きな熱履歴が存在し、その共存状態を利用した応用などが考えられている。このような界面が誘起する転移というのは液晶研究の中でも非常に珍しく、現象の発見以来、様々な研究が行われている。一方で、このアンカリング転移は温度変化によって観察されるのにも関わらず、熱物性については全くの知見がない。それはアンカリング転移が二つの界面に挟まれたときのみ観察されるため、バルクの試料を扱うような従来の方法では測定ができないからである。

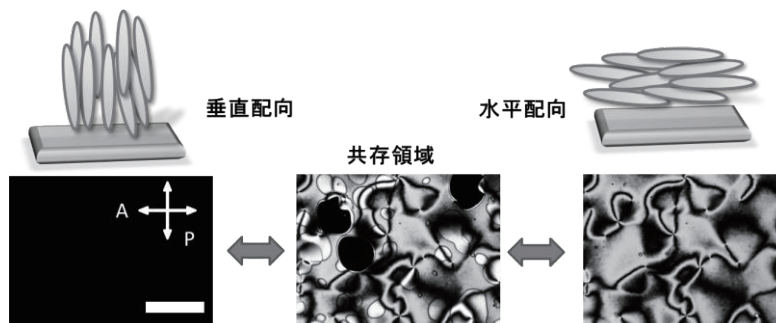


図 1. アンカリング転移の偏光顕微鏡画像(クロスニコル下). 左側は垂直配向状態、右側が水平配向状態におけるシュリーレン組織. スケールバー:500 μ m

2014年4月3日 受理

* 豊田理研スカラー (北海道大学大学院工学研究院応用物理学
部門凝縮系物理工学分野)

3. 実験結果及び考察

実験ではアンカリング転移を熱的な側面から特徴づけることを試みた。まず測定に用いるセルを製作した。上記に述べたように、アンカリング転移は界面誘起の現象でありバルクの試料では観察することができない。液晶物質はCYTOPが塗布されたガラス基板で挟まなくてはならない。しかしガラスの熱伝導性は金属のように優れていないため、通常の顕微鏡観察で用いるようなガラスセルは熱測定にはあまり望ましくない。そこで実験では100 μm 程度のカバーガラスを用いたガラスセルを作成した。ガラス表面にCYTOPをスピコートし、少量のシリカ粒子をスペーサーとして均一な厚みを確保した。セル厚は分光器を用いて評価している。測定には自作した示差走査熱量計(DSC)が用いられた。試料セルを半導体熱電センサーであるペルチェ素子の上に乗せて測定が行われる。これは熱電センサーとして広く用いられている通常の金属熱電対の代わりにペルチェ素子を使用することによって大幅に感度を上昇させようとするものである(2)。半導体熱電対をより密に組み込んだ素子の使用によって転移に伴う熱量の変化をさらに微小な値で測定することが可能である(3)。

図2には典型的な測定結果が示されている(4)。比較のためにアンカリング転移を起こさないポリイミド界面(AL1254, JSR)の場合のデータも示されている。両者に共通する304K付近のピークはスメクチック(SmA)相からネマチック相への転移、332K付近のピークはネマチック相から液体相への転移である。使用された走査速度は24mK/minである。これは十分に遅い値であり、他の相転移に伴うピークから判断しても、試料は熱平衡状態にあるとみなすことができる。CYTOP界面を用いた測定データからはアンカリング転移の場所においてDSCの曲線がほぼステップ上に変化していることが分かる。一方でアンカリング転移は10K以上の熱履歴をもつ一次転移であるが、転移に特有な潜熱のピークは検出できないほど小さいことも分かった。また図3に示したとおり、セルの厚みを変化させてその依存性について評価を行った。ここで界面の表面積はほぼ一定である。結果として、アンカリング転移に伴うDSC曲線の段差は単位質量あたりではセル厚にそれほど依存しないことが分かった。これは観察されている段差が界面のみというよりは、むしろ転移におけるバルクの配向変化によるものであると考えるのが妥当である。したがって、アンカリング転移前後ではどちらもネマチック相であるが、それぞれの状態(揺らぎなど)は完全には同じではないことが示唆される。

4. まとめ

本研究ではネマチック液晶と界面の相互作用が引き起こすアンカリング転移の熱物性を調べた。開発した示差走査熱量測定からは転移に伴うシグナルを得ることができた。また、高感度なセンサーを用いることによってより精密な測定が可能となった。一方で、現象の物理的な解釈と得られたデータの整合性という観点からさらに信頼のできる測定が必要なことも事実である。最近、別の系でもアンカリング転移が観察されたため、今後はさらに実験データを積み重ねることが必要である。

REFERENCES

- (1) S. Dhara, J. K. Kim, S. M. Jeong, R. Kogo, F. Araoka, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Phys. Rev. E 79, 060701R (2009).
- (2) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, J. Therm. Anal. Calorim. 79, 605 (2005).
- (3) K. Aihara, Y. Sasaki, K. Ema, Liq. Cryst. 40, 1373 (2013).
- (4) S. Aya, Y. Sasaki, D. Pocięcha, F. Araoka, E. Górecka, K. Ema, I. Mušević, H. Orihara, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Phys. Rev. E 89, 022512, (2014).

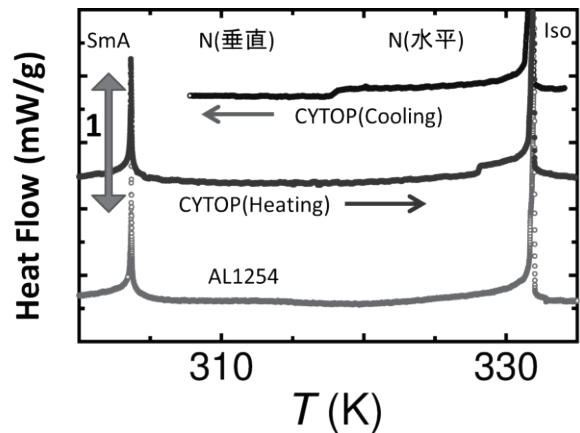


図 2. CYTOP と AL1254 界面での CCN47 の転移の様子. CYTOP を用いた場合、アンカリング転移に伴う段差が見られる。

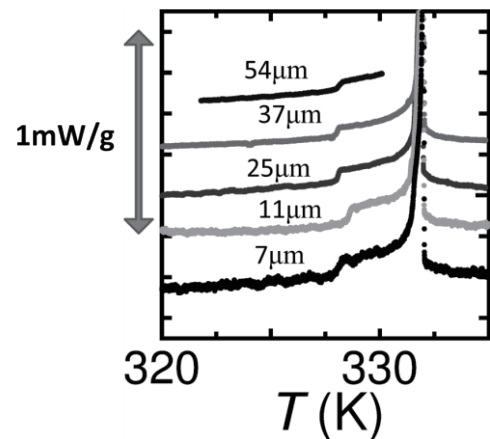


図 3. アンカリング転移におけるピークのセル厚依存性