総説

液晶の最近の進歩について

—磁氣的性質—

遠山 紘司

1. 序

液晶に関する研究が、ここ数年、急速に進んでいる。そして、国内でも、かなりの研究者を数えるようになり、種々の雑誌などに、それぞれ特徴ある優れた解説が見られる^{1)~8)}。

ここで、液晶一般について思いおこしてみよう。よく知られているように、液晶の構造には、図1で示されるように次の三種がある。一つは、ネマティック (nematic) 液晶であり、分子の重心の位置は、ランダムに分布しているが、分子の方向は、一軸的に揃っている。スメクティック (smectic) 液晶は、分子軸の方向が、一軸的に揃っていて、さらに各面内に分子の重心があるが、その面内分布は、ランダムである。最後に、コレステリック (cholesteric) 液晶は、分子軸が各々の面内では、方向を揃えているが、面間ではある角度分布をとり、配向秩序が、らせん的な配置をしているものである。また、液晶の生成過程に二つあり、一つは、サーモトロピック (thermotropic) 液晶で、固体を熱していくと、等方的液体となるが、その途中で液晶状態が出現するものである。低分子化合物により生ずる液晶は、ほとんどが、これに属する。他の一つは、固体状分子に溶媒を加えることにより、適当な濃度で液晶状態を呈するライオ

トロピック (lyotropic) 液晶である。これらの液晶状態を作りうる物質は、棒状か、平板状の有機分子がほとんどであり、現在までに約3000種の物質が見出されていると言われる。

ところで、これまで、物性研究の中心が固体論であり、等方的液体、気体であったことを思うと、境界領域である液晶が急激に研究されるに至った経過には、それなりの理由があるろう。

その一つは、応用的側面である。異方性液体とも呼ばれる液晶は、誘電率、磁化率、屈折率などに比較的大きい異方性を示すものが多く、これら液晶特有の性質を適当に組み合わせると、種々の応用の可能性が考えられる。例えば⁹⁾液晶を構成する分子は、極性基を持っているので電場を加えると分子配列は変化する。その結果は、ある種のネマティック液晶では白濁して、白色光を散乱する。この動的散乱は、表示装置などに利用される。

コレステリック液晶は、分子面内の誘電率、従って、屈折率が分子面と、それに垂直な方向で異なるため複屈折だけでなく旋光性も示す。また、散乱光の波長は、液晶のらせんピッチで決まり、このピッチは温度、電場などで微妙に変化するので、外的条件に応じて様々な虹のような美しい色を呈する。1℃程度の温度変化に際し、赤⇄青、程度の変化を示す物質が見出されている。これらは、カラーの表示装置などにうってつけであり、カラーテレビのブラウン管に液晶が用いられる日は近いと考えられる。このコレステリック液晶は、ガス吸着によっても変化することが報告されており、ガス検知にも利用出来る。一方、これまで研究対象とされてきた物質は、低分子化合物が殆どであり、それは応用的には緩和時間が短いという利点があり、さらに、試料が得やすかった事もあるろう。また、それらは、殆どが、サーモトロピック液晶であった。

第2は、生体と深い関連があることであろう。液晶は流動性があると同時に配向特性を持っているため、エネルギーや情報を選択的に伝達することが出来るので、生体と密接に関係している。例えば、人間の感覚系もコレステリック液晶と関係が密である。即ち、コレステリックのピッチが数千Åで光(可視光)の波長と、comparable orderであるため、わずかなエネルギーの変化でそのピッチを変える。また、生体膜(細胞膜等)と

図1 液晶の分子配列模型⁴⁾

Recent Advances of Liquid Crystals
—Magnetic Property—

KOHJI TOHYAMA

横浜国立大学工学部 物理学教室 助手・工博

関連のあるのは、磷脂質と水との二成分系が作るライオトロピック—スメクティック液晶であり、細胞膜の内部にある細胞質はネマティック液晶から成っている。

第3は、基礎的側面として、これまで粘弾性の性質は高分子を中心としてレオロジーで扱われてきたが、固体と液体の中間的性格を持つ液晶に対しては、その他に種々興味ある現象が見出されていることである。また、濃厚溶液としての物性論的興味からは、分子が規則的な整列をすることであろう。

液晶の研究は、これまで電氣的、光學的、熱的な方向から進められてきており、電気と相補的關係にある磁氣的な方向からは、磁気共鳴が中心であり、磁氣的な物理定数の測定は殆ど行なわれていない。それには、反磁性という測定上困難な問題があると同時に、あまり興味ある予測も立たなかったものと思われる。

ここでは、この静磁場を用いた実験結果などを述べ、さらに、液晶とその構成分子の性質をトルク測定という一方法でも進められる事を述べたい。また、対象物質として、生体と関連あるポリペプチド (polypeptide) 液晶についてだけに限った。

筆者の興味を中心に述べさせて頂くことを最初にお許し願いたい。

2. PBLGの磁場整列

Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate (PBLG) は、よく知られた合成ポリペプチドの一つで、次式の如き分子構造をしている。

n は重合度である。

このPBLGは、高分子が液晶状態をとりうる物質として、最初に、C. Robinson¹⁰⁾によって報告されたものである。この分子は、 CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 や CHCl_3 等の有機溶媒に溶かしても室温で α -helix構造をして曲り難い棒状分子として存在することは、よく知られている¹¹⁾。 α -helixの様子を図2に示す。

この分子は、ある濃度で液晶状態となりコレステリック相を形成する。また、コレステリックのpitchは、濃度により異なる。

S. Sobajima¹³⁾は、この液晶に磁界を加えると、その分子のhelix軸が磁場に平行に整列する事を溶媒のNMR

図2 右巻き α -helix¹²⁾
R: 側鎖の位置

スペクトルの観測から間接的に見出した。即ち、14キログaussの磁場中に試料を置いて、溶媒分子のプロトンの信号が時間的に変化し、doubletに分離する。このことは、PBLG分子のhelix軸が殆ど外部磁界の方向に整列した事を示している。

Y. Goら¹⁴⁾は、このPBLG液晶をガラスセルの中に入れ、9600 Gaussの磁場中で乾燥させることにより、フィルムを作成し、X線測定の結果から分子が磁界方向によく整列していることを直接的に認めた。

一方、E. Iizukaら¹⁵⁾は、液晶状態でのPBLG分子そのものの磁場配向を赤外分光光度計を用いて、光二色性の測定より確かめた。即ち、 3300 cm^{-1} 付近に現われるPBLG分子のN-H伸縮振動による吸光度に関して、磁界を加えて測定することにより方向差があることを見出した。

筆者らは、このPBLG分子の磁場整列の起因を磁気異方性エネルギーの測定から追ってみた¹⁶⁾。磁場配向膜の作成はY. Goら¹⁴⁾の方法に準じ、 CH_2Cl_2 を溶媒として、15 wt. %溶液を作成し、ガラスセルに密封した後、さらに40時間かけて溶媒を蒸発させて作った。トルク測定はzero-method法により行った。

測定結果は、図3に示される。

この配向膜から、PBLG分子の磁気異方性エネルギーを求める。配向膜に関し、配向させるために加えた磁界方向の磁化率を $\bar{\chi}_1$ 、それと垂直方向の磁化率を $\bar{\chi}_2$ 、とすると、磁化率の異方性は、 $\Delta\chi = \bar{\chi}_1 - \bar{\chi}_2$ 、で表わされる。

一方、単位質量当りの異方性エネルギー： E は次式で与えられる；

$$E = \frac{1}{2} \cdot \Delta\chi \cdot H^2 \sin^2\theta \quad (1)$$

θ は、膜作成の過程で加えた磁界の方向と測定磁界のなす角であり、 H は磁界の強さである。また、測定されるトルク： L は、

$$L = -\frac{\partial E}{\partial \theta} \quad (2)$$

で与えられる。従って、

$$L = -(\Delta\chi) \cdot H^2 \cdot \sin\theta \cos\theta \quad (3)$$

となり、磁化率の異方性 $\Delta\chi$ が求められる。図3を解析することにより、次の値が得られる；

$$\Delta\chi = 1.18 \times 10^{-8} \text{ emu/g} \quad (4)$$

次に、この試料の分子軸の分布をX線法により求めて上記の $\Delta\chi$ を用いてPBLG分子一個の磁化率の異方性を求めてみよう。

試料配向膜の外部磁界方向を垂直に立て、膜面に垂直にX線をあて diffractometer を用いて試料を回転させ、結晶の(110)面のデバイ環上のパトラローブ干渉強度を画き、回折強度分布曲線を得た。図4に示す。

分子軸は試料面内にあって、配向膜作成の過程で加える外部磁界(H)の方向から角度 θ だけ傾いているとすると、分子軸の分布は、

$$a - b \sin^2\theta - c \sin^4\theta \quad (5)$$

に比例するものとする。ここで、 a 、 b 、 c は定数である。

X線の特定面指数に対する散乱強度は、分子軸分布確率の2乗に比例するものと考えられる。従って、X線回折強度： I は、

$$I = (a - b \sin^2\theta - c \sin^4\theta)^2, \quad (6)$$

図4を用いて定数 a 、 b 、 c を求めると次のようになる。

$$a = 13.8, \quad b = 9.9, \quad c = -4.6 \quad (7)$$

一方、PBLG分子に関し、helix軸に平行及び、垂直方向の磁化率をそれぞれ $\chi_{||}$ 、 $\chi_{\perp}$ とする。helix軸の外部磁界方向成分を χ_1 、その垂直成分を χ_2 とすると、その間の関係は図5に示される。

従って、次の関係が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \chi_{||} \cos^2\theta + \chi_{\perp} \sin^2\theta \\ \chi_2 &= \chi_{||} \sin^2\theta + \chi_{\perp} \cos^2\theta \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

図3 PBLG磁場配向膜のトルク曲線

図4 PBLG配向膜のX線回折強度分布曲線

図5 分子軸分布と磁化率の関係

θ 方向を向いている分子の数は、(5)式に比例する。従って、いろいろな方向を向いている分子からの寄与を合計すると、 x_1 方向の和 $\bar{x}_1$ は次の式で表わされる；

$$\bar{x}_1 = \frac{\int_0^\pi (x_{11} \cos^3 \theta + x_{12} \sin^3 \theta) (a - b \sin^2 \theta - c \sin^4 \theta) d\theta}{\int_0^\pi (a - b \sin^2 \theta - c \sin^4 \theta) d\theta}, \quad (9)$$

$$= \frac{x_{11}(8a-2b-c) + x_{12}(8a-6b-5c)}{16a-8b-6c}, \quad (10)$$

同様に $\bar{x}_2$ を求め、その差を求めると、

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \frac{2(b+c)}{8a-4b-3c} (x_{11} - x_{12}), \quad (11)$$

(11)式に(7)を代入し、($x_{11} - x_{12}$)を求めると、

$$x_{11} - x_{12} = 7.98 (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \quad (12)$$

一方、前述のトルク測定から得られた(4)式を、(12)式に代入すると次の値が得られる。

$$x_{11} - x_{12} = 9.42 \times 10^{-8} \text{ emu/g} \quad (13)$$

3. PELG 液晶の磁性

前章において、反磁性的な異方性のあるベンゼン環を持つ PBLG を扱ってきた。しかし、このベンゼン環のみが異方性の原因なのであろうか。そこで、ベンジル基の代りにエチル基を置換した Poly- γ -ethyl-L-glutamate (PELG) の磁性を調べてみよう。

酢酸エチルを溶媒とする PELG 液晶（濃度は、約 15wt. %）を、 $1 \times 1 \times 5 \text{ cm}$ のガラスセルの中に入れ、外側からレーザー光（波長、 $6328 \text{ \AA}$ ）を当てると美しい干渉リングが観測される¹⁷⁾。そして、この試料を図6で示されるような装置の中に置き、磁場強度を徐々に増して行くと、次第に干渉リングが spot 化して来る。この様子を schematic に図7に示す。

図7(a)は、外部磁界 $H=0$ の場合で完全な円である。(b)図は、 $H < 20 \text{ kOe}$ の範囲で円が崩れ、子午線方向に寄って来るが半径は $H=0$ の場合と殆んど同じである。(c)図は、 $H > 20 \text{ kOe}$ で、さらに子午線方向に局在化が進むと同時に半径が小さくなる。この現象は液晶構造とどのような対応を示しているのであろうか。

先づ、PELG コレステリック液晶がレーザー光により、干渉リングを呈することは、コレステリックのらせんピッチがレーザー光の波長と干渉し得る程度であることを示している。そして、この干渉はX線におけると同様に、光の Bragg 反射を観測していると考えてよいだろう。

次に、磁界と共に干渉リングが spot 化して来ること（図7、b）は、コレステリック相のらせんピッチは、そのまま、らせん軸の分布が磁界に垂直方向に向くようになり、さらに磁場強度を増すと、らせん軸は磁場に

垂直に保ったまま、らせんピッチが広がる（図7、c）ことを示している。また、この干渉パターンが spot 化している状態でレーザー光を磁界と平行に当てると図7、(a)と同じリングパターンが観測出来る。このことは図8で示されるように、らせん軸（矢印の方向）が磁界に垂直な面内（即ち、 $y-z$ 面内）で均等に分布していることを示す。

以上の結果より、ベンゼン環をもたない分子 PELG からなるコレステリック液晶が磁氣的な異方性を持つことが明らかとなった。

図6 光干渉リングの磁場中測定装置

図7 干渉リングの磁場依存の図式

図8 コレステリック軸の磁場による分布の図式

次に、この PELG 液晶のトルクを測定して PELG 分子の異方性を求めてみよう^{18,19)}。

PBLG 液晶の場合、6000 Oe 以上の磁場を加えるとコレステリックよりネマティックへと相転移を起し、分子が一軸的に整列するため、配向膜が得られるが、PELG 液晶の場合、室温で約 30 kOe 以上の磁場がないと分子が一軸的に整列しない事がわかった²⁰⁾ので、実験は、コレステリック液晶溶液のまま行う。

試料をガラスセルに入れ、トルク計にセットする。そして、コレステリック構造の軸分布が平衡に達するように約 15 kOe の磁界中に、2～3 日静置する。その後、磁界を一旦切った後、磁石の方向を 45° 回転させてトルク測定のために改めて磁界を加える。すると、初めの磁界により誘起された磁気異方性により生じたトルクが観測される。この時のトルクの時間変化が図 9 に示される。

図 9 PELG 液晶溶液のトルクの時間依存性

図では、測定磁界(Hm)を五種類ほど、変えたものが示される。トルク：Lがゼロに近づくことは、コレステリックの軸が最初の平衡状態から、Hmと直角方向へと再分布することを意味する。

この測定されたトルクから PELG 分子の磁化率の異方性を求めるために、分子一個の異方性と試料溶液の異方性の関係をみてみよう。分子軸に平行方向の磁化率を $\chi_{\parallel}$ 、垂直方向のそれを $\chi_{\perp}$ とすると、コレステリック構造の軸に平行な磁化率と垂直方向のそれは、それぞれ、 $\chi_{\perp}$ 、 $(\chi_{\parallel} + \chi_{\perp})/2$ となり、また、この溶液の分子の方向を整えるために加えた外部磁界の方向に平行な磁化率と垂直なものは、それぞれ $(\chi_{\parallel} + \chi_{\perp})/2$ と、 $(\chi_{\parallel} + 3\chi_{\perp})/4$ となる。従って、この溶液の磁化率の異方性： 4χ は、

$$4\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})/4$$

となる。これは、分子の異方性の 4 分の 1 である。

一方、測定されたトルクと、上記の異方性との関係は、

(1)、(2) と (3) 式を用いて決定される。トルクは、図 9 での $t=0$ の値から読みとり、 $\theta = 45^\circ$ を代入すると、

$$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = 4\chi = (1.64 \pm 0.15) \times 10^{-8} \text{ emu/g},$$

の値が得られる。

これまでの取扱いは、コレステリック軸が図 8 中で、 $y-z$ 面内にあると考えてきたが、仮りに x 方向にも偏りがあるとすると、上記の値は真の値より小さく見積られたことになる。

以上のように、これまでの考え方からは予想されない磁気的な異方性が PELG において測定された。

そこで、磁気天秤を用いてこの分子の平均磁化率： $\bar{\chi}$ を測定してみたところ、次の値を得た。

$$\bar{\chi} = -(0.530 \pm 0.010) \times 10^{-6} \text{ emu/g},$$

これを Pascal の加算則と比較してみる。この Pascal 則とは、分子の磁化率： $\bar{\chi}$ が、その構成原子の反磁性磁化率： χ_{AT} と結合様式などで決まる補正項： λ との和、即ち、

$$\bar{\chi} = \sum \chi_{AT} + \lambda$$

で与えられる、とするもので、 χ_{AT} 、 λ は、多くの実験から経験的に得られた値である。これを用いて計算すると、

$$\bar{\chi} = -0.545 \times 10^{-6} \text{ emu/g},$$

となり、実験とよい一致を示し、特に磁化率の面からは異常性は認められない。

また、この Pascal 則を用いて、ベンゼン環のみの異方性を計算することが出来る、即ち、

$$4\chi = 4.2 \times 10^{-8} \text{ emu/g},$$

となる。

PELG 分子の異方性と、ベンゼン環より生ずる異方性の和、 $5.84 \times 10^{-8} \text{ emu/g}$ は PBLG 分子の異方性 $9.42 \times 10^{-8} \text{ emu/g}$ と比較される。この両者の差は本質的なものかどうかは、PBLG の値が Preliminary data であるから、ここで厳密に議論することは出来ない。

ここで、注目するのは、PELG 分子に磁気的な異方性があることである。PELG 分子の磁化率の異方性 4χ と、平均磁化率 $\bar{\chi}$ の比、即ち、

$$|4\chi/\bar{\chi}| \approx 3/100,$$

わずかに磁化率の 3% で、分子の ordering が生じる。

希薄な溶液においては、一個の分子の磁気的な異方性エネルギーは、その分子の熱的なゆらぎより小さいと考えられ、実験室的な磁場強度では分子配列は考えられないが、分子が多数集って規則的な整列（即ち、液晶状態）を呈すると、この集団と外部磁界との相互作用の方が熱エネルギーより大きくなり、磁場配列をすると考えられる。

それでは、どの位の分子集団になると配向するのであろうか。実験より、約 12 kOe の磁界での分子集団の磁気異方性エネルギーが、30℃での熱エネルギーより大きい、同じ程度であることより、分子集団を構成している分子数を n とすると、

$$\frac{1}{2} \Delta \chi m H^2 = \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \left\{ n \frac{M}{N_0} \right\} \geq k T,$$

となる。ここで、 m は分子集団の質量で、 M は PELG の分子量、 N_0 はアボガドロ数、 k はボルツマン定数、 H は磁界、 T は絶対温度である。すると、

$$n \geq 9 \times 10^4$$

少くとも、約 10^5 個の order の分子集団が整列することが必要である。

一方、磁気異方性エネルギーではないが、外部磁界とペプチドグループの電子系との相互作用エネルギーが、M. Honda²¹⁾により計算された。即ち、電子系と静磁場との相互作用のハミルトニアンを決定し、基底状態での波動関数を求めて、ハミルトニアン期待値を計算し、常磁性効果と反磁性効果を、外部磁界 $H = 10$ kOe として計算し、共に 10^{-8} eV の order のエネルギーであることが得られている。

この値は、筆者らの実験による平均磁化率に相当すると考えてよいであろう。従って、上記の計算の約 3% が異方性に寄与しているとすると、 10^{-10} eV の order の異方性エネルギーが得られる。これは、PELG の磁気異方性 (1.64×10^{-8} emu/g) の単位を揃えると、 10^{-10} eV となり、実験値と計算値が、かなりよい一致を示す。

これから考えられることは、特に新しい磁気的な機構により、分子が配向するのでなく、液晶状態をとり、かなり大きい分子集団を作るが故に配向するとみてよいであろう。

4. お わ り に

合成ポリペプチド液晶について磁氣的側面から述べてきた。分子一個では測定出来ないし、このような分子の単結晶がかなりの量で作られることも出来ない今日、液晶構造という特殊な分子集合をするが故に、マクロな測定から分子の異方性を測定することが出来た。これまで測定にかからなかった物理量が、この液晶を通して構成分子に関する information が得られることは、意義のあることであろう。と同時に、液晶そのものの興味として、生成過程（ある濃度、ある温度で液晶構造をとる経過）がエネルギーの面からみると、まだ未知のままであり、合成化学や物性分野の人々が協力してやらねばならぬ問題であろう。

液晶相を呈する物質に対する研究手段として、最近²²⁾

は、レーリー散乱やラマン散乱をはじめ、中性子線回折や超音波吸収等が用いられている。また、研究対象としては、これまでのサーモトロピック液晶でネマティック相のものに較べられるほど、ライオトロピック液晶と、スメクティック相のものが増加しつつある。特にスメクティック液晶については、超伝導状態との類似性や、第二音波の存在の可能性なども研究されており、最初に述べたように生体膜と密な関連があるので今後、一段と研究が盛んになるものと考えられる。

浅学菲才をも省みず駄文を並べてしまった。誤りがあったら御指摘願います。

脱稿するにあたり、液晶研究を始める手掛りを与えて下さった愛知県立芸術大学 呉 祐吉教授に厚く御礼申し上げます。また、早稲田大学 鈴木英雄教授、本学 宮田直憲教授には常に有用な御指導と御鞭撻を頂き感謝いたします。X線実験に際し、繊維高分子材料研究所 栗田様にお世話になり感謝いたします。

最後に、試料を御提供頂きました、味の素 K.K 中央研究所 森 茂郎様に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 中田一郎：日本物理学会誌，24，745 (1969)
- 2) 古畑芳男，鳥山和久，野村貞夫：固体物理，4，242, 303 (1969)
- 3) 鈴木英雄，本多満男：生物物理，10，205 (1970)
- 4) 小林謙二：物性，12，469 (1970)
- 5) 青柳利幸，鳥山和久：有機合成化学，28，309 (1970)
- 6) 岩柳茂夫，杉浦嘉彦：応用物理，40，539 (1971)
- 7) 相原正樹，稲葉文男：応用物理，41，338 (1972)
- 8) 飯塚英策：高分子，21，463 (1972)
- 9) 茂 義人：化学，27，960 (1972)
- 10) C. Robinson：Trans. Faraday Soc., 52，571 (1956)
- 11) P. Doty, J. H. Bradburg and A. M. Holtzer：J. Amer. Chem. Soc., 78，947 (1956)
- 12) 齊藤信彦：高分子物理学（裳華房），p. 388 (1967)
- 13) S. Sobajima：J. Phys. Soc. Japan, 23，1070 (1967)
- 14) Y. Go, S. Ejiri and E. Fukada：Biochim. Biophys. Acta, 175，454 (1969)
- 15) E. Iizuka and Y. Go：J. Phys. Soc. Japan, 31, 1205 (1971)
- 16) K. Tohyama and N. Miyata：to be published
- 17) N. Miyata, K. Tohyama and Y. Go：J. Phys. Soc. Japan, 33，1180 (1972)
- 18) K. Tohyama and N. Miyata：J. Phys. Soc. Japan, 34, (1973) to be published
- 19) K. Tohyama and N. Miyata：Biochim. Biophys. Acta, (1973) to be published
- 20) K. Tohyama and N. Miyata：Mol. Cryst. and Liquid Cryst., (1973) to be published
- 21) M. Honda, H. Suzuki and T. Kato：RPPPJ, 14，607 (1971)
- 22) 小林謙二：物性，15，30 (1973)

(昭和 48 年 3 月 16 受理)