資 料

(色材, 62 [11] 683-690, 1989)

高分子液晶とオーダーパラメータ (配向秩序度)

荒 木 一 男*

1. は じ め に

液晶としての化合物がこの世に見出されたのは、1888年に植物学者であるF. Reimtzterによるコレステロールの安息香酸や酢酸のエステルであった。今年で100年を経過したことになる。この100年を記念してMolecular Crystals and Liquid Crystals から特集号¹⁾が出版されている。すでによく知られているように、液晶物質は、新規高機能性材料または高性能材料の新素材として優れたものである。そしてこれらの液晶物質には、低分子から高分子までにまたがっている。液晶分子の大きな特徴は、その形状が棒状分子であることである。それ故に、構成粒子の対称性からして1次元的液体とならず2次元あるいは3次元的な液体であって、これによって異なる層状構造を形成していることである。この層状構造の形成の方法によってその呼称が異なり、層状構造がなければネマチック相であり、層状構造が存在すればスメクチック相であり、また、ねじれているならばコレステリック相である。このような分類は、G. Friedel²⁾によるもので、一般にこの分類が使用されているが、現在ではより細かな分類がなされている。ところでこのような場合においても分子配列やその分子配向が存在することには変りはない。図-1に各相での分子配列構造を模式的に示す³⁾。このように少なくとも液晶はきれいな分子配列をしていて、その配列の仕方によって物性面への影響をもたらしている。液晶の物性を議論する時、この分子配列の問題が重要な因子の一つであり諸物理的性質に異方性をもつ液晶を扱う上で重要となる。実際に実用面においては、これらの液晶素子にとって、均一で安定な分子配列構造にするために、その配向の手法が考えられてい

る。その分子配列の形式や種類を表-1に示す⁴⁾。

液晶分子は図-1で示したように必ずしも一定方向に平行に並んでいるわけではなく分子の熱運動によってかなりゆらいている。そこで液晶分子に平均的な方向を考えてこれを単位ベクトル n で示し“ディレクター”と呼ぶ。図-2にディレクター n と液晶分子の配向方向について示す。図-2で示したような分子配向した方向を角度 θ, φ で表わし、分布関数 $f(\theta, \varphi)$ を導入することによって表わすことが出来るが、角度 φ には依存せず、 θ のみの関数で表わされる。この分子配列のディレクターオーダーパラメータ (配向秩序度) はルジャンドルの多項式の第2項で

$$S_d = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

で表わされる。ここで $\langle \rangle$ は平均を意味する。よって

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle &= \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta / 4\pi = -\frac{1}{6} \left[\cos^2 \theta \right]_0^\pi \\ &= \frac{1}{3} \end{aligned}$$

となる。このことからランダムな配向の場合は $S_d=0$ となることがわかる。また分子配列が完全に平行に揃っているような時は $S_d=1$ となり、 n に対して完全に垂直であれば $S_d=-0.5$ である。このように分子配向のディレクターのオーダーパラメータ S_d は少なくとも -0.5 から 1.0 の値をとることになる。実際にこの配向秩序度を求める方法として、X-ray⁵⁾ 偏光蛍光法⁶⁾、赤外吸収二色性⁷⁾、複屈折⁸⁾、可視吸収二色性⁹⁾、ESR¹⁰⁾やNMR^{11)~14)}がある。さらに、最近、誘電緩和とスペクトルからも求められるようになった^{15)~21)}。液晶分子は、図-3に模式図²²⁾に示されるように印加電圧によって分子の配向が生ずる。すなわち S_d に変化することである。そこで本稿では、 S_d の誘電緩和とスペクトルより求める理論的背景と実測例をあげて述べる。これを述べる前に幾分高分子液晶の誘電緩和とスペクトルによって得られる情報について触れておきたい。誘電的緩和と機構について側鎖形高分子液晶を用いて表わしたものが図-4のようであ

平成 1.9.8 受理
Director Order Parameter of Liquid Crystalline Polymers
Kazuo ARAKI

* 東京理科大学理学部化学科
東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162)

Fig. 1. Schematic representation of the liquid crystalline structure
(a) Nematic (b) Smectic (c) Cholesteric

Table 1 Schematic representation of the ordered liquid crystal layer.

分子配列 の形式	ホメオトロピック (homeotropic)	ホモジニアス (homogeneous)	ティルト (tilted)	ハイブリッド (hybrid)	ツイスト (twisted)	プレーナ (planar)	フォーカル コニック (focal-conic)
分子配列 の模式図							
配向処理 基板の 組合せ	$\perp/\perp$	$\parallel/\parallel$	$\angle/\angle$	$\perp/\parallel$	$\parallel/\parallel$	$\parallel/\parallel$	$\perp/\perp$

: 基板, : 液晶分子, : ディレクタの方向, : ヘリカル軸の方向,
 $\perp$: 垂直配向処理, $\parallel$: 平行配向処理

る²³⁾。これからわかるように、記号1は、側鎖の主鎖回りの回転であり、記号2は側鎖中のいくつかの回転をとるものである。本稿で以下に述べられる緩和機構の呼称は、図-4での緩和機構を参考にして図-5に示されているようにメソゲン基の有する極性基の双極子モー

メントの電場方向に対して平行又は垂直な成分に表わした時の双極子モーメントをそれぞれ $\mu_{\parallel}$ と $\mu_{\perp}$ とする時、その運動に基づく緩和機構を δ および α 緩和とした。これらの初期の取扱いは、Maier-Soupe などによってなされた^{24)~26)}。

Fig. 2. Direction and orientational vector of liquid crystalline polymer.

2. 理論的背景^{15), 18)}と実測^{16)~20)}

2.1 間接法^{15)~17)}

双極子モーメントの自己相関関数 $M_{p,pt}(t)$ は, $\mu(0)$ $\mu(t)$ に等しくその平均は^{15), 27)}

$$\langle \mu(0)\mu(t) \rangle = \sum_{n,m} g_{n,m} \psi_{nm}(t) \quad (1)$$

Fig. 3. Schematic representation of the chain structure and the organization of chains in the different phases for a LCP.

Fig. 4. Molecular model for the different relaxation

- 1) rotation of the mesogenic group around the backbone chain.
- 2) relaxation including several processes.

と書かれる。ここで $\psi_{n,m}$ は規格化された緩和関数で式(2)のように表わされるものである。

$$\psi_{nm} = \exp(-t/\tau_{nm}) \quad (2)$$

ここで τ_{nm} は、緩和時間を表わすがその関数は複雑なもので、ポテンシャルと、回転運動に伴う回転拡散係数で表わされる。 m, n コンビネーションは, 00, 10, 01 と 11 である。一般にこの τ_{nm} の大小関係は²⁷⁾

$$\tau_{00} > \tau_{01} \geq \tau_{11} > \tau_{10} \quad (3)$$

これらの τ_{nm} にともなう運動を模式図で示せば、図-6 のようである。また g_{nm} はそれぞれの緩和モードの強

Fig. 5. Schematic representation of LCP.

度因子である。このように定義された g_{nm} と ψ_{nm} を用いて、コンビネーションによる双極子モーメントの自己相関関数はそれぞれ次のように表わされる。

$$M_{0,0}(t) = g_{00} \exp(-t/\tau_{00}) + g_{10} \exp(-t/\tau_{10}) \quad (3)$$

$$M_{1,1}(t) = M_{-1,-1}(t) = g_{01} \exp(-t/\tau_{01}) + g_{11} \exp(-t/\tau_{11}) \quad (4)$$

ここで $M_{0,0}$ は電場方向がディレクターに平行であり、 $M_{1,1}$ と $M_{-1,-1}$ はそれが垂直である場合である。ところで上の式中で g_{nm} は、 S_d と局所的にみたディレクターの軸について分子のオーダーパラメータ S で表わすことができる^{15), 21)}。

$$\left. \begin{aligned} g_{00} &= c(1+2S_d)(1+2S)\mu_{||}^2 \\ g_{10} &= c(1+2S_d)(1-S)\mu_{\perp}^2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Fig. 6. Schematic representation of the different relaxation processes.

a) τ_{00} b) τ_{10} c) τ_{01} d) τ_{11} .

$$\left. \begin{aligned} g_{01} &= 2c(1-S_d)(1-S)\mu_{//}^2 \\ g_{11} &= 2c(1-S_d)(1+S/2)\mu_{\perp}^2 \end{aligned} \right\}$$

この式(5)中の上2式が δ 緩和に相当し下2式が α -緩和に相当する。ここで c はある定数である。実際に測定される誘電強度 $\Delta\epsilon_{mn}$ は、 $g_{mn}/9kT$ に比例する量である。またランダム配向の試料では $S_d=0$ であるから式(5)は誘電強度 $\Delta\epsilon_{mn}$ で書き直せば、

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\epsilon_{00})_u &= \frac{c'}{9kT}(1+2s)\mu_{//}^2, \\ (\Delta\epsilon_{10})_u &= \frac{c}{9kT}(1-s)\mu_{\perp}^2, \\ (\Delta\epsilon_{01})_u &= \frac{2c'}{9kT}(1-s)\mu_{//}^2, \\ (\Delta\epsilon_{11})_u &= \frac{2c}{9kT}(1+s/2)\mu_{\perp}^2, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

また、完全に配向した試料では $S_d=1$ であるから、

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\epsilon_{00})_A &= \frac{c'}{3kT}(1+s)\mu_{//}^2, \\ (\Delta\epsilon_{10})_A &= \frac{c'}{3kT}(1-s)\mu_{\perp}^2 \\ (\Delta\epsilon_{01})_A &= (\Delta\epsilon_{11})_A = 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

本稿での S_d を評価するために述べて来たが以下に少し誘電緩和とスペクトルについて触れておく。上式で書かれた誘電強度 $\Delta\epsilon$ は、式(8)と関係することが知られている。すなわち、

$$\Delta\epsilon = 2\epsilon''_{\max}/\beta = (2/c_a)(a/\beta) \quad (8)$$

ここで $\epsilon''_{\max}$ は、ある特定の誘電緩和と周波数での最大誘電損失であり、 β は式(9)を満足するFuoss-Kirkwoodのパラメータである。

$a = (G/\omega)_{\max} = \epsilon''_{\max} c_a$ である。よって $\epsilon''_{\max}$ の代りにコンダクタン $(G/\omega)_{\max}$ でFuoss-Kirkwoodの式(F-K式)で表わして

$$G/\omega = a \operatorname{sech}[\beta \ln(f/f_{\max})] \quad (9)$$

と書ける。本稿で述べられるような高分子液晶(LCP)中のメソゲンに存在する成分が前に述べたように平行なものと垂直なものの2成分から成り、それぞれの誘電緩和過程は δ および α とすれば、F-K式は、

$$G/\omega = a_{\delta} \operatorname{sech}[\beta_{\delta} \ln(f/f_{\max})] + a_{\alpha} \operatorname{sech}[\beta_{\alpha} \ln(f/f_{\max})] \quad (10)$$

ここで $\omega = 2\pi f$ であり、 β は $0 < \beta \leq 1$ の範囲のものである。

今、完全に配向したLCPとランダムなもので $\Delta\epsilon$ の比を考えれば、式(6)と(7)とから

$(\Delta\epsilon_{00})_A/(\Delta\epsilon_{00})_u = (G/\omega)_{m,A}/(G/\omega)_{m,u} = 3$ であることがわかる。すなわち、LCP分子が完全にダイレクターと平行に配向しているならば、 G/ω 値は、ランダムなものの3倍となることである。 δ および α 緩和過程から

得られる $[(a/\beta)_{\delta}]$ と $[(a/\beta)_{\alpha}]$ をそれぞれ A_{δ} と A_{α} で表わして式(6),(7)から

$$r_1 = (A_{\delta} + A_{\alpha})_A / (A_{\delta} + A_{\alpha})_u = \{(1+2s) + (1-s)y\} / (1+y) \quad (11)$$

$$r_2 = (A_{\alpha})_u / (A_{\delta})_u = \{2(1-s) + 3y\} / (1+2s) \quad (12)$$

ここで $y = \mu_{//}^2 / \mu_{\perp}^2$ である。

$$r_3 = (A_{\alpha})_A / (A_{\delta})_A = (1-s)y / (1+2s) \quad (13)$$

また、試料が一部分配向したようなものについては

$$r_4 = (A_{\delta})_A / (A_{\delta})_{PA} = 3 / (1+2S_d) \quad (14)$$

ここで添字PAは部分配向を示す。

$$r_5 = (A_{\delta})_{PA} / (A_{\delta})_u = 1 + 2S_d \quad (15)$$

でもある。

このようにして式(14)又は(15)から S_d を求めることが可能である。

理論的背景から S_d の評価について実測されたLCPを用いて述べる。

実測されたLCP¹⁶⁾は次のような化学構造のものである。

ここで $n=50$,

図-6に温度43°Cにおける誘電緩和とスペクトルを示すが、a)は通常の測定である。b)とc)は印加電圧に50Vと300Vをかけたものである。この試料は、温度43°Cに、biphaseが存在するもので、(a)に見られるように低周波側の G/ω は δ -緩和によるもので、高周波側のものは、 α -緩和によるものである。(b)では試料の部分配向が見られ(c)では完全に配向した場合の誘電緩和とスペクトルが見られる。これらの実測された誘電緩和とスペクトルを式(10)に従ってシュミレーションした結果が図中に実線で書かれている。これらの値をまとめて表-2に示す。式(14)または(15)を用いて S_d 値を表-2のデータから求めてみると、0.3~0.4である。このようにして S_d の評価をすることが可能である。この方法は、上に述べたようにF-K式を満足するパラメータ β を求めることが必要条件となるが次に示す方法は、直接誘電緩和とスペクトルから得られることができる。

Table 2 Fit parameters for loss curves at 43°C shown in figure.

sample	α_δ	α_α	β_δ	β_α	A_δ	A_α	$A_\delta + A_\alpha$
unaligned	7.22	7.06	0.87	0.36	8.3	19.7	28.0
partially aligned (50 V)	12.8	4.66	0.85	0.35	15.0	13.2	28.2
aligned (300 V)	23.9	2.38	0.85	0.35	28.2	5.6	33.9

Fig. 7. The dielectric loss factor $[G/\omega]$ for different degrees of alignment at 43°C. a) unaligned sample ($V=0$), b) partially aligned sample ($V=50$) and c) fully aligned sample ($V=300$). k is a scaling factor.

2.2 直接法¹⁸⁾

電気変位と電場の関係は,

$$D = \epsilon E \quad (16)$$

ここで ϵ は、誘電率を表わす。この誘電率の平均は,

$$\langle \epsilon \rangle = \langle D \rangle / E \quad (17)$$

$$= E^{-1} \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi D(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \int f(\theta, \varphi) \sin \theta \cdot d\theta d\varphi} \quad (18)$$

ここで θ, φ は図-2 で表わせるものと対応している。

この $\langle \epsilon \rangle$ を x, y と z 軸方向に分け、かつ $S_d = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ を適用することによって

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_z \rangle &= \epsilon_{//} \langle \cos^2 \theta \rangle + \epsilon_\perp (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) \\ &= \epsilon_{//} (1 + 2S_d)/3 + \epsilon_\perp 2(1 - S_d)/3 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_x \rangle &= \langle \epsilon_y \rangle \\ &= \epsilon_{//} (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 + \epsilon_\perp (1 + \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 \\ &= \epsilon_{//} (1 - S_d)/3 + \epsilon_\perp 2(1 + S_d)/3 \end{aligned} \quad (20)$$

式(9)を用いて S_d を求めると,

$$S_d = \frac{\epsilon_z - \bar{\epsilon}}{\epsilon_{//} - \bar{\epsilon}} = \frac{(3\epsilon_z - (\epsilon_{//} + 2\epsilon_\perp))}{2(\epsilon_{//} - \epsilon_\perp)} \quad (21)$$

ここで $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{//} + 2\epsilon_\perp)/3$ である。

複素誘電率 $\epsilon_z(\omega)$ は,

$$\epsilon_z(\omega) = \epsilon'_z(\omega) - i\epsilon''_z(\omega) \quad (22)$$

と書ける。ここで ϵ' と ϵ'' は誘電率と誘電損失である。

式(21)は $\epsilon_z''(\omega)$ で表わされて、次のように書ける。

$$S_d = \frac{3\epsilon_z''(\omega) - (\epsilon_{//}''(\omega) + 2\epsilon_\perp''(\omega))}{2(\epsilon_{//}''(\omega) - \epsilon_\perp''(\omega))} \quad (23)$$

そこで、得られた理論値と実測値を比較してみる。

図-7 に 2-1 での試料と同じもので、温度 34°C での誘電緩和スペクトルを示す。(a) と (c) は完全に配向したものであるが (a) はダイレクターに平行であり、(c) は垂直なものでっていわゆる前者は、homeotropic であり後者は planarly 又は homogenous なものである。測定周波数でのそれぞれの $\epsilon_{//}''(\omega)$ と $\epsilon_\perp''$ および $\epsilon_z''(\omega)$ を求めて S_d を求めると、その平均値は -0.030 であった。そこでこの $S_d = -0.030$ を用いて $\epsilon_z''(\text{cal})/\epsilon_z''(\text{obs}) \approx 1$ であった。この方法による S_d 算出は、2.1 での、少なくとも F-K パラメータ β を求める必要はないので非常に便利である。この方法を利用して、図-8 に時間による $\epsilon_z''(\omega)$ の変化を S_d に求めた。その結果が図-9 に示されている。この試料は、時間とともに S_d は増大し 1 に近づくことがわかる。すなわち完全に homeotropic なものになることを示している。このように、印加電圧をかけることによって、LCP は、種々の配向をもつ分子配列状態になることがわかる。そのことを模式的に示したものが前に示した図-3 である。

Fig. 8. The dielectric loss factor $\epsilon_z''(\omega)$ for fully homeotropically aligned (a), unaligned (b) and fully planarly aligned (c) at 34°C.

Fig. 9. The time dependence of $\epsilon_z''(\omega)$ for LCP. in the presence of a directing electric field of 300 V/600 Hz. Curves 1-8 correspond to times of the aligning field of 0, 20, 40, 60, 80, 120 and 140 min, respectively.

3. お わ り に

液晶に関する研究は、低分子および高分子に限らず年々盛んであり、同時にその応用面も多方面にわたっている。本誌にも最近、テーマ資料に“液晶表示用二色性色素の現状と展望”と題して記載されている²⁸⁾。また、液晶に関する成書も多く現在までの文献等がよく整理されている^{4), 29)}。本稿では、著者の興味のある配向とオーダーパラメータの求める方法として誘電緩和とスペクトルを利用することを述べた。液晶物質の物性を取扱う中で非常に狭い領域のことについてであって、読者の方々のご理

Fig. 10. Values of S_d derived from the curves of Fig. 9.

解をいただければ幸いです。この方法が、すでに利用され報告されている³⁰⁾。著者は、側鎖型高分子共重合体について 2.1 と 2.2 の方法を用いて S_d の検討を行っている³¹⁾。2.1 と 2.2 の間接法と直接法としたが、これは著者が本稿で S_d について記述するために用いたものであることをお許し願いたい。

著者は、誘電緩和とスペクトルから求められる S_d について、試料として液晶物質に限らず、応用面があって、たとえば、Host/Guest での Guest 分子の運動とその配向性など検討できるものと期待している。

1. **メソゲン**：液晶を形成するための分子は、棒状で十分長くてかたいものであればよいが、多くの場合、このかたい部分鎖とフレキシブル鎖から成り立つ。このかたい部分鎖が適当な温度などの状況に応じて液晶相を形成する。このような物質をメソゲン (mesogen) と呼ぶ。これに対してフレキシブル鎖をスペーサー (spacer) と呼ぶ。

2. **Biphase**：二成分混合相をいう。本稿での場合、等方相と液晶相の混合した相のことである。

3. **homeotropic**：液晶の固体界面における配向状態が外場が存在しない時この界面に垂直配向 (homeotropic alignment) といい、平行であれば、平行配向 (planar 又は homogeneous alignment) という。外場が存在すれば、その方向に配向したものが homeotropic alignment である。

参 考 文 献

- 1) S. Kobayashi and M. M. Labes Ed.: "The 100 th Anniversary of Liquid Crystal Research", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165 (1988)
- 2) G. Friedel: Les Etats mesomorphes de la matiere, Ann Phys., 18, 273 (1922)
- 3) 立花太郎ら: "液晶" 共立出版, 1980
- 4) 松本正一: "液晶エレクトロニクス" オーム社, 1987

- 5) A. H. Windle : *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 79, 55 (1985)
- 6) L. L. Chapoy : *Macromolecules*, 12, 680 (1979)
- 7) C. Noel : *Polymer*, 25, 808 (1984)
- 8) H. Finkelmann : *J. Chem. Phys.*, 80, 163 (1983)
- 9) H. Ringsdorf : Recent Adv in Liquid Crystalline Polymers, Ed. L. L. Chapoy, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, New York (1985)
- 10) G. R. Luckhurst, M. Setaka and C. Zannoni : *Mol. Phys.*, 28, 49 (1974)
- 11) C. J. R. Counsell, J. W. Emsley, N. J. Heaton and G. R. Luckhurst : *Mol. Phys.*, 54, 847 (1985)
- 12) K. Mueller : *Makromol. Chem.*, 188, 1431 (1987)
- 13) T. Yamazaki and A. Abe : *Polymer J.*, 19, 777 (1987)
- 14) A. Abe and T. Yamazaki : *Macromolecules*, 22, 2138 (1989); *ibid.*, 22, 2145 (1989)
- 15) G. S. Attard : *Mol. Phys.*, 58, 1087 (1986)
- 16) G. S. Attard and G. Williams : *Liquid. Cryst.*, 1, 253 (1986)
- 17) K. Araki and G. S. Attard : *ibid.*, 1, 301 (1986)
- 18) G. S. Attard, K. Araki and G. Williams : *British Polym. J.*, 19, 119 (1987)
- 19) G. S. Attard, K. Araki, J. J. Moura-Ramos and G. Williams : *Liquid. Cryst.*, 3, 861 (1988)
- 20) K. Araki, G. S. Attard, A. Kozak, G. Williams, G. W. Gray, D. Lacy and G. Nestor : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2, 84, 1067 (1988)
- 21) A. Kozak, G. P. Simon and G. Williams : *Polym. Commun.*, 30, 102 (1989)
- 22) G. S. Attard and G. Williams : *Polym. Commun.*, 27, 2 (1986)
- 23) W. Haase, H. Pranoto and J. Bormuth : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, 1229 (1985)
- 24) W. Maier and A. Saupe : *Z. Naturf. (a)*, 13, 564 (1958)
- 25) W. Maier and G. Meier : *Z. Naturf. (a)*, 16, 262 (1961)
- 26) A. J. Martin, G. Meier and A. Saupe : *J. Chem. Soc. Faraday Symp.*, 5, 119 (1971)
- 27) P. L. Nordio, G. Rigatti and U. Segre : *Mol. Phys.*, 25, 129 (1973)
- 28) 詫摩啓輔 : 色材, 61, 227 (1988)
- 29) 小出直之, 坂本国輔 : “液晶ポリマー”, 高分子学会編, 共立出版, 1988
- 30) F. J. Bormuth and W. Haase : *Liquid Cryst.*, 3, 881 (1988)
- 31) K. Araki : Submitted.