

## 屈曲型分子が作る液晶の新しい科学と機能

New Science and Application in Bent-core Shaped Liquid Crystals

竹添秀男 (Hideo Takezoe)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授



### 研究の概要

屈曲型分子が形成するスメクチック液晶 (屈曲型液晶) は屈曲型分子のパッキングによる層内分極の発生と分子が層法線からかたむくことによるキラリティの発生という観点から多くの研究者の注目を集めている。本研究ではこれらに注目し、**屈曲型液晶の科学と機能を研究し、これらの分野で多くの成果を得た。**

研究分野：化学・複合化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：屈曲型液晶、極性、キラリティ、非線形光学効果、X線構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

本研究で取り上げた曲がった分子は我々の研究以前には一般には液晶には向かない分子という認識であった。しかし、実際には屈曲型液晶は液晶の分野の新しい科学の宝庫であった。1996年、我々が初めての論文発表および学会発表をして以来、堰を切ったように全世界で研究が始まった。本研究開始時期には多くのグループから多くの報告がなされつつある頃であった。

### 2. 研究の目的

屈曲型液晶の科学と機能を研究する。特に (1) 強誘電相発生のメカニズム、(2) 幾何学的原因によるキラリティと分子構造のキラリティの相関を解明する。機能としては高速スイッチング素子として魅力的なディスプレイ応用、分子配向変化を伴わない電気光学効果 (ポッケルス効果) などに注目してゆく。

### 3. 研究の方法

光第二高調波発生 (干渉法、顕微鏡、円二色性を含む) や和周波発生などの非線形光学手法、偏光 FT-IR、NMR 測定、テラヘルツ分光などのスペクトロスコピーを主な手段とする。そのためにフェムト秒レーザーをはじめとするレーザー装置を購入する。

### 4. 研究の主な成果

#### 極性

屈曲型液晶は不斉炭素を持たない分子で形成される初めての強誘電性、反強誘電性液晶である。分子の長軸と垂直方向に分極を持つ屈曲型分子が層構造を形成すると、分子のパッキングによって長軸周りの自由回転が抑制される。そのために層に平行な分極が発生する。この層内分極が隣り合う層で平行であれば強誘電性、反平行であれば反強誘電性である。このような構造は分子が層法線方向から傾いた B2 相で出現する。これまでに見出された B2 相のほとんどは反強誘電性であった。このことには隣り合う層での分子の末端鎖のステリックな相互作用が重要な役割を演じている。我々は不斉炭素を量末端に有する 2 種類の同族列液晶を合成し、**強誘電性、反強誘電性が末端鎖の炭素数の偶奇に従って変化する偶奇効果を見出した。**さらに、不斉炭素に結合したメチル基同士のステリック、双極子-双極子、ファンデアワールス相互作用を考慮した簡単な理論を構築し、いくつかの実験から理論の妥当性を証明した。

#### キラリティ

代表的なバナナ型液晶相の一つである B4 相でキラルドメインの自然分掌が生じることはすでに知られていたが、傾きによるキラリティを示す B2 相と B4 相とのキラリティの相関があるかどうかについては意見の分かれるところであった。我々は NMR を用いた実験と円偏光二色性 (CD) を用いた実験から 2 つの相のキラリティには相関があることを明らかにした。また、分掌したキラルドメイ

#### [4. 研究の主な成果 (続き)]

ンに偏りを持たせることができるかに挑戦し、3つの方法を用いて、最大でほとんど完全に一方のキラルドメインを作り出すことに成功した。

また、自然分掌する性質は屈曲した分子特有の現象であるかどうかを調べるため、さまざまな分子で同様な実験を行った結果、エステル基を持つ分子にこのような性質のあることを確認した。実際、分掌したキラルドメインの振動円偏光二色性(VCD)からエステル結合由来の吸収部分の誘起 VCD を確認した。ラセミ体分子が結晶化するときにキラル分掌を起こすことはバスターの有名な実験以来、多くの系でよく知られた現象である。その後、多くの研究者が流動相でのキラル自然分掌の研究を行っているが、屈曲型分子ならずともエステル分子でこのような現象が現れることを示したことは非常に波及効果の大きな発見である。

#### 非線形光学

バナナ型液晶の B4 相でアキラル分子であるにもかかわらず左右のキラルドメインに自然分掌する。これらのそれぞれのドメインに対して SHG-CD、エレクトロジェネレーションの測定を行い、それぞれのドメインから逆符号の SHG-CD、旋光性が観測され、磁気双極子由来の非線形光学効果の存在を明らかにした。また、B4 の 2 つの TGB-like モデルのうち、一方のモデルが正しいことを特定した。アキラルな分子系の分掌した左右の両方のドメインでこのような測定を行い、磁気双極子由来の SHG をとらえ、はっきりと左右のキラルドメインの特徴を特定したのは初めてである。

#### 構造解析

さまざまな屈曲型分子を合成し、X 線による構造解析を行った。特に X 線マイクロビームを用いた B6 相 や B1 相測定は数ミクロンの領域の X 線解析ができるという装置上のメリットを十分に生かしたものとして特筆できる。また、同じ手法を屈曲型 2 量体液晶にも応用し、さまざまなカラムナー(フラストレイテッド)構造の同定を行うことに成功した。

#### ディスプレイへの応用

極性を持つ SmA 相を用いたディスプレイを提案し、その特性を評価した。SHG の電場依存性の測定から数百個の分子が極性ドメインを形成し、それが強誘電的に電場に応答すること、それゆえに 10 マイクロ秒オーダーの高速応答を示すことを明らかにした。また、オフ状態では分子は基板に垂直に配向し、光の波長オーダーでは分子の屈曲方向はランダムであるため、直交偏光子のもとでは良い暗視野を示す。このため、コントラスト比は非常に高い。現在は実用化を目指して特性の良い分子の探索を行っている。

#### 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

我々の発見した屈曲型液晶は世界中に多くの競争相手がいる。すべての分野でトップに立つのは苦しいが、ここにあげた成果はすべて世界をリードするものであり、波及効果、インパクトは非常に高い。

#### 6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

1. "New method to study biaxiality of liquid crystals with positive dielectric anisotropy –the case of a bent-core material", K. V. Le, M. Mathew, M. Chambers, J. Harden, Q. Li, H. **Takezoe**, and A. Jakli, Phys. Rev. E **79** (2009) 030701(R)1-4.
2. "Circular-polarization-induced enantiomeric excess in an achiral bent-shaped liquid crystal", S.-W. Choi, T. Izumi, Y. Hoshino, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and **H. Takezoe**, Angew. Chem. Int. Ed. **45** (2006) 1382-1385.
3. "Intrinsic Chirality in a Bent-core Mesogen Induced by Extrinsic Chiral Structures", S. W. Choi, S. Kang, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and **H. Takezoe**, Angew. Chem. Int. Ed. **45** (2006) 6503-6506.
4. "Electric-field-induced polar biaxial order in a non-tilted smectic phase of an asymmetric bent-core liquid crystal", Y. Shimbo, E. Gorecka, D. Pochiecha, F. Araoka, M. Goto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Mieczkowski, K. Gomola and **H. Takezoe**, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 113901-1-4
5. "Appearance of a Liquid Crystalline Nematic-Isotropic Critical Point in a Mixture System of Rod- and Bent-shaped Molecules", K. Takekoshi, K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, J. Watanabe and **H. Takezoe**, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 197801-1-4.
6. "Bent-core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", **H. Takezoe** and Y. Takanishi, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 597-625.
7. "Odd-Even Behavior of Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Two Homologous Series of Bent-Core Mesogens", S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Kumazawa, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takahashi and **H. Takezoe**, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 11085-11091.
8. "Finite Enantiomeric Excess Nucleated in an Achiral Banana Mesogen by Chiral Alignment Surfaces", K. Shiromo, D. A. Sahade, T. Oda, T. Nihira, Y. Takanishi, K. Ishikawa and **H. Takezoe**, Angew. Chemie. Intn. Ed. **44** (2005) 1948-1951.
9. "Twist-Grain-Boundary Structure in the B4 Phase of a Bent-Core Molecular System Identified by Second Harmonic Generation Circular Dichroism Measurement", F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu and **H. Takezoe**, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 13780-1-4.

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/Take-Ishi/index.html>