



# 液晶の世界を探る

—— 竹添・石川研究室～有機材料工学科 ——



(左)石川 謙助教授 (右)竹添 秀男教授

氷を加熱すると水になり、さらに加熱すると水蒸気となって空気中に広がっていく。物質には固体と液体と気体の3つの状態があることは周知の事実だ。しかし、これらの状態で世界中のあらゆる物質が説明できるというほど我々の世界は単純ではない。固体でも液体でも気体でもない「液晶」というなんとも奇妙な状態がこの世には存在する。液体のようで液体でなく、結晶のようで結晶でない奇妙な液晶。パソコンや電卓など我々の身近に液晶は使われているが、その全貌は未だ解明されていない。竹添・石川研究室ではそのような不思議を解き明かすべく研究が行われている。



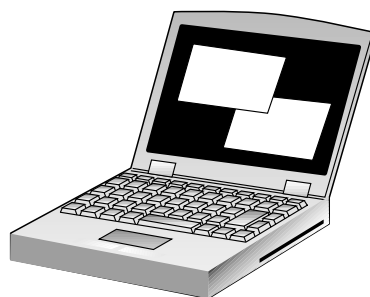
## ところで液晶って何？

液晶は我々の身近によく使われている。しかし、その液晶物質そのものをじかに見たことがあるという人はあまりいないだろう。液晶という物質のイメージはわきにくいものである。そこで、竹添先生と石川先生にお話を伺ったところ、先生方はまず液晶そのものを見せて下さった。その物質は小さなガラスのカプセルに入っていて、カルピスのような、どろっとした白い物質であった。その次に、竹添先生はそのカプセルに手をそえて暖めはじめた。すると、まるで手品のように中の物質が透明なさらりとした液体に変わってしまったのである！

液晶物質も氷が解けて水になるのと同様に、温度によって状態を変える。液晶状態の物質は流動性を持っているので液体のように見える。しかし、液晶は結晶としての性質も兼ね備えているのである。液晶状態とは固体と液体の間の第4の状態なのだ。しかし、どのような固体でも暖めれば液晶状態を経て液体になっていくというわけではない。液晶状態を取り得る物質というのは決まっている。

では、液晶状態を取り得る物質とはどのようなものだろうか。基本的には液晶物質は細長い有機分子で構成されている。細長い有機分子はすべて液晶状態を取るというわけではないが、液晶物質はたいていそのような分子で構成されている。

それでは、このような細長い有機分子が液晶状態ではどう振る舞っているのか説明していこう。



先に「液晶は結晶としての性質も持っている」と書いた。それは液晶分子の並び方が関係している。液晶状態では、細長い液晶分子は長軸の方向をそろえて平行に並んでいる。このような独特な分子配列の為に、分子の長軸方向とこれに直交する方向では、屈折率、粘性率、誘電率、磁化率、電導度などの諸物理的性質が違ふ。この性質を異方性という。これはまぎれもなく結晶のもつ性質である。しかし、液晶分子は結晶と違い、相対的な位置関係を変える事ができる。分子の向きは一

定であるが、その位置はふらふらと変わっていくのである。だから、液晶は流動性を持つ。

一般的には、固体を構成する分子ががっちり固定されていて分子の向きも相対的な位置関係も変化させる事はできない。それに対して液体は、向きも位置も変化させる事ができる。同じ様に考えていくと液晶は、向きは変化できないが位置は変化させる事ができる。というわけで、液晶状態はまさに固体と液体の中間の状態なのだ。



## 液晶物質百変化～いろいろな状態の液晶

ひと口に液晶状態といっても、分子の並び方や電気的な性質などによりいろいろな状態に分類する事ができる。これから、その分類を紹介していこう。

まず、分子の並び方の違いによる分類について説明しよう。液晶は大きく分けてネマティック液晶とスメクティック液晶という二つの状態がある。この二つ、まず外見から違ふ。ネマティック液晶は液体のようにどろっとしている（前に書いたカルピスみたいな液晶がこれ）が、スメクティック液晶は固体に近い外見を持つ。このような外見の違いは分子の並び方の違いによって生じる。もちろんどちらの液晶も分子の向きが一定であるという事では共通しているのだが、その位置関係が違ふ。ネマティック液晶の分子は位置関係に規則性はないのだが、スメクティック液晶では分子が層構造をなしている。そのため、ネマティック液晶の分子は向きを保ちつつ空間を自由に動けるのだが、スメクティック液晶の分子は平面内でし

か動けない。そのため、外見的にもスメクティック液晶の方が固体に近いというわけだ。だから、ある固体を加熱していくと、固体 スメクティック液晶 ネマティック液晶 液体、というように変化する(図1)。ただし、物質によってはどちらかの液晶状態しか取らないものもある。

次に、電気的性質による分類の説明をしていこう。この分類では強誘電性液晶とそうでない液晶とに分類することができる。誘電体という言葉はご存じであろうか？ コンデンサーの中に入れて電気容量を変化させるのに使ったりするものだ。誘電体に外から電場をかけると電位の高い方がマイナス、低い方がプラスというように誘電体内で分極が起きる。普通の誘電体なら、外からの電場を切ると普通は分極はなくなるのだが、誘電体の中には分極がそのまま残るようなものもある。その様な誘電体を強誘電体と呼ぶ。液晶もこれと同様に電場をかけると分極する。普通の液晶は外部からの電場を切ったら分極のない元の状態に戻る

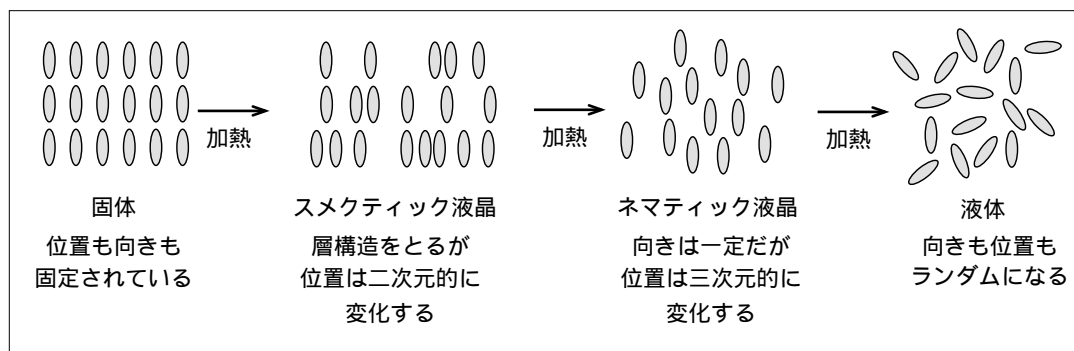


図1 変化する液晶

のだが、強誘電性液晶の場合はそのまま分極が残る。ところで、強誘電性液晶をミクロに見てみると分子はどのように並んでいるのであろうか。基本的に、強誘電性液晶では分子が向きをそろえて層構造をなしている。つまり、スメクティック状態である。そして、分子は層に対して傾いているというのが特徴である(図2 a)。なぜ強誘電性液晶は分極が消えないのかというと、分子一つ一つが極性を持っており、その極性の方向が一致しているからなのだ。それに対し、普通の液晶分子も極性は持っているのだが、その極性の方向はランダムでお互いにプラスマイナスが打ち消しあってしまい、マクロに見ると分極は現れない。二つにはそんな違いがある。

これまで大まかに液晶を分類してきた。しかし、液晶の世界とは計り知れないもので、このような分類ではとても説明する事ができないような不思議な液晶が存在する。それが、反強誘電性液晶である。この液晶の構造を確認したのは、この研究室が世界で初めてで、世界中で反響を呼んだ。反強誘電性液晶もやはり層構造をなし、分子はその層に対して傾いている。ところが、その傾き方がそれまでの液晶では考えられないようなものだった。なんと一層毎に逆向きに傾いていたのだ(図2 b)。それぞれの層について注目すると強誘電性液晶と同じで分極はあるのだが、分子の向きが逆の層と比べるとその分極の向きが逆になり、全体として分極は打ち消されている。これが反強誘電性液晶の名の由縁だ。この液晶に外部から電場をかけると分子は一定の方向を向いて、強誘電性液晶のような分子配列をとる。電場を切ると、反強誘電性液晶の状態に戻る。そこで、逆の向きに電場をかけると、今度は分子の方向が先程の場合と逆向きにそろい、分極の方向も逆になる。このように反強誘電性液晶は実に3通りもの状態を取るのだ。このような性質は実用面でも研究面でも実に画期的なものであった。

このほかにも次々と新しい性質を持った液晶が見つかっている。例えば、ネマティック状態の強誘電性液晶などである。先に書いた通り、強誘電性液晶は層構造をなしているのでスメクティック液晶であるのが普通だ。しかし、層構造を持たないネマティック液晶でも分子一つ一つの極性が大きく、さらに密度が高いなどの特定の条件があると、強誘電性液晶のように、外部から電場をかけなくても分極を持つことがあるという。この液晶は最近の竹添先生のお気に入りなのだそう。他にも、液晶分子が不斉炭素などにより不斉構造をとっていると、またおもしろい性質がいろいろと出てくる。とにかく液晶にはいろいろなものがある。それらは全て研究の対象となる。液晶の世界は本当に計り知れない。

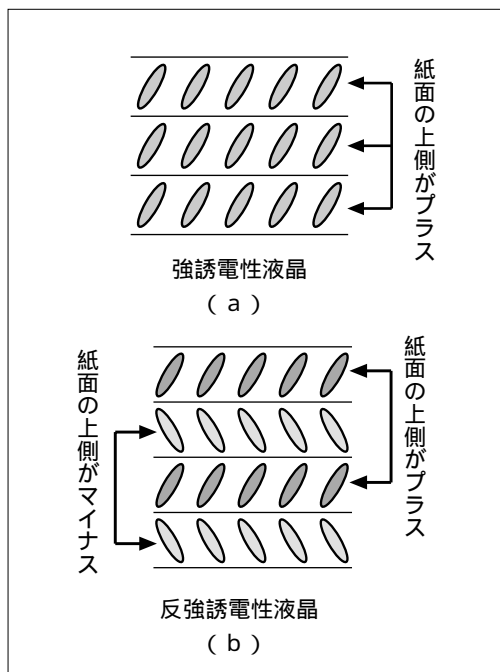


図2 強誘電性液晶と反強誘電性液晶

## 4 液晶ディスプレイの秘密

現在、一般に普及しているワープロやパソコンなどの液晶ディスプレイに使われている液晶はだいたい先ほど紹介したネマティック液晶である。これから、ディスプレイの中で液晶分子がどのよ

うな役割を果たしているのか説明していこう。

ディスプレイの中の液晶分子は、もちろん方向をそろえて並んでいる。そこに電場をかけると、分子はいっせいに別の方向を向く。この性質を利

用して文字や図形などを表示したり消したりするのである。実は、ディスプレイでは、表側の分子と裏側の分子では分子の方向がちょうど90度ずれている。そして、ディスプレイの中で液晶分子は表から裏へ連続して向きが変わっている。そのため、ここに光を通すと光の偏光が90度ずれて通過していくのである。しかし、この液晶に上下方向から電場をかけると分子はディスプレイ面に垂直な方向に立ち上がり、光を通して偏光がずれないようになる。このような性質を持つ液晶を2枚の偏光板でうまく挟めば、電場を切ると光を通し、電場をかけると光を通さないという装置が出来上がる(図3)。ドアを開けたり閉めたりするようなものだ。このようなドアを小さくたくさん敷き詰めたのが液晶ディスプレイなのである。

性能のいいディスプレイを作ろうと思ったら、まず思いつくのはドアをより小さくしてたくさん敷き詰めるといふ事だろう。そうすればきめ細かく美しい画面を作り出す事ができる。また、液晶の反応を早くし、表示のスピードを速くすることも考えられる。実は、現在のネマティック液晶のディスプレイはここが弱点なのだ。例えば、液晶テレビで野球中継を観たとき、せっかくホームランが出たのに、その打球はスピードが速いため液晶では表示が間に合わず、ボールがどこにいったか分からない、というような悲劇も起こりうる。表示の速い遅いは液晶分子の方向転換の

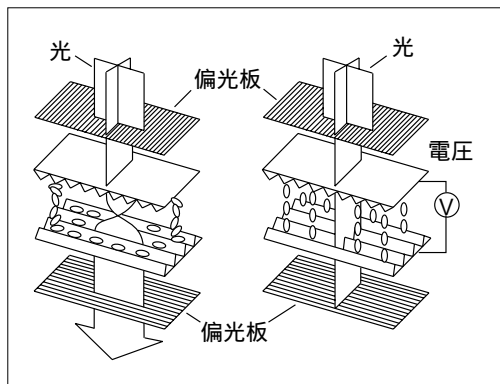


図3 液晶ディスプレイの仕組み

速さで決まる。ネマティック液晶の方向転換は遅いのだ。かける電場を大きくすれば多少は方向転換は速くなるが、電場を切ってから分子が元に戻るまでのスピードは変えられない。元に戻そうという復元力は分子間力などの弱い力であるため、どうしてもスピードが遅くなってしまふのだ。そこで、強誘電性液晶をつかったディスプレイが登場するわけである。というのは強誘電性液晶は、それ自身が分極を持っているため、電場をかけた時の分子の方向転換が非常に速いからだ。また、電場を切ってから元の状態に戻る時間も早い。だから、強誘電性液晶を使えば表示の速いディスプレイができる。ネマティック液晶と比べて強誘電性液晶は1000倍は速いそうだ。



## 光をあてたら表面がよく見えた！

液晶分子はとにかく向きをそろえて並んでくれる。考えてみれば、実に不思議な事である。どうしてこんなにもきちん向きがそろってしまうのだろうか。

まず考えられる理由の一つとして「排除体積効果」がある。例えば、鉛筆をたくさん箱の中に放り込んでその箱をじゃらじゃらと振ったら、鉛筆は同じ方向を向くだろう。じゃらじゃらと振る、ということがこの場合は分子の熱運動に対応している。細長いものがたくさんある時、それらは平行に並んだ方が乱雑な状態より無駄なスペースが少なくてすむため、エネルギー的に安定するのだ。このように無駄なスペースを少なくしようとする効果を排除体積効果という。

他の理由としては電気的な力によるものなどが考えられるのだが、実は液晶分子がなぜ向きをそろえて並んでくれるのか、今現在でもはっきりとは分かっていないのだ。どの分子にどのような操作を加えればうまく具合に並ぶのかといった事は経験的にかなり確立されており、工業的に応用されている。しかし、その原理的な仕組みはまだまだ解き明かされていないのである。例えば、分子の端の原子を一個変えただけで突然液晶状態をとらなくなったりするなど、ほんの少しの変化で液晶の物性というものは大きく変わるのだ。だから、液晶の解明は非常に難しい。

この研究室では、この謎にNMR ( Nuclear Magnetic Resonance:分子運動などを調べる解析手

段の一つ。これについてはLANDFALL32号の安藤研究室の紹介に詳しい話が載っているのでそちらを読んで頂きたい)やX線、赤外線、顕微鏡、誘電率測定、SHG測定などのいろいろな方法で迫ろうとしている。その中でも特に注目されているのが、今から紹介するSHG (Second Harmonic Generation)である。

液晶を調べるする上で重要なものといったら、まず表面の解析が挙げられる。つまり、液晶物質とその外部の境界面だ。例えば、液晶ディスプレイを作る時、液晶物質をガラス板の上に流し込むわけであるが、このガラス板に一方に引っ掻いたような溝をつけておくと液晶はその溝にそって並んでくれる。このように、液晶とその外部との境界面は、液晶に多大な影響を与えるのである。従って、境界面を調べるという事は液晶を研究するためには必要不可欠なのだ。このような境界面を解析するのにSHGは非常に重宝している。

それではSHGとはどのようなものであるのか説明していこう。ある素子に強い光をあてるとその素子から光が出てくるのだが、その光にはもとの光と比べ振動数が2倍のものが混じっている。その光がSH光である。SH光が発生する原理はバネに掛かる力とその伸びが比例するというフックの法則によく似ている。物質に光を当てると、その表面に分極が生じるのだが、この分極の電位差は、フックの法則と同様に光の強さに比例する。しかし、実際ばねを伸ばすと伸びが小さい時にはフックの法則がよくあてはまるが、伸ばしすぎると法則があてはまらなくなってくる。分極の場合もまたしかりである。この比例関係からのずれが

記事を書くのに使っている自分のノートパソコンも液晶ディスプレイである事を考えると、液晶は本当に我々の生活に密着していることがわかる。今回の研究室訪問ではそんな身近な液晶についてお話を伺ったわけであるが、その世界の広さには本当に驚いた。そんな広大な世界をここで全て紹介する事はとてもできない。このほかにもたくさん興味深い話を伺ったのだが、ここではその一部しか書くことができなかつたのは残念だ。

この研究室では液晶の工業的な応用方法につい

バネに掛かる力Fと、その伸びxの関係  
を正確に書くと

$$F=k_1x+k_2x^2+k_3x^3+\dots$$

(k<sub>i</sub>はバネ係数)

となることが知られている。同様に分極の電位差Eを光の角振動数で表すと

$$E=A_1\sin t+A_2\sin^2 t+A_3\sin^3 t+\dots$$

となる。上のように、電位差が振動することで、光が発生する。ここで、特に2項目のsin<sup>2</sup> tの項に注目してもらいたい。

$$\sin^2 t = \frac{1-\cos 2t}{2}$$

となり、角振動数2の光が発生する。SHの" S "secondはここからきている。

図4 SHの発生原理

SH光を発生させる原因となるのだ(図4)。

では、なぜSHGを測定する事が表面を調べることにつながるのだろうか。液晶は境界面付近では液晶内部とは違った並び方をしている。通常、液晶分子の並び方や向きには対称性があるが、境界面付近では対称性が破れているのだ。この対称性の喪失がSH光を発生させる。内部の液晶には対称性があるので、SH信号を出さない。だから、SHGを測定すると分厚い液晶を無視して表面だけを調べる事ができるわけだ。

て研究しているというより、液晶自身をサイエンスの対象として研究を進めているいるようだ。広大で不思議な液晶の世界の秘密を求める先生方のスケールの大きさには感動をおぼえた。

最後になりましたが、我々の取材に快く協力して下さい、根気よく分かりやすい話をして下さった、竹添先生と石川先生にこの場を借りて心よりお礼を申し上げたいと思います。

(井口 智裕)