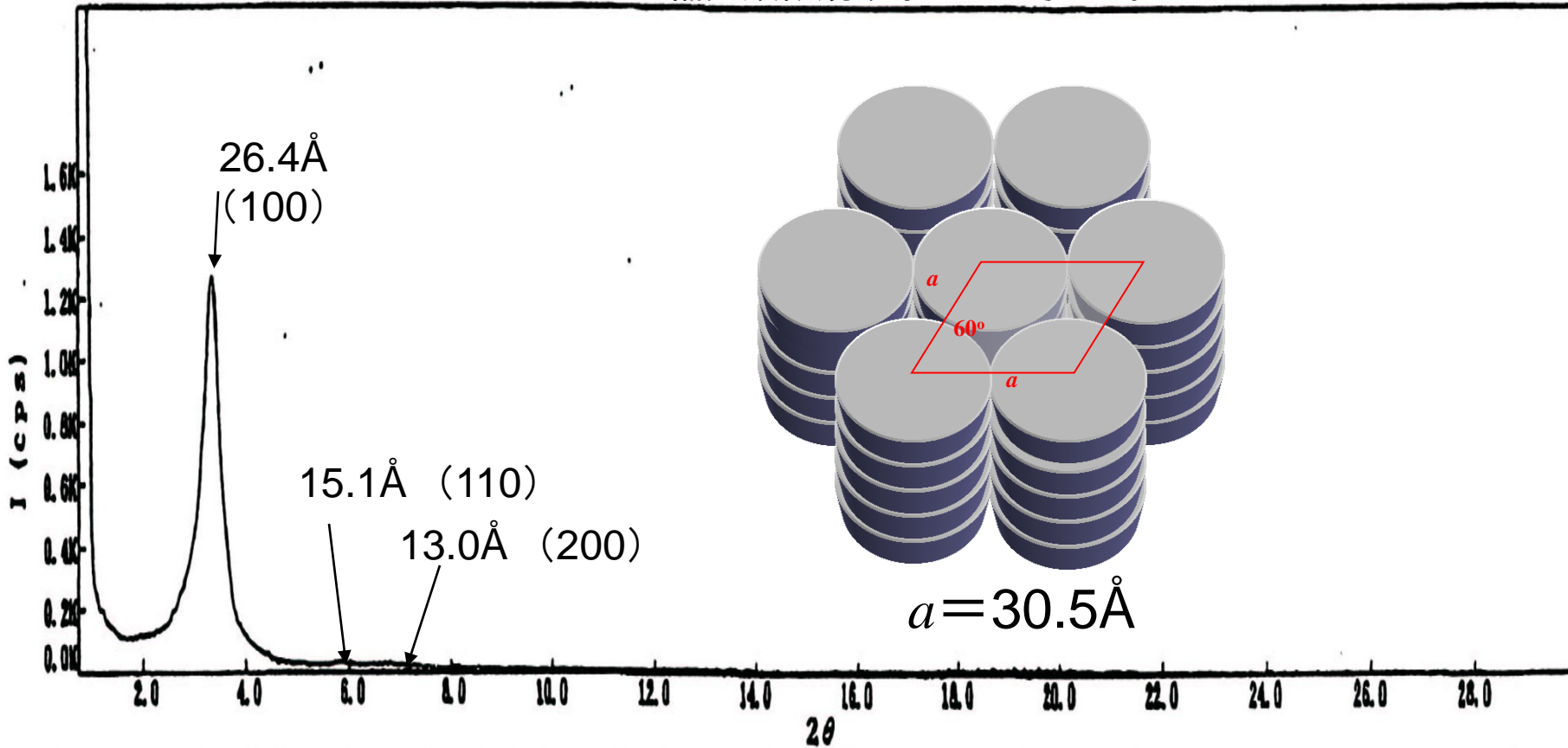


粉末X線回折

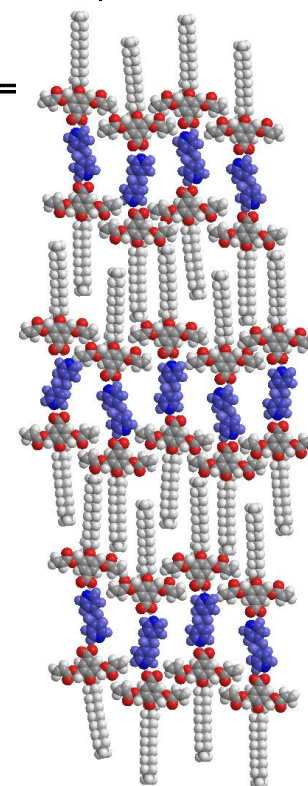
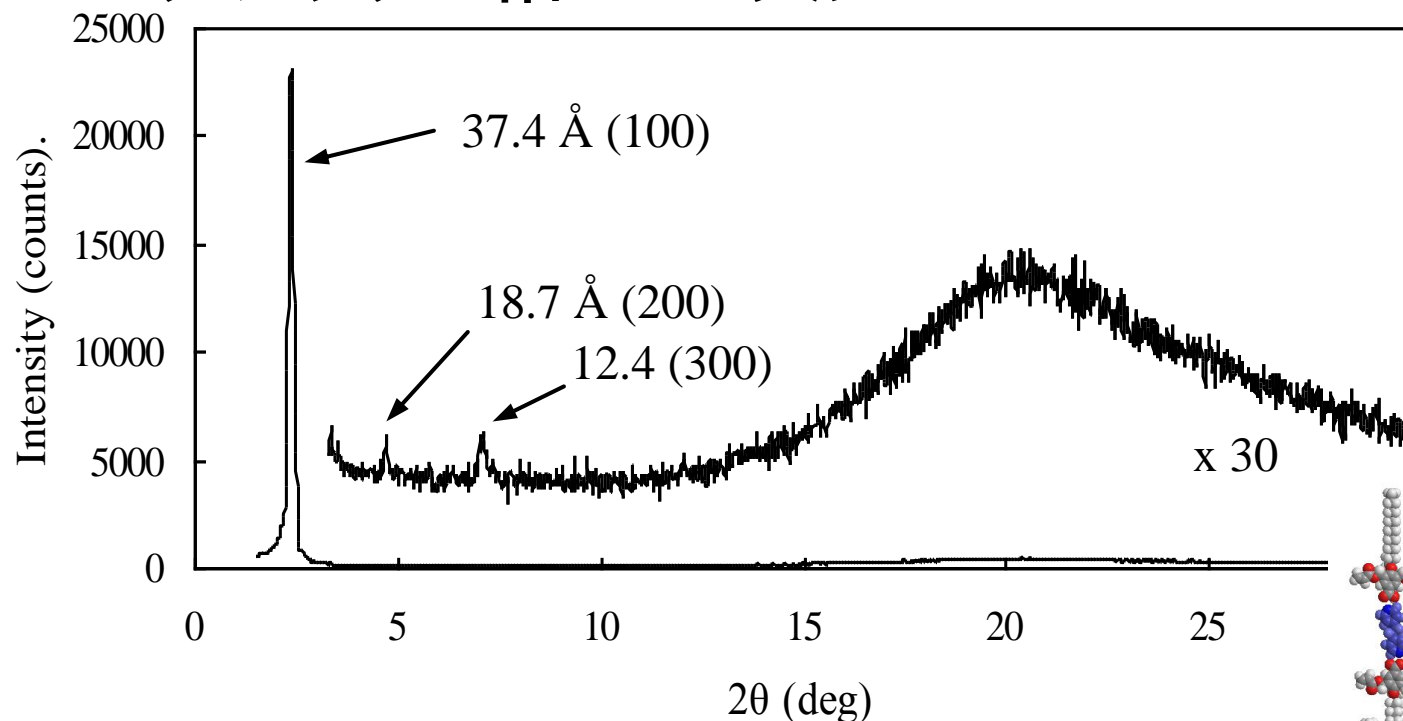
1次元X線回折

下のヘキサゴナルでは、110がでることが必要である。100のピークの層間距離をルート3で割ると、110の層間距離になり、2で割ると200のピークの層間距離になる。110が出ないと、スメクチックと差が付かない。その場合は偏光顕微鏡観察からも考える。



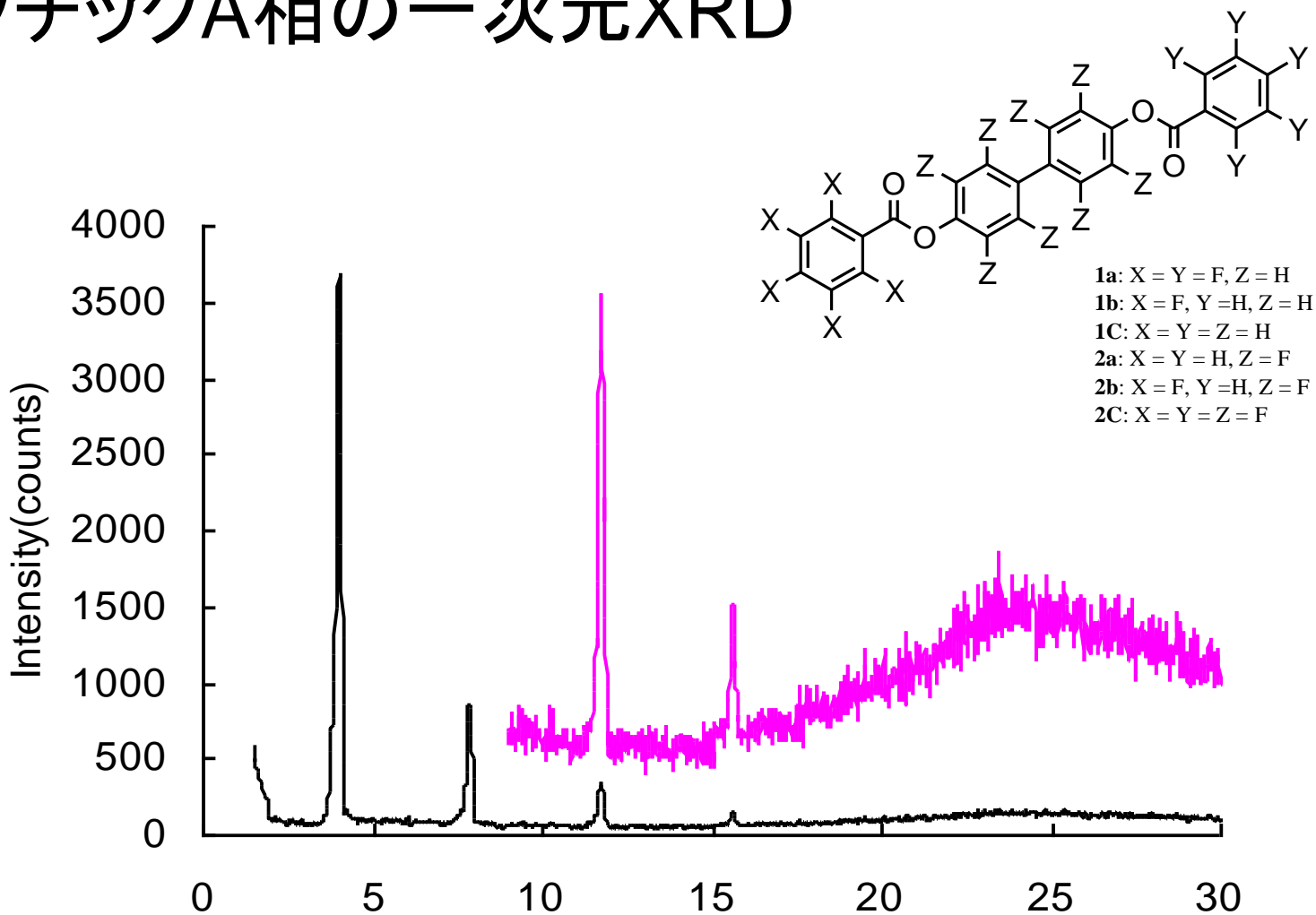
液晶相のX線回折は結晶に比べて本数が少なくシンプルである。しかし、2次や3次の反射が小さいので、拡大してみないと見えない。雑音に紛れてしまうので、その部分のみをゆっくり測定して、信号対雑音比を高くすることが有効である。試料の流動性・置き方によっては、 2θ がわずかにずれることがあり、すべてのピークから同一の角度を加減して、補正することも必要である。

スメクチックA相の一次元XRD



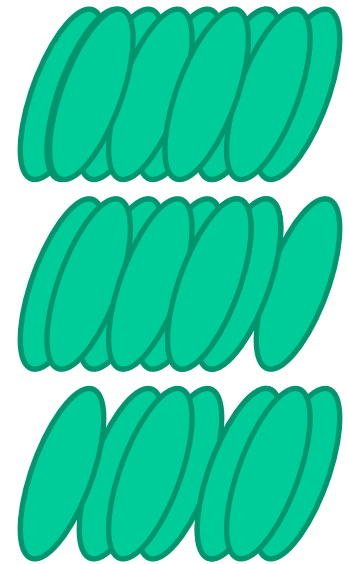
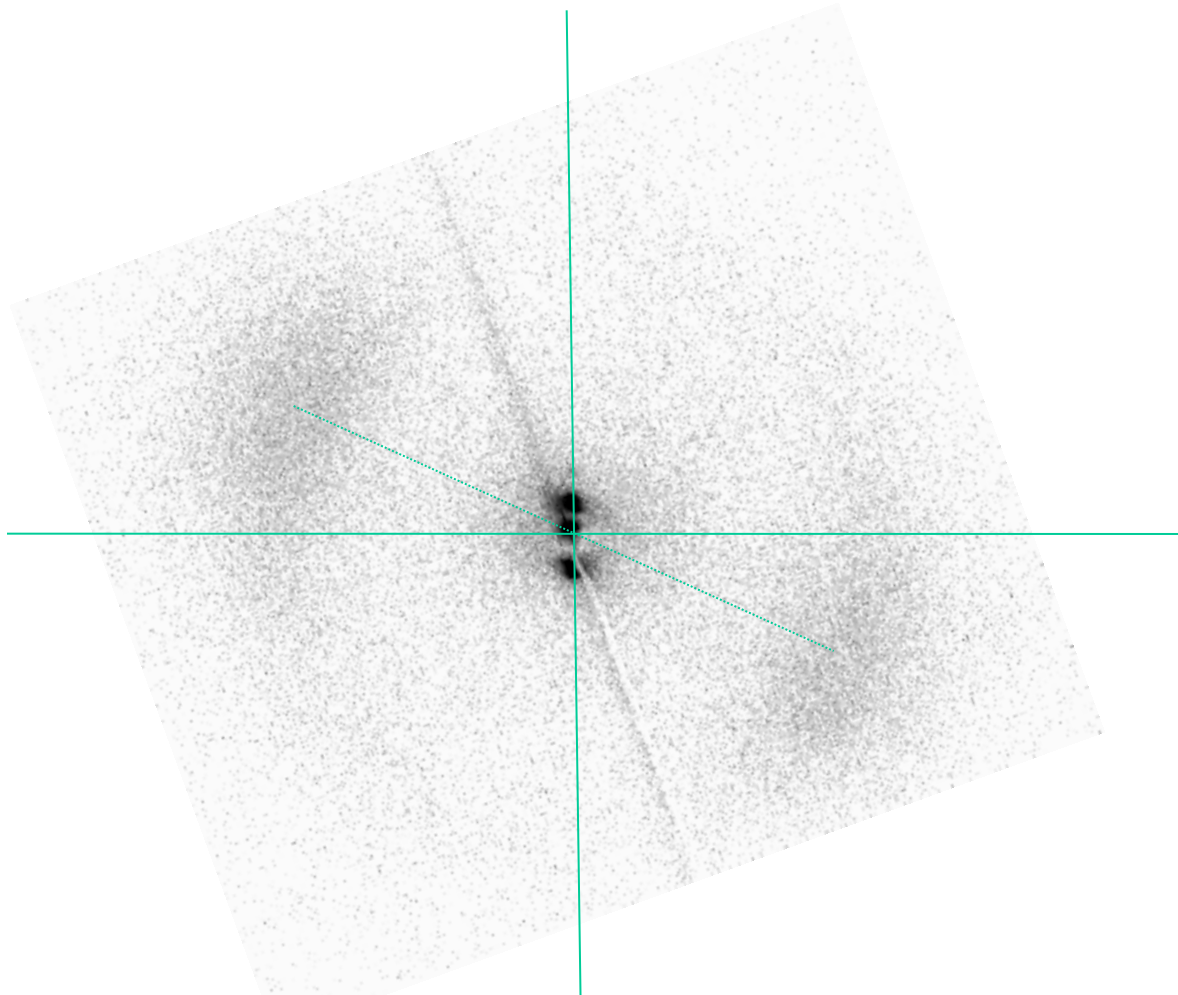
スメクチック相のピークは、100、200、300、などが等間隔にでるのでとてもわかりやすい。スメクチックA相の場合は、分子長と層間距離は一致するものもあるが、右図のように入り込みがある場合や、分子の傾きがある場合は層間距離は短くなる。2分子層などの場合は、層間距離が長くなる場合が多い。スメクチックCの場合は、分子長よりも層間距離が小さくなることが多いが、傾きと入り込みの両方が考えられる。偏光顕微鏡から、コア部分の傾きを観察するか、2次元X線回折で配向試料を測定して決める。上のように200が300に比べて極端に小さい場合は、各層において、電子密度の大きな部分と小さな部分が1:1の厚みで、X線の波の打ち消し合いで200反射が小さくなったと考える。

スメクチックA相の一次元XRD



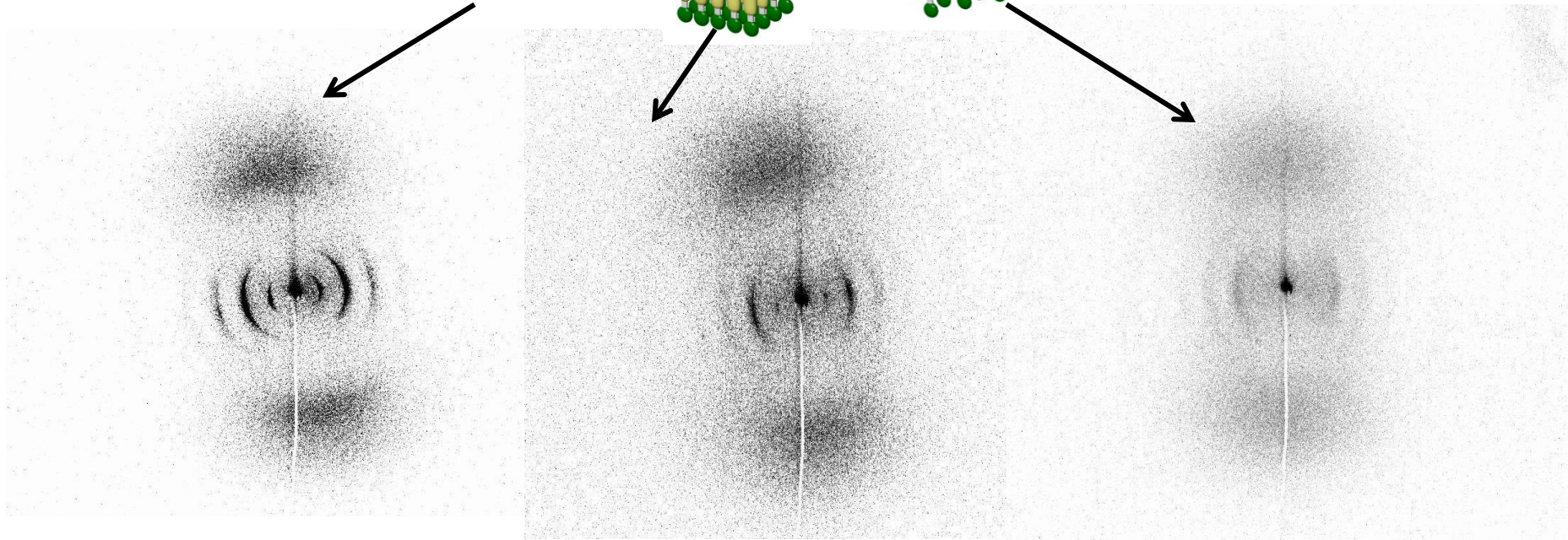
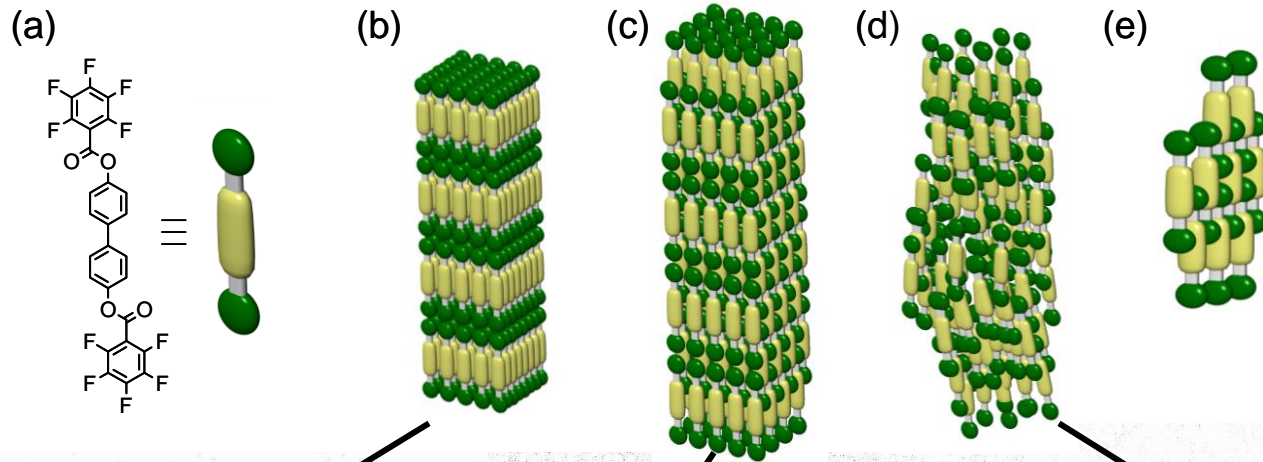
スメクチックA相で、きれいに整った層を持っている場合には、2次、3次、4次、・・・というふうに反射が等間隔に現れる。通常、ベンゼン環が高速でランダムに回転している場合には、4.5オングストローム付近に平均的な厚みができるが、2軸性の場合には、2つの部分にブロードピークがあったり、薄膜では、3.8オングストローム付近にピークトップが来たりする。

スメクチックC相の二次元XRD



スメクチックC相の配向試料の二次元回折では、中央近くに濃いスポットのペアが上下にでる。分子の横方向の分子の繰り返し方向が斜め方向にでる。上の図では、斜め方向のブロードなスポットの方向から、層内での分子の倒れ角がわかる。

スメクチックA相の二次元XRD

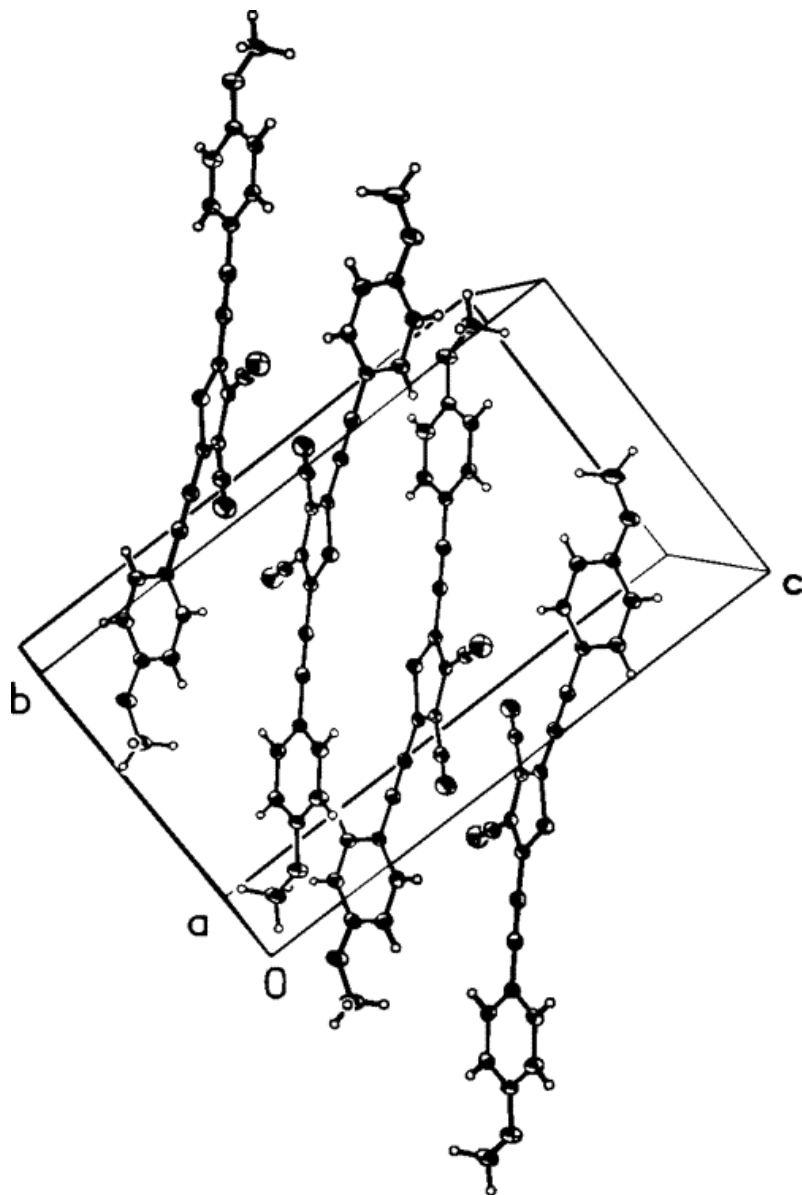
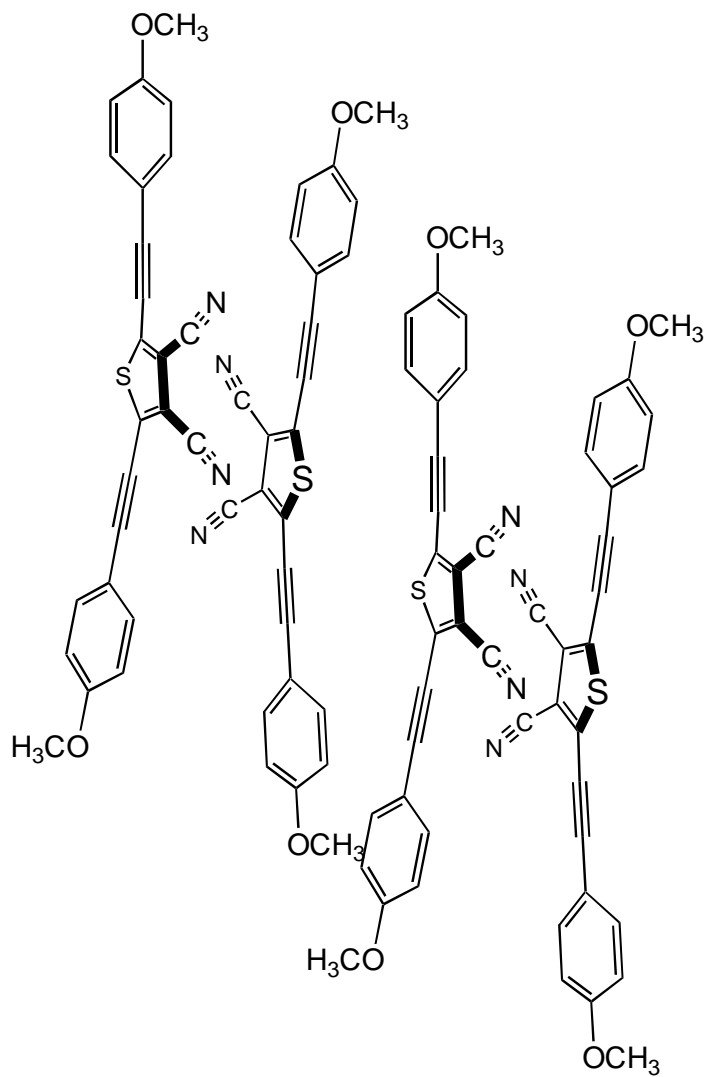


(d)はネマチック相ですが、ローカルには層構造があるようで、横方向の繰り返しの筋がでています。

Kishikawa, Soft Matter (2011)

単結晶X線回折

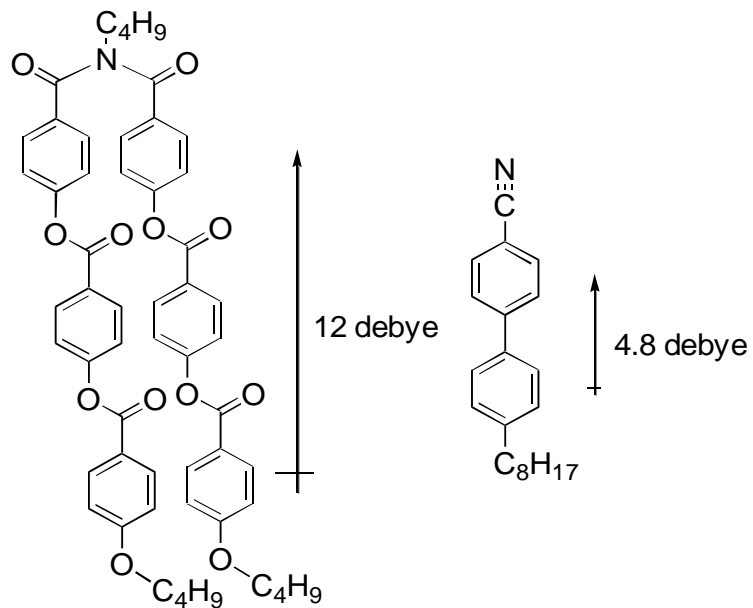
結晶状態での集合状態



- X-ray structure of **8d** (ORTEPs shown t 30% probability).

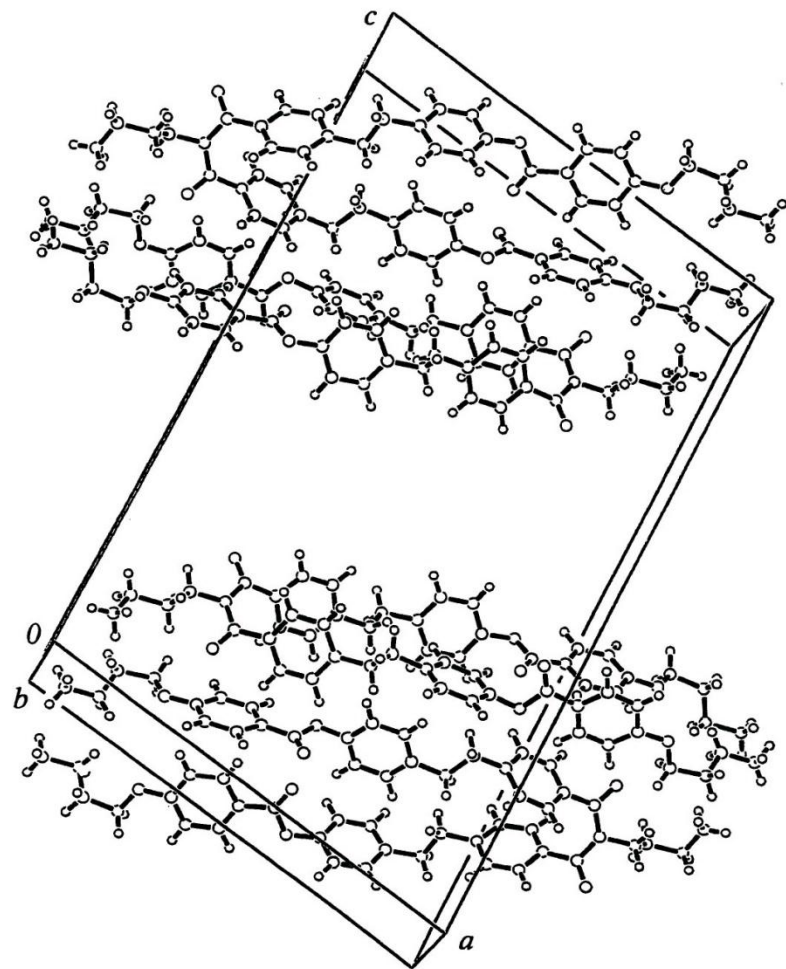
双極子モーメントと結晶中の二量化

計算で得られた双極子モーメント

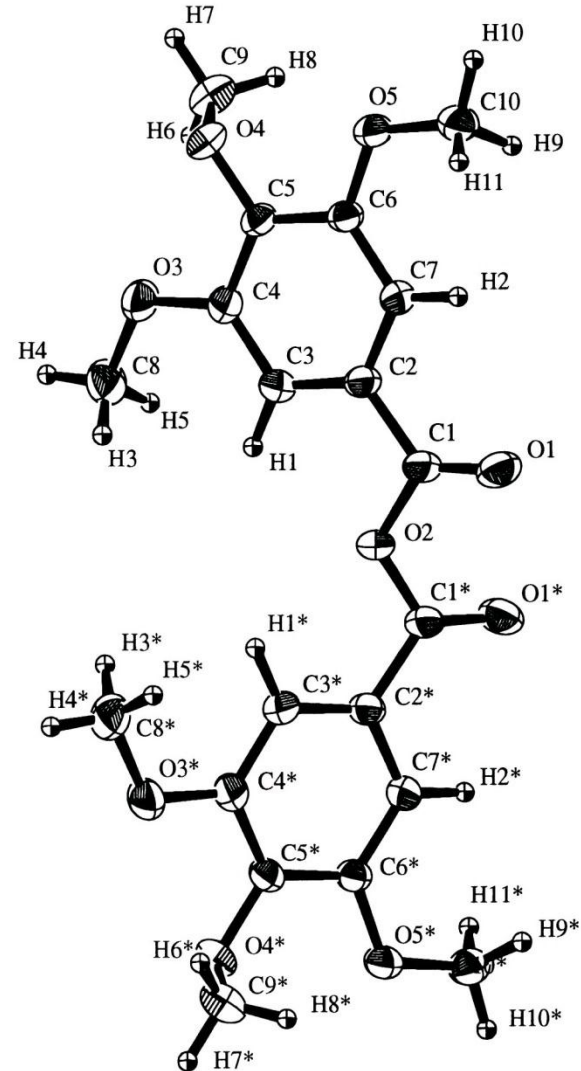
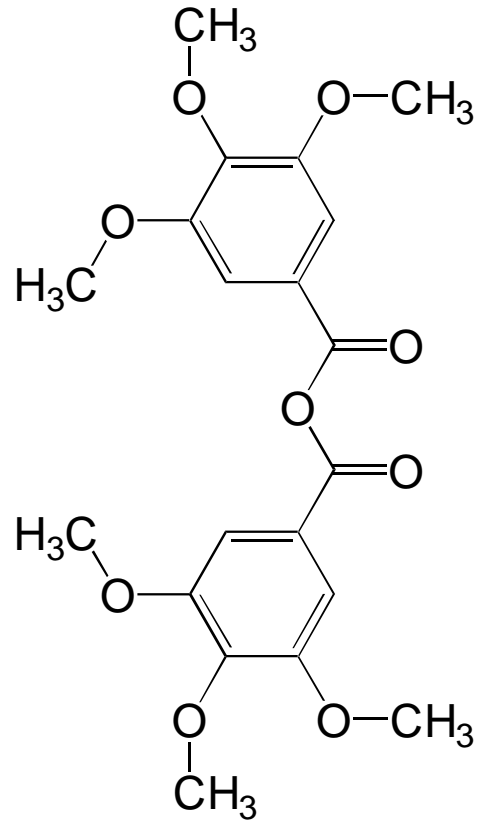


単結晶中のパッキング構造

(anti-parallel)

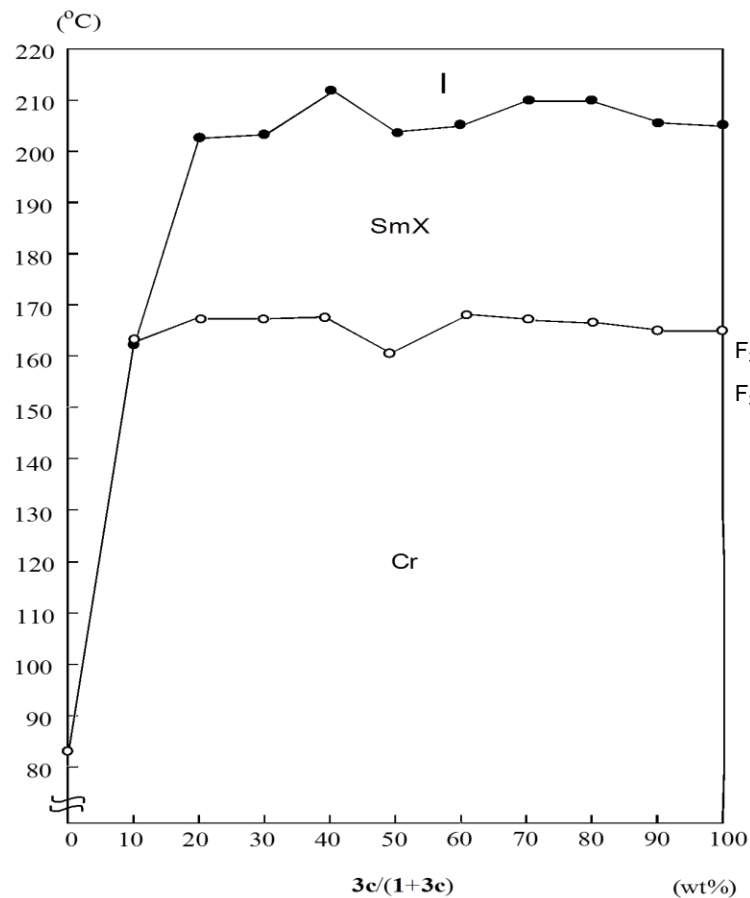
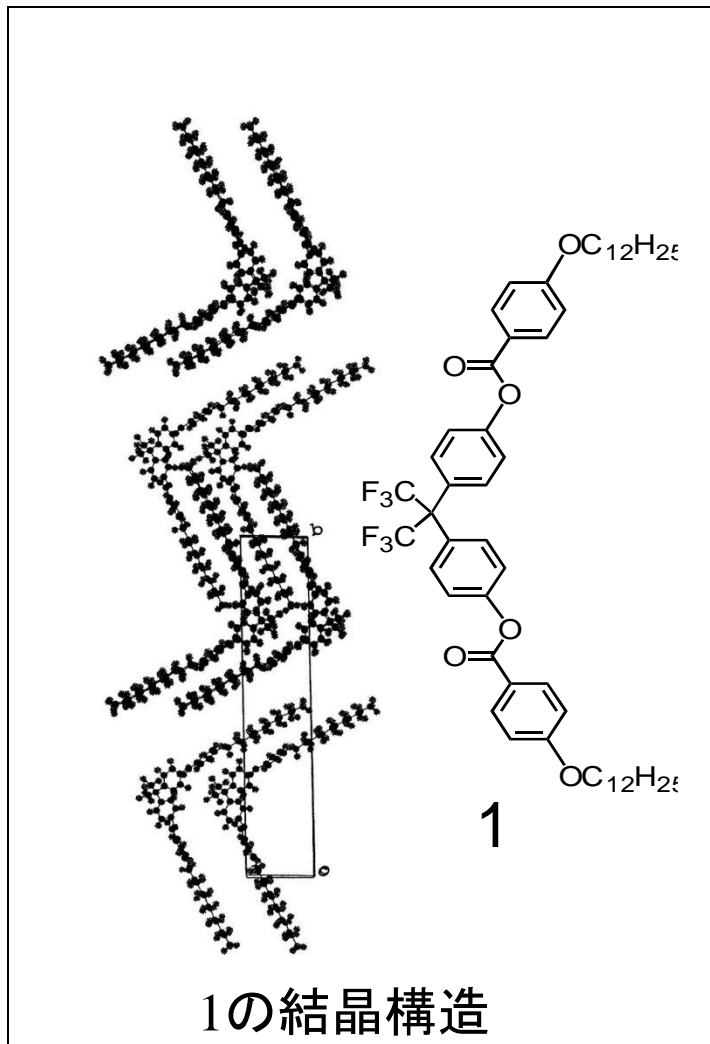


結晶中でのコンフォーメーション

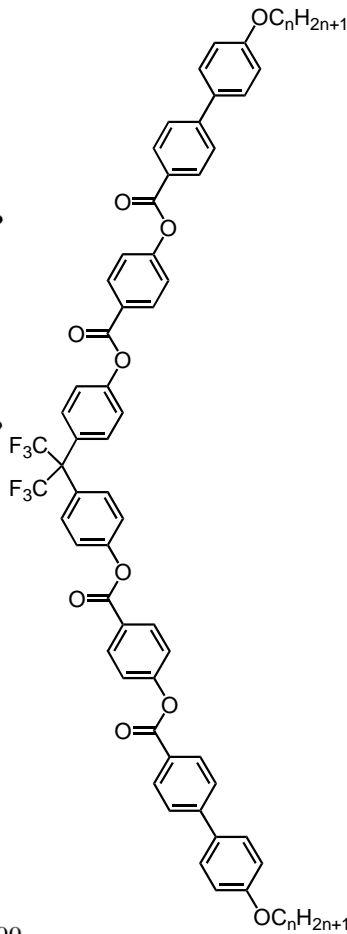


液晶の混合実験

1と3cの分子集合状態の比較

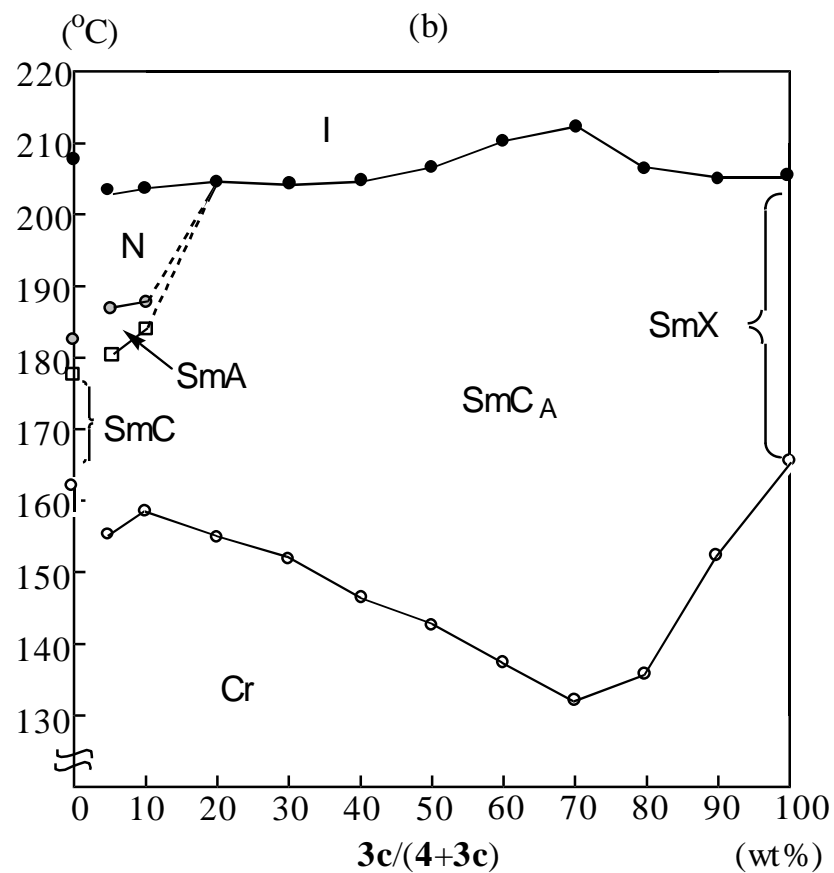
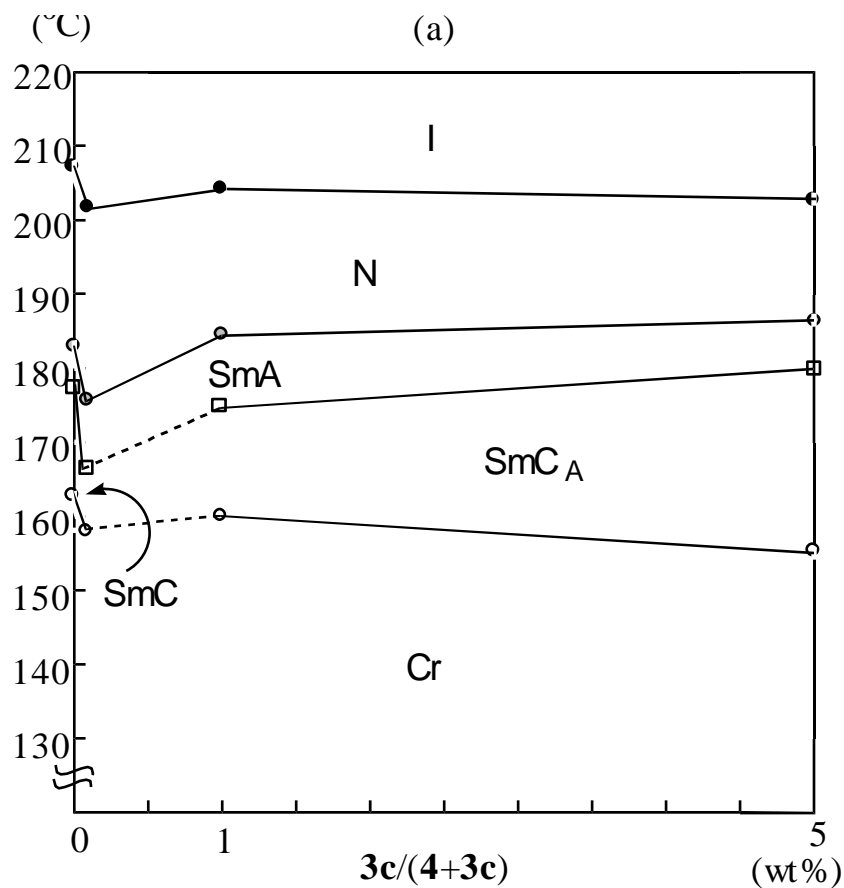
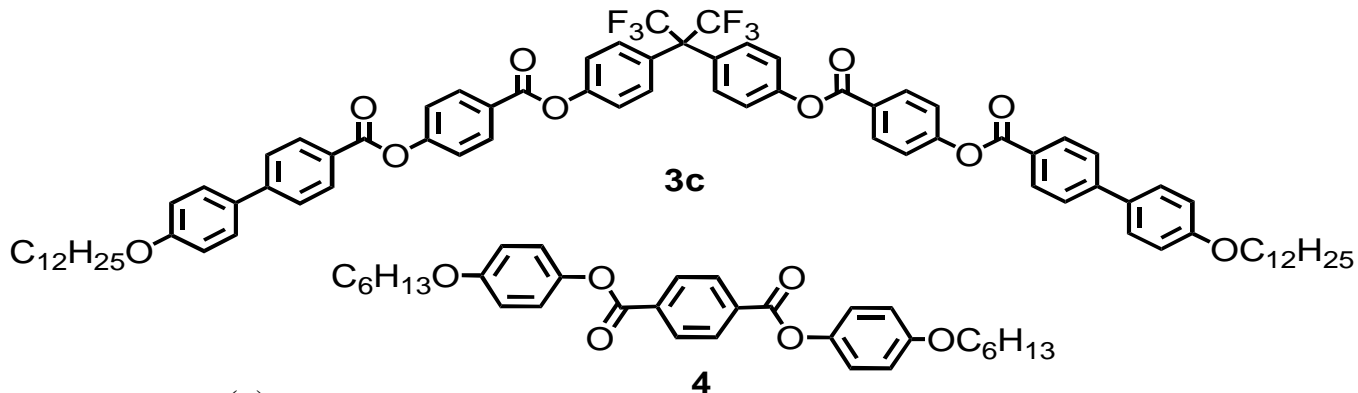


1と3cの混合実験

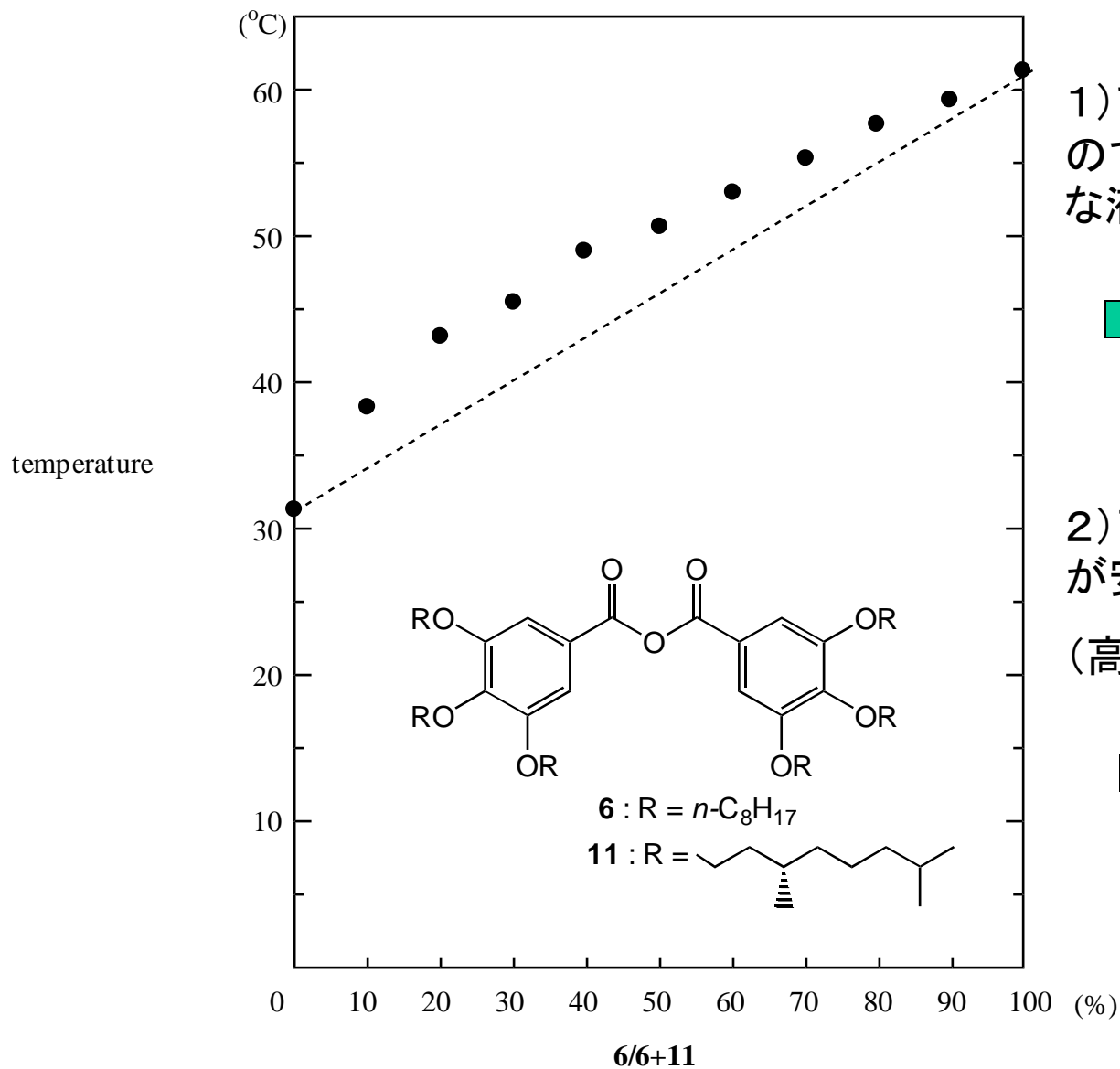


1と3cの分子集合状態は同じである

ドーパント3cと4の混合実験



混和実験



1) アルキル鎖が異なるものでもどんな比でも安定な液晶相をつくる

➡ 同一の分子集合状態

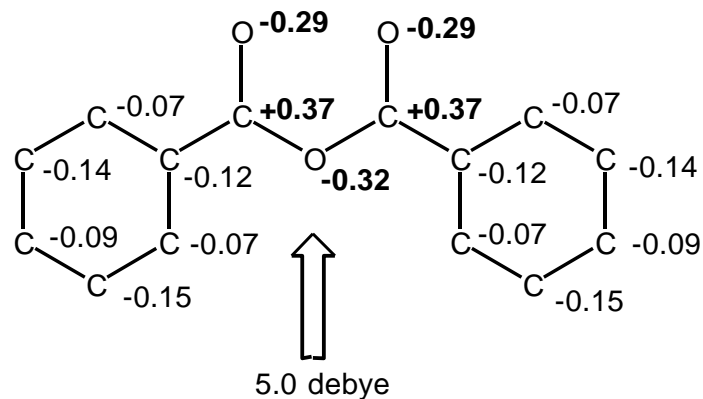
2) 直鎖のアルキル鎖の方が安定な液晶相をつくる

(高温まで液晶を保つ)

➡ カラム内の分子間距離が安定性にとって重要である

AM1計算

計算による双極子モーメントと最安定配座の予想



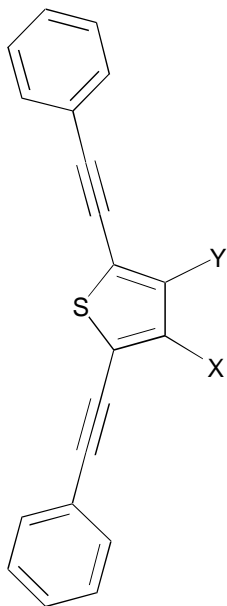
Scheme 2. Net atomic charges and dipole moment of benzoic anhydride calculated by AM1.

Table 3. Calculation of conformers of benzoic anhydride

	relative energy (kcal/mol)	
	MM2 ^a	AM1 ^b
	0.0	0.0
A 	0.5	2.4
B 	4.4	6.2
C		

^a Reference 26. ^b Reference 27

AM1 Calculation of the Dipole Moments

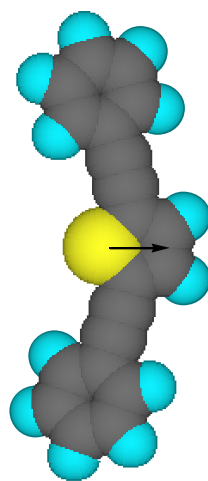


8a' (X = Y = H)

8b' (X = Y = Br)

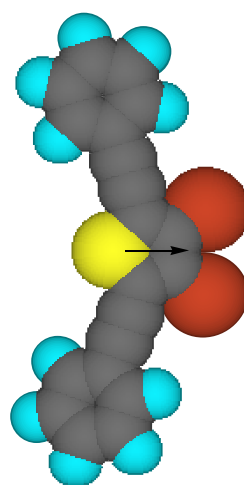
8c' (X = Br, Y = CN)

8d' (X = Y = CN)



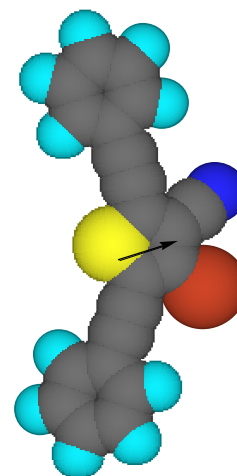
8a'

(0.54 debye)



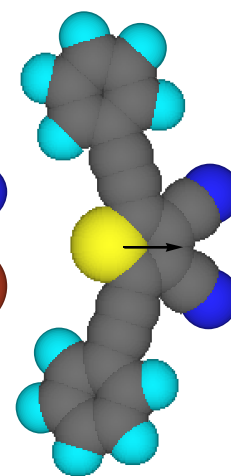
8b'

(2.56 debye)



8c'

(4.57 debye)

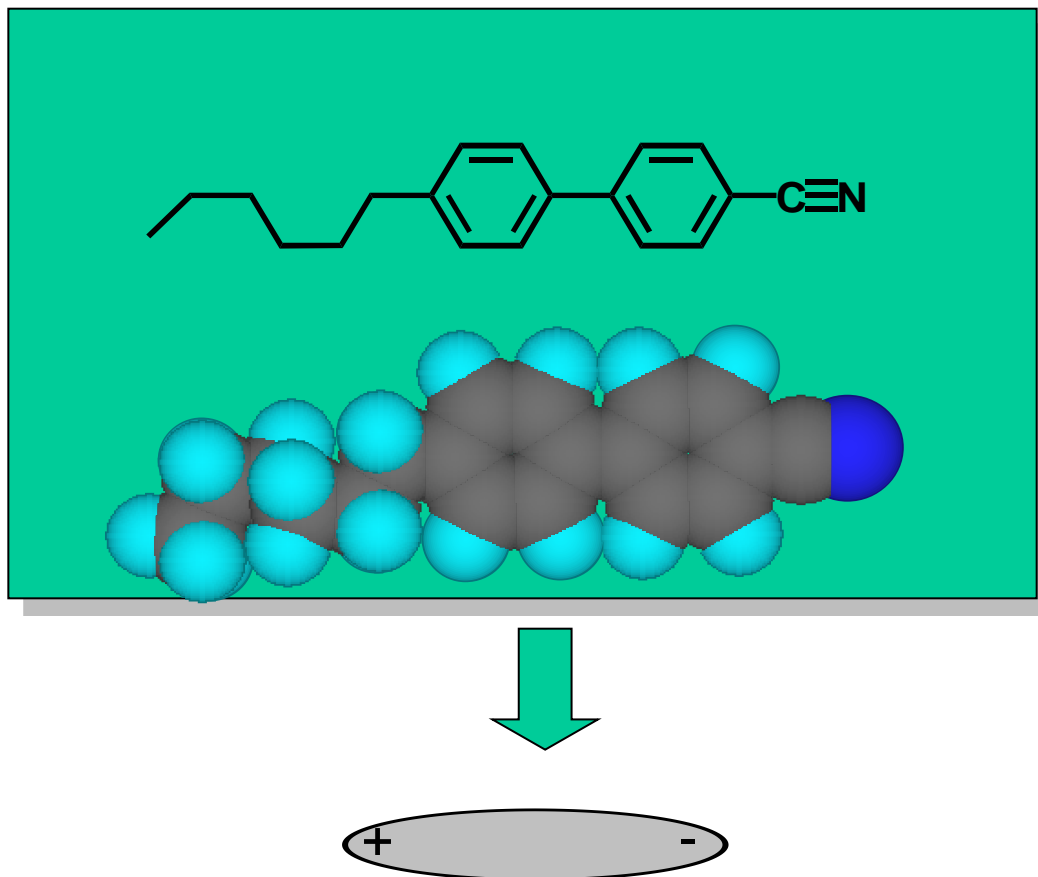


8d'

(6.30 debye)

電圧印加実験

液晶化合物(一つの例)



* ディスプレーに使われている液晶化合物は数種類の混合物である。

液晶表示の仕組み (TNセル)

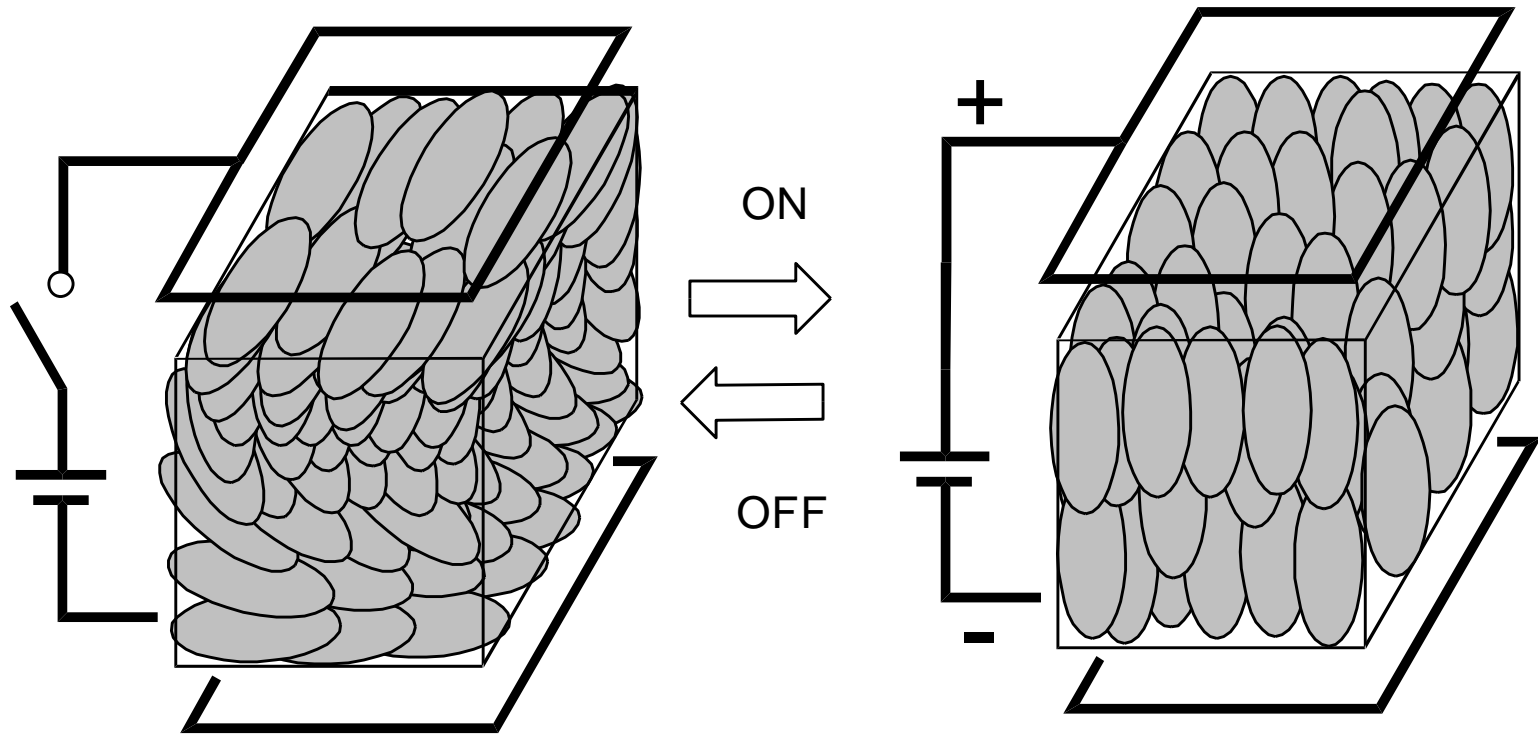
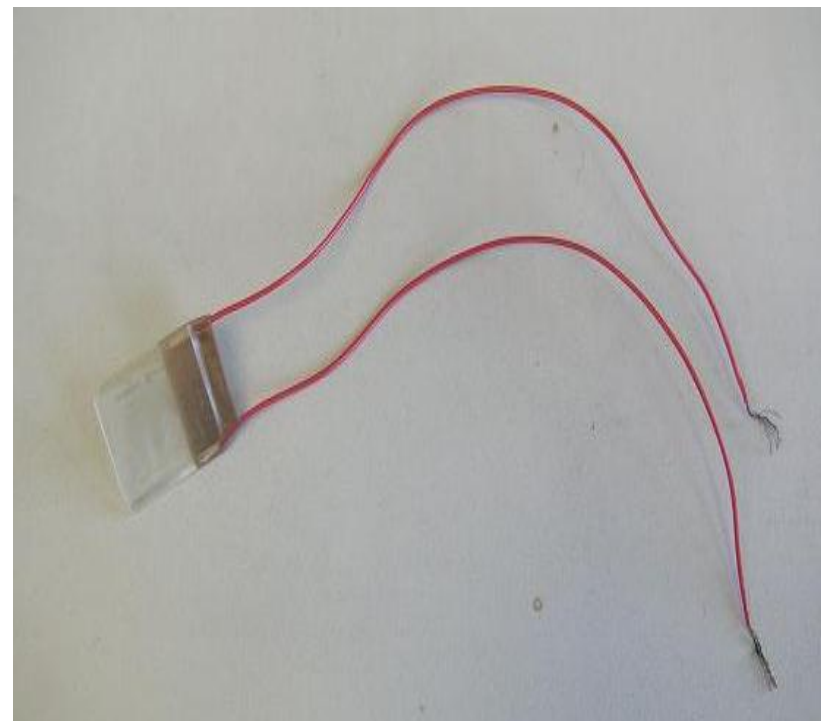
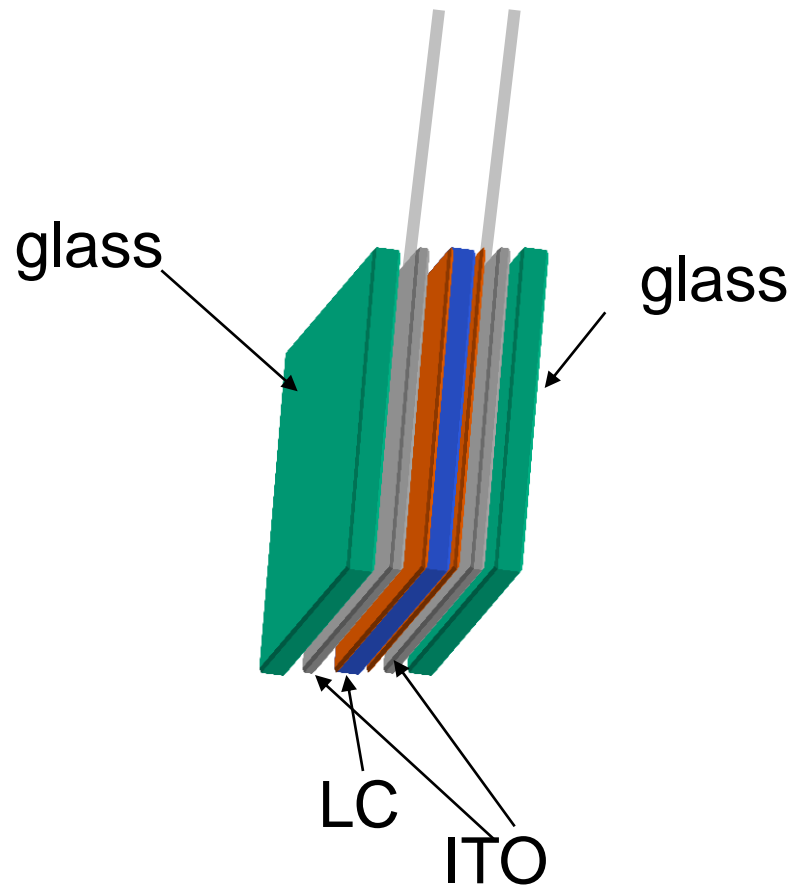


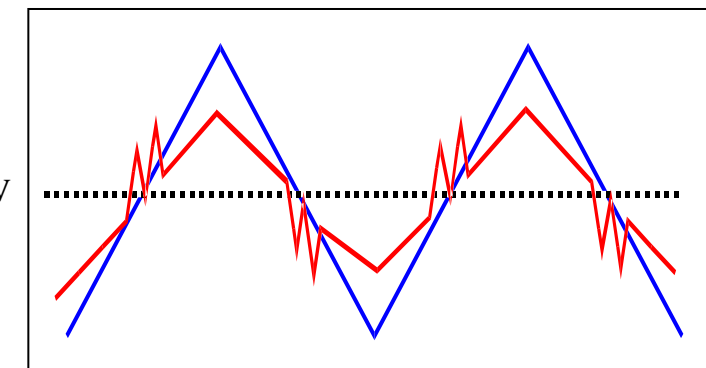
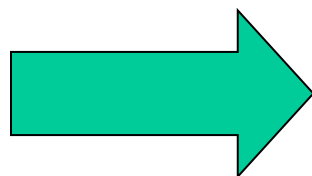
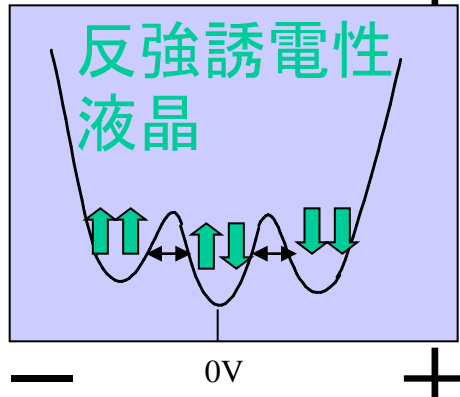
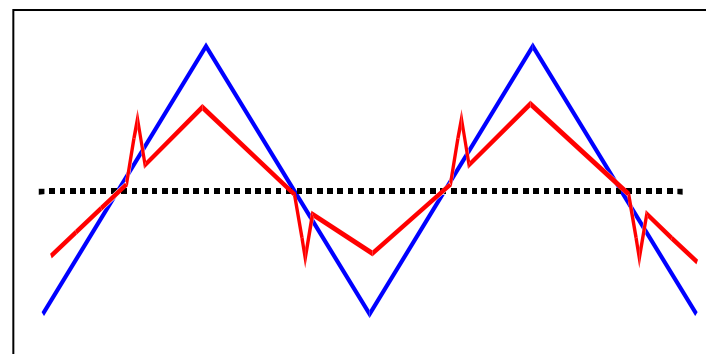
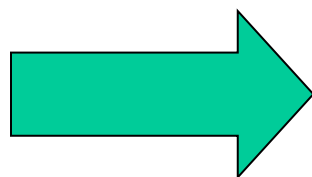
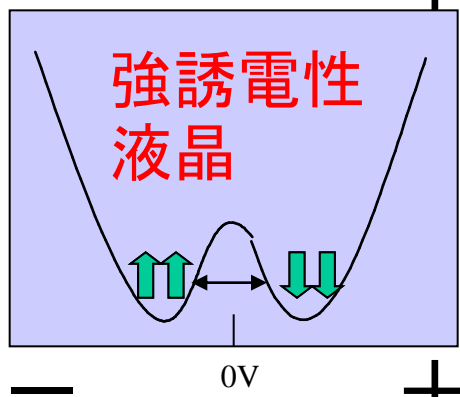
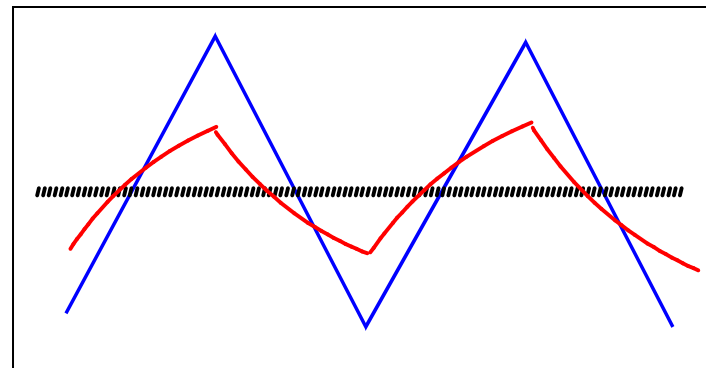
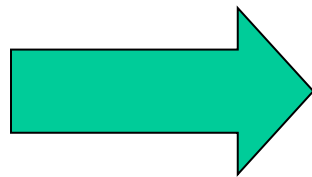
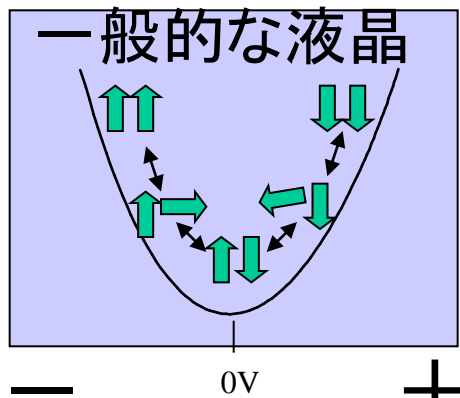
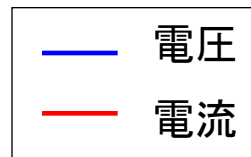
図 1. ネマティック液晶を用いた表示素子における分子の挙動
(電極に水平だった分子が電界により垂直に立つ。)
”遅いスイッチング” + 高い電圧が必要”

電圧-電流特性の測定



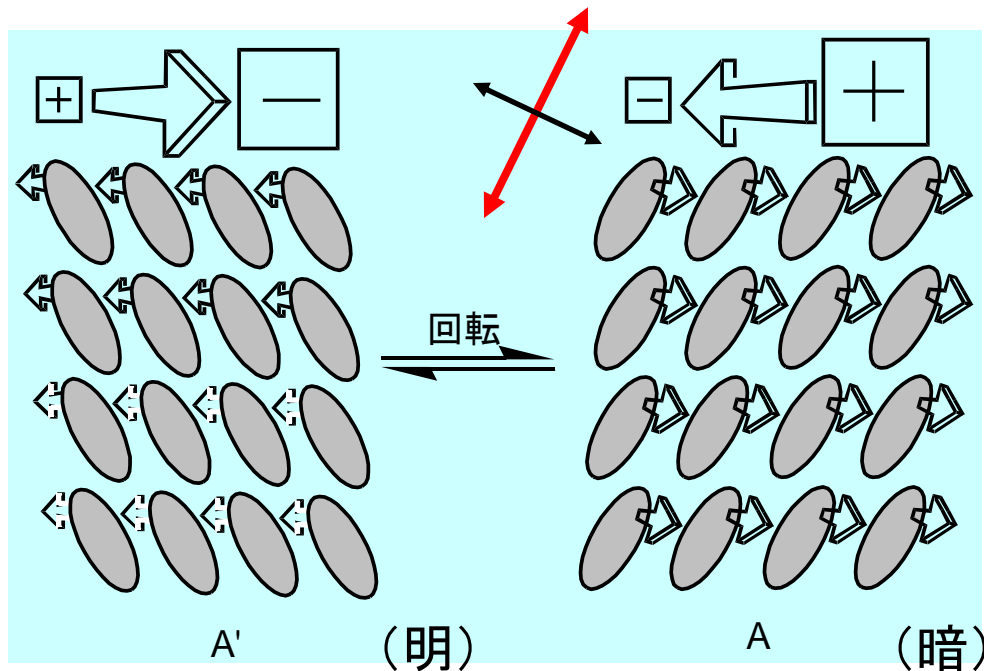
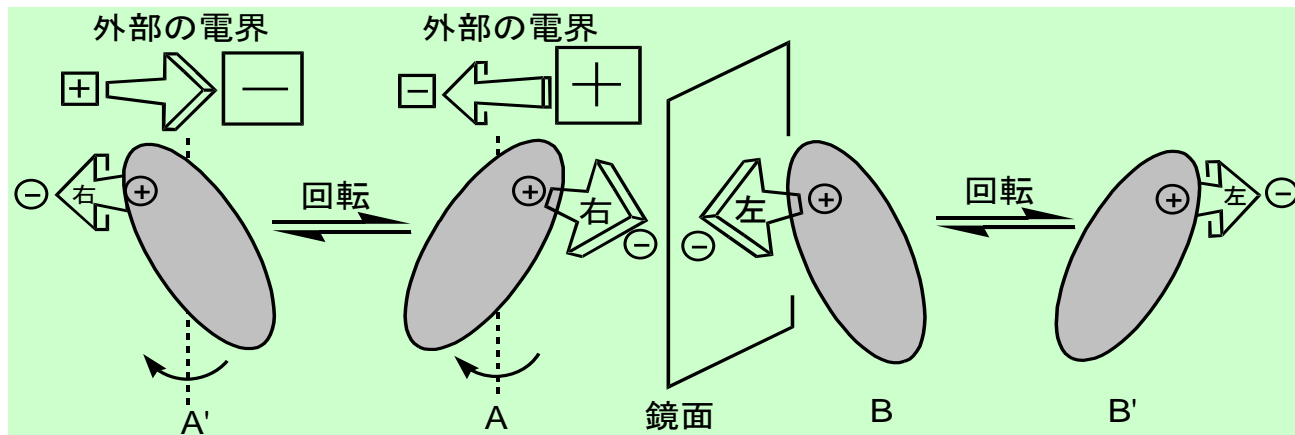
ITO:10X10mm,
d:5 μ m, homogeneous

液晶の性質と電圧—電流曲線

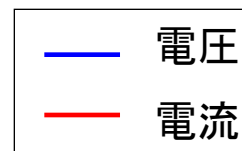
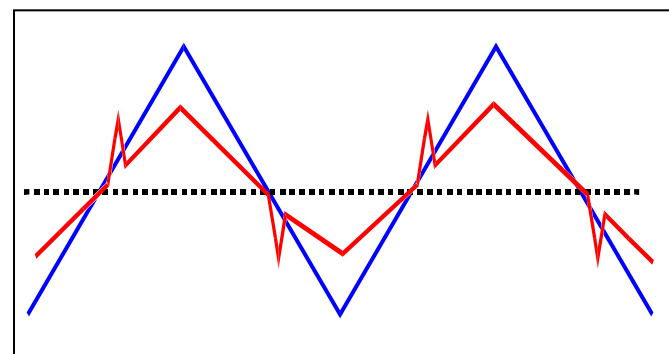


強誘電性液晶（光学活性なスメクチックC相）

電界に対する分子の動き

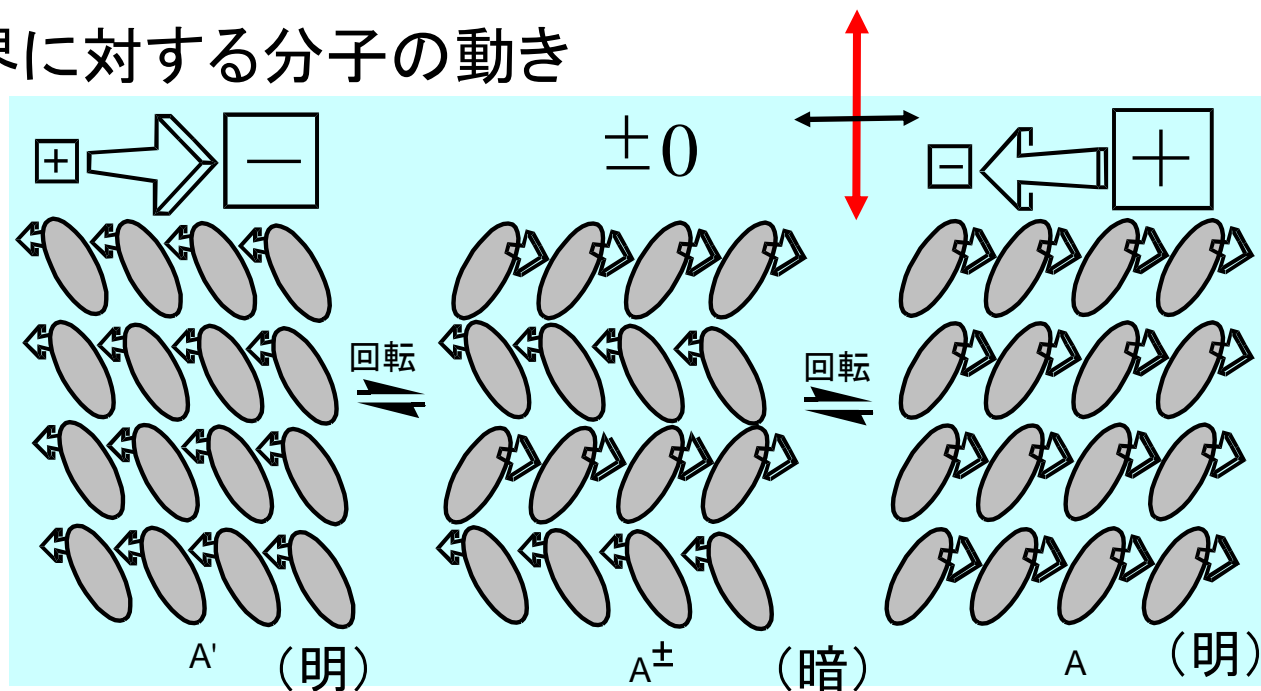


電圧—電流曲線

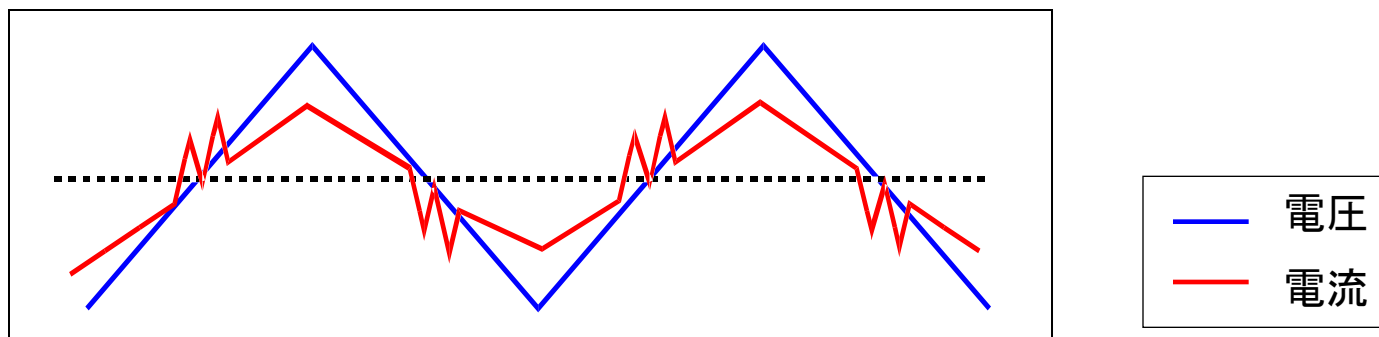


反強誘電性液晶（光学活性なスメクチックC_A相）

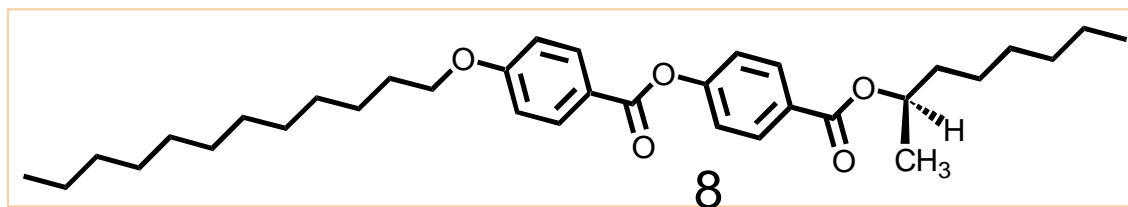
電界に対する分子の動き



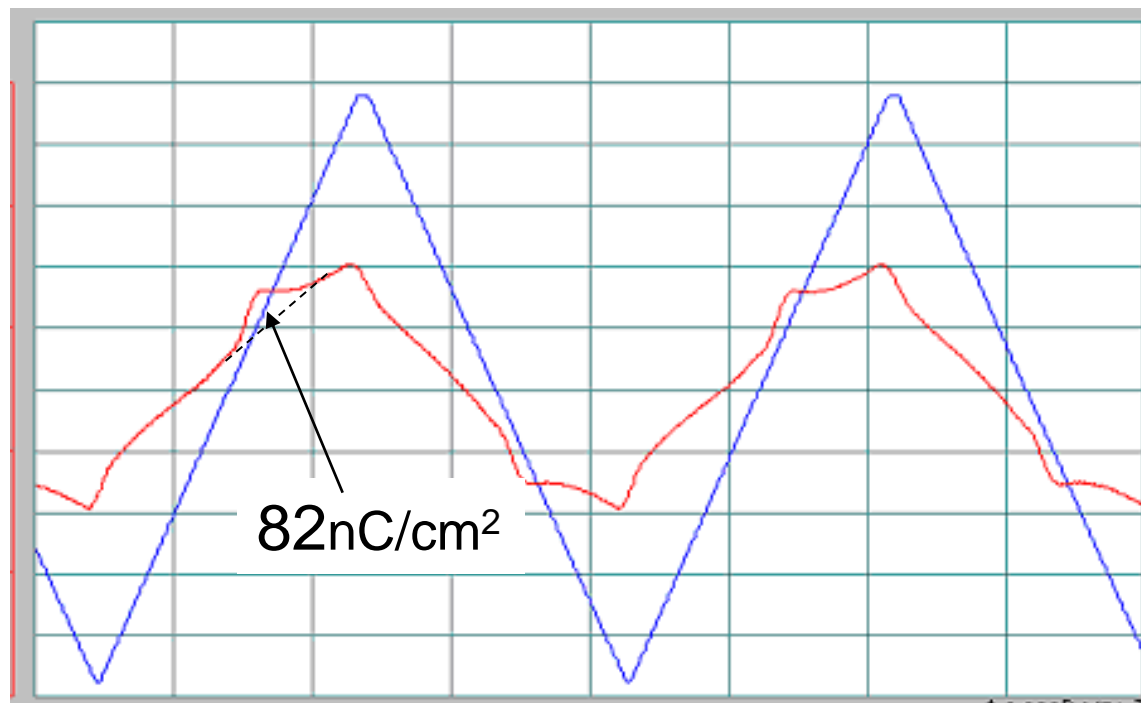
電圧—電流曲線



既知の強誘電性液晶（光学活性なスメクチックC相）

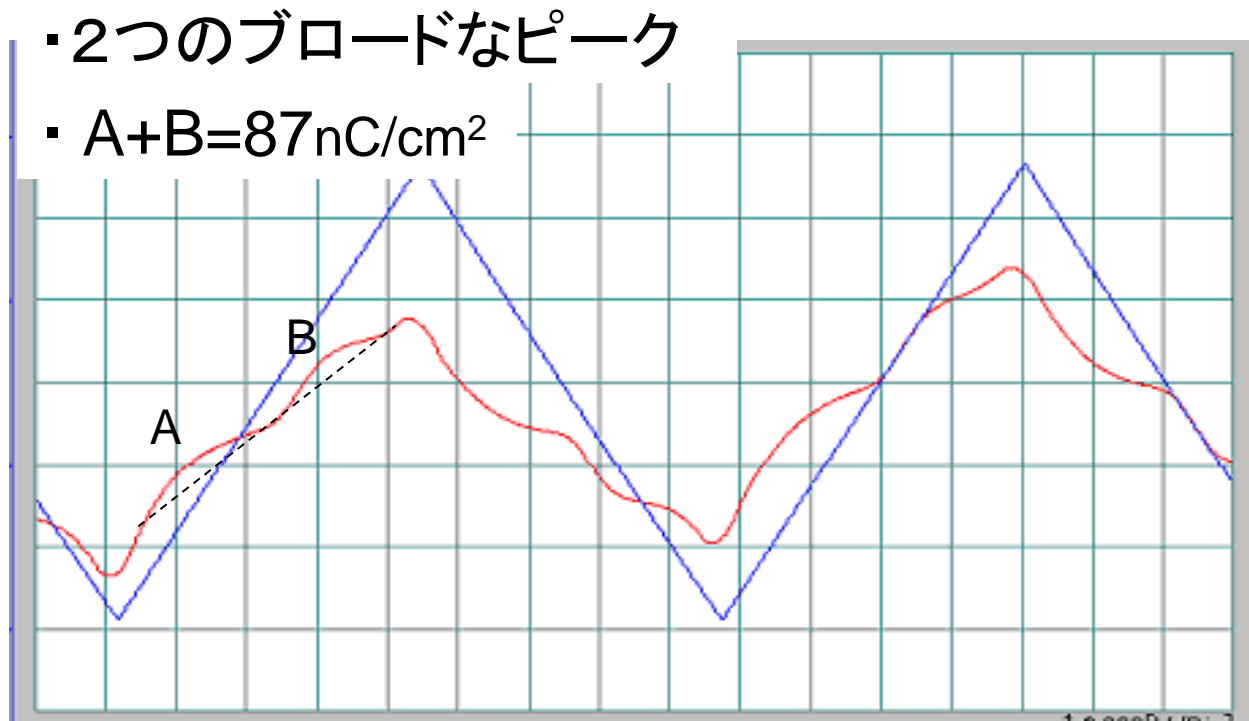
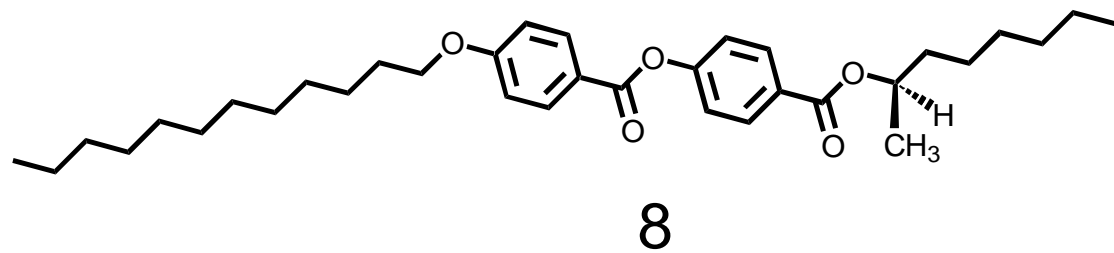
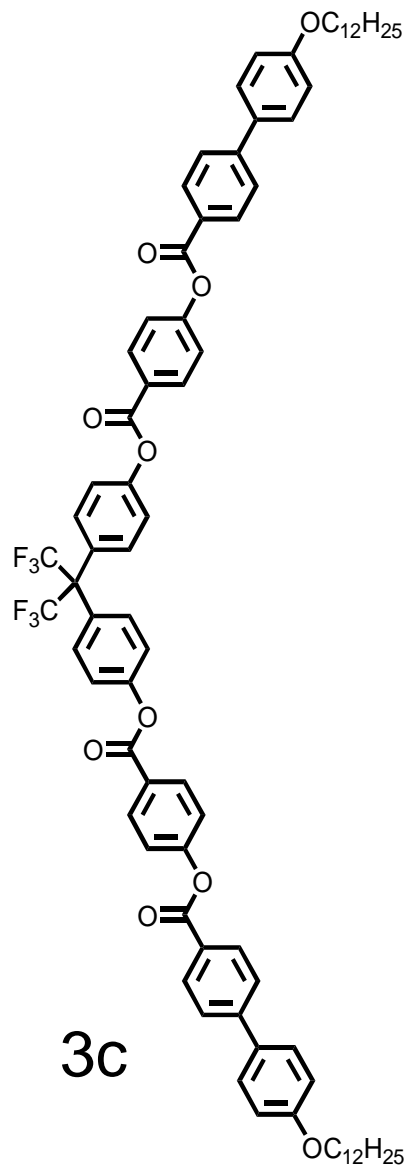


電圧—電流曲線



20°C, $V_{pp}=200V$, 0.26Hz

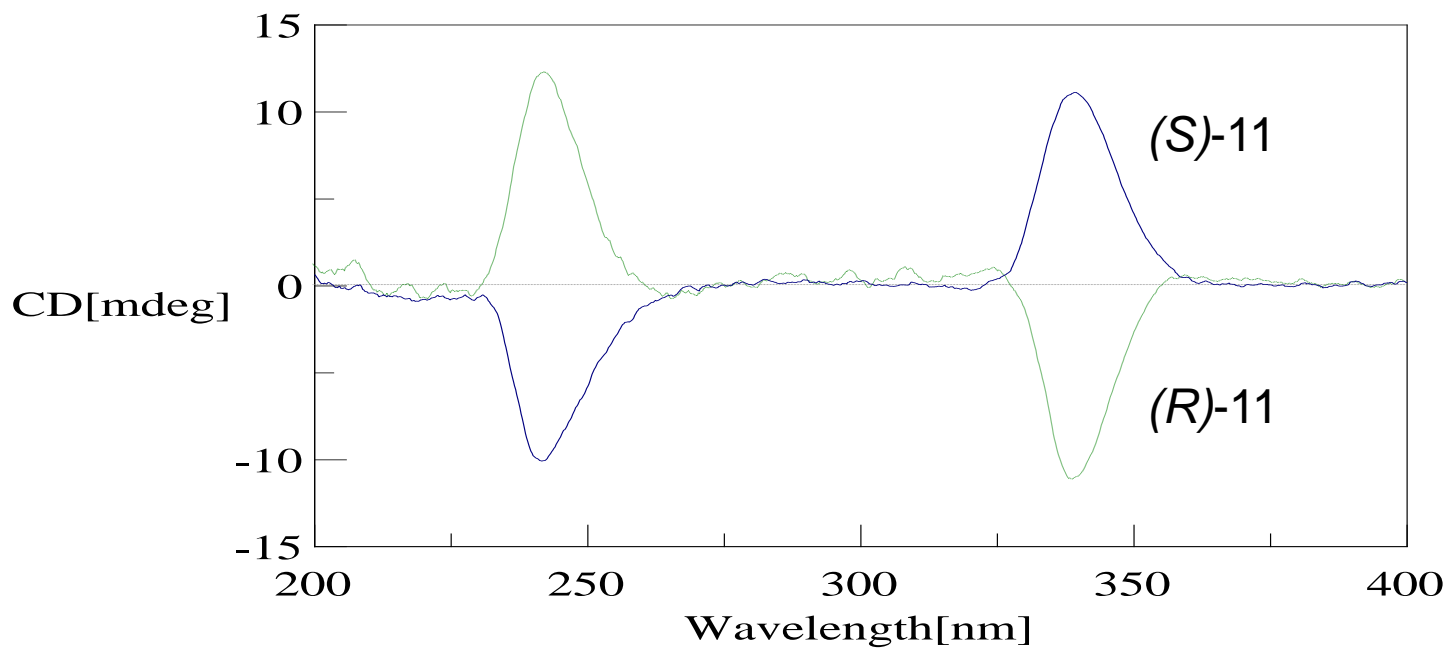
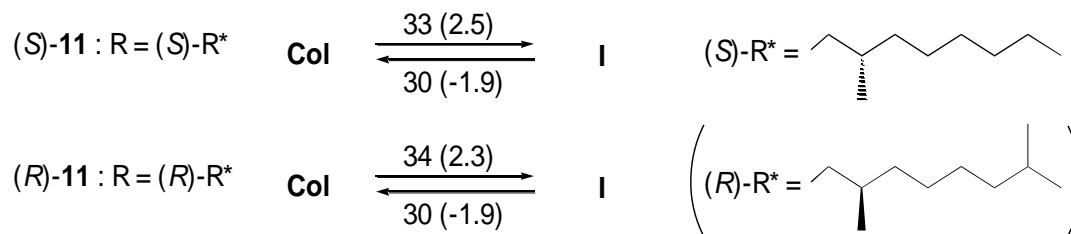
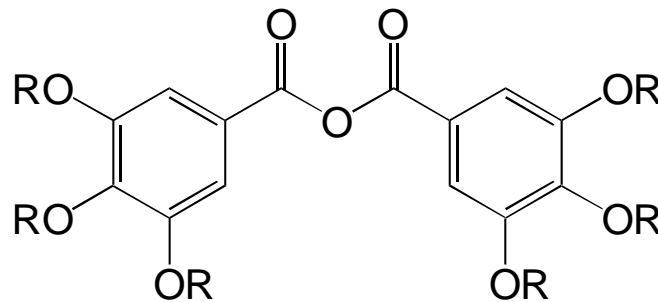
ドーパント3cの添加(2wt%)時の電圧電流曲線の変化



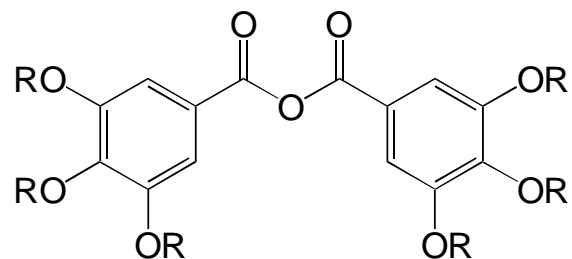
18°C, $V_{pp}=110\text{V}$, 0.12Hz

CDスペクトル

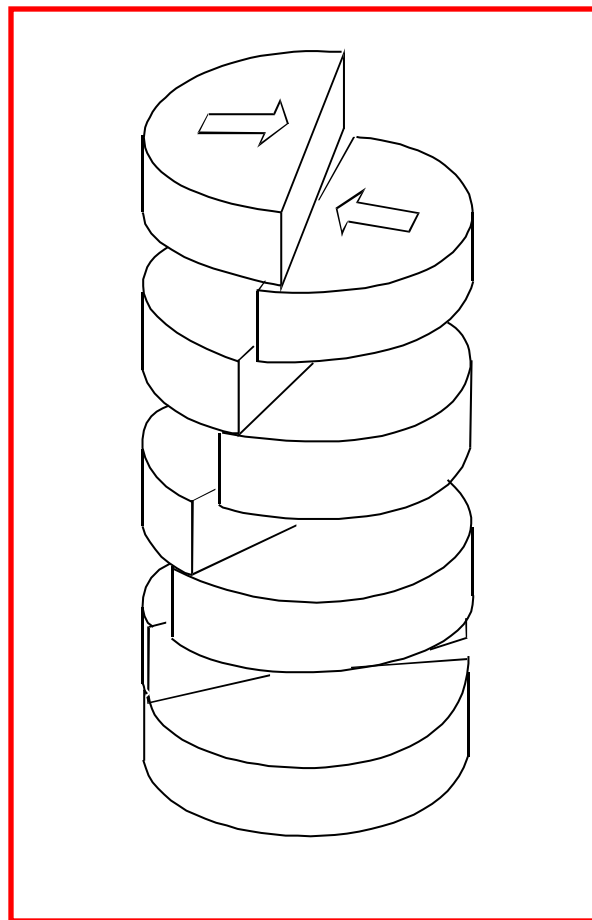
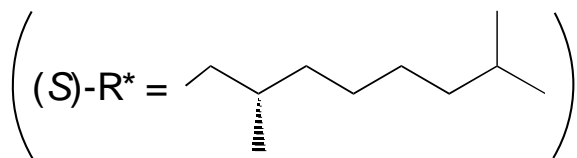
CDスペクトル



らせん状の会合体

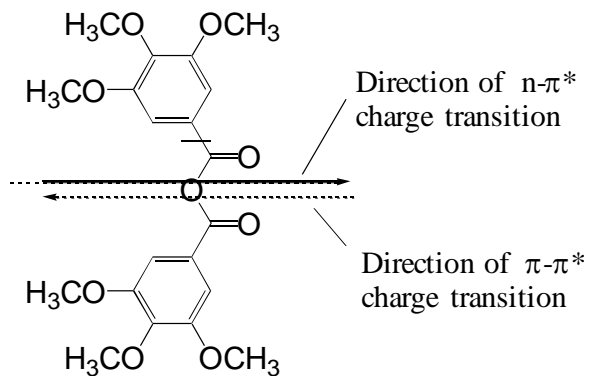


(S)-11 : R = (S)-R*

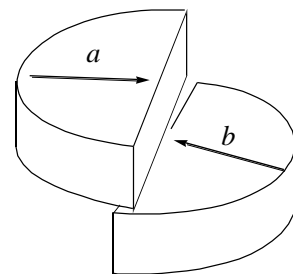


Scheme 7. Schematic representation of a chiral columnar structure of (S)-11.

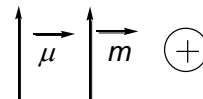
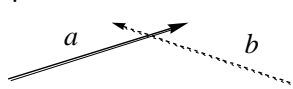
CDスペクトルの解釈



1) Direction of charge transition in $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ of one molecule (MOS-F calculation of trimethoxybenzoic anhydride)

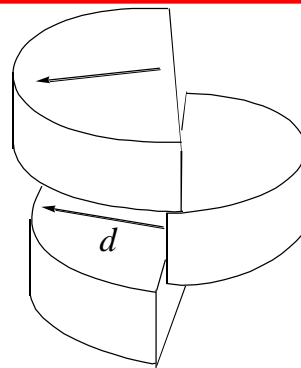


Top view of the arrows

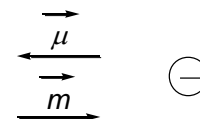
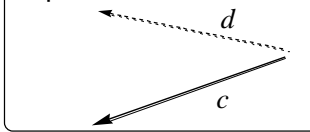


$\vec{\mu}$: electric transition moment
 \vec{m} : magnetic transition moment

2) $n-\pi^*$ charge transition of neighboring two molecules and sign in CD spectrum



Top view of the arrows



3) $\pi-\pi^*$ charge transition of alternating two molecules and sign in CD spectrum

液晶相の決定アプローチ

合成



TLCとNMRで純度の確認！不純物は完全に取り除くこと！



偏光顕微鏡観察（模様
に注意。ゆっくり降温させると大きな模様になる）



DSC測定（まず5度/minで測る）



偏光顕微鏡観察（DSCでピークがあった前後はもう一度模様
をしてみる）



1次元X線回折（各温度で粉末X線を測定してみる。）



2次元X線回折（各温度で粉末X線を測定してみる。）



強誘電の場合は電場のスイッチングをして確認する。