5. 液体と固体の性質を示す液晶

液晶になり易い棒状と盤状の顔の分子

分子はそれぞれ固有の運動エネルギーを持って動き回っていますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。分子と分子が接近しますと van der Waals 力などの分子間力と呼ばれる弱い引力が相互に働きます。分子間力は式 2−4 で近似されるように分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きません。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエントロピー的には大きなエネルギーを要します。低温では運動エネルギーが小さく、温度が高くなるに従って分子の運動エネルギーが大きくなり動きが活発になりますから、分子同士は離れてゆき分子間力は小さくなります。物質の状態には固体、液体、気体の３態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って物質の状態は決まってきます。

一般に、球状の物は整然と並べて箱に入れることができますが、胡瓜のように「く」の字に曲がった物や凹凸のある物やテトラポットのように棘の出た物は整然と並べ難く隙間が沢山できてしまいます。また、材木屋の店先を見れば分かるように柱などに使う棒状の材木は簡単に束ねることが出来ますし、ベニヤ板などの板状の材木は簡単に積み重ねることが出来ます。また、フリスビーや陸上競技で使う円盤は面に対して平行な方向には極めて容易に動きますが、面に対して直交方向には容易に動くことができません。このように棒状や盤状の物には 3 次元的な方向に相互に働く力にも運動にも異方性があります。分子も同じように球状の分子は規則正しく並び易いために大きな分子間力を持ちますが、胡瓜のように曲がったり凸凹したり大きな側鎖を持つ顔の分子は整列し難く分子間距離が大きくなり、大きな分子間力を持つことができませんから、低い融点を示し容易に液化します。平盤状の顔を持った分子ではお互いに平行になるように積み重なりやすい性質がありますが、お互いに平行でない場合には、隙間なく詰まることができなくなり、分子間力が弱くなります。棒状の顔の分子もお互いに平行になるように整列し易い性質があります。このように平盤状や棒状の顔を持った分子では、それらの分子間力も分子運動も 3 次元的に異方性を持っていますから、方向により分子の並び易さが異なると思われます。

生物はブドウ糖を二酸化炭素と水に酸化しますが、その時に発生するエネルギーを利用して生命活動を維持しています。この酸化反応の過程で中間に生成されるアセチル補酵素 A が 3 分子重合するとメバロン酸になり、二酸化炭素の脱離、脱水、還元、燐酸とのエステル化の過程を経て、テルペン類の基本単位となるジメチルアリルピロりん酸に変化しま

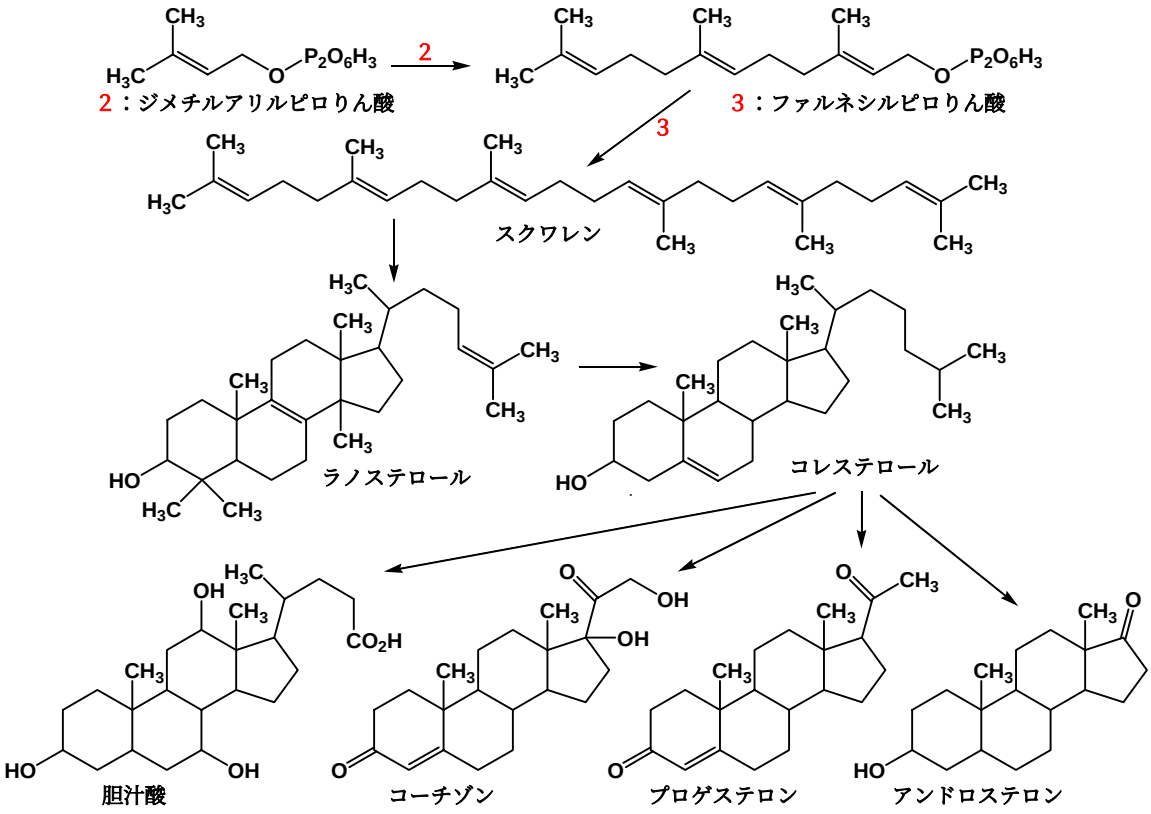

図5−1　コレステロールなどのステロイド類の生合成経路

す。このジメチルアリルピロりん酸からゲラニルピロりん酸、ファルネシルピロりん酸、スクワレンを中間に経由してトリテルペン類の一種のラノステロールが生合成されます。さらに、このラノステロールから図 5−1 に示すように、酸化、還元、環化、脱水などの多くの化学変化を経て生合成されたコレステロールは椅子型のシクロヘキサン環が 3 つと炭素原子 5 つからなる環状のシクロペンタン環が繋がった比較的堅牢な構造をしていますから、図 5−2 に概観するように多少波打っていますが全体としては平盤な顔をした分子です。

そのため板や紙が積み重なるようにコレステロールの分子も面に平行に整列し易く非常に結晶化しやすい性質を示します。男性ホルモンの性質を持つアンドロステロン、女性ホルモンの働きをするプロゲステロン、膠原病をはじめとする各種疾患の治療に役立つコ

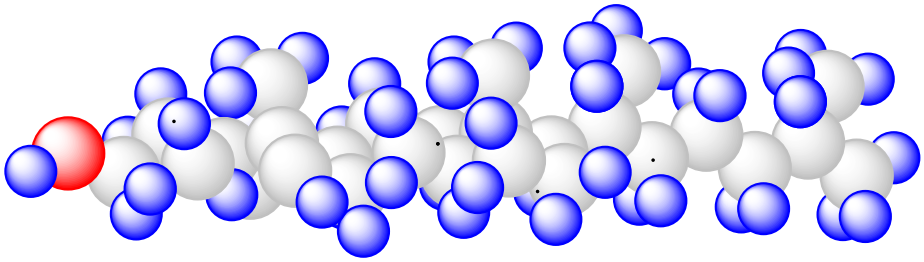

図5−2　コレステロールの概観図

ルチゾン、胆汁の中に入っている胆汁酸、など各種のホルモンは生命活動の維持のためには重要な働きをしていますが、これらのホルモン類がステロイドと呼ばれ何れもコレステロールと類似の顔を持っていますから、コレステロールが各種のホルモンの源になる物質であると考えられています。当然、人間にとってコレステロールは極めて重要な物質と思われます。青春世代には旺盛で多くの性ホルモンなどにより活発な生命活動をしていますから、コレステロールを多量に必要とし、それに釣り合うだけの量が供給されています。しかし、熟年世代になるにつれて、次第に人間は枯れて行き生命活動は不活発になり、コレステロールの消費量は減少します。過剰になったコレステロールの分子は平盤な顔をしていますから血管中で結晶化し易く固化して、血液の流れを阻害する病気を引き起こす原因になりかねない状況になってきます。

1888 年に Reinitzer はこのコレステロールから導かれたエステルを低温から加熱してゆくときに 2 度融解する現象を見出しました。3 態では説明できないこの不思議な現象が平盤状の顔を持ったコレステロールの分子で期待される分子間力の 3 次元的な異方性による平盤に平行な方向の流動化の現象と考えられましたから、コレステリック液晶と呼ばれるようになりました。第 4 章で見てきたように、液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子量が沸点に大きく影響しますが、分子の顔はほとんど反映しません。これに対して、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。板や紙が積み重なるように整列して固体となっている平盤状の顔の分子がその面に沿って若干運動しても、分子間力の変化は小さく固体の状態を保つことができますが、面に直交する方向への運動では大きな分子間力の変化を伴います。融点より低い温度においても若干の温度上昇により運動エネルギーが増加しますと、面に沿った方向だけが自由に動く流動的な液体の状態になりますが、板や紙が積み重なるように面に直交する方向は固体の状態を保っています。言い換えれば平盤状の顔の分子では液化の方向に 3 次元的な異方性が現れますが、このようにある方向が流動的な液体の状態で他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の状態を液晶(LC あるいは Liquid Crystal)と呼んでいます。さらに、大きな温度上昇により融点に達しますと、分子の持つ運動エネルギーが大きく増加し、すべての方向に分子が自由に運動する完全な液体の状態になります。

平盤状の顔を持った分子は 1 方向のみが他方向よりも極端に短い形をしているために 1 方向だけに異方性を示しますが、1 方向のみが他方向よりも極端に長い形をした棒状の顔の分子も柱などの材木は束ねるように 1 方向だけに異方性を示します。若干の温度上昇による運動エネルギーの増加においては、棒の長辺に沿った方向だけが自由に動く流動的な液体の状態になりますが、柱などの材木は束ねるように棒の長辺に直交する方向は固体の状態を保った液晶の状態になります。このような液晶の状態では、狭い隙間を持つ 2 枚の板の間に物質を挟むとき、異方性を示すこれら棒状の顔の分子は板に平行に並ぶ性質も持っています。液晶ディスプレイでは、10^{-6}m程度の狭い間隔で薄いガラス板の間に液晶物

質を挟むことによって、棒状の顔の分子がガラス面に対して寝るように平行に並びます。

共有結合はイオン結合性を兼ね備えている

第 2 章で考えたように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の負電荷を持つ質量の軽い電子が広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれクーロン力により 2 つの原子核に引き付けられ両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働くクーロン力は式 2−1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷の積に比例し、原子核と電子の間の距離に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

しかし、炭素－水素結合や炭素－酸素結合のように 2 つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2 つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に関与する 2 個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、水素原子は結合することにより電子が若干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。逆に、塩素原子は電子が増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図 5−3（A）の模式図のように物質全体として電荷の偏りを互いに打ち消します。

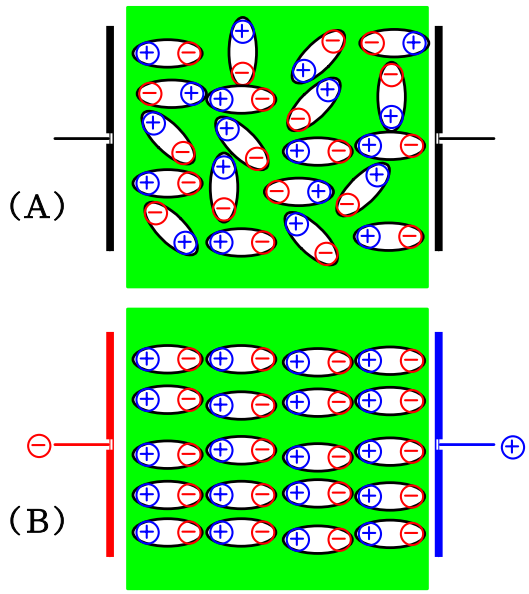

図5-3　誘電分極の模式図

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りがあり

ませんから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電位の方向にクーロン力を受けて引き付けられます。そのため、図5−3（B）の模式図のように自由に動き回ることのできる気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。塩化水素のように2つの異なる原子で構成されている二原子分子では同じように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさはそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメントμは式 5−1 に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持つ原子の間の距離rとそのそれぞれの電荷の大きさδに比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \qquad \text{式 5−1}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は給食の後の小学生のように乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離rはX線回折などの方法で別途実験的に求めることができますから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は 4.80×10^{-10}esu と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは 4.80×10^{-10}esu となります。しかし、塩化水素分子の双極子モーメントは 1.03×10^{-18}esu/cm と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は0.13nm（1.3×10^{-8}cm）と報告されていますから、式5−1から原子上にある電荷の大きさは 7.19×10^{-11}esu と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合と仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5%の共有結合と 16.5%のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が16.5％負の電荷を持ち水素原子が

表5−1　ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
μ（$\times10^{18}$esu.cm）	2.0	1.03	0.79	0.38
r（nm）	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り（%）	45	16.5	12	5

16.5%正の電荷を持って共有結合していることを示しています。表 5−1 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。

この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。しかし、双極子モーメントを多くの物質について測定することは困難ですし、簡単な構造を持つ二原子分子は日常生活で広く利用されている物質の中では極めて限られています。結合の上における電子の偏りは物質の性質や化学反応性に大きく影響を与えますが、その結合の電子の偏りを調べることは容易ではありません。

$$\chi_A - \chi_B = 0.208 \times (E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2})^{\frac{1}{2}} \qquad \text{式 5−2}$$

このような状況の下で、A と B の 2 種の原子間の結合エネルギー$E_{A\text{-}B}$を基にして Pauling は種々の物質の共有結合における電子の偏りを求める簡単な計算式を式 5−2 の形で提案しましたが、これは電気陰性度 χ と呼ばれる実験値で値が大きい原子ほど結合上の電子を引き付けます。結合は 2 種の原子の間の相対的な関係に基づきますが、値の大きな原子ほど陰イオンの性質を、値の小さな原子ほど陽イオンの性質を強く示します。例えば、水素原子と塩素原子の電気陰性度 χ_H と χ_{Cl} はそれぞれ 2.1 と 3.0 ですから、塩化水素の結合が塩素原子に電子の偏りを持つことを示しており、先の双極子モーメントから求めた結論と

表 5−2　Pauling の電気陰性度

H 2.1																
Li 1.0	**Be** 1.5											**B** 2.0	**C** 2.5	**N** 3.0	**O** 3.5	**F** 4.0
Na 0.9	**Mg** 1.2											**A1** 1.5	**Si** 1.8	**P** 2.1	**S** 2.5	**C1** 3.0
K 0.8	**Ca** 1.0	**Sc** 1.3	**Ti** 1.5	**V** 1.6	**Cr** 1.6	**Mn** 1.5	**Fe** 1.8	**Co** 1.8	**Ni** 1,8	**Cu** 1.9	**Zn** 1.6	**Ga** 1.6	**Ge** 1.8	**As** 2.0	**Se** 2.4	**Br** 2.8
Rb 0.8	**Sr** 1.0	**Y** 1.2	**Zr** 1.4	**Nb** 1.6	**Mo** 1.8	**Tc** 1.9	**Ru** 2.2	**Rh** 2.2	**Pd** 2.2	**Ag** 1.9	**Cd** 1.7	**In** 1.7	**Sn** 1.8	**Sb** 1.9	**Te** 2.1	**I** 2.5
Cs 0.7	**Ba** 0.9	**La** 1.1	**Hf** 1.3	**Ta** 1.5	**W** 1.7	**Re** 1.9	**Os** 2.2	**Ir** 2.2	**Pt** 2.2	**Au** 2.4	**Hg** 1.9	**Tl** 1.8	**Pb** 1.8	**Bi** 1.9	**Po** 2.0	**At** 2.2
Ir 0.7	**Ra** 0.9	**Ac** 1.1	**Th** 1.3	**Pa** 1.5	**U** 1.7	**Np** 1.3										

一致しています。このように電気陰性度の値は化学を研究する上で非常に役に立っていますから、表 5−2 には現在広く用いられている電気陰性度の値を周期表に併せて掲げておきます。

液晶中に整列した分子が映す画像

前節で考えたように電荷の偏りを持つ分子が電場の中に置かれる時には、電荷の偏りを持つ分子と電場の間に静電的な引力や斥力が働き、電場を打ち消すような方向に全ての分子が配列します。電荷の偏りを持つ液晶分子を挟んだガラス板の垂直面に電場が働きますと、電場を打ち消すようにすべての分子がガラス面に垂直に立ちます。電場を切ると、2枚のガラス板のために元の寝た状態に戻ります。したがって、電場が掛かっているところと掛かっていないところを作り分けて、模様や文字状に配置すると、それに対応するように分子の立った部分と寝た部分が生じます。電場が掛かったままの状態にしておけば、分子が立つことにより作られた液晶ディスプレイの模様や文字はそのまま維持されます。

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。通常、電磁波の電場の変化する振動面はあらゆる方向を向いています。しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して平行な振動面を持つ電磁波はこの物質を通過できますが、縞目に対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁波の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い顔をした色素を混ぜ込んだプラスティックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスティックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

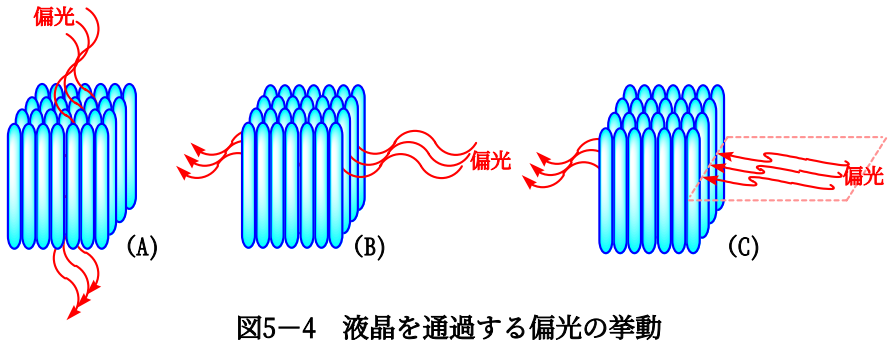

図5−4　液晶を通過する偏光の挙動

電磁波が物質の中を通過するとき、その中の分子または原子は電子で覆われていますので、電磁波が分子内の電子を揺り動かすとともに、電磁波もまた影響を受けて振動面を変化させます。棒状の形をした分子が整列しているときに、図 5−4（A）のように棒状分子に対し平行な方向に振動面が揃った偏光が通過する場合には、分子の配列と振動面の間には異方性がありませんので、偏光の振動面は捩じれずそのまま進行します。しかし、棒状分子に垂直な方向から偏光が入るときには、分子の配列と振動面に異方性がありますから、分子の縦方向と横方向では状況が大きく異なります。図5−4（B）のように偏光の振動面と棒状分子の方向が一致している場合には、偏光は棒状分子の長い方向に振動面を揃えたまま進みます。図5−4（C）のように偏光の振動面と分子の方向が一致しない場合には、偏光が物質中を進むうちに振動面は棒状分子の長い方向に一致するまで捩じ曲げられてゆき、最終的に棒状分子の長い方向に揃って進むようになります。

図 5−5（A）に示す液晶ディスプレイでは、液晶物質を挟んだ 2 枚のガラス板の外側に一枚ずつ偏光フィルターを装着し、それぞれの偏光フィルターは互いにその方向を 90 ° に捩じっておきます。さらに、ガラス板の内部表面にもそれぞれ配向膜という特殊な膜がその方向を 90 ° に捩じって装着されていますから、中の液晶物質の棒状分子は配向膜の方向に分子の方向をそろえて寝ています。あらゆる方向の振動面を持つ通常の光が、入射側の偏光板を通過すると、振動面が一方向に整えられた偏光になり、配向膜により整列して寝ている液晶物質の中に入ります。2 枚の配向膜が互いに 90 ° 捩じれていますから、間に挟まっている液晶分子はわずかずつ捩じれていき全体として分子の向きが 90 ° 捩じれるように寝てきます。この捩じれにしたがって液晶物質を通過する偏光は液晶分子により振動面を 90 ° 捩じられ、最後の偏光フィルターを通過することができます。しかしながら図 5−5（B）に示すように、ガラス板に垂直に電場を掛けますと、板に平行に寝ていたすべての分子がガラス面に垂直に立ち、垂直方向の異方性がなくなります。この状態では、偏光が入ってきても振動面を捩じることなく、角度が変わらないまま出口側の 90 ° 捩じって装着された偏光フィルターに衝突して通過することができません。ここで、電場を除去すると、瞬時に元の棒状分子が寝た状態が復活し、光が通過できるようになります。液晶ディスプレイでは、このように電場の断続によ

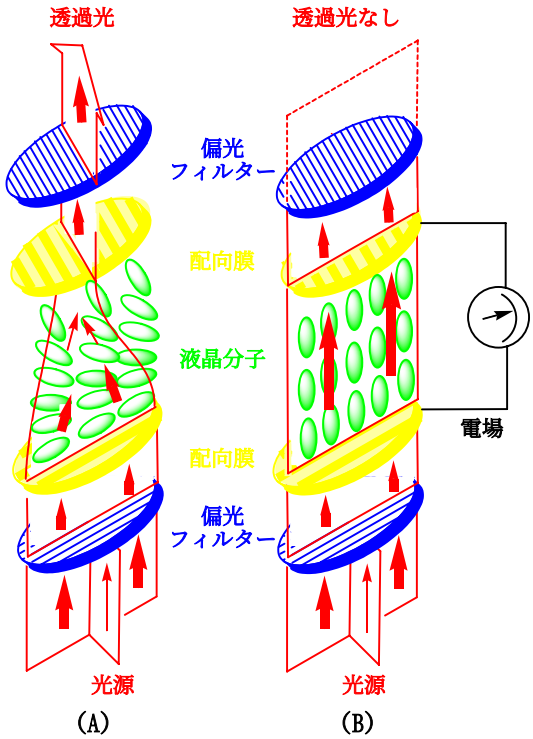

図5−5　液晶ディスプレイの模式図

り液晶分子を立たせたり寝かせたりして、光の通り方を制御することができます。

液晶ディスプレイを虫眼鏡で良く見ると、やっと見えるぐらいの小さな部屋が無数に見えます。この一つ一つが光の通過を制御できる部屋で画素と呼ばれていますが、一つ一つ別々にこの画素の電場を変化させて光の通過を制御することによって、模様や文字を作っています。画面の裏のバックライトと呼ばれる光源の光を当てると、電場のかかった画素で光が遮られ、画素でつくられた模様や文字が液晶画面の表面に黒く現れます。また、明るい場所では、液晶画面の前面から入射した光が底の反射膜で反射されて、再び液晶画面を通過して出てきますので、電場をかけると光が遮断され反射してきませんから、模様や文字が液晶画面の表面に黒く描かれます。しかも、電場は非常に容易に変化させることができますから、瞬時に模様や文字を変化させることができます。この技術を応用すれば、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像を表示することができます。このとき模様を変化させるための電場の発生に必要な電力は極めて微弱で、画像の変化のないときには電力の消費がありませんから、液晶の背面から透過させる光源の電力だけが画像を映し出すために必要になります。

液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔が沸点にほとんど反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が分子間力に大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。平盤状の顔を持った分子は 1 方向のみが他方向よりも極端に短い形をしているために板や紙が積み重なるように 1 方向だけに分子間力に異方性を示しますが、1 方向のみが他方向よりも極端に長い形をした棒状の顔の分子も柱などの材木は束ねるように 1 方向だけに異方性を示します。融点より低い温度においても若干の温度上昇により運動エネルギーが増加しますと、平盤状の顔の分子も棒状の顔の分子も液化の方向に 3 次元的な異方性が現れますから、ある方向が流動的な液体の状態で他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の液晶(LC あるいは Liquid Crystal)の状態になります。この液晶の状態は固体と液体の中間的な状態ですから、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像を表示する液晶ディスプレイのほかに種々の利用法が期待されます。