

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14094

研究課題名（和文）屈曲形分子を基盤とした層内結晶性の液晶：多様なナノ構造と圧電性

研究課題名（英文）Bent-Core Liquid Crystals with Crystalline Intralayer Ordering: Nanostructural Polymorphism and Piezoelectricity

研究代表者

LE KHOA (LE, KHOA)

東京理科大学・理学部第二部化学科・講師

研究者番号：90725334

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：屈曲形液晶は棒状液晶とは異なり、実用化がまだ先の話であるが、圧電材料やナノ多孔質材料への応用がとても期待できるため、層内結晶性を持つB4相と呼ばれる相が近年屈曲形液晶相の中で一番盛んに研究されている。我々はB4相液晶を溶媒と混合させると、世界初めて3つのナノ構造を一つの化合物から創製できた。特に、B4相において今まで報告されることがないナノチューブ構造を偶然作り出せた。本研究では、B4相の諸物性（特に新規な物性）を詳細に調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノチューブ構造が特筆すべきである。有機系の圧電材料と言えば、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）はよく知られている。（ナノ）ファイバー状のPVDFは分極がファイバーと垂直な方向に向くのに対して、ナノチューブ構造はねじれ構造と同様にファイバーの方向に向くと考えられ、エネルギー変換材料としては非常に興味深い。一方、液晶研究分野の中では、他にキラルスメクチックC相(C2対称性)などのような対称性の低い液晶相を用いた圧電材料の開発もいくつか報告されたが、皆流動性が高かったため、大した結果が得られていない。本研究で述べる層内結晶性液晶相は材料工学分野において応用展開が十分に期待出来る。

研究成果の概要（英文）：Unlike rod-like liquid crystals, bent-core or bent-shaped liquid crystals are still a topic for future practical application. They hold great potential for applications in piezoelectric materials and nano-porous materials. The most well-known B4 phase, which exhibits intralayer crystallinity, has been the most actively researched topic in recent years. We have found that mixing B4 phase liquid crystals with a solvent results in the creation of three unique nanostructures, from a single compound. Particularly a novel nanotube structure, which has never been reported before in the B4 phase, is formed. In this report, we investigate the novel properties of the B4 phase.

研究分野：有機材料、液晶の物性

キーワード：屈曲形液晶 キラリティ スポンジ ねじれ構造 有機ナノチューブ 選択反射 二次ねじれ 構造色

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) 屈曲形液晶は市販液晶ディスプレイに広く採用されている棒状液晶とは異なり、シャボン玉や細胞膜に見られる層構造を発現する例が多く、中でも様々な相があるが、圧電材料やナノ多孔質材料への応用が期待される、B4相と呼ばれる相が近年一番盛んに研究されている。B4相は2009年にコロラド大学のClark教授らによって初めて構造が詳細に解析され、Science誌に2報発表され、非常にインパクトの強い報告となっている(Hough et al., Science 325 (2009) 452と Science 325 (2009) 456)。

(2) 屈曲形分子が屈曲しており、また傾いているため、層内分子の上半分と下半分の占有空間が一致しておらず(体積ミスマッチ)、さらに層内分子が位置秩序(層内結晶性)を持つと、弾性歪みが生じてしまい、エネルギー的に不安定である。そのため、負のガウス曲率を持つサドル・スプレイ曲面を作ることによって、エネルギー的に緩和され安定となる。このようなメカニズムでB4相はねじれ構造またはスポンジ構造を形成すると報告されている。ただし、どのような分子設計、またどのような生成条件でどの構造になるかは依然として明らかになっていない。

2. 研究の目的

我々は最近、ある屈曲形二量体分子(図1、上段)を用い、純粋な状態ではB4相はスポンジ構造であるが、棒状液晶分子と混合させるとねじれ構造に変わることを発見した。また、棒状液晶の濃度を極限に増やすと、今まで報告されたことがない“ナノチューブ”構造が生み出されることも分かった。このような構造変化は、液晶性のない特定の有機溶媒(n-ドデカン、クロロホルム等)と混合させた場合においても観察された。すなわち、構造の多様性に対しては上述した内部弾性歪みエネルギーだけでなく、外部環境による表面張力も重要な要因となっている可能性がある。本研究では、この結果をもとに、表面張力がいかにB4相の構造に寄与するかのメカニズムを調査するとともに、B4相の諸物性(特に新規な物性)を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ナノ構造の形成と変化には有機溶媒が何の役割を果たすのかを調べる。

図1に示した屈曲形分子(120Az5Az012)は、純粋な状態では、B4相がスポンジ構造であるが、棒状液晶または有機溶媒(例えば、n-ドデカン、クロロホルム)と混合させ、B4相の発現温度まで降温すると、スポンジ構造以外、どのような構造が、またどのように生成したかについて、偏光顕微鏡を用いて観察した。また、各溶媒(ネマチック液晶ZLI2293、n-ドデカン)のしきい濃度を調べた。

(2) ナノチューブ構造を作った時には、偏光顕微鏡観察した限りでは巨視的にキラリティが起きたことも分かった。液晶におけるナノチューブを作製するうえでねじれの強さが関係してくるが、このねじれが右巻きか左巻きかを決定する要因については調べた。屈曲形液晶にコレステリック相を有する棒状液晶を入り込ませることでナノチューブ構造の形成挙動を特にキラリティの観点から見て調査した。

(3) 過去の報告によれば、B4相ではさらにねじれ構造同士の接面のスメクチック層方向が重なるようにねじれながら積み重なる二次ねじれ構造を形成することも報告されている(C. Zhang et al., Nat. Commun. 2014, 5, 3302)。この二次ねじれのピッチ長により、B4相は約480 nmの青色の波長を選択的に反射させることが分かっている。我々はピッチ長がねじれ構造の周期と相関関係があることに着目し、B4相を持つ屈曲形液晶のねじれ構造内に分子形状の類似性の高いもう一つの屈曲形液晶を入り込ませることで周期を変化させ、青色以外の波長の光を選択的に反射させるかどうかを観察した。

(4) X線測定とTEM(透過電子顕微鏡)観察を行い、3種類のナノ構造の共通点と相違点を調べた。

(5) 炭素結合の配向の周期的変調を観察できる有力な手法である炭素K吸収端(284.5eV)の共鳴軟X線散乱(RSoXS)を用いて、上記の3つの構造の違いを調査した。

4. 研究成果

(1) 混合物においては棒状液晶とだけでなく、液晶性を示さない一般有機溶媒とでも、B4相の発現温度まで降温すると、スポンジ構造の代わりにねじれ構造またはナノチューブ構造が混合物から相分離し、出現するという結果が得られた。溶媒の比率が多ければ多いほど、ナノチューブ構造が形成しやすいことも分かった(図2)。明らかにB4相のナノ構造の多様性には表面張力が影響を与えると結論づけられた。

さらに、キラリ溶媒と混合させ、ナノチューブ構造を作った時には、偏光顕微鏡観察した限りではキラリティが起きた。つまり、ナノチューブもキラリティを持つと考えられ、現象として興味深いである。SEM(走査電子顕微鏡)とTEMでより詳しく観察したところ、ナノチューブの両端にはねじり閉じた部分がしばしば見えた。そのため、ナノチューブはねじれ構造の極端にきつくねじれた結果だと考察できる。これは、過去の文献で報告された、キラリ構造を作るキラリな

脂質分子と類似するが、屈曲形分子はアキラル(不斉炭素を持っていない)である。

(2) 市販のコレステリック液晶のコレステロールプロピオナートを 10~98 mol%混合したものについて偏光顕微鏡観察及び走査電子顕微鏡観察を行った。結果として、偏光顕微鏡観察において、コレステロールプロピオナート混合物の B_x 相ではキラルドメインが確認できた。また、30 mol%のサンプルに限定して降温速度を変えながら、偏光顕微鏡観察を行ったところ、一つのキラルドメインに 2 種類の螺旋性の異なるサブドメインが確認でき、これらは液晶の発現温度の違いからジアステレオマードメインのような物理的性質が異なると考えられる。走査電子顕微鏡の観察結果より、ノンキララル棒状ネマチック液晶の場合と同様にコレステリック液晶が多量に存在する環境下において、屈曲形液晶はナノチューブ構造を形成することが確認できた。

(3) P8OPIMB (図 1、中段) に W624 (図 1、下段) を 0 wt%、1 wt%、3 wt%、5wt%、100 wt%の割合で混合したものを用意し、それぞれについて相転移温度を測定した。各試料の等方相と B₄ 相について、分光計から得られた光スペクトルを測定し、反射光の波長と強度を用いて選択反射の波長の変化を調べた。P8OPIMB では 450~490 nm 範囲の波長を選択的に反射しており、W624 を 1 wt%、3 wt%、5 wt%混合させたものでは 470~520 nm の範囲の波長を選択的に反射していた。この結果より、二次ねじれのピッチ長は約 12.6~19.0 nm 伸びていることが分かった。これは、P8OPIMB に W624 を混合させることでねじれ構造の周期自体が 5.50~7.90 nm 伸びていると考えられる。

(4) ナノチューブ構造を X 線回折で調べたところ、広角側には分子間距離 (約 4.8 Å) のピーク以外、スポンジ構造とねじれ構造と同様に複数のピークが現れた (図 3)。これらのピークは結晶秩序に由来したものと考えられ、ナノチューブ構造もサドル・スプレイ曲面 (負のガウス曲率を持つ曲面) を持っている可能性があることを示唆する。ただし、ピークの半値幅 (Δq) は違ったので、それぞれの相関長 ξ ($=2/\Delta q$) を計算し、結晶サイズを算出した。また、小角側では層構造 (分子長) による回折ピークについても、スポンジ構造、ねじれ構造と同じパターンを示すという結果が得られた。一方、TEM 観察では、ナノチューブは長さが最長数十 μ m、直径が約 100 nm、穴径が約 30 nm と直接見ることができ、形状の均一性は極めて高いことが分かった。以前行った予備実験として FFTEM (凍結切断電子顕微鏡) を用いてナノチューブ構造内の分子配列を可視化したことがある。今回の X 線測定と TEM 観察と比較すると、よく一致したことが分かった。

(5) 屈曲形液晶と ZLI-2293 という棒状液晶を異なる濃度で混合した試料を用意し、100nm 厚の Si₃N₄ 支持膜 (NTT-AT) 上にドロップキャストした。その後、試料を n-ヘキサンで ZLI-2293 を洗浄し取り除き、室温で直線偏光 X 線を照射した。

中間の混合比率の領域に形成されるねじれ構造は、約 150nm の螺旋の半ピッチに相当する散乱角で比較的鋭いピークを示した。これは以前の FFTEM で観察された結果とよく一致している。一方、スポンジ構造では、散乱角がやや小さい領域にブロードなピークが見られ、これはラメラ間の平均距離に対応していると考えられる。最後に、興味深いことに、ナノチューブ構造はほとんど散乱強度を示さず、ナノスケールの構造的な周期性がほとんど存在しないと考えられる。

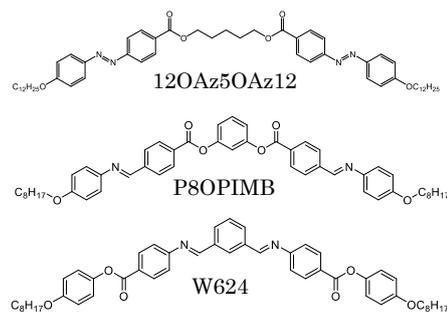


図 1. 本研究に用いた B₄ 相を有する屈曲形液晶。

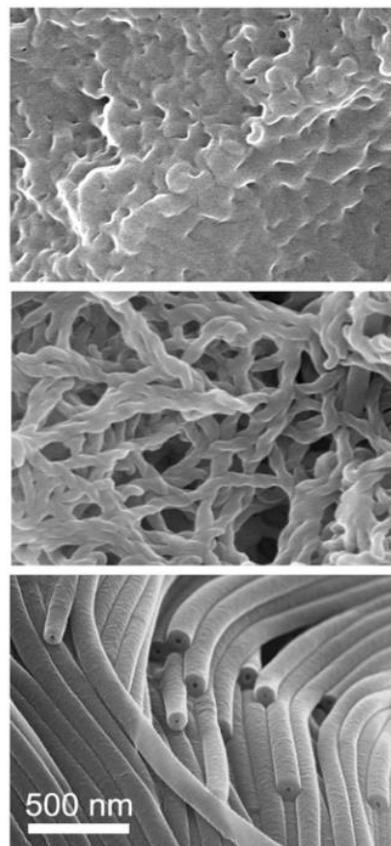


図 2. 屈曲形分子 120Az50Az12 の溶媒による構造変化の模式図と走査電子顕微鏡の像。溶媒 (棒状液晶 ZLI2293, Merck) の濃度(重量分率)が増えるにつれて、構造はスポンジ (0wt%) から、ねじれ (60wt%)、ナノチューブ (90wt%) へと変化する。P は分極を意味する。

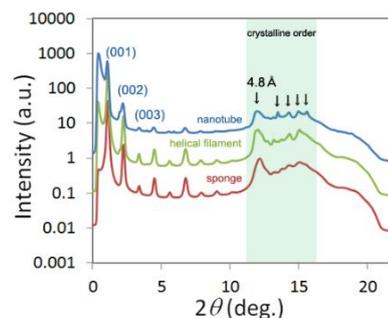


図 3. 屈曲形分子 120Az50Az12 の各構造における X 線回折測定結果。4.8 Å より先の複数のピークは層内の結晶秩序に由来したものであり、いずれの構造でも観察できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K. V. Le, S. Aya, J. Kougo, S. Takahashi, T. Takezoe, Y. Naka, T. Sasaki	4. 巻 349
2. 論文標題 Observation and simulation of toron polymorphism: Effects of surface anchoring, elasticity and electric field in cholesterics with smectic-A phase beneath	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 118454 ~ 118454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.118454	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 K. Peddireddy, S. Copar, K. V. Le, I. Musevic, C. Bahr, V. S. R. Jampani	4. 巻 118
2. 論文標題 Self-shaping liquid crystal droplets by balancing bulk elasticity and interfacial tension	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2011174118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2011174118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 I. Musevic, K. Peddireddy, M. Mur, K. V. Le, S. Copar, C. Bahr, V. S. R. Jampani	4. 巻 11707
2. 論文標題 Self-shaping of liquid crystals into superstructures for photonic applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. SPIE Emerging Liquid Crystal Technologies XVI	6. 最初と最後の頁 117070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2582915	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 K. V. Le, M. R. Tuchband, H. Iwayama, Y. Takanishi, N. A. Clark, F. Araoka	4. 巻 2210
2. 論文標題 Nanostructural polymorphism in the low-birefringence chiral phase of an achiral bent-shaped dimer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 arXiv preprint	6. 最初と最後の頁 13544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.48550/arXiv.2210.13544	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Khoa V. Le
2. 発表標題 Helicoid and catenoid surfaces in a liquid crystalline dimer driven by surface tension
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

レバン コア 論文・著書・学会発表・特許 https://www.tus.ac.jp/ridai/doc/ji/RIJIA01Detail.php?act=pos&kin=ken&diu=6b15

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	University of Colorado, Boulder		