

令和 6 年 4 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03486

研究課題名（和文）主軸方向に分極を持つ強誘電性ネマチック液晶の探索

研究課題名（英文）Numerical study on ferroelectric nematic liquid crystal of rod molecules

研究代表者

荒木 武昭（Araki, Takeaki）

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：20332596

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電性ネマチック相の発現機構を明らかにすべく量子化学計算、全原子分子動力学シミュレーションを行った。分子系D10を1000～2000分子含む系の計算を行ったところ、自発的な強誘電秩序の発生を確認することができた。比較のために電荷を持たないD10分子系の計算を行ったところ強誘電秩序は発現せず、この相の発現に静電相互作用が寄与していることが分かった。一方、分子の長軸に沿った電荷分布の寄与だけでは強誘電秩序を説明することができない。分子間の相関関数などについて詳細に調べたところ、通常は考慮されていない分子の長軸に垂直な電荷分布の成分が強誘電秩序の発現に寄与していることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電性液晶とは強誘電性を示す液晶相であり、期待される有用性から多くの研究がなされてきた。一方近年、西川らやMandleらによって主軸方向に分極を持つ強誘電性ネマチック相の存在を示唆する実験結果が報告された。しかしながら、その物理機構については分からないことが多く、早急な解明が望まれている。我々の研究は、強誘電秩序の発生において分子の形状はあまり重要ではなく、電荷の分布、特に長軸に垂直な成分の相関が重要な寄与を及ぼすことを明らかにした。この知見は今後の分子モデリングに対し極めて有用であると考えている。

研究成果の概要（英文）：We study the physical mechanism of ferroelectric nematic phase by means of quantum chemical calculation and all-atom molecular dynamics simulation. By simulating systems containing 1000 to 2000 molecules of the D10 molecule, we confirmed the spontaneous generation of ferroelectric order. When we performed calculations on D10 molecular systems without charge for comparison, we found that ferroelectric order did not manifest, indicating the contribution of electrostatic interactions to the manifestation of this phase. However, it was found that the contribution of the charge distribution along the molecular long axis alone could not explain the ferroelectric order. Detailed investigation of intermolecular correlation functions revealed that components of the charge distribution perpendicular to the molecular long axis, which are not usually considered, contribute to the manifestation of ferroelectric order.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：強誘電性ネマチック相 全原子分子動力学シミュレーション 分子モデリング

1. 研究開始当初の背景

強誘電性液晶とは強誘電性を示す液晶相であり、期待される有用性から多くの研究がなされてきた。最もよく研究がなされてきた強誘電性液晶はスメクチック C*相であるが、高い駆動電場や緻密な加工技術を要するために LCoS などの少数の応用例はあるものの、一般的な実用化には至っていない。一方、ディスプレイなどに広く用いられているのは、(非強誘電性) ネマチック液晶相である。ネマチック相は柔らかく流動性が高いため駆動電場が低く、また加工もしやすい。高速駆動すべく、また双安定性を持たせるべく、強誘電性を持つネマチック相は古くから切望され、多くの研究がなされてきたもののその成功例は多くない。

まず考えられる強誘電性ネマチック相の候補は、棒状分子に永久双極子を付加した系であるが、申請者の知る限りにおいて液晶配向の主軸方向に分極を持つ強誘電性ネマチック相の確固たる実証の報告はなかった。その存在は理論的には否定されていないものの、Gay-Berne ポテンシャルとその長軸に沿った永久双極子間で相互作用する分子系の数値シミュレーションによると、この系は強誘電性を示さないと報告されている。一方近年、西川ら (H. Nisikawa *et al.*, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1702354) や Mandle ら (R. J. Mandle, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 11429 (2017)) によって主軸方向に分極を持つ強誘電性ネマチック相の存在を示唆する実験結果が報告された。しかしながら、その物理機構については分からないことが多く、早急な解明が望まれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、数値シミュレーションを用いて主軸方向に分極を持つ棒状分子が強誘電性液晶相を示すかどうかを明らかにすることである。また、その結果を元に、その物理的機構を明らかにし、分子設計の指針について新たな知見を与えることを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、極めて高い誘電率を持ち強誘電性ネマチック液晶相を示すと考えられる分子 DIO を対象に量子化学計算、分子動力学シミュレーションを用いて、強誘電性発現の機構を調べた。全原子分子動力学シミュレーションにおいて原子の部分電荷は重要なパラメータであるが、その電荷分布を求めるべく 1 DIO 分子に対し量子化学計算ソフト Gaussian16 を用いて電子構造を決定し、そこから ACPYPE を用いて各原子に RESP 電荷を割り当てた。Fig.1 は DIO の分子構造と電子構造である。Antechamber を用いて GAFF 分子力場を作成したが、標準のものでは二面角のねじれポテンシャル係数がゼロになるものがあつたため、該当する二面角の角度を変えた分子を用意し、Gaussian16 を用いてそれぞれのエネルギーを求め、それをフイッティングすることで、ポテンシャル係数を決めた。

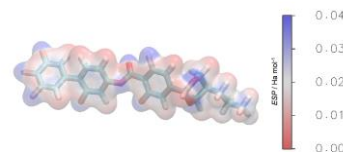


Fig. 1 DIO 分子の電子構造。

4. 研究成果

本研究では、極めて高い誘電率を持ち強誘電性ネマチック液晶相を示すとされる分子系 DIO を対象に研究を行った。Fig.2(b)は、1000 分子を含む系を圧力 $p = 1\text{atm}$ の下、各温度で 250ns 平衡化させて得られたネマチック秩序変数 $\langle P_2 \rangle$ の温度依存性である。通常のネマチック液晶と同じように、温度低下に伴いネマチック秩序が急激に増大する等方相とネマチック相の相転移が観測された。一方、Fig.2(c)は強誘電秩序 $\langle P_1 \rangle$ の温度依存性である。Fig.2(b)で示した等方・ネマチック相転移温度よりやや低い温域で強誘電秩序の増大が見られ、強誘電性ネマチック相の発現が観測された。我々の知る限りで、DIO において等方相から強誘電性ネマチック相の発現を数値シミュレーションで確認した研究はこれが初めてである。しかしながら、この強誘電秩序の値は実験で予想される値よりもかなり小さい。これは、この相のダ

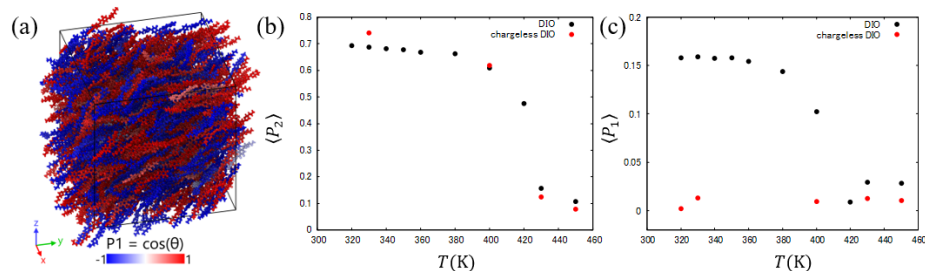


Fig. 2 (a) T=350K における DIO1000 分子系のスナップショット。色は分子の向きを表す。(b) ネマチック秩序の温度依存性。(c) 強誘電性秩序の温度依存性。

イナミクスが著しく遅くなっており十分に平衡化できていないためであると考えている。Fig.2(a)では、 $T = 330\text{K}$ における DIO 分子の分布を示した。分子の色は、ネマチック相のダイレクターに対する分子の角度を表しており、同じ方向を向いた分子どうしが集まりやすい傾向を表している。この強誘電秩序の発現における分子の形状と静電相互作用の役割を調べるために、部分電荷をゼロにした分子系も調べた。電荷を持たない系では、温度減少に伴いネマチック秩序 $\langle P_2 \rangle$ の増大は見られたが、強誘電秩序 $\langle P_1 \rangle$ はほぼゼロのままであった。

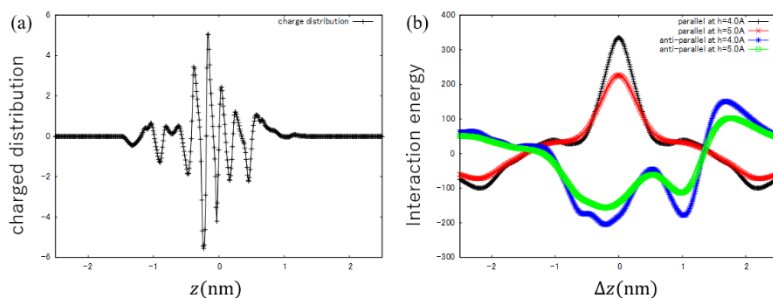


Fig. 3 (a) DIO 分子の長軸に沿った電荷の分布。(b)(a)の分布に基づく 2 分子間の静電相互作用ポテンシャル。平行と反平行の配置の場合に対し、それぞれ 4\AA と 5\AA だけ離れた。

Berardi らの先行研究(R. Berardi, et al., ChemPhysChem 2, 443 (2001))によると、強誘電ネマチック相の発現は、分子の形状の非対称性、具体的には洋梨型の形状を取ることが重要であることが示唆されているが、我々の研究では強誘電ネマチック相の発現には静電相互作用が重要な寄与を持つことが明らかになった。一方、Madhusudana によると、分子長軸に沿った電荷の分布が重要であると議論されている(N. V. Madhusudana, Phys. Rev. E 104, 014704 (2021))。このことを検証するために、分子長軸周りの回転対称性を仮定し、長軸に沿った電荷の分布を求めた。Fig.3(a)(b)はその電荷の分布と、それを考慮し 2 分子を平行、反平行方向に配置させ、相対的な位置を変化させた場合の静電相互作用エネルギーの変化をプロットしたものである。Fig.3(b)によると、互いに棒の中心付近にあるときは特に、反平行方向に配置した場合の静電相互作用の方が平行の場合より低く、2 分子間では安定であることを示している。これは分子長軸に沿った電荷の分布を考慮するだけでは、分子が平行方向に向きやすいことを説明できないことを示唆している。

先行研究では、棒状分子の長軸周りの回転は速いため、長軸に垂直方向の相互作用の異方性は考慮されていなかった。我々は、その長軸に垂直な成分の相関は重要な役割を持つと考え、その振る舞いを調べた。Fig. 4(a)は、長軸方向をz方向にとり、回転対称性を仮定しそれと垂直な成分をrとしたときの二体分布関数を示したものである。青い領域では排除体積効果のため、2 つめの分子は存在できない。一方、赤い領域では相対的に高くなっており、分子側方に多く凝集していることを表している。Fig. 4(b)(c)は分子に沿ったベクトル間の相関、分子中心付近のエステル基を使い定義した分子に垂直なベクトルの相関である。Fig.4(b)では全体的に正に相関しており、分子が平行に配置する傾向が高いことを示している。Fig.4(c)では強度は小さいものの分子近傍で正の値を取っており、分子が二軸方向に揃いやすいことを表している。Fig. 4(d)(e)は、分子の長軸に垂直な面における 2 つの相関関数を示しており、やはり分子が揃いやすい傾向があることが分かった。

以上から、分子の形状ではなく分子の電荷分布、特に長軸に垂直な成分の分子間相関が強誘電ネマチック相の発現に大きな寄与を果たしていることが分かった。

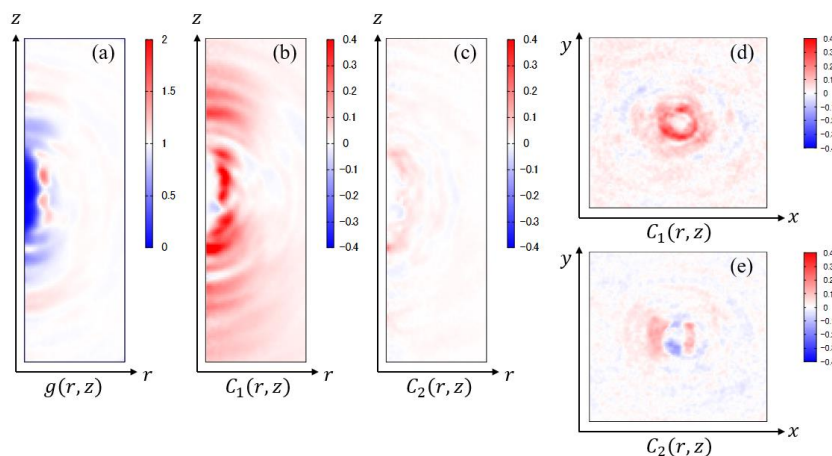


Fig. 4(a) 回転対称性を考慮した分子長軸に沿った二体分布関数。(b)(c)分子長軸方向とそれに垂直成分の相関の空間分布。(d)(e) 回転対称性を考慮しない長軸に垂直な面における 2 つの相関関数の空間分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Araki Takeaki, Gomez-Solano Juan Ruben, Maciolek Anna	4. 巻 105
2. 論文標題 Relaxation to steady states of a binary liquid mixture around an optically heated colloid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 14123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.105.014123	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

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Matheus de Mello and Takeaki Araki
2. 発表標題 Atomistic simulations of ferroelectric nematic liquid crystals: microscopic behavior and properties
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference ISMC2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Rei Amano and Takeaki Araki
2. 発表標題 Analysis of Lebwohl-Lasher model with randomness
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference ISMC2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Makina Saito
2. 発表標題 Johari-Goldstein relaxation mode in ionic glass CKN
3. 学会等名 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Dai Matsubara and Takeaki Araki
2. 発表標題 Effect of closed loop structure of diblock copolymer on nanoscale phase-separated pattern
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference ISMC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Koichi Hirata and Takeaki Araki
2. 発表標題 Fractal and Chain Structure of Colloidal gels
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference ISMC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Makina Saito
2. 発表標題 Johari-Goldstein relaxation in model glass systems
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference ISMC2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 荒木武昭・齋藤真器名
2. 発表標題 イオンガラスのJohari-Goldstein緩和に関する数値シミュレーション
3. 学会等名 第10回ソフトマター研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木武昭・齋藤真器名
2. 発表標題 イオンガラスCKNのJohari-Goldstein緩和に関する数値シミュレーション
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平田光一・荒木武昭
2. 発表標題 コロイドゲルのトポロジー
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡本光・荒木武昭
2. 発表標題 金属錯体DNAの温度安定性
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田光一・荒木武昭
2. 発表標題 エアロゲルの粗視化モデルにおける、変形に対する構造変化
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 天野玲・荒木武昭
2. 発表標題 相互作用にランダム性を組み込んだ液晶相転移の解析
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Sayane Hattori
2. 発表標題 A simple molecular model showing ferroelectric nematic order
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystal 2023 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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		
英国	ダラム大学		