

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400435

研究課題名(和文)液晶複合系におけるコレステリック相の理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical study of cholesteric phase in liquid crystal composite systems

研究代表者

松山 明彦 (Matsuyama, Akihiko)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授

研究者番号：60252342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、(1)液晶分子と高分子の混合系(2)液晶分子とナノチューブの様な長い棒状分子の混合系などの“液晶複合系”におけるコレステリック相についての平均場理論を構築し、温度や濃度に依存した相分離や相転移を説明・予測することを目的とした。本研究期間の3年間で、高分子と液晶分子の混合系におけるコレステリック相の理論を構築し、ヘリカルツイステイングパワー(HTP)や相分離などについて分子論的説明が出来た。さらに、液晶分子の混合系における、コレステリック相の電場や磁場などの外場による様々な相転移を予測した。さらに、コレステリック液晶ゲルやツイストベンド相の理論の構築も行った。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to construct a mean field theory on the cholesteric phase in "liquid crystal complex systems" such as (1) mixtures of liquid crystal molecule and polymer (2) mixtures of liquid crystal molecule and long rod like molecule like nanotube, It aimed to elucidate and predict phase separations and phase transitions, including cholesterol phases, depending on temperature and concentration.

In the three years during this project, the theory of cholesteric phase in a mixture of macromolecule and liquid crystal molecule was constructed, and the molecular theory was made about helical twisting power (HTP) and phase separation. Furthermore, various phase transitions due to external fields such as electric field and magnetic field of cholesteric phase in the mixtures of liquid crystal molecules were predicted. The theory of cholesteric liquid crystal gel was also constructed.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：コレステリック液晶 高分子液晶 液晶分子 コレステリック液晶ゲル

### 1. 研究開始当初の背景

液晶分子と高分子の混合系の理論的研究は、ネマチック相やスメクチック相の相分離に関して行なわれてきた。等方相とネマチック相分離や等方相とスメクチック相分離やネマチック相とスメクチック相分離など様々な相分離やそのダイナミクスに関する研究が行われてきている。液晶分子と高分子の間の強い異方的カップリングによって、様々な相分離が可能であることが予測されているが、コレステリック相に関する理論的研究はほとんど行なわれていない。連続対理論を基礎とした研究は活発に行なわれているが、分子論的な研究は遅れているのが現状である。液晶分子に他の分子や粒子を混合させた液晶複合系におけるコレステリック相の分散・安定性(相分離)の理解は、新しい課題であり緊急性を要する状況であった。

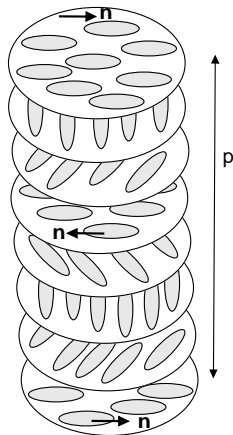


図1 コレステリック相：  
ダイレクター(n)がピッチ軸(p)に垂直で、捻れた状態になっている。

### 2. 研究の目的

本研究は、(1)液晶分子と高分子の混合系 (2)液晶分子とナノチューブの様な長い棒状分子の混合系などの“液晶複合系”におけるコレステリック相についての平均場理論を構築し、温度や濃度や外場に依存した相分離や相転移を解明・予言することを目的とする。液晶複合系のネマチック相に関する平均場理論を基礎とした研究は国内外において活発に研究されているが、コレステリック相に関する研究は少ない。本研究は、“液晶複合系”における“ねじれ”(コレステリック相)を分子論的に考慮する初めての試みであり、得られる結果は、液晶複合系における新しいコレステリック相の可能性を示すものであり、材料分野や生体材料分野においてきわめて重要となる。

### 3. 研究の方法

研究代表者はこれまで、液晶分子と高分子の混合系などの液晶複合系のネマチック相やスメクチック相をとまなう相分離について理論的に研究を行ってきた。そこで得られ

た知見を基礎として、本研究では、コレステリック相に注目して研究を行う。研究の前半では、コレステリック液晶分子と柔らかい高分子の混合系や、コレステリック液晶分子と半屈曲性高分子の混合系や、コレステリック液晶ゲルについて、高分子の硬さの効果と、外場の効果について、液晶分子と高分子間の異方的なキラル相互作用の効果を検討にいれ理論の構築を行なう。研究の後半では、液晶分子と棒状分子の混合系のコレステリック相について調べる。コレステリック相をとまなう新規な液晶相や相分離、弾性定数、ピッチ長、ヘリカルツイスティングパワーなどについて研究を行う。

### 4. 研究成果

主な成果は以下の通りである。

(1)高分子とコレステリック液晶の混合系の理論的研究：

ここでは、高分子と液晶分子のキラル相互作用を考慮に入れた、新しい平均場理論の構築を行った。コレステリック液晶分子と液晶高分子鎖の混合系や、コレステリック液晶分子と柔らかい高分子の混合系について、様々な相分離や相転移を記述した。コレステリック相と等方相の相分離や、ネマチック液晶分子とキラルドーパントの混合系における、ヘリカルツイスティングパワーについての分子論的導出にも成功した。多くの実験を説明することが出来た。

(2)外場下における液晶複合系の相転移：

(1)の理論を、電場や磁場などの外場が存在する系へ拡張した。ここでは、コレステリック相のピッチ軸に垂直に外場をかけることによる、Twist-untwist 相転移と相分離の競合について、理論的に調べた。様々な、新規な相分離が外場下で起こることを示した。

(3)コレステリック液晶ゲルの体積相転移：

コレステリック液晶ゲル・エラストマーの弾性自由エネルギーを導出し、(1)の基礎理論と連結することで、コレステリック液晶ゲルの体積相転移の理論を構築した。弾性項とねじれ項の2つの観点で、コレステリックエラストマーの変形について、多くの実験を説明できた。さらに、コレステリック液晶ゲルの体積相転移についても予測した。

(4)コレステリック棒状分子溶液の二軸性について：ネマチック相のオンサガー理論をコレステリック相に拡張し、これを元に、棒状分子溶液の二軸ネマチック相について理論的に調べた。等方相からコレステリック相に相転移する濃度と温度についてネマチック相との違いを明らかにした。さらに、弱い二軸性がコレステリック相の相転移近傍で最大になることを示した。

(5)外場による、新規な斜めの螺旋状のコレ

ステリック相の理論：

(1)の理論を、電場や磁場などの外場が存在する系へ拡張した。ここでは、コレステリック相のピッチ軸に平行に外場をかけることによる、ツイスト・ベンド変形をもったコレステリック相(Coh相)について、理論的に調べた。2014年に、USAのケント大学のグループによって、このCoh相が実験的に観測された。本研究の理論により、実験を定量的に説明することができた。さらに、多くの観測されていない相転移を予測した。

(6)ツイストベンドネマチック( $N_{TB}$ )相の理論：

コレステリック相のダイレクターとピッチ軸のカップリングを考慮することで、 $N_{TB}$ 相を記述することが出来ることを示した。これは、ツイスト弾性定数が負のときに出現するとした、Dozovの理論とは異なる新しい $N_{TB}$ の解釈である。どちらの理論が正しいかは今後の議論が待たれるところであるが、本研究により多くの実験を説明することが出来、今後、様々な系へ、例えばDNAのらせん形成や、リオトロピック液晶系のらせん形成などに応用可能であり、本研究によりさらなる新しい研究領域が広がった。

以上の研究成果は、7本の研究論文として発表済みである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

以下はすべて査読あり。

- (1) A. Matsuyama, "Field-induced oblique helicoidal cholesteric phases in chiral and achiral liquid crystalline molecules", *Liq. Cryst.* 85, 114606 (1-9), (2017).  
/dx.doi.org/10.1080/02678292.2017.1323239
- (2) A. Matsuyama, "Director-pitch coupling induced twist-bend nematic phase", *J. Phys. Soc. Jpn.* 85, 114606 (1-9), (2016).  
/dx.doi.org/10.7533/JPSJ.85.114606
- (3) A. Matsuyama, "Theory of a helicoidal cholesteric phase induced by an external field", *Liq. Cryst.* 43, 783-795, (2016).  
/dx.doi.org/10.1080/02678292.2016.1144810
- (4) A. Matsuyama, "Volume phase transitions of cholesteric liquid crystalline gels", *J. Chem. Phys.* 142, 174907 (1-8), (2015).  
/dx.doi.org/10.1063/1.4919651
- (5) A. Matsuyama, "Phase separations in

mixtures of a flexible polymer and a cholesteric liquid crystal in the presence of an external field." *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 612, 33-45, (2015).  
/dx.doi.org/10.1080/15421406.2015.1044361

- (6) A. Matsuyama, "Biaxiality of cholesteric phases in rod-like polymer solutions", *Liq. Cryst.* 42, 423-429, (2015).  
/dx.doi.org/10.1080/02678292.2015.1006148
- (7) A. Matsuyama, "Phase diagrams of mixtures of a polymer and a cholesteric liquid crystal under an external field", *J. Chem. Phys.* 141, 184903 (1-9), (2014).  
/dx.doi.org/10.1063/1.4901085

[学会発表](計 11 件)

- (1) 松山明彦, "外場による捻れた液晶相の理論" 日本物理学会, 2017年3月18日-20日, 大阪大学, 豊中キャンパス(大阪府豊中市)
- (2) A. Matsuyama, "Director-pitch coupling induced twist-bend nematic phases", International soft matter conference, 2016年9月12日-16日, グルノーブル(フランス)
- (3) 松山明彦, "ネマチック液晶とコレステリック液晶の混合系の理論" 日本液晶学会討論会, 2016年9月5日-7日, 大阪工業大学 大宮キャンパス(大阪府旭区)
- (4) A. Matsuyama, "Theory of mixtures of cholesteric and nematic molecules", 日伊液晶ワークショップ, 2016年7月5日-7日, 京都市国際交流会館(京都府京都市)
- (5) 松山明彦, "ねじれた液晶相の理論" 日本液晶学会ソフトマター講演会, 2016年1月28日, 九州大学, 博多駅オフィス(福岡県福岡市)
- (6) A. Matsuyama, "Volume phase transitions of cholesteric elastomers", International liquid crystal elastomer conference, 2015年10月1日-7日, Erice (Italy)
- (7) 松山明彦, "ツイストベンド相の理論" 日本液晶学会討論会, 2015年9月7日-9日, 東工大 すすかけ台キャンパス(神奈川県横浜市)
- (8) 松山明彦, "コレステリック液晶ゲルの体積相転移" 日本物理学会, 2015年3月21日-24日, 早稲田大学, 早稲田キャンパス(東京都新宿区)
- (9) A. Matsuyama, "Volume phase transitions of cholesteric liquid crystal gels" 2015年3月16日-18日, ソフトマター国際会議, 東大生研(東京都目黒区)

(10)松山明彦, " 高分子と液晶分子の混合系における,外場が引き起こす,コレステリック-ネマチック相転移" 日本液晶学会討論会, 2014年9月8日-9日, くにびきメッセ(島根県松江市)

(11) A. Matsuyama, " Theory of polymer-dispersed cholesteric liquid crystals ", International liquid crystal conference, 2014年6月29日-7月5日ダブリン(アイルランド)

〔図書〕(計 1 件)

(1) A. Matsuyama, " Phase separations of liquid crystal composites: theoretical perspectives for liquid crystalline hybrid matter ", Chapt.10.3, p312-p323, in " The liquid crystal display story ", ed by N. Koide, (Springer, Japan, 2014)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等  
<http://iona.bio.kyutech.ac.jp/~aki/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松山 明彦 (Matsuyama Akihiko)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授

研究者番号: 60252342

(2)研究分担者

なし( )

研究者番号:

(3)連携研究者

なし( )

研究者番号:

(4)研究協力者

なし( )