

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740324

研究課題名（和文） キラリティを有する液晶が形成する 3 次元秩序構造

研究課題名（英文） Three-dimensional ordered structures formed by a chiral liquid crystal

研究代表者

福田 順一（FUKUDA JUN-ICHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：90392654

研究成果の概要（和文）：

キラル液晶の特異な秩序相であるコレステリックブルー相について、相の安定性を決定する要因（高分子ネットワークの導入、あるいは弾性定数の変化）についての理論的考察を行なった。また、平行平板からなるセル中での液晶秩序構造の静的、動的挙動についての数値計算を行ない、電場に対する液晶の応答のダイナミクスに関する知見を得た。さらに、溝に閉じ込めたネマチック液晶がジグザグ状の配向欠陥を示すという実験事実に対して、簡単なモデルを考察することで理論的説明を与えた。

研究成果の概要（英文）：

We elucidated, by theoretical arguments, how the stability of cholesteric blue phases, exotic ordered phases of a chiral liquid crystal, is influenced by various factors such as the introduction of a polymer network and the variation of the elastic constants. We also carried out numerical calculations on the static and dynamic behavior of a cholesteric blue phase in a planar cell confined by two parallel plates, and discussed the dynamics of a liquid crystal in response to an applied electric field. Furthermore, by a simple theoretical model, we succeeded in accounting for the formation of a zigzag line defect in a nematic liquid crystal confined in a groove, which had been observed experimentally.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

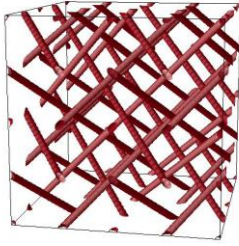
科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理, 液晶, キラリティ, コレステリックブルー相

## 1. 研究開始当初の背景

(1) キラリティを有する液晶は種々の特異な秩序相を示す。その典型的かつ興味深い例の 1 つが、コレステリックブルー相であり、液晶の配向秩序が示す位相欠陥が規則的に配置している（図 1）。本研究を開始するまでに、コレステリックブルー相を示す液晶の

秩序構造を連続体シミュレーションにより研究するための数値スキームを開発しており、特に液晶を薄いセルに閉じ込めることにより、これまでに液晶の分野では見いだされたことのない様々な欠陥構造を示すことを明らかにしてきた。そもそもコレステリックブルー相を示す液晶のセルに関する数値計



算自体が、世界で初めてのものであった（これまでの数値計算はすべてバルクの性質を対象としたものである）。本研究では、これまでの研究を引き継ぐ形で、セル

中におけるコレステリックブルー相の性質に関する研究を行った。

また、コレステリックブルー相は高速応答ディスプレイへの応用の可能性が近年積極的に模索されているが、コレステリックブルー相を広い温度範囲で安定化することが応用上必要不可欠であり、安定化のために何をすればよいかを理論的に理解することが期待されていた。

(2) ミクロンスケールの溝にネマチック液晶を閉じ込めることにより、ジグザグ状の欠陥が生じることを大園拓哉博士が発見し、本研究が開始された頃にその理由について相談を受けた。キラルな対称性の破れにより生じる興味深い現象として本研究の主題に即するものと考え、その解明を試みた。

## 2. 研究の目的

(1) コレステリックブルー相からなる液晶セルについては、バルクの秩序構造とどのような違いがセルに液晶を閉じ込めることによって生じるか、および液晶セルが電場に対してどのように応答するかを明らかにすることを目的とした。またコレステリックブルー相の安定性については、高分子を導入することによる安定性のメカニズムの解明、および相の安定性に対する液晶の弾性定数の変化の影響を明らかにすることを目的とした。

(2) 溝中の液晶については、ジグザグ状の線欠陥がなぜ生じるのか、また液晶の弾性定数などの系を特徴づけるパラメータを変化させるとジグザグ欠陥の形状がどのように影響を受けるかを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(i) 液晶の配向秩序を2階のテンソルで記述する Landau-de Gennes の連続体理論を用い、液晶配向のプロファイルとそのダイナミクスを差分法に基づく数値計算により求めた。電場の計算においては、非等方かつ非一様な誘電率テンソル分布下で、静電ポテンシャルに対するポアソン方程式を求めた。その際、計算の高速化のためにマルチグリッド法に基づく緩和法を用いた。高分子を導入したブルー相の安定性の議論については、バルクのブルー相の配向秩序のプロファイルを温度を変えて求め、高分子の導入は液晶の自由エ

ネルギー密度の高いところを単純に高分子で置き換えることで、高分子を導入したブルー相の自由エネルギーを求めた。また弾性定数の変化とブルー相の安定性との関係を議論する際は、液晶の配向を単位ベクトルで記述する Frank の弾性論に基づき、ブルー相の安定性を議論した Meiboom らの理論 (1981 年) を、Frank の弾性定数が異なる場合に適用できるように拡張を試みた。

(ii) ジグザグ状の配向欠陥の安定性を議論するために、水平アンカリングを課す基板から少し離れた直線状の線欠陥の自由エネルギーと線欠陥の基板に対する角度  $\Omega$  との関係、単純化したモデルに基づいて計算した。具体的には、欠陥のまわりの液晶配向に起因する弾性エネルギー、欠陥と基板の間に生じるねじれ変形の弾性エネルギー、および表面アンカリングのエネルギーを求めて、線欠陥の自由エネルギーを  $\Omega$  の関数として計算した。この自由エネルギーに基づいて、線欠陥が溝と平行な方が安定なのか、溝に対して斜めに傾いてジグザグを形成した方が安定なのかを考察した。

## 4. 研究成果

(1) コレステリックブルー相を示す液晶を、バルクのブルー相の格子定数程度から数倍程度の厚さの平行平板セル（表面が垂直アンカリングを課す）に閉じ込めた際に自由エネルギーを最小化する構造を数値計算によって決定し、自由エネルギーのセル厚依存性を求めた (図 1)。その結果、自由エネルギーは格子定数の  $1/2$  を周期とする振動を示すこと、その振動はセル内で液晶が形成する構造が、液晶のらせん周期に起因する離散的なものであること、自由エネルギーの極小の近辺では、液晶はセル厚の変化に対して Hook の法則に従うバネのような振る舞いを示し、弾性定数の逆数はセル厚に比例することを明らかとした。

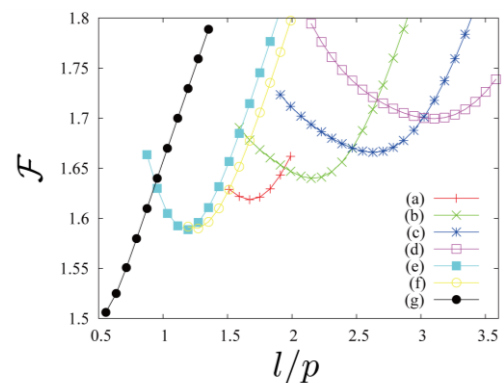


図 1: 自由エネルギー  $F$  のセル厚  $l$  依存性 ( $p$  はらせんピッチ)。各線は違う構造に対応する。

また、この計算によって得られた秩序構造に電場を加えた際の構造変化のダイナミクスを数値的に調べた（ここでは、誘電率の異方性が正、すなわち液晶が電場に平行に配向するとエネルギー的に得になる場合を考えた）。まず平行平板間に電場を印加するケースを調べ、電場が弱い場合は液晶中の線欠陥からなるネットワークが圧縮され、電場を切ると元に戻るのに対し、電場を強くすると複雑な動的プロセスを経て液晶が電場に完全に平行に配向して欠陥が消滅すること、ここで電場を切ると欠陥が核生成を起こした後に、最初の規則的なネットワークとは異なる絡まった線欠陥からなるネットワークを形成し、元の構造には（少なくとも数値計算の典型的な時間内には）戻らないことを明らかにした（図2）。

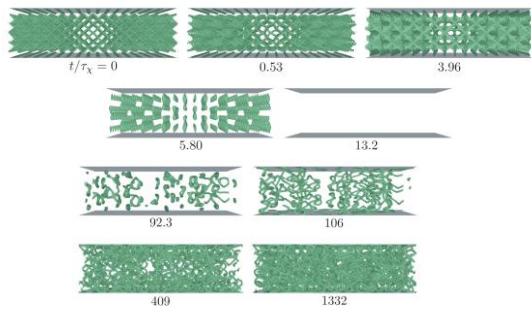


図2：液晶セルの電場印加時（上2段）と消失時（下2段）のダイナミクス。図示されているのは液晶の配向欠陥。 $\tau_\chi$ は液晶の回転緩和の特徴的な時間で、 $1\mu\text{s}$ 程度。

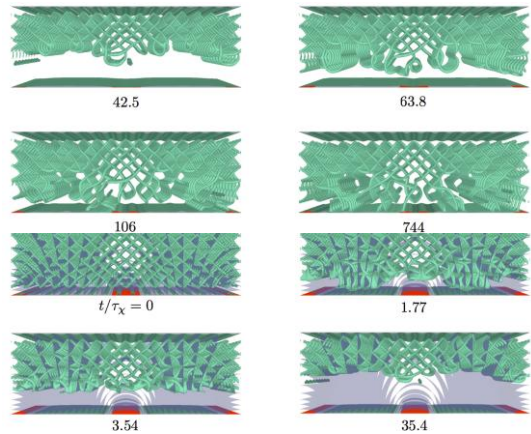


図3：櫛歯状の電極により電場を印加した時（上2段）、および電場消失時（下2段）の液晶セルのダイナミクス。

その他にも、櫛歯状の電極によって生成する面内方向でかつ非一様な電場に対する液晶セルの応答も調べた（コレステリックブルー相に基づくディスプレイセルの構造により近いことが、その理由である）。その結果、電極に近く電場の強いところの方が、線欠陥のネットワークがより強い変形、変化を生じ

ること、欠陥が消滅するほど強い応答を示した部分は、電場が消失しても元の構造に戻らないことなどが明らかになった（図3）。これらの成果は、将来的にはコレステリックブルー相に基づくディスプレイの設計に直接適用が可能であると考えている。

またコレステリックブルー相の安定性についていくつかの考察を行なった。まず、3つのFrankの弾性定数 ( $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ ) の変化と相の安定性との関係を調べるべく、過去のMeiboomによる理論（3つの弾性定数が同じであると仮定している）を、弾性定数が異なる場合にも適用可能となるように拡張し、さらにMeiboomの理論で考慮されていなかった2重ねじれと呼ばれる弾性変形の寄与も取り入れた。その結果、コレステリックブルー相が安定な温度範囲を広げるためには、 $K_{11}$ ,  $K_{22}$ は大きい方が、 $K_{33}$ は小さい方がより効果的であり、 $K_{33}$ を小さくするのが最も効果的であることを明らかにした。この結果は、液晶分子合成の結果として知られていた経験的事実に合致し、より広い温度範囲で安定なブルー相を示す物質設計の指針を理論的に与えたことになる。

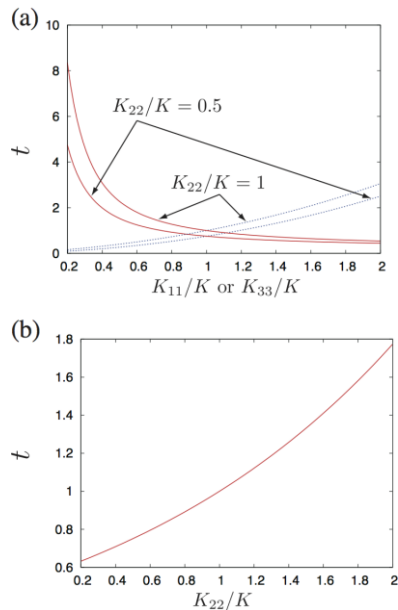


図4：コレステリックブルー相が安定な温度範囲  $t$  を弾性定数に対してプロットしたもの。  $t$  は適当に規格化している。

さらに、高分子を導入することによるコレステリックブルー相の安定化についても理論的考察を試みた。図5に、計算の結果得られた相図を示す（ $\phi$ は導入した高分子の体積分率、 $\tau$ は規格化された温度。  $\tau$ が1変化することは1Kの温度変化に相当する）。ここで考察した2種類のコレステリックブルー相のうち、BP Iと呼ばれる相は高分子を導入することにより著しく安定化するものの、BP IIと呼ばれる相の安定な温度範囲は高分子を

導入してもほとんど変化しないことがわかった。BP Iはコレステリック相の単純なねじれ変形との比較で、2重ねじれによる自由エネルギーの利得が直接効いてくるのに対し、BP IIとBP I同士の比較においては、2重ねじれ同士の比較となること、それぞれのブルー相の安定性の $\phi$ に対する依存性の大きな違いを説明する直感的な理由である。これらの計算結果は、BP IとBP IIそれぞれに関する実験結果を正しく再現するものである。

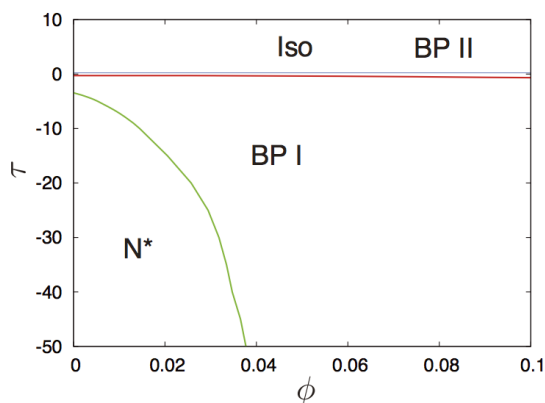


図5：計算によって得られた、高分子を導入したコレステリックブルー相の相図。N\*はコレステリック相，Isoは等方相。

(ii) 溝中のネマチック液晶が形成するジグザグ状の線欠陥の安定性を議論するために、まず平らな基板の上の線欠陥の安定性を、基板に対する角度 $\Omega$ の関数として線欠陥のエネルギーを計算することにより考察した。基板はある方向に対して平行アンカリングを課しているとし、それと垂直な方向を $\Omega=0$ としている。図6に、線欠陥のエネルギーを $\Omega$ の関数として示す。計算の結果、ゼロでない $\Omega$ において欠陥のエネルギーが最小になること、エネルギーを最小にする $\Omega$ の値は、アンカリングの強度が中間的な値を取る際に最も大きくなることを示した。また、ねじれ変形を特徴付ける弾性定数 $K_{22}$ が他の弾性定数に比較して小さくなればなるほど、上述の現象が顕著に見られること、逆に $K_{22}$ が他の弾性定数に等しい、いわゆる1定数近似の元では上述の現象は起こらないことも明らかにした。このことは、欠陥と基板の間でねじれ変形を生じさせた方が結果的にエネルギー的に得になることが、有限の $\Omega$ を取った方が良いことを示している。また、溝中の液晶においては、 $\Omega$ がゼロでないといつかは必ず溝の壁に欠陥が到達し、到達点近傍で液晶の変形が著しく強くなり自由エネルギーの損失が大きくなる。それを回避し、しかもゼロでない有限の $\Omega$ の方がエネルギー的利得が

存在するという状況の結果として、線欠陥がジグザグ状の構造を形成することが明らかになった。ネマチック液晶を溝に閉じ込めるだけでジグザグ状の線欠陥という全く自明でない秩序構造が形成されることは、ソフトマターの自己組織的秩序形成の新たな興味深い例として学術的に意味があるのみならず、コロイド粒子の規則的配置のためのテンプレートなどの応用の可能性も秘めている。本研究による成果は、ジグザグ状の線欠陥形成のメカニズムに対して比較的単純なモデルによる理解を与えたという点で、今後の展開の端緒を成していることの意義を強調しておきたい。

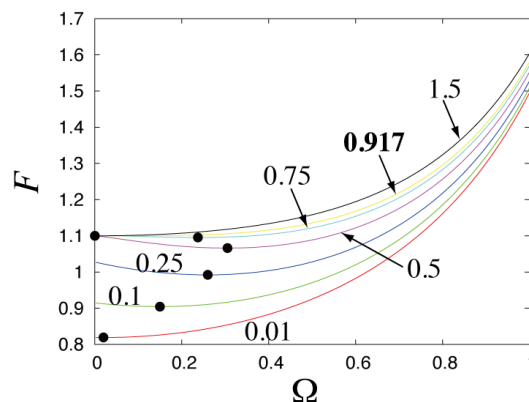


図6：線欠陥の単位長さあたりの自由エネルギー（適当に規格化している）を $\Omega$ (rad)の関数として計算した例。図中の数字は、基板表面のアンカリングの強さを適当に規格化したものを表している。

## 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15件)

- ① J. Fukuda and S. Žumer, “Field-induced dynamics and structures in a cholesteric blue phase cell,” *Physical Review E* 87, 042506(1-12) (査読有) DOI: 10.1103/PhysRevE.87.042506
- ② J. Fukuda, “Stability of cholesteric blue phases in the presence of a guest component” *Physical Review E* 86 (2012) 041704(1-6) (査読有) DOI: 10.1103/PhysRevE.86.041704
- ③ T. Ohzono and J. Fukuda, “Zigzag line defects and manipulation of colloids in a nematic liquid crystal in microwrinkle grooves,” *Nature Communications* 3, 701 (2012) (査読有) DOI: 10.1038/ncomms1709
- ④ J. Fukuda, “Stabilization of blue phases by the variation of elastic constants,” *Physical Review E* 85 (2012)

020701(R)(1-4) (査読有) DOI:  
10.1103/PhysRevE.85.020701

⑤ J. Fukuda and S. Žumer, “Structural forces in liquid crystalline blue phases,” *Physical Review E* 84 (2011) 040701(R)(1-4) (査読有) DOI:  
10.1103/PhysRevE.84.040701

⑥ 福田順一「薄いキラル液晶セルの秩序構造 — 液晶がつくるスカーミオン格子」*日本物理学会誌* 67 (2012) 636-640 (査読有) DOI:  
なし

[学会発表] (計 47 件)

① 福田順一, 「液晶が形成するスカーミオン格子」, 日本物理学会第 68 回年次大会 (依頼講演), 2013. 3. 27, 広島大学 (広島県)

② J. Fukuda, “Simulation of Cholesteric Blue Phase Liquid Crystal Cells under an Electric Field,” 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7) (招待講演), 2013. 3. 19, 福岡国際会議場 (福岡県)

③ J. Fukuda, “Cholesteric blue phases under confinement and electric field,” Workshop on assembling of superstructures in soft matter (招待講演), 2012. 10. 13, Ljubljana (Slovenia)

④ J. Fukuda, “Theory and simulation of cholesteric blue phases: effect of the elastic constants on the stability of blue phases and the response of a blue phase cell to an electric field,” SPIE Optics + Photonics “Liquid Crystals XVI” (Conference 8475) (招待講演), 2012. 8. 13, San Diego (USA)

⑤ J. Fukuda, “Simulation of a cholesteric blue phase in a thin cell: exotic defect structures and their response to an electric field,” SPIE Photonics West “Emerging Liquid Crystal Technologies VII” (招待講演), 2012. 1. 24, San Francisco (USA)

⑥ J. Fukuda, “Skyrmions and other exotic defect structures in a confined chiral liquid crystal,” Planer-Smoluchowski Soft Matter Workshop on Liquid Crystal Colloids (招待講演), 2011. 10. 5, Lviv (Ukraine)

⑦ 福田順一, 「薄いセルに閉じ込めたコレステリックブルー相の欠陥構造」, 第 1 回ソフトマター研究会 (招待講演), 2011. 8. 3, キャンパスプラザ京都 (京都府)

[図書] (計 1 件)

① J. Fukuda and S. Zumer (edited by H. S. Kwok, S. Naemura, and H. L. Ong), “Progress in LC

Science and Technology, in Honor of Professor Kobayashi’s 80th Birthday,” World Scientific Publishing, 2013 (出版決定)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 液晶配向構造体の製造方法

発明者: 大園拓哉, 福田順一

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2012-025141

出願年月日: 2012. 2. 8

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/fukuda.jun-ichi/bluephase.html>

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120229/pr20120229.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120229/pr20120229.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福田 順一 (FUKUDA JUN-ICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号: 90392654