

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360127

研究課題名(和文) 柔構造液晶ダイレクタの空間配向分布機構の解明と制御に関する研究

研究課題名(英文) Deuterium NMR investigations of field-induced director alignment in nematic liquid crystals

研究代表者

杉村 明彦 (Sugimura, Akihiko)

大阪産業大学・デザイン工学部・教授

研究者番号：90145813

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、核磁気共鳴分光装置の内に設置した液晶セルに電場を印加して(電場重複印加核磁気共鳴分光法)、液晶ダイレクタ配向の非平衡状態を制御できるようにしました。これにより、ダイレクタ回転緩和過程におけるダイレクタ空間分布を数100マイクロ秒の時間分解で測定可能にしました。この測定手法と弾性理論を用いて、液晶材料の物理定数を測定することができます。さらに、スピン核種として重水素を用いる重水素化核磁気共鳴分光法によって、液晶分子の任意のサイトの空間配向分布や動的挙動を独立して同時に測定可能にしました。特に、磁場と電場が直交する系では、液晶ダイレクタの自発的な“ゆらぎ”の観測も可能になりました。

研究成果の概要(英文)：The basic features of the important hydrodynamic processes for low molar mass nematics have been characterized for the systems in their equilibrium and non-equilibrium states. These have been created using electric and magnetic fields to align the director and deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy (DNMR) has been used to explore this alignment. Theoretical models based on continuum theory have been developed to complement the experiments and found to describe successfully the static and the dynamic phenomena observed. Such macroscopic behaviour has been investigated with DNMR spectroscopy, in which an electric field in addition to the magnetic field of the spectrometer is used to rotate the director and produce a non-equilibrium state. This powerful technique has proved to be especially valuable for the investigation of nematic liquid crystals. Time-resolved DNMR spectroscopy can be employed to investigate the dynamic director alignment process.

研究分野：液晶物性

キーワード：液晶 液晶ダイレクタ 重水素化核磁気共鳴分光法 弾性理論

### 1. 研究開始当初の背景

液晶性物質のデバイスへの応用は、それらの持つ電氣的・光学的な異方性に加えて、柔軟な異方性弾性体としての性質が巧みに利用されている。一方、柔構造弾性連続体における巨視的なダイレクタ配向分布や熱的な“ゆらぎ”に対する理解は、それらの実験的・理論的取り扱いの困難さに加えてデバイス応用例がないため、国内外共に報告が少ない。液晶ダイレクタの長距離に渡る空間配向分布の静的・動的挙動を解明し制御することは、物性研究の重要な課題の一つである。本件申請者は、ナノ界面有機分子やその幾何形状創生による極微アンカリング制御は、液晶分子のダイナミックなベクトル制御を可能にし、新たな液晶光電現象を発現させることを示した(“有機エレクトロニクス界面幾何工学の展開”, 応用物理, 75, 1120 (2006))。さらに、界面アンカリング機構も弾性理論に基づき明らかにした(Phys. Rev. E, 52, 681 (1995))。これらの研究成果と知見は、本申請課題の「ミクロな領域からマクロ領域に渡る柔構造長距離空間分布の解明・制御」へと繋がっている。本研究課題の進展により、ダイレクタ配向に関する液晶物性をより明確にし、新規な分子素子応用分野を拓く重要な最先端基盤技術の達成を目指す。

### 2. 研究の目的

本研究目的は、ナノ領域に局在化した界面での微視的な液晶分子配向機構に関する従来の研究成果に基づき、ナノ界面で律速されたダイレクタ分布のマクロ領域での長距離空間配向分布の静的・動的挙動を明らかにし制御することである。実験的には、先に開発した分子の動的挙動測定が可能な核磁気共鳴分光法に加え、長距離空間での液晶ダイレクタ“ゆらぎ”と配向分布が測定可能な新規な装置を開発する。理論的には、ダイレクタゆらぎによる配向機構を明確にする。ミクロな領域からマクロ領域に渡る柔構造長距離空間分布を制御することにより、液晶素子機能性の向上と新規な有機分子素子応用分野を拓く。

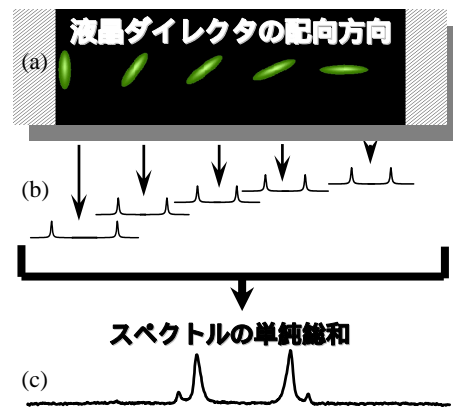
### 3. 研究の方法

「ダイレクタ空間分布の解明と制御」を行うため、既に開発した電場重複印加による重水素化核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて、非平衡状態でのダイレクタ配向分布の動的挙動を明らかにする。ダイレクタ空間分布の理論的取り扱いは、従来報告がない。このため、本研究では、疑似延伸効果に基づく配向分布関数を出発点として解析を進め、目的を達成する。本研究には、棒状の一般的な重水素化した低分子液晶を用いる。一方、新規な液晶素子に向け、ダイレクタの自発的な歪み変形を誘起するバナナ型液晶についても平行して研究を進めた。このため、新規な液晶分子設計と合成を国際共同研究として実施した。

### 4. 研究成果

本研究では、強磁場が存在するNMRプローブ中に設置した液晶サンドイッチセルに電場を印加して(電場重複印加NMR法)液晶ダイレクタ配向の非平衡状態を制御できるようにした。これにより、ダイレクタ回転緩和過程におけるダイレクタ空間分布を数100マイクロ秒の時間分解で測定することを可能にした。

NMR分光法では、液晶分子の特定スピン核種からの共鳴信号の総和としてスペクトルが観測されるため、液晶ダイレクタがさまざまな方向に配向しているときは、それぞれの配向方向に対応した共鳴スペクトルの単純な総和としてNMRスペクトルを得ることができる(図1)。このNMRスペクトルには液晶ダイレクタの静的・動的な空間配向分布に関する直接情報を含んでいるため、NMRスペクトルを解析することによって、液晶材料の配向分布を評価できる。



観測される重水素化 NMR スペクトルの例

図1 観測される重水素化 NMR スペクトルの例 (a) 液晶サンドイッチセル断面におけるダイレクタ配向分布の模式図、(b) それぞれのダイレクタ配向角に対応したスペクトル、(c) 共鳴スペクトルの単純総和として観測される NMR スペクトル

また、液晶ダイレクタの静的・動的挙動は、液晶セル基板表面でのアンカリング強度、磁気トルク、電気トルク、弾性トルク、粘性トルクなどの影響を受けている。このため、電場重複印加 NMR 法を用いると、それぞれのトルクを決定する液晶材料の物理定数を測定することができる。さらに、スピン核種として重水素を用いる重水素化 NMR 分光法によって、液晶分子の特定サイトを重水素化することにより、任意の分子サイトの空間配向分布や動的挙動を独立して同時に測定できるようにした。特に、磁場と電場が直交する系では、それぞれのエネルギーを等しく制御できると、液晶への外場の影響を最小限に抑えることができる(図2)。この電場重複印加-DNMR法により、液晶ダイレクタの自発的な“ゆらぎ”の観測も可能にした。これらの研究成果を、年度毎にまとめて以下に示す。(1) 平成24年度は、「ダイレクタ空間分布の解明と制御」を目的に研究を進め、次の成果を得た。

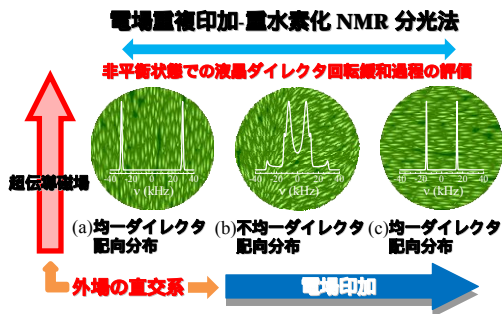


図2．電場重複印加-重水素化 NMR 分光法による非平衡状態での液晶ダイレクタ配向緩和過程の評価 (a) ダイレクタ配向方向は磁場に平行、(b) 電場印加によるダイレクタ配向分布の回転緩和過程、(c) ダイレクタ配向方向は電場に平行

先に開発した電場重複印加による時間分解-重水素化核磁気共鳴分光法を用いて、非平衡状態でのダイレクタ配向分布の動的挙動を明らかにするため、強磁場中で試料の回転制御精度の高い新規なローレンツモーターの設計・試作を進めた。

液晶ダイレクタのゆらぎに関する実験的研究を開始した。本課題は、熱的平衡状態での長距離に渡るダイレクタゆらぎを、時間分解-重水素化核磁気共鳴分光法を用いて測定することであり、平成24年度において、ダイレクタ回転緩和中に現れる不均一な配向分布を明らかにした。

従来の疑似延伸モデルに基づく配向分布関数を出発点として、ダイレクタ空間分布の理論解析を進めた。同モデルの物理的問題点を解決するため、新たな取り組みとして、ダイレクタ回転拡散モデルを提案した。同モデルに基づきダイレクタ回転拡散が、ダイレクタの過渡的な配向分布に与える効果を見いだした。

新規な液晶分子設計と合成を国際共同研究として、当初の研究計画に沿ってマラヤ大学化学科と共に実施した。また、当初の研究計画に沿って、ドイツ・マックスプランク研究所の Dr. Zimmermann とのシアロピフェニール系液晶の重水素化を進めた。この材料は、本研究のダイレクタ配向分布の重水素化核磁気共鳴分光実験に使用した。(2) 平成25年度は、「ダイレクタゆらぎの解明と制御」を目的に研究を進め、次の成果を得た。

平成24年度に実施したローレンツモーターの設計・試作に続き、その動作を確認すると共に、実際の核磁気共鳴分光装置内での回転制御に向けた設計を行った。ここでは、従来の光学スリットを用いた回転角検出方式から、測定精度の高いホール素子へ変更し、磁場に対して電場の印加方向が平行または直交系となるよう設計変更した。

ネマチック液晶ダイレクタの回転緩和過程において観測される不均一配向分布は、熱的なダイレクタゆらぎに起因していると考えられる。これを検証するため、新たな揺らぎに基づく配向分布モデルを提案した。このモデルと従来の疑似延伸モデルにより、

ダイレクタ初期配向分布と不均一配向分布の発生は、ダイレクタの揺らぎに起因することを明らかにした。さらに、このゆらぎの熱的な活性化エネルギーを実験的に確認し、時間分解核磁気共鳴分光法は、熱的なダイレクタゆらぎの振幅を評価する新たな手段として有効であることを示した。

平成24年度に国際共同研究としてマラヤ大学化学科 (Prof. R. Hashim) とマックスプランク研究所の Dr. Zimmermann と共に、新規な液晶分子設計と合成、および、それらの重水素化を実施した。平成25年度は、合成した糖脂質系材料 (deuterated octyl-D- $\beta$ -glucoside) の相構造や、基本物性を電場重複印加重水素化核磁気共鳴分光法により調べた。同材料の電気・磁気異方性は、共に負であることを明らかにすると共に、強電場印加によりスメクチック相から疑似等方性相への可逆的な相転移現象を確認した。(3) 平成26年度は、「ダイレクタゆらぎがダイレクタ回転緩和に与える効果、および、その検証に必要な核磁気共鳴実験装置の開発」を目的に研究を進め、次の成果を得た。

第1の課題に対しては、液晶ダイレクタの回転緩和過程における不均一配向分布が、熱的なダイレクタゆらぎによる初期配向分布の歪みに起因することを明らかにした。

第2の課題に対しては、先に作製したローレンツモーターの回転制御可能なシステムの構築を目指した。回転角測定には、均一磁場を利用したホール素子を用い、新規な電流制御型ローレンツモーター装置の作製を試みた。しかし、目標とする0.2度の回転角制御を実現できなかった。この原因は、回転子軸受けの回転に伴う変動や、モーターを回転させるための電流制御が設計通りに機能しなかったためと考えられる。

新たな研究課題として、リオトロピック液晶の電気・磁気特性の研究に着手した。具体的には、糖脂質系グルコシドに関する基礎研究を開始した。同材料は、分子間の親和力が強いいため、温度変化に対してもサーモトロピック液晶として相変化を示す。この特性を利用して、スメクチックA相での電場・磁場応答の基本特性を調べた。この結果、液晶相で磁場配向した条件下で、強電場印加により液晶相から等方性相へ相転移する現象を確認した。このような相転移現象は、他に報告例が無く、興味深い実験結果と考えられる。

(4) 平成27年度は、糖脂質分子の一つである Octyl- $\beta$ -Glucoside ( $\beta$ -Glc-C8)の電場誘起相転移現象の発現機構、およびその電氣的・磁氣的な基本物性の解明を目的に研究を進め、次の成果を得た。

$\beta$ -Glc-C8 は、両親媒性を有しリオトロピック液晶の性質を持つ。また、同分子は、分子間の親和力が強いいため、無水状態でサーモトロピック液晶の性質も併せ持っている。この

ように、両親媒性を有する分子が、無水状態でスメクチック A 相を示し、電氣的・磁氣的異方性を有していることは、同材料の有機エレクトロニクス分野での応用の可能性を示している。このため、スメクチック A 相だけでなく、逆ミセル構造等を有する  $\beta$ -Glc-C8 の相構造転移に着目した研究を行い、次の結果を得た。

スメクチック A 相から等方性相へ転移する温度より、約 1 低い温度で、電場を印加することにより、等方性相への相転移が発現する。この発現機構としては、電場印加による電気エネルギーが熱エネルギーへ変換され、媒質の温度上昇（数度）を引き起こし、結果として相転移現象が発現していると考えられる。

平成 26 年度に、スメクチック A 相から等方性相へ転移する温度より、20 低い温度で、強磁場中（7T）で電場印加により、等方性相への相転移現象を重水素化核磁気共鳴分光法を用いて観測した。この現象は、熱エネルギーによる試料の温度上昇で説明することはできない。平成 27 年度は、この興味ある相転移現象の発現機構について研究を行った。強磁場により一定方向に配向した相構造への電場印加により、媒質内の可動性イオン（水酸基と予想される）は、一定の運動エネルギーを持って媒質内で吸着・解離・走行を繰り返す。この機構を裏付ける現象として、相転移の発現には、試料の導電率の上昇が関与していることを確認した。結論として、この相転移は、スメクチック A 相から逆ミセル相またはキュービック相への相構造転移と考えられる。

本研究成果に基づく今後の展望は、電場重複印加 DNMR 法は、液晶材料だけでなく、磁氣的・誘電的異方性を有する有機分子（低分子から高分子に渡り広範囲）の基礎物性評価法として利用されることが期待されます。さらに、自己組織化により興味深い生体機能性を示す無水ライオトロピック両親媒性液晶の材料開発や物性研究の進展により、無水両親媒性液晶の新たな機能性の発現に繋がることが期待されます。

## 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 9 件）

1. I. Bayach, V. Manickam Achari, W.F.N. Wan Iskandar, A. Sugimura, R. Hashim, “Computational insights into octyl-D-xyloside isomers towards understanding the liquid crystalline structure: physico-chemical features”, *Liquid Crystals*, (2016) in the press, DOI: 10.1080/02678292.2016.1185173.
2. A. Sugimura, G. R. Luckhurst, “Deuterium NMR investigations of field-induced director

alignment in nematic liquid crystals”, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 94/95, pp.37-74 (2016), DOI: 10.1016/j.pnmrs.2016.01.002.

3. D. Hamasuna, R. Hashim, A. Kasatani, G. R. Luckhurst, A. Sugimura, B. A. Timimi, H. Zimmermann, “Macroscopic order in a nematic liquid crystal: Perturbation by spontaneous director fluctuations”, *Physical Review E*, Vol.91, p.062502-1-8 (2015), DOI: 10.1103/physRevE.91.062502.
  4. M. Salim, H. Minamikawa, A. Sugimura, R. Hashim, “Amphiphilic designer nano-carriers for controlled release: from drug delivery to diagnostics”, *Medical Chemistry Communication*, Vol.5, pp.1602-1618 (2015), DOI: 10.1039/c4md00085d.
  5. A. Sugimura, A. Vakulenko, A.V. Zakharov, “Field-induced non-uniform director reorientation for a low molar mass nematic imposed by a strong orthogonal electric field”, *Thin Solid Films*, Vol.554, pp.64-68 (2014), DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.095.
  6. A. Sugimura, G. R. Luckhurst, “Liquid-crystalline samples: static and dynamic measurements of director alignment”, *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, Vol.2, emrstm1321 (2013), DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm1321.
  7. O. Misran, B. Timimi, T. Heidelberg, A. Sugimura, R. Hashim, “Deuterium NMR Investigation of the Lyotropic Phases of Alkyl  $\beta$ -Glycoside/D2O Systems”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.117, pp.7335-7344 (2013), DOI: 10.1021/jp401787b.
  8. R. Hashim, A. Sugimura, H. Minamikawa, T. Heidelberg, “Nature-like synthetic alkyl branched-chain glycolipids: a review on chemical structure and self-assembly properties”, *Liquid Crystals*, Vol.39, No.1, pp.1-17 (2012), DOI: 10.1080/02678292.2011.614017.
  9. A. Veron, A. Sugimura, G.R. Luckhurst, A. F. Martins, “Properties of the static NMR response of a confined thin nematic film of 5CB-d2 under crossed electric and magnetic fields: Theory and experiments”, *Physical Review E*, Vol.86, pp.051708-1-20 (2012), DOI:10.1103/PhysRevE.86.051708.
- 〔学会発表〕（計 15 件）
1. H. S. Nguan, R. Hashim, A. Sugimura, “Observation of Field-induced Transition into the Isotropic Phase of Thermotropic Anhydrous Octyl-D- $\beta$ -Glycolipid”, 11th Int. Conf. Nano-Molec. Electronics, 2014/12/17 神戸国際会議場.
  2. R. Hashim, A. Kasatani, G. R. Luckhurst, A.

- Sugimura, B. A. Timimi, H. Zimmermann, "Macroscopic Order in a Nematic Liquid Crystal: Perturbation by Spontaneous Director Fluctuations", 7th Italian-Japanese Workshop Liq. Cryst., 2014/07/07 Ravenna, Italy.
3. A. Sugimura, R. Hashim, G. R. Luckhurst, "Rotational Diffusion of the Nematic Director during the Field-Induced Relaxation Process", 12th European Conf. Liq. Cryst., 2013/09/24, Rhodes, Greece.
  4. R. Hashim, A. Sugimura, "Effect of sugar stereochemistry on glycolipid self-assembly", 10th Int. Conf. on Nano-Molecular Electronics, 2012/12/13, Awaji Yumebutai Int. Conf. C.
  5. A. V. Zakharov, A. A. Vakulenko, A. Sugimura, "Field-induced non-uniform director distribution due to the periodic deformation for a low molar mass nematic", 10th Int. Conf. on Nano-Molecular Electronics, 招待講演, 2012/12/12, Awaji Yumebutai Int. Conf. C.
  6. A. Sugimura, H. Zimmermann, "Creation and Annihilation of the Nematic Director Distribution during the Dynamic Process", 10th Int. Conf. on Nano-Molec. Elec. 招待講演, 2012/12/12, Awaji Yumebutai Int. Conf. C.
  7. A. Sugimura, A. V. Zakharov, "Orientational Transition of the Nematic Director", 12th Int. Discus. & Conf. Nano Inter. Controlled Elec. Devices, 「招待講演」2012/10/25, Gyeongju, Korea.
  8. A. Sugimura, A. V. Zakharov, "Anomalous nematic director relaxation induced by periodic deformations under the two orthogonal fields", IUMRS-Int. Conf. Elec. Materials, 2012/09/24, Pacifico Yokohama.
  9. K. Aiyama, T. Matsuda, S. Torii, A. Sugimura, "Anomalous Fast Director Rotation of a Low Molar Mass Nematic Liquid Crystal, 24th Int. Liquid Crystal Conf., 2012/08/20, Mainz, Germany.
  10. M. Kasatani, M. Nishimura, A. Sugimura, G. Luckhurst, B. A. Timimi, H. Zimmermann, "Transient Director Distribution for a low Molar Mass Nematic Liquid Crystal studied by Time-resolved Deuterium NMR Spectroscopy", 24th Int. Liquid Crystal Conf., 2012/08/20, Mainz, Germany.

〔その他〕

ホームページ等

<http://nematic.ise.osaka-sandai.ac.jp/index-e.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉村 明彦 (Sugimura Akihiko)

大阪産業大学・デザイン工学部・教授  
研究者番号：90145813

(2) 研究分担者

宇佐美 清章 (Usami Kiyooki)

大阪産業大学・デザイン工学部・准教授  
研究者番号：40360507