

## 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：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288031

研究課題名(和文) 擬二成分描像に基づくサーモトロピック液晶の構造とダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study of Structure and Dynamics of Thermotropics Based on Quasi-Binary Picture

研究代表者

齋藤 一弥 (SAITO, Kazuya)

筑波大学・数理物質科学系・教授

研究者番号：30195979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：温度変化型液晶を示す分子の多くは剛直なコアと柔軟なアルキル鎖を併せ持ち、液晶相ではアルキル鎖は高度に乱れた状態にある。このため、液晶相をコアとアルキル鎖という二成分からなる考える擬二成分描像が有効である。本研究では、この視点に立って、マイクロ相分離の結果としての層状液晶相を取り上げた。液晶における異方性拡散の測定と解析、SmE相の膨潤挙動の観測、液晶類のシステムデイクス解析による構造の理解、複雑な液晶相の凝集構造に対するモデルの構築、テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) システムの構築とSmE相など測定を実施し、成果を論文、学会発表の形で公表した。

研究成果の概要(英文)：Based on the quasi-binary picture of thermotropic liquid crystals, which was proposed for systems consisting of molecules having a core-chain structure by the authors, comprehensive studies have been performed on selected thermotropics of layered structures. The outcomes have been presented in international and/or domestic conferences and published in journals. The subjects covers, observation and analyses of anisotropic diffusion, swelling behaviors of SmE phases, elucidation of aggregation mode through analyses of systematics, proposal of an exotic (chiral cubic) liquid crystalline phase, and construction of a THz-time domain spectrometer and its application to spectroscopic study of lattice vibrations of SmE phase.

研究分野：物性物理化学

キーワード：液晶 ミクロ相分離 テラヘルツ分光

1. 研究開始当初の背景

液晶は明確な内部構造をもつ「液体」である。物性研究には、完全秩序状態を起点に熱揺動によるエントロピー獲得の過程として種々の物性を捉えるアプローチと、(一様な)理想気体を起点に構造形成を考えるアプローチがあるが、液晶は、いずれのアプローチでも取り扱える反面、いずれの起点からも遠いという困難を端的に示す領域にある。たとえば、液晶はしばしばサーモトロピック(温度変化型)液晶とリोटロピック(濃度変化型)液晶に大別され、別々に議論されるが、サーモトロピック液晶の示す、結晶-スメクチック相(Sm相)-ネマチック相(N相)-等方性液体(IL)という相系列は、結晶の秩序が次第に失われるという「構造破壊によるエントロピー獲得」として解釈が可能である。一方、同じ相系列は一定以上の異方性をもつ剛体球冠円柱の集団の示す相の密度依存性でもあるから、分子形状の大きな異方性に起因する排除体積効果によっても説明され得る。ここでは相転移の原因は「構造形成によるエントロピー獲得」であり、アルダー転移(剛体球の結晶化)と同じ起源を持つ。このことは、現実の液晶を理解する上で、エントロピーをもたらすダイナミクスの解明が本質的に重要なことを示している。

現実のサーモトロピック液晶分子の大部分は剛直な棒状部分(分子コア)に加えて柔軟なアルキル鎖をもつ。申請者らはこれまで、このアルキル鎖の状態と役割に注目して研究を進め、i) コア・チェーン構造をもつ分子の示すあらゆる液晶相で、アルキル鎖はほぼ完全な融解状態にある、ii) 融けたアルキル鎖はギブズエネルギーのエントロピー項を通じて液晶相の安定性を支配している、iii) 融けたアルキル鎖は自己溶媒としての機能を持ち、コア・チェーン構造をもつ分子の示すサーモトロピック液晶相は分子コアとアルキル鎖を成分とする二成分系として捉えることができる(擬二成分描像)、iv) 擬二成分描像によってサーモトロピック液晶とリोटロピック液晶の科学は統一される可能性がある、ことを明らかにしていた。

2. 研究の目的

本研究では上記を踏まえ、エントロピーによる構造形成の問題を念頭に、ダイナミクスの解明を通じて統一描像に基づき液晶科学がどのように変更されるかを実証しようとした。具体的には、マイクロ相分離の結果としての層状液晶相を取り上げた。コア・チェーン構造をもつ液晶性分子の作る層状液晶相の基本的凝集構造と特徴的ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

以下を計画・実施した。

- (1) 液晶における異方性拡散の測定と解析
- (2) SmE相の膨潤挙動の観測
- (3) 液晶類のシステマティクス解析による構造の理解
- (4) 未知の凝集構造に対するモデルの構築
- (5) テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) システムの構築と性能の確認
- (6) SmE相の THz-TDS

4. 研究成果

- (1) 液晶における異方性拡散の測定と解析  
 蛍光分子の拡散挙動をN相および層状液晶相について拡散長としてサブミリメートル程度を対象とする蛍光退色後回復法(FRAP)により検討した。

*n*CBおよびその混合系の物性は平均アルキル鎖長依存で整理できること(擬二成分描像)が知られているが、拡散係数の平均鎖長依存性は小さく、温度依存性として整理できることが明らかになった。温度依存性としては流体中の拡散と考える方が合理的に見えることを明らかにした(未発表)。

*n*TCB系では、SmE相が結晶相と流動性を持つ液晶相の中間的性質を持つことを確認した(未発表)。

- (2) SmE相の膨潤挙動の観測

SmE相を発現する12TCBにアルカンを添加し、その相挙動の変化と面間隔の添加量依存性をDSCおよび小角X線回折測定を行うことにより検討した。面間隔の温度依存性から、アルカンがSmE相のアルキル鎖層に入り、その量は温度に依存することを確認した。この成果は、2016年度の液晶討論会で報告した。

- (3) 液晶類のシステマティクス解析による構造の理解

- ① *n*CB/*m*CBおよび*n*OCB/*m*OCBにおけるリエントラント現象と偶奇効果

典型的液晶物質である表記の二成分系の相図が大雑把には平均アルキル鎖長で整理されるが、*n*と*m*の組み合わせによる偶奇効果が現れる(代表者ら、*Liq. Cryst.*, **41**, 927, ('14))。この組み合わせを網羅した相図を完成させ(図1)、*n*が極端に小さい0お

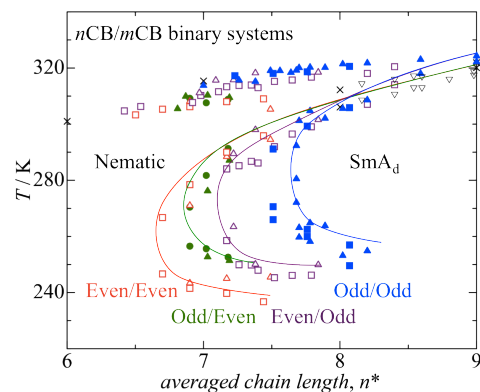


図1. *n*CB/*m*CB系の相図  
 (*J. Phys. Chem. B*, **121**, 1438 ('17))

び1では、統一相図からのはずれが顕著になることを見出した。SmA<sub>d</sub>相の積層周期の精密測定により、アルキル鎖層が二層構造をもつ二重膜類似構造をもつことを明らかにし、偶奇効果および統一相図からのはずれを凝集構造に基づき理解できることを示した [発表論文3など]。

② 層状液晶相における凝集構造と2種の平均分子構造の解明

nCB系における熱力学的解析と積層周期の精密解析による凝集構造の解明の実績を踏まえ、高い構造秩序を持つ層状液晶相であるSmB<sub>C</sub>相の解析を行った。シッフ塩基液晶を対象に検討を行い、二分子膜様の積層構造をもつことを明らかにするとともに、相は一軸性であるにもかかわらず、それを構成する分子はアルキル鎖がコア長軸から折れ曲がった構造をもつと考えるべきことを明らかにした。

③ 脂質二重膜へのnCBの添加効果に対する分子構造依存性の解明

擬二成分描像の出発点である分子内のコアとアルキル鎖が異なる役割を果たすという認識の普遍性を確認するため、脂質二重膜へのnCBの添加効果のアルキル鎖長依存性を解析した。コアとアルキル鎖が独立に存在するときと同様、相反する効果を示すことを確認し、添加効果が添加分子の形状で整理できる可能性を示した (発表論文6など)。

(4) 複雑な液晶相の凝集構造に対するモデルの構築

① キラルキュービック相における凝集構造と分子形状の効果

擬二成分描像の起点となったキュービック相のうち空間群Im3mとされていたものが、分子にキラリティーがないにもかかわらず、キラルであることが報告された。実験的検討に参加するとともに、キラル分子配列の欠陥を最小限としたモデル (図2) を提案した (発表論文5,7&8)。

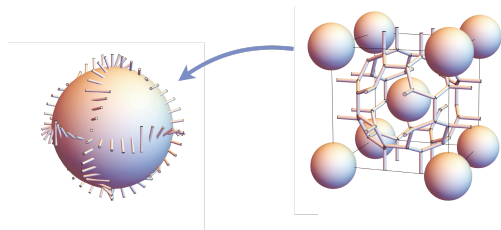


図2. キラルキュービック相の構造モデル (Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 3280 ('16))

申請者らが過去に明らかにした別の (空間群Ia3d) における分子配列も類似のねじれ配列であったことから、この配列の起源が分子形状に由来する可能性について計算機実験により検討した。平行配列を好まない反紡錘状分子では局所的にねじれ配列を持つ相への相転移が起きることを示した。キラルキュービック相の発現には分子コア

のねじれの自由度が重要なことを指摘した (発表論文1)。

② ミクロ相分離が重要な系の現象論

ミクロ相分離構造が層状液晶相の基本構造であること (申請者ら, J. Chem. Phys., 139, 114902 ('13)) をふまえ、相分離不安定性が強い場合に期待される相図をランダウの現象論の範囲内で検討した。これまでに指摘されたことのない臨界点が存在する可能性を指摘した (発表論文9)。

(5) テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS)

システムの構築と性能の確認

近年、物性研究に急速に応用が拡がりつつあるTHz-TDS分光システム (図3) を作製した。今回はサンプル周辺の光学配置を柔軟なものとするため、一般的な放物面鏡ではなく、プラスチックレンズを用いた集光システムを構築した。図には透過配置の光学系を示すが、全反射配置 (ATR) の光学系も可能とし、サンプル個々の性質によってセルを変更しやすく設計した。

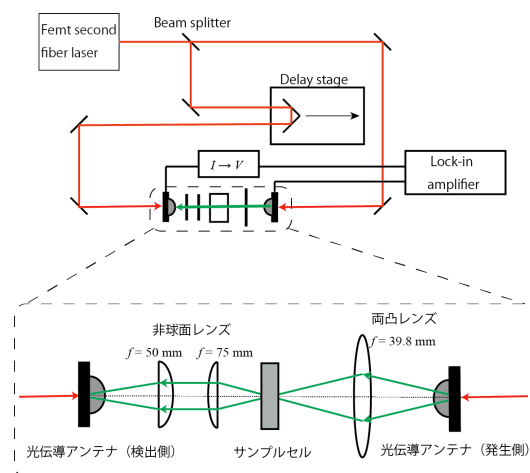


図3. 作製したTHz-TDS分光システム

報告されている純水やナフトールなどの実験データと比較し、期待通りの性能が発揮できることを確認した。さらに、ATRによって水溶液系の測定も可能となり、脂質二重膜によって数nmの空間に束縛された水がバルクとは大きく異なる動的構造を持つことがわかった。また、脂質二重膜の相転移に伴う層間水の状態変化など、新しい知見も得られた。この知見は、リオトロピック液晶系における溶媒は均質なバックグラウンドではなく、相構造形成に関わっていることを示しており、リオトロピック系とサーモトロピック系の間をつなぐ知見である。生体中においても水が何らかの役割を担っていることをも示している。

(6) SmE相のTHz-TDS

結晶相に近い高い構造秩序を持つSmE相を示すnTCBについて測定を行った。格子振動に起因したスペクトルは、結晶相、SmE相、液相で顕著に異なった。とく

に,SmE 相という液晶相でのテラヘルツ領域のスペクトルは,世界で初めて観測に成功したものである.スペクトルが緩やかなピークをもったため,液晶相においても格子振動のような振動モードが存在することが明らかになったと言える.結晶相では質量効果では説明できない顕著な鎖長依存性が観測された.これは,鎖長によって結晶構造が大きく異なることによると思われる.一方で SmE 相では鎖長依存性はほとんどなかった.因子群解析などを通じ振動モードの帰属を行ったのち,過去に報告した SmE 相の構造との関係性を考察し,その間には矛盾がないことを確認した.(未発表)

#### 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 10 件)

1. Y. Yamamura, R. Tsuchiya, S. Fujimura, M. Hishida, & K. Saito, “Odd–Even Effect on Nematic SmA<sub>d</sub> Phase Boundary and SmA<sub>d</sub> Structure in Homologous Binary Systems of Cyanobiphenyl Mesogens: 4-Alkyl-4'-cyanobiphenyl (*n*CB) and 4-Alkoxy-4'-cyanobiphenyl (*n*OCB)”, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 1438–1447 (2017). (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12977
2. 齋藤一弥, “液晶の構造熱力学 – 完全結晶から液体へ –”, *液晶*, **21**, 25-36 (2017). (査読有)  
<https://bunken.org/jlcs/paper/Paper>
3. S. Kutsumizu, S. Miisako, Y. Miwa, M. Kitagawa, Y. Yamamura & K. Saito, “Mirror Symmetry Breaking by Mixing of Equimolar Amounts of Two Gyroid Phase-Forming Achiral Molecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 17341-17344 (2016). (査読有)  
DOI: 10.1039/c6cp02954j
4. H. Usuda, M. Hishida, Y. Yamamura & K. Saito, “Contrasting Effects of a Rigid Core and an Alkyl Chain in *n*CB on the Phase Behavior of Lipid Bilayers”, *Langmuir*, **32**, 5966-5972 (2016). (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00774
5. S. Kutsumizu, I. Tokiwa, A. Kawafuchi, Y. Miwa, Y. Yamamura & K. Saito, “Stabilization of the Bicontinuous Cubic Phase in Siloxane-Terminated Mesogens, 1,2-Bis[4'-(*n*-oligodimethylsiloxy)alkoxy]benzoyl]hydrazine”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 9013-9020 (2016). (査読有)

DOI: 10.1039/c6cp00622a

6. K. Saito, Y. Yamamura, Y. Miwa & S. Kutsumizu, “A Structural Model of the Chiral "*Im3m*" Cubic Phase”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 3280-3284 (2016). (査読有)  
DOI: 10.1039/c5cp06658a
7. K. Saito, M. Hishida & Y. Yamamura, “Possible Critical Point for Nematic Order on the Basis of Landau Free Energy Having Dual Instabilities for Nano-Segregated Smectic Liquid Crystal”, *Soft Matter*, **11**, 8493 - 8498 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1039/c5sm02014j
8. R. Ogawa, Y. Miwa, M. Sumita, K. Saito & S. Kutsumizu, “Effects of the Lateral Substituent on the Cubic Phase Formation of Two Analogous Compounds, 4'-*n*-Hexadecyloxy-3'-cyanobiphenyl-4-carboxylic acid (ACBC-16) and Its 3'-Nitro Compound (ANBC-16)”, *Liq. Cryst.*, **42**, 143-157 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1080/02678292.2014.969342
9. 山村泰久, 齋藤一弥, “サーモトロピック液晶のアルキル鎖は何をしているか?”, *液晶*, **19**, 126-134 (2015). (査読有)  
<https://bunken.org/jlcs/paper/Paper>
10. 菱田真史, “リン脂質・界面活性剤の水和状態と構造形成の相関”, *C&I Commun.*, **39**, 17-19 (2014). (査読有)  
URL, DOI とともに無し.

[学会発表] (計 24 件)

1. 齋藤一弥, “液晶の物性熱力学” (2016年日本液晶学会業績賞受賞講演), 2016年日本液晶学会討論会 (09/06/2016, 大阪工業大学, 大阪).
2. 齋藤一弥, “実在層状液晶相の構造とその起源”, (独)日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 合同研究会 (07/22/2016, 東京理科大学, 東京).
3. K. Saito, “Preference for Gyroid Structure: A Molecular Aspect” (invited lecture), 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop (07/06/2016, 京都市国際交流会館, 京都).
4. K. Saito, “Molecular Flexibility and Aggregation Structure of Liquid Crystals” (invited lecture), Multiscale Phenomena in Molecular Matter (07/08/2015, Cracow, POLAND).
5. 齋藤一弥, “ガラスの物性「異常」と局所構造” (招待講演), 第 4 回ソフトマター研究会 (01/07/2015, 名古屋大学, 名古屋).
6. 齋藤一弥, “熱量測定のこれからのむけ

- て” (記念学術講演), 第 50 回熱測定討論会 記念式典 (09/29/2014, 大阪大学, 豊中).
7. 逸見優太, 菱田真史, 山村泰久, 齋藤一弥, “ゲルレー液晶相転移に伴うリン脂質二重膜間の水の状態変化” 日本物理学会 第 72 回年次大会 (03/20/2017, 大阪大学, 豊中)
  8. 逸見優太, 菱田真史, 山村泰久, 齋藤一弥, “テラヘルツ分光による PE リン脂質のラメラ液晶-逆ヘキサゴナル相転移に伴う水和状態の変化の観測” 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会 (09/24/2016, 北海道教育大学旭川校, 旭川)
  9. 逸見優太, 菱田真史, 山村泰久, 齋藤一弥, “PE リン脂質のラメラ液晶-逆ヘキサゴナル相転移に伴う水和状態の変化” 第 39 回溶液化学シンポジウム (09/11/2016, 産業技術総合研究所, つくば)
  10. 山村泰久, 村越貴仁, 宮澤崇仁, Natalia Osiecka, 菱田真史, Zbigniew Galewski, Maria Massalska-Arodz, Stanisław Urban, 齋藤一弥, “スメクチック相を示す棒状メソゲンとアルカンの二成分系”, 2016 年日本液晶学会討論会 (09/07/2016 大阪工業大学, 大阪).
  11. 杓水祥一, 三輪洋平, 山村泰久, 齋藤一弥, “BABH 系のアキラル単一化合物と混合物の共連続キュービック相形成における鏡映対称性の自発的破れ”, 2016 年日本液晶学会討論会 (09/07/2016 大阪工業大学, 大阪).
  12. 齋藤一弥, 菱田真史, 山村泰久, “P<sub>2</sub> 項に加え-P<sub>4</sub> 項を分子間ポテンシャルに持つ系の相図” 2016 年日本液晶学会討論会 (09/05/2016 大阪工業大学, 大阪).
  13. T. Takeuchi, Y. Yamamura, M. Hishida, Z. Galewski & K. Saito, “Heat Capacity and Entropies of Transition of PHOAB Exhibiting Two Kinds of Smectic B Phases”, 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop (07/06/2016, 京都市国際交流会館, 京都).
  14. 杓水祥一, 常盤一成, 三輪洋平, 山村泰久, 齋藤一弥, “末端にシロキサン部位を持つ液晶性化合物のキュービック相周期の“ゆらぎ””, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/09/2015 東京工業大学, 横浜).
  15. 土屋礼, 山村泰久, 菱田真史, 長友重紀, 齋藤一弥, “nCB/9CB 二成分系の相挙動と偶奇効果”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/08/2015 東京工業大学, 横浜).
  16. 齋藤一弥, 菱田真史, 山村泰久, “相分離誘起スメクチック相におけるネマチック転移の臨界点”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/07/2015 東京工業大学, 横浜).
  17. 村越貴仁, 山村泰久, Osiecka Natalia, 菱田真史, Galewski Zbigniew, Massalska-Arodz Maria, 齋藤一弥, “8BBAA-decane 二成分系におけるスメクチック B 相”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/07/2015 東京工業大学, 横浜).
  18. 田中夏帆, 菱田真史, 山村泰久, 長友重紀, 齋藤一弥, “SmE 相における分子拡散の光退色後蛍光回復法 (FRAP) による検討”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/07/2015 東京工業大学, 横浜).
  19. T. Murakoshi, N. Osiecka, T. Morito, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, H. Saitoh, Z. Galewski, M. Massalska-Arodz & K. Saito, “Placing SmB Phase Quantitatively in Terms of Entropy”, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals (01/20/2015, Busan, Korea).
  20. Y. Yamamura, “Discovery of Reentrant Nematic Phase in nCB Mixtures through Quasi-Binary Picture of Thermotropics”, (invited lecture), Division of Condensed Matter Physics Seminar in Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences (11/25/2014, Kraków, Poland).
  21. 山村泰久, 藤村修平, 菱田真史, 長友重紀, 齋藤一弥, “nCB/8CB (n = 1 - 6) 二成分系におけるリエントラントネマティック相”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/10/2014, くにびきメッセ, 松江).
  22. Osiecka Natalia, Galewski Zbigniew, Massalska-Arodz Maria, 山村泰久, 齋藤一弥, “Structural and Phase Properties of 4-Bromobenzylidene-4'-pentyloxyaniline Compared to Selected Schiff Bases”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/08/2014, くにびきメッセ, 松江).
  23. 土屋礼, 山村泰久, 菱田真史, 長友重紀, 齋藤一弥, “0CB/8CB 二成分系の相図とリエントラント現象”, 2015 年日本液晶学会討論会 (09/08/2014, くにびきメッセ, 松江).
  24. T. Murakoshi, T. Morito, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, H. Saitoh, Z. Galewski, M. Massalska-Arodz & K. Saito, “Calorimetric Study of Schiff-Base Mesogens Exhibiting SmB Phase”, IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics 2014 (08/04/2014, Durban, South Africa)
- [図書] (計 1 件)
1. 菱田真史, 「材料表面の親水・親油の評価と制御設計」 (監修 石井淑夫) 第 8 章 7 節, テクノシステム, 2016  
ISBN : 978-4-924728-76-9 C305
- [産業財産権]  
該当無し

[その他]  
該当無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 一弥 (SAITO, Kazuya)  
筑波大学・数理物質系・教授  
研究者番号：30195979

(2)研究分担者

山村 泰久 (YAMAMURA, Yasuhisa)  
筑波大学・数理物質系・准教授  
研究者番号：80303337

(3)研究分担者

菱田 真史 (HISHIDA, Mafumi)  
筑波大学・数理物質系・助教  
研究者番号：70519058

(4)研究協力者

該当無し