

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350056

研究課題名（和文）サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶の統一的理解に向けて

 研究課題名（英文）Towards Unified Understanding of  
Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals

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

研究成果の概要（和文）：

液晶の基礎物性を議論する際には、サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶に大別することが多い。本研究では申請者らのこれまでの知見に基づき、両者の統一的理解の可能性を検討した。具体的な成果：①サーモトロピックジャイロイド相における分子配列の解明、②リオトロピック液晶における凝集構造と相転移に対する分子構造の影響の解明、③任意の液晶相におけるアルキル鎖の融解状態の確立とその意味の解明、④最も有名なサーモトロピック液晶群  $nCB$  におけるリオトロピック性の証明、⑤高秩序中間相 E 相の液晶性の確認。

研究成果の概要（英文）：

Division of liquid crystals into two groups (thermotropic and lyotropic) has long been considered valuable upon discussing their properties and/or basic mechanisms of formation. Although the division can be rationalized by simple theoretical models and computer simulations, real liquid crystals consist of non-ideal particles (molecules). This project has aimed at establishing a new science of liquid crystals under a unified view over the two groups. In short, it has been revealed that they are not so different but share many aspects. The subject covered includes (1) Characterization of molecular arrangement in thermotropic cubic (gyroid) phase with  $Ia3d$  symmetry, (2) Effect of molecular structures on their aggregation and phase transitions in lyotropic systems, (3) Molten state of alkyl chains attached at end(s) of mesogenic core in any liquid crystalline mesophases and its thermodynamic implication, (4) Lyotropicity in the most representative thermotropic series  $nCB$ , and (5) Liquid crystallinity of SmE phase, which is the closest to normal crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：液晶，アルキル基，エントロピー，サーモトロピック，リオトロピック

## 1. 研究開始当初の背景

空間群  $Ia3d$  や  $Pn3m$  等の立方対称を持った高次構造が高分子や液晶などで広範に現れる。こうした構造は非常に高い対称性を持ち、自然が自発的に作る最も複雑かつ美しい構造といえよう。こうした構造を形成する系の多くが(擬似)多成分であることから、その形成には、微分幾何学において三重周期極小曲面 (Triply Periodic Minimal Surface: TPMS) と呼ばれる曲面が重要な役割を果たすものと考えられてきた。実際、(擬似)多成分系では(ミクロ)相分離の界面が表面張力のために収縮するので、TPMS の形成を直感的には首肯し得る。明確な界面を想定しがたいある種の低分子量サーモトロピック液晶においても擬二成分描像が成立することがわかっている (K. Saito & M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 45 ('02))。

ところが、この間の低分子量サーモトロピック液晶に関する研究の過程において、むしろメソゲンコア間の強い相互作用による構造形成がより重要であることを示唆する結果を得た。すなわち、代表的サーモトロピック液晶物質である BABH( $n$ ) ( $n$ : 分子両端のアルキル鎖中の炭素原子数) が示す2種類のキュービク相ではいずれも分子中心が棒状凝集体を形成している。特に  $Im3m$  相では、アルキル鎖末端の位置には特徴的な構造を見出すことができない (K. Ozawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 ('08))。このような結果を見たとき、明確な界面を構成する系が示す性質とどのような差異をもつかは大変興味深い。

申請者が提唱した「サーモトロピック液晶の擬二成分描像」はキュービク構造を持つ相の形成が「濃度」に支配されていることを明らかにし、サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶を統一的に扱う可能性を提示したが、既述の通り、性質を詳細に比較したとき、両者には明らかに異なる性質があることが明らかになった。これを十分自覚した上で、両者の性質を統一的に取り扱おうとすることは液晶研究において今後の発展の基礎を与えるだけでなく、種々の高次構造の形成機構に関する理解に飛躍をもたらすものと考えられる。

## 2. 研究の目的

これまで別々に研究が行われてきたサーモトロピック液晶とリオトロピック液晶の差異を本格的に明らかにすると共に、これらを統一的に理解する新しい液晶科学の足がかりを築くことを目的とする。

## 3. 研究の方法

実験的研究を主とし、実験手段としては各種顕微鏡観察、分子分光学(赤外、可視紫外、

テラヘルツ)、熱測定(断熱法、市販 DSC)、X線回折(実験室ならびに放射光)を適宜採用した。試料は市販品の他、国内外の共同研究者から提供を受けた。

## 4. 研究成果

(1) サーモトロピックキュービク液晶相における分子配列

BABH( $n$ )分子の構造に由来する分子内電子密度分布の特徴を活かすことにより、分子配列を明らかにできる可能性があることがわかったので、研究背景となったコアの凝集構造の詳細の解明を試みた。

最大エントロピー法(MEM)を用いてるBABH( $n$ )の  $Ia3d$  対称のキュービク相について系統的な解析を行い、①2次元オブジェクトである正三角形をモチーフとした構造記述、②それに基づく分子配列、③鎖長依存相図におけるリエントラント挙動の構造的起源、を明らかにした。

この結果は雑誌論文5として公表した。この論文はPaper of Editors' Choiceに選定されると共に、日本物理学会誌(2013年2月号)および科学新聞(2012年9月7日付)で紹介された。また、2013年度の日本液晶学会論文賞A部門(a)の受賞が決まっている。

### (2) 脂質-水系

モノエライジン、モノバクシニンと水の系におけるラメラ相-等方性液体(IL)相転移について熱容量測定を行った。既に結果の得られていたモノオレイン系の結果と比較し、詳細に解析して、相転移エントロピーに分子構造に起源を持つ分子内ダイナミクスの差異が現れていることを明らかにした。この結果は雑誌論文8として公表した。

POPC、POPEと水の系におけるラメラ相-逆ヘキサゴナル相転移の塩添加効果の検討を通じ、水和状態の影響、すなわち水の状態の重要性を明らかにした。現在、論文を投稿中である。

### (3) サーモトロピック液晶-アルカン系

液晶相としてN相のみを発現しSmA相を発現しない7CBに $n$ -ヘプタンを混合した系の相図をDSCと光学組織の観察により作成し、混合によって「見かけのアルキル鎖長」が8の近くでN相に加えてSmA相が誘起されることを見出した。小角X線回折で得られた回折パターンに純系(8CB)のものと同様な差異は検出されずSmA相であることが確認された。誘起されたSmA相の層間隔が純系の鎖長依存性と同じであることから、 $n$ CBについては擬二成分描像が、構造まで含めて良く成り立つことを確認した。この結果は雑誌論文11

として公表した。

同様に液晶相として N 相のみを発現し SmA 相を発現しない 5CB に *n*-オクタンを混合した系においても層状中間相が誘起されることを見出し、静的性質（相挙動）における擬二成分描像の成立をさらに確認した。

動的性質へと研究を展開するために、5CB-*n*-オクタン系において誘起した層状中間相誘電分散測定を行った。国際学会で結果を発表すると共に、論文として発表する準備を進めている。

#### (4) CrE 相 (SmE 相)

液晶に最も近い結晶性中間相である CrE 相を示す *n*TCB のうち、直接、等方性液体へ転移するものについては CrE 相においてアルキル鎖が融解状態にあることは、研究開始時点でわかっていた（雑誌論文 13）が、SmA 相をも経る長鎖化合物においても CrE 相においてすでにアルキル鎖が等方性液体同様、融けた状態にあることを明らかにした。この際、実験手法としては以前の DSC のみで無く、赤外分光法も併用し、分光学的にも同じ結論が得られることを短鎖 *n*TCB も含めて確認した。この結果は雑誌論文 4 として公表した。

*n*TCB とは全く異なる分子コア構造をもつ *n*PA が中間相として CrE 相を示すことが予想されたので、研究対象として取り上げた。最初に報告された 8PA の CrE 相のキャラクターゼーションを行い、これまでに報告されている CrE 相と同様の性質を持つことを確認した。この結果は雑誌論文 3 として公表した。鎖長の異なる *n*PA の中間相も CrE であることを確認し、構造解析、DSC および赤外スペクトルを用いた検討により、SmE 相においてすでにアルキル鎖が等方性液体同様、融けた状態にあることを明らかにした。この結果は現在論文として投稿中である。

このような乱れたアルキル鎖が存在する場合に、アルカンとの混和が及ぼす影響を調べるために *n*TCB にアルカンを混和する実験を行った。SmA 相や N 相こそ誘起されないものの、CrE 相にアルカンが取り込まれた相（アルカン膨潤 CrE 相）を発現することが、DSC および光学組織観察からわかった。X 線回折によって、膨潤に際し、CrE 相の層内秩序は距離も含めて維持され、面間核のみが伸びることがわかった。この結果は、現在、論文として発表する準備を進めている。

アルカン膨潤 CrE 相の発現とその構造的特徴をふまえ、CrE 相の構造の再検討を行った。配向試料についての回折実験により高次反射を得て、解析のための理論的検討も含め詳細な検討を進め、*n*TCB の CrE 相の構造が従来考えられていたものとは異なるマイクロ相分離構造をもつことを明らかにした。このことは、CrE 相は結晶としての 3 次元秩序を持

つものの、層状液晶相 (SmE 相) としての理解が適切であることを示している。この結果について論文としての発表を準備している。

#### (5) 統一描像の深化

提唱してきた擬二成分描像は、当初、サーモトロピック液晶における分子間相互作用エネルギーの重要性を示すものとも思われたが、本研究課題の一環として遂行した、SmA 相の誘起や SmE 相のマイクロ相分離構造の解明を通して、分子コアとアルキル鎖の運動性の違いに基づき、エントロピー支配による液晶構造形成が明らかとなった。これにより、擬二成分描像ならびに統一描像において重要な「成分」であるアルキル鎖の機能をより深く理解することとなった。

全体を踏まえた内容を国際学会・講演会等学会発表 1, 2, 4-6 として講演を行うと共に、解説として雑誌論文 1, 2 をとりまとめ公表した。

#### 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 13 件)

1. 齋藤一弥  
“分子構造に注目した液晶の分子熱力学”, 熱測定, **40**, 2-9 (2013). (査読有)
2. K. Saito, “What Roles Do Alkyl Chains of Mesogens Play?”, Liquid Crystals XVI (Editor: Iam Choon Khoo), *Proc. SPIE*, **8475**, 84750C (9 pages) (2012). (査読有)  
DOI: 10.1117/12.928682
3. T. Adachi, Y. Yamamura, M. Sumita, M. Ueda, S. Ito & K. Saito, “Comprehensive Characterisation of E Phase of 6-Octyl-2-phenylazulene (8PA)”, *Liq. Cryst.*, **39**, 1340-1344 (2012). (査読有)  
DOI: 10.1080/02678292.2012.716458
4. Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, K. Horiuchi, M. Sumita, M. Massalska-Arodz, S. Urban & K. Saito, “Calorimetric and Spectroscopic Evidence of Chain-Melting in Smectic E and Smectic A Phases of 4-Alkyl-4'-isothiocyanatobiphenyl (*n*TCB)”, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 9255-9260 (2012). (査読有)  
DOI: 10.1021/jp303972s
5. Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu & K. Saito, “Molecular Mechanism Responsible for Reentrance to *Ia3d* Gyroid Phase in Cubic Mesogen BABH(*n*)”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 094601 (6 pages) (2012). (査読有)  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.094601
6. T. Yanagimachi, S. Yasuzuka, Y.

- Yamamura & K. Saito, “Cell Gap Dependence of Nematic Backflow around Annihilating Disclination Pair”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 074603 (5 pages) (2012). (査読有)  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.074603
7. T. Yanagimachi, S. Yasuzuka, Y. Yamamura & K. Saito, “Backflow-Induced Asymmetric Annihilation of Nematic Disclinations under Strong Anchoring Condition”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 034601 (2012). (査読有)  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.034601
8. Y. Yamamura & K. Saito, “Effect of *Cis* and *Trans* Double Bonds on Conformational Disordering of Hydrocarbon-Chain of Lipid, Unsaturated Monoacylglycerols in Lamellar Phase of Binary System with Water”, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14963-14968 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1021/jp205881f
9. K. Kishikawa, M. Isaka, M. Takahashi, K. Saito, S. Kohmoto, “Self-Assembly of Compact Molecules Possessing Two Carboxy and One Amide Groups into Tubular Nano-Structures in Liquid Crystal Phases”, *Chem. Lett.*, **40**, 1278-1279 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1246/cl.2011.1278
10. M. Jasiurkowska, P. M. Zielinski, M. Massalska-Arodz, Y. Yamamura & K. Saito, “Study of Polymorphism of 4-Hexyl-4'-isothiocyanatobiphenyl (6TCB) by Complementary Methods”, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 12327-12335 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1021/jp201936x
11. Y. Yamaoka, Y. Taniguchi, S. Yasuzuka, Y. Yamamura & K. Saito, “Experimental Assessment of Quasi-Binary Picture of Thermotropics: Induced Smectic A Phase in 7CB-*n*-Heptane System”, *J. Chem. Phys.*, **135**, 044705 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1063/1.3615491
12. H. Mori, S. Kutsumizu, K. Saito, K. Yamamoto, S. Sakurai & K. Sakajiri, “Temperature-Jump Time-Resolved X-Ray Diffraction Study of Cubic-Cubic Phase Transition Kinetics in Thermotropic Cubic Mesogen 1,2-Bis(4'-*n*-alkoxybenzoyl)hydrazines (BABH-*n*)”, *Langmuir*, **26**, 11605-11608 (2010). (査読有)  
DOI: 10.1021/la101553j
13. K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pelka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz & K. Saito, “Entropic Contribution of Flexible Terminals to Mesophase Formation Revealed by Thermodynamic Analysis of 4-Alkyl-4'-isocyanatobiphenyl”, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4870-4875 (2010). (査読有)  
DOI: 10.1021/jp100301r
- [学会発表] (計 9 件) (招待講演のみ)
- K. Saito, “Chain Melting in Liquid Crystals and Its Implication for Structure of Smectic Phases” (invited), Tribute to Professor Jerzy Janik - Neutron Scattering Spectroscopy and Related Problems (Kraków, Poland, March 21, 2013).
  - K. Saito, “Towards Unified Understanding of Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals” (invited), The 1st Asian Conference on Liquid Crystals (Fuji-Yoshida, December 17, 2013).
  - K. Saito, Y. Nakazawa, Y. Yamamura & S. Kutsumizu, “Molecular Arrangement in nm-Scale Superstructure of Thermotropics: Cubic *1a3d* Phase of Liquid Crystalline BABH(*n*)” (invited), 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (Brisbane, Australia, October 24, 2013).
  - 齋藤一弥, “サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶の統一に向けて” (依頼講演), 2012 年液晶学会講演会 (千葉, 2012 年 9 月 4 日).
  - 齋藤一弥, “分子構造に注目した液晶の分子熱力学” (2012 年度日本熱測定学会学会賞 受賞講演), 第 48 回熱測定討論会 (大阪, 2013 年 8 月 24 日).
  - K. Saito, “What Roles Do Alkyl Chains of Mesogens Play?” (invited), SPIE Organic Photonics + Electronics, Liquid Crystals XVI (San Diego, USA, August 13, 2013).
  - K. Saito & Y. Yamamura, “Restricted Dynamics of Hydrocarbon Chain in Lamellar Phase of Lipid-Water Systems” (invited), 25th European Symposium on Applied Thermodynamics (St. Petersburg, Russia, June 27, 2012).
  - K. Saito, “Calorimetry in Research of Molecular Systems” (James J. Christensen Memorial Award Lecture), 66th Calorimetry Conference (Hawaii, USA, June 14, 2012).
  - K. Saito, “Molecular Dynamics and Functionality of Bulk Substances: Some Examples in the Case of Alkyl Chain” (invited), 2nd CCFM International Symposium on Center for Creation of Functional Materials – Coordination Chemistry at the Front (Tsukuba, February 8, 2012).

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

菱田 真史 (HISHIDA MAFUMI)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：70519058