液晶複合系の新規な二軸ネマチック相*

Novel biaxial nematic phases in liquid crystal complexes

松山明彦†
Akihiko MATSUYAMA
九州工業大学　情報工学部　生命情報工学科
Department of Bioscience and Bioinformatics,
Kyusyu Institute of Technology

平成 24 年 3 月 5 日

要旨：これまでの二軸ネマチック相は、板状分子のように分子形状自身に二軸性を有している分子が注目されてきた。本研究では、分子自身は一軸対称性しか持たないが、これらの分子が構造的に組み合わさることで新規な二軸ネマチック相が現れることを理論的に調べる。液晶分子の配向方向と棒状分子の配向方向が垂直になることで二軸ネマチック相が現れる可能性がある。このような二軸ネマチック相が期待できる系として、液晶分子と長い棒状分子の混合系や、側鎖型高分子液晶ゲルについての理論を構築する。混合系の相図・相分離や二軸性液晶ゲルの体積相転移について議論する。

1　はじめに

通常のネマチック相は一つの軸のまわりの完全な回転対称性をもち光学的にも一軸性である。このような一軸性ネマチック相は液晶ディスプレーの基本原理となっている。光学的に二軸性のネマチック相の可能性は 1970 年に Freise によって理論的に予測された [1]。その後、円板状や板状の分子で構成された、低分子液晶、液晶高分子、液晶エラストマーなどで二軸性ネマチック相が報告されてきている [2]。これまで議論されてきた二軸ネマチック相は，図 1(左) のように，板状の液晶分子の重心位置はランダムであるが，板状分子の長軸方向が配向ベクトル（ダイレクター）$\mathbf{n}$ の方向に配向し，かつ，その配向ベクトルに垂直の第二配向ベクトル ($\mathbf{l}$ か $\mathbf{m}$) の方向に板状分子が揃うことで二軸ネマチック相が出現する。このような二軸ネマチック相は D_{2h} の対象群をもち，光学的に二軸である。二軸性ネマチック相は高速応答の液晶ディスプレーの新しい基本原理となることが期待されている。しかしながら，理論的研究では，板状分子の二軸ネマチック相は熱力学的に不安定相であることが予測されている。また，板状分子間に引力相互作用がある場合にかぎって安定な二軸相が出現するという理論的研究もある [3]。このような板状分子はそれ自身の形が二軸対称性を有している。しかしながら，棒状分子のような一軸対称性しか持たない分子においても二軸性ネマチック相が現れる可能性があることをここでは議論する。

*情報科学用有機材料第 142 委員会 A 部会、第 123 回研究会、平成 24 年 2 月 28 日（東京理科大学　森戸記念館）
†http://iona.bio.kyutech.ac.jp/∼aki

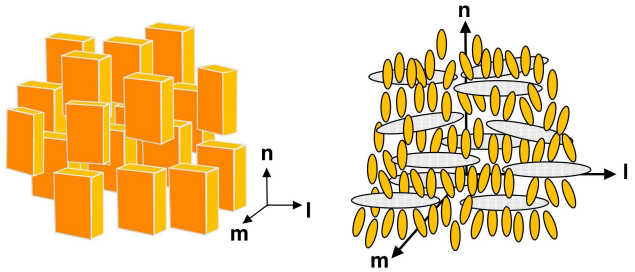

図 1: 板状分子の二軸ネマチック相 (左) と，液晶分子と棒状分子の混合系の二軸ネマチック相 (右)

棒状分子と液晶分子の混合系では、液晶分子のネマチック相に棒状分子を加えていくと，図 1(右) で示したように，配向ベクトル $\mathbf{n}$ と垂直の第二の配向ベクトル ($\mathbf{l}$ か $\mathbf{m}$) の方向に棒状分子が配向し新規な二軸ネマチック相が出現することが期待できる。棒状分子間の排除体積相互作用によって配向ベクトル $\mathbf{n}$ と垂直方向に第二の配向秩序が現れる。このような二軸ネマチック相はこれまで議論されていない全く新しい二軸性の概念であり，カーボンナノチューブ (CNT) のような長い棒状分子と液晶分子の混合系で期待できる。さらに，液晶分子のスメクチック相中で棒状分子の配向がスメクチック相の配向ベクトルに垂直方向に配向した，二軸スメクチック相も期待できる。本研究では、このような分子自身は一軸対称性しか持たないが、これらの分子が構造的に組み合わさることで新規な二軸ネマチック相が現れることを理論的に調べる。液晶分子と長い棒状分子の混合系や、側鎖型液晶高分子ゲルにおけるこのような新規な二軸ネマチック相の可能性について理論的に予測する。

2　二軸ネマチック相の秩序パラメーター

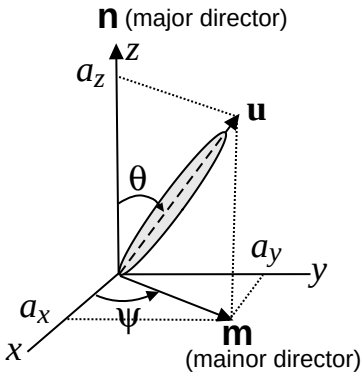

図 2: 棒状分子の配向ベクトル

ここでは、二軸ネマチック相について簡単に説明しておく。ネマチック相のテンソル秩序パラメーターは

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{3}{2}\big(u_i^{(\alpha)}u_j^{(\alpha)} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\big) = \langle\frac{3}{2}(u_iu_j - \frac{1}{3}\delta_{ij})\rangle, \tag{1}$$

で定義することができる。ここで、$\langle\cdots\rangle$ は N 個の分子についての平均値を示し、$u_i(i,j=x,y,z)$ はある位置 $(\mathbf{r})$ における分子 (α) の長軸方向の単位ベクトル $\mathbf{u}^{(\alpha)}$ の各成分であり、$\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ関数である。

図 2 のように、配向ベクトル（z 軸に平行方向）と分子の長軸のなす角を θ、方位角 φ とすると、単位ベクトル $\mathbf{u}$ の各成分は

$$\mathbf{u}=(\sin\theta\cos\varphi,\sin\theta\sin\varphi,\cos\theta) \tag{2}$$

で与えられる。テンソル秩序パラメーターの対角成分は

$$Q_{zz}=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{3}{2}\big(u_z^{(\alpha)}u_z^{(\alpha)}-\frac{1}{3}\big)=\big\langle\frac{3}{2}\big(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\big)\big\rangle(\equiv S), \tag{3}$$

$$Q_{xx}=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{3}{2}\big(u_x^{(\alpha)}u_x^{(\alpha)}-\frac{1}{3}\big)=\big\langle\frac{3}{2}\big(\sin^2\theta\sin^2\varphi-\frac{1}{3}\big)\big\rangle, \tag{4}$$

$$Q_{yy}=\frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{3}{2}\big(u_x^{(\alpha)}u_x^{(\alpha)}-\frac{1}{3}\big)=\big\langle\frac{3}{2}\big(\sin^2\theta\cos^2\varphi-\frac{1}{3}\big)\big\rangle, \tag{5}$$

である。もし、配向の長距離秩序がない等方相であれば、分子はあらゆる方位を等確率でとっているので、$\langle\cos^2\theta\rangle=1/3$ であり $Q_{zz}=0$ であるが、分子が平均として z 軸方向を向いている場合 $Q_{zz}\neq 0$ である。式 (3) は一軸ネマチック相のスカラー秩序パラメーター（ここでは $S(=Q_{zz})$ とする）であり、これを使って式 (4) と (5) はそれぞれ $Q_{xx}=-(S-\Delta)/2$、 $Q_{yy}=-(S+\Delta)/2$ となる。ここで

$$\Delta=\frac{3}{2}\langle\sin^2\theta\cos 2\varphi\rangle \tag{6}$$

と定義した。一軸ネマチック相であれば、方位角については対称であるので $\langle\cos 2\varphi\rangle=0$ で $\Delta=0$ であるので、$Q_{xx}=Q_{yy}=-S/2$ となる。一方、$\Delta\neq 0$ の場合は Q_{xx} と Q_{yy} は異なる値をもち両者は区別される。この場合、第一配向ベクトル $(\mathbf{n})$ と垂直の面内に第二の配向ベクトル $(\mathbf{m})$ が現れ、もはや一軸対称性は消失し二軸対称性をもったネマチック相が現れる。式 (6) は $\Delta=Q_{xx}-Q_{yy}$ と書くこともでき、二軸ネマチック相の秩序パラメーターとなる。これら二つの秩序パラメーターを使って、等方相は $S=0,\ \Delta=0$, 一軸ネマチック相は $S\neq 0,\ \Delta=0$, 二軸ネマチック相は $S\neq 0,\ \Delta\neq 0$ で定義することができる。分子の配向分布関数を $f(\theta,\varphi)$ として、配向秩序パラメーターは

$$S=\int P_2(\cos\theta)f(\theta,\varphi)d\Omega \tag{7}$$

$$\Delta=\int D(\theta,\varphi)f(\theta,\varphi)d\Omega \tag{8}$$

で与えられる。ここで、$P_2(\cos\theta)=(3/2)(\cos^2\theta-1/3)$, $D(\theta,\varphi)=(\sqrt{3}/2)\sin^2\theta\cos 2\varphi$ と定義している。このような 2 つの配向秩序パラメーターを含む自由エネルギーを構築することで、さまざまな系における二軸ネマチック相を議論することができる。

3　液晶分子と棒状分子の混合系

ここでは、液晶分子と長い棒状分子の混合系の二軸ネマチック相をともなった相分離について紹介する。長くて硬い棒状高分子として，カーボンナノチューブや液晶高分子などを考える。ナノ

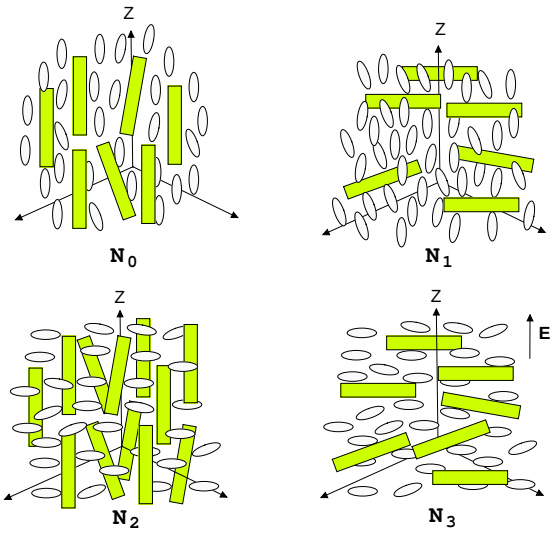

図 3: 液晶分子と棒状分子の混合系の 4 つの一軸ネマチック相

チューブ分子はその分子間に強いファン・デア・ワールス引力が存在するので、溶液中では凝集して分散させることが困難である。しかし、ナノチューブ表面を界面活性剤分子や高分子などで修飾することで分散させることができる。このようなナノチューブ分子を配列させる一つの方法として、液晶場を利用することも考えられている [4]。

3.1 一軸ネマチック相

まずは，液晶分子と長い棒状分子の混合系で予想される 4 つの一軸ネマチック相について考える [5]。液晶分子 $(i = 1)$ と棒状分子 $(i = 2)$ の配向秩序パラメーターを S_1, S_2 とする。この値によって 4 つのネマチック相を定義することが可能である。特に $S_i < 0$ の場合を考慮することで新しいネマチック相の定義が可能である。例えば、$S_2 = -1/2$ であれば、ネマチック相の配向ベクトル (ダイレクター: $\mathbf{n}$) と垂直の面内で棒状分子がランダムに分布した状況を示し、すべての棒状分子が $\theta = \pi/2$ を持つ。図 3 は 4 つの一軸ネマチック相を示す。ネマチック N_0 相は、液晶分子と棒状分子が互いに平行に配向しており、配向秩序パラメーターはともに正の値 $(S_1 > 0,\ S_2 > 0)$ を持つ相として定義する。ネマチック N_1 相（$S_1 > 0,\ S_2 < 0$）は、液晶分子の長軸の平均の配向方向が配向ベクトルを表し、配向ベクトルに垂直な平面内で棒状分子の方向が平均的にランダムに分布している。ネマチック N_2 相 $(S_1 < 0,\ S_2 > 0)$ では、棒状分子が配向ベクトルをきめ、配向ベクトルに垂直な平面内で液晶分子の方向が平均的にランダムに分布している。さらに、両方の配向秩序パラメーターが負 $(S_1 < 0,\ S_2 < 0)$ のネマチック N_3 相を定義することも可能である。この N_3 相は、液晶分子と棒状分子の両方が負の誘電率異方性をもち、電場などの外場が加えられたときに現れる可能性がある。電場の方向と垂直の面内で棒状分子と液晶分子の方向がランバムに分布している相である。このような一軸ネマチック相が液晶分子と棒状分子間の相互作用や温度や濃度に依存して、熱力学的に安定な相として現れることを示す [5]。

3.2 二軸ネマチック相

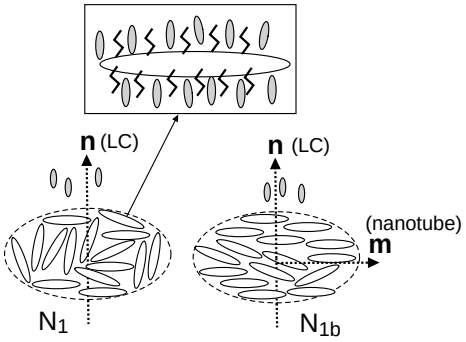

図 4: 液晶分子と棒状分子の混合系の二軸ネマチック相

棒状分子と液晶分子が垂直に配向する場合、前述の一軸ネマチック相 N_1 や N_2 相において新規な二軸ネマチック相が現れる可能性もある。二軸ネマチック相については低分子液晶や液晶エラストマーなどで報告されている。これまでの二軸ネマチック相は、円盤状や板状分子のように分子形状自身に二軸性を有している分子に対して注目されてきたが、ここでの二軸性は、分子自身は一軸対称性しか持たないが、これらが組み合わさることで二軸性が生まれるというところに新規性がある。

図 4 は一軸ネマチック相 N_1 と二軸ネマチック相 N_{1b} を模式的に示す [6]。一軸の N_1 相では第一配向ベクトル ($\mathbf{n}$) の方向と垂直の平面内での棒状分子の配向はランダムである。しかし、棒状分子の濃度の増加につれて、棒状分子間の排除体積効果や引力相互作用によって右図のように第二配向ベクトル ($\mathbf{m}$) の方向に棒状分子が配向し、新規な二軸ネマチック相 N_{1b} が現れることが予想できる。同様に一軸ネマチック N_2 相においても、棒状分子が作る配向ベクトル ($\mathbf{n}$) に垂直方向に液晶分子の配向ベクトル ($\mathbf{m}$) が現れ、二軸ネマチック相 N_{2b} が現れる可能性がある [6]。

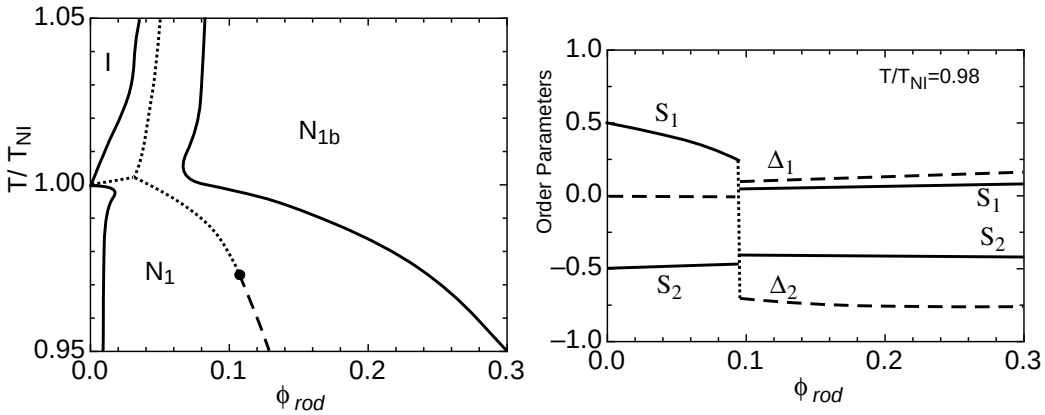

図 5: (a) 液晶分子と棒状分子の混合系の相図、(b) 配向秩序パラメーター。

図 5(a) は液晶分子と棒状分子の混合系の相図の一例を示す。縦軸の温度 T_{NI} は純粋な液晶分子の等方相ーネマチック相転移温度を示し、横軸は棒状分子の体積分率 (ϕ_{rod}) を示す。実線は共存曲

線、点線は一次相転移曲線、破線は二次相転移曲線である。共存曲線の内側が相分離領域である。一軸ネマチック相 N_1 から二軸ネマチック相 N_{1b} への相転移は低温側では連続的な二次相転移になる。高温側では等方相 (I) と二軸ネマチック相 N_{1b} の二相分離 $(I{+}N_{1b})$、低温側では一軸ネマチック相 N_1 と二軸ネマチック相 N_{1b} の二相分離 $(N_1{+}N_{1b})$ が現れる。図 5(b) は温度 $T/T_{NI} = 0.95$ のときの、配向秩序パラメーターと濃度の関係を示す。棒状分子濃度の増加につれてネマチック N_1 相から N_{1b} 相への一次相転移が起こる。図 4 のように棒状分子と液晶分子が垂直になる場合、一相の安定な二軸ネマチック N_{1b} 相が棒状分子濃度の増加とともに現れる。排除体積相互作用や引力相互作用によりさまざまな相図が現れる。

4　二軸ネマチック液晶ゲルの体積相転移

液晶分子のような固い棒状の分子を側鎖や主鎖に持つ液晶高分子ゲルは溶媒中で、等方相からネマチック相に相転移するとき、体積相転移を引き起こすことが実験的に観測されている [7]。平均場理論の予測は、細かいところはいろいろ議論はあるが、実験をおおむね再現できている。普通の等方性高分子ゲルの体積相転移は、温度変化による溶媒と高分子鎖の相互作用の変化によってゲルの膨潤収縮がおこるが、液晶ゲルの場合は温度変化による液晶秩序の形成が体積相転移を引き起こす要因となる。ここでは、このような液晶ゲルにおける一軸性と二軸性のネマチック相について考えていこう。議論はとても簡単で、前節の二軸の議論を側鎖型液晶高分子に置き換えて考えるだけである。

4.1　一軸ネマチック液晶ゲル

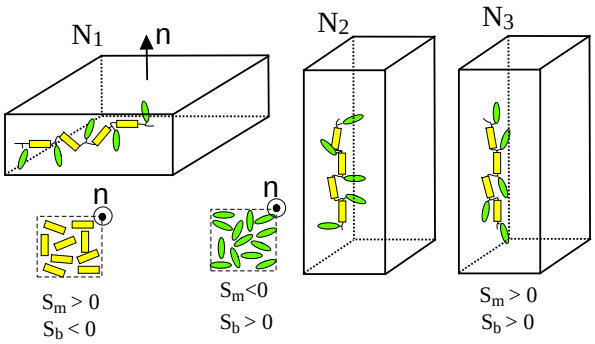

図 6: 側鎖型液晶高分子の一軸ネマチック相

ここでは、まず一軸性ネマチック液晶ゲルについて説明する。側鎖と主鎖に剛直な分子を持つ側鎖型液晶高分子を考えよう。側鎖のメソゲン基と主鎖のメソゲン基の配向秩序パラメーターをそれぞれ、S_m, S_b とする。この二つの配向秩序パラメーターによって、図 6 に示すように側鎖型液晶高分子の 3 つの一軸ネマチック相を定義することができる。

ネマチック N_3 相は、メソゲンと主鎖が互いに平行に配向しており、配向秩序パラメーターはともに正の値 $(S_m > 0,\, S_b > 0)$ を持つ相として定義する。ネマチック N_1 相（$S_m > 0,\, S_b < 0$）は、メソゲン基の長軸の平均の配向方向が配向ベクトル $(\mathbf{n})$ を示し、配向ベクトルに垂直な平面内で主

鎖の方向が平均的にランダムに分布している。ネマチック N_2 相 ($S_m < 0$, $S_b > 0$) では、主鎖が配向ベクトルを定め、配向ベクトルに垂直な平面内でメソゲン基の方向が平均的にランダムに分布している。このような一軸性ネマチック相のなかでも N_3 相が最も一般的であると考えられるが、側鎖のメソゲン基の主鎖への結合方法によって垂直になる可能性は十分にある（サイド on やセンター on などの側鎖がある）。このような一軸性ネマチック相への相転移をともなった液晶ゲルの体積相転移がおこる [8, 9]。

4.2 二軸ネマチック液晶ゲル

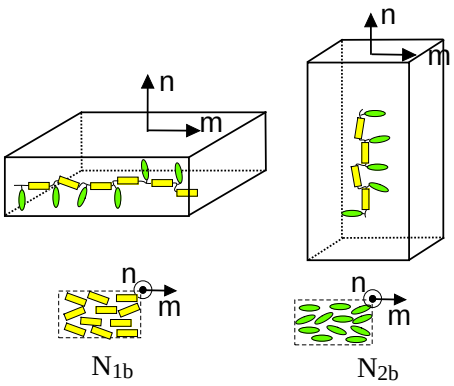

図 7: 側鎖型液晶高分子の二軸ネマチック相

一軸性のネマチック液晶ゲルにはさらに二軸ネマチック相が現れる可能性もある [10]。図 7 は側鎖型液晶高分子の二軸ネマチック相を模式的に示した。一軸ネマチック N_1 相では、主鎖が第一配向ベクトル ($\mathbf{n}$) に対して垂直の面内でランダムに分布していたが、主鎖のメソゲン間の排除体積や引力相互作用で配向することも考えられる。この場合、第一配向ベクトルと垂直な方向の第二配向ベクトル ($\mathbf{m}$) が現れ、二軸ネマチック (N_{1b}) 相が形成される。同様に一軸ネマチック N_2 相においても、第一配向ベクトル ($\mathbf{n}$) に垂直な方向に側鎖のメソゲン基が配向して第二配向ベクトル ($\mathbf{m}$) が現れ、二軸ネマチック (N_{2b}) 相が形成される可能性がある。このような一軸ネマチックや二軸ネマチック相について、温度変化に対するゲルの体積相転移を調べた [10]。

図 8(a) は配向秩序パラメーター (S_i, Δ_i) と温度 τ の計算結果の一例である。添字の $i = m, b$ はそれぞれ、側鎖のメソゲン (mesogen) と主鎖 (backbone) の配向秩序を示す。温度の減少につれて等方相 ($S_i = 0$, $\Delta_i = 0$) からネマチック N_1 相 ($S_m > 0$, $S_b < 0$, $\Delta_i = 0$) に相転移する。さらに温度が下がると主鎖の配向が起こり二軸 N_{1b} 相に相転移する。図 8(b) はゲルの体積分率 ϕ_g と温度 τ の関係を示す。体積分率 ϕ が大きい値ほどゲルは収縮していることを示す。相転移にともないゲルは不連続に収縮する。また、それぞれの相におけるゲルの形も図 6, 7 に示したように変形する。一軸ネマチック相の低温側には二軸ネマチック相が隠されている。

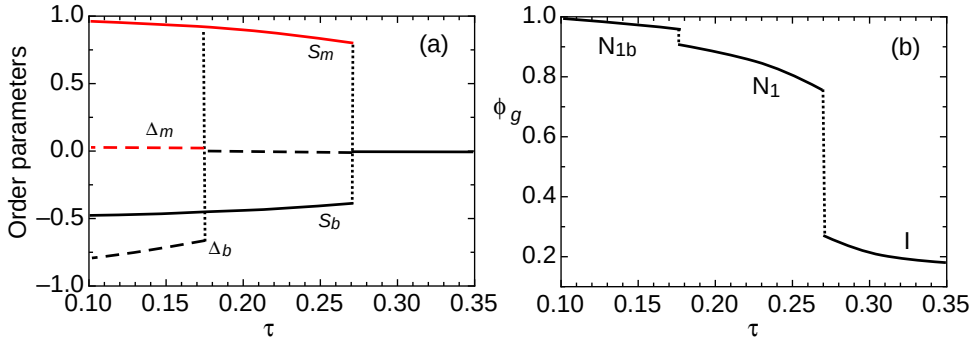

図 8: (a) 配向秩序パラメーター, (b) 液晶ゲルの体積相転移。

5　まとめ

ここでは、新規な二軸ネマチック相について紹介した。個々の理論やその結果の詳細については下記論文や当日の発表を参考にしていただければと思う。分子自身は一軸対称性しか持たないが、これらの分子が構造的に組み合わさることで新規な二軸ネマチック相が現れるところが、この理論的研究の新しいところである。温度や分子間相互作用に依存して、ここで紹介したさまざまなネマチック相が現れる。異なる分子が垂直に配向する状況を実際どのように実現するかが決め手となるであろう。ナノチューブの表面を界面活性剤分子などで修飾し、液晶分子と混ぜるということも一つの方法かもしれない。

参考文献

[1] Freiser, M. J.: Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 1041.

[2] C. Tschierske and D. J. Photinos, J. Matter. Chem. **20** (2010) 4263.

[3] A. Cuetos, A. Galindo, G. Jackson, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 237802.

[4] S. Zhang and S. Kumar, Small **4**, (2008) 1270.

[5] A. Matsuyama, J. Chem. Phys. **132** (2010) 214902.

[6] A. Matsuyama, Liq. Cryst. **38** (2011) 729.

[7] K. Urayama, Macromolecules **40** (2007) 2277 .

[8] A. Matsuyama, J. Chem. Phys. **127** (2007) 084906.

[9] A. Matsuyama, Phys. Rev. E **79** (2009) 051704.

[10] A. Matsuyama, Phys. Rev. E **85** (2012) 011707.