ねじれた液晶相の理論:
キラル分子とアキラル分子の理解に向けて *

松山明彦 †

九州工業大学大学院　情報工学研究院　生命情報工学研究系 ‡

(Dated: February 5, 2016)

本研究では, キラル分子系が作るコレステリック相 (Ch) のピッチ軸に平行に電場や磁場などの外場を印加した時にできる, 斜めの螺旋 (Oblique Helicoidal) を持ったコレステリック相 (Ch_H) と, バナナ型分子のようなアキラル分子系が作る Twist-bend ネマチック相 (N_{TB}) についての平均場理論を紹介する。どちらの相も同じ理論で記述できることを示す。

I.　はじめに

右手を鏡に映すと左手が見えます。しかし右手と左手を机の上で重ね合わせると、右手の親指は左手の小指と重なって、右手と左手は重ね合わせることができません。このような、右手と左手のように鏡像の関係にある分子のことをキラル分子 (chiral: カイラルともいう) とよびます。一方、棒のような形の分子は鏡に映しても全く同じものが見えます。このような分子をアキラル分子 (achiral) とよびます。キラル分子系では、ネマチックダイレクター ($\mathbf{n}$) が空間的にねじれたコレステリック相 (Ch) を持つことが知られています（図１）。コレステリック相はキラルネマチック相 (N^*) ともよばれています。アキラル分子にキラル分子を少量混ぜるとコレステリック相になります。右巻きか左巻きのヘリックス（螺旋）かは、キラル分子の性質によります。しかし、アキラル分子系ではコレステリック相は長い間，観測されませんでした。ねじれを生み出す起源がアキラル分子には存在しないと思われていたからでしょうか。

ところが、1996 年にバナナ型をしたアキラル分子系で、キラルスメクチック相が観測されました [1]。バナナ型分子は鏡に映しても全く同じものが見えます。分子自体はアキラル分子でも、各分子が持つ ”ねじれ ”がキラリティーを発現する一つの起源になると考えられています [2]。その後も様々なバナナ型分子でキラリティーが観測され続けています。2013 年に、このようなバナナ型分子で、本研究の対象となるツイスト・ベンドネマチック相 (N_{TB}) が観測されました [3]。さらに 2014 年に、コレステリック相のピッチ軸に平行に電場や磁場などの外場を印加すると、ダイレクターが外場方向に歪むことが観測されました（図２）[4]。このような，”斜めの螺旋状”(oblique helicoid) にダイレ

---

* 液晶学会ソフトマターフォーラム講演会「液晶とねじれ」2016 年 1 月 29 日、九州大学博多駅オフィス

†Electronic address: `matuyama@bio.kyutech.ac.jp`

‡URL: `http://iona.bio.kyutech.ac.jp/~aki/`

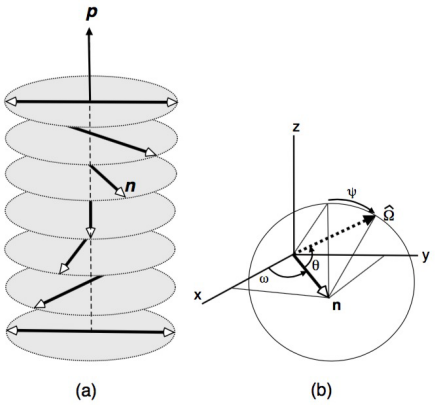

FIG. 1: コレステリック相のダイレクター: **n**

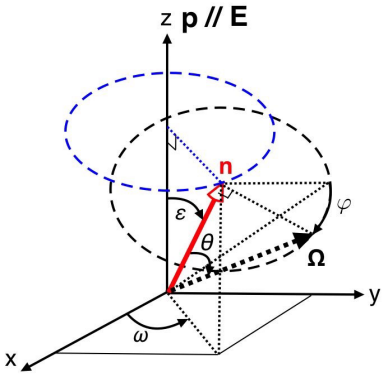

FIG. 2: ツイスト・ベンドネマチック相のダイレクター：**n**

クターがねじれている相を，ここでは，ヘリコイダルコレステリック相 (Ch_h) とよぶことにします。N_{TB} 相と Ch_h 相は数学的には同じダイレクター

$$\mathbf{n}(z) = (\sin\epsilon\cos\omega(z), \sin\epsilon\sin\omega(z), \cos\epsilon), \tag{1}$$

でかけます。

このような、斜めの螺旋状のネマチック液晶相は 1968 年に Meyer によって理論的に予測されていました [5]。約 50 年経ってようやく実験的に証明されたのです。しかしながら、最近の研究では、N_{TB} 相と Ch_h 相の間には大きな違いがあることが発見されています（図 3）[4]。例えば、N_{TB} 相のピッチ長は約 10 nm で右巻き”と”左巻きのヘリックスがサンプル中に同時に存在するが、Ch_h 相のピッチ長は約 1 μm で右巻き”か”左巻きのどちらかの螺旋が現れます。

本研究ではこのような異なる二つの相が、同じ理論の枠内で議論できる可能性があるということ

	NTB	Helicoidal cholesteric
pitch	nanometers	micron
materials	nonchiral mesogens CB7CB	chiral mesogens CB7CB+chiral dopant
helix	Oblique Helicoid, due to a stack of achiral molecules left-hand and right-hand helix	Oblique Helicoid, due to chiral dopants left-hand or right-hand helix

FIG. 3: N_{TB} 相と Ch_h 相の違い [4]

を示します。

II. ツイスト・ベンドネマチック相の平均場理論

ここでは，バナナ型液晶分子で観測されたツイスト・ベンドネマチック相を記述するための平均場理論を紹介します。ネマチック液晶相のマイヤーザウペ理論のような、平均場理論を構築することが目的です。自由エネルギーは以下の 2 項からなります。

$$F = F_{ani} + F_{co}. \tag{2}$$

第 1 項は液晶相の自由エネルギーを示し、第 2 ビリアル近似内で、

$$\begin{aligned} F_{ani} &= k_B T \int f_L(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1)\cdot\mathbf{\Omega}_1) \ln 4\pi f_L(\mathbf{n}(\mathbf{r}_1)\cdot\mathbf{\Omega}_1) d\mathbf{r}_1 d\Omega_1 \\ &+ \frac{1}{2}\int f_L(\mathbf{r}_1,\mathbf{\Omega}_1) f_L(\mathbf{r}_2,\mathbf{\Omega}_2) U_{LL}(\mathbf{r}_1,\mathbf{\Omega}_1;\mathbf{r}_2,\mathbf{\Omega}_2) d\mathbf{R}, \end{aligned} \tag{3}$$

と書けます。ここで、$\mathbf{r}$ は分子の重心位置、$\mathbf{\Omega}$ は分子の局所的な配向方向、$f_L(\cos\theta)$ は液晶分子の配向分布関数を示します。第二項の U_{LL} は液晶分子間の相互作用を示し、ルジャンドル多項式で展開すると [6, 7]

$$\begin{aligned} U_{LL}(\mathbf{r}_1,\mathbf{\Omega}_1;\mathbf{r}_2,\mathbf{\Omega}_2)/k_B T &= c_L(\mathbf{\Omega}_1\times\mathbf{\Omega}_2\cdot\hat{\mathbf{r}}_{12}) P_1(\mathbf{\Omega}_1\cdot\mathbf{\Omega}_2) \\ &+\nu_L P_2(\mathbf{\Omega}_1\cdot\mathbf{\Omega}_2), \end{aligned} \tag{4}$$

となります。ここで、 $P_1(x) = x$, $P_2(x) = (3/2)(x^2 - 1/3)$, $\mathbf{r}_{12} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\hat{\mathbf{r}}_{12} \equiv \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$. 第 1 項は分子のキラリティーの相互作用（$c_L$ はねじれの強さを示す)、第 2 項はネマチック相のマイヤーザウペ理論に対応しています。c_L の値は正か負によって左巻きか右巻きの螺旋を記述します。さらに、

$(\mathbf{\Omega}_1 \times \mathbf{\Omega}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})$ は擬スカラーなので、c_L との積は真のスカラー量になります。これは、自由エネルギーが座標系の取り方で変わらないことを意味します。式 (4) の第 1 項は右巻き左巻き両方の螺旋を記述し、どちらも自由エネルギーへの寄与は同じになります。バナナ型のアキラル分子が持つキラリティー（Twist 変形）はこの相互作用 c_L によって表すことができます。また，式 (4) の第 1 項は，液晶の連続体理論の Twist 項に対応しています。しかし、N_{TB} 相や Ch_h 相の斜めの螺旋状態はこれでは記述できません。

自由エネルギー (式 (2)) の第 2 項は、この斜めの螺旋を記述するために必要です。ダイレクター $(\mathbf{n})$ とピッチ軸 $\mathbf{p} = (0, 0, 1)$ の内積（カップリング: $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})^2$）を考えることで以下のように与えられます。

$$F_{co} \ = \ -\gamma \int p_\alpha Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) p_\beta d\mathbf{r}. \tag{5}$$

ここで、$Q_{\alpha\beta}$ は液晶分子のテンソル秩序パラメータ、p_α はピッチ軸 $\mathbf{p}$ の各成分 $(\alpha(= x, y, z))$、γ $[\mathrm{J/m^3}]$ はダイレクターとピッチのカップリングの強さを示します。具体的に γ が何に対応しているかは現段階では不明なのですが、例えば、バナナ型分子が積み重なったことにより、螺旋軸方向に局所的な電場 (E)（あるいは分極）が存在するということを考えれば良いかもしれません。大雑把に見積もると、$E \sim 1[\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}]$ であり，局所的な斜めの Twisting Power となります。

ツイスト・ベンドネマチック相を記述する秩序パラメーターは, 通常の液晶分子のネマチック秩序パラメター S_L と、

$$y = \sin^2 \epsilon, \tag{6}$$

で与えられます。等方相 (I) は $S_L = 0$, ネマチック相 (N) は $S_L > 0$, $y = 0$, キラルネマチック相 (N^*) は、$S_L > 0$, $y = 1$, N_{TB} 相は、$S_L > 0$, $0 < y < 1$, で定義することができます。

III. 相図

図 4 はカップリング強度 $(\gamma_L \equiv a^3\gamma/k_BT)$ と温度 (T) の平面上での相図の計算結果の一例を示します。実線は 2 次相転移曲線、点線は 1 次相転移曲線を示します。黒丸は臨界点 (CP) と三重臨界点 (TCP) です。pN(I) は等方相と考えてください。この図から、いろいろな相転移が存在することがわかります。例えば、N_{TB} 相が N 相の低温側で現れます。これは、最近の実験と一致しています [3]。さらに、N_{TB} 相の低温側には N^* が現れます。これは、まだ実験的には観測されていません。ひょっとすると、N^* 相はキラルスメクチック相かもしれません。本研究では、スメクチック相は考慮に入れていないのでなんとも言えませんが・・。

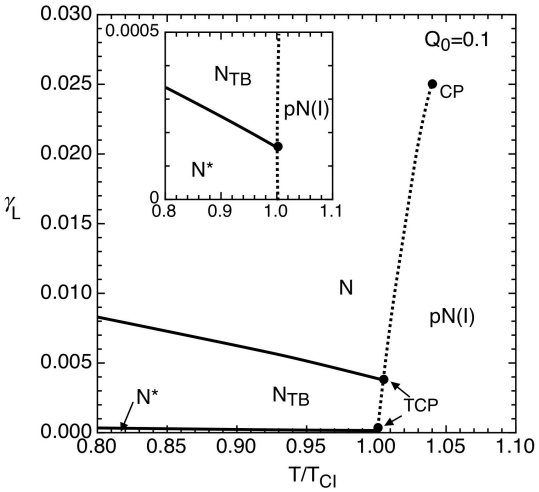

FIG. 4: カップリング強度 ($\gamma_L \equiv a^3\gamma/k_BT$) と温度 ($T$) の平面上での相図

自由エネルギーを最小化することで、N_{TB} 相のピッチ長が

$$p^* \simeq \pm 3.6 d_0 \sqrt{\frac{K_{33}}{S_L a^2 \gamma}}, \tag{7}$$

で与えられます。ここで、d_0 は短距離相互作用の距離、K_{33} は曲げ弾性定数を示します。定数 a はバナナ型液晶分子の直径程度の長さを示します。N_{TB} 相のピッチ長が $p^* = 10$ nm とすると、$K_{33}/a^2\gamma \simeq 100$ 程度になります。カップリング強度 ($a^2\gamma$) は曲げ弾性定数の約 1/100 倍となります。ピッチ長の符号にプラスとマイナスが現れますが、自由エネルギーは符号に関係なく同じ値を持ちます。これは、N_{TB} 相では、同じ確率で右巻きと左巻きの螺旋が現れることを意味します。Ch_h 相では、右巻きか左巻きのどちらかの螺旋が現れます。

定数 Q_0 は分子のキラリティーを示す物質パラメータで、$Q_0 \equiv c_L/\nu_L = 2\pi d_0/p_0$ で与えられます。ここで、p_0 は N^* 相のピッチ長を示し、$p_0 = 10$ nm, $d_0 = 0.3$ nm で $Q_0 = 0.1$ となります。Q_0 の値が大きいほど、ねじれは強くなりピッチ長は短くなり、相図が劇的に変化します。

さて、そろそろ予稿集の 6 ページに達しました。では、なぜ N_{TB} 相と Ch_h 相が同じ理論で扱えるのか？それは、図 5 にまとめてあります。ダイレクター $\mathbf{n}$ と軸方向に印加した外場（$\mathbf{H}$: 電場や磁場）とのカップリング (スカラー積)^2 と、ダイレクター $\mathbf{n}$ とピッチ軸 $\mathbf{p}$ のカップリングは数学的には同じであることを示しています。N_{TB} 相と Ch_h 相の大きな違いは、Q_0 の値にあります。アキラル系の N_{TB} 相では $Q_0 > 0.1$、キラル系の Ch_h 相では $Q_0 < 0.01$ という区別ができます。

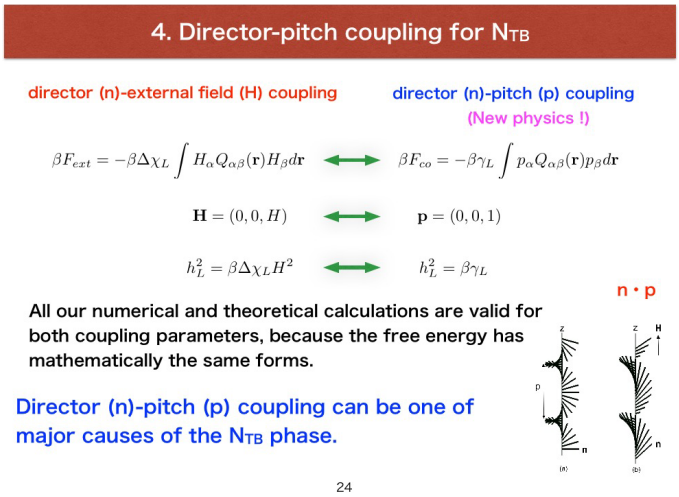

FIG. 5: ダイレクターと外場のカップリングと、ダイレクターとピッチのカップリングは数学的には同じ。

IV. まとめ

ダイレクターとピッチ軸のカップリングによって、N_{TB} 相が現れるということが理論の核心です。さらに、この理論では、安定な N_{TB} 相はねじれ弾性定数 K_{22} と曲げ弾性定数 K_{33} の比が $K_{22}/K_{33} > 0$ であれば存在できることも示しています。最近の N_{TB} 相の連続体理論と同じ結果になります [8]。これは、Ch_h 相の Meyer 理論 [5] によっても示されています。一方、ダイレクターの４次の歪みまでを考慮した Dozov の弾性理論では、安定な N_{TB} 相は $K_{33} < 0$ になる必要があると言われています [9]。最後に，本研究は現在観測されている N_{TB} 相の特徴のいくつかを記述しています。

謝辞：バナナ型液晶分子についてご教授いただいた，渡辺順次先生に感謝いたします。

---

[1] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, J. Mater. Chem. **6**, 1231 (1996).

[2] J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, and J. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. **124**, 3354 (2002).

[3] V. Borshch, Y. -K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich , Nat. Commun. 4, **2635** (2013).

[4] J. Xiang, S. V. Shiyanovskii, C. Imrie, and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. Lett. **112**, 217801 (2014).

[5] R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett. **12**, 281 (1968).

[6] Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shih, C. W. Woo, and H. T. Tan, Phys. Rev. A **14**, 445 (1976).

[7] A. Matsuyama, J. Chem. Phys. **139**, 174906 (2013); accepted in Liq. Cryst. (2016).

[8] G. Barbero, L. R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, and I. Lelidis, Phys. Rev. E, **92**, 030501(R) (2015).

[9] I. Dozov, Europhys. Lett. **56**, 247 (2001).