

プロジェクト名(タイトル):

フェロネマチック材料の開発

利用者氏名:西川 浩矢(1)

理研における所属研究室名:

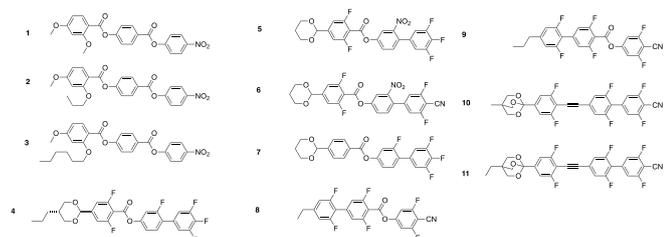
(1) 創発物性科学研究センター ソフトマター物性研究チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

近年、申請者は強誘電異方性流体が示すフェロネマチック (N_F) 状態において破格の分極特性 (誘電率 1 万超、分極密度 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上) を報告して以来 (Adv. Mat. (2017,2021), Sci. Adv. (2021), Nat. Commun. (2022), Commun. Mater. (2022)), その巨大分極発現メカニズムを種々の実験結果から総体的に理解する研究を行っている。前年度では HOKUSAI を用いて様々な N_F 分子の双極子モーメントを計算し、その値を用いて理論自発分極密度を見積もった結果、実験値とよく一致することが分かった。今年度では引き続き、同様の研究を行い、得られた成果を論文 (J. Mater. Chem. C, 2023, 11, 12525) に報告した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

合成した N_F 分子 (Fig 1) の単結晶 XRD 構造解析より得られた cif ファイルを用いて、Gaussian ver. 16, DFT [6-311G+(d,p)], opt=tight, empiricaldispersion=gd3bj, int=ultrafine の条件下で各分子双極子モーメントを見積もった。

Fig 1. The chemical structures of the N_F molecules

3. 結果

本 DFT 計算で得られた各種双極子モーメント (μ) および μ と分子長軸の成す角 β を評価すると、 $\mu > 9 \text{ D}$ を示すすべての分子が N_F 相を示すことが分かった (Table 1)。ただし、 β の値が 26° 以上と極端に大きな場合、 N_F 相は非常に不安定であり、直ちに結晶化することが分かった。一方で $\beta < \sim 6^\circ$ の分子は熱力学的に安定な N_F 相を示した。これは双極子モーメントの方向と分子長軸方向がほぼ平行にあることが N_F 相の安定化に重要であることを示唆している。

また、単結晶 XRD 構造解析から得られた各種パラメータを用いて理論最大自発分極 (P_{SXRD}) を見積もった。一方で、対象となる化合物の分極-電圧ヒステリシス測定を行い自発分極 (P_{SPE}) を見積もった。 P_{SPE} は液晶状態の値であり、分子の配向秩序を考慮すると P_{SPE} は P_{SXRD} よりも小さくなると推測できる。双方の結果を Table 1 に示す。実際、 P_{SXRD} と P_{SPE} を比較すると、確かに $P_{\text{SXRD}} > P_{\text{SPE}}$ となっており (5 以外)、DFT 計算で得られた双極子モーメントの値は妥当な値を示していることが分かった。

Table 1. Material Parameters

#	μ (D)	β ($^\circ$)	N_F ?	Stable?	P_{SXRD} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{SPE} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1	11.8	14.7	Yes	+	9.1	8.6
2	11.6	14.4	Yes	+	6.6	6.7
3	11.6	12.4	Yes	+	NA	7.9
4	10.1	3.8	Yes	+	6.3	5.5
5	12.2	26.6	Yes	-	7.5	10
6	14.9	14.5	Yes	+	9.3	8.1
7	9.0	22.5	Yes	+	6.9	5.4
8	12.6	6.4	Yes	++	9.9	7.6
9	12.7	5.4	Yes	++	8.7	7.6
10	15.0	0.3	Yes	++	8.8	4.6
11	15.2	0.3	Yes	++	8.7	5.8

4. まとめ

HOKUSAI を用いて N_F 分子パラメータを決定した。 N_F 相の発現には $\mu > 9 \text{ D}$ が必要条件であり、 $\beta < \sim 6^\circ$ の場合、熱力学的に安定な N_F 相が発現することが分かった。

5. 今後の計画・展望

今後は N_F 分子設計指針を確立するため、さらに N_F 分子ライブラリーを充実させる計画である。

2023年度 利用報告書

【雑誌に受理された論文】

Authors: Hiroya Nishikawa,* Motonobu Kuwayama, Atsuko Nihonyanagi, Barun Dhara and Fumito Araoka*

Title: Rapid, solvent-minimized and sustainable access to various types of ferroelectric-fluid molecules by harnessing mechano-chemical technology

Journal : J. Mater. Chem. C, 2023, 11, 12525.

【口頭発表】

発表者: 西川 浩矢、荒岡 史人

講演題名: メカノケミカル技術を用いた迅速・省溶媒・持続的な強誘電液晶分子スクリーニング法について

会議名: 2023 年日本液晶学会討論会

発表年月: 2023/09/12

場所: 東京理科大学・神楽坂キャンパス