2024 年度　利用報告書

**課題名（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.　本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係

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（NF）状態において破格の分極特性を報告して以来、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。これまでに双極子モーメント（$\mu$）の大きさと双極子角（$\beta$）の NF に与える影響が活発議論されているが、双極子モーメントと分子長軸がほぼ平行（すなわち、$\beta$～0°）については全く研究されていなかった。そこで本プロジェクトでは、永久双極子モーメントと分子軸がほぼ完全に平行な極性棒状メソゲン（トラン型極性分子）を設計し、HOKUSAI を用いて DFT 計算を行い、対応する双極子モーメントと双極子角を見積もった。

2.　具体的な利用内容、計算方法

設計したトラン型極性分子（Fig. 1）の最適構造化および双極子モーメント（$\mu$）、双極子角（$\beta$）を見積もるために、Gaussian ver. 16 を用いた DFT 計算を行った。[6-311G+(d,p)], opt=tight, empiricaldispersion=gd3bj, int=ultrafine

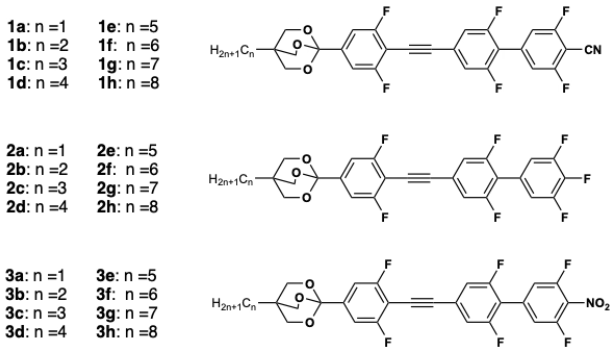


**Fig. 1** The chemical structures of the tolan-based polar molecular bank

3.　結果

設計した分子 **1**～**3** の DFT 結果を Table 1 に示す。

**Table 1**. DFT calculation results for molecules, **1**–**3**

| Entry | X | Y | Z | $\mu$ (D) | $\beta$ (deg) |
|---|---|---|---|---|---|
| **1a** | 14.967 | 0.037 | -0.080 | 14.967 | 0.339 |
| **1b** | 15.173 | 0.061 | -0.048 | 15.173 | 0.293 |
| **1c** | 15.269 | 0.062 | -0.023 | 15.269 | 0.249 |
| **1d** | -15.385 | -0.254 | 0.179 | 15.388 | 1.158 |
| **1e** | -15.417 | -0.320 | 0.259 | 15.423 | 1.529 |
| **1f** | -15.482 | -0.642 | 0.420 | 15.491 | 2.836 |
| **1g** | -15.472 | -0.808 | 0.427 | 15.532 | 3.379 |
| **1h** | -15.505 | -1.155 | 0.560 | 15.558 | 4.732 |
| **2a** | 11.184 | 0.011 | -0.113 | 11.184 | 0.582 |
| **2b** | 11.385 | 0.004 | -0.087 | 11.385 | 0.437 |
| **2c** | 11.473 | -0.003 | -0.081 | 11.473 | 0.402 |
| **2d** | -11.587 | -0.190 | 0.027 | 11.589 | 0.949 |
| **2e** | -11.613 | -0.239 | 0.073 | 11.615 | 1.232 |
| **2f** | -11.683 | -0.506 | 0.186 | 11.687 | 2.644 |
| **2g** | -11.675 | -0.605 | 0.204 | 11.729 | 3.128 |
| **2h** | -11.712 | -0.915 | 0.262 | 11.751 | 4.645 |
| **3a** | 14.678 | 0.010 | -0.099 | 14.678 | 0.389 |
| **3b** | 14.885 | 0.028 | -0.061 | 14.885 | 0.257 |
| **3c** | 14.978 | 0.036 | -0.041 | 14.978 | 0.207 |
| **3d** | 15.091 | 0.266 | 0.090 | 15.093 | 1.066 |
| **3e** | 15.116 | 0.343 | 0.158 | 15.121 | 1.432 |
| **3f** | -15.191 | -0.665 | 0.275 | 15.197 | 2.713 |
| **3g** | -15.180 | -0.807 | 0.301 | 15.238 | 3.247 |
| **3h** | -15.213 | -1.179 | 0.352 | 15.263 | 4.624 |

結果として、**1**～**3** の化合物はいずれもアルキル鎖長が長くなるほどわずかに $\mu$ が増加し、うち化合物 **1**、**3** は 15 Debye 程度、化合物 **2** は関しても 11.5 Debye 程度の大きな値を示した。また、$\beta$ 値のアルキル鎖長依存が認められ、いずれの化合物も n が 1 から 3 までは 0.25°～0.5°程度の

極めて小さな $\beta$ 値を示した。n = 3 以降から β 値は単調増加したが、n = 8 の長鎖アルキル分子でさえ β 値は 5°以下であった。長鎖アルキル分子（n = 7、8）はアルキル鎖間のワンデルワールス力による分子間相互作用および層形成の促進が顕著になり、非極性スメクチック相を示した。興味深いことに、短鎖アルキル分子（n = 1 ~3）は、50 K 以上の広い温度範囲で NF 相が現れ、熱力学的に安定であることが分かった。このような NF 相の安定化は、大きな双極子モーメントだけでなく、極めて小さな双極子角の影響によるものと解釈でき、今後の NF 分子設計に一石を投じる結果を得ることができた。我々はこの成果を学術誌（Advanced Science 11, 2405718 (2024)）に報告した。

4.　まとめ

HOKUSAI を用いた DFT 計算により、トラン型極性分子（**1**～**3**）における分子パラメータを決定した。分子 **2** は $\mu$ = ~11.5 D、分子 **1**、**3** は $\mu$ = ~ 15 D を示すことが分かった。また、いずれの分子も短アルキル同族列（n = 3）は 0.25° < $\beta$ < 0.5°の極めて小さな双極子角を取ることがわかり、またそれらの分子は、50 K 以上の幅広い温度範囲にわたって熱力学的に安定な NF 相を発現することが分かった。

5.　今後の計画・展望

本実験で得られた知見、大きな $\mu$ 値と小さな $\beta$ 値は、今後の NF 分子設計に活用できると大いに期待できる。今後はトラン型極性分子だけでなく、本研究で得られた分子パラメータをとりうる分子を設計・開発し、NF 相に関するさらなる深遠な理解に努める。

**2024 年度 利用研究成果リスト**

**【雑誌に受理された論文】**

H. Nishikawa*, D. Okada, D. Kwaria, A. Nihonyanagi, M. Kuwayama, M. Hoshino, F. Araoka*, Emergent Ferroelectric Nematic and Heliconical Ferroelectric Nematic States in an Achiral "Straight" Polar Rod Mesogen, Advanced Science 11, 2405718 (2024).

**【口頭発表】**

1) [International・Invited] H. Nishikawa and F. Araoka, “Helielectric polar fluid and its application”, The International Society for Optical Engineering (SPIE2025), January 28, 2025, San Francisco, USA.
2) [International] H. Nishikawa, D. Okada, D. Kwaria, A. Nihonyanagi, F. Araoka, “Observation of heliconical ferroelectric nematic phase in straight polar rod mesogens”, 10th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (JILCW2024), 4 September, 2024, Miyazaki, Japan.
3) [International] H. Nishikawa, D. Okada, D. Kwaria, A. Nihonyanagi, F. Araoka “Mechanochemical-assisted screening of ferroelectric fluid molecules”, 29th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2024), 26 July 2024, Rio de Janeiro, Brazil.
4) [International] H. Nishikawa “Ferroelecrtric fluid synthesis factory: Ferroelectric-nematic, -smectic, -heliconical nematic, -helielectric smectic etc.”, Workshop on Ferroelectric Nematic Liquid Crystals, 31 May 2024, Ljubljana, Slovenia.
5) [Domestic] H. Nishikawa*, D. Okada, D. Kwaria, A. Nihonyanagi, M. Kuwayama and F. Araoka, “Emergent Heliconical Ferroelectric Nematic Phase in a "Straight" and "Rigid" Polar Rod Mesogen”, 2024 Japanese Liquid Crystal Conference, September 13, 2024, Toyama University (Gofuku campus), Japan.