

双連結型キュービック液晶相形成挙動に対する ナノ制限空間サイズの影響

Effect of Nanoscopic Confinement Size on Bicontinuous Cubic Liquid Crystalline Phases

三輪洋平^{1,*}, 白川紗衣², 杳水祥一¹

¹岐阜大学 工学部 化学・生命工学科,

²岐阜大学大学院 工学研究科 応用化学専攻

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Yohei Miwa^{1,*}, Sae Shirakawa², and Shoichi Kutsumizu¹

¹ Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering,

² Applied Chemistry Division, Graduate School of Engineering,

Gifu University, 1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan

1 はじめに

近年、セラミックスのナノ細孔中における液晶相挙動が注目されている¹⁻³。これらの研究では、ナノ空間制限の液晶相形成に対する効果という学術的な興味とともに、ナノ細孔を利用して液晶相を配向させるという実用性が志向されている。例えば、細孔中におけるネマチック相¹、ディスコチックカラムナー相²、ヘキサチック相³などについての報告がある。これらの分子が異方的に配列して形成される液晶相では、細孔に対して液晶相が配向する挙動が見られる。これは、分子と細孔壁との相互作用と細孔の異方的な空間制限が、液晶相の構造形成に影響を与えるためである。

我々のグループでは、ナノ細孔中での双連結型キュービック (Cub_{bi}) 液晶相の構造形成について研究している。Figure 1 に示した BABH-*n* (*n* はアルキル鎖の炭素数) は、温度とアルキル鎖長に依存して、*Ia3d* と *Im3m* の対称性を持つ 2 種類の Cub_{bi} 相を、スメクチック C (SmC) 相とともに発現する⁴。これらの Cub_{bi} 相は SmC 相や上述した一般的な液晶相とは異なり、分子が等方的に配列した周期構造をもつ。そのために、円筒状のナノ細孔中で受ける影響は、他の液晶相と比べて特異なものであることが予想される。そこで、我々は、等方的な Cub_{bi} 液晶相の構造形成に対する、異方的なナノ細孔の効果について研究した。

2 実験

多孔質セラミックスとして、細孔がディスク表裏にほぼ直線的に貫通したアルミナ膜 (NPA) と、細孔がワーム状に貫通したシリカ膜 (NPS) を使用した。NPA ディスクの SEM 画像を Figure 2 に示す。ここで、NPA の細孔径は約 200 nm である。一方で、NPS は細孔径が 50、100、200、500、1000 nm のものを使用した。試料はディスク表面に塗布した後、液体状態まで加熱し、減圧することで細孔中に浸透

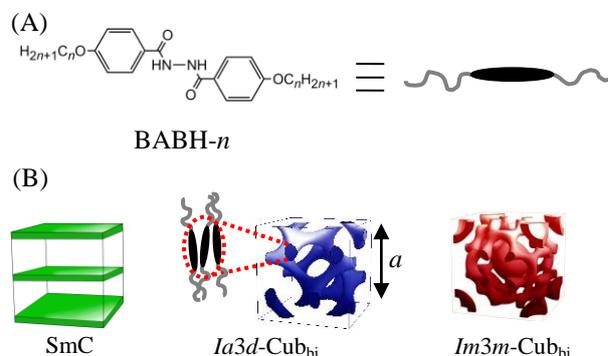


Figure 1. (A) Chemical structure of BABH-*n*.

(B) Phase structures of *Ia3d*- and *Im3m*-Cub_{bi} and SmC phases. *a* indicates lattice constant.

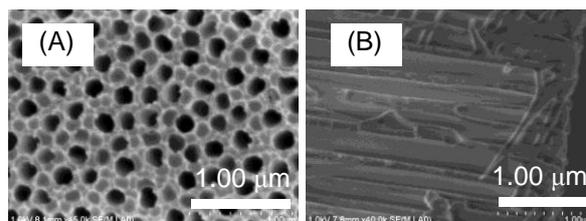


Figure 2. SEM images for (A) surface and (B) cross-section of NPA.

させた。さらに、ディスク表面に付着した試料をスポンジやすりで除去した。試料中の BABH-*n* の含有量は 27~37 wt% であった。この試料の相転移温度は示差走査型熱量測定 (DSC) で、液晶相構造は偏光顕微鏡観察 (POM) と小角 X 線散乱測定 (SAXS) によって決定した。なお、SAXS は PF BL6A にて透過測定を行い、検出器には PILATUS-1M を使用した。また、ディスクが光学等方性の NPA に BABH-*n* を充填した試料について POM 観察をおこなった。

3 結果および考察

Figure 3 に示すように、BABH-13 はバルク状態では温度増加に従って、 $Ia3d$ から $Im3m$ - Cub_{bi} 相への転移を約 414 K に示す。一方で、細孔中ではこれら 2 種類の Cub_{bi} 相が共存し、温度増加に従って徐々に $Im3m$ - Cub_{bi} 相の割合が増加することがわかった。また、結晶から液晶への転移温度である融点と、液晶から液体への転移温度である透明点は、ともに細孔径の低下に伴って低下した。これに対して、BABH-13 とは逆に、バルク状態で $Im3m$ から $Ia3d$ - Cub_{bi} 相への相転移を約 416 K に示す BABH-16 では、

細孔中でも 2 種類の Cub_{bi} 相は共存することなく、温度変化に伴って相転移を示した。ここで、融点と透明点が細孔径の低下に伴って低下する現象は BABH-13 の場合と同じであるのに対して、大変興味深いことに、 $Im3m$ から $Ia3d$ - Cub_{bi} 相への相転移温度は細孔径の低下に伴って増加し、 $Im3m$ - Cub_{bi} 相の温度範囲が増加することがわかった。より詳細にこの挙動について調べるために、BABH-16 の各相転移温度を細孔径の逆数に対してプロットした (Figure 5A)。融点と透明点が細孔径の逆数の増加に対してほぼ比例して低下するのに対して、 $Ia3d$ と $Im3m$ -

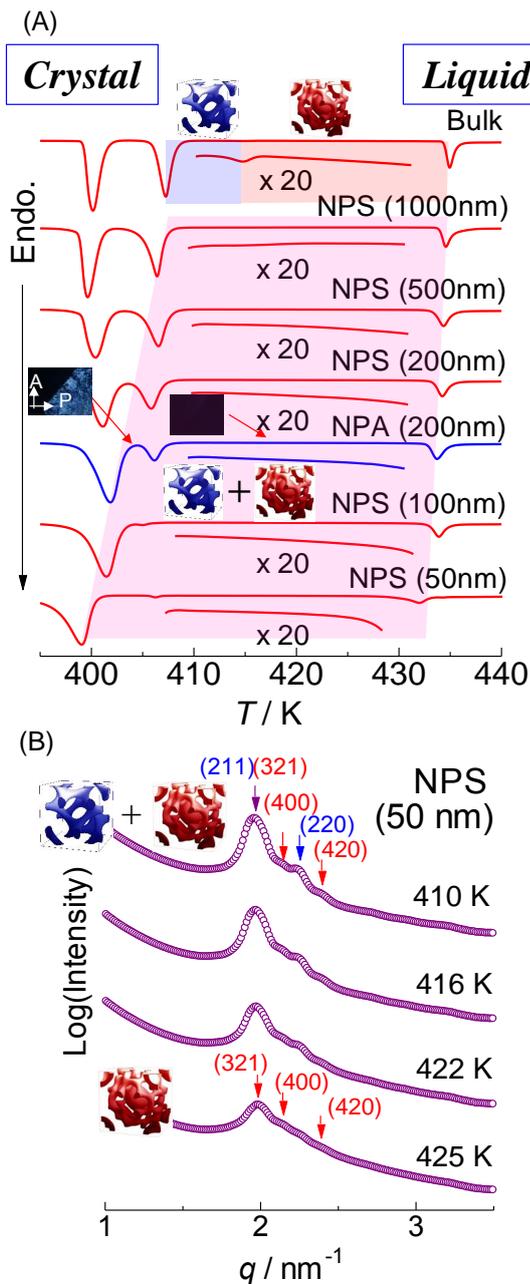


Figure 3. (A) DSC traces and POM images for BABH-13 confined in NPA and NPS. (B) SAXS patterns for BABH-13 confined in NPS with 50 nm pore at indicated temperatures.

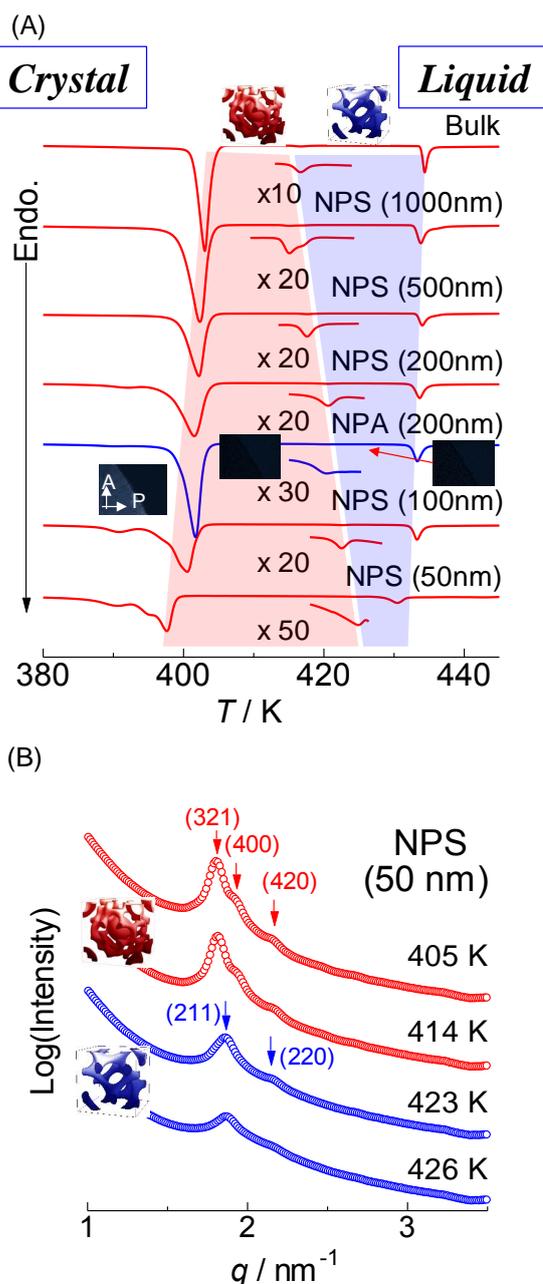


Figure 4. (A) DSC traces and POM images for BABH-16 confined in NPA and NPS. (B) SAXS patterns for BABH-16 confined in NPS with 50 nm pore at indicated temperatures.

Cub_{bi} 相の間の相転移温度はほぼ比例して上昇していることがわかる。一般的に、液晶性化合物の融点と透明点は細孔中で低下する^{1,2}。これは、細孔中では結晶と液晶の秩序性が低下するためだと考えられる。具体的には、空間的な制限によって長距離秩序構造の形成が阻害されるとともに、細孔壁面において秩序構造が乱されるためだと考えられる。一方で、細孔径の低下に伴う、液晶-液晶転移温度の上昇は本研究ではじめて観察された。この結果は、以下で述べるように、セラミックスの細孔中で BABH-16 の熱膨張が抑制されるためだと考えている。

Figure 5(B)に 408K と 426 K における $\text{Im}3m$ と $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相のそれぞれの格子定数を、細孔径の逆数に対してプロットした。細孔中の BABH-16 の Cub_{bi} 相はバルク状態と比べて 1%ほど大きな格子定数を示した。さらに、細孔径の減少に伴って、格子定数はわずかに増加する傾向を示した。

以上のように、細孔中の BABH-16 では、細孔径の減少に伴って、 $\text{Im}3m$ から $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相への相転移温度が増加し、さらに、2種類の Cub_{bi} 相の格子定数が増加することがわかった。この特異な挙動は、温

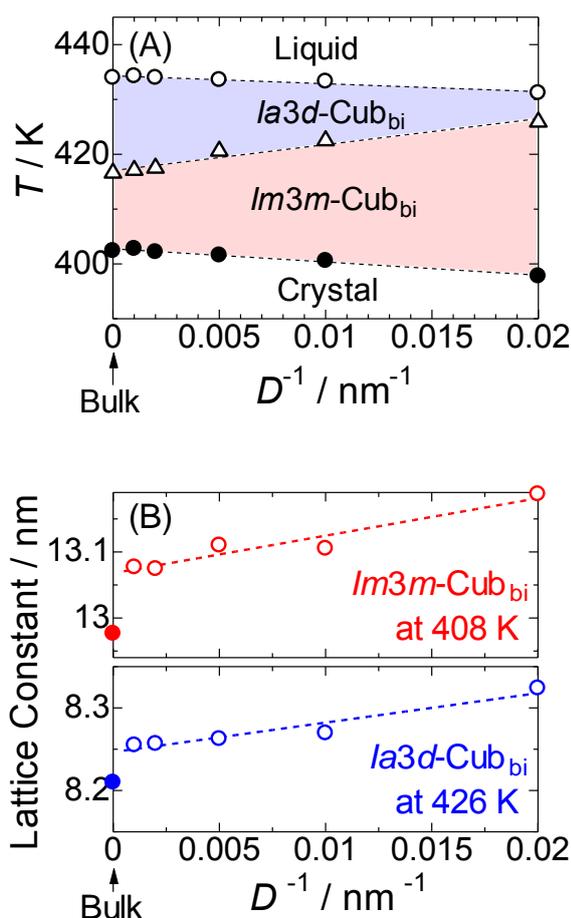


Figure 5. (A) Plots of phase transition temperatures for BABH-16 against the inverse of pore diameter in NPS. (B) Lattice constants of $\text{Ia}3d$ and $\text{Im}3m\text{-Cub}_{\text{bi}}$ phases of BABH-16 confined in NPS at indicated temperatures.

度増加とともに細孔中の液晶性化合物に生じる応力によってもたらされると考えられる。すなわち、液晶性化合物と比べて熱膨張率が約 1/100 のセラミックス細孔中では BABH-16 の熱膨張がセラミックスによって抑制されるために BABH-16 に応力が生じることが予想される。我々は、この応力が $\text{Im}3m$ から $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相への相転移温度と、 Cub_{bi} 相の格子定数を増加させる原因だと考えている。実際に、著者の一人はバルク状態の BABH-16 の圧力印加下での熱相転移挙動について研究し、印加圧力に比例して $\text{Im}3m$ から $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相への相転移温度と、 $\text{Im}3m$ および $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相の格子定数の両方が増加することを明らかにしている⁵。

しかしながら、今回の実験で使用している細孔は円筒状である。そのため、一般的には、充填された液晶性化合物は円筒の長軸方向へ膨張することで応力を緩和することが予想されるだろう。しかしながら、 Cub_{bi} 相は、分子が等方的に配列して形成される液晶相であり、異方的に膨張することができない。そのため、円筒状の細孔ですら膨張が抑制され、応力が生じたと考えられる。すなわち、このような異方的なセラミックス細孔中での応力効果は、等方的な分子配列を有する Cub_{bi} 相に特有のものであると考えられる。

まとめ

放射光 SAXS を利用して 50 – 1000 nm の円筒状の細孔を有するセラミックス中の BABH- n の Cub_{bi} 相の熱相転移挙動と構造解析をおこなった。興味深いことに、 Cub_{bi} 相の格子定数の数倍程度という、極小の 50 nm の細孔ですら Cub_{bi} 相が形成されることがわかった。さらに、温度増加によって $\text{Ia}3d$ から $\text{Im}3m\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相への相転移を示す BABH-13 を細孔中に充填した場合、 $\text{Ia}3d$ と $\text{Im}3m\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相が共存状態を示した。一方で、逆の相順序を示す BABH-16 では、このような共存状態は観察されず、また、細孔径の減少に伴って、 $\text{Im}3m$ から $\text{Ia}3d\text{-Cub}_{\text{bi}}$ 相への相転移温度が増加し、さらに、2種類の Cub_{bi} 相の格子定数が増加することがわかった。この挙動は、熱膨張率の低いセラミックス細孔中で BABH-16 の熱膨張が抑制されることで生じる応力が原因であると考えられる。さらに、このような異方的なセラミックス細孔中での応力効果は、等方的な分子配列を有する Cub_{bi} 相に特有のものであり、他の液晶相では見られない特性である。

謝辞

BL-6A で本実験を行うにあたり、ご協力いただきました名古屋工業大学大学院の山本勝宏先生ならびに、ビームラインスタッフの皆様に深くお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] Shao, Y.; Zerda, T. W. J. *Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3887.
- [2] Duran, H. et al. *ACS NANO* **2012**, *6*, 9359.
- [3] Zhang, R. et al. *ACS NANO* **2014**, *8*, 4500.
- [4] Kutsumizu, S. et al. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3675.
- [5] Maeda, Y. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4329.

* y_miwa@gifu-u.ac.jp