

シリンダー状ナノ空間内に閉じ込められた
共連続型キュービック液晶性化合物の相挙動
Phase Behaviors of Bicontinuous Cubic Liquid Crystalline Compounds
under Cylindrical Nanoconfinement

三輪洋平^{1,*}, 沓水祥一¹

¹ 岐阜大学 工学部 化学・生命工学科, 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Yohei Miwa^{1,*} and Shoichi Kutsumizu¹

¹ Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering,
Gifu University, 1 Yanagido, Gifu 501-1193, Japan

1 はじめに

1991年に Jackson と McKenna がナノポーラスガラスの細孔中において *o*-terphenyl のガラス転移温度が低下することを報告して以来、¹ 空間的な制限が分子集合体の構造と物性に与える影響に興味を持たれている。近年、液晶においても、細孔中におけるネマチック相²やディスコチックカラムナー相³などの相転移挙動が精力的に研究されている。Figure 1 に示す BABH-*n* (*n* はアルキル鎖の炭素数) は共連続型キュービック (Cub_{bi}) 液晶相を発現する典型的なサーモトロピック液晶性化合物であり、アルキル鎖長と温度に依存して *Ia3d* と *Im3m* の対称性を持つ 2 種類の Cub_{bi} 相および、スメクチック C (SmC) 相を発現する。⁴ これらの Cub_{bi} 相は等方的な周期構造をもち、バルク状態における *Ia3d*、および *Im3m*-Cub_{bi} 相の格子定数 (*a*) は、それぞれ 8 および 13 nm 前後である。ここで、これらの等方的な 3 次元周期構造に対して細孔中で空間的な制限を与えた場合、これらの Cub_{bi} 液晶相の構造はどのような影響を受けるのだろうか？そこで本研究では、Figure 2 に示すように直径約 200 nm のシリンダー状の細孔を有するナノポーラスアルミナ中に BABH-*n* を閉じ込め、その液晶相挙動を研究した。

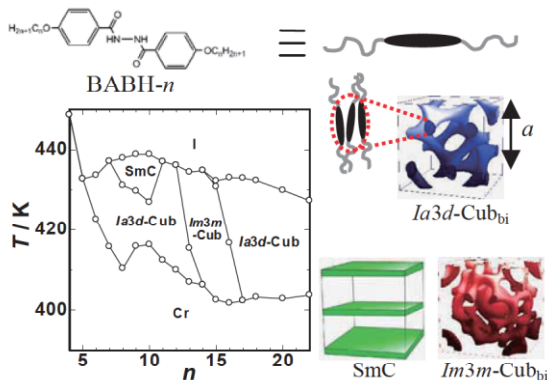


Figure 1. Chemical structure of BABH-*n* and Phase structures of *Ia3d*- and *Im3m*-Cub_{bi} and SmC phases. Phase diagram for BABH-*n* is also shown.

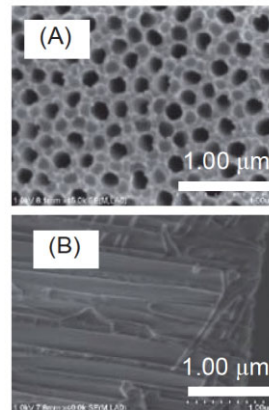


Figure 2. SEM images for nanoporous alumina at the surface (A) and cross-section (B).

2 実験

BABH-*n* は厚さ約 100 μm で直径約 200 nm の円柱状の細孔を有するナノポーラスアルミナディスクの表面に塗布した後、液体状態への転移温度よりも 10 K ほど高温の真空状態で細孔中に浸透させた。試料は室温に冷却した後、表面に付着した BABH-*n* をスポンジやすりで除去した。試料中の BABH-*n* の含有量は約 12 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)、透過光強度測定、および小角 X 線散乱測定 (SAXS) によって決定した。なお、SAXS 測定は、BL6A にて透過測定を行い、検出器には PILATUS-300K もしくは PILATUS-1M を使用した。

3 結果および考察

Figure 3 にバルク状態とナノポーラスアルミナ中に束縛した BABH-16 の液晶相挙動の測定結果を示す。バルク状態と同じように、直径 200 nm の柱状の細孔中でも 402 – 420 K および 420 – 433 K の範囲で、それぞれ *Im3m*-Cub_{bi} および *Ia3d*-Cub_{bi} 相を発現

することがわかった。また、 $Im3m-Cub_{bi}$ および $la3d-Cub_{bi}$ 相の格子定数 a は、それぞれ、12.7 と 8.2 nm であった。これらの値は、バルク状態における、13.0 と 8.2 nm とほぼ一致したことから、細孔中における単位格子サイズはバルクとほとんど同じであることがわかった。しかしながら、バルクと比較して細孔中では SAXS の散乱ピークがブロードであった。これは、細孔中ではドメインサイズが小さいことを

反映していると考えられる。

Figure 4 にナノポーラスアルミナ中の BABH- n の相図を示す。Figure 1 に示したバルク状態における相図と比較して、特にアルキル鎖長が短い場合において、ナノポーラスアルミナ中ではスメクチック相が出現しやすくなる傾向があることがわかった。おそらく、細孔中の壁面に対する分子の配向効果の影響ではないかと考えている。

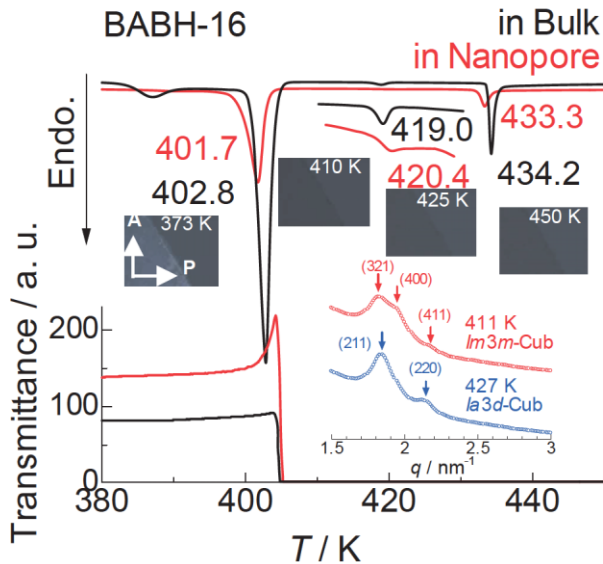


Figure 3. DSC, POM, SAXS, and transmittance at the crossed nicols for the BABH-16. In the DSC and transmittance measurements black and red lines indicate the results for the BABH-16 in the bulk and confined in the nanoporous alumina, respectively. POM images and SAXS profiles are for the confined one at each temperature.

4 まとめ

放射光 SAXS を利用することで、直径約 200 nm の円柱状の細孔を有するアルミナディスク中の BABH- n の液晶構造が解析できた。興味深いことに、アルキル鎖長が短い場合において、バルク状態との構造の違いが顕著にみられた。

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、チームラインスタッフの皆様に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] Jackson, C. L.; McKenna, G. B. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131-133, 221.
- [2] Shao, Y.; Zerda, T. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3887.
- [3] Duran, H. et al. *ACS NANO* **2012**, 6, 9359.
- [4] Kutsumizu, S. et al. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3675.

* y_miwa@gifu-u.ac.jp

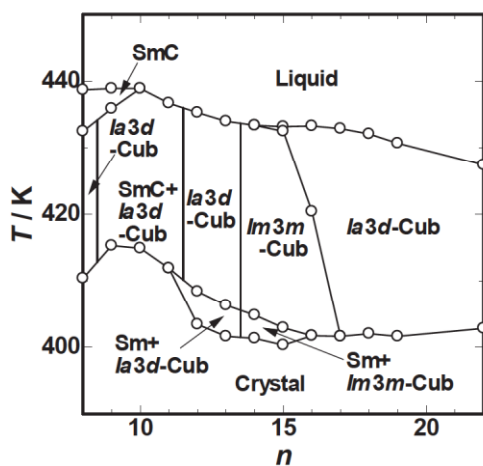


Figure 4. Phase diagram for BABH- n confined in nanoporous alumina.