

光駆動スメクチック C-双連結型キュービック相転移の時間分解 X 線回折測定 Time-Resolved X-ray Diffraction Study of Light-Driven Smectic C-Bicontinuous Cubic Phase Transition

杓水祥一^{1,*}, 三輪洋平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

Shoichi Kutsumizu^{1,*} and Yohei Miwa¹

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

1 はじめに

サーモトロピック液晶は、温度変化の過程で現れる液晶状態（液晶相）である。なかでも双連結型キュービック（Cub_{bi}）相は特異な存在であり、

(1) 分子コアの三次元のネットワーク構造（Figure 1 の右側の模式的なナノ構造参照; 緑色の部分が分子コア）と

(2) 上記の長距離的な周期構造と共存して、内部の分子は高い運動性を保持の特徴を有する[1,2]。

我々は Figure 1 に示した ANBC-22 の SmC-Cub_{bi} 相転移[3,4]に注目している。この転移では、秩序の次元性が両相の間で 1 次元 ↔ 3 次元と劇的に変化しており、光学的性質（異方性 ↔ 等方性）や粘弾性 ($G' \approx 10^3$ Pa ↔ $G' \approx 10^6$ Pa) [5]も大きく変化する。また、液晶相は動的秩序状態であるがゆえに、両相の安定性は物理的的刺激で容易に逆転することが予想される。しかし、両相間の相転移を熱以外の外的刺激により制御できた例はまだない。

我々は、ANBC-22 にアゾ化合物 AZO-22 (Figure 2 参照) を添加した二成分系を調製し、物理的的刺激として紫外 (UV) 光照射を用いることにより、SmC-Cub_{bi} 相転移を可逆制御することに成功した[6]。Figure 2 は直交ニコル下の偏光顕微鏡観察により見られるスイッチングの様子を示す。この二成分系の SmC-Cub_{bi} 相転移温度は昇温過程で 397 K、降温過程では 388 K である。382 K において左上の明るい視野が光学的に異方的な SmC 相の状態であり、UV 光の照射により右下の暗視野の状態、すなわち光学的に等方的な状態へとスイッチされている。この等方的な状態は、あとに示すように、通常の液体（等方性液体）ではなく三次元的なネットワーク構造をもつ Cub_{bi} 相である。Figure 2 では UV 照射をして 120 s 後の様子が示されているが、実際は 10 s 程度で転移する。本研究では、この UV 光の ON/OFF に伴う SmC-Cub_{bi} 相転移を X 線回折、特に微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) 測定の時分割測定と別途行う赤外 (IR) 吸収スペクトル測定により追跡し、光照射に伴う相転移過程の詳細、アゾ化合物の *trans-cis* 光異性化が相転移駆動に果たす役割の解明を行った。

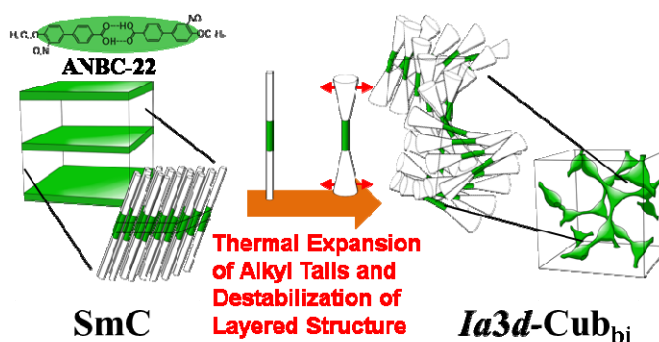


Figure 1. Mechanism of thermally-induced SmC-to-Cub_{bi} transition [2].

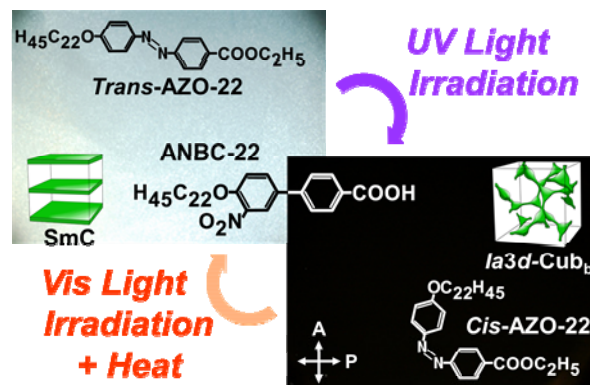


Figure 2. Light-induced SmC-to-Cub_{bi} transition observed by polarized optical microscopy under crossed polarizers for a mixture containing 20 mol% of AZO-22 at 382 K (top left: before irradiation; bottom right: during irradiation for 180 s).

2 実験

ANBC-22 と AZO-22 を THF に所定のモル比で溶解させ、約 100 °C で溶媒を除去することで均一に混合した。これらの二成分系試料の相転移温度は示差走査型熱量測定 (DSC) により、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。今回の

研究では、特に AZO-22 を 20 mol%含む二成分系試料に集中して検討している。試料は、カバーガラス上に 1.4 μm の厚さの薄膜試料に成形して用いた。相転移温度や液晶相構造が薄膜試料とバルク試料の間で差がないことを確認している。UV 光の光源としては高圧水銀ランプ (Ushio, SX-UI501HQ, 500 W) を用い、フィルターを用いて、350~370 nm の UV 光を光ファイバーにより試料上方より照射した。GI-XRD 測定は BL6A にて行った。二次元検出器として、初期には Hamamatsu Photonics C7300 CCD にイメージンテンシファイヤーを組み合わせ用い、のちには PILATUS-300K もしくは PILATUS-1M を使用した。

3 結果および考察

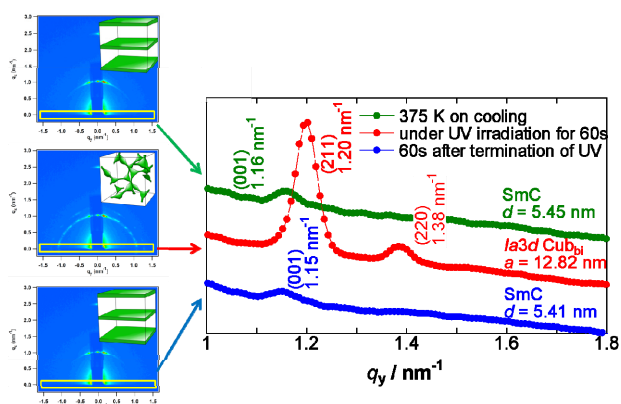


Figure 3. Light-induced SmC-to-Cub_{bi} transition observed by GI-XRD for a mixture (1.4 μm thick) containing 20 mol% of AZO-22 at 375 K.

Figure 3 は AZO-22 を 20 mol%含む二成分系試料を 375 K の温度に保ち、UV 光を照射した際の GI-XRD パターンの変化を示す。入射角を深めの $\sim 0.174^\circ$ に設定したため、左端の二次元パターンにはほとんど回折 X 線のみが検出されている。基板に平行な q_y 成分をとりだして、一次元パターンに変換して右側の図で比較した。375 K は熱分析では SmC 相であることがわかっているが、GI-XRD 測定においても 1 本のピークのみが観察され、それが確かめられた (緑色のパターン)。これに対して UV 光を照射すると、パターンは大きく変化し、二本のピークは Ia3d 対称 Cub_{bi} 相の (211) と (220) 反射に帰属することができる (赤線)。照射を終了すると、元の SmC 相に戻っていることも確認できた (青線)。このようにして、この光誘起 SmC-Cub_{bi} 相転移が UV 光照射の ON/OFF に対して可逆であること、Figure 2 の暗視野状態が確かに Cub_{bi} 相であることが確認できた。

これまでアゾ化合物などの光異性化分子を組み込んだ数多くの液晶性物質の構造制御の例が報告されている。それらのほとんどは、より低秩序の構造誘

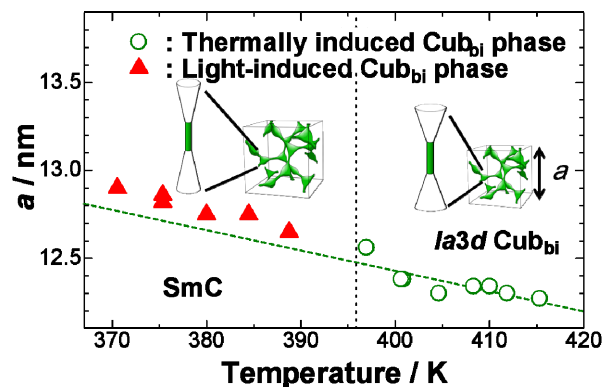


Figure 4. Relationship between lattice constants a' of thermally induced and light-induced Cub_{bi} phases. The a' s for the thermally induced one are linearly least-squares fitted. The vertical dotted line is the SmC-to-Cub_{bi} transition temperature determined by DSC.

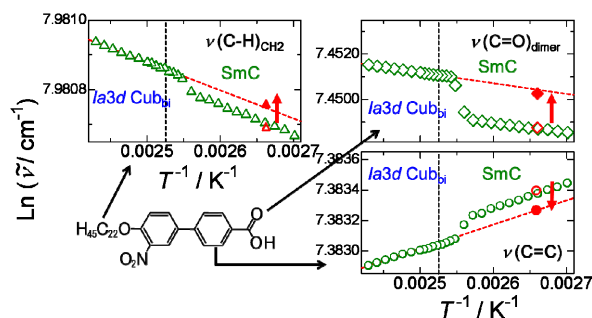


Figure 5. Temperature dependence of peak frequencies for $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$, $\nu(\text{C=O})_{\text{dimer}}$, and $\nu(\text{C=C})$ bands without UV irradiation (green empty symbols) and frequencies before and after UV irradiation at 376 K (red empty and filled symbols, respectively). Arrows indicate the direction of the peak shift and red dashed lines are linearly least-squares fits for the thermally induced Cub_{bi} phase region.

起、もしくは相構造は同じであるが配向が変化しているかのどちらかである[7]。これに対して、本例は、光異性化現象を利用しての一次元秩序相である SmC 相から三次元秩序相である Cub_{bi} 相を誘起している点が特筆される。

さて今回見出された光誘起 SmC-Cub_{bi} 相転移はどのようなメカニズムで進行するのであろうか。特に、光誘起 Cub_{bi} 相は通常の熱誘起の Cub_{bi} 相と同じなのであろうか。このことに関して、Figure 3 の光誘起 Cub_{bi} 相の格子定数は $a=12.82\text{nm}$ であり、通常の熱誘起 Cub_{bi} 相のそれ ($a=12.3\sim 12.5\text{nm}$) と比べてずいぶん大きい。この事情を解明するために、種々の温度で Cub_{bi} 相を光誘起し、その格子定数の光誘起温度依存性を熱誘起 Cub_{bi} 相の格子定数の温度依存性と比較した。それが Figure 4 である。

まず、熱誘起 Cub_{bi} 相の格子定数の温度依存性が負の傾きをもっていることがわかる。Cub_{bi} 相形成の

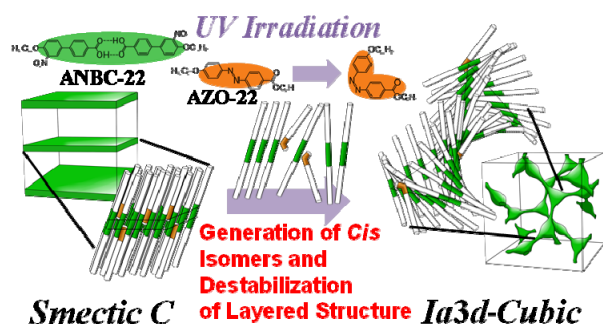


Figure 6. Mechanism of light-induced SmC-to-Cub_{bi} transition [9].

原因は、分子の平均形状が棒状から先端が開いたテーパー形状へと変化すること、それにより棒状分子を都合良く収容できていた層状構造が不安定化し、そのため層状の分子集合体が細分化し、かつ相互に連結することで三次元的なネットワークを形成するため、とされている (Figure 1) [2]。この場合、テーパー形状は両端のアルキル鎖が熱的に横方向へ広がることに由来し[8]、その程度は高温ほど顕著である。分子のテーパー形状が顕著になるほど、より少数の分子により Cub_{bi} 相の一つの格子が形成可能であることから、高温ほど格子定数が小さくなることが理解できる。

重要なことは、光誘起 Cub_{bi} 相の格子定数が熱誘起 Cub_{bi} 相の格子定数の温度依存性を直線近似したときの外挿線にほぼのっていることである。同様のことは、分子各部位の状態を IR スペクトルにより追跡した場合にも確認することができる (Figure 5)。すなわち、分子各部位の振動バンドの振動数は、光誘起に伴い、SmC 相から熱誘起 Cub_{bi} 相の振動状態に近づくことが、その状態は熱誘起 Cub_{bi} 相の振動数の温度依存性[8]を光照射温度まで外挿したときの状態にちょうど対応している。以上のことより、光誘起 Cub_{bi} 相は通常の熱誘起の Cub_{bi} 相と密接な関係があること、そして、光誘起 Cub_{bi} 相は、通常の条件においては SmC 相より不安定であって実現しない温度域において仮想的に考えられる熱誘起の Cub_{bi} 相の状態に相当していて、それが光誘起により実現したと考えることができる。

これらの結果より、光誘起 SmC-Cub_{bi} 相転移のメカニズムについて、Figure 6 のようにまとめることができる[9]。ANBC-22 にアゾ化合物 AZO-22 を添加した二成分系において、UV 光照射は AZO-22 の直線形のトランス異性体からシス異性体の屈曲形への変形を引き起こす。しかし、それは直接 Cub_{bi} 相形成を促進するわけではなく、それが存在する層状の SmC 相の不安定化を引き起こす。この結果、屈曲形分子の収容に対してより寛容でありその安定性が大して阻害されない Cub_{bi} 相が代わりに形成されることができると考えることができる。また、Figure 6 では Figure 1

と異なり、二成分系のホスト化合物である ANBC-22 は棒状分子として描かれている。これは誇張されているが、この温度では UV 照射がなければ本来は SmC 層構造が安定であって、ANBC-22 分子のテーパーの程度は小さいことを示している。これは実際には光誘起 Cub_{bi} 相の格子定数が熱誘起 Cub_{bi} 相の格子定数より大きいことに対応している。以上のように考えれば、光誘起 Cub_{bi} 相の格子定数が通常の熱誘起の Cub_{bi} 相の格子定数の直線的依存の外挿点に位置することが理解できる。

4 まとめ

放射光 GI-XRD を利用することで、紫外線照射に伴う SmC-Cub_{bi} 相転移の直接的な追跡を行うことに成功した。得られた結果を別途行った IR スペクトル測定の結果と比較し、アゾ化合物の *trans-cis* 光異性化が相転移駆動に果たす役割と光照射相転移のメカニズムの解明にも成功した。

冒頭でも述べたように Cub_{bi} 相は、液晶の中では特に複雑な三次元的なネットワーク構造を有し、しかもその構造は動的である。その安定性の理解、光などの外的刺激に対する応答性の理解は、基礎科学のみならず、今後のこの液晶の機能性を生かした様々な応用用途への展開[1]を可能にするためにも重要である。

謝辞

本研究の成果は、岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻に在籍していた堀 領 君が主体的に実験を行うことで得られたものである。また BL-6A で実験を行うにあたっては、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の協力を賜りました。厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] S. Kutsumizu, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 844–853.
- [2] Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012**, *81*, 094601-1–094601-6.
- [3] S. Kutsumizu, et al. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 1109–1113.
- [4] S. Kutsumizu, K. Morita, T. Ichikawa, S. Yano, S. Nojima, T. Yamaguchi, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1447–1458.
- [5] T. Yamaguchi, M. Yamada, S. Kutsumizu, S. Yano, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 105–108.
- [6] R. Hori, D. Furukawa, K. Yamamoto, S. Kutsumizu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7346–7350.
- [7] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2037–2057.
- [8] S. Kutsumizu, R. Kato, M. Yamada, S. Yano, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10666–10673.
- [9] R. Hori, Y. Miwa, K. Yamamoto, S. Kutsumizu, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3743–3749.

* kutsu@gifu-u.ac.jp