特 集 論 文 要 旨

総合論文 ミクロな非整合性とナノ構造液晶

山本 潤^a・西山伊佐^a・新居輝樹^a・横山 浩^{a,b}

a 科学技術振興事業団 ERATO 横山液晶微界面プロジェクト

(〒300-2635 つくば市東光台 5-9-9 つくばリサーチコンソーシアム 第1サテライト)

b 産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 (〒300-8668 つくば市梅園 1-1-1)

今日では液晶は、液晶ディスプレイや機能性有機材料として、工業的に幅広く利用されている。一方、生体には多くの液晶組織が存在し、少なからず生命活動のメカニズムの一端を液晶の性質が支えていることには疑う余地がない。生物学の進歩により、ゲノムというメモリ情報に関しては、膨大な情報の蓄積が行われたが、生命というコンピュータの構築および動作原理は何一つとして解明されていない。生体組織は、意思を持たないミクロな分子が、階層的な構造を幾層にもわたって積み重ねることにより、自発的に構造化され機能性を発揮する。液体が構造を維持できないことと、固体が運動に不適切であることから、生体が液晶で作られていることは、まったくの必然に思える。

他方、これまで、ディスプレイに代表される“液晶”の使用法は、エネルギー的な基底状態である、最も一様で、欠陥の無い単結晶な状態に限定されてきた。しかしながら、逆に、“非整合性”をあえて液晶秩序中に人工的に設計して注入し、液晶秩序がこの“非整合性”を自発的に回避する力を利用して、様々なサイズの超構造を形成させることが可能である。このようなシステムを、“ナノ構造液晶”と呼ぶ。事実、生体の液晶構造の基本要素である2分子膜は、複数の分子種を含む複合膜であり、膜たんぱく質やコレステロール等、様々な不純物を含んでいる。この意味で、ナノ構造液晶は、生体内の階層構造をつくる、最も基本的なメカニズムのプロトタイプとも言える。

(連絡者：山本 潤) Vol.3, No.11, 599 (2003)

ミクロな非整合性とナノ構造液晶

Nano-Structure Liquid Crystals Induced by Microscopic Incompatibility

山本 潤¹⁾

¹⁾ 科学技術振興機構 ERATO 横山液晶
微界面プロジェクト
〒 300-2635 つくば市東光台 5-9-9
つくばリサーチコンソーシアム
第1サテライト棟

Jun YAMAMOTO¹⁾
Yokoyama nano-structured liquid
crystal project, ERATO, JST
5-9-9 Tokodai, Tsukuba, Ibaraki
300-8510, JAPAN

新居輝樹¹⁾

¹⁾ 科学技術振興機構 ERATO 横山液晶
微界面プロジェクト
〒 300-2635 つくば市東光台 5-9-9
つくばリサーチコンソーシアム
第1サテライト棟

Teruki NIORI¹⁾
Yokoyama nano-structured liquid
crystal project, ERATO, JST
5-9-9 Tokodai, Tsukuba, Ibaraki
300-8510, JAPAN

西山伊佐¹⁾

¹⁾ 科学技術振興機構 ERATO 横山液晶
微界面プロジェクト
〒 300-2635 つくば市東光台 5-9-9
つくばリサーチコンソーシアム
第1サテライト棟

Isa NISHIYAMA¹⁾
Yokoyama nano-structured liquid
crystal project, ERATO, JST
5-9-9 Tokodai, Tsukuba, Ibaraki
300-8510, JAPAN

横山 浩^{1,2)}

²⁾ 産業技術総合研究所ナノテクノロジー
一研究部門
〒 300-8568 つくば市梅園 1-1-1

Hiroshi YOKOYAMA^{1,2)}
Nanotechnology Research Institute,
AIST
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki
300-8568, JAPAN

Abstract: Recently, many new organic thermotropic liquid crystal materials are intensively improved under industrial research for high resolution flat-panel displays or photonic devices. On the other hand, we can find easily so many lyotropic liquid crystal phases in the biological systems, such as tissues, brains, neural networks etc. So, it is no doubt that the liquid crystalline state plays intrinsic roles on the biological system. Besides the genome technology gives us the only information on the memory data of the biological system, we have no knowledge on its "architecture".

On the other hand, conventional liquid crystal displays are working by simple mechanism on the homogenous ground state of the liquid crystals. However, incompatibility introduced into the liquid crystalline order can produce the apparent elastic long-range interaction between incompatibilities due to the spatial distortion of the liquid crystalline order. Thus, we can model and construct the artificial self-organized huge stratified system. This is so called nano-structured liquid crystal system. In fact, the biological membrane was made by "heterogeneous" system, which has so many impurities, such as cholesterol, protein, DNA etc. We believe that the nano-structured liquid crystal systems are closest fundamental model of the architecture of biological systems.

Key words: Liquid Crystal Emulsion, Incompatibility Defect, Nano-Structured Liquid Crystal, Chirality

1 ナノ構造液晶のデザインとメカニズム

1.1 液晶とナノ構造液晶, そして生体構造

今日では液晶は、液晶ディスプレイや機能性有機材料として、工業的に幅広く利用されている。一方、生体には多くの液晶組織が存在し、少なからず生命活動のメカニズムの一端を液晶の性質が支えていることには疑う余

地がない。生物学の進歩により、ゲノムというメモリ情報に関しては、既に膨大な情報の蓄積が行われたが、生命というコンピュータの構築と、その動作原理（アーキテクチャ）は何一つとして解明されていない。生体組織は、意思を持たないミクロな分子が、階層的な構造を幾層にもわたって積み重ねることにより、自発的に構造化され、機能性を発揮する。液体が構造を維持できないことと、固体が運動に不適切であることから、生体は液晶で作られていることは、まったくの必然に思える。しか

連絡者: 山本 潤
E-mail: jun@nanolc.jst.go.jp

しながら、果たしてそれだけの理由であらうか？

これまで、ディスプレイに代表される“液晶”の使用法は、エネルギー的な基底状態である、最も一様で、欠陥の無い単結晶な状態に限定されてきた。しかしながら、逆に、“非整合性”(=フラストレーション)をあえて液晶秩序中に人工的に設計して注入し、液晶秩序がこの“非整合性”を自発的に回避する力を利用して、nmから μm にいたる様々なタイプ、サイズの超構造を形成させることが可能である。このようなシステムこそが、“ナノ構造液晶”である。実際、生体の液晶構造の基本要素である2分子膜は、複数の分子種を含む複合膜であり、膜たんぱく質やコレステロール等、様々な不純物を含んでいる。この意味で、ナノ構造液晶は、生体内の階層構造をつくる、最も基本的なメカニズムのプロトタイプとも言える。生体はナノ構造液晶によって作られた、究極のモデルの1つであるといえる。

1・2 “非整合性”により誘起される弾性的欠陥間相互作用と“欠陥の格子”の生成

液晶秩序に“非整合性”を導入すると欠陥が励起され、欠陥の周囲に液晶秩序の弾性歪が分布する。特に多数の欠陥が分布する場合には、欠陥の間で歪が連続的に接続し、弾性歪の“場”を形成する。この結果、液晶秩序は、歪のエネルギーが最小となるように欠陥に力を加え、その空間的な配置を動かそうとする。言い換えれば、液晶秩序を“場”として、欠陥間に新たな長距離相互作用が生み出されるのである。弾性歪を起源とする相互作用は、本質的な長距離性を有し、“欠陥格子”や液晶場の空間変調といった、より大きなスケールでの超構造を形成するための力の起源となる。このような相互作用を使えば、分子間相互作用の遠く及ばないサイズ(～可視光波長)の超構造(フォトニック格子)をデザインすることも可能である。これが、ナノ構造液晶の構築原理の基本である。液晶秩序の特徴に合わせた非整合性をデザインすることにより、階層構造の設計も可能となるはずである。ここで、液晶秩序の持つ“柔らかさ”がその長距離性の起源となっている点は、特に強調しておきたい。つまり、結晶相のように硬い構造では、秩序の歪が“欠陥”の周りのごく近傍の領域に局在してしまうため、重なり合いが起こる距離が非常に短いのである。従って、この相互作用の長距離性は、液晶の持つ“柔らかさ”にも起源を持っているのである。一般的に、硬く強い媒質ほど、遠い距離に力を伝えられると思われがちであるが、この場合は逆である。

1・3 “非整合性”のタイプと空間サイズ

ナノ構造液晶生成の駆動力となる非整合性としては、様々なタイプとサイズをイメージすることができる。ま

た、エネルギー的な非整合性だけでなく、内部自由度の運動に関わる、エントロピー的な非整合性が存在することも重要である。液晶に混合する非整合性を、空間的な大きさと区分することには意味がある。なぜなら、液晶の配向場の弾性は、分子の大きさがあらわになるミクロな領域と、巨視的な連続体スケールでは、その挙動が大きく異なるからである。逆に、連続体理論で取り扱えない、ミクロな領域における液晶相の振る舞いは、未だ未解明の部分が多く、その意味でも、ナノ構造化液晶の研究の意義は大きい。さて、非整合性を考える空間スケールとしては、例えばa.分子スケール(～数nm)、b.超分子(1nm～100nm)、c.微粒子(100nm～10 μm)、そしてd.試料容器表面、自由界面などの巨視的界面に分けることができる。

まず、a.の分子スケールの非整合性としては、ミクロ相分離を誘起するような、分子内の化学的な“非相溶性”、液晶場に空間的に一様なねじれを誘起する“カイラリティ”、バナナ液晶に代表されるような、分子形状に起因する“立体非整合”などが存在する。また、界面活性剤分子が持つような“頭尾の体積の不均一性”は、ミセルや2分子膜に自発的な曲率を生み出す。b.の超分子・高分子のスケールでは、球状ミセル¹⁾や、棒状、板状ミセル、2分子膜、ナノチューブ、DNA²⁾などの超分子集合体が候補に挙げられる。さらには、高分子液晶や高分子液晶と高分子の共重合体、液晶ゲルなども、高分子鎖のコンフォメーションを介して、液晶場と相互作用する。c.微粒子のスケールでの非整合性は、最もイメージしやすく、また粒子の空間分布などを、光学顕微鏡で観察可能なので実験上好都合である。近年、工業的に単分散で機能性を持つ、様々な微粒子が市販されており、定量的な研究も可能である。また、c.の領域より長波長では、液晶を連続体として取り扱えるため、理論的にも多くの研究が行なわれつつある³⁻⁶⁾。一方、相分離により生成した液滴^{7,8)}や、噴霧器などの道具を用いて作った滴も同様に、仮想的な粒子として考えることができるが、一様なサイズの粒子を得るのがなかなか難しいことが短所である。

一方a, b.の領域では、非整合性の大きさも小さく、エントロピー的に分散に対して有利であり、多くの系は自発的に非整合性が系内に分散する。しかしながら、c.の領域になると非整合性のサイズも大きく、なかなか自発的には分散できない。したがって、非整合性を分散させるためにも一工夫必要となる。最も単純には、ミキサーや超音波攪拌器を使って混合する方法がある。一方、温度変化や光重合により、混合する非整合性と液晶の相溶性を制御することができる場合は、巨視的相分離現象に

おける、スピノーダル分解などの動的過程を利用して分散させることが可能である。また、粒子を光の力で捕まえる、レーザトラップ装置などを使用すると、粒子の空間配置を強制的に決めることもできる。このようにして導入された“非整合性”を含む状態は、cの領域では必ずしも熱力学的な平衡状態でない場合も多々ある。

最後に、dの基板界面。自由表面は、液晶ディスプレイの配向技術とも密接に関係して重要である。ただし、ここではディスプレイに使われているような一様配向ではなく、人工的に配向の模様を描いたような表面を意味する。例えば、AFMを使って作ったサブミクロンのチェッカーボード状のパターンを用いると、液晶の配向弾性と表面配向エネルギーの競合により、“双安定性”を誘導させることができる⁹⁾。或いはアゾ基を有する液晶を表面にグラフトしておくと、光照射で配向のパターンを転写することも可能である。ここではⅡ節-Ⅳ節にa, bのスケールでのナノ構造液晶の実例を3つほど紹介する。

1.4 ネマティック秩序場中の粒子・液滴

さて、ここでもう少し具体的にナノ構造液晶のイメージを説明するために、具体的な例を紹介する。微粒子表面で垂直配向性を有する、ミクロな球状の粒子を液晶場に分散した場合を考える。粒子表面では、液晶の配向場が乱され、粒子位置に液晶場の配向欠陥を生じる。近接する2つの粒子(欠陥)間には、連続的な配向歪が形成されることになる(Fig. 1)。ここで、2つの粒子間距離が長いほど、配向歪のエネルギーを低下するため、2つの粒子間には液晶場の歪を媒介とした斥力が働くことになる。(注：図は模式的なものであり、現実の系では、粒子間距離、背景の液晶の異方軸と粒子の位置に依存して、最もエネルギーの低い、別の配向歪の空間分布を取る)。ここで、液晶相の存在を無視すれば、中性的な2つの粒子の間に、まさに“配向弾性歪場”を媒介とした、見かけの相互作用が生み出されたことになるのである。

Fig. 1 ネマティック液晶中におかれた2個の逆ミセル(直径数10 Å)とその周りの液晶の配向場の歪

る。このような液晶場の力に着目した研究には、ネマティック液晶中の直径数 μm の水滴がチェーン状に並ぶことを発見した“液晶エマルション”の研究を最初に⁷⁾、筆者を含むグループは、直径数nmの逆ミセル粒子の分散系が作る“液晶マイクロエマルション”(後述)を考案し、透明ネマティック相を発見した¹⁾。また、2分子膜間の水層にDNA分子を挟んだ相なども報告されている³⁾。他方、完全フッ素鎖を含むサーモトロピック液晶が、その非相溶性の作る多彩な相については多くの研究がある¹⁰⁾。適当な界面配向を強制した粒子をネマティック中に分散した系をモデルとして、理論的には静的な相互作用のみならず、協同運動に関しても多くの研究が急速に進んできている³⁻⁶⁾。

1.5 内部自由度の運動性とナノ構造液晶秩序

このようなナノ構造液晶では、一般の結晶秩序とは異なり、液晶秩序やナノ構造を作る秩序の実態と、分子の位置とは必ずしも関係を持たない点が、とりわけ重要な意味を持っている。すなわち、結晶構造を固定したまま、内部の分子は運動可能なのである。従って、階層内部の運動が常に大きな役割を担っている。一般には、動きやすい状態とは、一様で秩序のない状態であるが、外場下や、ミクロな秩序空間の中では、非一様な状態が動きやすい場合もある。言い換えれば、狭い空間では、同じ種類のものが集まった方が動き易いために、エントロピーに誘導されたマイクロ相分離が起こりえる。また、一般に結晶相では、分子の位置が格子点に強く束縛されるため、規則正しい結晶状態では、分子の運動性は極めて低くなる。ところが、欠陥格子の場合、秩序相の方が、無秩序相よりも、巨視的な運動性が増大する場合がある。つまり、孤立した欠陥は運動性に寄与できないが、欠陥が格子化した場合、欠陥の持つ運動性が空間に連続的に接続して、巨視的な運動性を発現できるのである。

一方、排除体積相互作用が、サーモトロピック液晶秩序に最も基本的な相互作用であることから自明であるように、内部自由度に存在する大きな運動性は、液晶秩序そのものを安定化するために最も重要な要素であり、運動性と液晶秩序とは、常に表裏一体の関係を保っている。さらにこの内部自由度の振る舞いは、個別の自由度(分子)のみで決まるものではなく、当然自由度(分子)がおかれている空間が持つ、静的・動的な性質に大きく依存する。一般に、サーモトロピックスメクティック相の構造を示した模式図の多くは、極端に高い秩序度を持ち、結晶に近いイメージ図が多い。しかしながら、そもそも熱揺らぎによる、隣接する層間の分子の接触は、スメクティック液晶を維持するために、最も重要な排除体積力の起源であることを忘れてはならない。

2 液晶マイクロエマルジョン

2.1 液晶マイクロエマルジョン¹⁾

一般に水と油は非常に相溶性が悪く、強く振り混ぜても双方の分子は相分離し、重力の影響を受けて上下2層に別れてしまう。これに対して、マイクロエマルジョンとは、界面活性剤と呼ばれる第3の分子を混合することで、水と油が巨視的には見かけ上混合されているような状態を保持したものである。もちろん、分子スケールで水と油が混じり合っているわけではなく、内部にはマイクロ相分離構造と呼ばれるナノスケールの微界面構造が存在している。このマイクロ相分離構造とは、水と油の微細なドメイン境界に、界面活性剤分子を局在させることで、水と油が直接接触するのを防ぎ、微細構造を安定化したものである。また、濃度・温度など様々な要因に依存して、たくさんの異なる種類のマイクロ相分離構造が現れる。

ここで、液晶マイクロエマルジョンとは、O/W型マイクロエマルジョン（油の中に水を界面活性剤で水滴の形で溶解させた系で、油が連続相となる）の油分子をサーモトロピック液晶分子で置換したシステムを総称して名づけられたものである。一般に、サーモトロピック液晶分子は、2~3個のベンゼン環による剛直部と、両端に適当な長さの炭化水素鎖を持つ分子であり、それ自体強い疎水性を持ち、水には溶解しない。従って、十分高温で、サーモトロピック液晶分子が液体状態（等方相）にあれば、通常のマイクロエマルジョンと、全く等価な混合系になる。他方、等方-液晶相転移温度以下の十分低い温度にすれば、連続相を作る液晶分子の領域に液晶秩序が発現する。この際、水滴を保持した逆ミセル等の超分子構造体は、連続相の液晶秩序に対して緩和できない欠陥として振舞う。したがって、液晶相転移温度以下では、先に述べたナノ構造液晶の典型的なモデルとなるのである。

2.2 逆ミセル-ネマティック相混合系の液晶マイクロエマルジョン

液晶マイクロエマルジョンの最初の試みは、ネマティック相を示すサーモトロピック液晶、Pentylcyanobiphenyl (5CB) と、逆ミセル相を示すリオトロピック液晶、Didodecyl ammonium bromide (DDAB) の水溶液の混合系を用いて研究された。この液晶マイクロエマルジョンは、水・5CB・DDABの3成分系であり、混合系の状態を規定する濃度は2つある。この2つの濃度により、ネマティック相に対する不純物となる逆ミセルのサイズと、濃度を任意に制御できる点が特徴といえる。逆ミセルの大きさは、核となる水の体積と、表

面を覆う界面活性剤の量に依存して決まる。また一方、逆ミセルの濃度は水とDDABの総和に対する5CBの濃度を変えることにより変化させることができる。

2.3 透明ネマティック相

まず、温度が十分高温で、純粋な5CBが等方相を示す温度においては、(Fig. 2の挿入写真右側)に示すように、偏光顕微鏡スケールの構造は確認できず、巨視的に一様な等方相であることがわかる。これにより、サーモトロピック液晶が等方相にあれば、液晶マイクロエマルジョンには、巨視的な異方性は存在せず、通常のマイクロエマルジョンと全く同等であることがわかる。温度を下げると、Fig. 2の挿入写真左側のように相分離が起こり、ネマティック相のドロップレットが出現する。この相分離温度は、混合した逆ミセル濃度に強く依存して変化し、濃度とともに相分離温度は減少する (Fig. 3の相図を参照)。また、相分離した状態から、逆に温度を上昇させると、同じ温度でネマティック相は完全に溶解して、巨視的には一様な状態へ戻る。このことから、ネマティック相の相分離は熱的に可逆的に起きていることがわかる。

Fig. 2は示差走査熱量計による測定結果を、純粋な5CBと、適当な濃度の逆ミセルを混合した場合について、比較して示したものである。純粋な5CBでは等方相-ネマティック相転移温度で、1つの大きな発熱ピークが観測される。これに対して、液晶マイクロエマルジョンでは、独立した2つの発熱ピークが観測される。2つの

Fig. 2 純粋な5CB (○) と逆ミセルを約9%含む液晶マイクロエマルジョン (●) の示差走査熱量 (DSC) の測定結果と、液晶マイクロエマルジョンの偏光顕微鏡 (鋭敏色検板を挿入) 観察写真
右: 高温側のピークの右側および2つのピークの間の温度領域では光学的には等方性を有し、偏光顕微鏡ではなにも観察されない。左: 低温側のピークの左側では、ネマティック相が巨視的に相分離する。

Fig. 3 透明ネマティック相を含む液晶マイクロエマルジョン (DDAB/5CB/H₂O 3成分系) の相図

高温側の実線は、配向場の歪のエネルギーを考慮した場合の等方相-透明ネマティック相の相転移温度の理論的予測 (転移温度の減少分が濃度 ϕ の $2/3$ 乗に比例する)

ピークの存在は、液晶マイクロエマルジョンに合計3つの状態が存在することを表しており、偏光顕微鏡で確認された相分離以外の状態があることを意味している。高温側のピークが示す転移は、転移温度の逆ミセル濃度依存性や、そのピーク形状から判断して、連続相にある5CB分子が、ネマティック配向秩序を形成する温度と解釈できる。ところが、Fig. 3の相図に示すように、偏光顕微鏡から確認される相分離温度は、低温側のピーク温度にきれいに一致する。したがって、2つのピークの間の温度領域では、既にネマティック秩序が存在しているにも関わらず、巨視的には全く異相性が現れないのである。この特徴的な相は“透明ネマティック相”と名づけられた。

さて、では何故、配向秩序を有するネマティック相が、巨視的に等方的で透明に見えるのであろうか？それは、ネマティック相の配向秩序と逆ミセルとのミクロな複合構造を、その空間的なスケールを合わせて考えると、以下のように理解できる。まず、逆ミセル表面には界面活性剤の炭化水素鎖が存在するため、表面ではネマティックの配向ベクトルはできるだけ垂直になろうとする。このため、逆ミセル間の液晶相では配向秩序が変形され、結果として配向秩序は、Fig. 3の挿入図で示すように逆ミセルを結ぶような歪場を形成する。ところが、測定を行った濃度範囲では、逆ミセルサイズは直径50Å、その平均距離は濃度に依存するが、最大でも約200Åである。したがって、配向秩序の空間変化は、可視光の波長では検出できず、また、逆ミセルは3次元空間にラン

ダムに存在するので、配向秩序は数100Åの長さで、3次的に完全に乱されていることになる。これが、局所的にはネマティック液晶の配向秩序が形成されているにも関わらず、透明ネマティック相となる理由である。

3 BLT 液晶

3.1 BLT 液晶とは

液晶マイクロエマルジョンでは、界面活性剤・水の作るリोटロピック液晶構造と、サーモトロピック液晶の異なる2つの液晶構造が同時に空間を満たす。しかしながら、ラメラ相やスメクティック相のように、秩序性の高い液晶相を混合しようとする、必然的に巨視的な相分離が起こってしまう。マクロ相分離を回避して、2つの液晶秩序を共存させるには、よりミクロな界面を安定化させる必要がある。そこで、筆者らが属するプロジェクトでは、通常の水・油界面活性剤分子に、直接液晶分子を化学的に結合した、液晶界面活性剤分子を合成し、これを界面活性剤として用いて、強い2つの液晶相同士の混合に成功した。特に、リोटロピックスメクティック相 (ラメラ相) の2分子膜に挟まれたサーモトロピック液晶のシステムを総称してBLT液晶 (Bilayer Lyotropic and Thermotropic sandwich Liquid Crystal) と名づけられた。

3.2 液晶界面活性剤

合成した液晶界面活性剤分子は、糖鎖を親水基として炭素鎖に、典型的なサーモトロピック液晶分子である8OCBを結合したもの (CNBP 8-Glucitol (CN-G)) であ

る。メチル分岐のある類似の化合物 (CNBP 8-MeGlucitol (CNME-G)) も対照系として研究した。この液晶界面活性剤に、ネマティック相のみを持つ液晶分子 p-azoxyanisole (PAA) と、高温での水の代替として Triethylene-Glychol (TEG) を用いて、3 成分系液晶マイクロエマルジョンを構成した。

本系では、糖鎖が光学活性を有していることから、カイラリティによる液晶秩序の空間変調や、ブルー相 (後述) などのカイラルらせん超構造の発現についても可能性を持っている。一般に、リオトロピック液晶やマイクロエマルジョンでは、カイラル相互作用に重要な分子配向の情報が、連続層をなす液体状態の水で切断され、巨視的ならせん構造が現れることはほとんどない。生体には光学活性な分子が多く、かつせきかく単一のカイラリティを選択しているにも関わらず、カイラル相互作用による巨視的な構造構築のメカニズムが、上記理由により使用不可能となっているのはちょっと不思議である。

3.3 BLT 液晶の相図

Fig. 4, 5 に CN-G 及び CNME-G に TEG を 10% 混合した後、PAA の濃度を横軸に取った相図をそれぞれ示した。2 つの液晶相の競合の微妙なバランスにより、相図には極めて多彩な液晶相が現れていることがわかる。相図の左端はリオトロピック液晶であり、水を挟んだ 2 分子膜による典型的なラメラ相が存在し、PAA 添加と共にラメラ相の安定性は崩れて転移温度が下がる。相図の右端は、サーモトロピック液晶 PAA であり、135℃ 付近で等方相-ネマティック相転移がある。こちら、リオトロピック液晶の添加と共に転移温度が低下する。相図の中央、対称組成付近では相転移温度が最低となり、偏光顕微鏡のテックスチャ観察からは、TGB 相類似の相が現れる。さらに PAA 濃度を増やすと、TGB 類似相は通常のコレスティック (Ch1) 相となる (両相の厳密な違いは、現在のところ動的散乱による散乱モードの違いでしか区別できない)。さらに高 PAA 濃度側では同様に Ch2 相となるが、偏光顕微鏡による観察では、相転移の形態が異なることが容易にわかる。このことと、低温側に Ch1-Ch2 相分離 (後に説明) があることから、高および低 PAA 濃度での等方相-コレスティック相転移は、それぞれサーモトロピックおよびリオトロピック液晶の液晶化にドライブされている Ch1 および Ch2 相であると結論できる。もちろん、両相は巨視的には同じ対称性を持つコレスティック相であることにはかわりはない。

3.4 Ch-Ch 相分離

X 線回折測定から、各濃度における液晶相の散乱関数には、PAA 濃度 85% まで、強度は減少するが、常に小

Fig. 4 BLT 液晶 (CN-G/TEG/PAA) の相図
CN-G:TEG = 9:1 で横軸は(CN-G+TEG):PAA の濃度を示す。

Fig. 5 BLT 液晶 (CNME-G/TEG/PAA) の相図
CNME-G:TEG = 9:1 で横軸は(CNME-G+TEG):PAA の濃度を示す。

角に 1 次、2 次のピークが観測され、層状構造を持つ微小な集合体 (例えば逆ミセルや 2 分子膜) が、低リオトロピック液晶濃度でも存在することを示している。他方、Fig. 4 に示した CN-G/TEG/PAA の液晶マイクロエマルジョンの相図には PAA リッチな領域に Ch-Ch 相分離が現れる。2 つのコレスティック相の相分離する理由は、上述のミセル状会合体のサーモトロピック液晶に対する溶解性が、温度の低下と共に悪くなることに起因すると解釈できる。これは、高分子溶液に見られる現象と同じと考えられ、高温ではエントロピー的に混合されていた溶質分子が、低温では分子間相互作用の影響を受けて相分離するのである。相分離曲線が PAA 側に大き

く偏っていることは、高分子溶液系との比較から、サーモトロピック液晶を溶媒と考えた場合に、リオトロピック液晶由来の溶質の分子量が大きいことを表していると考えられる。したがって、この結果も、X線回折の実験同様、液晶界面活性剤が単独でなく、TEGを取り囲んだ大きな分子集合体として存在していることを明確に証明している。

3.5 超分子カイラリティ

リオトロピック液晶やマイクロエマルジョンでは連続層を形成する水あるいは油に配向秩序がないため、構成分子のもつカイラリティが巨視的に構造を生成することがないことは既に説明した。ところが、このBLT液晶はラメラ相を除く全ての濃度領域でTGB類似相或いはコレステリック相を示し、カイラル相互作用による巨視的ならせん構造が常に存在している点の特徴的である。しかしながら逆に視点を変えて、BLT液晶をサーモトロピック液晶の1つと考えれば、ネマティック相を示す化合物に、カイラルドーパントの混入によりコレステリック相が現れることを意味しており、極めて一般的に見られる現象のように思える。ところが、このBLT液晶のカイラリティは、液晶界面活性剤CN-Gの極性基である糖鎖にあり、糖鎖は親水基として液体のTEGと接し、超分子会合体のコアを作っている点には注意する必要がある。この超分子会合体が分散されている媒質は、PAA分子のみのネマティック相であり、そこにはカイラリティは存在しない。よって、BLT液晶に巨視的ならせん構造が現れるためには、超分子会合体表面自体に、何らかのカイラリティが現れることが必要であることがわかる。

ここで対象としている超分子会合体には、球状ミセル、棒状ミセル、2分子膜がちぎれたような円盤状ミセルが考えられる。これらいずれの場合においても、糖鎖のキラリティが巨視的ならせん構造に現れるためには、表面にある液晶界面活性剤の液晶分子部が、糖鎖のキラリティを保存してミセル表面でねじれ構造（超分子1つ1つにスクリュウを定義できるような）を生み出していることが必要である。逆に、相図の左端に現れるラメラ相では、水層が層間で無限の連続層となるため、カイラル相互作用の伝達が妨げられるのである。これに対して、有限の大きさの会合体の場合には、会合体表面の配向のねじれが、隣接する媒質の配向秩序によって、隣の超分子会合体に伝達され、巨視的ならせん構造を発現する。外部が液体状態の油でできているような、マイクロエマルジョンでは同様に巨視的ならせん構造を作ることができないことは言うまでもない。実際、BLT液晶の等方相はまさにこの状態である（等方相においても会

体が存在することはX線回折の実験結果が明確に示している）。一般にカイラルドーパントが分子単独で作用するのに対して、我々がモデルした系では、ミセルの形状に依存する超分子カイラリティが、系の巨視的なツイスト構造を決定しているといえる点で、新しい発見といえる。

4 カイラリティに起因した液晶秩序の欠陥がつくる自発的な3次元構造

4.1 コレステリックブルー相及びスメクティックブルー相

サーモトロピック液晶の仲間であるコレステリックブルー相は、らせんの向きが変調されて、3次元空間に規則正しく並んでいることがわかっている。その格子定数は可視光の波長程度であり、白色光で照明すると格子定数に当たる波長で強い選択反射を示し、あたかも固体のように見える。しかしながら、分子の重心に関する秩序は無く液体同様なので、各々の液晶分子は、格子の中で分子長軸の向きをブルー相の格子に常に合わせながら、流体同様に動くことが可能である。もちろん、配向秩序に全く欠陥がなく、このような空間配置を実現することはできない。言い換えれば、コレステリックブルー相は、配向欠陥が3次元空間に規則正しく整列した、“欠陥格子”である。最近では、さらに対称性の低いスメクティック相においても、層状構造を持ちながら、らせんの3次元的な規則正しい空間分布を実現させた、スメクティックブルー相¹¹⁾も発見されている。この相においても、スメクティック層状構造とらせん構造の競合により生じるTGB（ツイストグレインバウンダリー）^{12,13)}と呼ばれる、特徴的な欠陥の空間的な構造化が起こっていることが予想される。

4.2 カイラルTWIN/モノマー液晶混合系

さて、筆者らの属するプロジェクトでは最近、カイラルツイン分子BMHBOP-6¹⁴⁾とスペーサ部を含めてちょうど半分の長さを持つ、モノマー分子3B1M7を混合した系において、カイラル相互作用によって層状構造が3次元的に空間変調された、新しい液晶相群を発見した。長さがちょうど倍に整合したツイン分子を、モノマーのつくるスメクティック相に混合すると、ツイン分子がスペーサで接続されているという束縛から、モノマーのみのスメクティック相に比べて、系のエントロピーは層垂直、層内共に大きく減少する。この揺らぎの凍結効果により、層状構造を安定化している排除体積相互作用が弱体化し、層状構造が不安定化されることがわかった。事実、X線回折実験により層状構造の周期は、完全に濃度に比例しており、2つの液晶分子は、互いの内部の化学

的な構造の整合性を反映せず、独立な液晶分子として振舞うことを示している。このことはとりもなおさず、スメクティック相の層状構造の単位が1つの分子、すなわち1つのマイクロな運動であることを確実に裏付けている。

4・3 カイラル相互作用によるらせん構造とスメクティック層状構造のフラストレーション

ツイナーモノマーの混合系では、モノマーのSA相、及びツインのSC*相、SCA相の他に、完全な液体（等方）相と区別される、4つの特徴的な液晶相が現れる（Fig. 6）。これは、先に述べたツイ分子混合によるスメクティック相の弱体化によって、カイラル相互作用により、液晶秩序が強く3次的に空間変調された結果であると理解できる。うち2つの液晶相は光学的には擬等方性を示し、偏光顕微鏡では区別することが困難である。ここでは、本来の液体相をIsoI、高温側の擬等方相をIsoII、最も低温側の擬等方相をIsoIIIと呼ぶ。残りの2つの相は、光学的に異方性を示し、偏光顕微鏡観察から最も低温側の異方相はTGB相と同定され、高温側の異方相はコレステリック相に良く似たテックスチャを示すが、カイラルラインN*相（NCL）と呼ばれる相であると認められる。4つの相は全て、SA相よりも高温側に現れ、スメクティック層状構造とカイラリティ由来のらせん構造の競合により誘起される、TGB欠陥を内包する、“欠陥の秩序”が作る液晶相であると考えられる。

4・4 フォトニック液晶（IsoIII相）

4つのTGBに関連した液晶相のうち、最も特徴的なのは、初めて発見されたIsoIII相であり、以下に特徴をまとめる。①光学的に等方的であるが、クロスニコル下

Fig. 6 ツイナーモノマー混合系の相図

Fig. 7 75%モノマー濃度でのIsoIII相の顕微鏡写真
左：1.5 mm X線用キャピラリー，右：1 mm 光学セル。双方ともテックスチャは観測できず，透過分光スペクトルも等方的。偏光子・検光子は平行

では、温度・ツイナー濃度に大きく依存した、特徴的な可視光波長を呈色し（Fig. 7）、透過スペクトルの形が大きく波長に依存する。十分ツイナー濃度の低い領域では選択反射以外の可視光の波長では1 mmの光学セル中、無配向状態においても、ほとんど透明である。②低温側のSA相とほぼ同じか若干短い周期の層状構造の存在を示すX線散乱が観測される。ピーク強度・半値幅からは、SA相に比べて層状構造の秩序度が低い、大きな乱れを含むことがわかる。③粘弾性測定から、IsoIIIはSA相の層縮弾性率に比べて1/20～1/50程度の大きさで、周波数依存性が全くない弾性率が観測される。低周波極限でも弾性率は同じ大きさであり、偏光顕微鏡下の試料観察からも、巨視的には流動性がない弾性体であることがわかる。IsoIII相の内部構造は未だ明確な模式図を書くことができないが、巨視的な弾性の存在と、特徴的な波長での光学特性から、可視光程度の長さのスケールで欠陥の3次的な構造化が起っていると結論される。

ここでは3つの具体例と共にナノ構造液晶の一端を紹介したにとどめたが、ナノ構造液晶の基本設計原理は、究極の目標としての生体構造だけでなく、より単純な機能性材料設計にも応用可能であり、様々な工業的応用への発展の可能性を持っていると考えている。

文 献

- 1) J. Yamamoto & H. Tanaka, *Nature*, 409, 321 (2001).
- 2) C.S. O'Hern & T.C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 4345 (1998).
- 3) T.C. Lubensky *et al.*, *Phys. Rev. E*, 57, 610 (1998).
- 4) E.M. Trentjev, *Phys. Rev. E*, 51, 1330 (1995).
- 5) S. Ramaswamy *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 288, 175 (1996).
- 6) B.I. Lev & P.M. Tomchuk, *Phys. Rev. E*, 59, 591 (1999).
- 7) P. Poulin & D.A. Weitz, *Phys. Rev. E*, 57, 626 (1998).
- 8) V.G. Nazarenko, A.B. Nych & B.I. Lev, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 75504 (2001).
- 9) J.H. Kim *et al.*, *Nature*, 420, 159 (2002).

- 10) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2647 (2001).
 - 11) M.H. Li *et al.*, *Liq. Cryst.*, **23**, 389 (1997).
 - 12) S.R. Renn & T.C. Lubensky, *Phys. Rev. A*, **38**, 2132 (1988).
 - 13) J.W. Goodby *et al.*, *Nature*, **337**, 449 (1989)
 - 14) I. Nishiyama *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2690 (2001).
-