

棒状高分子が形成する多彩な液晶相

大越 研人*

多様な液晶の挙動の本質を理解するために、剛体粒子モデルを用いた理論的研究やシミュレーションが古くから行われている。しかし、これらの取扱いの多くは剛体斥力のみを考慮に入れているため、有機化合物の構造に由来した複雑な分子間相互作用の働く現実の系との乖離が大きすぎ、その理論的予測の実験的検証はほとんど行われずにきた。われわれは、剛直棒状で無極性のポリマーであるポリシランの分子量分布を非常に狭く調整し、これらの予測の実験的検証を行い、驚くほど多彩な液晶相挙動があることを見出した。得られた最新の研究成果について紹介する。

キーワード：棒状高分子，ポリシラン，スメクチック，カラムナー，リエントラント

1. はじめに

液晶相を形成する分子が液晶分子たるゆえんは、分子が長軸(もしくは短軸)方向を揃えて異方相を形成できる程度に「形状の異方性」が大きいことにある。したがって、今日多くの工業製品に組み込まれ、それ自体がディスプレイデバイスを指し示す言葉に転化した「液晶」の内部でうごめく有機化合物の液晶分子以外にも、多くの物質が普遍的に液晶相を形成する。例えば、棒状のウィルス^{1),2)}、薄板状結晶³⁾、DNA^{4),5)}などであるが、これらの物質はそれぞれに独特の、構造の異なる分子であるにもかかわらず、硬くて細長い(もしくは平べったい)形をしているという共通点がある。このことから、液晶相は「かたち」を抽象化した単純な物理モデルである、棒状の(もしくは円盤状の)「剛体粒子」として取り扱うことが適当であることがわかる。

このような棒状の剛体粒子モデルを用いた理論的研究やシミュレーションは、古くは1950年前後のOnsager⁶⁾やFlory⁷⁾による異方的な排除体積効果(剛体斥力)によってネマチック相-等方相の相転移を説明しようとする試みに始まり、1980年代になると木村^{8),9)}やFrenkel¹⁰⁾⁻¹²⁾によって、この剛体斥力のみで記述される系がネマチック相のみならずスメクチック相を形成することが示され、単純なモデルであるにもかかわらず驚くほど多彩な振る舞いをみせることが明らかにされている。別のいい方をすれば、スメクチック相を形成することによって、並進のエントロピー

の損失を補って余りある詰め込みのエントロピーの利得(排除体積効果)を得ることが、スメクチック相転移の駆動力となりうるということが示されている。剛体粒子系の理論的取扱いの多くは、現在に至るまでこのようなエントロピーのみを考慮に入れたリオトロピック系を中心に展開し、棒状、球状、円盤状粒子の混合系など、おそらく実験的に意味のある検証が可能であると思われる範囲を超えて発展している。

これに対して、本来、星の数ほどもある液晶化合物それぞれに特有な液晶相挙動の本質を、「形状の異方性」という特徴に抽象化して記述することに意味があったはずのこれらの剛体モデルを、今度は逆に具象化したような物質を用いた理論的予測に対する実験的検証もわずかではあるが行われている。1970年代には、棒状の高分子である α -ヘリカルポリペプチドのリオトロピック溶液を用いた、Floryのネマチック相-等方相の相転移に関する理論的予測の詳細な検証が報告されている¹³⁾。スメクチック相については、1989年にMeyerにより棒状のタバコモザイクウィルスの濃厚水溶液中ではじめて発見され、ネマチック相-スメクチック相の濃度相系列が存在することも確認されている¹⁾。1997年にはTirrellらが完全に単分散のポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)の膨潤フィルム中で、初めて合成高分子によるスメクチック相の形成を報告し¹⁴⁾、さらにツイストグレインバウンダリー(TGB)相の形成まで示唆している¹⁵⁾。彼らはこの分子量が明確なポリグルタミン酸を合成するのに、グルタミン酸連鎖をコードしたベクターを大腸菌に導入してこれを生産させ、しかるのちにベンジル化するという、非常に手間とお金のかかる方法でサンプル調製している¹⁶⁾。棒状粒子のスメクチック液晶相挙動の理論的予測の検証は、このTirrellの報告以外はすべてウィルスを用いたものであるという事実からも

* Kento OKOSHI

千歳科学技術大学バイオ・マテリアル学科・准教授

北海道千歳市美々758番地65(〒066-8655)

E-mail: k-okoshi@photon.chitose.ac.jp

2012.5.21 受理

わかるように、簡単に取り扱える実験系が存在しないために、この理論的予測の詳細な実験的検証はこれまでほとんど進展して来なかった。

本稿では、この1997年のTirrelらの論文に触発され、筆者らが2000年頃より始めた棒状らせん高分子のスメクチック相に関する実験的研究を中心に概説する。

2. 棒状高分子の液晶相転移挙動

2.1 理論的予測

棒状の剛体粒子モデルを用いた液晶相転移に関する最初の理論的予測は、木村らによる自由エネルギーを粒子の重心位置と配向の秩序の変数で表し、これを最小化する構造を求める平均場近似によってなされた、スメクチック相(Sm)¹⁷⁾-ネマチック相(N)-等方相(I)の液晶相系列の報告である^{8),9)}(引力ポテンシャルのみを考慮したモデルによっても同様な結果が提出されている^{18),19)}。その後、Frenkelらによる冠球円柱モデル(Spherocylinder)と呼ばれる剛体モデルを用いた計算機シミュレーションによって、分子の長さ(L)と直径(D)の比(軸比:L/D)と密度に対する相図として全体像が明らかにされ¹⁰⁾、一軸配向近似であるので等方相は存在しないが、カラムナー相(Col)²⁰⁾-Sm-N相転移が起こることが示された。論文がシミュレーションのまことしやかなスナップショットを掲載しているために説得力を持ったが、このカラムナー相は少なくとも単分散系では安定ではなく、スメクチック相から結晶相(Cry)もしくはスメクチックB相²¹⁾に直接転移することが後に示されている^{11),12)}。

ところで、現実これら理論的予測の実験的検証を合成高分子を用いて行う際、Tirrellのような特殊な方法でサンプル調製をしない限り、分子量分布の存在が問題になる。この点についても、計算機シミュレーションによって予測が与えられている²²⁾。Fig.1は、軸比無限大での、分子の長さの分布(横軸のsは分子の平均の長さを1としたときの分布の標準偏差を表している)と体積密度(縦軸の ρ^* は体積密度を最密充填密度で規格化した値を表している)に対して現れる液晶相を相図にまとめたものである。分布が非常に小さい場合($s < 0.08$)では、単分散系で予測された相系列(Cry-Sm-N)と変化がないが、分布がもう少し大きくなると($0.08 < s < 0.18$)ネマチック相に対してスメクチック相が不安定化しだし、高密度側にカラムナー相が出現する(Col-Sm-N)。さらに分布が大きくなると($0.18 < s$)スメクチック相は消失し、ネマチック相から直接カラムナー相に転移が起こる(Col-N)。逆に考えると、これは分子量分布を狭くしていくと、どこかのポイントでネマチック相とカラムナー相の間にスメクチック相が現れるという、直感的に自明な現象をよく説明している。ちな

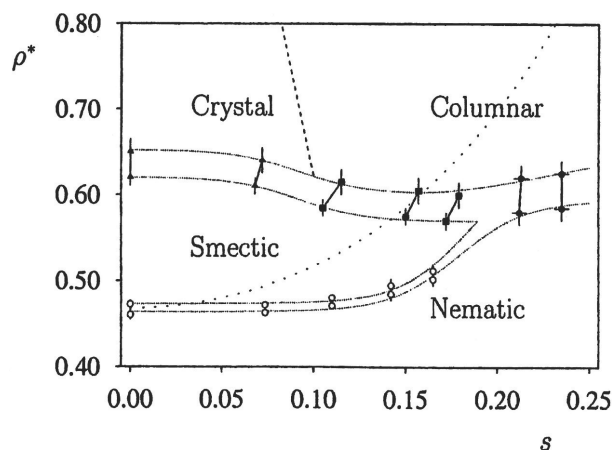


Fig.1 Phase behavior of polydisperse spherocylinders with infinite aspect ratio, as a function of the polydispersity, s , and reduced volume density, ρ^* ^{17),20)~22)}.

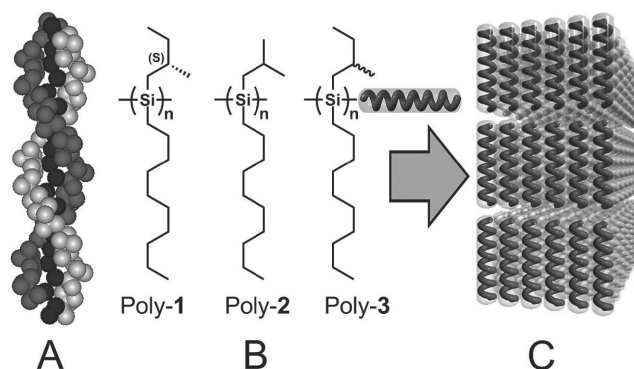


Fig.2 Schematic illustration of smectic phase formation in polysilanes. (A) Helical structure of poly- n on the basis of X-ray structural analyses. (B) Chemical structures of the polysilanes. (C) Smectic layer ordering of the polysilanes.

みに、この限界の分子の長さの分布($s=0.18$)を、高分子化学者が慣れ親しんでいる分子量分布(M_w/M_n)の値に換算すると、1.08という値が得られる²³⁾。

これらの理論的取扱いの詳細については、「液晶」誌にすでにすぐれた解説²⁴⁾が掲載されているので参照されたい。

2.2 実験的検証

これらの数多の先行する理論的予測を検証するための実験系は、非常に剛直で、長さが自由に制御可能な合成高分子であることが望ましい。われわれが最初に見出したのは、側鎖に直鎖アルキル基と β 分岐光学活性基(poly-1)、 β 分岐光学不活性基(poly-2)、 β 分岐ラセミ基(poly-3)を持つポリシランと呼ばれるシリコンのポリマーである(Fig.2B)^{25),26)}。

Poly-1は、持続長が70 nmに及ぶ非常に剛直な右巻きらせん形態を示すことが知られ^{27),28)}、リोटロピックに加

えてサーモトロピック液晶性も示す²⁹⁾。これは、直鎖アルキル側鎖が溶媒として働いているためと思われる。また、ケイ素、炭素、水素のみからできている無極性ポリマーであるために、構造に特有な静電的な分子間相互作用がなく、弱いファンデルワールス力しか働かないため、剛体斥力のみが働く棒状剛体粒子モデルによる理論的予測の検証に理想的な実験系であるといえる。さらに、都合のよいことには、このポリマーを良溶媒に溶解してアルコールなどの貧溶媒を添加していくと、あるところでわずかに濁る。高分子量のポリマーが析出するためだが、これを遠心分離で回収すると分子量分布(M_w/M_n)が1.1を切る分子量分布の狭いサンプルを得ることができる。もちろん、リビング重合によりさらに分子量分布の狭いポリマーを得ることは一般に可能ではあるが、筆者の経験からこのような簡便な沈殿分画によって得られるサンプルの分子量分布はよくて1.2程度であり、ポリシランの特筆すべき特徴であるといえる。

剛体斥力系の理論的予測に対して、それを検証する実験系はリオトロピック系であるべきではあるが、溶媒の揮発による濃度変化、相分離、結晶化などの溶媒を用いることによるいくつかの実験的困難を避けるために、このポリシランのサーモトロピック液晶相転移挙動を調べた。

Fig.3は、このようにして分子量分布を狭く調製したpoly-3の、偏光顕微鏡写真と広角および小角X線散乱パターンである。偏光顕微鏡組織には低分子液晶と変わらないファン組織(**Fig.3A**)、フォーカルコニック組織(**Fig.3B**)が観察され、対応するX線散乱パターンには高分子のラテラル方向の分子間距離に由来する赤道線方向の反射(**Fig.3C**)に直交して、小角領域にスメクチック相のレイヤーリフレクションが現れており(**Fig.3D**)、これらのいずれもが明瞭にスメクチックA相の形成を指し示している(**Fig.2C**)³⁰⁾。また、このスメクチック相のスメクチックレイヤーそのものを原子間力顕微鏡(AFM)によって観察することもできる。**Fig.4A**はガラス基板上に展開したpoly-2のキャストフィルムを、良溶媒で溶媒アニールした後観察したAFM像(位相像)である。フィルム厚は数ミクロン以上あるためバルク表面を観察しているといえ、エピタキシャルに基板上に吸着した分子によるものを除けば、スメクチックレイヤーそのものを直接観察した最初の例ではないと思われる。教科書には、スメクチック相における分子の重心位置分布は正弦波状で、一般にイメージされるような明確な層状構造ではないと書かれているが³²⁾、観察される構造は極めて明確、規則的で、その相関長はAFMの最大視野である10 μm を超えてはるか長距離にわたっているようである³³⁾。また、これまでに観察された最大のレイヤースペーシングは実に245 nmに及んで

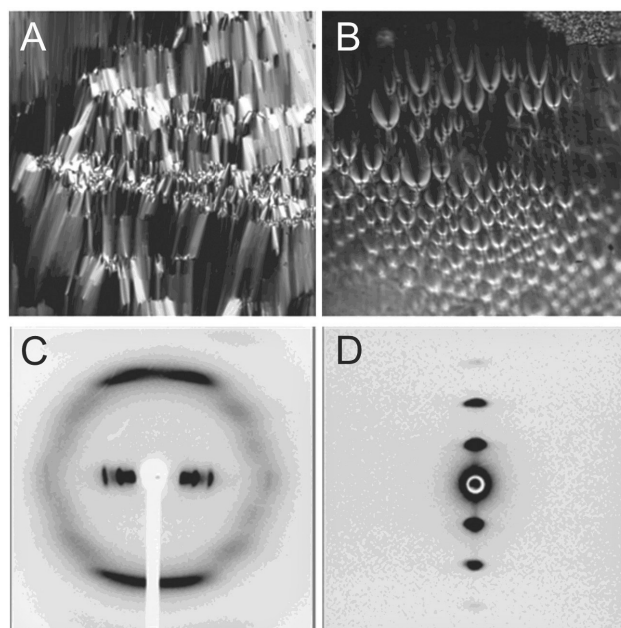


Fig.3 (A, B) Polarizing optical microscopic images and (C) wide- and (D) small-angle X-ray scattering patterns of poly-3. The polymer orientation direction is vertical⁴⁵⁾.

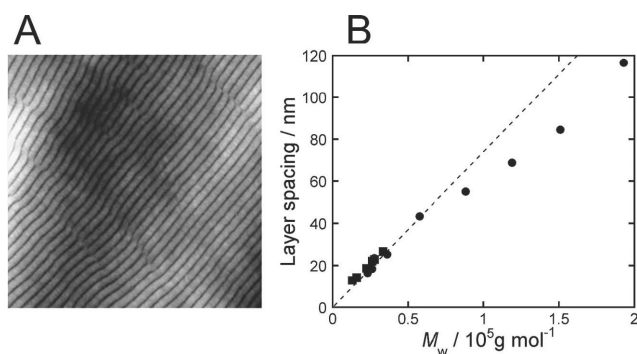


Fig.4 (A) AFM phase image observed on the film surface of poly-2. Scale= $2 \times 2 \mu\text{m}$. (B) Molecular weight (M_w) dependence of smectic layer spacing of poly-2 observed by SAXS (squares) and AFM (circles). Dotted line indicates the polymer length calculated with translational length per residue (0.196 nm) and degree of polymerization³³⁾.

おり、これはポリマーの持続長を大きく上回っている。**Fig.4B**はX線、AFMにおいて観測されるレイヤースペーシングを分子量に対してプロットしたものであるが³⁴⁾、両者がほぼ同一直線状に乗っていることから観測されている層状構造がスメクチックレイヤーであることがわかる。ただ、奇妙なのは平均場近似を用いた理論的予測においても、計算機シミュレーションにおいても、レイヤースペーシングは分子長に対して1.2~1.4倍程度の長さになることが予測されているのに対して^{8),10)}、**Fig.4B**の実験結果では両者は同程度になっている(図中、波線が分子長を示している)。これは、計算に用いた分子量がサ

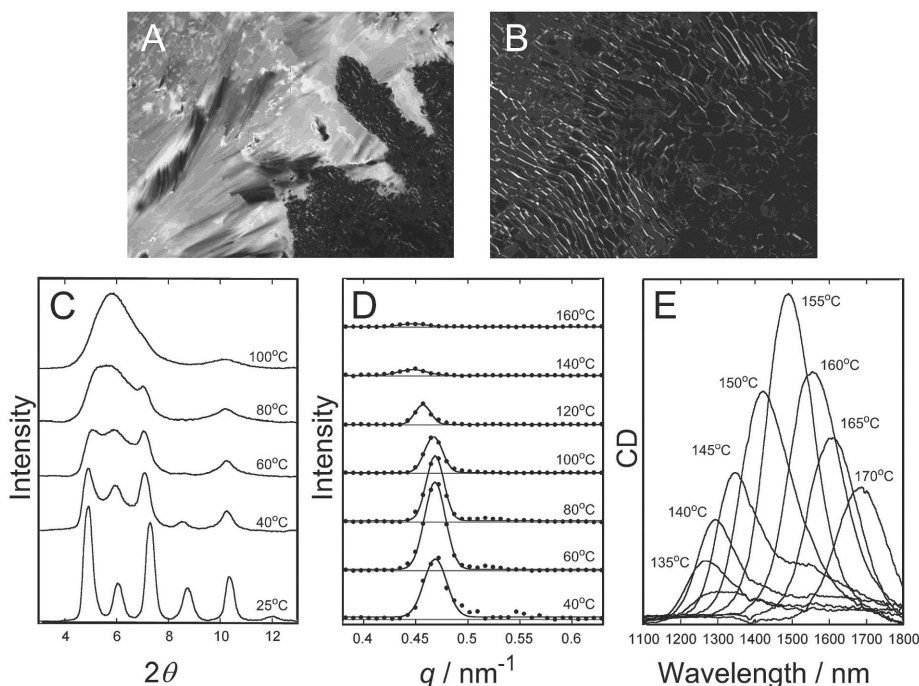


Fig.5 (A,B) Polarizing optical microscopic images taken at (A) 145 °C and (B) 160 °C. Scale = $\times 200$. (C) WAXD and (D) SAXS intensity profiles, and (E) CD spectra taken at the designated temperatures over the smectic-cholesteric liquid crystal phase transition of poly-1 with $M_w=14,900$ and $M_w/M_n=1.12^{35)}$.

イズ排除クロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算分子量であるために、剛直ポリマーであるポリシランの分子量が過大評価されているためである可能性もあるが、今後検討しなければならない課題の一つである。

Poly-1 のスメクチック相を昇温していくとファン組織が消失し、コレステリック相(Chol)に特徴的なオイリーストリークを伴ったグランジャン組織が現れる (Fig.5A, B). 同時に小角 X 線散乱(SAXS)のレイヤーフレクションが消失し (Fig.5C), 円偏光二色性(CD)スペクトルにコレステリック相の選択反射が出現する (Fig.5D) ことから、明瞭にコレステリック相への転移が起こっていることがわかる^{35)~37)}. この転移は分子量が 20,000 程度までのサンプルで観察され、それ以上の分子量のサンプルでは 200°C 付近でポリマーの熱分解が優先して起こった。反対に poly-1 のスメクチック相を降温していくと、光学組織にはほとんど変化が見られないが、ある温度で広角 X 線回折(WAXD)に結晶性のピークが出現する。このピークは a 軸 15.6 Å, b 軸 24.3 Å の斜方晶の二次元格子で指数付けできる。このとき、小角 X 線散乱のレイヤーフレクションは反射強度はある程度落ちるが完全に消失はせず³⁸⁾, これが分子長が単分散の場合に予測されている結晶相もしくはスメクチック B 相への転移なのか、カラムナー相への転移過程の非平衡状態を見ているのか今のところ結論が出ていない。この poly-1 の転移にはもう一つ奇

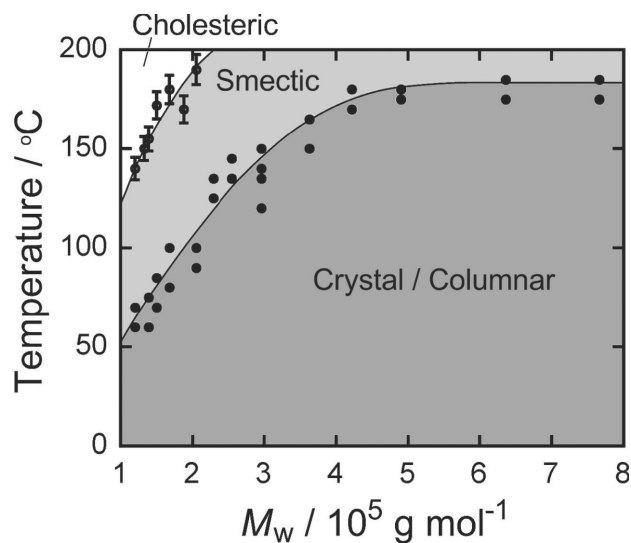


Fig.6 Phase diagram of poly-1 shown as a function of temperature and molecular weight, which was determined by WAXD and polarized optical microscopic observations. The solid lines denote the phase boundary drawn as a visual guide.

妙な点がある。それは、密度計算をすると斜方晶の二次元格子の中にポリマー鎖が 2 本入っており、この底心分子が格子の中心にないことである³⁹⁾. ポリマー鎖が円筒に近似できるのであれば格子は六方晶になるはずであり、事実、poly-2 では六方晶に転移し、このとき格子にはポリマー

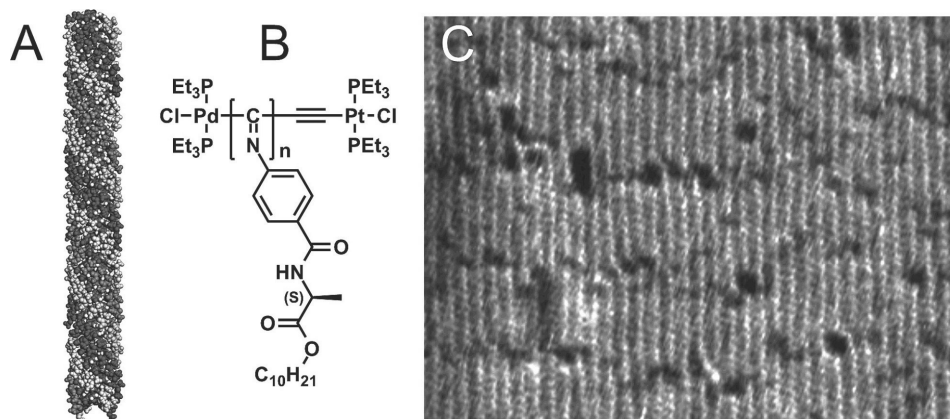


Fig.7 (A) Helical structure of polyisocyanide on the basis of X-ray structural analyses. (B) Chemical structures of the polyisocyanide. (C) AFM image observed on the film surface of polyisocyanide on HOPG. Scale=80×80 nm⁴³⁾.

鎖は1本しか入っていない。光学活性側鎖によりポリマー主鎖が一方巻きのらせん構造をとっているため、分子鎖間で何らかの会合構造をとっている可能性も考えられるが、これも今のところ結論が出ていない。

Fig.6 に、分子量に対して得られた poly-1 の温度相転移挙動を相図にまとめてある⁴⁰⁾。サーモトロピック液晶相転移ではあるが、温度の上昇を濃度の低下と読み替えれば、理論的に予測された Col(Cry)-Sm-N(Chol)相転移が実験的にも再現することが確認できる。分子量 10,000(軸比(L/D):5程度⁴¹⁾)以下では液晶相を形成せずに室温で等方性液体であり、50,000(軸比(L/D):25程度)程度までは相転移温度は分子量とともに上昇するが、それ以上では分子量依存性はほぼなくなっている。

実は、筆者らは、ポリペプチド⁴²⁾、ポリイソシアニド⁴³⁾についても同様な実験結果を得ている。特に、リビング重合によって合成した分子量分布の非常に狭いポリイソシアニドは、側鎖アミド基間で分子内水素結合を形成することにより持続長 220 nm に及ぶ⁴⁴⁾非常に剛直な主鎖を持つため、スメクチックレイヤー内での分子の配置を AFM によって明瞭に観察することができる(**Fig.7**)。長さ distributes ある棒状分子が明瞭なスメクチックレイヤーを形成し、しかもその相関が非常に長距離に及んでいることは驚くべきことであるが、仔細に AFM 像を観察して見ると、分子はスメクチックレイヤー内では重心の位置を揃えて、スメクチックレイヤー間で凸凹をうまく組み合わせて相関距離を伸ばしているように見える。この観察結果は、Sm-Chol 相転移過程のレイヤーリフレクション変化の一次元電子密度分布モデルを用いた解析によっても裏づけられている³⁶⁾。

他にも、このポリシランの液晶相転移挙動を調べる過程で予測していなかった発見があった。**Fig.8** は poly-1 の光学活性側鎖をラセミ体に替えた poly-3 のサーモトロ

ピック液晶相転移過程の偏光顕微鏡写真である⁴⁵⁾。低温側の相は三次元の並進秩序を持った結晶相(もしくはスメクチック B 相)であるが、昇温するとこの三次元の秩序は一斉に消失し、同時に偏光顕微鏡組織も等方相に転移する。さらに昇温すると、この等方相は今度はネマチック相に転移し、その後再び等方相に転移する。分子量がもう少し大きいサンプルでは、低温側等方相から昇温によってスメクチック相に転移し、ネマチック相、等方相へと転移する。低温側の等方相は粘度が低く高温の液晶相への転移も可逆に素早く起こり、ホメオトロピック配向へのアンカリング転移などではないようである。つまり、低温側から Cry-Iso-Sm-N-Iso というリエントラント等方相を含む液晶相系列を示す。この転移のメカニズムは未だ明らかではないが、単純な棒状高分子であるにもかかわらず低分子の液晶に劣らぬ多彩な液晶相系列を持つことは驚きである。

3. 長さの違う棒状分子の混合系の液晶相

3.1 理論的予測

棒状分子のスメクチック相の層間隔は、ほぼ分子の長さによって決まっていると見なすことができる。このため、長さの異なる分子を混合すると、スメクチック相構造は不安定化され、異なる層間隔を整合した未知の構造が現れる可能性がある。このような予想のもと、長さの異なる棒状分子の 2 成分混合系について、その液晶相挙動に関する理論的な予測が数多く提出され、驚くほど複雑な振る舞いを見せることが示されている^{46)~52)}。

香田らは、完全配向を仮定した長さの異なる棒状分子 2 成分系のスメクチック相の構造とその安定性を平均場近似を用いてエネルギーを直接比較する方法で解析し、短い分子に長い分子を少量混合すると短い分子のスメクチック相が不安定化すること、長い分子に短い分子を少量加えると、分子の長さの比が 2.5 以上で長い分子のスメクチック

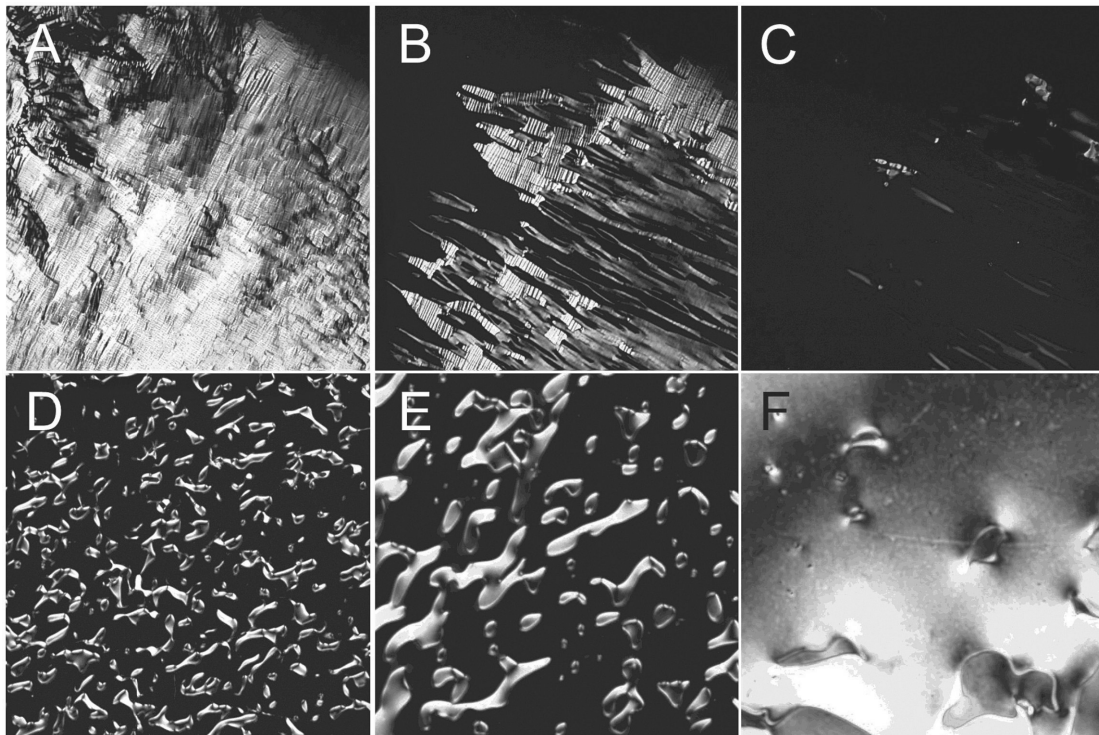


Fig.8 Polarizing optical microscopic images of poly-3 with $M_w=14,400$ and $M_w/M_n=1.07$ taken at (A) 90°C, (B) 130 °C, (C) 140 °C, (D) 155 °C, (E) 160°C, and (F) 170°C. Scale = $\times 200^{45)}$.

レイヤーと短い分子のスメクチックレイヤーが交互に積層したスメクチック相が出現し、5を超えると別の層周期を持つスメクチック相の相分離が起こることを予測している⁴⁶⁾。

また、Varga らは最近、2種類の棒状分子の混合系において、混合比、分子長比に依存した、Fig.9 に示す4種類の構造の発現を予測している^{51),52)}。すなわち、①分子長比が1.5程度の場合、2種類の長さの棒状分子が混合比にかかわらずスメクチックレイヤー内で混合した構造をとる(便宜上これを Smectic A1 相と呼ぶことにする)。②分子長比が2.0程度、かつ長い分子が過剰の場合、短い分子のスメクチックレイヤー二つが長い分子のスメクチックレイヤー一つにネストした構造をとる(Smectic A2 相)。③分子長比が2.0程度、かつ短い分子が過剰の場合、長い分子がランダムに短い分子のスメクチックレイヤー二つにまたがった構造をとる(Smectic A3 相)。しかし、長い分子と短い分子がほぼ同量混合された場合には、スメクチック相が不安定化されてネマチック相が発現する。④分子長比が3.3程度、かつ長い分子が過剰の場合、長い分子のスメクチックレイヤーと短い分子のスメクチックレイヤーが交互に積層した構造をとり(Smectic A4 相)、短い分子が過剰になるとスメクチック相が不安定化されてネマチック相が安定となる。

これらの予測は、存在し得ない系を空理空論からひねり

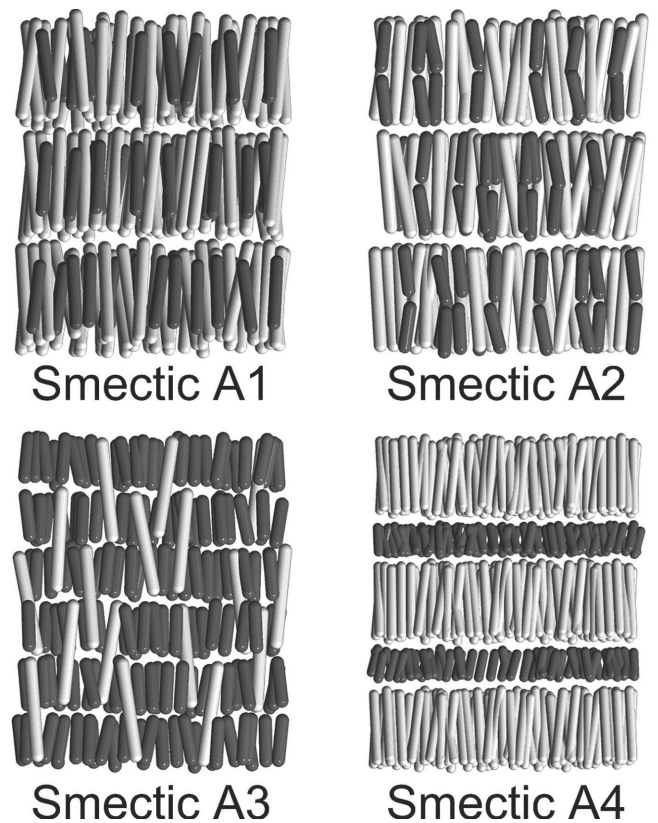


Fig.9 Schematic illustrations of predicted smectic phases occurring in binary mixtures of rigid-rod particles with different lengths^{51),52)}.

出したものでは必ずしもなく、現実に存在する液晶混合系の挙動を、起源の明確な参照系の挙動によって理解する試みの一部であったと思われる。このため逆に、これらの理論的予測を厳密に検証する実験的研究はこれまで存在しなかった。そこで、筆者らは分子量分布を狭く調製した上述のポリシランの、分子量の異なる2サンプルを混合することによって、これらの理論的予測の検証を試みた。

3.2 実験的検証

Fig.10 は poly-1 の分子量の異なる二つのサンプルを、75 : 25 (長い分子 : 短い分子) の重量比で混合したサンプルについて、小角 X 線散乱によって観察されたレイヤースペーシングの面間隔 (基準となる短い分子単独で観察される面間隔で規格化した値) を分子長比 (分子量比に等しい) に対してプロットしたグラフである⁵³⁾。分子長比が 1.7 までは観察される面間隔は混合比に対して加成性が成り立っており、長い分子と短い分子が混合して平均した長さのスメクチックレイヤーを形成した Smectic A 1 相を形成していることがわかる。しかし、分子長比が 1.7 を越えると、面間隔がちょうど 2 倍の二つの反射が同時に観察されるようになる。**Fig.11** はこの領域の分子長比 (2.49) での、混合比を変えたいくつかの混合サンプルの AFM 像である⁵³⁾。長い分子に短い分子を混合していくと、長い分子の

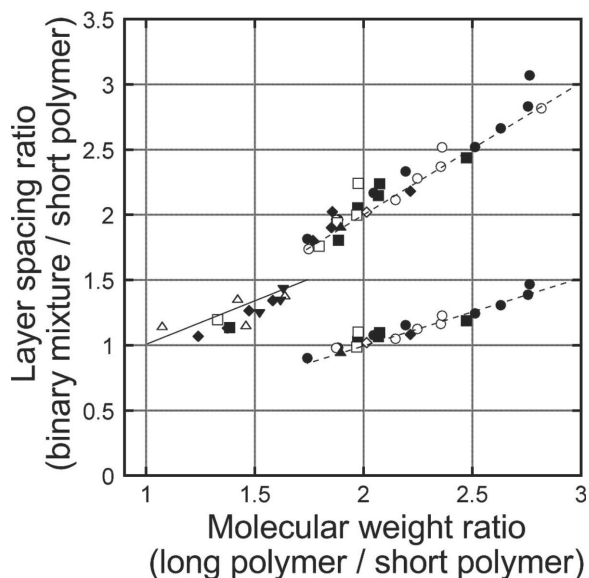


Fig.10 Plots of the observed layer spacing ratio (binary mixture / short polymer) versus molecular weight ratio (long polymer / short polymer) of the binary mixtures of poly-1s at the mixing ratio of 0.75. The solid and dashed lines are calculated on the basis of the smectic A1 structure and smectic A2 structure, respectively. The circles, squares, triangles, and diamonds represent each polymer selected as the standard short polymer⁵³⁾.

スメクチックレイヤーを2分割するように中央に筋が入り始める (**Fig.11B**)。さらに短い分子の混合比を増やすと、長い分子のスメクチックレイヤーがところどころ半周期ずれたフラストレート構造を取り始め (**Fig.11C**)、ついには長い分子のスメクチックレイヤーは消え去り短い分子のスメクチックレイヤーにとって代わる (**Fig.11D**)。これは、短い分子が増えていく過程で、まず短い分子のスメクチックレイヤー二つが長い分子のスメクチックレイヤー一つにネストした Smectic A 2 相をとり⁵⁴⁾、やがて長い分子のスメクチックレイヤーを維持できなくなり、長い分子がランダムに短い分子のスメクチックレイヤー二つにまたがった Smectic A 3 相へ転移したものであると考えることができる。中間的な混合比で理論的に予測されたネマチック相の出現はここでは観察されず、スメクチック相が理論的予測よりかなり安定であることが示された。

それでは、さらに分子長比が大きな混合系ではどのような構造が現れるであろうか。**Fig.12** は分子長比が 3.14 の poly-2 の、混合比を変えたいくつかの混合サンプルの AFM 像である⁵⁵⁾。短い分子が増えていくと、今度はネストした Smectic A 2 相をとらずに、長い分子のスメクチックレイヤーの間に短い分子のスメクチックレイヤーが 1 層ずつ入り込み (**Fig.12B**)、混合比が 75 : 25 (長い分子 : 短い分子) となったところで短い分子と長い分子がほぼ過不足なく交互に積層した Smectic A 4 相が形成され

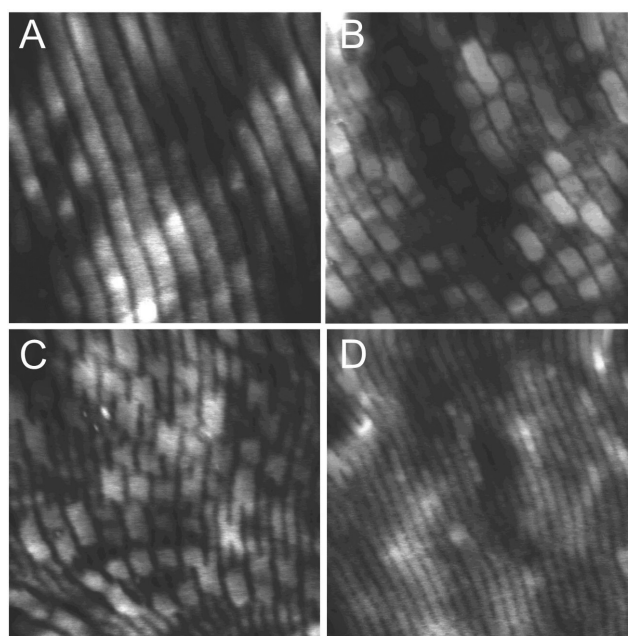


Fig.11 AFM topography images observed on the film surface of the binary mixtures (molecular weight ratio : 2.49) of long polymer (M_w : 134,000, M_w/M_n : 1.30) and short polymer (M_w : 53,000 and M_w/M_n : 1.17) at mixing ratios (long polymer / binary mixture) of 1.00 (A), 0.75 (B), 0.50 (C), and 0.33 (D). Scale = $1,000 \times 1,000 \text{ nm}^{53)}$.

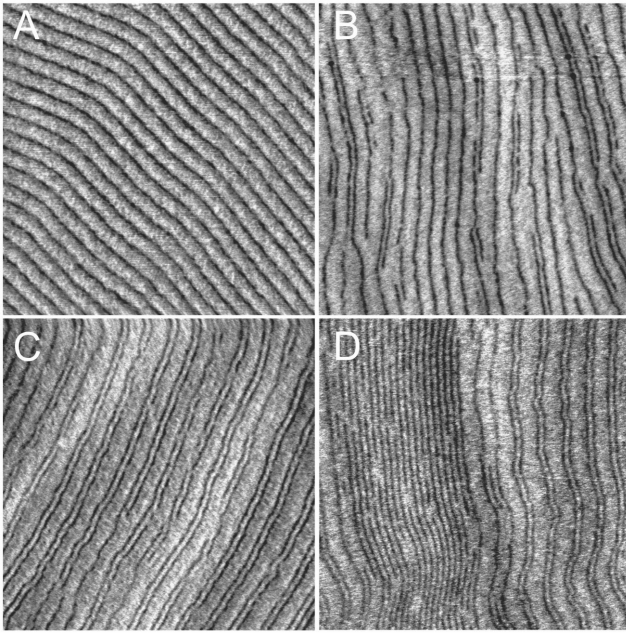


Fig.12 AFM phase images observed on the film surface of the binary mixtures (molecular weight ratio : 3.14) of long polymer (M_w : 181,000, M_w/M_n : 1.44) and short polymer (M_w : 57,600 and M_w/M_n : 1.16) at mixing ratios (long polymer / binary mixture) of 1.00 (A), 0.83 (B), 0.75 (C), and 0.50 (D). Scale=2,000×2,000 nm⁵⁹.

る (Fig.12C). さらに短い分子が増えると、ここでもネマチック相への転移を示した理論的予測と異なり、Smectic A 4 相はそのままに余った短い分子が相分離して単独でスメクチック相を形成する (Fig.12D). このスメクチック相はドメインの粒界を持つような相分離をするわけではなく、Smectic A 4 相のスメクチックレイヤーに沿ってどこまでも連なる帯状に観察された⁵⁶⁾.

理論的予測よりも現実の系のほうがスメクチック相が安定であるなど、異なる部分も細かく見ればあるが、実験結果は予想をはるかに上回る精度で理論的予測を再現している。密度の大きなサーモトロピック系であるにもかかわらず、引力が摂動として扱えない高密度では実験と乖離してしまう傾向のある剛体斥力系の理論的予測が、非常によく再現されることは驚きである。このほかにも、長さの異なる棒状分子の混合によるカラムナー相の安定化や⁵⁷⁾、長さが極端に異なる 2 成分混合系におけるマクロな相分離など⁴⁶⁾、棒状高分子を用いた同様の研究手法で実験的検証が可能な理論的予測が数多く存在することから、今後の展開に期待が持てる。

4. おわりに

これまで数多の有機化合物が合成されてその液晶性が調べられているが、そこには時折「同定」、「分類」という博物学的要素が入り込んでいる。そこには、有機化合物の構

造が多様でありすぎ、構造に特異的な挙動に目を奪われて、振る舞いの本質を見逃している側面もあるのかもしれない。液晶の科学には「分子論」という分野があって、簡略化されたモデルによって挙動の本質を見極めようとしているのは本稿でも紹介したとおりだが、それは現実の系とはあまりに乖離しすぎて(いるように感じられて)、互いへのフィードバックはほとんど行われていなかったのではないだろうか。単純な分子が相互作用し、その分子形状の異方性を系全体に伝播させて多彩な振る舞いを示す棒状高分子の研究は、まさにその「分子論」のパートナーとして互いを検証するのにつけてであり、なにより互いの研究が独善に陥るのを防いでくれる。

最近、この棒状高分子のスメクチック相がラビングしたポリイミド配向膜上でらせん型の分子形状に依存した方向に配向することがわかり⁵⁸⁾、長周期構造を基板上にモノドメイン配向した応用展開へも視界が開けてきた。

単純であるにもかかわらず非常に多彩な振る舞いを見せ、単純で振る舞いの起源がはっきりしていることが、逆に発見に新鮮な驚きを与えてくれる棒状高分子の液晶研究は、先行する理論的予測を追いかける形でまだまだ豊かで多彩な展開を見せてくれそうである。

謝 辞

本研究は、渡辺順次教授(東京工業大学)、藤木道也教授(奈良先端科学技術大学院大学)、八島栄次教授(名古屋大学)の協力と、科学研究費補助金の支援を得て行われたものであり、深謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) X. Wen, R.B. Meyer and D.L.D. Casper : *Phys.Rev. Lett.*, **63**, 2760 (1989)
- 2) Z. Dogic and S. Fraden : *Phys.Rev. Lett.*, **78**, 2417 (1997)
- 3) F.M. van der Kooji, K. Kassapidou and H.N.W. Lekkerkerker : *Nature*, **406**, 868 (2000)
- 4) F. Livolant and Y. Bouligand : *J. Phys.*, **47**, 1813 (1986)
- 5) T.E. Strzelecka, M.W. Davidson and R.L. Rill : *Nature*, **331**, 457 (1988)
- 6) L. Onsager : *N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)
- 7) P.J. Flory : *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **243**, 73 (1956)
- 8) M. Hosino, N. Nakano and H. Kimura : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 1709 (1979)
- 9) M. Hosino, N. Nakano and H. Kimura : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 741 (1982)
- 10) A. Stroobants, H.N. W. Lekkerkerker and D. Frenkel : *Phys. Rev. A*, **36**, 2929 (1987)
- 11) J.A.C. Veerman and D. Frenkel : *Phys. Rev. A*, **43**, 4334 (1991)
- 12) P. Bolhuis and D. Frenkel : *J. Chem. Phys.*, **106**, 666 (1997)

- 13) W.G. Miller, C.C. Wu, E.L. Wee, G.L. Santee, J.H. Rai and K.G. Goebel : *Pure Appl. Chem.*, **38**, 37 (1974)
- 14) S.M. Yu, V.P. Conticello, G. Zhang, C. Kayser, M.J. Fournier, T.L. Mason and D.A. Tirrell : *Nature*, **389**, 167 (1997)
- 15) S.-J. He, C. Lee, S.P. Gido, S.M. Yu and D.A. Tirrell : *Macromolecules*, **31**, 9387 (1998)
- 16) G. Zhang, M.J. Fournier, T.L. Mason and D.A. Tirrell : *Macromolecules*, **25**, 3610 (1992)
- 17) この Sm 相とはスメクチック A 相のことである。
- 18) K.K. Kobayashi : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**, 101 (1970)
- 19) W.L. McMillan : *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971)
- 20) この Col 相とは層構造を持たずに分子軸に直交する方向に二次元の結晶秩序を持つ構造である。
- 21) この「結晶相もしくはスメクチック B 相」とは分子軸方向、および分子軸に直交する方向に三次元の結晶秩序を持つ構造である。
- 22) M.A. Bates and D. Frenkel : *J. Chem. Phys.*, **109**, 6193 (1998)
- 23) 正規分布を仮定して計算した。
- 24) 青木圭子 : *液晶*, **5**, 143 (2001)
- 25) M. Fujiki : *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6017 (1994)
- 26) これらのポリシランは奈良先端科学技術大学院大学 藤木道也 教授が最初に合成したものであり、筆者は研究の全般に渡ってご指導をいただいた。
- 27) T. Natsume, L. Wu, T. Sato, K. Terao, A. Teramoto and M. Fujiki : *Macromolecules*, **34**, 7899 (2001)
- 28) Poly-2 では右巻き左巻きの主鎖らせん構造が動的に入れ替わっており、その持続長は 60 nm と報告されている。
- 29) J. Watanabe, H. Kamee and M. Fujiki : *Polym. J.*, **33**, 495 (2001)
- 30) Poly-1, poly-2 を用いてもまったく同様のデータが得られている³¹⁾。
- 31) K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzaki, M. Tokita, M. Fujiki and J. Watanabe : *Macromolecules*, **35**, 4556 (2002)
- 32) S. チェンドラセカール : *液晶の物理学*, 第 2 版, 5 章, 吉岡書店 (1995)
- 33) H. Oka, G. Suzaki, S. Edo, A. Suzuki, M. Tokita and J. Watanabe : *Macromolecules*, **41**, 7783 (2008)
- 34) 同様な層状構造は染色した超薄切片の TEM 観察によっても確認されている。
- 35) K. Okoshi, A. Saxena, M. Naito, G. Suzaki, M. Tokita, J. Watanabe and M. Fujiki : *Liq. Cryst.*, **31**, 279 (2004)
- 36) K. Okoshi, A. Saxena, M. Fujiki, G. Suzaki, J. Watanabe and M. Tokita : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **419**, 57 (2004)
- 37) poly-2 のスメクチック相を昇温すると、ネマチック相のシュリーレン組織が観察される。
- 38) この反射強度の落ち方は分子量が小さいほど大きいように見える。
- 39) 底心分子が二次元格子の中心にないことは消滅則から明らかとなった。
- 40) コレステリック相をネマチック相と読み替えたまったく同様な相図が、poly-2 においても明らかにされている。
- 41) ポリマー鎖を剛直な円筒と見立てたときの直径を見積もることは難しいが、孤立鎖の AFM 観察での高さから 15 Å 程度と見積もって計算した。
- 42) K. Okoshi, N. Sano, G. Suzaki, M. Tokita, J. Magoshi and J. Watanabe : *Jpn. J. App. Phys.*, **41**, L720 (2002)
- 43) H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka and E. Yashima : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 229 (2008)
- 44) K. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S.-i. Sakurai and E. Yashima : *Macromolecules*, **41**, 7752, (2008)
- 45) K. Okoshi, T. Hagihara, M. Fujiki and J. Watanabe : *Liq. Cryst.*, **37**, 1183 (2010)
- 46) T. Koda and H. Kimura : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 984 (1994)
- 47) S.M. Cui and Z.Y. Chen : *Phys. Rev. E*, **50**, 3747 (1994)
- 48) R.P. Sear and G. Jackson : *J. Chem. Phys.*, **102**, 2622 (1995)
- 49) R. van Roji and B. Mulder : *Phys. Rev. E*, **54**, 6430 (1996)
- 50) G. Cinacchi, L. Mederos and E. Velasco : *J. Chem. Phys.*, **121**, 3854 (2004)
- 51) S. Varga, E. Velasco, L. Mederos and F.J. Vesely : *Mol. Phys.*, **107**, 2481 (2009)
- 52) S. Varga and E. Velasco : *Macromolecules*, **43**, 3956 (2010)
- 53) ○●□■△などのプロットは、基準となる短い分子がそれぞれ異なる混合サンプルを表している。分子量分画の際に一つのサンプルとして得られる量はせいぜい 30~50 mg 程度であり、すべての混合サンプルに同一の短い分子を使うことは不可能であるため、分子量 11,000~15,000 程度のサンプルをいくつか選んで用い、それぞれ単独で観察されるレイヤースペーシングで混合サンプルのレイヤースペーシングを規格化している。
- 54) この混合比で観測される、面間隔がちょうど 2 倍の二つの反射は、Smectic A 2 相の形成により長い分子のスメクチックレイヤーの真ん中の電子密度が低くなるため、二次反射が観測されていると考えられる。
- 55) Poly-1 でも同様な構造が観察されている。
- 56) K. Okoshi and J. Watanabe : *Macromolecules*, **43**, 5177 (2010)
- 57) おそらく面間隔が装置の小角分解能を超えるために、Smectic A 4 相は小角 X 線散乱ではとらえられていない。
- 58) A. Stroobants : *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2388 (1992)
- 59) K. Okoshi, M. Fujiki and J. Watanabe : *Langmuir*, **28**, 4811 (2012)