

双連結ジャイロイド相の安定性の分子論的起源

液晶・高分子・ガラスなどに代表されるソフトマターが物性科学の対象として注目を集めている。ソフトマターの示す特徴の一つに、構成粒子よりもはるかに大きなスケールの構造形成がある。なかでも、双連結構造あるいは共連結構造と呼ばれる構造群は、複雑かつ美しい構造として有名である。最も広範に見られるジャイロイド相の基本構造を図1に示す。ジャイロイドは三重周期極小曲面の名前であり、ジャイロイド相は、ジャイロイド面で空間が二分され、それぞれに3分岐ジャングルジムを配した構造をとっている。ジャイロイド相はフォトニック結晶としての性質を持つことが理論的に予想されており、光学的応用への期待ももたれている。

このような極小曲面を含む複雑な構造の安定性は、構成粒子の大きさなどの個性を無視してしまう連続体理論により予想されており、また濃厚石鹸水のようなリオトロピック（濃度変化型）液晶においては、界面張力の自然な帰結として理解されている。スケールの大きい高分子の場合には、電子顕微鏡で「見る」こともできるが、高分子を構成するモノマーの大きさ（1 nm 程度）と単位格子の大きさ（ミクロンのオーダー）には何桁も違いがあるので、モノマーがどのように詰まっているかを明らかにするのは現実的でない。一方、ジャイロイド相は低分子液晶でもその存在が知られており、単位格子に 10^3 個程度の分子が存在するとはいえ、分子の長さと単位格子の大きさの比は2から3程度に過ぎない。このため、ジャイロイド相の安定性のミクロな起源の解明のために、分子配列の解明が強く望まれてきた。ところが、実験的に得られる回折ピークの数ばかりで少ないことや、分子運動が激しい等の理由により、分子の重心が平均として図1のジャイロイド面に位置するのか、ジャングルジムに位置するのかを決めるのがやっとであった。

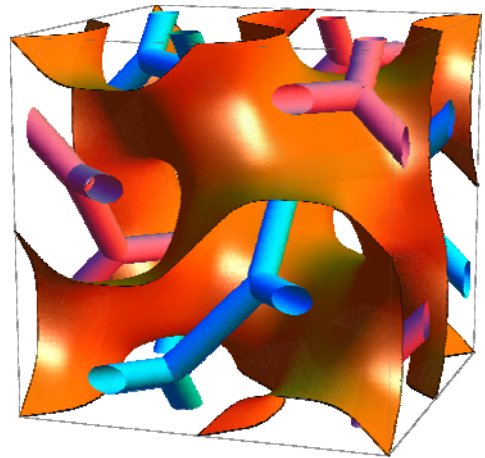


図1. ジャイロイド相の基本構造.

最近、筑波大学と岐阜大学のメンバーからなる共同研究グループは、分子内部の電子密度分布の詳細に注目すると単位格子内の密度分布から分子配列を復元できる可能性に着目し、BABH(n)と呼

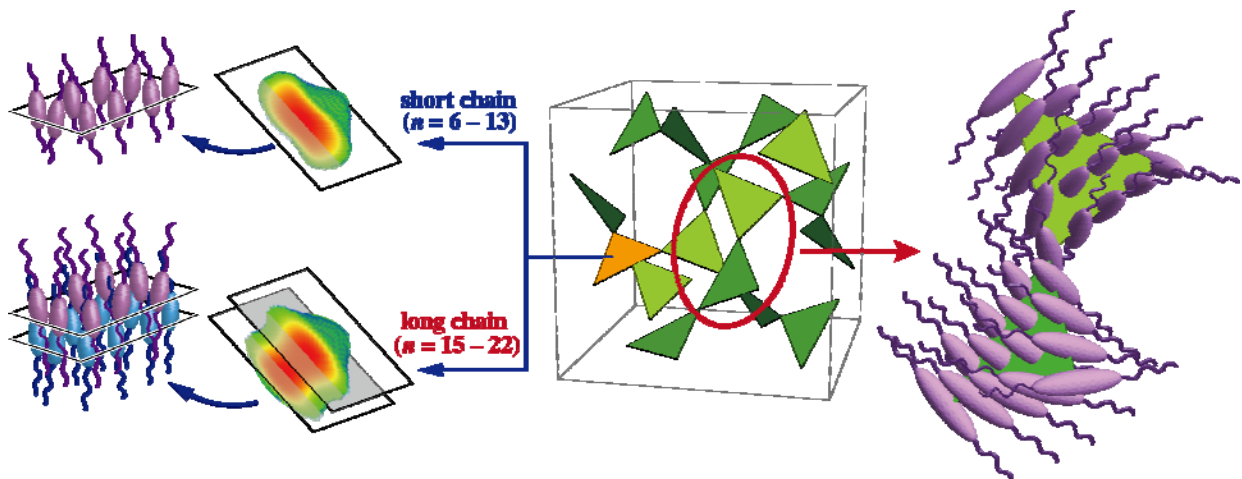


図2. 理想化された分子配列（右）とそのアルキル鎖長による違い（左）.

ばれる低分子液晶物質群の実験データを系統的かつ詳細に解析することによりジャイロイド相における分子配列を初めて明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2012 年 9 月号に掲載された。

BABH(n)分子を含め、ジャイロイド相を示す多くの低分子液晶は、図 2 に模式的に示すように、剛直なコアの両端に柔軟なアルキル鎖がついた分子構造をもつ。これまでの構造研究では、アルキル鎖とコアの異なる電子密度が作る X 線の散乱能のコントラストに注目して解析が行われていた。本研究では、BABH(n)分子のコアの中心に特に電子密度の高い領域があることが利用された。情報理論に基づく最大エントロピー法によって実験データを解析し電子密度を復元したところ、アルキル鎖の長い BABH(n)ではジャングルジムの周囲にコア長よりも短い間隔で分裂した電子密度の極大が見出され、この極大はジャングルジムの一辺に沿って一定の角度だけ回転した。このことから、図 2 のように分子配列が決定された。さらに、アルキル鎖の短い化合物では電子密度の極大に分裂が見られなかったことから、リエントラント挙動前後のジャイロイド相の凝集構造に差があることが結論された。連続体理論によれば、ジャイロイド相の安定性には 2 成分の割合について強い制限が予想されるため、長鎖化合物のジャイロイド相の安定性の起源は謎となっていた。本研究成果は、長鎖化合物における有効コア分率が 2 層構造 (図 2 左下) によって回復することを示しており、分子配列の情報が、ジャイロイド相のミクロな安定性の起源の解明にとって有効であることを示すものとなっている。今後の研究の展開が期待される。

原論文

[Molecular Mechanism Responsible for Reentrance to \$Ia3d\$ Gyroid Phase in Cubic Mesogen BABH\(\$n\$ \)](#)
[Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **81** \(2012\) 094601.](#)

情報提供：齋藤一弥（筑波大学数理物質系）

杳水祥一（岐阜大学工学部）