

令和元年6月12日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13867

研究課題名(和文)電子線で回転するソフトクリスタル：構造とメカニズム

研究課題名(英文)Soft-Crystal Motor Driven by Electron Beam Transmission

研究代表者

多辺 由佳 (Tabe, Yuka)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50357480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：プロペラ構造(カイラリティ)を持たない電荷移動型液晶(電荷を授受する2種分子からなる液晶)の薄膜に低エネルギー電子線を照射すると、液晶膜の小片が一方向に回転する。この回転機構を解明すべく、液晶の構造解析と回転挙動の詳細を調べた。放射光X線回折実験により、液晶を構成する2種分子が交互に配置して矢筈格子を形成することを初めて明らかにした。一方、回転の速さは電子線の強度および2分子間の移動電荷量に比例に近い依存性を示した。これらの結果、2種分子の交互配置と電子線透過がカイラリティを発現させ、さらに電子線が分子間の電荷移動バランスを崩したことがトルク発生につながったと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電荷移動を生じる2種分子を混合したとき、高秩序液晶相が発現することは以前から知られていたが、最も結晶に近いSmE相と呼ばれる液晶相において、2分子が交互に配置して矢筈格子を形成していることを明らかにした。この交互配置は、液晶で初めて見つかった構造である。さらに、この構造と線形流の組み合わせが自発的なカイラリティを生ぜしめることを示した。2種分子の配置によるプロペラ構造の発現、さらにこれを電子線照射で回す、という例はこれまでになく、新しいタイプの超分子モーターへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We investigated the electron-beam-driven rotation of the smectic-E (SmE) liquid crystal (LC) composed of binary mixtures of charge-transferred (CT) LC compounds. Our experiment revealed that the constituent plate-like achiral LC molecules are alternatively arranged to form a herringbone lattice in each smectic layer plane, which makes the SmE films chiral under the normally incident electron beam. The rotational speed of the SmE films is nearly linear to the amount of the transferred charge between the molecules and also to the electron beam intensity. The result suggests that the electron beam could perturb the force balance between the CT molecules, which then gives rise to the non-zero torque to cause the rotation. The system may be used for novel supramolecular motors.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：電子線による一方向回転 電荷移動液晶 自発的な対称性の破れ 超分子モーター

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2つの液晶化合物を混合すると通常は融点がるが、これとは逆に、混合によってそれぞれが単体でとる相よりも秩序の高い液晶相が発現する場合がある。2つの化合物が電子吸引性と、中性または弱い電子供与性を持つ場合に見られるもので、2分子間の適度な電荷移動が高秩序液晶相を安定化すると考えられている。電荷移動によって発現する混合物の高秩序液晶相を、誘起スメクチック(Sm)相と呼ぶ。誘起Sm相は四半世紀ほど前に盛んに研究されていたが、化合物の組み合わせと相との関係が報告されるにとどまり、構造や物性が深く調べられないまま、研究の表舞台から遠ざかっていた。そんな中で我々は、市販のシアノビフェニル液晶(4-n-octy-4-cyanobiphenyl 通称8CB)とアゾベンゼン誘導体(diazeno, bis(4-heptylphenyl) 通称7AB7)を1:1で混合したときに結晶に近い誘起SmE相が得られることに気づき、この試料の詳細な構造を電子線で調べられないかと考えた。通常、液晶などの柔らかい物質は電子線で破壊されてしまうので、電顕には不向きである。しかし、我々が誘起SmE相に着手した数年前、早稲田大学の島らが独自に低エネルギー電子顕微鏡を開発し、その高品質で低エネルギーの電子線を使えば、ソフトマターの観察が可能ではないかと期待されていた。そこで島らの開発した電顕で誘起SmE相の観察を行った結果、世界で初めて、生の液晶試料からの電子線回折パターンを高真空中で撮ることに成功した。得られた回折像はSmE相の構造から期待されたものと一致していたが、我々の予想もしなかったことに、回折像が定速(1分に1回転程度の速さ)で一方向回転するという奇妙な現象を見出した。用いた試料は、前述のとおり8CBと7AB7の混合物で、これらの分子はいずれも不斉炭素を持たず、また捻じれた形状もしていない。我々が偶然見つけた電子線による高秩序液晶の回転には、前例はもちろん類似の例もなかった。

2. 研究の目的

電子線照射によってSmE液晶の一方向回転が起きる機構を明らかにし、新しい超分子モーター設計に役立つ情報を提供することを目的とした。そのためのステップとして、次の2つの具体的な課題解明を挙げた。

(1) アキラルな分子で構成されるSmE相の鏡像対称性がなぜ破れるか

線形な流れで一方向回転するには、試料はカイラリティを持たねばならない。回転するSmE相を構成する2種分子はアキラルな低分子で、不斉炭素を持たず、捻じれた形状もしていない。にもかかわらず、系全体の鏡像対称性が破れる理由は何かを明らかにする。

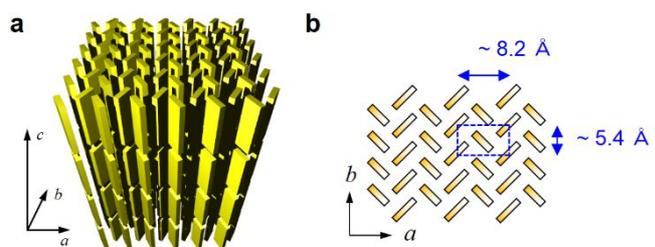
(2) 分子間相互作用(電荷移動)の役割は何か

研究開始時は、前述の8CBと7AB7を混合して得られるSmE相についてのみ、電子線による回転が確認されていた。この2つの分子は汎用の液晶化合物ではあるが、これらが特別な性質を持って回転を起こしている可能性もある。他の分子の組み合わせでも同様の現象が起きるのかを調べるにより、回転に必要な要素を洗い出すことができる。分子の形状や性質と回転速度にどのような相関があるかを調べ、分子間相互作用の強さや性質が、回転に果たす役割を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 薄膜状誘起SmE試料の放射光X線回折実験

SmE相の格子構造は、通常のX線回折実験や電子線回折からわかる。申請時において、予備実験で調べてあったSmE相の構造の模式図を図1に示す。かまぼこ板状をした分子が長軸方向に積み重なり、層面内では長方形の分子断面が矢筈状の格子を作っている。SmE相が単独分子で構成されている場合、この構造に対応する



(奇数00)(0奇数0)の回折ピークは消滅則によって観測されない。一方、

図1. SmE液晶相の模式図。板状の分子が長軸方向に積み重なっている。aは俯瞰図、bは上から見た図。

2つの異なる分子が面内で交互に配

置して同じ格子を作ると消滅則は成り立たなくなる。したがって消滅則の破れを確認できれば、誘起SmE相での2種分子の交互配置が証明できる。しかし、8CBと7AB7は全く同じ原子(炭素、窒素、水素のみ)でできており、大きさも同じで、X線散乱強度に差がない。したがって、これらが仮に交互配置していても(100)(010)といったピークは検出できないことになる。そこで、8CBのシアノ基を電子散乱強度の高いプロモ基に置換した7Br(4-Bromo-4'-heptyl-biphenyl)を7AB7と混合してSmE相を作製することとした。さらに汎用のX線回折装置では散乱強度が不足すると考えられるので、放射光X線による回折実験を行うこととした。これにより、2種分子の交互配置の是非を確かめる。

(2) 電荷移動量と回転速度の関係の定量実験

回転のために試料に求められる条件を調べるため、様々なアクセプター分子とドナー分子の組み合わせで誘起SmE試料を作製し、電子線透過時の回転速度を調べることにした。同じ組成の

試料でも、回転速度はサンプルごとにばらつくので、1つの組み合わせのSmE相に対して少なくとも50以上の薄膜を作製し、その平均速度をとることにした。これと並行して、各分子のHOMOとLUMOを計算し、電荷移動量を見積もり、回転速度との関係を定量評価した。

4. 研究成果

(1) 放射光X線回折実験による2種分子交互配置の検証
 温度20Kで分子数層の厚さを持つSmE薄膜を対象に放射光X線回折を調べたところ、まず室温時と同様のSmE相に対応するピークが得られた。格子定数は、 $a = 7.78 \text{ \AA}$, $b = 5.33 \text{ \AA}$, $c = 21.3 \text{ \AA}$ であった。室温時に比べ、a軸方向に7%程度縮んでいるが、結晶構造そのものは図1と同じである。注目すべきは図2に示すように、(100)ピークが検出されたことである。 $q \sim 0.76 \text{ \AA}^{-1}$ に小さいピークが現れており、前述の格子定数から、(100)に対応するものであることがわかる。他のメインピーク(例えばすぐ近くにある(002))と比較してピーク強度が小さい理由は、7Brと7AB7の電子散乱強度にあまり差がないことと、2つの分子が規則正しく交互配置している領域が狭いことによると考えられる。単結晶ドメインのサイズが小さいことは、液晶という性質上予想されていたことであり、相関長は分子数十~100個程度と見積もられる。この結果により、2つの分子が交互配置していることが実験的に証明された。

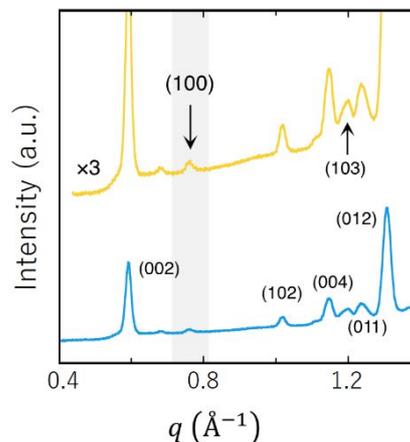


図2.7Br-7AB7の薄膜からの放射光X線回折。温度は20K。

(2) 電荷移動量と回転速度の関係

電子吸引性と供与性の化合物を数種類用意し、それらを組み合わせて1:1比で混合し、誘起SmE相を示すものを探索した。アクセプターとして、前述の8CB、7Brの他に4'-n-Octyloxy-4-biphenylcarbonitrile (8OCB), 4-hexyl-4-isothiocyanatobiphenyl (6CHS), 4'-pentyl-4-cyclohexylbenzotrile (5CH)を、ドナーとして7AB7の他に diazene,bis(4-heptylphenyl) (9AB9), 4-Butyl-N-(4-methoxybenzylidene)aniline (MBBA), p-[N-(p'-ethoxybenzylidene)amino]-butylbenzene (EBBA), 4-pentyl-4'-pentylbiphenyl (5B5)をそれぞれ用いた。全組み合わせの相系列を調べた結果、SmE相を示すものとして、8CB-7AB7, 8OCB-7AB7, 6CHS-7AB7, 5CH-9AB9, 8CB-EBBA, 6CHS-EBBA, 7Br-7AB7, 8CB-MBBA, 8CB-5B5の9通りを得た。得られた誘起SmE相で2~3分子層の薄膜を作製し、2keVの電子線を照射させて回折像の時間変化を調べた結果、全ての膜が定速回転を示した。回転方向は、同じ組成のSmE相でもサンプルによって違うので、1つの組み合わせごとに50以上の薄膜を作製し、実験を繰り返した。それらを平均した結果、いずれの組成でも、時計回りと反時計回りの回転がほぼ1:1の割合で観察された。アキラルな分子で構成されているSmE相では、カイラリティが偶然に生じることに対応している。

得られた回転速度の絶対値の平均は、明らかに化合物に依存性していた。単体のSmE相が回転しないことは、100枚以上の膜を作製して確認したので、回転速度を決める要素の一つは電荷移動量であろうと仮定した。電荷移動量を見積もるため、分子動力学計算で各ドナー分子のHOMOと各アクセプター分子のLUMOを求め、2つを組み合わせたときのエネルギー差Eを出した。誘起SmE相でのドナーとアクセプター間の電荷移動量はこのEに対し単調減少の関係にあると考えられる。2keVの電子線透過時の誘起SmE相の平均回転速度の絶対値を、その試料を構成する2分子のEに対してプロットしたものが、図3である。データのばらつきもあり、フィッティング関数を決めるのは難しいが、少なくとも言えるのは、回転の速さはEに対して単調減少、すなわち、電荷移動量に対して単調増加の関係にある、ということである。これは電荷移動が起きない単体のSmE相膜では回転が生じない、という事実とも一致する。図3は、2種分子間の電荷移動量が試料に発生するトルクに対し、線形にちかい寄与をしていることを明示している。回転速度の絶対値を決めるもう一つの要素は、電子線の強度である。試料の破壊を避けるため、電子線強度はある程度以上大きくすることができないが、1~5keVの範囲に限ると、回転速度の絶対値は電子線強度に対して線形に近い単調増加を示した。電子線が回転の駆動力であることを確認付ける結果である。

以上をまとめると、まず、不斉炭素も捻じれた形状も持たない2つの分子を混合したSmE液晶膜が

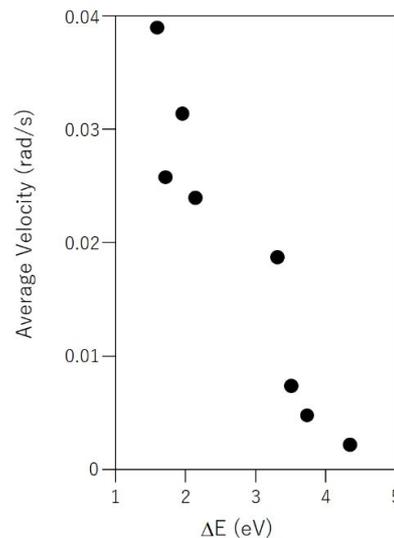


図3. ドナーとアクセプターのHOMOとLUMOのエネルギー差と回転速度の絶対値の関係。

カイラリティを持つ原因は、2分子が交互に配列した矢筈格子にある。交互配置した膜に対して垂直に電子線が透過すると、鏡映面が失われてカイラリティが発現する。これは研究申請時の我々が立てた仮説であり、本研究のX線構造解析の結果によってそれが裏付けられた。次に、電子線が透過する際に試料に生じるトルクは、分子間の電荷移動量に対して単調増加することがわかった。電子線が電荷移動に摂動を与え、力バランスがくずれることによってトルクが発生する、という回転メカニズムが示唆される結果である。この仮説が正しければ、液晶ではなく固体の電荷移動錯体でも同様のトルクが発生している可能性がある。液晶の柔軟性が、発生したトルクを試料の剛体回転という形で可視化したと考えると、回転摩擦や粘性を下げることによって、他の電荷移動化合物でも回転現象が見つかるかもしれない。

本研究の応用としては、超分子モーターを高秩序液晶で作ることが挙げられる。液晶に生じるトルクの大きさは、試料を構成する2分子間の電荷移動量と、透過させる電子線強度の両方により制御できる。またX線回折実験と電子線回転実験を合わせると、試料の単結晶性が低くても、局所的なカイラリティが全領域で和をとっても完全に打ち消されなければ、回転が生じている。もし単結晶領域のサイズが調整できれば、回転速度を桁違いに大きくでき、速度の可変範囲も広がる。本研究の結果と今後の展開は、新しい分子集合体モーターとしての電荷移動高秩序液晶の可能性を示唆する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

K. Nishiyama, S. Bono, Y. Maruyama, and Y. Tabe, “Direct Observation of Rigid-Body Rotation of Cholesteric Droplets Subjected to a Temperature Gradient”, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 063601 (2019).

DOI: 10.7566/JPSJ.88.063601

S. Takei, E. Matsui, and Y. Tabe, “Unusual Molecular Diffusion in an Induced SmA Phase Composed of Charge-Transferred Liquid Crystalline Mixtures”, J. Phys. Soc. Jpn. 88, 044602 (2019)

DOI:10.7566/JPSJ.88.044602

S. Bono, Y. Maruyama, and Y. Tabe, “Formation and dynamics of the aggregates of cholesteric double-twist cylinders”, Soft Matter, 48, 9798 - 9805 (2018).

DOI: 10.1039/C8SM01565A

S. Bono, S. Sato, and Y. Tabe, “Unidirectional rotation of cholesteric droplets driven by UV-light irradiation”, Soft Matter, 13, 6569-6575 (2017).

DOI: 10.1039/C7SM00982H

S. Sato, S. Bono, and Y. Tabe, “Unidirectional Heat Transport Driven by Rotating Cholesteric Droplets”, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 023601 (2017).

DOI: 10.7566/JPSJ.86.023601

S. Sugisawa, and Y. Tabe, “Induced smectic phases of stoichiometric liquid crystal mixtures”, Soft Matter, 12, 3103-3109 (2016).

DOI: 10.1039/C6SM00038J

〔学会発表〕(計 10 件)

多辺由佳, “Rigid-body Rotations of Chiral and Achiral Liquid Crystalline Droplets Driven by Linear Fluxes”, Soft Matter Physics: from the perspective of the essential heterogeneity, Kyushu University, Fukuoka, Japan, December 10-12 (2018) 招待講演

多辺由佳, “A thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals”, 13th International Meeting on Thermodiffusion, Imperial College London, London, U.K. September 11-14 (2018) 招待講演

黒田慎二, 多辺由佳, “Photo-induced Response of the Induced Smectic Phase”, 27th International liquid crystal conference, Kyoto, July 22-27 (2018)

竹井翔洋, 多辺由佳, “Unusual Viscoelastic Properties of Induced Smectic Bubbles”, 27th International liquid crystal conference, Kyoto, July 22-27 (2018)

竹井翔洋, 多辺由佳, 飯野裕明, 半那純一 “誘起高秩序液晶相におけるキャリア輸送特性評価”, 日本液晶学会討論会, 2017年9月6-8日

多辺由佳, “Unidirectional Rotation of an Achiral Soft Crystal Driven by Low-energy Electron-beam”, Chirality 2017: ISCD-29, Waseda University, 9-12 July (2017) 招待講演

多辺由佳, “Rotation of Nonchiral Soft Crystal by Electron Beam Irradiation”, The 7th Toyota RikenWorkshop, CHIRALITY IN SOFT MATTER, Nov. 22-24 (2017) 招待講演

多辺由佳 “Flow-driven rotations of achiral 2D crystals and chiral nematic droplets embedded in liquid films”, 26th International Liquid Crystal Conference, Kent, U.S.A. July 31-Aug 5 (2016) 招待講演

杉澤進也, 多辺由佳, “Rotation of Soft Crystal by Electron-Beam Irradiation”, 26th International Liquid Crystal Conference, Kent, U.S.A. July 31-Aug 5 (2016)

多辺由佳, “Rotating SmE films under electron beam irradiation”, 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto, July 5-7 (2016) 招待講演

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/tabe/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：坊野 慎治

ローマ字氏名：Shinji Bono

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：理工学術院

職名：助教

研究者番号(8桁)：60778356

研究分担者氏名：杉澤 進也

ローマ字氏名：Shin-ya Sugisawa

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：理工学術院

職名：助手

研究者番号(8桁)：90732743

(2)研究協力者 無し

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。