

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題	アキラル・バナナ型分子におけるキラル液晶の自発創生
著者	姜 聲 敏, 渡 辺 順 次
出典	液晶 : 日本液晶学会誌, Vol. 21, No. 2, pp. 113-121
発行日	2017, 4

# アキラル・バナナ型分子におけるキラル液晶の自発創生

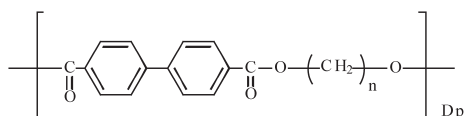
姜 聲 敏\*<sup>1</sup>, 渡 辺 順 次\*<sup>2</sup>

バナナ型分子がアキラル系として初めて強誘電（反強誘電）スメクチック液晶を形成することを、筆者らが世界に先駆け見いだした。発見に至る経過は長かったが、たどり着いた発想は単純で、バナナ分子はそのベント軸を同一方向に向けて充填しようとするため、スメクチック層に平行な方向に自発分極が発生するというのである。ただこのバナナ型液晶、強誘電だけにはとどまらなかった。その後次々とベント形状に由来した興味深い現象、キラリティの自発的発生、さまざまな散逸構造、二軸性など、が見つけれ、研究は国内外に広く展開していった。このことは、1996年の最初の論文<sup>1)</sup>のサイテーション・インデックスが1100に及ぶことからもうかがえる。本稿ではそのうちの一つであるキラリティに関して解説する。

キーワード：バナナ型分子、ベント形状、強誘電液晶、キラリティの自発創生、キラル液晶

## 1. プロローグ

バナナ型分子へのアプローチは、ビフェニル・メソゲンがアルキル鎖で連結された主鎖型液晶高分子



のスメクチック液晶構造に関する一連の研究、特にアルキル連結鎖の炭素数nの偶奇によって変動するスメクチック液晶の構造・物性（偶奇効果）の研究<sup>2-5)</sup>、に端を発した。その偶奇効果による構造発現の特徴を簡単に要約すると、いずれの系も、高分子の平均軸はスメクチック層に垂直であるが、

- ① nが偶数の系はSmAを形成し、ここではメソゲンは相互に平行であり、またそれらは高分子軸とも平行になるような鎖状形態が好まれる (Fig. 1(a)).
- ② nが奇数の系はSmCA（当時初めて提唱された新規液晶）を形成し、隣接層のメソゲンは相互に逆方位に約60°傾き、またそれらは高分子軸に対して約30°傾いた鎖状形態を持つ (Fig. 1(b)).

この偶奇効果の解明が終わったちょうどそのおり、キ

ラルSmC強誘電液晶の研究が華やかな時期を迎えていた。1990年代のことで、ディスプレイとしての速い応答速度、双安定性が着目され、また医薬、農薬用のキラル化合物が利用できるという魅力も加わり、にわかには研究が活気づいていた。

キラルSmC液晶の強誘電特性はMeyer<sup>6)</sup>により発見された。単斜晶に属するSmC相の2回軸を極性軸にするには垂直な鏡面对称をなくせばよく、そのためには分子をキラルにすることであると論じ、強誘電液晶を予言、創生してきた。キラル導入は対称要素を減じる常套手段であるが、なんとも明快な手法であった。

渡辺らは、キラルSmCの活発な開発研究のこの最中、“強誘電相の創生にはキラルの導入は特に必要ない、系の対称性を下げるべく高分子効果を利用すればよい”と提案した<sup>7,8)</sup>。具体的には、メソゲン基を共通にしてmとnの長さの異なる2種の奇数系アルキル鎖を交互に導入した交互共重合体で、それぞれの屈曲鎖を相互に偏析させてスメクチック相を形成させれば済む。その時、メソゲンが隣接層間で交互に傾いた（ベント配向した）Fig. 2(a)のような2重

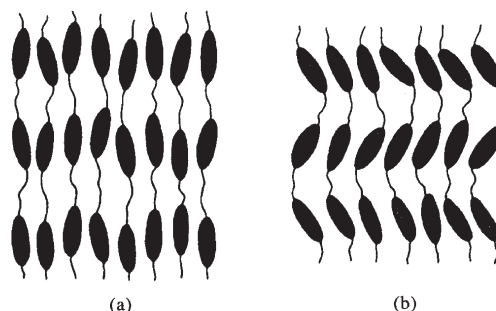
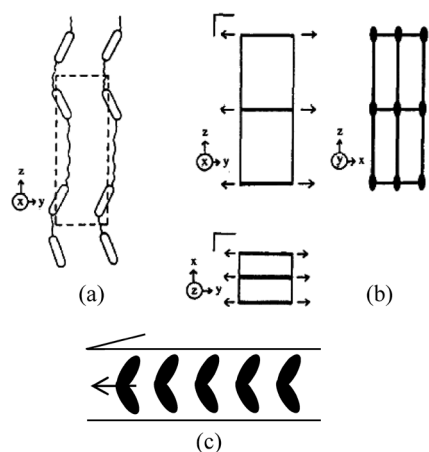


Fig. 1 Layered structures of smectic phases of (a) BB-n (even) and (b) BB-n (odd).

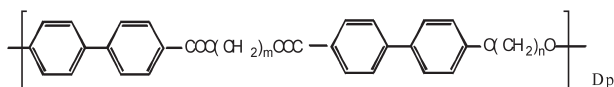
\*<sup>1</sup> Sungmin KANG  
東京工業大学物質理工学院・助教  
東京都目黒区大岡山2-12-1 (〒152-8552)  
E-mail: skang@polymer.titech.ac.jp

\*<sup>2</sup> Junji WATANABE  
東京工業大学物質理工学院・名誉教授・JST連携研究主席研究員  
東京都目黒区大岡山2-12-1 (〒152-8552)  
E-mail: jwatanab@polymer.titech.ac.jp  
受理：2017.2.10



**Fig. 2** (a) Illustration of bilayer smectic structure which may be formed from the main chain polymers in which two mesogenic biphenyl moieties and two odd-numbered aliphatic chains are sequenced in a regularly alternate fashion. Its space group (b) is analogous to the crystallographic  $C_{2v}$ . There are two fold axes along the y-axis and mirror planes perpendicular to the x- and z-axes. Since there is no mirror plane perpendicular to the two fold axes, spontaneous polarization can be expected to arise along the y-axis, i.e. in a tilted molecular direction in a layer. The same packing symmetry of  $C_{2v}$  can be expected for the smectic liquid crystal formed from banana molecules as in (c).

層構造となり、メソゲンのチルト方位の2回軸を分極軸とした $C_{2v}$ 対称性の強誘電相 (Fig. 2(b)) が得られる。すつきりした提案であったが、残念なことに下記の交互共重合体



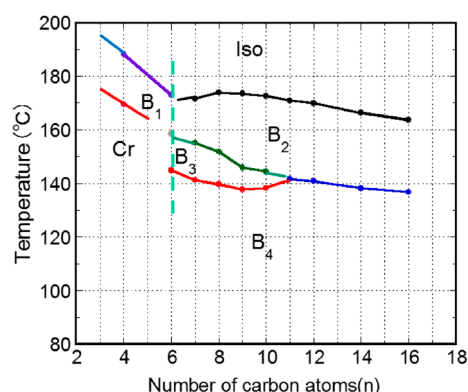
で検討した結果<sup>7,8)</sup>、その発見までには至らなかった。ただ、バナナ型分子系で現れる“強誘電相からの散逸B1相”を見つけてきており、アプローチとしては適切であったと確信している。強誘電相を得るにはさらに強く偏析を促す必要があったが、連結鎖炭素数mとn(ともに奇数)に大きな差を持たせるための組み合わせには限界があった。

同じアイデアを基盤に次に目指したのが、二つのメソゲン基を奇数系アルキル鎖で連結した二量体化合物<sup>9-14)</sup>であり、そして対称性に関する確固とした信念で、バナナ型分子へと研究が移行していったのは自然の流れであった。

## 2. そしてバナナ型分子へ

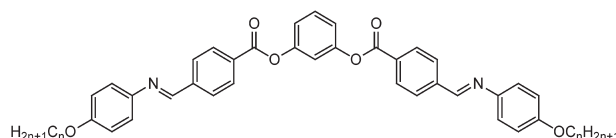
高分子や二量体の奇数連結鎖で生み出されたメソゲンのベント配向は、直接メソゲンをベントコア(メタ体の芳香族環)でつないでしまえば達成できる。それにしても、バナナ型メソゲンとは奇抜であり単にそれだけの理由でも魅力的であった<sup>15,16)</sup>。

バナナ型分子がスメクチック相を作れば、各層で極性(自発分極)が発生する。話は単純で、房状に実ったバナナのように充填密度を上げるべくベント方位を同じ方向に向けて充填( $C_{2v}$ 充填)すれば、ベント方位が極性軸となる (Fig. 2(c))。このようにして下記化合物 (P-n-O-PIMB:



**Fig. 3** Phase transition behavior in P-n-O-PIMB with n=4, 6-12, 14, 16.

nはアルキル炭素数)



において、最高温度域に存在するスメクチックB2相で強誘電(反強誘電)応答を確認することができた<sup>1,17-21)</sup>。冒頭で述べたバナナ型分子の強誘電液晶に関する第一報目が、1996年このようにして公表された<sup>1)</sup>。

## 3. バナナ型分子の典型的な相挙動

“強誘電特性が確認できたから、もう終わり”とそう簡単には片付けられないのが、このバナナ型分子のおもしろいところである。系がアキラルであるにもかかわらず液晶がキラル構造を自発的に形成する! というとんでもない事実が判明したからである。

このキラリテイの議論、その後多くの種のバナナ分子系で行われてきているが、エッセンスのほとんどは上述したP-n-O-PIMB分子系(最初に研究されたためクラシックバナナとも呼ばれる)に凝縮されている<sup>1,17-21)</sup>。Fig. 3にP-n-O-PIMBの相挙動のn依存性を示す。B1~4相(Bはバナナの意味でいずれも層構造を有する)が含まれ、このうち流動特性を示す液晶はB1とB2であり、B2が上述した強誘電(反強誘電)相である。一方B3とB4は流動性のない固体相である。

## 4. B4相のキラリテイ

アキラル分子からキラリテイを持つ構造が出現する! このことを最初に予感させたのは最低温部に位置するB4相である。

このB4、最低温度域にいるから本来結晶であるべきだが、透明かつ美しいブルー色を示し、一見して結晶とはほど遠い<sup>17-24)</sup>。特筆すべきは複屈折性が弱いことで、クロスニコル下ではほとんど光を通さない(そのためダーク・ブルー相と呼ばれたりもした)。Fig. 3に示すように、テイル長n=11以上のP-n-O-PIMBでは冷却時B4はB2から直接相転移するが、n=7~10では結晶と思えるB3を経由して

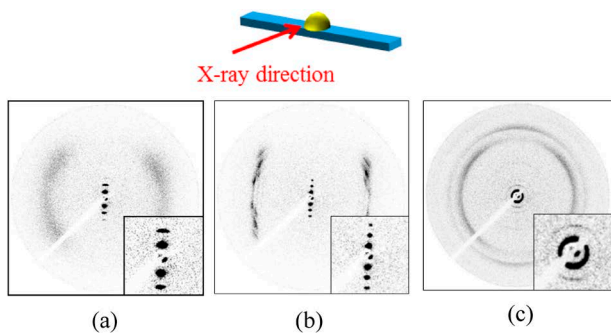


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the homeotropically aligned P-8-O-PIMB by an irradiation of incident beam parallel to layers: (a) B2, (b) B3 and (c) B4 phases (insets: enlarged view of small angle region).

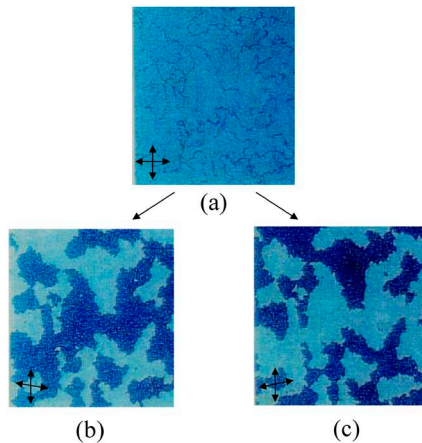


Fig. 5 (a) Undefined optical microscopic texture observed in B4 phase. By a rotation of analyzer from the cross-polarization position, however, two different domains with opposite sign of optical rotation can be recognized by (b) clockwise rotation and (c) counterclockwise rotation. The rotation angle is 5 degrees.

出現する。後者の結晶からの相転移はB4相がいかに異常な散逸相であるかを物語る。

散逸現象はX線回折パターン (Fig. 4) からも見られる。配向処理したB2, B3を経由してB4へ冷却すると、配向が消え、同時に小角域のシャープな層反射を維持したまま多くの広角反射は消えたり散漫になったりする<sup>23)</sup>。これらの現象は、層周期を維持したまま層に沿った方向の持続長が短くなっていることを意味する。

B4に関して最も興味深いことは、ブルー色に対応してCD (円偏光二色性) が観測されることである<sup>22-24)</sup>。観測場所により符号は正にも負にもなるが、位置合わせがうまくいけば350~400 nm付近に大きなCDを示す (後程与える Fig. 8(c)を参照)。またそれに合わせるように、キラルドメインが偏光顕微鏡でも直接観測できる。代表的な写真を Fig. 5に示す。直交ニコル下では全体に暗いだけだが、偏光子の一方を回転すると適度な大きさの明暗のドメインが観測されるようになる。また、逆方向へ回転すると、ドメインの明暗が反転する<sup>22-24)</sup>。これは、旋光性 (OR) が異なる二つのキラルドメインが存在することを示す<sup>\*3,25)</sup>。

\*3 複屈折性がないか、あるいは非常に弱い時に、旋光性を確認するには有効な手段である。

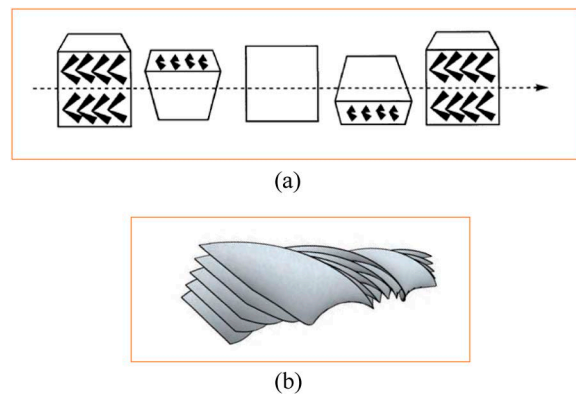


Fig. 6 (a) TGB-like helical structure and (b) nano-filament helical structure proposed for B4.

アキラルな分子系であるから両ドメインの存在確率は巨視的には1:1であり、場所を変えて測定回数を重ねれば平均強度はゼロとなる<sup>22-24)</sup>。またドメイン分率が著しく異なる部分にビームを集中させて測定すれば、円偏光 (CD) と旋光性 (OR) も合わせて観測できる<sup>22)</sup>。

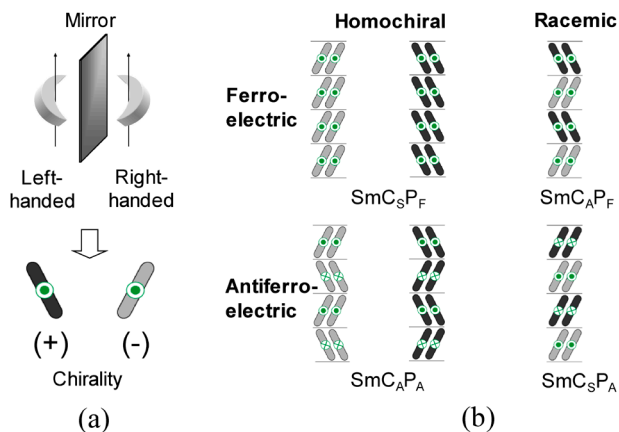
まとめれば、B4相はブルーで、透明で、複屈折性を持たず、巨視的に無配向で、OR, CDを示す。アキラルな系にもかかわらず、らせんを想起せずにはいられない。このようにして、ツイスト・グレイン・バウンダリー (TGB) 相と類似ならせん構造<sup>23)</sup> やリボン状振れ (Helical nano filament) 構造<sup>26)</sup> (Fig. 6) などが提案されてきた。透明、低複屈折性、無配向の特徴は、TGBモデルで説明すれば、分割されたドメインが波長のサイズよりも著しく小さいためである。

## 5. B2相のキラリテイ

“強誘電B2相にもキラリテイが!<sup>19,27)</sup>” 液晶とキラリテイという視点からすれば、こちらの方が本題である。

実はこのB2相、発見の当初からなんとも奇怪で、ある時は強誘電、またある時は反強誘電になったりする。光学組織も多様で不均一で、したがってとりとめのないポリドメインを呈する。“この複雑さは分子軸が層に対してチルトしているために生じる” という結論に達する<sup>27)</sup> には、しばらく時間を要した。実際X線観測から見積もられるB2の層周期長はB4のそれよりはるかに短く、計算では約30°近いチルト角となるし、この値は、等方相から出現するB2の球晶において消光位が電場によって変化する現象を通して得られる値に一致する。またこれは裏返せば、B4相では分子軸は層に対してチルトしていないとも言える。

“ベント分子の分子軸が層に対してチルトするとキラリテイが生じる、すなわち極性に加えてキラリテイが自発的に生成する” というLinkら<sup>27)</sup> によるこの報告もまた衝撃的であった。極性軸 (分子のベント方位軸) の周りの回転で層に対して分子をチルトさせれば、右と左にチルトした二つの層は並進や回転操作で同化させることはできないが、層に垂直な鏡面では同化させることができる (Fig. 7

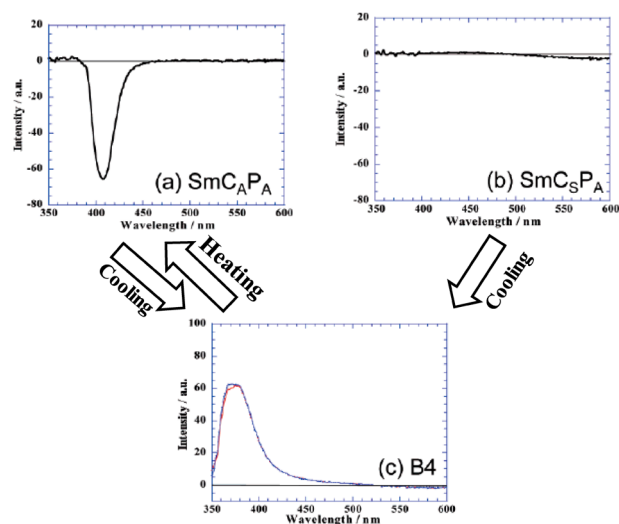


**Fig. 7** (a) Illustration of layer chirality induced by molecular tilting of banana-shaped liquid crystal molecule. (b) Layer structures constructed by different molecular orientations of banana-shaped molecule: two homochiral layer structures of (+)- and (-)-chiralities (left) and racemic layer structures with alternate stacking of (+)-chiral and (-)-chiral layers (right). In each, the interlayer polar correlation specifies ferro- (up) and antiferro- (down) electric structures (down).

(a)参照). 言い換えればこれら二つの層は右手と左手の鏡面関係になり(+)と(-)のキラリティ(レイヤー・キラリティ)を持つ. このレイヤー・キラリティを極性とカップリングさせると多種のスメクチック液晶構造が存在することになる. それぞれ(+)あるいは(-)キラリティの層のみが積層した2種のホモキラル相, そしてこれら2種の層が交互に積み重なったラセミック相である. またそれぞれに対して自発分極軸(ベント方位)が同じ方向を向いた強誘電, 隣接層間で反対方向を向いた反強誘電の2種の積み重なり方があり, 結局6種のスメクチック層構造が存在する(Fig. 7(b)). このような多種の構造の出現は, 同種, 異種間の層の積み重なりエネルギー差があまり大きくないことを意味するもので, 全く乱雑に積み重なったものも含めれば, 積層の仕方は数知れず存在する. 層状不整の“悪魔の階段”<sup>28,29)</sup>を見るように, B2相で光学組織が均一にならない理由は, これら多種の類似相が入り混じっていたためである.

P-12-O-PIMB分子ではホモキラルSmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>(アンチクリニック, アンチフェロ)とラセミックSmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>(シンクリニック, アンチフェロ)の二つのB2相が作り分けられてきている(Fig. 7(b)参照)<sup>30,31)</sup>. ホモキラルSmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>は最も安定な相構造であり, 単純に等方液体から冷却することで支配的に作り出せる. 一方, ラセミックSmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>は矩形波電圧を印加しながら等方相から冷却すると現れる.

Fig. 8(a)とFig. 8(b)に両者のCDスペクトルを比較してある<sup>32)</sup>. なお, アキラル系では(+)と(-)キラルの相対量は基本的には同一であるから, ここではキラル相対量をアンバランスにするためキラル・ドーパントを10%導入している. また試料は相応の厚みを必要とするため測定波長域を350nm以上に限定しているが, ホモキラルSmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>で



**Fig. 8** CD spectra observed in P-12-O-PIMB containing 10 wt% of chiral P-8-O-PIMB6\*: (a) homochiral SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> and (b) racemic SmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub> of B2 phase, and (c) B4 phase. Homochiral SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> shows the clear negative CD peak while racemic SmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub> no CD peak. When the racemic SmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub> was initially prepared from isotropic melt and then cooled to the B4 phase, the positive CD peak appeared around 380 nm as in (c). On heating back to the B2 zone, the strong negative CD peak characteristic of the homochiral SmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub> structure is detected. Hereafter, the spectra (a) and (c) are altered upon temperature cycling between B2 and B4.

は410 nm付近にCDピークが見られる. これはレイヤー・キラリティによって発色団の吸収位置に誘起されたCDであると言える. 一方, ラセミックSmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>には全くピークは見られず, レイヤー・キラリティがラセミック混合によりキャンセルされていることがわかる.

## 6. B4相とB2相のキラリティの相関

ここで興味あることは, 両者のキラリティ, すなわちB4における層のらせんねじれそしてB2のチルチングによるレイヤー・キラリティ, には強い相関が見られることである<sup>32)</sup>. Fig. 8のCDスペクトル観測を通してその相関を説明しよう. わかりやすいプロセスとして, まず等方相からラセミックSmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>構造のB2相を準備し, B4相へ降温する. 上述したようにB2のラセミックSmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub>ではCDピークは観測されない(Fig. 8(b))にもかかわらず, B4相に相転移すると正のCDピーク(Fig. 8(c))が観測されるようになる. すなわちこの場合, 有意なキラルドメインはB4相で初めて出現したことになる. 一方, このキラルB4を再度B2温度域まで昇温すると, 強い負のCDスペクトルを示すホモキラルSmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>に変わる(Fig. 8(a)). この後のB2-B4間の昇降温では, Fig. 8(a)とFig. 8(c)の同じスペクトルが繰り返し観測される. 特に後者の可逆性はおもしろく, 両者でCDの符号が反転するということに加え, 両者のキラリティが相互に保存されていることを示す. 実際この保存現象は偏光顕微鏡でも観測され, B4のキラルドメイン(Fig. 5参照)の形状はB2への昇・降温を繰り返し

でもほとんど変わることはない。一方、単純なカラミチック・ネマチック液晶、あるいはSmC液晶からB4へ相転移する場合、キラルドメインは保存されず、形と大きさは随時変化する<sup>33)</sup>。

これらの事実は、B2とB4は異なる構造基盤のキラリティを持っているが、両者のキラリティをつなぐ何かがあるということを示す。

## 7. キラリティの起源についての考察

### 7.1 B2相のキラリティの起源

物理屋であれば“B2相のレイヤー・キラリティは分子のチルティングによる”と言って終りだが、化学屋はその先のをぞいてみたくなる。“なぜB2相でバナナ分子はチルトしなければならないのか？”と。

キラリティをつなぐキーはねじれコンフォメーションではないのか？ 実際、孤立分子に対してコンフォメーションエネルギーを計算すると、ベントコアの両サイドのエステル結合部にねじれ（一つは60°、もう一つは120°）が存在し、Fig. 9(a)に示すように、右（60°）と左（120°）、あるいは左と右というふうに逆方位にねじれたプロペラタイプのねじれ形態が最も安定である<sup>34)</sup>。ただこれら右と左のねじれ形態のエネルギー障壁はそんなには大きくなく、せいぜい数百カロリーである。したがって、液晶のように比較的自由的な運動が許される場では、常識として時間平均的にねじれのキラリティは塗りつぶされてしまうはずである。

ところが<sup>13</sup>C-NMRによる測定結果では、Fig. 9(b)に示すようにB2, B4ともにカルボニルカーボンのケミカルシフトはみごとに二つにスプリットする<sup>19,35),\*4)</sup>。二つのシグナルの存在は、液晶場でエステル結合に二つの異なる形態が存在すること、すなわちセントラル・ベンゼンコアとサイドウイングをつなぐ二つのエステルが等価な関係にないことを示し、上述したプロペラタイプのねじれ形態があると結論される。このことはまた、FTIRによる観測からも裏付けられている<sup>39)</sup>。つまり彼らは密に充填する方法として一方のセンスのねじれ形態の分子だけで集まり、B2の各層に(+)キラリティあるいは(-)キラリティを付与する。そしてねじれ形態のセンスに相応した右あるいは左方位へのチルトを発生させる。なぜチルトするのかという疑問はまだ残るが、この相関が非常に強ければ分子は層内でねじれ形態を変えたくともチルト方位も同時に変える必要があり、キラリティを相互に変換するには孤立鎖のそれよりも非常に高いエネルギー障壁を越えなければならなくなってしまう。すなわちひとたび層が形成されればキラリティは保存されるということになる。

“ねじれ形態がキラリティを生み出す”ということを傍証する Thisayuktaら<sup>40)</sup>によるおもしろい結果がある。ア

\*4 Ref. 35のNMRの結果に強く異議を唱える論文<sup>36)</sup>、賛同する論文<sup>37,38)</sup>が報告されているので参考に挙げる。

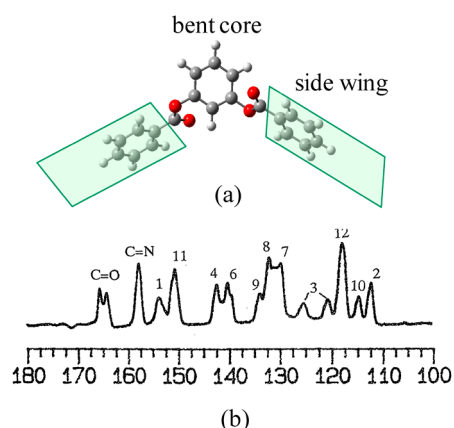


Fig. 9 (a) Propeller-type of molecular conformation suggested by (b) <sup>13</sup>C NMR spectral data for B2 phase of P-14-O-PIMB.

キラル・バナナ分子を、キラル化合物のキラル・ネマチック液晶に混ぜた時に見られる現象である。一般にアキラル分子を混ぜればねじれ力が低下し、らせんピッチは増大する。しかし結果は逆で、アキラル・バナナ分子を混ぜた場合ねじれ力は増大してしまった<sup>40)</sup>。これはあたかもバナナ分子がねじれ力の強いキラル分子として振舞っていることを示唆するものである。もちろんここではスメクチック場で議論したレイヤー・キラリティは含まれず、したがってキラリティは個々の分子に帰せられる。おそらく一軸異方相の場に快く収まるべく、より平面性の高いプロペラねじれ形態をとり、そのねじれセンスの分布がキラル・ネマチック相のキラルな場の影響を受けて偏るため全体のキラリティが増幅されたものと考えられる。

### 7.2 B4相のキラリティの起源

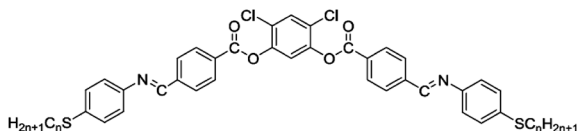
では、最低温のB4のキラリティの起源はどう考えればいいのか？ 層周期長から推察されるように、B4では分子は層に対して垂直に立っている<sup>19,20,22,41)</sup>。すなわち、B2におけるような分子のチルティングによるレイヤー・キラリティは存在しないはずである。それにも拘わらずらせんねじれを誘起し、かつそのキラリティはB2のレイヤー・キラリティと強く相関し、互いにキラルドメインを保存し合っている。では、両者を結び付けるキラリティの起源は？ と問えば、分子、すなわちコンフォメーション・キラリティという答えしか見当たらない。すなわちB4ではチルティングはなくなるが、B2相で生成した各層の分子のコンフォメーション・キラリティは保存されているというモデルである。確かに<sup>13</sup>C-NMRの結果は<sup>19,35),\*4)</sup>、B2相同様、B4においてもキラルコンフォメーションが維持されていることを示している。

## 8. キラルSmC相で見られるc-ダイレクターのねじれ現象は？

ここで不思議に思うことがある。層内で分子が液体的にチルト充填しているホモキラルB2相では、なぜ通常のキ

ラルSmC相のようにc-ダイレクター（チルト分子の層面への投影ベクトル）にらせんが誘起されないのだろうか？注意深く観測しているのだかららせんを見逃しているとは思えないし、またこのことに関する報告例は不思議なほど見当たらない。らせんねじれを誘起すると、元の層構造と本質的に変わってしまうからか？あるいは、ねじれるべきダイレクターがないのであろうか？

ここで、関連する実験結果を与える化合物を紹介する。ジクロロベンゼンをベントコアとした下記のベント分子である<sup>42,43</sup>。



この分子系ではベント角が少し広がるため<sup>44</sup>，カラミチック・ネマチック液晶あるいはSmA液晶に加えて，ベント分子特有の反強誘電SmAP<sub>A</sub>液晶を形成する<sup>42,43</sup>。SmAP<sub>A</sub>は二軸性のSmAでn-ダイレクターに垂直方位が極性軸となつて，反強誘電スイッチングする<sup>14,45-50</sup>。もちろんこの液晶では分子軸はチルトしていないため，レイヤー・キラリティは存在しない。このSmAP<sub>A</sub>にキラル・ドーパントを導入すると，通常のSmC相に見られるようにn-ダイレクターに垂直なダイレクターにらせんが誘起される<sup>43</sup>。予想したとおりであるが，では一体，SmC<sub>A</sub>PAはSmAP<sub>A</sub>とどこが本質的に異なるのであろうか。SmC<sub>A</sub>PA相が単純なC<sub>2v</sub>対称性のチルト相（単斜相）ではなく，C<sub>1</sub>対称性のトリクリニック相的な性質<sup>51-53</sup>を持つということであればこの疑問に答えられそうに思えるが，解決には時間を要する。

## 9. アキラル・ネマチック場でのらせん構造

近年，ツイスト（twist）-ベンド（bend）ネマチック相（N<sub>TB</sub>）と呼ばれる，新しい秩序を有する液晶相がトピックスになってきている<sup>54-59</sup>。主な特徴は，①アキラルな分子からなり，②層秩序を持たないネマチック相の一種で，③SmCに類したらせん状（heliconical）構造を有することである。このようなネマチック相の存在は，Meyerによって理論予想されていたが<sup>60</sup>，バナナ型液晶分子（小さなベント弾性定数）の出現に伴って広く議論されるようになった。その先駆けはDozov<sup>61</sup>とMemmer<sup>62</sup>による報告であり，バナナ型分子のような屈曲分子系の液晶配向場においては，局所的ベンド湾曲がツイストおよびベンドダイレクター分布を安定化させ，分子がらせん状に配列し得ることを示した（Fig. 10）。

一方実験的証左は，アキラル二量体化合物のCB7CB（シアノビフェニル・メソゲンを連結するスペーサーの炭素数が7（奇数）であるためベント形状を有する<sup>9-14</sup>）ではじめて報告された<sup>55,56</sup>。その後解析が進み，自発的キラリティが見られ<sup>63,64</sup>，スメクチック相特有のファン・シェイブ光学組織を示すにもかかわらず<sup>65-67</sup>層構造由来のX線反

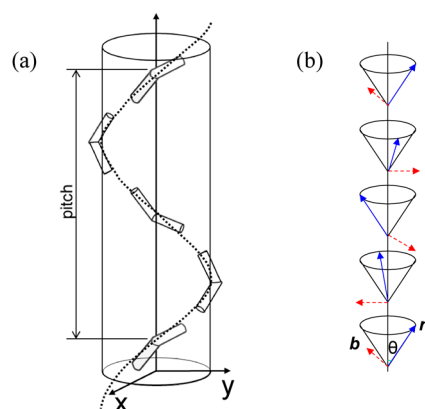
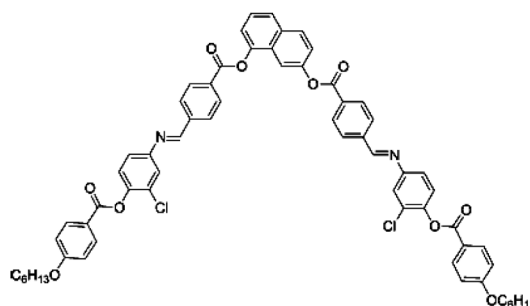


Fig. 10 (a) Spontaneously modulated nematic phase for  $K_3 < 0$ : conical twist-bend helix with twofold degenerated twist (left or right) and (b) its conical local director distributions of  $n$ - and bend  $b$ -directors. Here  $n$  rotates along the  $z$ -axis on a revolution cone with aperture  $\theta$ , enabling the local bend  $b(z)$  to remain always at its spontaneous value  $|b(z)| = |b_s|$ . In achiral systems this bend-twist texture is twofold degenerated, with both right-hand and left-hand twist permitted. The twist is not spontaneous, but imposed by the bend, enabling a kind of a “third dimension escape” of  $n$  from the geometrical constraints.

射は見られず<sup>59</sup>，らせん構造を有するN<sub>TB</sub>相として理解されている。またらせん周期長は，Freeze fracture TEM（FF-TEM）を用いた観察によれば約8nm程度であり<sup>68,69</sup>，構成分子長が約3nmであることを考えると驚くほど短いものである。一方，バナナ分子系でもN<sub>TB</sub>相に関する報告がされてきている。Görtzらはビスフェニルオキサジアゾール誘導体のバナナ型分子系が示す液晶相において，フィラメント組織および光学活性な光学組織の観察からN<sub>TB</sub>相の可能性があると議論している<sup>57</sup>。またDozovらの予測したとおり，ベンド弾性係数の値が異常に小さいこと<sup>70,71</sup>，N<sub>TB</sub>相のらせん周期長は，FFTEM測定から約15nmなどが報告されてきている<sup>72</sup>。

近年我々は，このN<sub>TB</sub>と関連した興味あるネマチック相をローベント・バナナ分子系で見つけてきている<sup>73</sup>。ローベント・バナナ分子とは，ベント角が非常に小さな分子系で約60°の角度を持つものであり，通常のベント角120°のものよりさらに際立った性質を示す<sup>41,74-78</sup>。具体的な化合物（1Cl-N（1,7）-O6）を下記に与える。



この化合物，二つのネマチック液晶，N1とN2相を示す。

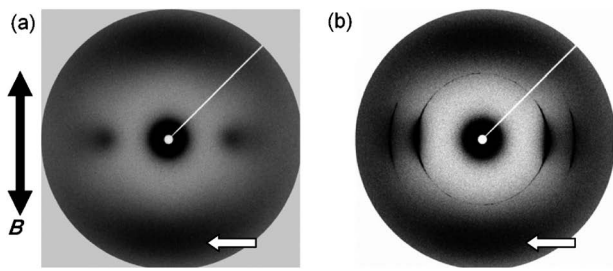


Fig. 11 Oriented 2D SAXS profiles of a) N1 and b) N2 phases. “B” is the magnetic field direction.

高温側のN1相はシュリーレン組織を示し、ラビング処理したセル中ではモノドメインとなり、また電場、磁場にレスポンスするなど、通常の内マチック液晶と同様の特徴を持つ。加えて磁場配向試料のX線パターン (Fig. 11 (a)) も、分子長に相応した散漫な反射 (白矢印: 面間隔は3.54 nm) を子午線方向 (磁場方向) に、0.45 nmの散漫な反射を赤道線方向に与え、内マチック相を疑う余地はない。後者の反射から芳香族環の面がダイレクター軸と平行であること、また前者のスペーシングは分子長とほぼ対応することから、通常のパナナ分子と同様、アルキルテイルの両端を結ぶベクトルがダイレクターと平行になるように配置されていることがわかる。一方低温域のN2相だが、N1相からは無視できるほど小さなエンタルピー変化 (<0.1 kJ/mol) で転移するが、光学組織は劇的にファン組織に変わる。さらに顕著な変化はX線パターンにも見られ、小角域赤道線方向に沿って明確に二つのシャープな反射を示すようになる (Fig. 11 (b))。この二つの反射の面間隔は5.9 nmと4.1 nmであり、テトラゴナル格子の100面、110面からの反射に帰属され、2次元 (2D) テトラゴナル格子がダイレクターに垂直方位に存在していることを示す。格子内には65~80個の分子が含まれる。すなわちN1-N2転移はこの位置の無秩序-秩序転移とみなすことができ、シュリーレン組織からファン組織への大きな変化もまた位置の秩序形成によるものであると説明できる。

では内マチック相に出現する位置の秩序とは何なのか? 位置の秩序は何が作り出すのか? そして充填対称性は、なぜヘキサゴナルではなくテトラゴナルなのか?

これらの疑問に答えてくれるのが $N_{TB}$ 相である。 $N_{TB}$ のキラルドメインが十分大きければ一般的に報告されているように1D構造で安定化されるが、もしこのドメインサイズがどんどん小さくなってnmオーダーになってくるとスカーミオン構造と呼ばれる2Dあるいは3D構造を作り出してくるであろう<sup>79-83)</sup>。その一例はブルー相であり、これはコレステリック液晶から派生したスカーミオン3D構造と言える。我々は $N_{TB}$ 相とスカーミオン構造をカップリングさせて欠陥構造を作りあげると、2Dテトラゴナル構造ができあがることに気づき構造を提案した<sup>81)</sup>。Fig. 12にその構造を示す。右にねじれた $N_{TB}$ と左にねじれた $N_{TB}$ の

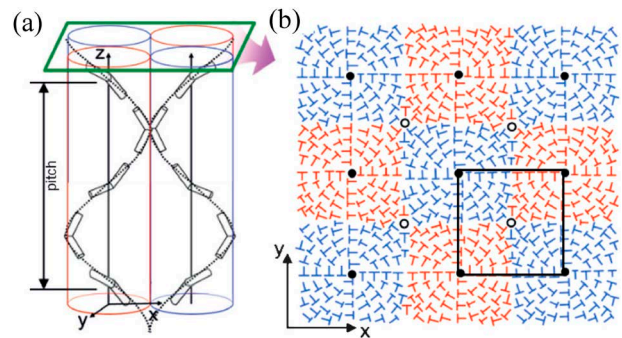


Fig. 12 Schematic illustrations of a) a twist-bend director distribution like  $N_{TB}$  phase forming right-handed (blue) and left-handed (red) helical ordering and b) a possible image of molecular projection (shown by nail) and skyrmion-type 2D tetragonal lattice model based on cylindrical arrays by neighboring opposite helicity. The nails indicate the  $b$ -directors shown in Fig. 10.

ナノサイズの円筒が接すると接点において配向ベクトルが連続的につながること<sup>84)</sup>、また両者を相互に隣接させるにはテトラゴナル充填が必要であり<sup>85)</sup>、 $s=+1$ と $s=-1$ の線欠陥を格子上に配置させれば配向ベクトルが全空間を連続的に埋め尽くした2D構造が出来上がるとしたものである。キラリティの直接観測はまだできていないが、内マチック配向相で2次元構造を作り出す唯一のモデルを提唱したつもりであり、真偽のほどはこれからである。

## 10. 最後 に

強誘電性に関しては、バナナで予言しそして実現してきた。しかしまさかキラリティも伴うとは思いの一片すらなかった。この研究の契機は、“キラリティを避けてアキラル分子で強誘電相を作り出す”ことだったわけだからなんとも皮肉な結果で、いつまでたっても釈迦の手の中で踊らされている、そんな謙虚な気にさせられる。それはさておき、ここで紹介した話は特にバナナ形状にこだわるものではないことを強調したい。すなわちバナナ形状の持つ本来の意味を考えるべきで、その意味とは、分子自身の対称性を減じそしてその集合体である液晶の対称性を減じたことで強誘電性だけでなくキラリティ、さらにここでは触れなかったが、ナノ周期欠陥を含む散逸構造<sup>\*5</sup>も生み出されてきたことである。したがって分子が帽子の形をしていようが、扇子のような形をしていようがそれはお構いなしのことである。これら奇抜な形をした (対称性の低い) 分子が液晶配向場に快く納まるならば、ここでの議論のすべては生きてくると言える。

\*5 スメクチック層に平行方位に2次元格子を持つB1相やB7相<sup>7,8,21,75,86-91)</sup>、層が柱状に閉じてできるカラムナー相やキュービック相<sup>76-78)</sup>などがある。またB2相でも、B4ダーク相と同じモルフォロジー<sup>26,33,40,41)</sup>を持ったものがあるが、本稿では詳細を割愛させていただいた。

## 参 考 文 献

- 1) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996).
- 2) J. Watanabe and M. Hayashi, *Macromolecules*, **21**, 278 (1988).
- 3) J. Watanabe and M. Hayashi, *Macromolecules*, **22**, 4083 (1989).
- 4) J. Watanabe, M. Hayashi, Y. Nakata, T. Niori and M. Tokita, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1053 (1997).
- 5) Y. Nakata, K. Shimizu and J. Watanabe, *J. Phys. II (France)*, **4**, 581 (1994).
- 6) R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977).
- 7) J. Watanabe, Y. Nakata and K. Simizu, *J. Phys. II (France)*, **4**, 853 (1994).
- 8) J. Watanabe and Y. Nakata, *Polym. J.*, **29**, 193 (1997).
- 9) J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L401 (1998).
- 10) S.-W. Choi, M. Zennyoji, Y. Takanishi, H. Takezoe, T. Niori and J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 185 (1999).
- 11) J. Watanabe, T. Izumi, T. Niori, M. Zennyoji, Y. Takanishi and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 77 (2000).
- 12) T. Izumi, S. Kang, T. Niori, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1506 (2006).
- 13) T. Izumi, Y. Naitou, M. Tokita and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4991 (2006).
- 14) T. Izumi, Y. Naitou, Y. Shimbo, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23911 (2006).
- 15) Y. Matsunaga and S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **237**, 311 (1933).
- 16) A. Akutagawa, Y. Matsunaga and K. Yasuhara, *Liq. Cryst.*, **17**, 659 (1994).
- 17) T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1307 (1997).
- 18) T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1201 (1997).
- 19) T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.-W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6455 (1997).
- 20) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **301**, 337 (1997).
- 21) J. Watanabe, T. Niori, T. Sekine and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L139 (1998).
- 22) J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7441 (2000).
- 23) J. Thisayukta, H. Takezoe and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3277 (2001).
- 24) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2717 (2001).
- 25) G. Heppke and D. Moro, *Science*, **279**, 1872 (1998).
- 26) L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser and N. A. Clark, *Science*, **325**, 456 (2009).
- 27) D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova and D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997).
- 28) O. S. Edwards and H. Lipson, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.*, **180**, 268 (1942).
- 29) J. Watanabe, R. Gehani and I. Uematsu, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **19**, 1817 (1981).
- 30) A. Jákli, S. Rauch, D. Löttsch and G. Heppke, *Phys. Rev. E*, **57**, 6737 (1998).
- 31) M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2775 (1999).
- 32) H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14889 (2004).
- 33) S. Kang, Y. Saito, N. Watanabe, M. Tokita, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5205 (2006).
- 34) T. Imase, S. Kawauchi and J. Watanabe, *J. Mol. Struct.*, **560**, 275 (2001).
- 35) H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Thisayukta, M. Sone, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Phys. Chem.*, **108**, 4674 (2004).
- 36) D. M. Walba, L. Eshdat, E. Körblova and R. K. Shoemaker, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 2091 (2005).
- 37) J. Xu, R. Y. Dong, V. Domenici, K. Fodor-Csorba and C. A. Veracini, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9434 (2006).
- 38) K. Yamada, S. Kang, K. Takimoto, M. Hattori, K. Shirata, S. Kawauchi, K. Deguchi, T. Shimizu and J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6830 (2013).
- 39) M. Zennyoji, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Thisayukta, J. Watanabe and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 693 (2001).
- 40) J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe and J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3354 (2002).
- 41) S. K. Lee, X. Li, S. Kang, M. Tokita and J. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4517 (2009).
- 42) H. Nguyen, S. Kang, M. Tokita and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 071602 (2011).
- 43) S. Kang, H. Nguyen, S. Nakajima, M. Tokita and J. Watanabe, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **87**, 052501 (2013).
- 44) W. Weissflog, Ch. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, S. Grande, H. Kresse, H. Schmalfluss, H. Hartung and A. Stettler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **333**, 203 (1999).
- 45) A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, H. Nádasi, W. Weissflog, J. Salfetnikov and H. Kresse, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **64**, 051707 (2001).
- 46) R. A. Reddy and B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem.*, **14**, 310 (2004).
- 47) K. Gomola, L. Guo, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Chem. Commun.*, 6592 (2009).
- 48) M. Nagaraj, Y. P. Panarin, J. K. Vij, C. Keith and C. Tschierske, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 213505 (2010).
- 49) C. Keith, M. Prehm, Y. P. Panarin, J. K. Vij and C. Tschierske, *Chem. Commun.*, **46**, 3702 (2010).
- 50) L. Guo, K. Gomola, E. Gorecka, D. Pocięcha, S. Dhara, F. Araoka, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Soft Matter*, **7**, 2895 (2011).
- 51) H. R. Brand, P. E. Cladis and H. Pleiner, *Eur. Phys. J. B*, **6**, 347 (1998).
- 52) A. Jákli, Ch. Lischka, W. Weissflog and G. Pelzl, *Liq. Cryst.*, **27**, 715 (2000).
- 53) A. Jákli, D. Krüerke, H. Sawade and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5715 (2001).
- 54) G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse and W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2591 (2002).
- 55) P. J. Barnes, A. G. Douglass, S. K. Heeks and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, **13**, 603 (1993).
- 56) C. T. Imrie and P. A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 2096 (2007).
- 57) V. Görtz, C. Southern, N. W. Roberts, H. F. Gleeson and J. W. Goodby, *Soft Matter*, **5**, 463 (2009).
- 58) V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis and G. H. Mehl, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 167801 (2010).
- 59) M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi and H. Zimmermann, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **84**, 031704 (2011).
- 60) R. B. Meyer, *Molecular Fluids* (Gordon and Breach, New York, 1976), pp. 273–373.
- 61) I. Dozov, *Europhys. Lett.*, **56**, 247 (2001).
- 62) R. Memmer, *Liq. Cryst.*, **29**, 483 (2002).
- 63) L. Beguin, J. W. Emsley, M. Lelli, A. Lesage, G. R. Luckhurst, B. A. Timimi and H. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 7940 (2012).
- 64) V. P. Panov, R. Balachandran, J. K. Vij, M. G. Tamba, A. Kohlmeier

- and G. H. Mehl, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 234106 (2012).
- 65) P. A. Henderson and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **38**, 1407 (2011).
- 66) M. G. Tamba, U. Baumeister, G. Pelzl and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **37**, 853 (2010).
- 67) K. Adlem, M. Čopić, G. R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R. M. Richardson, B. D. Snow, B. A. Timimi, R. P. Tuffin and D. Wilkes, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **88**, 022503 (2013).
- 68) D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klittnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan and N. A. Clark, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 15931 (2013).
- 69) V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl and O. D. Lavrentovich, *Nat. Commun.*, **4**, 2635 (2013).
- 70) S. Kaur, L. Tian, H. Liu, C. Greco, A. Ferrarini, J. Seltmann, M. Lehmann and H. F. Gleeson, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices*, **1**, 2416 (2013).
- 71) S. Kaur, H. Liu, J. Addis, C. Greco, A. Ferrarini, V. Görtz, J. W. Goodby and H. F. Gleeson, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices*, **1**, 6667 (2013).
- 72) D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan and N. A. Clark, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **89**, 022506 (2014).
- 73) S. Kang, E.-W. Lee, T. Li, X. Liang, M. Tokita, K. Nakajima and J. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 11552 (2016).
- 74) X. Li, S. K. Lee, S. Kang, M. Tokita, S. Kawauchi and J. Watanabe, *Chem. Lett.*, **38**, 424 (2009).
- 75) E.-W. Lee, K. Takimoto, M. Tokita, J. Watanabe and S. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 8216 (2014).
- 76) X. Li, S. Kang, S. K. Lee, M. Tokita and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 121701 (2010).
- 77) S. Kang, M. Harada, X. Li, M. Tokita and J. Watanabe, *Soft Matter*, **8**, 1916 (2012).
- 78) E.-W. Lee, M. Hattori, F. Uehara, M. Tokita, S. Kawauchi, J. Watanabe and S. Kang, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices*, **3**, 2266 (2015).
- 79) T. H. Skyrme, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.*, **260**, 127 (1961).
- 80) A. Neubauer, C. Pfeleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz and P. Böni, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 186602 (2009).
- 81) U. K. Röbler, A. N. Bogdanov and C. Pfeleiderer, *Nature*, **442**, 797 (2006).
- 82) J. Fukuda and S. Žumer, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 097801 (2011).
- 83) J. Fukuda and S. Žumer, *Nat. Commun.*, **2**, 246 (2011).
- 84) F. H. C. Crick, *Acta Crystallogr.*, **6**, 689 (1953).
- 85) K. Sakajiri, J. Nakadate, C. Yen and J. Watanabe, *Polymer*, **54**, 583 (2013).
- 86) D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Korblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe and D. M. Walba, *Science*, **301**, 1204 (2003).
- 87) D. A. Coleman, C. D. Jones, M. Nakata, N. A. Clark, D. M. Walba, W. Weissflog, K. Fodor-Csorba, J. Watanabe, V. Novotna and V. Hamplova, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **77**, 021703 (2008).
- 88) J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pocięcha and D. Guillon, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **67**, 031702 (2003).
- 89) S. Kang, M. Tokita, K. Ogino, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe and J. Watanabe, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **73**, 011701 (2006).
- 90) S. Kang, J. Koki, M. Tokita and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3518 (2007).
- 91) S. Edo, X. Li, M. Tokita, S. Kang and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 030215 (2009).